

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 21  
3 2011

## Содержание

<i>КОШТОВНИЙ Р.И., ОРЕЛ С.М.</i> Расчет спиновых состояний $3d^2$ -ионов в поле точечных зарядов .....	7
<i>ЛОКТИОНОВ И.К.</i> Применение уравнения состояния однокомпонентных систем с модифицированными потенциалами Юкавы к изучению некоторых теплофизических свойств простых веществ .....	14
<i>БАРБАШОВА Г.А., ДЕМИДЕНКО Л.Ю., ПОЛОВИНКА В.Д., ТЕРТИЛОВ Р.В.</i> Математическое моделирование гидродинамических процессов при сварке высокоскоростным ударом .....	27
<i>ВОВК Р.В., НАЗИРОВ З.Ф., ПЕТРЕНКО А.Г.</i> Поперечная проводимость и псевдощель в монокристаллах $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с различным содержанием празеодима .....	34
<i>ХРИСТОВ А.В., ШЕЛЕСТ В.В.</i> Спиновые переходы высокий спин – низкий спин в высокомолекулярных металлосодержащих комплексных соединениях – фазовые превращения особого типа .....	39

<i>БОЙЛО И.В., ТАРАНЕЦ Р.М.</i> Упругодеформированная вихревая решетка в высокотемпературных сверхпроводниках второго рода .....	53
<i>ХОХЛОВ В.А., ПРОХОРОВ А.Ю., ПАЩЕНКО А.В., МЕДВЕДЕВ Ю.В., НИКОЛАЕНКО Ю.М., МУХИН А.Б., БУКИН Г.В., СОЛИН Н.И., ЛОШКАРЕВА Н.Н., МОСТОВЩИКОВА Е.В.</i> Влияние термообработки на электрические и оптические характеристики $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_{3-\delta}$ -пленок .....	63
<i>ПРОХОРОВ И.Ю., ЩЕРБАКОВА Л.Г., АКИМОВ Г.Я., СОЛОНИН Ю.М.</i> Активация порошковых гидридообразующих интерметаллидов высокими давлениями .....	72
<i>ГАБЕЛКОВ С.В., ТАРАСОВ Р.В., МИРОНОВА А.Г., КРЫШТАЛЬ А.П.</i> Поведение поровых каналов и закрытых пор при спекании тетрагонального оксида циркония из аморфного порошка .....	80
<i>УРБАНОВИЧ В.С., КОПЫЛОВ А.В., АНДРИЕВСКИЙ Р.А., КУЗНЕЦОВ Д.А., JAWORSKA L., KLIMCZYK P., НОХРИН А.В.</i> Влияние высоких давлений и температур на структуру и свойства нанокристаллического нитрида титана .....	94
<i>УСОВ В.В., ШКАТУЛЯК Н.М., БРЮХАНОВ П.А., БЕЙГЕЛЬЗИМЕР Я.Е.</i> Текстурирование в металлах и сплавах с кубической решеткой при винтовой экструзии .....	102
<i>ГЛУХОВА Ж.Л., ЛЮБИМЕНКО Е.Н., ГОЛЬЦОВ В.А.</i> Экспериментальное исследование индуцированного водородом формоизменения пластины из палладия и сплавов $\alpha\text{-PdH}_x$ .....	110
<i>ВАСИЛЬЕВ А.Г.</i> Влияние давления водорода на скорость фазового распада интерметаллида типа терфенол-Д .....	119
<i>АЛЕКСЕЕВ А.Д., ВАСИЛЕНКО Т.А., КИРИЛЛОВ А.К., МОЛЧАНОВ А.Н., ТРОИЦКИЙ Г.А., ВИШНЯКОВ А.В., ПИЧКА Т.В.</i> Содержание свободного и сорбированного метана в структуре антрацита при различных давлениях .....	126

## Contents

<i>KOSHTOVNY R.I., OREL S.M.</i> Calculation of $3d^2$ -ion spin states in the field of point charges .....	7
<i>LOKTIONOV I.K.</i> The application of the equation of state of one-component systems with the modified Yukawa potentials to studying some thermal properties of simple substances .....	14
<i>BARBASHOVA G.A., DEMIDENKO L.Yu., POLOVINKA V.D., TERTILOV R.V.</i> Mathematical modeling of hydrodynamic processes in welding by high-speed impact .....	27
<i>VOVK R.V., NAZIROV Z.F., PETRENKO A.G.</i> Transversal conductivity and pseudogap in the $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals with different praseodymium content .....	34
<i>CHRISTOV A.V., SHELEST V.V.</i> High-spin–low-spin transitions in supramolecular metalliferous complex compounds: phase transformations of a special type .....	39

<i>BOYLO I.V., TARANETS R.M.</i> Elastically deformed vortex lattice in high-temperature type-II superconductors .....	53
<i>KHOKHLOV V.A., PROKHOROV A.Yu., PASHCHENKO A.V., MEDVEDEV Yu.V., NIKOLAENKO Yu.M., MUKHIN A.B., BUKIN G.V., SOLIN N.I., LOSHKAREVA N.N., MOSTOVSHIKOVA E.V.</i> Thermal treatment effect on electrical and optical properties of the $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_{3-\delta}$ films .....	63
<i>PROKHOROV I.Yu., SCHERBAKOVA L.G., AKIMOV G.Ya., SOLOVIN Yu.M.</i> High pressure activation of hydride forming intermetallide powders .....	72
<i>GABELKOV S.V., TARASOV R.V., MIRONOVA A.G., KRYSH TAL A.P.</i> Behaviour of pore channel and closed pores at sintering of tetragonal zirconia produced from amorphous powder .....	80
<i>URBANOVICH V.S., KOPYLOV A.V., ANDRIEVSKII R.A., KUZNETSOV D.A., YAWORSKA L., KLIMCZYK P., NOKHRIN A.V.</i> High-pressure and temperature effect on the structure and the properties of nano-crystal titanium nitride .....	94
<i>USOV V.V., SHKATULYAK N.M., BRYUKHANOV P.A., BEYGEL-ZIMER Ya.Ye.</i> Texture formation in metals and alloys with a cubic lattice at twist extrusion .....	102
<i>GLUKHOVA Zh.L., LUBIMENKO E.N., GOLTSOV V.A.</i> Experimental investigation of the hydrogen-induced shape change of plates made of palladium and $\alpha\text{-PdH}_x$ palladium alloys .....	110
<i>VASILJEV A.G.</i> Hydrogen pressure effect on the phase decomposition rate in the terfenol-D type intermetallic compound .....	119
<i>ALEXEEV A.D., VASILENKO T.A., KIRILLOV A.K., MOLCHANOV A.N., TROITSKY G.A., VISHNYAKOV A.V., PICHKA T.V.</i> Content of free and sorberd methane in the structure of anthracite at different pressures ..	126

## Зміст

<i>КОШТОВНИЙ Р.І., ОРЕЛ С.М.</i> Розрахунок спінових станів $3d^2$ -іонів в полі точкових зарядів .....	7
<i>ЛОКТИОНОВ І.К.</i> Вживання рівняння стану однокомпонентних систем з модифікованими потенціалами Юкави до вивчення деяких теплофізичних властивостей простих речовин .....	14
<i>БАРБАШОВА Г.О., ДЕМИДЕНКО Л.Ю., ПОЛОВИНКА В.Д., ТЕРТИЛОВ Р.В.</i> Математичне моделювання гідродинамічних процесів при зварюванні високошвидкісним ударом .....	27
<i>ВОВК Р.В., НАЗИРОВ З.Ф., ПЕТРЕНКО А.Г.</i> Поперечна провідність і псевдощілина у монокристалах $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ з різним вмістом празеодиму .....	34
<i>ХРИСТОВ О.В., ШЕЛЕСТ В.В.</i> Спінові переходи високий спін–низький спін у молекулярних металоутримуючих комплексних сполуках – фазові перетворення особистого типу .....	39

<i>БОЙЛО І.В., ТАРАНЕЦЬ Р.М.</i> Пружнодеформована вихрова комірка у високотемпературних надпровідниках другого роду .....	53
<i>ХОХЛОВ В.О., ПРОХОРОВ А.Ю., ПАЩЕНКО О.В., МЕДВЕДСЬ Ю.В., НІКОЛАЄНКО Ю.М., МУХІН О.Б., БУКІН Г.В., СОЛІН М.І., ЛОШКАРЬОВА Н.Н., МОСТОВЩИКОВА К.В.</i> Вплив термообробки на електричні і оптичні характеристики $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_{3-\delta}$ -плівок .....	63
<i>ПРОХОРОВ І.Ю., ЩЕРБАКОВА Л.Г., Акімов Г.Я., СОЛОНІН Ю.М.</i> Активация порошковых гідридоутворюючих інтерметалідів високими тисками .....	72
<i>ГАБЄЛКОВ С.В., ТАРАСОВ Р.В., МИРОНОВА А.Г., КРИШТАЛЬ О.П.</i> Поведінка порових каналів і закритих пор під час спікання тетрагонального оксиду цирконію з аморфного порошку .....	80
<i>УРБАНОВИЧ В.С., КОПИЛОВ А.В., АНДРІЄВСЬКИЙ Р.А., КУЗНЕЦОВ Д.А., JAWORSKA L., KLIMCZYK P., НОХРИН А.В.</i> Вплив високих тисків і температур на структуру й властивості нанокристалічного нітриду титану .....	94
<i>УСОВ В.В., ШКАТУЛЯК Н.М., БРЮХАНОВ П.А., БЕЙГЕЛЬЗІМЕР Я.Ю.</i> Текстурування у металах і сплавах з кубічною ґраткою під час гвинтової екструзії .....	102
<i>ГЛУХОВА Ж.Л., ЛЮБИМЕНКО О.М., ГОЛЬЦОВ В.О.</i> Експериментальне дослідження ініційованого воднем формозмінення пластин з паладію та сплавів $\alpha\text{-PdH}_x$ .....	110
<i>ВАСИЛЬЄВ А.Г.</i> Вплив тиску водню на швидкість фазового розпаду інтерметаліда типу терфенол-Д .....	119
<i>АЛЕКСЄЄВ А.Д., ВАСИЛЕНКО Т.А., КІРІЛОВ А.К., МОЛЧАНОВ О.М., ТРОЇЦЬКИЙ Г.А., ВИШНЯКОВ А.В., ПІЧКА Т.В.</i> Вміст вільного і сорбованого метану в структурі антрациту при різних тисках .....	126

PACS: 71.70.Ch

Р.И. Коштовный, С.М. Орел

## РАСЧЕТ СПИНОВЫХ СОСТОЯНИЙ $3d^2$ -ИОНОВ В ПОЛЕ ТОЧЕЧНЫХ ЗАРЯДОВ

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

Статья поступила в редакцию 19 февраля 2010 года

*Рассчитаны  $ab initio$  и модифицированным методом теории кристаллического поля (ТКП) расщепления термов  $3d^2$ -ионов ( $V^{3+}$ ,  $Cr^{4+}$ ,  $Mn^{5+}$ ) в поле отрицательных точечных зарядов. На основе сопоставления найденных спектров определены условия, при которых метод ТКП может обеспечить приемлемые количественные результаты, что позволяет использовать его для расчета ряда эффектов, обусловленных расщеплением термов  $3d$ -иона кристаллическим полем и спин-орбитальным взаимодействием.*

**Ключевые слова:** теория, кристаллическое поле, спин, состояние

### 1. Введение

В работах [1,2] была исследована эволюция спинового состояния металлического  $3d$ -иона, находящегося в пирамидальном  $MeO_5$  окружении. Для решения задачи была применена ТКП как наиболее простой, но достаточно эффективный метод в ряду методов, используемых для решения многочастичных задач. Основное предположение ТКП об электростатическом характере влияния лигандов на центральный ион сильно ограничивает сферу ее применимости, поскольку не учитывает электронную структуру лигандных ионов. Несмотря на это, ТКП дает возможность сделать качественный, а иногда, при соответствующем подборе параметров, и количественный анализ расщепления термов, симметрии состояний, проследить за эволюцией относительных энергий и спина при изменении внешних условий [3], не привлекая слишком громоздкий вычислительный аппарат, как, например, в  $ab initio$  и LDA + U (Local Density Approximation + Correlation Energy) расчетах. Упрощение вычислений достигается также за счет исключения из рассмотрения внутренних оболочек иона металла, взаимодействие которых с  $3d$ -электронами частично учитывается при вычислении эффективного заряда  $Z_{eff}$  свободного иона по правилам Слэтера [4].

Количественный расчет расщеплений термов центрального иона в кристаллическом поле сводится к решению секулярного уравнения, порядок которого зависит от числа  $d$ -электронов [5,6]. Величина  $Z_{\text{eff}}$  теперь является варьируемым параметром. Предполагается, что при соответствующем выборе  $Z_{\text{eff}}$  можно частично учесть вклад ковалентности связи иона металла с лигандами, а искомые величины расщеплений будут близки к наблюдаемым. Как показали расчеты комплекса  $\text{MeO}_5$ , представляющего собой правильную пирамиду с расстояниями металл–кислород, равными 1.95 Å [1], изменение спинового состояния иона металла может происходить при изменении  $Z_{\text{eff}}$  в пределах от 0.4% (для конфигурации  $3d^4$ ) до 13% ( $3d^6$ ).

Целью настоящей работы является *ab initio* расчет состояний  $3d$ -иона, находящегося в пирамидальном и октаэдрическом окружениях отрицательных точечных зарядов; определение величин  $Z_{\text{eff}}$ , обеспечивающих адекватное описание электронных термов в приближении кристаллического поля.

## 2. Метод расчета

Гамильтониан изолированного атома запишем в виде суммы

$$H = H_0 + V_{ee}, \quad (1)$$

где  $H_0$  – сумма операторов кинетической и потенциальной энергий невзаимодействующих электронов,  $V_{ee}$  – оператор межэлектронного взаимодействия.

Собственные функции  $\Phi^0(\gamma L S M_J)$  оператора  $H_0$  представляют собой линейные комбинации многоэлектронных детерминантных функций  $\phi^0(1, 2, \dots, N)$  (цифрами обозначены одноэлектронные водородоподобные функции  $\psi_\alpha(n l m_l m_s)$ ). Волновую функцию  $\Psi$  стационарного состояния атома с заданными значениями орбитального момента  $L$ , спина  $S$  и полного момента  $J$  будем искать в виде

$$\Psi = \sum_i a_i \Phi_i. \quad (2)$$

Функции  $\Phi_i$  получены из  $\Phi_i^0$  заменой в одноэлектронных функциях  $\psi_\alpha$  действительного заряда ядра  $Z$  на некоторый эффективный  $Z_\alpha$  и последующей ортогонализацией многодетерминантных функций с условием, что  $\Phi_i \rightarrow \Phi_i^0$  при  $\{Z_\alpha\} \rightarrow Z$ . Для определения эффективных зарядов необходимо решить систему нелинейных уравнений [7]:

$$\frac{Z Z_\alpha e^2}{n^2 a_B} + \left( \sum_{\beta \neq \alpha} M_{\alpha\beta}^2 \right)^{1/2} = \frac{Z^2 e^2}{n^2 a_B}, \quad (3)$$

где  $n$  – главное квантовое число,  $a_B$  – боровский радиус,



$$M_{\alpha\beta} = e^2 \int d^3 \mathbf{r}_1 \frac{\psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}_1, Z_{\alpha}) \psi_{\alpha}(\mathbf{r}_1, Z_{\alpha})}{|\mathbf{r}_1|} \int_{r_2 < r_1} d^3 \mathbf{r}_2 \psi_{\beta}^*(\mathbf{r}_2, Z_{\beta}) \psi_{\beta}(\mathbf{r}_2, Z_{\beta}). \quad (4)$$

Уравнения (3), (4) получены в предположении, что для каждого электрона, представленного в  $\Phi^0$ , экранирующее поле на расстоянии  $r$  от ядра создается сферически симметричной частью распределения заряда остальных электронов внутри сферы радиуса  $r$ .

Функции  $\Phi_i$  не являются собственными функциями нулевого гамильтониана, поэтому выражение для матричных элементов  $h_{ik} = \langle \Phi_i | H_0 | \Phi_k \rangle$  оказывается сложным. Целесообразно найти приближенный, но более простой способ вычисления  $h_{ik}$ . Минимизирующую последовательность функций  $\Phi_i$  конструируют так, чтобы точность вычисления одного или нескольких нижних уровней энергии была наилучшей при минимально возможном числе таких функций. Волновые функции (2), соответствующие этим энергиям, содержат несколько доминирующих компонент, вклад которых меняется незначительно при увеличении (с целью получения более точных результатов) числа членов последовательности. В этом случае для таких компонент возрастает и точность выполнения приближенных равенств  $\Phi_i \approx P_{ik} \Phi_k^0$ , определенных на эквивалентных множествах функций  $\Phi_i$  и  $\Phi_i^0$ . Искомое приближение заключается в замене симметричной матрицы  $S$  в произведении  $P = SU$  ( $U$  – унитарная матрица [8]) на единичную матрицу. Такая замена оправдана, поскольку диагональные матричные элементы  $P$  по абсолютной величине близки к единице и значительно превосходят остальные. Это позволяет использовать приближенные равенства [7]:

$$h_{ik} = \langle \Phi_i | \hat{H}_0 | \Phi_k \rangle \approx \left\langle \sum_j P_{ij} \Phi_j^0 \middle| \hat{H}_0 \middle| \sum_l P_{kl} \Phi_l^0 \right\rangle, \quad P_{ij} = \langle \Phi_i | \Phi_j^0 \rangle. \quad (5)$$

В предельном случае бесконечномерного гильбертова пространства  $S$  превращается в единичную матрицу, поэтому ошибка в расчетах энергий исследуемых состояний, обусловленная приближенным вычислением  $h_{ik}$  (5), будет уменьшаться при увеличении числа компонент  $\Psi$ .

Для оптимизации выбора минимизирующей последовательности функций удобно записать секулярное уравнение в виде

$$\sum_k c_k \left( \langle \Phi_i^0 | \hat{H}_0 | \Phi_k^0 \rangle + \sum_{j,l} U_{ji} W_{jl} U_{lk} \right) = 0,$$

где

$$W_{jl} = \left\langle \Phi_j \middle| \sum_{\alpha < \beta} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{\beta}|} - E \middle| \Phi_l \right\rangle.$$

Унитарное преобразование  $U$ , использованное при выводе формулы (6), неприменимо для перехода от конечного множества векторов  $\Phi$  к эквивалентному множеству  $\Phi^0$ , но при выборе минимизирующей последовательности функций удобно считать, что волновые функции актуальных состояний имеют вид [7]:

$$\Psi \approx \sum_i c_i \Phi_i^0. \quad (7)$$

Выбор  $\Phi_i^0$  осуществляется на основе физических соображений, а по величине коэффициентов  $c_i$  можно судить о вкладе этой функции в волновую функцию рассматриваемого состояния.

Хорошей иллюстрацией процедуры выбора исходного базиса является, например, расчет терма  $^4P$  атома бора (энергия состояния  $E_{\text{exp}} = -667.39$  eV [9]). Результаты вычислений для двух наборов конфигураций приведены в табл. 1. Сравнение коэффициентов  $a_i(5)$  и  $a_i(12)$  (в скобках указано число компонент  $\Psi$ ) показывает, что для удовлетворительного описания распределения электронной плотности достаточно учесть первые пять конфигураций. Критерием выбора компонент служила величина коэффициентов  $c_i$ : в расчетах были использованы только те многодетерминантные функции, коэффициенты при которых удовлетворяли условию  $|c_i| > 0.025$ . Величина  $\Delta E = E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}}$  характеризует немонотонное изменение точности вычислений энергии при последовательном добавлении в  $\Psi$  новых компонент; при дальнейшем увеличении базиса оказывается, что  $\Delta E$  стремится к величине  $\sim 0.1$  eV.

Таблица 1

Конфигурации	$a_i(5)$	$a_i(12)$	$c_i(12)$	$\Delta E$ , eV
$1s^2 2s^1 2p^1 3p^1$	-0.6590	-0.6781	-0.6332	-0.63
$1s^2 2s^1 2p^2$	-0.5523	-0.5264	-0.4645	
$1s^2 2p^1 3s^1 3p^1$	0.2878	0.2777	0.3629	
$1s^2 2s^1 3p^2$	-0.2797	-0.3017	-0.3787	
$1s^2 2p^2 3s^1$	0.3156	0.2991	0.3080	
$1s^2 2s^1 2p^1 4p^1$	—	0.0669	0.0811	-0.72
$1s^2 2s^1 3p^1 4p^1$	—	-0.0117	-0.0420	-0.74
$1s^1 2s^2 2p^1 3p^1$	—	-0.0034	-0.0357	-0.49
$1s^1 2s^1 2p^1 3s^1 3p^1$	—	0.0018	0.0263	-0.17
$1s^1 2s^1 2p^2 3s^1$	—	-0.0043	-0.0283	0.14
$1s^2 2p^1 3p^1 4s^1$	—	0.0306	0.0251	0.09
$1s^1 2s^2 2p^2$	—	-0.0010	-0.0251	0.26

Чтобы учесть поле точечных зарядов, к гамильтониану (1) необходимо добавить оператор взаимодействия электронов с этим полем

$$V_i = \sum_k \sum_j \frac{Z_R e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|}, \quad (9)$$

где  $Z_R$  – величина точечного заряда,  $\mathbf{R}$  – его радиус-вектор,  $e$  – заряд электрона. В дальнейшем будем считать, что  $Z_R = 2$ , а заряды расположены в вершинах правильной пирамиды или октаэдра на расстоянии  $R = 1.95 \text{ \AA}$  от ядра иона.

### 3. Обсуждение результатов

Выбор минимизирующей последовательности функций для описания состояний  $3d$ -иона осуществляли на основе сравнения с экспериментальными [10] расчетных разностей энергий термов свободного иона. В качестве объектов исследования были выбраны ионы с двумя  $d$ -электронами:  $V^{3+}$ ,  $Cr^{4+}$ ,  $Mn^{5+}$ . Приемлемой точности вычисления энергий нижних термов для этих ионов достигали при использовании последовательности многодетерминантных функций с конфигурациями  $d$ -электронов:  $3d^2$ ,  $3d^1 4d^1$ ,  $3d^1 5d^1$ ,  $4d^1 5d^1$ ,  $4d^1 6d^1$  и  $4d^2$ . Во всех случаях одночастичные функции остальных электронов соответствовали конфигурации атома Ag. При расчетах модифицированным методом ТКП [1] детерминанты содержат только одночастичные функции  $3d$ -электронов, что значительно упрощает вычисления и позволяет рассчитать зависимость от  $Z_{\text{eff}}$  величины расщепления термов. Для свободных ионов выбор  $Z_{\text{eff}}$  осуществляли из условия наилучшего соответствия рассчитанных и экспериментальных [10] величин (табл. 2).

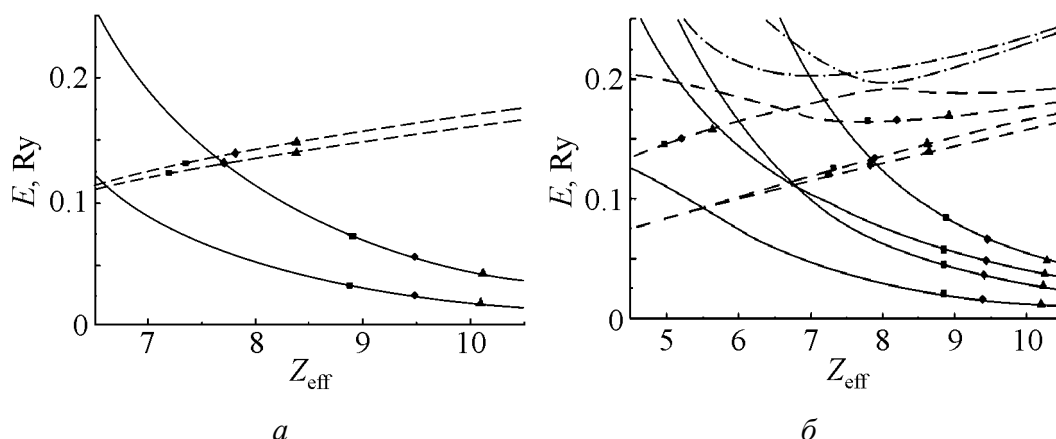
Таблица 2

Величины энергий нижних термов свободных ионов (Ry)

Терм	$V^{3+}$			$Cr^{4+}$			$Mn^{5+}$		
	<i>ab initio</i>	$Z_{\text{eff}} = 6.6$	эксперимент	<i>ab initio</i>	$Z_{\text{eff}} = 8$	эксперимент	<i>ab initio</i>	$Z_{\text{eff}} = 9.2$	эксперимент
$^1D$	0.1134	0.1011	0.0999	0.1225	0.1225	0.1202	0.1332	0.1409	0.1398
$^3P$	0.1378	0.1170	0.1196	0.1485	0.1419	0.1412	0.1609	0.1631	0.1621
$^1G$	0.1814	0.1557	0.1676	0.1915	0.1887	0.2007	0.2079	0.2170	0.2325
$^1S$	0.4097	0.3889	0.3869	0.4689	0.4714	0.4661	0.5088	0.5421	0.5401

Примечание.  $^3F = 0$

Расщепление термов  $^3F$  и  $^1D$  для конфигурации  $d^2$  в октаэдрическом окружении в зависимости от  $Z_{\text{eff}}$  представлено на рис. 1,а. Адекватное описание методом ТКП расщепления терма данной симметрии полем отрицательных точечных зарядов, как следует из графиков, может быть получено, если варьировать в волновых функциях величину  $Z_{\text{eff}}$  при расчете каждого терма (для каждого иона) независимо. Более сложной оказывается ситуация в случае пирамидального окружения (рис. 1,б): из-за «взаимодействия» термов



**Рис. 1.** Зависимость величины расщепления термов  $^3F$  (—),  $^1D$  (---) и  $^1G$  (....) в поле точечных зарядов от  $Z_{\text{eff}}$  для октаэдрического (а) и пирамидального (б) окружений. Символами на кривых указаны значения  $Z_{\text{eff}}$ , при которых величины энергий  $E$  совпадают с рассчитанными неэмпирическим методом: ■ –  $V^{3+}$ , ♦ –  $Cr^{4+}$ , ▲ –  $Mn^{5+}$

$^1D$  и  $^1G$  наблюдается значительный разброс в величинах  $Z_{\text{eff}}$ . Для пирамидального и октаэдрического окружений метод ТКП правильно передает чередование энергетических уровней центрального иона, если в расчетах использовать такие же значения  $Z_{\text{eff}}$ , как и найденные для терма  $^3F$  (рис. 1).

#### 4. Заключение

Результаты расчетов спиновых состояний  $3d^2$ -ионов в поле отрицательных точечных зарядов показывают, что приближение ТКП с одним подгоночным параметром  $Z_{\text{eff}}$  дает хорошее описание расщепления энергетических уровней одного из термов. Это значит, что в ряде случаев модифицированный метод ТКП может обеспечить точность вычислений, достаточную для интерпретации наблюдаемых спектров ЭПР и объяснения особенностей структуры [3].

1. Е.С. Житлухина, К.В. Ламонова, С.М. Орел, Ю.Г. Пашикевич, ФНТ **31**, 1266 (2005).
2. E.S. Zhitlukhina, K.V. Lamonova, S.M. Orel, P. Lemmens, and Yu.G. Pashkevich, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 156216 (2007).
3. K. Lamonova, I. Ivanchenko, S. Orel, S. Paranchich, V. Tkach, E. Zhitlukhina, N. Popenko, Yu. Pashkevich, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 045603 (2009).
4. J. Slater, Phys. Rev. **36**, 57 (1930).
5. И.И. Собельман, Введение в теорию атомных спектров, Физматгиз, Москва (1963).
6. И.Б. Берсукер, Электронное строение и свойства координационных соединений, Химия, Ленинград (1976).

7. С.М. Орел, Оптика и спектроскопия **108**, 531 (2010).
8. Ф.Р. Гантмахер, Теория матриц, Гостехиздат, Москва (1953).
9. А.Р. Стриганов, Г.А. Одинцова, Таблицы спектральных линий атомов и ионов, Энергоиздат, Москва (1982).
10. J. Sugar and C. Corliss, J. Phys. Chem. Ref. Data **14**, Suppl. 2 (1985).

*P.I. Koshtovnyy, S.M. Orel*

## РОЗРАХУНОК СПІНОВИХ СТАНІВ $3d^2$ -ІОНІВ В ПОЛІ ТОЧКОВИХ ЗАРЯДІВ

Розраховано *ab initio* та модифікованим методом теорії кристалічного поля розщеплення термів  $3d^2$ -іонів ( $V^{3+}$ ,  $Cr^{4+}$ ,  $Mn^{5+}$ ) в полі негативних точкових зарядів. На основі зіставлення знайдених спектрів визначено умови, за яких метод ТКП може забезпечити прийнятні кількісні результати, що дозволяє використовувати його для розрахунку ряду ефектів, обумовлених розщепленням термів  $3d$ -іонів кристалічним полем та спин-орбітальною взаємодією.

**Ключові слова:** теорія, кристалічне поле, спин, стан

*R.I. Koshtovnyy, S.M. Orel*

## CALCULATION OF $3d^2$ -ION SPIN STATES IN THE FIELD OF POINT CHARGES

The splitting of  $3d^2$ -ion ( $V^{3+}$ ,  $Cr^{4+}$ ,  $Mn^{5+}$ ) terms in the field of negative point charges was calculated using *ab initio* and a modified method of crystalline field theory (CFT). The conditions of CFT method assurance for getting acceptable quantitative results were found basing on calculated spectra comparison. This method can be used for calculation of an ensemble of effects determined by the  $3d$ -ion term splitting caused by crystalline field and spin-orbit coupling.

**Keywords:** theory, crystalline field, spin, state

**Fig. 1.** The dependence of splitting of  $^3F$  (—),  $^1D$  (---) and  $^1G$  (....) terms on  $Z_{eff}$  in point charge field in octahedral (a) and pyramidal (b) environment. Symbols present  $Z_{eff}$  values where the energies  $E$  coincide with the calculated by a non-empirical method ones: ■ –  $V^{3+}$ , ♦ –  $Cr^{4+}$ , ▲ –  $Mn^{5+}$

PACS: 05.20.Jj, 05.70.Ce, 05.70.Fh

И.К. Локтионов

## ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ ЮКАВЫ К ИЗУЧЕНИЮ НЕКОТОРЫХ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Донецкий национальный технический университет  
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83001, Украина  
E-mail: likk@telenet.dn.ua

Статья поступила в редакцию 17 февраля 2011 года

*В основе описания термодинамических свойств однокомпонентных систем с парными центральными потенциалами взаимодействия, допускающими разложение Фурье, лежит полученное ранее в квадратичном приближении метода перевала выражение для свободной энергии Гельмгольца. Входящие в уравнение состояния параметры потенциалов взаимодействия устанавливаются по экспериментальным координатам  $\rho_c$  и  $T_c$  критической точки. Найденные параметры используются для расчета кривых сосуществования фаз, определения зависимостей изобарной теплоемкости и второго вириального коэффициента (ВВК) от температуры. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными.*

**Ключевые слова:** уравнение состояния, потенциал взаимодействия, критическая точка, изобарная теплоемкость, второй вириальный коэффициент

### 1. Введение

Проблема построения уравнения состояния, позволяющего адекватно описывать термодинамические свойства вещества в широком диапазоне изменения параметров, остается одной из актуальных проблем статистической механики.

В [1] была предпринята попытка описания фазового перехода в однокомпонентных классических системах с двухпараметрическими, в том числе отталкивательными, потенциалами взаимодействия. Относительно простые модельные потенциалы, рассмотренные в [1], выступали в роли «пробного камня» для испытания предлагаемого в [2] подхода к изучению термодинамики жидкостей.

Цель настоящей работы заключается в изучении некоторых термодинамических свойств однокомпонентных систем с «реальными» потенциалами.

Отправной точкой исследования, как и в [1], является полученное в [2] выражение для свободной энергии  $F$  системы  $N$  частиц с парным потенциалом  $v(|\mathbf{r}|)$ , размещенных в объеме  $V$ :

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = F_{\text{id}} - \frac{N}{2} (v_0 - n\tilde{v}_0) + \frac{V}{2\beta} \int_{\Omega} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \ln(1 + n\beta \tilde{v}(k)), \quad (1)$$

где  $\beta = 1/k_B T$  – обратная температура,  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $F_{\text{id}} = Nk_B T \ln(n\lambda^3)$ ,  $\lambda = h/\sqrt{2\pi m_0 k_B T}$  – тепловая длина волны де Бройля,  $h$  – постоянная Планка,  $m_0$  – масса частицы;  $v_0 = v(0)$  – значение потенциала при  $r = 0$ ;  $n = N/V$  – плотность числа частиц;  $\tilde{v}_0 = \tilde{v}(0)$  – значение фурье-образа при  $k = 0$ ;  $\tilde{v}(k)$  – фурье-образ парного центрального межатомного потенциала  $v(r)$ ;  $\Omega$  – область определения функции  $\tilde{v}(k)$ . Следует иметь в виду, что формула (1) – результат квадратичного приближения метода перевала, который был применен для вычисления классического конфигурационного интеграла, сводящегося к интегралу типа Лапласа высокой кратности [2]. Выражение (1) впервые, по-видимому, получено в работе [3] методом коллективных переменных.

Термодинамические функции, вычисляемые из свободной энергии, должны иметь «правильное» асимптотическое поведение при  $V \rightarrow \infty$  и  $N \rightarrow \infty$ . Поэтому потенциальная  $U(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$  энергия системы  $N$  взаимодействующих частиц должна удовлетворять критерию устойчивости [4]: существует неотрицательная константа  $B$  такая, что

$$U(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) \geq -MB \quad (2)$$

для всех  $M \geq 0$  и  $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N \in \mathbf{R}^3$ . Потенциалы, удовлетворяющие критерию (2), называются устойчивыми потенциалами.

В случае, если в системе реализуются только парные межатомные взаимодействия, критерий (2) имеет вид

$$\sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N v(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) + Nv(0) \geq 0. \quad (3)$$

В монографии [5] приведено утверждение, что для парных потенциалов, допускающих преобразование Фурье, критерий устойчивости имеет исключительно простой вид

$$\tilde{v}(\mathbf{k}) = \int v(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r})} d\mathbf{r} \geq 0. \quad (4)$$

К сожалению, этот критерий непосредственно не применим к потенциалам с сильной сингулярностью при  $|\mathbf{r}| = r = 0$  (таким, к примеру, как потен-

циал твердой сферы или потенциал Ленарда–Джонса), а также к слишком медленно убывающим на бесконечности потенциалам типа кулоновского. Тем не менее термодинамические потенциалы (давление, плотность свободной энергии) и корреляционные функции обладают свойством асимптотической независимости от продолжения потенциала в окрестности сингулярности [6], что позволяет «смягчить» сингулярность потенциала в нуле.

## 2. Модельные потенциалы и уравнение состояния

Требованиям (2), (4) удовлетворяют следующие, используемые в дальнейших расчетах потенциалы взаимодействия и их фурье-образы

$$v(r) = \frac{\exp(-ar)}{4\pi} \left( \frac{A}{r} - \frac{B}{2a} \right), \quad \tilde{v}(k) = \frac{A}{k^2 + a^2} - \frac{B}{(k^2 + a^2)^2}, \quad (5)$$

если

$$0 \leq \varepsilon < 1, \quad A > 0, \quad B \geq 0, \quad a > 0, \quad \varepsilon = B/Aa^2; \quad (6)$$

$$v(r) = \frac{1}{4\pi r} (A \exp(-ar) - B \exp(-br)), \quad \tilde{v}(k) = \frac{A}{k^2 + a^2} - \frac{B}{k^2 + b^2}, \quad (7)$$

если

$$0 \leq \varepsilon < \delta^2 < 1, \quad A > B \geq 0, \quad a > b > 0, \quad \delta = b/a, \quad \varepsilon = B/A. \quad (8)$$

Выполнение условий (6) и (8), кроме того, дает качественно «реальную» зависимость потенциалов (5) и (7) от  $r$ , т.е. функция  $v(r)$  имеет минимум при некотором  $r_m$ ,  $v(r) \rightarrow +\infty$  при  $r \rightarrow 0+0$  и  $v(r) \rightarrow 0-0$  при  $r \rightarrow +\infty$ .

Используя известное соотношение  $P = (\partial F / \partial V)_T$ , найдем

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{n}{\beta} + \frac{n^2 \tilde{v}_0}{2} - \frac{1}{2\beta} \int_{\Omega} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \left[ \ln(1 + n\beta \tilde{v}(k)) - \frac{n\beta \tilde{v}(k)}{1 + n\beta \tilde{v}(k)} \right]. \quad (9)$$

Заметим, что уравнение состояния (9) соответствует вириальному разложению, в котором осуществляется суммирование только кольцевых диаграмм [7], дающих основной вклад в разложение Майера. Кроме того, следует иметь в виду, что интегральное слагаемое в правой части (9) уменьшает давление, поскольку функция  $\varphi(x) = \ln(1+x) - x/(1+x)$  положительна при всех  $x = n\beta \tilde{v}(k)$ .

Задача получения уравнения состояния в замкнутой аналитической форме для системы с заданным потенциалом взаимодействия сводится к вычислению интеграла по  $k$  в сферической системе координат от 0 до  $+\infty$  в правой части (9) с соответствующим фурье-образом. При этом подынтегральное выражение удобно записать в виде



$$\ln(1+n\beta\tilde{v}(k)) - n \frac{\partial}{\partial n} \ln(1+n\beta\tilde{v}(k)).$$

Интеграл от первого слагаемого вычисляется методом интегрирования по частям с последующим разложением получающейся рациональной дроби в сумму элементарных дробей. Интеграл от второго слагаемого легко получить, прибегнув к дифференцированию по плотности  $n$ .

Результат интегрирования (9) с фурье-образами (5) и (7) запишем в виде одного уравнения состояния

$$P = \frac{n}{\beta} + \frac{n^2 \tilde{v}_0}{2} - \frac{a^3}{12\pi\beta} \left[ \text{const} - \left( (Q^3 - 3qQ) - n \frac{\partial}{\partial n} (Q^3 - 3qQ) \right) \right]. \quad (10)$$

Входящие в (10) величины  $\tilde{v}_0$ ,  $q(x)$ ,  $Q(x)$  для потенциалов (5) и (7) различны, а именно: для потенциала (5)  $\text{const} = 2$ ,  $\tilde{v}_0 = wd$ ,  $Q(x) = \sqrt{2+x+2q(x)}$ ,  $q(x) = \sqrt{1+xd}$ ,  $d = 1-\varepsilon$ ,  $x = n\beta w$ ,  $w = A/a^2$ ; для потенциала (7)  $\text{const} = 1+\delta^3$ ,  $\tilde{v}_0 = wD$ ,  $Q(x) = \sqrt{1+\delta^2+xd+2\delta q(x)}$ ,  $q(x) = \sqrt{1+xD}$ ,  $D = 1-\varepsilon/\delta^2$ ,  $d = 1-\varepsilon$ ,  $x = n\beta w$ ,  $w = A/a^2$ . «Изоморфизм» уравнения состояния (10) можно использовать для сокращения выкладок.

Основной задаче определения теплофизических свойств систем с модельными потенциалами предположим расчет их параметров, без числовых значений которых нельзя выполнить сравнение с опытом.

Параметры потенциала при задании его аналитической формы можно попытаться найти по известным функциональным зависимостям измеряемых свойств от параметров потенциала. Для этого нужно составить систему уравнений, связывающих  $m$  экспериментальных величин с потенциалом, содержащим  $m$  параметров. Возможно, что эта система (размеры зависят как от количества параметров, так и от формы потенциала) будет совместной. Но при реализации какого-либо численного метода требуется задание начального приближения, которое существенно влияет на сходимость метода. А поскольку интервалы локализации параметров неизвестны, то вопрос о выборе начальных значений параметров пока остается открытым. Поэтому предлагается следующий вариант нахождения параметров  $a$ ,  $A$ ,  $b$ ,  $B$ , основанный на решении системы уравнений

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial P}{\partial n} \right)_c = \frac{1}{\beta_c} + n_c \tilde{v}_0 - \frac{a^3}{12\pi\beta_c} n_c \frac{\partial^2}{\partial n^2} (Q^3 - 3qQ) = 0, \\ \left( \frac{\partial^2 P}{\partial n^2} \right)_c = \tilde{v}_0 - \frac{a^3}{12\pi\beta_c} \left( \frac{\partial^2}{\partial n^2} (Q^3 - 3qQ) + n_c \frac{\partial^3}{\partial n^3} (Q^3 - 3qQ) \right) = 0, \end{cases} \quad (11)$$

определяющих критическое состояние жидкости. Индекс  $c$  указывает на принадлежность к критической точке. Производные, входящие в уравнения системы (11), вычисляются в этой точке. Решение системы относительно

указанных параметров по известным значениям температуры  $T_c$  и плотности  $n_c$  в критической точке в общем случае представляет собой весьма трудную задачу, которая заметно упрощается путем сведения (11) к одному уравнению. Поделив первое уравнение системы (11) на второе, получаем нелинейное уравнение

$$n_c q_c^2 \frac{\partial^3}{\partial n^3} (Q^3 - 3qQ) + \frac{\partial^2}{\partial n^2} (Q^3 - 3qQ) = 0 \quad (12)$$

относительно безразмерной величины  $x_c = n_c \beta_c w$ , зависящей только от одного параметра ( $\varepsilon$ ) в случае потенциала (5) и от двух ( $\varepsilon$  и  $\delta$ ) – в случае потенциала (7). Формулы (10)–(12), записанные в развернутой форме, имеют громоздкий вид, и мы их не приводим, поскольку основную идею можно понять и с помощью полученных выражений. Заметим, что для обоих потенциалов:

– в уравнение (12) не входят явно экспериментальные значения  $n_c$  и  $\beta_c$ , это означает, что решения  $x_c$  могут быть использованы для расчетов свойств любых систем с потенциалом (5) или (7);

– при  $\varepsilon \rightarrow 0$  ( $B \rightarrow 0$ ) потенциалы (5) и (7) переходят в потенциал Юкавы, а уравнение (12), как это и должно быть, – в уравнение  $2x_c - q^2(x_c) = 1$ , соответствующее (12) в системе с потенциалом Юкавы, с решением  $x_c = 2$ ;

– при  $\tilde{v}_0 = 0$  (для потенциала (5)  $\varepsilon = 1$ , для (7)  $\varepsilon = \delta^2$ ) уравнение (12) преобразуется к квадратному, не имеющему действительных корней, это означает, что фазовый переход не происходит.

Далее, значение параметра  $a$  потенциала взаимодействия может быть определено из первого или второго уравнения системы (11). Из равенства  $x_c = n_c \beta_c w$  находится  $A = x_c a^2 / n_c \beta_c$  и по заданному ранее  $\varepsilon$  устанавливается  $B = \varepsilon A a^2$ . Аналогичная схема определения параметров  $a$ ,  $A$ ,  $b$ ,  $B$  действует и в отношении потенциала (7).

Найденные параметры потенциалов взаимодействия позволяют привести уравнения состояния к безразмерной форме

$$\pi(\omega, \tau) = \frac{1}{Z_c} \left( \tau \omega + \frac{x_c d \omega^2}{2} - \frac{a^3 \tau}{12 \pi n_c} \left[ 2 - Q(\omega, \tau) + \frac{f^2(\omega, \tau) + f(\omega, \tau)(q(\omega, \tau) + d)}{2Q(\omega, \tau)} \right] \right), \quad (13)$$

где  $f(\omega, \tau) = x_c \omega / \tau$ ,  $q(\omega, \tau) = \sqrt{1 + df(\omega, \tau)}$ ,  $Q(\omega, \tau) = \sqrt{2 + f(\omega, \tau) + 2q(\omega, \tau)}$ .

$$\pi(\omega, \tau) = \frac{1}{Z_c} \left( \tau \omega + \frac{x_c D \omega^2}{2} - \frac{a^3 \tau}{12 \pi n_c} \left[ 1 + \delta^3 - \frac{2 + 2\delta^4 + f(\omega, \tau)(1 - \varepsilon \delta^2) - (f(\omega, \tau)d)^2 + \delta q(\omega, \tau)[2 + 2\delta^2 - f(\omega, \tau)d]}{2Q(\omega, \tau)} \right] \right), \quad (14)$$

где  $f(\omega, \tau) = x_c \omega / \tau$ ,  $q(\omega, \tau) = \sqrt{1 + Df(\omega, \tau)}$ ,  $Q(\omega, \tau) = \sqrt{1 + \delta^2 + f(\omega, \tau)d + 2\delta q(\omega, \tau)}$ ,  $Z_c = P_c V_c / RT_c$ ,  $\pi = P / P_c$ ,  $\tau = T / T_c$ ,  $\omega = n / n_c$  – приведенные давление, температура и объем.

Уравнения (13) и (14) представлены в порядке появления потенциалов взаимодействия в данной статье, такой же порядок сохраняется при записи выражений для химических потенциалов и теплоемкостей и пр. Изотермы, построенные по уравнениям состояния (13) и (14) в координатах  $\pi$ – $\omega$ , при  $\tau < 1$  имеют характерные ван-дер-ваальсовы петли, свидетельствующие о фазовом переходе первого рода, а при  $\tau > 1$  – перегибы; при  $\tau = 1$  появляется критическая изотерма.

Уравнение (12) при рассмотрении модельных потенциалов взаимодействия, содержащих более двух параметров, имеет решения  $x_c$ , зависящие от безразмерных комбинаций этих параметров. Для потенциала (5)  $x_c$  зависит только от  $\varepsilon$ , для потенциала (7) – от  $\varepsilon$  и  $\delta$ . Иными словами, каждому  $\varepsilon \in [0; 1)$  соответствует тройка параметров  $a, A, B$  потенциала (5), а каждой паре  $\delta$  и  $\varepsilon$  из области  $G = \{(\delta, \varepsilon) : 0 \leq \delta \leq 1, 0 \leq \varepsilon \leq 1, \varepsilon < \delta^2\}$  – четыре параметра  $a, A, b, B$  потенциала (7). Ясно, что теперь проблема выбора начального приближения устранена. Но возникает другая – проблема выбора значений параметров, при которых расчетные формулы наилучшим образом описывают экспериментальные данные. Для оценки значений  $a, A, B, b$ , при которых расчетные термодинамические свойства будут близки к измеренным, в качестве критерия их выбора можно принять, например, условие минимума функционала

$$\Phi = \sum_i \frac{1}{X_i^{\text{exp}}} \left| X_i^{\text{exp}} - X_i^{\text{theor}} \right| \quad (15)$$

по  $\varepsilon$  для потенциала (5) и по  $\varepsilon, \delta$  – для потенциала (7). Здесь  $X_i$  – величина какого-либо  $i$ -го измеряемого свойства системы. Заметим, что потенциал с параметрами, калиброванными по одному свойству, может неудовлетворительно описывать другие свойства. Это означает, что для получения более достоверных значений  $a, A, B, b$  нужно использовать максимальное количество экспериментальной информации о свойствах системы (некоторые процедуры подгонки параметров модельных потенциалов рассмотрены в [9]). В качестве таких свойств  $X_i$  вещества использованы критическое давление  $P_c$ , температура Бойля  $T_B$ , теплоемкость  $C_p$  в некотором состоянии с давлением  $P$  и температурой  $T$ , а также плотность жидкости  $n_g$  на бинадали при  $T = 0.9T_c$  для аргона как наиболее изученного и технически важного вещества. Все необходимые расчетные формулы приводятся ниже.

Вычисления  $\Phi$  для потенциала (5) проводились в десяти точках  $\varepsilon = 0.1$ – $0.9$ . Минимум  $\Phi$  достигается при  $\varepsilon = 0.7$ . Для потенциала (7) вычисления  $\Phi$  выполнены в 36 точках из области  $G$ . Минимальное значение  $\Phi$  обеспечивается

при  $\varepsilon = 0.4$  и  $\delta = 0.7$ . Расчет параметров потенциалов (5) и (7) взаимодействия для аргона при  $T_c = 150.86$  К и  $\rho_c = 531 \text{ kg/m}^3$  [10] дает следующие их значения для (5) и (7) соответственно:

$$a = 4.555 \cdot 10^9 \text{ 1/m}, \quad A = 2.966 \cdot 10^{-29} \text{ J}\cdot\text{m}, \quad B = 4.351 \cdot 10^{-10} \text{ J}\cdot\text{m}; \quad (16)$$

$$a = 4.657 \cdot 10^9 \text{ 1/m}, \quad A = 4.807 \cdot 10^{-29} \text{ J}\cdot\text{m}, \quad b = 3.260 \cdot 10^9 \text{ 1/m}, \quad B = 1.923 \cdot 10^{-29} \text{ J}\cdot\text{m}. \quad (17)$$

Согласно уравнению состояния (13) с параметрами (16) потенциала (5) для аргона фактор сжимаемости  $Z_c = 0.257$  и критическое давление  $P_c = 4.319$  МПа. Уравнение состояния (14) с параметрами (17) потенциала (7) дает  $Z_c = 0.251$ ,  $P_c = 4.222$  МПа. Отметим, что расчетные значения  $Z_c$ ,  $P_c$  несколько ниже экспериментальных  $Z_c = 0.289$ ,  $P_c = 4.86$  МПа.

### 3. Бинодаль

Плотности жидкой  $n_l$  и газовой  $n_g$  фаз на линии насыщения определяются из условий равенства давлений и химических потенциалов  $\mu$  сосуществующих фаз при температуре  $\tau$ :

$$\begin{cases} \pi(\omega_l, \tau) = \pi(\omega_g, \tau), \\ \mu(\omega_l, \tau) = \mu(\omega_g, \tau). \end{cases} \quad (18)$$

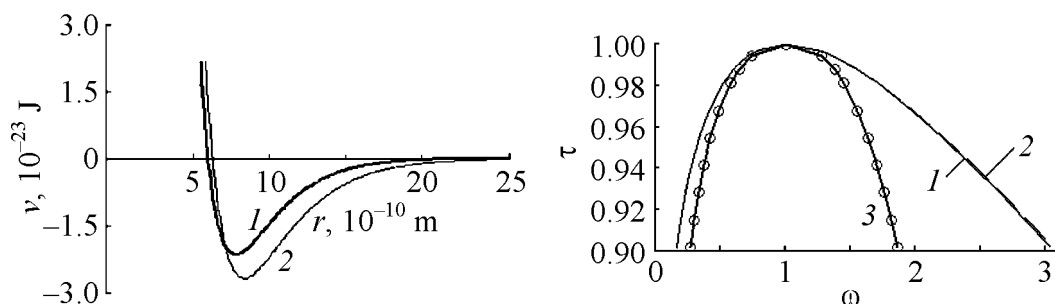
Химический потенциал вычисляется по формуле

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \mu_{id} + n\tilde{v}_0 + \frac{1}{2} \int_{\Omega} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{n\beta\tilde{v}^2(k)}{1 + n\beta\tilde{v}(k)}. \quad (19)$$

В конкретных моделях (5) и (7) выражения для  $\mu$  определяются интегрированием (19) с соответствующими фурье-образами

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{\beta_c}{\tau} \left( \ln(n_c \omega \lambda^3) + \frac{x_c \omega d}{\tau} + \frac{a^3 \beta_c w}{8\pi\tau} \left( 1 + \frac{\varepsilon}{2} \right) + \frac{a^3 \beta_c w}{8\pi Q(\omega, \tau)\tau} (Q^2(\omega, \tau) - q(\omega, \tau) - d) \right), \\ \mu &= \frac{\beta_c}{\tau} \left( \ln(n_c \omega \lambda^3) + \frac{x_c \omega D}{\tau} + \frac{a^3 \beta_c w}{8\pi\tau} (1 - \varepsilon\delta) + \frac{a^3 \beta_c w}{8\pi Q(\omega, \tau)\tau} \left[ \delta^2 D - d(Q^2(\omega, \tau) - \delta q(\omega, \tau)) \right] \right). \end{aligned}$$

Если систему (18) записать в явном виде, то становится понятной неизбежность применения численных методов для ее решения. Не исключается, конечно, применение и аналитических методов, основанных на введении малого параметра  $\theta = (T - T_c)/T_c$  с последующим развитием теории возмущений [11]. Но это приводит к потере точности с понижением температуры. Результаты численных расчетов плотностей сосуществующих фаз сопоставлены с экспериментальными значениями и представлены на рис. 2. Очевидно, что двухфазная область имеет значительную асимметрию. Количественные результаты для бинодали при  $\tau < 0.98$  со стороны жидкой фазы нельзя



**Рис. 1.** Потенциальные кривые: 1 – потенциал (5) с параметрами (16), 2 – потенциал (7) с параметрами (17)

**Рис. 2.** Кривые сосуществующих фаз в приведенных координатах  $\tau = T/T_c$  и  $\omega = n/n_c$ : 1 – расчет для потенциала (5) с параметрами (16); 2 – расчет для потенциала (7) с параметрами (17); 3 – эксперимент по данным [10]

признать удовлетворительными. Однако вблизи критической точки при плотностях  $\omega = 0.8\text{--}1.2$  обе ветви бинодали хорошо согласуются с экспериментальными данными. Заметим, что наблюдаемая на рисунке асимметрия расчетных кривых характерна для металлических жидкостей [12].

#### 4. Изобарная теплоемкость

Для определения изобарной теплоемкости  $C_P$  нужно найти плотность вещества. В однофазной области эта задача сводится к решению уравнения

$$\pi(\omega, \tau) - \pi = 0 \quad (19)$$

относительно приведенной плотности  $\omega$  при заданной температуре  $\tau$  и давлении  $\pi$ , выражение  $\pi(\omega, \tau)$  задается уравнением состояния (13) или (14). Ясно, что точное аналитическое решение нелинейного уравнения (17) вызывает значительные трудности. Поэтому его корни  $\omega$  определяются численно для значений  $\pi$  и  $\tau$ , соответствующих экспериментальным  $P$  и  $T$ , взятым из таблиц [10] (или [13]) по теплоемкости. Если плотность  $\omega$  найдена, то изобарная молярная теплоемкость  $C_P^M$  легко вычисляется по формуле

$$C_P^M = C_V^M - \tau R \frac{(\partial \pi / \partial \tau)_\varphi^2}{(\partial \pi / \partial \varphi)_\tau}, \quad (20)$$

$$\text{где } C_V^M = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = C_V^{\text{id}} + \frac{R}{2n} \int_{\Omega} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \left( \frac{n\beta \tilde{v}(k)}{1 + n\beta \tilde{v}(k)} \right)^2, \quad C_V^{\text{id}} = 3R/2, \quad R = k_B N_A -$$

универсальная газовая постоянная,  $N_A$  – постоянная Авогадро,  $\varphi = V/V_c = 1/\omega$  – приведенный объем.

Подставляя фурье-образы (5) и (7) в выражение для  $C_V^M$ , приходим к громоздким интегралам от дробно-рациональных функций. Задачу вычисления этих интегралов можно существенно упростить, заменив интегрирова-

ние по  $k$  дифференцированием по плотности  $n$ , как это было сделано при получении уравнения состояния (10). А именно, если вычислен интеграл

$$\int_{\Omega} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{n\beta\tilde{v}(k)}{1+n\beta\tilde{v}(k)} = nI,$$

то

$$\int_{\Omega} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left( \frac{n\beta\tilde{v}(k)}{1+n\beta\tilde{v}(k)} \right)^2 = -n^2 \frac{\partial I}{\partial n}.$$

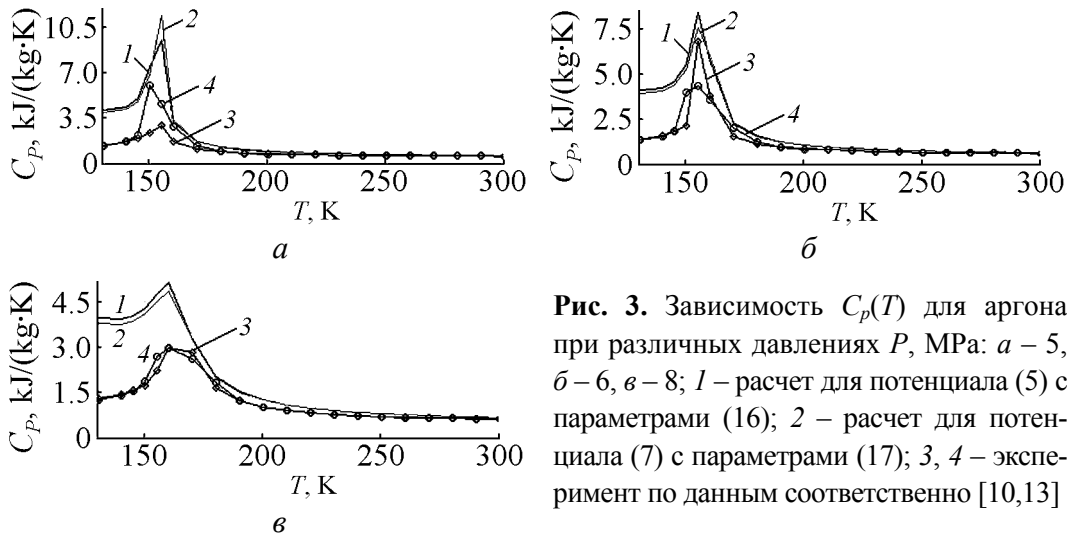
Тогда

$$C_V^M = C_V^{\text{id}} + \frac{Ra^3 x_c^2 \omega}{16\pi n_c Q(\omega, \tau) \tau^2} \left[ 1 + \frac{(q(\omega, \tau) + 1)^2}{q(\omega, \tau) Q^2(\omega, \tau)} \right],$$

$$C_V^M = C_V^{\text{id}} + \frac{Ra^3 x_c^2 \omega}{16\pi n_c Q^3(\omega, \tau) \tau^2} \left[ \left( d + \frac{\delta D}{q(\omega, \tau)} \right) \left( \delta^2 D + d(Q^2(\omega, \tau) + \delta q(\omega, \tau)) \right) - \delta d D \frac{Q^2(\omega, \tau)}{q(\omega, \tau)} \right].$$

Известно, что в надкритической области ( $T > T_c$ ) температурные зависимости изобарной теплоемкости  $C_p$  и  $(\partial V / \partial T)_P$  на изобарах в однокомпонентных системах имеют конечные максимумы, убывающие с ростом давления [14]. Это явление обнаруживается и в рассматриваемых моделях, отличие которых друг от друга состоит в количественном согласии с экспериментальными данными.

Результаты расчета удельной теплоемкости  $C_p$  в моделях с потенциалами (5), (7) и экспериментальные значения  $C_p$  [10,13] при  $P = 5, 6, 8$  МПа для аргона представлены на рис. 3. Связь между молярной и удельной теплоемкостями, как известно, устанавливается соотношением  $C_p = C_p^M / M$  ( $M$  – молярная масса аргона).



**Рис. 3.** Зависимость  $C_p(T)$  для аргона при различных давлениях  $P$ , МПа: а – 5, б – 6, в – 8; 1 – расчет для потенциала (5) с параметрами (16); 2 – расчет для потенциала (7) с параметрами (17); 3, 4 – эксперимент по данным соответственно [10,13]

Точки максимумов  $C_p$  с ростом давления смещаются вправо по температурной оси, а сами максимумы становятся менее остроконечными. Интересно, что экспериментальные результаты для  $C_p$ , заимствованные из [10] и [13] и представленные на рис. 3, а и б кривыми 3 и 4, заметно различаются и при  $P = 5$  МПа, и при  $P = 6$  МПа.

Как общее правило следует отметить улучшение согласия теории с опытом при повышении температуры и его ухудшение при понижении температуры. Это правило вполне иллюстрируется расчетами изобарной теплоемкости с модельными потенциалами (5) и (7).

## 5. Второй вириальный коэффициент

Выражение для ВВК может быть получено из уравнения состояния (9) разложением по параметру  $x = n\beta\tilde{v}(k)$ . Ограничиваясь слагаемыми, пропорциональными  $n^2$ , приходим к соотношению

$$P = \frac{n}{\beta} + n^2 \left[ \tilde{v}_0 - \frac{\beta}{4\pi^2} \int_0^{+\infty} dk k^2 \tilde{v}^2(k) \right] + \dots, \quad (21)$$

откуда находим выражение для ВВК

$$B(T) = \frac{N_A \beta}{2} \left[ \tilde{v}_0 - \frac{\beta}{4\pi^2} \int_0^{+\infty} dk k^2 \tilde{v}^2(k) \right]. \quad (22)$$

Принимая во внимание то обстоятельство, что температура Бойля  $T_B$  является решением уравнения  $B(T) = 0$ , получаем

$$T_B = \frac{1}{4\pi^2 k_B \tilde{v}_0} \int_0^{+\infty} dk k^2 \tilde{v}^2(k). \quad (23)$$

Нетрудно показать, что для ВВК (22) и третьего вириального коэффициента, получаемого из уравнения состояния (9), выполняются следующие предельные соотношения [15]:

$$B(T) = \lim_{n \rightarrow 0} (PV/RT - 1)V, \quad C(T) = \lim_{V \rightarrow \infty} (PV/RT - 1 - B(T)/V)V^2.$$

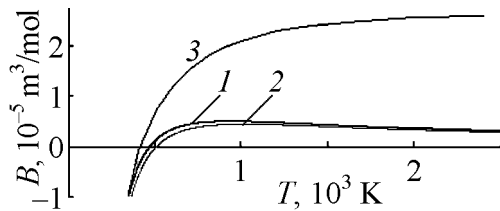
Интегрирование (22) и (23) с фурье-образами (5) и (7) дает такие выражения для ВВК и  $T_B$ , зависящие от параметров потенциалов взаимодействия:

$$B(T) = \frac{N_A \beta w}{2} \left( d - \frac{a^3 \beta w}{128\pi} \left[ (d+1)^2 + 4 \right] \right), \quad T_B = \frac{a^3 w}{128\pi k_B d} \left[ (d+1)^2 + 4 \right], \quad (24)$$

$$B(T) = \frac{N_A \beta w}{2} \left( D - \frac{a^3 \beta w}{16\pi} \frac{(1+\delta)(\delta+\varepsilon^2) - 4\delta\varepsilon}{\delta(1+\delta)} \right),$$

$$T_B = \frac{a^3 w}{16\pi k_B D} \frac{(1+\delta)(\delta+\varepsilon^2) - 4\delta\varepsilon}{\delta(1+\delta)}. \quad (25)$$

Расчет температуры Бойля по формулам (24) и (25) с параметрами (16) и (17) потенциалов (5) и (7) приводит к  $T_B = 466$  К и  $T_B = 505$  К соответственно. Экспериментальное значение для аргона  $T_B = 407.76$  К [13]. На изотермах, построенных по уравнениям состояния (13) и (14) в координатах  $\pi$ – $\rho$ , в некотором интервале температур  $\tau$  наблюдаются минимумы, соответствующие точкам Бойля, которые образуют одноименную кривую. При определенной температуре  $\tau_B = T_B/T_c$  (температуре Бойля) эта кривая соприкасается с осью  $\rho$ , а минимум на изотерме исчезает.



**Рис. 4.** Зависимость  $B(T)$  для аргона: 1 – расчет для потенциала (5) с параметрами (16); 2 – расчет для потенциала (7) с параметрами (17); 3 – данные [16]

Ход зависимости  $B(T)$  в абсолютных величинах для потенциалов (5) и (7) показывают кривые 1, 2, построенные соответственно по формулам (24) и (26) (рис. 4). Выражения (24)–(26) качественно верно передают зависимость ВВК от температуры: расчетные кривые  $B(T)$  при низких температурах отрицательны, с увеличением температуры проходят через нуль, достигают максимумов, а затем уменьшаются, приближаясь к нулю.

Связь между температурой Бойля  $T_B$  и температурой инверсии  $T_{inv}$ , удовлетворяющей уравнению  $\frac{dB(T)}{dT} = \frac{B(T)}{T}$ , устанавливается для ВВК (22) равенством  $T_{inv} = 1.5T_B$ . Как показывает опыт, для многих реальных газов существует связь  $T_{inv} \approx 2T_B$  [17].

## 6. Обсуждение

Рассмотрение однокомпонентных систем с модельными потенциалами в рамках предлагаемого подхода приводит, по крайней мере, к качественно верной картине поведения некоторых термодинамических свойств этих систем. Для потенциалов (5) и (7) получены вполне аналогичные результаты. Отличия усматриваются в деталях. Кроме количественных расхождений с опытными данными, которые можно попытаться ликвидировать, варьируя параметры потенциалов, обнаруживаются и качественные. Например, теория дает неверное предсказание относительно поведения изохорной теплоемкости в критической точке. Для получения результатов, более близких к экспериментальным данным, понадобятся дальнейшие шаги как в направлении уточнения используемого в работе приближения для свободной энергии (возможно, что улучшить количественные оценки удастся ценой существенного усложнения уравнения состояния в старших приближениях метода перевала, применяемого для вычисления свободной энергии), так и в направлении поиска более совершенных форм модельных потенциалов.



Общая схема подхода к расчету термодинамических свойств простых жидкостей может оказаться эффективной при описании свойств жидких металлов.

Автор признателен А.Ю. Захарову и С.В. Терехову за внимание к работе и обсуждение результатов.

1. С.В. Терехов, И.К. Локтионов, ФТВД **21**, № 1, 14 (2011).
2. А.Ю. Захаров, И.К. Локтионов, ТМФ **119**, 167 (1999).
3. Д.Н. Зубарев, ДАН СССР **35**, 757 (1954).
4. Д. Рюэль, Статистическая механика. Строгие результаты, Р.А. Минлос (ред.), Мир, Москва (1971).
5. M. Baus, C.F. Tejero, Equilibrium Statistical Physics: Phases of Matter and Phase Transitions, Springer, Berlin (2008).
6. В.А. Загребнов, Л.А. Пастур, ТМФ **36**, 352 (1978).
7. Р. Балеску, Равновесная и неравновесная статистическая механика, Мир, Москва (1978), т. 1.
8. И.Г. Каплан, Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий, Наука, Москва (1982).
9. Н.Б. Варгафтик, Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей, Физматгиз, Москва (1972).
10. И.К. Локтионов, в сб. научных трудов ИПМ им. Францевича НАНУ, Киев (1997), с. 25.
11. S. Jungst, B. Knuth, F. Hensel, Phys. Rev. Lett. **55**, 2160 (1985).
12. В.А. Рабинович, А.А. Вассерман, В.И. Недоступ, Л.С. Векслер, Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона, Изд-во стандартов, Москва (1976).
13. А.М. Сирота, Теплоэнергетика № 8, 73 (1972).
14. Э. Мейсон, Т. Сперлинг, Вириальное уравнение состояния, Мир, Москва (1972).
15. Физические величины: Справочник, И.С. Григорьев, Е.З. Мейлихов (ред.), Энергоатомиздат, Москва (1991).
16. Э.Э. Шильрайн, П.М. Кессельман, Основы теории теплофизических свойств веществ, Энергия, Москва (1977).

*І.К. Локтіонов*

## ВЖИВАННЯ РІВНЯННЯ СТАНУ ОДНОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ З МОДИФІКОВАНИМИ ПОТЕНЦІАЛАМИ ЮКАВИ ДО ВИВЧЕННЯ ДЕЯКИХ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРОСТИХ РЕЧОВИН

В основі опису термодинамічних властивостей систем лежить отримане раніше в квадратичному наближенні методу перевалу вираження для вільної енергії Гельмгольца. Розглянуто однокомпонентні системи з парними центральними потенціалами взаємодії, що допускають розкладання Фур'є. Параметри потенціалів взаємодії, що входять до рівняння стану, встановлюються по експериментальних

координатах  $\rho_c$  і  $T_c$  критичної точки. Знайдені параметри використовуються для розрахунку кривих співіснування фаз, визначення залежностей ізобарної теплоємності і другого віріального коефіцієнта (ДВК) від температури. Результати розрахунків зіставлено з експериментальними даними.

**Ключові слова:** рівняння стану, потенціал взаємодії, критична точка, ізобарна теплоємність, другий віріальний коефіцієнт

*I.K. Loktionov*

## THE APPLICATION OF THE EQUATION OF STATE OF ONE-COMPONENT SYSTEMS WITH THE MODIFIED YUKAWA POTENTIALS TO STUDYING SOME THERMAL PROPERTIES OF SIMPLE SUBSTANCES

The expression for the Helmgoltz free energy obtained before in the quadratic approximation of the crossing method is the basis of the description of thermodynamic properties of one-component systems with paired central potentials of interaction admitting the Fourier expansion. Potential parameters of interaction entering the equation of state are determined by experimental coordinates  $\rho_c$  and  $T_c$  of the critical point. The parameters obtained are used to calculate the curves of coexisting phases, to establish the dependence of isobar thermal heat capacity and second virial coefficient (SVC) on the temperature. The results of calculation are compared with experimental data.

**Keywords:** equation of state, interaction potential, critical point, isobar heat capacity, the second virial coefficient

**Fig. 1.** Potential curves: 1 – potential (5) with parameters (16), 2 – potential (7) with parameters (17)

**Fig. 2.** Curves of coexisting phases in specified coordinates  $\tau = T/T_c$  and  $\omega = n/n_c$ : 1 – calculation for the potential (5) with parameters (16); 2 – calculation for the potential (7) with parameters (17); 3 – the experiment according to data [10]

**Fig. 3.** The dependence  $C_p(T)$  for argon at varied pressure  $P$ , MPa:  $a - 5$ ,  $b - 6$ ,  $c - 8$ ; 1 – calculation for the potential (5) with parameters (16); 2 – calculation for the potential (7) with parameters (17); 3, 4 – the experiment according to data [10,13], correspondingly

**Fig. 4.** The dependence  $B(T)$  for argon: 1 – calculation for the potential (5) with parameters (16); 2 – calculation for the potential (7) with parameters (17); 3 – data of [16]

PACS: 02.60.Cb, 47.35.+i, 06.60.Vz

Г.А. Барбашова, Л.Ю. Демиденко, В.Д. Половинка, Р.В. Тертилов

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ СВАРКЕ ВЫСОКОСКОРОСТНЫМ УДАРОМ

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины  
пр. Октябрьский, 43а, г. Николаев, 54018, Украина  
E-mail: dpte@iipt.com.ua

Статья поступила в редакцию 19 мая 2010 год

*Исследована возможность применения математической модели, описывающей гидродинамику электровзрывного патрона, расположенного в трубе бесконечной длины, для изучения процесса сварки двух пластин высокоскоростным ударом (ВСУ). Доказана допустимость использования этой модели при анализе начального периода процесса.*

**Ключевые слова:** математическая модель, высокоскоростной удар, сварка, гидродинамическая нагрузка, скорость перемещения пластины

### Введение

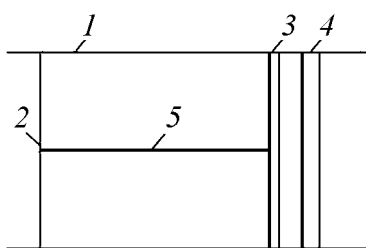
При сварке ВСУ пластин из разнородных металлов используется гидродинамическая нагрузка, создаваемая электрическим взрывом проводника в заполненном водой патроне разового действия. Взрыв проводника осуществляется в приспособлении, представляющем собой толстостенную втулку с двумя отверстиями по торцам. Внутри втулки располагается электровзрывной патрон, корпус которого выполнен из полиэтилена. В качестве взрывающегося проводника используется спиралевидная алюминиевая проволока. Такой патрон применяется для запрессовки и сварки труб в трубных решетках теплообменных аппаратов [1]. Метаемая круглая пластина размещается на торцевой части втулки.

Скорость движения метаемой пластины в момент ее соударения с неподвижной является одним из основных динамических параметров, определяющих качество получаемых сварных соединений [2]. Поэтому вопрос определения скорости соударения пластин актуален при разработке технологии сварки металлов ВСУ. Эта скорость, как и напряженно-деформированное состояние свариваемых пластин, зависит от действующей на них гидродинамической нагрузки, массы метаемой пластины, параметров (зазора и угла), определяющих начальную ориентацию свариваемых пластин, и других факторов.

Экспериментальное определение скорости движения метаемой пластины и влияние на нее изменения начальных параметров сварки ВСУ требует проведения многочисленных трудоемких экспериментов ввиду многофакторности процесса. Поэтому целесообразно построение математической модели, позволяющей при помощи численных методов определить изменение скорости метаемой пластины в зависимости от начальных параметров сварки ВСУ.

Для этого используем математическую модель, описывающую гидродинамические процессы в цилиндрическом электровзрывном патроне, применяемом при запрессовке труб [3]. Цель настоящей работы – определение области применимости данной модели при исследовании процесса сварки двух пластин ВСУ.

### Постановка задачи и способ ее решения



**Рис. 1.** Принципиальная схема области исследования: 1 – поверхность трубы, 2 – полиэтиленовое дно, 3 – метаемая пластина, 4 – неподвижная пластина, 5 – взрывающийся проводник

Полагаем, что патрон находится в цилиндрической трубе неограниченной длины, боковая поверхность трубы абсолютно жесткая, одно из оснований цилиндрического патрона (дно его корпуса) выполнено из полиэтилена, на другом его торце располагается подвижная жесткая пластина. На оси симметрии цилиндра находится взрывающийся проводник, имеющий форму прямого кругового цилиндра, объем которого равен объему спиралевидного проводника (рис. 1). Патрон заполнен идеальной сжимаемой жидкостью, а образующаяся после взрыва проводника полость (канал разряда) – идеальной низкотемпературной плазмой.

Следуя принятым допущениям, математическую постановку задачи формулируем таким образом. В области жидкости, ограниченной контактной границей вода–плазма (стенка канала разряда), абсолютно жесткой цилиндрической поверхностью (стенка трубы), свободной поверхностью на одном из оснований (там, где жидкость ограничена полиэтиленом) и подвижным жестким диском – на другом, необходимо решить систему двумерных нелинейных уравнений газовой динамики, записанную в цилиндрической системе координат [4]:

$$\begin{cases} \frac{\partial(rp)}{\partial t} + \frac{\partial(rpv_z)}{\partial z} + \frac{\partial(rpv_r)}{\partial r} = 0, \\ \frac{\partial(rpv_r)}{\partial t} + \frac{\partial(rpv_zv_r)}{\partial z} + \frac{\partial[r(pv_r^2 + p)]}{\partial r} = p, \\ \frac{\partial(rpv_z)}{\partial t} + \frac{\partial[r(pv_z^2 + p)]}{\partial z} + \frac{\partial(rpv_zv_r)}{\partial r} = 0, \\ \frac{\partial(re)}{\partial t} + \frac{\partial[r(e + p)v_z]}{\partial z} + \frac{\partial[r(e + p)v_r]}{\partial r} = 0. \end{cases} \quad (1)$$

Эта система замыкается уравнением состояния в двучленной форме [4]:

$$\varepsilon = \left[ p - c_0^2 (\rho - \rho_0) \right] / \left[ \rho (k - 1) \right], \quad (2)$$

где  $t$  – время;  $r, z$  – цилиндрические координаты;  $v_r, v_z$  – радиальная и осевая компоненты вектора скорости жидкости;  $p$  – давление;  $\rho$  – плотность жидкости;  $e = \rho \left[ \varepsilon + (v_r^2 + v_z^2) / 2 \right]$ ;  $\varepsilon$  – удельная внутренняя энергия;  $\rho_0$  – плотность покоящейся жидкости;  $c_0$  – скорость звука в покоящейся жидкости;  $k = 7.15$ .

На внутренней границе расчетной области (контактном разрыве плазма–вода) требуется выполнение условия баланса энергии [5]:

$$\frac{1}{(\gamma - 1)} \frac{d(p_a V_a)}{dt} + p_a \frac{dV_a}{dt} = N(t), \quad (3)$$

где  $p_a$  – давление в канале разряда,  $V_a$  – объем канала разряда,  $\gamma = 1.26$  – эффективный показатель адиабаты плазмы,  $N(t)$  – закон выделения электрической мощности в канале разряда.

На неподвижной жесткой стенке ставится условие непротекания

$$v_n = 0, \quad (4)$$

где  $v_n$  – нормальная составляющая вектора скорости жидкости.

На подвижной границе скорость жидкости равна скорости движения пластины, которая перемещается по закону движения абсолютно твердого тела:

$$m\ddot{x} = F = 2\pi \int_0^R r(p - p_0) dr, \quad (5)$$

где  $x$  – перемещение пластины,  $m$  – ее масса,  $r$  – координата точки на пластине,  $F$  – действующая на нее сила давления,  $R$  – радиус пластины,  $p_0$  – давление воздуха на нее.

На свободной поверхности

$$p = 0. \quad (6)$$

В начальный момент времени параметры жидкости равны своим значениям в невозмущенной среде при атмосферном давлении.

Задача (1)–(6) решается конечноразностным методом Годунова [4].

Электрическая мощность в канале разряда (рис. 2) определялась по полученным экспериментальным значениям разрядного тока и напряжения на канале.

### Анализ полученных результатов

При электрическом взрыве проводника образуется ударная волна, движущаяся к стенке трубы, повышается давление жидкости в патроне. Под воздействием гидродинамической нагрузки разрушается полиэтиленовый корпус патрона, начинается движение жидкости по трубе (об этом свидетельствуют полученные значения компонент вектора скорости жидкости),

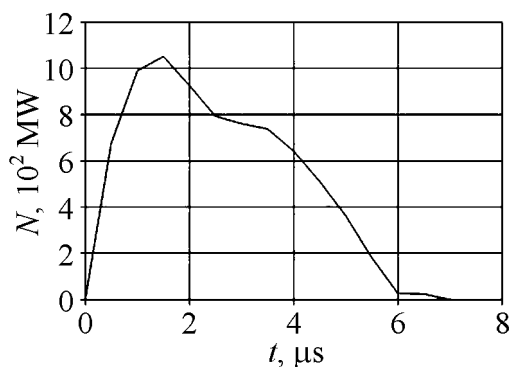


Рис. 2. Временная зависимость электрической мощности в канале разряда

что приводит к перемещению пластины. Давление жидкости на нее сначала распределяется неравномерно, но довольно быстро выравнивается. После достижения своего максимального значения давление на пластину, как и во всей области жидкости, интенсивно падает (рис. 3). То есть уменьшаются гидродинамическая нагрузка на пластину и, следовательно, ускорение пластины (рис. 4).

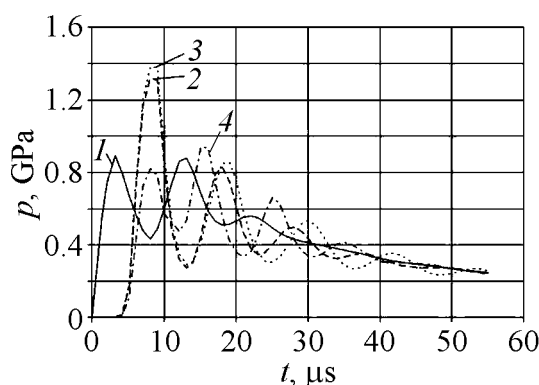


Рис. 3. Временная зависимость давления на метаемую пластину: 1 – в канале разряда; 2, 3 и 4 – в точках соответственно  $r = 0.5R$ ,  $0.75R$  и  $0.95R$

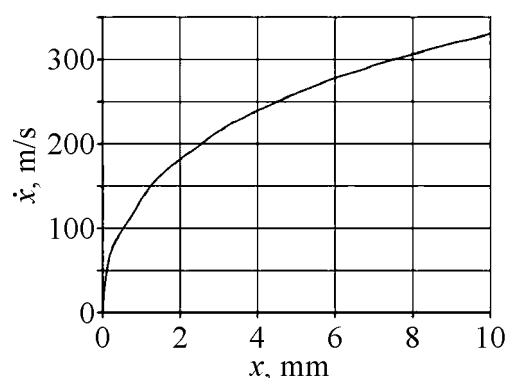


Рис. 4. Зависимость скорости движения пластины от перемещения

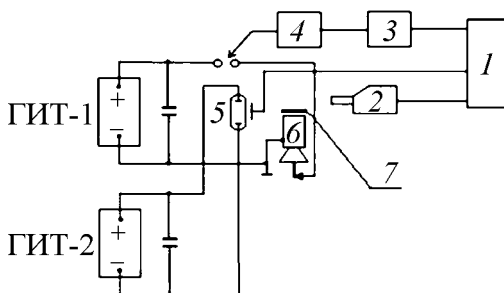


Рис. 5. Схема измерения скорости метаемой пластины методом фоторегистрации: 1 – пульт ВФУ-1; 2 – камера ВФУ-1; 3 – запускающее устройство; 4 – блок поджига; 5 – лампа ИФК-2000; 6 – электровзрывной патрон; 7 – объект исследования

Параллельно кинематику движения метаемого элемента исследовали с помощью высокоскоростной фоторегистрирующей установки ВФУ-1, работающей в режиме кадрированной съемки. Схема измерений приведена на рис. 5.

В состав схемы измерения входят два генератора импульсных токов (ГИТ): ГИТ-1 служит для реализации метания образца, ГИТ-2 осуществляет питание лампы, обеспечивающей подсвечивание исследуемого объекта. Выбранная схема подсветки в проходящем свете, когда лампа расположена за объектом, обеспечила возможность получения силуэтных снимков метаемого образца с частотой съемки до  $1.4 \cdot 10^5$  кадров в секунду.

Съемку процесса движения деформируемого образца проводили с применением двухрядной вставки. Были получены снимки последовательных фаз движения образца массы  $m \approx 21.4$  г под воздействием гидродинамической нагрузки, создаваемой взрывом проводника в патроне, с интервалами между кадрами  $7.4 \mu\text{s}$ . Результаты скоростной фоторегистрации (СФР-граммы) процесса движения метаемого образца представлены на рис. 6. Здесь на светлом фоне подсветки перемещающийся участок образца отображен темным силуэтом.

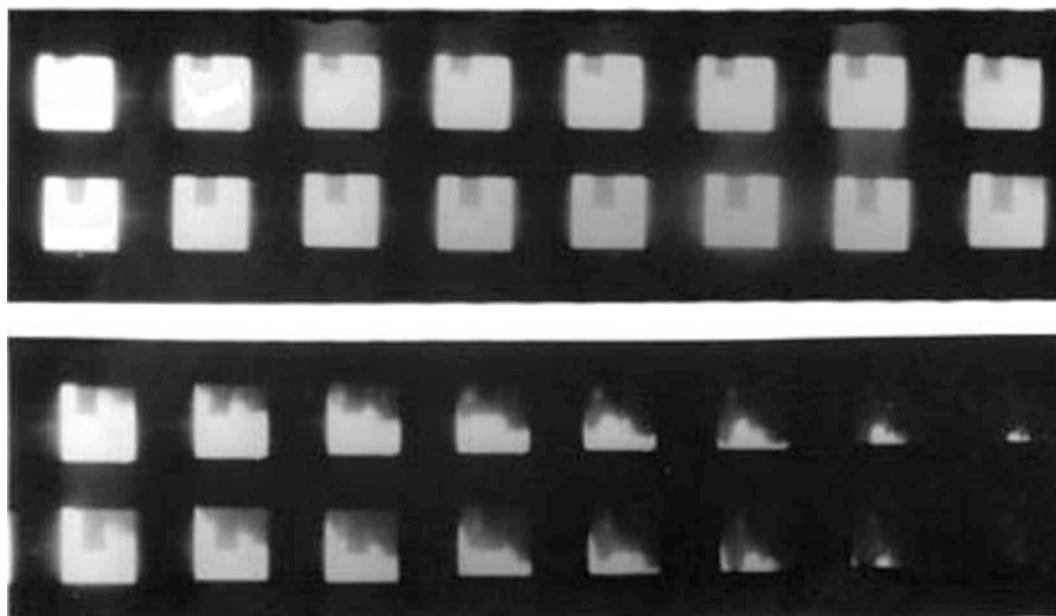


Рис. 6. СФР-грамма процесса движения метаемого образца массой  $m \approx 21.4$  г в условиях, имитирующих процесс сварки ВСУ

Экспериментальная зависимость перемещения пластины от времени, построенная по результатам обработки СФР-грамм, представлена на рис. 7 кривой 1, а полученная при решении задачи (1)–(6) – кривой 2.

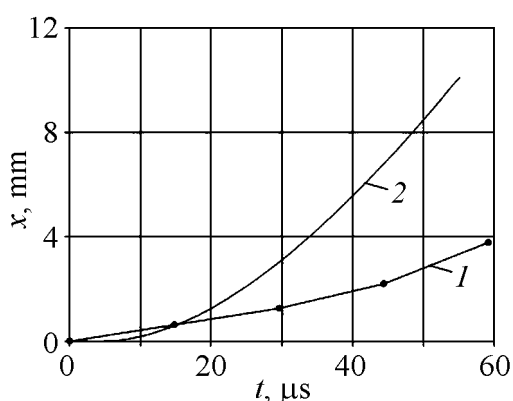


Рис. 7. Перемещение пластины в зависимости от времени: 1 – экспериментальная кривая, 2 – расчетная

Сначала (до момента времени перемещения пластины на расстояние  $x \approx 1.3$  mm) расхождение теоретических и экспериментальных данных незначительно, но со временем расстояние между кривыми растет, что следует объяснить погрешностями эксперимента и неоправданными допущениями при математическом моделировании (например, математическая модель не учитывает истечение жидкости из электровзрывного патрона).

Иными словами, данная математическая модель не позволяет с достаточной степенью достоверности определить скорость перемещения метаемой пластины в момент ее соударения с неподвижной. Но максимальное значение гидродинамической нагрузки на пластину достигается в момент времени, когда перемещение пластины еще мало (в рассматриваемом примере оно меньше 0.1 mm), поэтому результаты решения задачи могут быть использованы при анализе процесса сварки пластин и их напряженно-деформированного состояния в начальный период времени процесса. С помощью математической модели можно оценить также влияние на скорость (как и на другие характеристики сварки ВСУ) массы метаемой пластины, геометрии патрона, расстояния между пластинами, параметров электрической цепи и т.д.

### Выводы

Математическая модель, описывающая гидродинамику электровзрывного патрона, расположенного в трубе бесконечной длины, может быть использована при анализе процесса сварки двух пластин ВСУ и их напряженно-деформированного состояния только в начальный период времени процесса.

При исследовании всего процесса сварки ВСУ обязательно необходимо учитывать вытекание жидкости из втулки.

1. *Б.Я. Мазуровский*, Электрогидроимпульсная запрессовка труб в трубных решетках теплообменных аппаратов, Наукова думка, Киев (1980).
2. *В.А. Лаврентьев, Б.В. Шабат*, Проблемы гидродинамики и их математические модели, Наука, Москва (1977).
3. *Г.А. Барбашова*, ЭОМ № 1, 44 (2009).
4. *С.К. Годунов, А.В. Забродин, М.Я. Иванов и др.*, Численное решение многомерных задач газовой динамики, Наука, Москва (1976).
5. *К.А. Наугольных, Н.А. Рой*, Электрические разряды в воде, Наука, Москва (1971).

*Г.О. Барбашова, Л.Ю. Демиденко, В.Д. Половинка, Р.В. Тертілов*

### МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ГІДРОДИНАМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ ЗВАРЮВАННІ ВИСОКОШВИДКІСНИМ УДАРОМ

Досліджено можливість застосування математичної моделі, що описує гідродинаміку електровибухового патрону, розташованого в трубі безкінечної довжини, для вивчення процесу зварювання двох пластин високошвидкісним ударом (ВШУ). Доведено допустимість використання цієї моделі при аналізі початкового періоду процесу.

**Ключові слова:** математична модель, високошвидкісний удар, зварювання, гідродинамічне навантаження, швидкість переміщення пластины



*G.A. Barbashova, L.Yu. Demidenko, V.D. Polovinka, R.V. Tertilov*

## MATHEMATICAL MODELING OF HYDRODYNAMIC PROCESSES IN WELDING BY HIGH-SPEED IMPACT

The application possibility of mathematical model which describes the hydrodynamics of electroexplosive patron located in a tube of infinite length for research of a high-speed welding process of two plates is investigated. An application competence of this model for analysis of the initial period of a transient process is proved.

**Keywords:** mathematical model, high-speed impact, welding, hydrodynamic pressure, displacement speed of the plate

**Fig. 1.** The principal scheme of the research area: 1 – shape of the tube, 2 – the polyethylene floor, 3 – the metal plate, 4 – the fixed plate, 5 – the microconductor to be exploded

**Fig. 2.** Time dependence of the electrical power injected to the discharge channel

**Fig. 3.** Time dependence of the pressure on the metal plate: 1 – pressure in the discharge channel; 2, 3 and 4 – pressure at the points  $r = 0.5R$ ,  $0.75R$  and  $0.95R$ , correspondingly

**Fig. 4.** The dependence of the rate of plate motion on the displacement

**Fig. 5.** The speed measurement scheme of the displaced plate by the method of photo-registration: 1 – the HPD panel-1; 2 – the HPD camera-1; 3 – the starting device; 4 – the ignition module; 5 – the IFK-2000; 6 – electro-exploding patron; 7 – the investigation object

**Fig. 6.** SFR-gram of the movement process for the sample with the weight of  $m \approx 21.4$  g displaced in conditions simulating the process of MAT welding

**Fig. 7.** Time dependence of the displacement of the plate: 1 – experimental curve, 2 – calculated curve

PACS: 74.72.-h

Р.В. Вовк<sup>1</sup>, З.Ф. Назиров<sup>1</sup>, А.Г. Петренко<sup>2</sup>

ПОПЕРЕЧНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ПСЕВДОЩЕЛЬ  
В МОНОКРИСТАЛЛАХ  $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$   
С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ПРАЗЕОДИМА

<sup>1</sup>Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина  
пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077, Украина

<sup>2</sup>Донецкий национальный университет  
ул. Университетская, 24, г. Донецк, 83055, Украина

Статья поступила в редакцию 9 марта 2011 года

*Исследованы температурные зависимости электросопротивления вдоль оси с монокристаллов  $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  с различным содержанием празеодима  $0.0 \leq z \leq 0.5$ . Обнаружено, что в случае соединения  $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  при увеличении концентрации празеодима происходит усиление процессов локализации носителей, которое сопровождается переходом от псевдощелевого (ПЩ) режима к режиму прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка.*

**Ключевые слова:** ВТСП, псевдощель, некогерентный электротранспорт, монокристаллы  $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , прыжковая проводимость, локализация носителей

Изучение ПЩ-аномалии продолжает оставаться одним из наиболее актуальных направлений физики высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП). Но, несмотря на большой накопленный литературный материал, до сих пор неясными остаются как сама природа происхождения ПЩ, так и вопрос о ее роли в формировании сверхпроводящего состояния в ВТСП. Наиболее перспективными для изучения в этом аспекте являются соединения  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ , что обусловлено возможностью широкого варьирования их состава путем замены иттрия его изоэлектронными аналогами либо изменения степени кислородной нестехиометрии. До настоящего времени считалось [1], что в области электротранспортных свойств ПЩ проявляется в отклонении температурной зависимости электросопротивления вниз от линейной зависимости. Однако, как было установлено в недавней работе [2], ПЩ может оказывать существенное влияние на реализацию различных режимов некогерентного переноса заряда поперек базисной плоскости. Так, согласно [2] температурная зависимость поперечного электросопротивления  $\rho_c$  в случае соединения  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  должна подчиняться соотношению

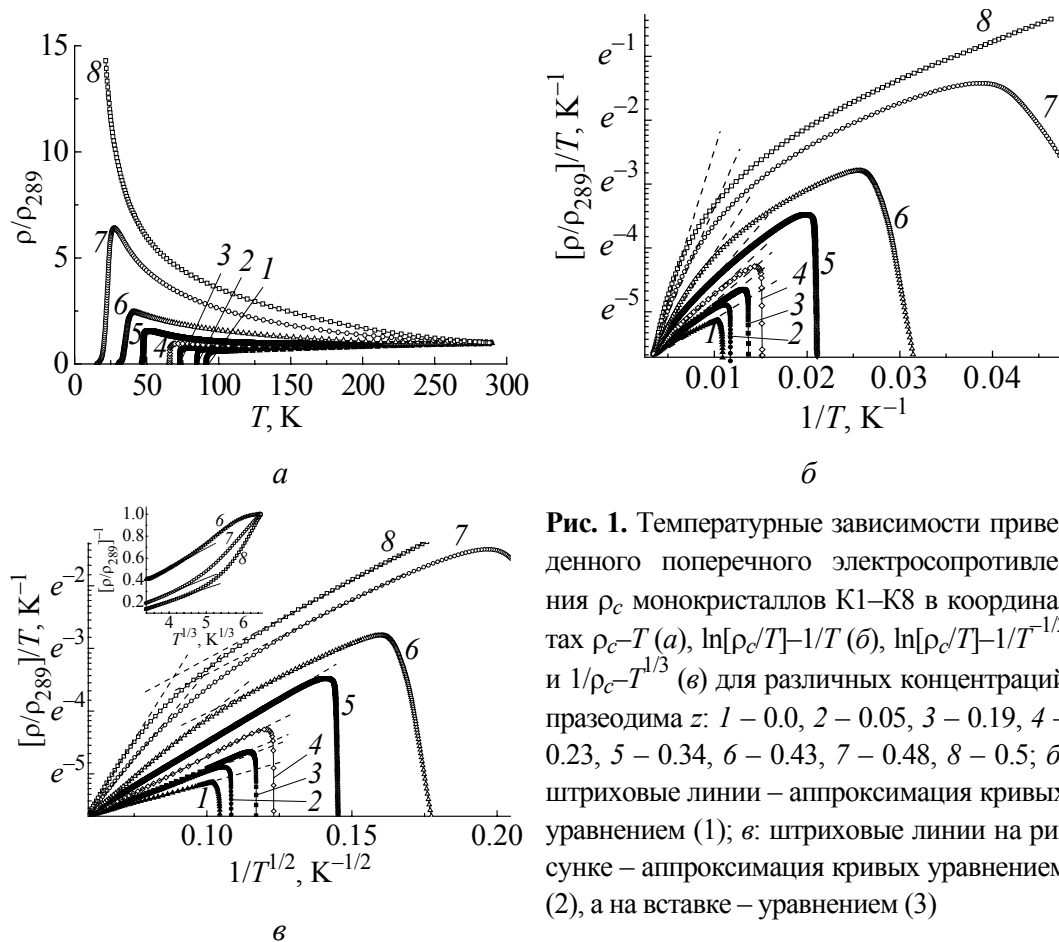
$$\rho_c(T) = \frac{\alpha T}{\Delta^*} \exp\left(\frac{\Delta^*}{T}\right), \quad (1)$$

где  $\alpha$  – коэффициент, зависящий от содержания кислорода,  $\Delta^*$  – некоторая величина, определяющая термоактивационный процесс через энергетическую щель – «псевдощель».

Как отмечалось выше, характерной особенностью соединения  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  является относительная простота замены иттрия другими редкоземельными элементами [3]. Особый интерес представляет частичная замена Y на Pr, которая, с одной стороны, приводит к подавлению сверхпроводимости [4] (в отличие от случаев замены Y на остальные редкоземельные элементы), а с другой – позволяет сохранять практически неизменными параметры решетки и кислородный индекс соединения [5]. В частности, исследование влияния примесей Pr на условия и режимы существования области ПШ-состояния таких соединений [5] играет важную роль не только для выяснения природы ВТСП, но и для определения эмпирических путей повышения их критических параметров. Следует отметить, что до настоящего времени данные о степени влияния допирования Pr на проводящие свойства соединения  $\text{YBaCuO}$  остаются в значительной степени противоречивыми. Очевидно, определенную роль здесь играет тот факт, что существенная часть экспериментального материала была получена на керамических, пленочных и текстурированных образцах различной технологической предистории, обладающих высоким содержанием межгранулярных связей. Ввиду вышесказанного в настоящей работе была поставлена цель исследования поперечной проводимости в монокристаллах  $\text{Y}_{1-z}\text{Pr}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с различной степенью допирования празеодимом.

Монокристаллы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  выращивали по раствор-расплавной технологии [4]. Для получения кристаллов  $\text{Y}_{1-z}\text{Pr}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с частичной заменой Y на Pr в начальную шихту добавляли  $\text{Pr}_5\text{O}_{11}$  в соответствующем процентном соотношении. Режимы выращивания и насыщения кислородом этих кристаллов были такими же, как и для нелегированных монокристаллов [4]. В качестве начальных компонентов для выращивания кристаллов использовали соединения  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{Pr}_5\text{O}_{11}$ . Характерные размеры кристаллов составляли  $2.5 \times 1.5 \times 0.4 \text{ mm}$  (наименьший размер соответствовал направлению вдоль оси c). Электросопротивление измеряли по восьмиконтактной методике, описанной в [3]. Температуру измеряли платиновым терморезистором.

На рис. 1,а показаны температурные зависимости  $\rho_c$  восьми образцов с различным содержанием празеодима. Видно, что по мере увеличения концентрации празеодима электросопротивление образцов возрастает, а критическая температура понижается, что согласуется с литературными данными [4,5]. При этом сами зависимости  $\rho_c(T)$  испытывают переход от квазиметаллического к полупроводниковому поведению с характерной большой отрицательной кривизной экспериментальных кривых.



**Рис. 1.** Температурные зависимости приведенного поперечного электросопротивления  $\rho_c$  монокристаллов К1–К8 в координатах  $\rho_c-T$  (а),  $\ln[\rho_c/T]-1/T$  (б),  $\ln[\rho_c/T]-1/T^{1/2}$  и  $1/\rho_c-T^{1/3}$  (в) для различных концентраций празеодима  $z$ : 1 – 0.0, 2 – 0.05, 3 – 0.19, 4 – 0.23, 5 – 0.34, 6 – 0.43, 7 – 0.48, 8 – 0.5; б: штриховые линии – аппроксимация кривых уравнением (1); в: штриховые линии на рисунке – аппроксимация кривых уравнением (2), а на вставке – уравнением (3)

На рис. 1,б показаны эти же зависимости в координатах  $\ln(\rho/T)-1/T$ , что соответствует их описанию посредством соотношения (1). Видно, что в области малых концентраций празеодима ( $z \leq 0.23$ ) и относительно высоких температур эти кривые достаточно хорошо спрямляются. В то же время по мере дальнейшего роста концентрации празеодима происходит значительное отклонение экспериментальных кривых от этой зависимости. Как видно из рис. 1,в, на котором показаны эти же кривые в координатах  $\ln(\rho/T)-1/T^{0.5}$ , зависимости  $\rho_c(T)$ , измеренные при относительно большой ( $z \geq 0.34$ ) концентрации празеодима, заметно лучше описываются посредством соотношения для прыжковой проводимости:

$$\rho_c(T) = T \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2}, \quad (2)$$

носящего название «закон 1/2» [3,6]. Здесь  $T_0$  – энергия активации.

Как следует из рисунка, для кривых с концентрацией  $z \geq 0.43$  при температурах вблизи 94–127 К наблюдается изменение угла наклона более чем в два раза, что, в свою очередь, свидетельствует об уменьшении энергии активации и отражает наличие фазовых переходов, наблюдавшихся ранее в работе [7] для монокристаллов  $\text{YBaCuO}$ . Согласно [7] переходы такого типа

оказывают влияние на кинетику переноса заряда и согласно классическим критериям Мотта [8] могут служить достоверным признаком реализации в системе перехода металл–диэлектрик «андерсоновского» типа.

Действительно, как показал проведенный анализ наших экспериментальных данных (вставка на рис. 1,б), в области температур, в которой наблюдается систематическое отклонение экспериментальных точек от линейной зависимости в координатах  $\ln[\rho_{ab}/T]-1/T$ , наши кривые достаточно хорошо описываются при помощи асимптотической зависимости – так называемого закона «1/3» [9]:

$$1/\rho \propto T^{1/3}. \quad (3)$$

Такое поведение зависимостей  $\rho(T)$  уже наблюдалось ранее экспериментально для аморфных сплавов Gd–Sn [10]. Согласно [9] зависимость вида (3) следует из скейлингового описания окрестности перехода металл–диэлектрик в случае реализации в системе так называемого «критического» режима, при котором проводимость носит в основном квантовый характер. В данной работе мы не проводим подробное рассмотрение этого вопроса, оставляя более детальный анализ для отдельного сообщения.

Таким образом, анализ полученных экспериментальных данных показывает, что в случае соединения  $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  по мере увеличения концентрации празеодима происходит усиление процессов локализации носителей, которое сопровождается переходом от ПЩ-режима к режиму прыжковой проводимости. Подобная зависимость свидетельствует о том, что механизм транспорта носителей поперек слоев осуществляется с помощью термоактивационных прыжков с переменной длиной. Показатель 1/2 свидетельствует о том, что прыжковая проводимость одномерна и/или что кулоновское взаимодействие играет в поперечном транспорте существенную роль. Недавно подобную зависимость обнаружили также в некоторых слоистых органических сверхпроводниках в перпендикулярном магнитном поле [11], что может дать ключ к разгадке некогерентного транспорта поперек слоев. Это явление еще раз подчеркивает отличие ВТСП-купратов от фермижидкостных металлов, поскольку температурная зависимость сопротивления вдоль и поперек слоев не одинакова и отличается от характерной для обычных металлов.

1. А.А. Завгородний, А.В. Самойлов, Р.В. Вовк, М.А. Оболенский, З.Ф. Назиров, А.Г. Петренко, V.M. Pinto Simoes, ФТВД **20**, № 4, 80 (2010).
2. H.G. Luo, H.P. Su, and T. Xiang, Phys. Rev. **B77**, 014529 (2008).
3. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.V. Bondarenko, I.L. Goulatis, A.V. Samoilov, A.I. Chronos, V.M. Pinto Simoes, J. Alloys Comp. **464**, 58 (2008).
4. R.V. Vovk, M.A. Obolenskiy, A.A. Zavgorodniy, D.A. Lotnyk, K.A. Kotvitskaya, Physica **B404**, 3516 (2009).
5. H.B. Radousky, J. Mater. Res. **7**, 1917 (1992).

6. М.З. Мейлихов, ЖЭТФ **115**, 1484 (1999).
7. М.А. Оболенский, А.В. Бондаренко, М.О. Зубарева, ФНТ **15**, 1152 (1989).
8. N.F. Mott, Metal-insulator transition, Word Scientific, London (1974).
9. В.Ф. Гантмахер, В.Н. Зверев, В.М. Теплинский, О.И. Баркалов, ЖЭТФ **103**, 1460 (1993).
10. Y. Imry, J. Appl. Phys. **52**, 1817 (1981).
11. V.M. Gvozdkov, Phys. Rev. **B76**, 235125 (2007).

*Р.В. Вовк, З.Ф. Назиров, А.Г. Петренко*

## ПОПЕРЕЧНА ПРОВІДНІСТЬ І ПСЕВДОЩІЛИНА У МОНОКРИСТАЛАХ $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ З РІЗНИМ ВМІСТОМ ПРАЗЕОДИМУ

Досліджено температурні залежності електроопору вздовж осі  $c$  монокристалів  $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  з різним вмістом празеодиму  $0.0 \leq z \leq 0.5$ . Виявлено, що у разі сполуки  $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  при збільшенні концентрації празеодиму відбувається посилення процесів локалізації носіїв, яке супроводжується переходом від псевдощільного (ПЩ) режиму до режиму стрибкової провідності зі змінною довжиною стрибка.

**Ключові слова:** ВТНП, псевдощільина, некогерентний електротранспорт, монокристали  $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , стрибкова провідність, локалізація носіїв

*R.V. Vovk, Z.F. Nazirov, A.G. Petrenko*

## TRANSVERSAL CONDUCTIVITY AND PSEUDOGAP IN THE $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ SINGLE CRYSTALS WITH DIFFERENT PRASEODYMIUM CONTENT

In the present work, the temperature dependence of the resistivity along the  $c$ -axis is investigated in the  $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  single crystals with different praseodymium content  $0.0 \leq z \leq 0.5$ . It is determined, that in case of the  $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  compounds with the increase of the praseodymium contents, there is a reinforcement of the processes of the carrier localization. This is accompanied in turn by the transition from a pseudogap regime to the variable-range-hopping regime.

**Keywords:** HTSC, pseudogap, incoherent electrotransport,  $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  single crystals, hopping conductivity, localization of carriers

**Fig. 1.** Temperature dependences of reduced transversal resistivity of K1–K8 single crystals in co-ordinates of  $\rho_c T$  (a),  $\ln[\rho_c/T] - 1/T$  (b),  $\ln[\rho_c/T] - 1/T^{1/2}$  and  $1/\rho_c T^{1/3}$  (c) at varied praseodim concentrations  $z$ : 1 – 0.0, 2 – 0.05, 3 – 0.19, 4 – 0.23, 5 – 0.34, 6 – 0.43, 7 – 0.48, 8 – 0.5; b: dotted lines present the approximation of the curves with equation (1); c: dotted lines in the figure are approximations of the curves with equation (2) and with equation (3) in the insertion

PACS: 63.20.Kr, 64.70.-p, 64.90.+b, 71.70.-d, 71.70.Ch, 71.90.+q, 75.60.-d

А.В. Христов, В.В. Шелест

## СПИНОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВЫСОКИЙ СПИН–НИЗКИЙ СПИН В ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ – ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОСОБОГО ТИПА

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

Статья поступила в редакцию 12 ноября 2010 года

*На основе анализа экспериментальных данных и теоретических концепций, применяемых для описания спиновых переходов (СП) высокий спин (ВС)–низкий спин (НС), генерируемых температурой, давлением или облучением образца светом в супрамолекулярных координационных соединениях, содержащих спинактивные ионы переходных металлов группы железа, делается предположение об описании данного спинового перехода не с позиций общепринятых фазовых превращений (ФП), а с точки зрения закритических превращений (ЗП), которые имеют свои специфические особенности.*

**Ключевые слова:** спиновый переход, высокий спин, низкий спин, супрамолекулярные соединения, спин-кроссоверный комплекс

### Введение

В последнее время пристальное внимание исследователей все больше обращено на изучение нестандартных свойств супрамолекулярных соединений, содержащих спинактивные координированные ионы переходных металлов группы железа [1–4]. Данные системы индуцируют как термический, так и происходящий под влиянием давления или в результате светового облучения образца (LIESST-эффект – Light Induced Excited Spin State Trapping) спиновый переход высокий спин–низкий спин, часто сопровождающийся гистерезисом. Значительный интерес к данным системам продиктован научной и прикладной заинтересованностью. Мотивация исследователей состоит прежде всего в предполагаемой возможности создания быстродействующих счетных систем на основе безынерционного способа переключения двух-спиновых состояний и, возможно, квантовых компьютеров. Развитие нанотехнологий способствует изучению данного явления с целью применения определенных свойств этих систем и в дисплейной технике. Несомненно, присутствует и академический интерес, поскольку данный СП, часто трак-

туемый как спиновый кроссовер (СК), как никакой другой обусловлен кооперативной связью микро- и макроскопии. В силу ряда особенностей данный СП, по-видимому, позволяет отнести себя к ФП особого типа – так называемым закритическим превращениям [5,6].

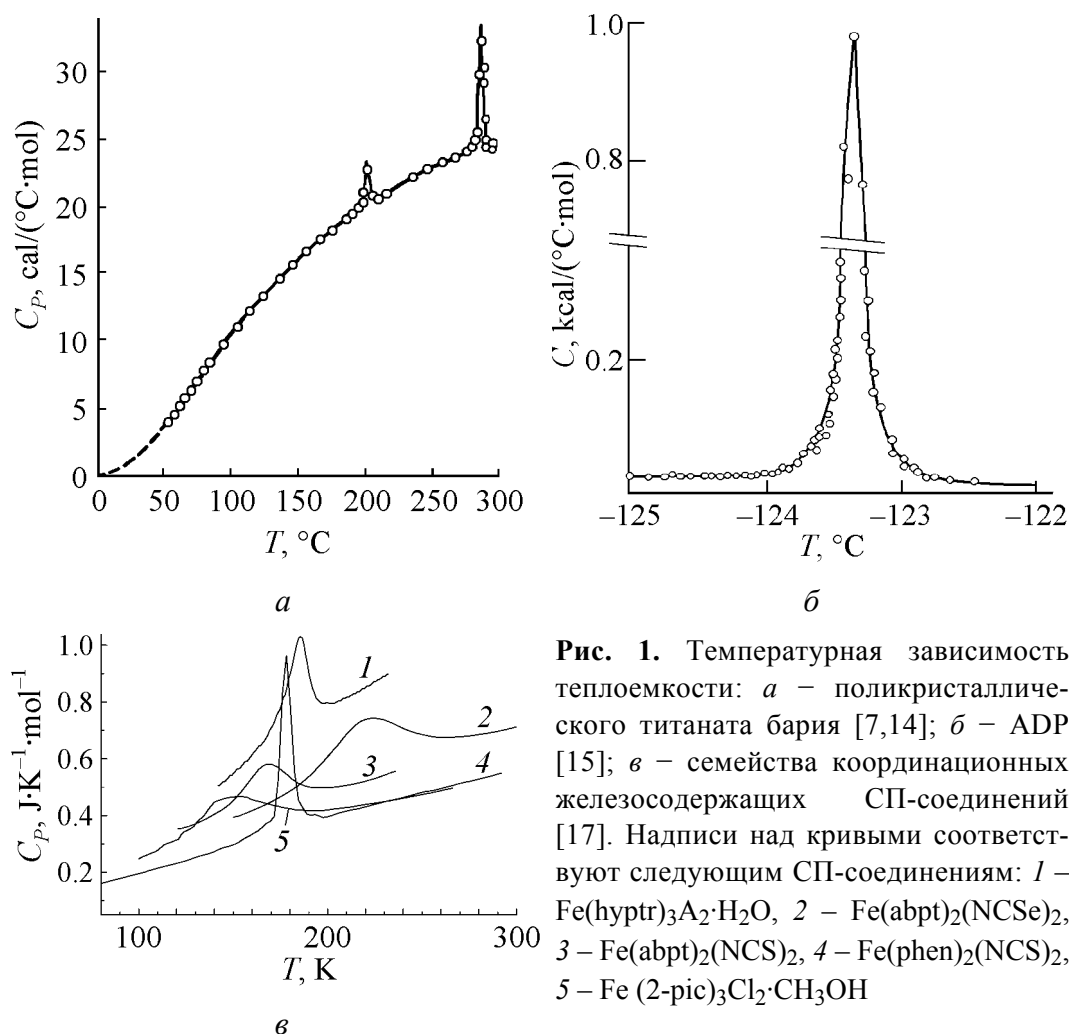
В традиционной концепции, характеризуя ФП I, II рода, обычно в идеализированной схеме невзаимодействующих фаз говорят соответственно о скачкообразном или непрерывном изменении первых производных по  $P$  и  $T$  энергии Гиббса (удельного объема и энтропии) системы в точке перехода, а также вторых производных, определяющих соответственно в случае ФП II, I рода скачкообразное или непрерывное изменение таких величин, как теплоемкость, коэффициент теплового расширения, сжимаемость.

Известно, что классическая систематизация ФП, включающая ФП I, II рода, критические переходы, основанные на соответствующей непрерывной/разрывной зависимости от переменных  $T$ ,  $P$  в точке перехода таких термодинамических функций, как энергия Гиббса, энтальпия, энтропия, предопределяющих термическое поведение теплоемкости системы [5–9], в некоторых случаях носит условный характер [7–9]. Нередко среди ФП наблюдаются фазовые превращения смешанного типа [7,8], называемые иногда размазанными [9]. Известно, что фазовые переходы типа «смещение», свойственные, например, перовскитам (в частности, титанату бария  $\text{BaTiO}_3$ ), относят к ФП I рода, близкому ко второму [7–10]. В [7–9] данный ФП относят к смешанному типу, хотя и близкому ко второму. В то же время известны факты причисления данного ФП к ФП II рода [11–13]. Более того, в [13] на с. 501–502 ФП в  $\text{BaTiO}_3$  вначале трактуется как ФП II рода, но уже на с. 506 в сноске приводится уточняющая формулировка, расставляющая все точки над «и»: «Во избежание недоразумений отметим, что в конкретном случае  $\text{BaTiO}_3$  смещение атомов испытывает в точке перехода хоть малый, но конечный скачок, так что переход относится все же к I роду».

С точки зрения методологии структурных фазовых превращений (СФП) [18] вполне логично анализ ФП проводить, основываясь на величине смещения атомов. Согласно методологии СФП среди ФП типа «смещение» выделяют дисторсионные ФП, характеризующиеся относительно малыми смещениями атомов и определяемые обычно как ФП II рода, и реконструктивные, которые относят к ФП I рода, характеризующиеся относительно большими отклонениями атомов [18]. С позиции СФП наблюдаемые в титанате бария и сходных с ним соединениях ФП часто относят к ФП II рода [18].

По-видимому, путаница в классификации ФП титаната бария обусловлена аномалиями диэлектрической проницаемости, поскольку термическая зависимость последней обнаруживает четкие  $\lambda$ -пики [14], но не своеобразной непрерывной термической зависимостью теплоемкости  $C_P$ , склонной согласно [7] также к  $\lambda$ -образной форме, характерной для соответствующего ФП. В действительности зависимость  $C_P(T)$  непрерывна на всем термическом интервале, включая точку максимума, и, как можно судить из рис. 1,а,





**Рис. 1.** Температурная зависимость теплоемкости: *a* – поликристаллического титаната бария [7,14]; *б* – ADP [15]; *в* – семейства координационных железосодержащих СП-соединений [17]. Надписи над кривыми соответствуют следующим СП-соединениям: 1 –  $\text{Fe}(\text{hyptr})_3\text{A}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ , 2 –  $\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCSe})_2$ , 3 –  $\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCS})_2$ , 4 –  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ , 5 –  $\text{Fe}(\text{2-pic})_3\text{Cl}_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}$

не соответствует вышеуказанной форме. Теплоты (скачки энтальпии или энтропии) последовательных переходов при повышении температуры из одной модификации в другую, начиная с тетрагональной и вплоть до кубической, как показывают оценки, конечны, но очень малы [7,14]. Малость изменения энтропии перехода и позволяет в конечном итоге причислять некоторые, не бесспорные ФП к ФП I рода [14]. Такие случаи, когда наблюдаемые скачки энтропии очень малы, а теплоемкость конечна, непрерывна и не имеет явной  $\lambda$ -образности, напоминая форму теплоемкости титаната бария, в действительности очень распространены. Наглядным примером может служить ФП в ADP (дигидрофосфат аммония, который претерпевает антисегнетоэлектрическое превращение порядок–беспорядок) [15] (рис. 1,б).

Известно, что наблюдаемый в высокомолекулярных металлсодержащих системах термический СП обычно относят к ФП I рода в случае резкого изменения зависимости плотности ВС-состояний  $\rho_H(T)$  и наблюдаемого при этом гистерезиса, являющегося визитной карточкой прежде всего этого ФП. При отсутствии последнего его относят к ФП II рода [1–4]. В пользу первого варианта говорит, казалось бы, существенная зависимость исследуемого СП

от термического изменения удельного объема среды [1–4]. Известно, что изменение длин связей металл–лиганд в СП-системах со спинобразующими ионами Fe(II) при термическом СП и в случае LIESST-эффекта достигает в среднем порядка  $0.2 \text{ \AA}$  [2–4]. Это свидетельствует о больших деформационных изменениях среды статического характера и предполагает не менее значительное динамическое изменение системы (упругие свойства решетки, локальные колебания координационных комплексов и связи промежуточной зоны).

Обычно СП связывают с упругими свойствами среды. В то же время статико-динамическое изменение длин связей металл–лиганд предполагает значительное изменение силы кристаллического лигандного поля, действующего на спинактивные ионы металла. Очевидно, наряду со степенями свободы системы, связанными с изменением величины ее объема (удлинение–сжатие структурных связей системы), должно наблюдаться и изменение формы по крайней мере локального объема комплекса, обусловленное изменением угловых переменных, что, по нашему мнению, не менее важно. Накопленный экспериментальный и теоретический материал [1–4,16,17] позволяет на основе специфики данного ФП тестировать СП для целого ряда координационных соединений с позиции так называемых закритических (или посткритических) превращений [5,6,16,17].

### Особенности термодинамики закритических превращений

По определению закритические превращения – это фазовые переходы, при которых качественное изменение параметров системы в результате воздействия на нее термодинамических сил ( $T$ ,  $P$ , ...) аналогично изменению тех же величин для системы жидкость–газ, лежащих выше области критического перехода [5,6]. ЗП по своей природе распространены в такой же степени, как и обычные ФП [5,6], хотя и имеют существенные отличия и с позиции термодинамики устойчивости, и с точки зрения температурного поведения основных термодинамических функций [5,6,16,17]. А именно ЗП отличаются от общепринятых ФП температурной зависимостью энергии Гиббса  $G$ , энтальпии  $H$ , энтропии  $S$  системы и такой важной в информативном плане определяемой через них калориметрической величины, как теплоемкость  $C_P$  [5,6,17]. Последняя отражает вклады в тепловое движение всех степеней свободы системы и поэтому наряду с поведением функций  $G$ ,  $H$ ,  $S$  системы позволяет в принципе ответить на вопрос о принадлежности данного фазового превращения к определенному типу.

Выделим основные черты ЗП. Подчеркнем, что в чистом виде это непрерывные, флуктуационные ФП, обусловленные (в отличие от ФП I, II рода, критических превращений) одновременной непрерывностью как первых, так и вторых производных энергии Гиббса. В соответствии с непрерывностью данных производных ЗП являются непрерывными в полном смысле ФП. Тогда как для ФП I рода характерны скачки первых производных (объем, энтропия) и непрерывность вторых (теплоемкость,

сжимаемость, коэффициент теплового расширения), а для ФП II рода, наоборот, характерна непрерывность первых производных и наличие разрывов у вторых. Подобное поведение производных от энергии Гиббса и предопределяет при ФП I рода наличие скрытой теплоты перехода – связь скачков объема, энтропии посредством уравнения Клапейрона–Клаузиуса, возможность существования метастабильных состояний, развитых поверхностей сосуществующих фаз, различие в температурах фазового перехода и достижения системой состояния полной неустойчивости, что и приводит к существованию гистерезиса. Тогда как для ФП II рода скачки объема и энтропии отсутствуют, а разрывы, обусловленные изменением вторых производных, связаны уравнениями Эренфеста. К тому же для ФП II рода температура абсолютной неустойчивости системы совпадает с температурой перехода, что и предопределяет отсутствие скрытой теплоты перехода, как и отсутствие метастабильных состояний. Часто наблюдается изменение симметрии фаз при ФП II рода. Критические превращения являются предельным случаем ФП II рода, когда вторые производные по энергии Гиббса превращаются в бесконечность [17]. Как и ФП II рода, ЗП можно считать непрерывными ФП в смысле непрерывности изменения состояния тела, тогда как в этом отношении ФП I рода – это разрывные фазовые превращения.

В действительности для целого ряда случаев деление ФП на два рода несколько условно, поскольку бывают ФП I рода с малыми скачками плотности и других физических величин и малой теплотой перехода при сильно развитых флуктуациях [18]. В общепринятом смысле ФП – это коллективное явление, происходящее при строго определенных значениях  $T$ ,  $P$  и других величин в системе, тогда как ЗП – это ФП, происходящие на конечном интервале изменения термодинамических сил ( $\Delta T$ ,  $\Delta P$ ) [5,6]. Подчеркнем, что не всякое изменение фазового состояния вещества связано с общеизвестной трактовкой ФП (например, переход вещества из газовой фазы в плазменную происходит постепенно и т.д.) [18].

Наиболее типичные ФП I рода: переходы между твердым, жидким и газообразным состояниями вещества (плавление, кипение, конденсация); аллотропные превращения; некоторые ФП в сплавах типа  $A_3B$  (например, переход в сплаве  $Cu_3Au$ ) и др. [7,8,18]. Общепринятыми явными примерами ФП II рода являются: переход металла в сверхпроводящее состояние в отсутствие магнитного поля, некоторые переходы между различными кристаллическими модификациями, связанные с упорядочением атомов в сплавах типа  $AB$  (например, переход в сплаве  $CuZn$ , превращение из парамагнетика в ферромагнетик, переходы в сегнетоэлектриках типа порядок–беспорядок и частично типа «смещение»), и др. [7–9,18]. Особенности ФП в сегнетоэлектриках являются очень малый скачок энтропии при переходе и потеря абсолютной устойчивости. В связи с этим принято считать переходы в сегнетоэлектриках ФП I рода близкими к ФП II рода [7–10,13]. Это важное об-

стоятельство указывает на тот факт, что в реальности встречаются ФП, по характеру промежуточные между основными типами ФП. Наиболее типичные графики термической зависимости  $C_P$ , позволяющие наглядно представить особенности фазовых превращений I, II рода, ФП смешанного типа, критических, закритических переходов, их специфические черты и отличия, широко представлены в литературе [5–14, 18–25].

Рассмотрение поведения термодинамических и механических функций системы в закритической области удобно проводить на основе понятий термодинамики устойчивости [5,6]. Согласно последней необходимым условием устойчивости однородной системы является положительность второй вариации энергии Гиббса  $\delta^2 G > 0$ , что влечет положительность детерминанта устойчивости  $D_{st}$ :

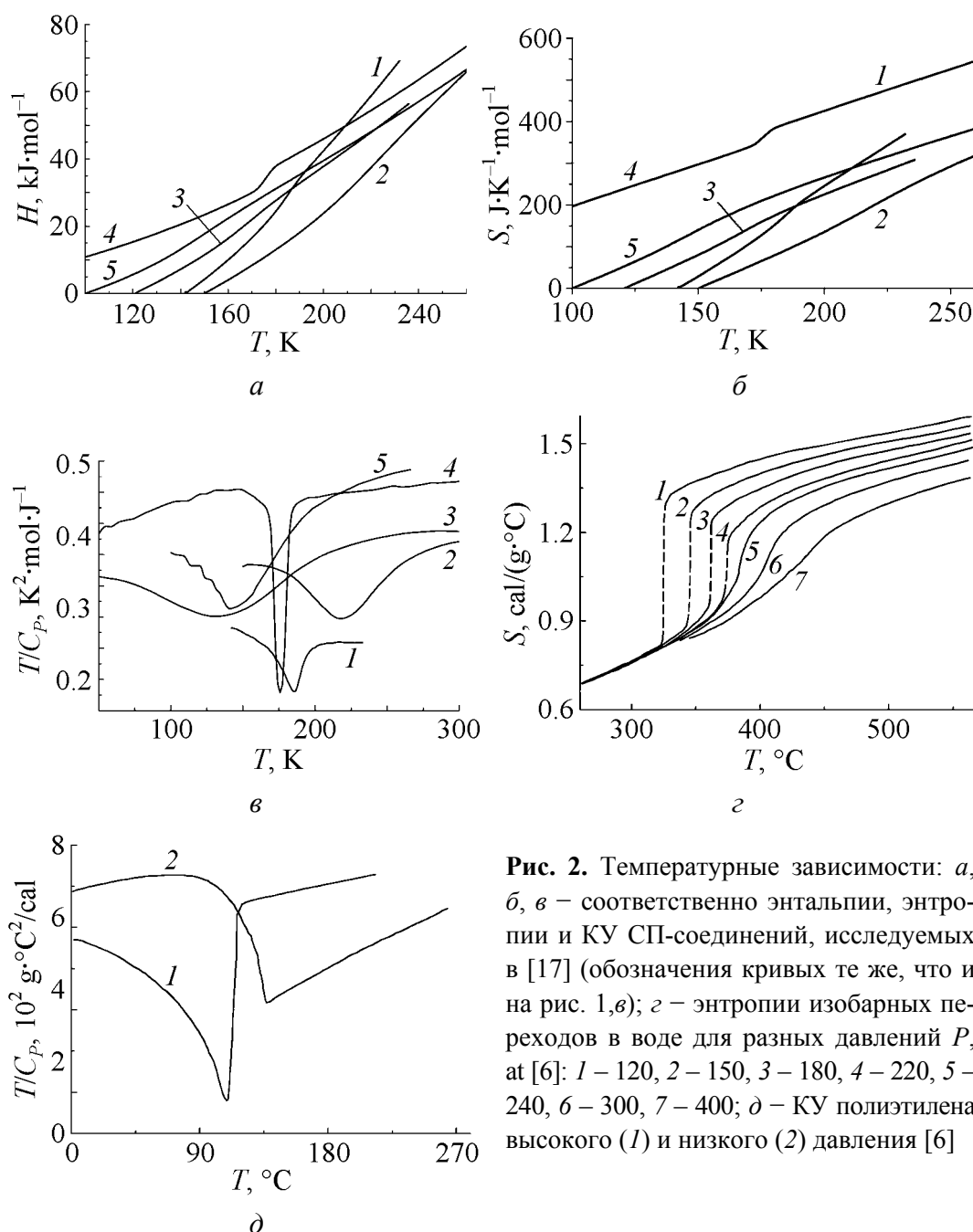
$$D_{st} = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, V)} > 0 \text{ и } \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0, \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S > 0. \quad (1)$$

В силу положительности  $D_{st}$  его величина изменяется в интервале  $0 \leq D_{st} < \infty$ . Положительными величинами являются и коэффициенты устойчивости (КУ), через которые выражается детерминант устойчивости. С одной стороны, они представлены как адиабатические коэффициенты устойчивости (АКУ):  $(\partial X_i / \partial x_i)_{x_j}$ , а с другой – как изодинамические коэффициенты устойчивости (ИКУ):  $(\partial X_i / \partial x_i)_{X_j}$ , где  $X_i = T, -P, \dots$ ;  $x_i = S, V, \dots$ . Очевидно, на основе свойств якобианов АКУ можно преобразовать в ИКУ (и наоборот), что позволяет представить  $D_{st}$  в удобной для анализа диагональной форме

$$D_{st} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \quad (2)$$

являющейся произведением АКУ и ИКУ.

В соответствии с методологией термодинамики устойчивости [5,6] ЗП характеризуются непрерывностью как коэффициентов устойчивости, так и определяемого через них детерминанта устойчивости. Согласно принципам термодинамики устойчивости к ЗП-системам следует отнести, по крайней мере частично, ФП в магнетиках и сегнетоэлектриках [5,6]. Температурная зависимость как  $D_{st}$ , так и КУ ЗП-систем, в частности, реализующих СП, в отличие от в основном прерывных аналогичных зависимостей для ФП I, II рода, характеризуются прежде всего непрерывностью и их положительностью [5,6]. Для критических явлений КУ = 0. К тому же графики КУ и  $D_{st}$  при ЗП проходят через отчетливые экстремумы – минимумы, которые в значительной мере отстоят от оси абсцисс [6] (рис. 2, д). Экстремумы данных функций относятся к той области «закритического пространства» изменяющихся параметров вещества, где наблюдается максимальная для этой области относительная неустойчивость системы в отношении возмущений и минимальное время жизни флуктуирующих состояний.



**Рис. 2.** Температурные зависимости: *а*, *б*, *в* – соответственно энтальпии, энтропии и КУ СП-соединений, исследуемых в [17] (обозначения кривых те же, что и на рис. 1, *в*); *г* – энтропии изобарных переходов в воде для разных давлений  $P$ , ат [6]: 1 – 120, 2 – 150, 3 – 180, 4 – 220, 5 – 240, 6 – 300, 7 – 400; *д* – КУ полиэтилена высокого (1) и низкого (2) давления [6]

### Термодинамическое поведение СП в супрамолекулярных металлсодержащих соединениях

По предположению, ЗП в спин-кроссоверных системах как физическое явление есть аналог других ФП, наблюдаемых во многих случаях. Как уже отмечалось выше, ЗП характеризуется динамическим поведением конкурирующих флуктуационных зародышевых фаз [5,6]. Последние в реальности нельзя отождествить с истинными фазами. В [6] их условно сопоставляют с мезофазами (промежуточными состояниями, характерными для жидких кристаллов). Подчеркнем, что в исследуемых СП-системах реализация ис-

тинной фазы достижима только на границе температурного интервала (при  $T \ll T_c$  – это НС-фракция, при  $T \gg T_c$  – ВС-фракция, где  $T_c$  – температура перехода, соответствующая максимуму теплоемкости).

На рис. 1,в даны термические зависимости  $C_p$  ряда супрамолекулярных соединений:  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  (с малым гистерезисом) [26,27];  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  [4];  $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCX})_2]$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) [28];  $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3]\text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $A = 4\text{-chlorobenzenesulfonate}$ ) (1D-полимер с гистерезисом) [29]. На рис. 2,а,б приведены восстановленные из кривых рис. 1,в термические зависимости энтальпии, энтропии исследуемых соединений. Специфическая температурная зависимость кривых рис. 1,в и 2,а,б отражает особенности молекулярных микро- и макроскопических кооперативных связей электронной и фононной подсистем в данных СП-соединениях в окрестности спин-кроссоверного перехода  $T_c$ , а также имеет существенные отличия от подобных зависимостей для ФП I, II рода и критических явлений.

Отличительной особенностью исследуемых СП-систем является то обстоятельство, что зависимости термодинамических функций  $G, H, S$  показывают явную непрерывную гладкую зависимость энергии Гиббса и непрерывную S-образную плавную зависимость энтальпии и энтропии системы в окрестности точки перехода  $T_c$ . Исходя из температурной зависимости энтальпии и энтропии (рис. 2,а,б) и связи  $G = H - TS$ , можно сделать вывод, что на всем температурном интервале  $G < 0$ , что говорит о превалировании энтропии над энтальпией в СП-системах. По-видимому, это характерно для многих супрамолекулярных металлоорганических СП-соединений. Отметим, что температурная зависимость  $C_p$  тяготеет к гауссообразной форме с явной непрерывностью и гладкостью экстремума теплоемкости (см. рис. 1,в). Данная зависимость теплоемкости обладает характерными точками перегиба по обе стороны от  $T_c$ . Подобный характер температурной зависимости теплоемкости и термодинамических функций отличает ЗП от обычных ФП и близок к нетипичным (рис. 1,а,б).

На рис. 2,в также представлены изодинамические коэффициенты устойчивости исследуемых систем и для сравнения – аналогичные величины для полиэтилена (рис. 2,д). Там же приведен график изменения энтропии при докритическом, критическом и закритическом переходах в воде [6] (рис. 2,е), позволяющий качественно сравнить данную зависимость с соответствующей величиной исследуемых соединений (рис. 2,б) и сделать определенные выводы относительно ФП, наблюдаемых в соответствующих СК-системах.

### Некоторые аспекты особенностей высокомолекулярных СП-соединений

Конспективно отметим некоторые наиболее характерные черты семейства металлосодержащих комплексных соединений, позволяющих рассматривать реализуемые в них СП как ФП специфического типа.

Эксклюзивной карточкой исследуемых супрамолекулярных СП-систем является их способность генерировать ВС-состояние в результате облучения образца светом при низких температурах (LIESST-эффект). Наиболее активно он изучался для так называемых Fe(II)-центров [4,30–34].

LIESST-эффект поставляет важную информацию о кинетике электронных состояний и о силах взаимодействия в системе, которые и определяют время релаксации метастабильных состояний.

В [31] был предложен концептуально основной гипотетический канал, объясняющий работу LIESST-эффекта, наблюдаемого в октаэдрически координированных Fe(II) спин-кроссоверных соединениях, включающий в контексте спектроскопического анализа схему пошагового изменения спинового состояния (реакции)  $LS(^1A_1) \rightarrow HS(^5T_2)$ . Схема включает последовательную трансформацию спиновых состояний  $^1A_1 \rightarrow ^1T_1/^1T_2 \rightarrow ^3T_1/^3T_2 \rightarrow ^5T_2$  [31,34]. В действительности промежуточное спиновое состояние в псевдооктаэдрических комплексах с большой долей вероятности может при определенных условиях стать даже основным [35]. В частности, в редкоземельных кобальтатах  $RbCoO_2O_{5.5}$  экспериментами по мюонной релаксации было обнаружено промежуточное спиновое состояние ионов Co(III), наблюдаемое в сильнодеформированном октаэдрическом комплексе [36].

Хорошо известно, что применение магнитного поля и внешнего давления к СП-соединениям приводит в первом случае к стабилизации ВС-состояния (термический спиновый кроссовер смещается к низким температурам), а во втором – наоборот, к стабилизации HS-состояния (критическая температура СП смещается в сторону высоких температур) [37–40]. Поведение системы на ветвях гистерезиса и само изменение гистерезиса системы в результате воздействия на нее гидростатического давления и такого возмущающего фактора, как импульсное магнитное поле, отличается собственным своеобразием. В случае импульсных магнитного и деформационного полей имеются специфические особенности. Так, например, при воздействии на систему  $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$  импульсного магнитного поля на восходящей/нисходящей ветвях петли гистерезиса система демонстрирует неустойчивые (необратимые)/устойчивые (обратимые) состояния [40]. В противоположность этому при воздействии на систему квазиимпульсного давления наблюдается другая картина: на восходящей ветви система устойчива (состояния реверсные), тогда как на нисходящей она ведет себя неустойчиво (реверс отсутствует) – не возвращается в исходное состояние [40].

Известно, что если в отсутствие внешнего гидростатического давления термическая петля гистерезиса у исследуемых систем вполне симметрична, то с ростом давления петля может деформироваться, уменьшаясь несимметричным образом до полного исчезновения при определенном давлении [41].

В работе [42] методами ИК- и рамановской спектроскопии, а также ядерного неупругого рассеяния (ЯНР) были измерены колебательные моды HS и ВС изомеров спин-кроссоверного молекулярного комплекса  $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ .

Было показано, что независимо от спинового состояния оптимальная геометрия молекулярного комплекса соответствует симметрии  $C_2$ .

Особо сильное взаимодействие наблюдается между лигандами и Fe–NCS изгибными (деформационными) модами. Наблюдается значительное взаимодействие между низкочастотными модами (например, между либрационными и модами псевдооктаэдра  $FeN_6$ ).

В работе обращается внимание на то, что моды изгиба Fe– $N_6$  более локализованы и более вовлечены во внешнее движение лигандов, чем продольные моды Fe– $N_6$ . Очевидно, при термическом СП вида BC  $\rightarrow$  HC характерна тенденция к высоким волновым числам (рост собственных частот). Для разных случаев изменение частот может достигать  $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ .

В ЯНР-спектрах для HC-фазы наблюдался доминантный пик в окрестности частоты  $350 \text{ cm}^{-1}$ , а для BC-фазы – широкий двойной пик на частотах  $200\text{--}240 \text{ cm}^{-1}$ .

Считается, что расширение пиков – это эффект связи с межмолекулярными низкочастотными колебаниями (с акустическими и оптическими фононами  $< 100 \text{ cm}^{-1}$ ). Данное относительное соответствие подтверждает тот факт, что основная часть изменения общей энтропии системы при термическом СП связана с молекулярными колебаниями.

Очень необычные свойства демонстрируют биметаллические полимерные соединения. К ним относится, например, такое широко изучаемое соединение, как  $[Fe(pmd)(H_2O)\{Au(CN)_2\}_2] \cdot H_2O$  (pmd = pyrimidine) [32,33]. Нестандартность этого координационного полимера заключена в его структуре. Он включает в свою геометрию два кристаллографических блока  $\{Fe(1)N_6\}$  и  $\{Fe(2)N_4O_2\}$ . Первый из них несколько растянут, а второй сжат, что и предопределяет магнитные свойства и СП данной структуры. В силу указанной структурной особенности только Fe(1) испытывает СК. Измерения магнитной восприимчивости показывают наличие крутого СК с гистерезисом. В [34] на основе рамановской спектроскопии, выводы которой нашли свое подтверждение в DFT-вычислениях, продемонстрировано, что с понижением температуры данное комплексное соединение последовательно демонстрирует BC, флуктуационные (HC), HC и фотоиндуцированные (PIHS) спиновые состояния. При низких  $T$  PIHS-фаза появляется вследствие LIESST-эффекта. Дополнительные линии, которые не наблюдаются ни в BC-, ни в HC-фазах, указывают на трансформацию правил отбора, разрешающих переходы в PIHS-фазе, которые должны иметь по сути комплексный характер. Спектр, соответствующий PIHS-фазе свидетельствует, что там происходит понижение симметрии. Показано, что в рамановском спектре существенно проявляют себя электрон-фононные взаимодействия. В низкочастотной области спектра при  $80 < T < 160 \text{ K}$  был обнаружен нестандартный эффект гашения (wiping out effect). Это поведение системы, определяемое авторами как флуктуационная фаза, связывается ими с конкурентным поведением термических и излучательных процессов с участием фононов, что обуслов-



лено малой величиной кристаллического поля или результатом близости НС- и ВС-энергетических поверхностей. Предполагается, что переключение НС  $\rightarrow$  ВС может быть индуцировано каким-либо типом статико-динамической решеточной деформации и световым облучением [34]. Свой определенный вклад в СП вносит статико-динамическая деформация низкой симметрии комплексов, сильно отклоняющаяся от октаэдрической, сильные spin-state-phonon взаимодействия с участием промежуточного спинового состояния, включая, возможно, и неадиабатические вклады.

### Выводы

При описании явления термобарического СП в исследуемых супрамолекулярных соединениях, по нашему мнению, необходимо обратить внимание на следующее обстоятельство. Статико-динамический характер изменения структурных связей системы при термическом воздействии в результате влияния гидростатического давления или в результате LIESST-эффекта более чем значителен. Это показывают рентгеноструктурный анализ, спектры и электронно-колебательные спектры поглощения. Электронное строение *d*-оболочки спинактивных ионов металла в данных соединениях предполагает непосредственную связь ВС-состояний с деформационными свойствами расширяющейся среды. На фоне многоуровневой кооперативной связи, наблюдаемой в данных соединениях, реализация СП, очевидно, непосредственно связана с ангармонизмом.

По-видимому, при термическом СП влияние кооперативности на микро- и макроуровнях значительно, тогда как при LIESST-эффекте генерация ВС-состояний происходит более локальным способом.

Особенность СП-соединений изменять длину связи металл–лиганд в результате термического СП, LIESST-эффекта, воздействия внешнего давления указывает на склонность этих систем к значительной статико-динамической деформации ядерной подсистемы соединения и участия фононов, а возможно, и промежуточного спинового состояния в процессах формирования и релаксации СП.

Можно предположить, что наряду с ангармонизмом в реализации СП на определенных стадиях не последнюю роль играют релятивизм в форме спин-орбитальной связи, неадиабатичность, промежуточное спиновое состояние, безызлучательные переходы, поляризационные свойства среды.

Сопоставление термодинамических свойств обычных и спиновых ФП в исследуемых системах, а также анализ их особенностей и теоретических модельных построений позволяют, по нашему мнению, говорить о данных фазовых превращениях, как о сугубо специфических и, возможно, критических переходах. Присоединяясь к мнению авторов [5,6] о том, что СП более распространены, чем полагалось ранее, отметим, что исследуемые СП по своему типу и характеру занимают свою особую нишу среди фазовых превращений.

1. O. Kahn, Molecular magnetism, VCH Publishers, Inc., New York (1993).
2. P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, Angew. Chem. **33**, 2024 (1994).
3. P. Gülich, Y. Garcia, H.A. Goodwin, Chem. Soc. Rev. **29**, 419 (2000).
4. P. Gülich, P.J. van Koningsbruggen, F. Renz, Structure and Bonding **107**, 27 (2004); A.B. Gaspar, M. Serebyuk, P. Gülich, J. Mol. Struct. **924–926**, 9 (2009).
5. И.П. Базаров, Термодинамика, Высшая школа, Москва (1991).
6. В.К. Семенченко, Избранные главы теоретической физики, Просвещение, Москва (1966).
7. Б.Ф. Ормонт, Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников, Высшая школа, Москва (1973).
8. Т. Пенкаля, Очерки кристаллохимии, Химия, Ленинград (1974).
9. А.А. Кацнельсон, Введение в физику твердого тела, Изд-во МГУ, Москва (1984).
10. В.Г. Вакс, Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков, Наука, Москва (1973).
11. В.Г. Левич, Введение в статистическую физику, Гостехтеориздат, Москва–Ленинград (1950).
12. В.И. Лихтман, Лекции по физике твердого тела, Просвещение, Москва (1965).
13. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Статистическая физика, Наука, Москва (1964).
14. Ф. Иона, Д. Ширане, Сегнетоэлектрические кристаллы, Мир, Москва (1965).
15. М. Амин, Б.А. Струков, ФТТ **12**, 2035 (1970).
16. В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко, ФТВД **11**, № 3, 16 (2001); ФТВД **11**, № 4, 42 (2001); ФТВД **16**, № 2, 28 (2006); ФТВД **18**, № 2, 42 (2008); Тезисы Междунар. конф. «Высокие давления – 2008», 196 (2008); Proc. of First Inter. Symp. «Supramolecular and nanochemistry: toward applications. SNCTA–2008», 20 (2008).
17. В.В. Шелест, А.В. Христов, Труды Междунар. конф. «Актуальные проблемы физики твердого тела. ФТТ–2009», 243 (2009).
18. Физика твердого тела. Энциклопедический словарь, Наукова думка, Киев (1998).
19. Я.И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Наука, Ленинград (1975).
20. F.C. Nix, W. Shockley, Rev. Mod. Phys. **10**, 1 (1938); Ф.Ч. Никс, В. Шокли, УФН **20**, 344, 536 (1938).
21. Р. Вейсс, Физика твердого тела, Атомиздат, Москва (1968); W.S. Corac, B.B. Goodman, C.B. Satterthwaite, A. Wexler, Phys. Rev. **96**, 1442 (1954).
22. Н. Марч, М. Паринелло, Коллективные эффекты в твердых телах и жидкостях, Мир, Москва (1986).
23. Р. Фейнман, Статистическая механика, Мир, Москва (1978).
24. Г. Стенли, Фазовые переходы и критические явления, Мир, Москва (1973).
25. М.Х. Каранетянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, Москва–Ленинград (1953).
26. M. Sorai, Bull. Chem. Soc. Jpn. **74**, 2223 (2001).
27. A. Bousseksou, N. Negre, M. Goiran, L. Salmon, J.-P. Tuchagues, M.-L. Boillot, K. Boukheddaden, F. Varret, Eur. Phys. J. **B13**, 451 (2004).
28. N. Moliner, C. Muñoz, S. Létard, J.-F. Létard et al., Inorg. Chem. Acta **291**, 279 (1999).

29. Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gülich, J. Mater. Chem. **10**, 2274 (2000).
30. S. Decurtins, P. Gülich, C.P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, Chem. Phys. Lett. **105**, 1 (1984).
31. S. Decurtins, P. Gülich, K.M. Hasselbach, H. Spiering, A. Hauser, Inorg. Chem. **24**, 2174 (1985).
32. T. Taygaki, K. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **86**, 2886 (2001).
33. N. Huby, L. Guérin, E. Collet, L. Toupet, J.C. Ameline, H. Caileau, T. Roisnel, T. Taygaki, K. Tanaka, Phys. Rev. **B69**, 020101 (2004).
34. V. Gnezdilov, P. Lemmens, P. Sceib, M. Ghosh, Yu.G. Paskevich, J.A. Wolny, G. Agusti, J.A. Real, Phys. Rev. **B79**, 045122 (2009).
35. H. Toftlund, Coord. Chem. Rev. **94**, 67 (1989).
36. H. Luetkens, M. Stingaciu, Yu.G. Pashkevich, K. Conder, E. Pomjakushina, A.A. Gusev, K.V. Lamonova, P. Lemmens, H.-H. Klauss, Phys. Rev. Lett. **101**, 017601 (2008).
37. A. Bousseksou, N. Nègre, M. Goiran, L. Salmon, J.P. Tuchagues, M.L. Boillot, K. Boukhedaden, Eur. Phys. J. **B13**, 451 (2000).
38. A. Bousseksou, K. Boukhedaden, M. Goiran, C. Conséro, J.-P. Tuchagues, Phys. Rev. **B65**, 1724 (2002).
39. A. Bousseksou, G. Molnár, N. Menendez, E. Codjovi, F. Varret, C. R. Chimie **6**, 329 (2003).
40. A. Bousseksou, G. Molnár, C. R. Chimie **6**, 1175 (2003).
41. Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Schimtt, P. Gülich, J. Phys. Chem. **B104**, 5045 (2000).
42. L.R. Kate, H. Paulsen, A. Höfer, A.C. Dennis, J.A. Wolny, A.I. Chumakov, V. Schünemann, H. Winkler, H. Spiering, A. Bousseksou, P. Gülich, A.X. Trautwein, J. McGarvey, Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 4685 (2006).
43. V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gülich, J.F. Létard, Y. Bouhedja, O. Kahn, Chem. Phys. Lett. **294**, 545 (1998).

О.В. Христов, В.В. Шелест

## СПІНОВІ ПЕРЕХОДИ ВИСОКИЙ СПІН–НИЗЬКИЙ СПІН У МОЛЕКУЛЯРНИХ МЕТАЛОУТРИМУЮЧИХ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУКАХ – ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ОСОБИСТОГО ТИПУ

На підставі аналізу експериментальних досліджень і теоретичних концепцій, застосованих до пояснення спінових переходів (СП) високий спін (ВС) – низький спін (НС), що виникають під впливом температури, тиску чи світла у супрамолекулярних координаційних сполуках, які містять в собі спінактивні іони перехідних металів групи заліза, робиться припущення щодо описування цього спінового переходу не з позицій загальновідомих фазових перетворень (ФП), а з точки зору закритичних перетворень (ЗП), які мають свої специфічні особливості.

**Ключові слова:** спіновий перехід, високий спін, низький спін, супрамолекулярні сполуки, спін-кроссоверний комплекс

*A.V. Christov, V.V. Shelest*

# HIGH-SPIN–LOW-SPIN TRANSITIONS IN SUPRAMOLECULAR METALLIFEROUS COMPLEX COMPOUNDS: PHASE TRANSFORMATIONS OF A SPECIAL TYPE

On the basis of experimental data analysis and theoretical concepts used for the description of high-spin (HS)–low-spin (LS) transitions (ST) generated by temperature, pressure or light irradiation of a sample in supramolecular coordination compounds containing spin-crossover ions of transition metals of iron group, an assumption is made about the description of the given spin transition not from the viewpoint of standard phase transformations but as a post-critical transformation with specific features.

**Keywords:** spin transition, high-spin, low-spin, supramolecular compounds, spin-cross-over complex

**Fig. 1.** Temperature dependence of heat capacity: *a* – polycrystal barium titanate [7,14]; *b* – ADP [15]; *c* – family of coordination metalliferous ST compounds [17]. Notes above the curves correspond to the following ST compounds: 1 – Fe(hypr)<sub>3</sub>A<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, 2 – Fe(abpt)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>, 3 – Fe(abpt)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>, 4 – Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>, 5 – Fe (2-pic)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>OH

**Fig. 2.** Temperature dependences: *a*, *b*, *c* – enthalpy, entropy, stability factor of ST compounds studied in [17] (the curves are labeled as in Fig. 1,*c*); *d* – entropy of isobaric transitions in water under varied pressure *P*, at [6]: 1 – 120, 2 – 150, 3 – 180, 4 – 220, 5 – 240, 6 – 300, 7 – 400; *e* – stability factor of high-pressure polyethylene (1) and low-pressure polyethylene (2) [6]

PACS: 74.25.-q, 74.25.Dw, 74.25.F-, 74.25.Uv, 74.25.Wx

И.В. Бойло<sup>1</sup>, Р.М. Таранец<sup>2,3</sup>

## УПРУГОДЕФОРМИРОВАННАЯ ВИХРЕВАЯ РЕШЕТКА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ ВТОРОГО РОДА

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

<sup>2</sup>Институт прикладной математики и механики НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 74, г. Донецк, 83114, Украина

<sup>3</sup>School of Mathematical Sciences, University of Nottingham  
University Park, Nottingham NG7 2RD, UK

Статья поступила в редакцию 19 ноября 2010 года

*Рассматривается влияние упругих деформаций на характер проникновения магнитного поля в высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) второго рода. Предполагается, что эффективный активационный барьер крипа зависит нелинейным образом от плотности транспортного тока. Учтены упругие свойства вихревой решетки и влияние модуля упругости на глубину проникновения магнитного поля в образец.*

**Ключевые слова:** высокотемпературные сверхпроводники, проникновение магнитного поля, упругие деформации

### 1. Введение

Высокотемпературная сверхпроводимость является одной из наиболее стремительно развивающихся областей науки. Обнаружение иттрий-бариевого купрата с критической температурой сверхпроводящего перехода 93 К позволило решить проблему с хладагентом и перейти от дорогостоящего жидкого гелия, который позволяет работать со сверхпроводящими материалами только при очень низких температурах, к жидкому азоту, снизив тем самым расходы до 10000 раз. Этот фактор приводит к удешевлению, а следовательно, более широкому распространению различных сверхпроводниковых устройств, которые работают при температуре жидкого азота 77 К и выше [1]. По этой причине исследования транспортных характеристик объемных образцов ВТСП при температурах, близких к температуре их сверхпроводящего перехода  $T_c$ , и влияния на них таких внешних факторов, как магнитное поле и деформация, являются одними из наиболее актуальных задач физики твердых тел.

Характер релаксации магнитного потока в объеме сверхпроводника зависит от величины активационного барьера  $U_a(J)$ , высота которого определяется плотностью транспортного тока  $J$ , индукцией магнитного поля и тепловыми возмущениями. При низких температурах  $T$  пиннинг является одним из основных факторов, влияющих на характер проникновения вихревых нитей в высокотемпературные купраты, которые, как это хорошо известно, относятся к сверхпроводникам второго рода. С приближением к критической температуре  $T_c$  растет взаимодействие между вихрями по мере увеличения глубины проникновения магнитного поля  $\lambda$ . Влияние тепловых возмущений, которые срывают вихревые нити с центров пиннинга, традиционно описывается моделью Андерсона для классического крипа магнитного потока (см., напр., [2]). Заметим, что в ВТСП существует также и «гигантский» крип [3–5], и обычно в них доминируют точечные дефекты или так называемый  $\delta T_c$ -точечный пиннинг [6]. В этом случае для исследования отклика высокотемпературного сверхпроводника на слабые возмущения, обусловленные плотностью транспортного тока  $J$ , используется ряд других моделей (см. [6]), причем разным фазам сверхпроводника, как правило, соответствуют различные аналитические выражения для  $U_a(J)$ . Сама зависимость  $U_a(J)$  является, вообще говоря, нелинейной функцией плотности транспортного тока и, возможно, амплитуды магнитного поля. К сожалению, экспериментальное подтверждение «линейных» теорий ограничивается лишь некоторыми специальными случаями [7–11].

Простейшей моделью, которая описывает влияние тепловых возмущений на характер движения вихревых нитей, является модель классического крипа вихревых нитей, когда их скорость движения  $v$  может быть описана с помощью закона Аррениуса  $v \propto \exp(-U_a/k_B T)$ . Скорость движения вихрей увеличивается под действием силы Лоренца  $\mathbf{f}_L = c^{-1}[\mathbf{J}, \mathbf{B}]$ , где  $\mathbf{J}$  – плотность транспортного тока,  $\mathbf{B}$  – индукция магнитного поля, усредненная по решетке Абрикосова [12]. При этом высота активационного барьера убывает с ростом  $J$ .

Заметим, что вихревые нити, с одной стороны, деформируются под влиянием управляющей силы Лоренца, а с другой – обладают упругостью. Конкуренция между этими двумя факторами (с дополнительным учетом тепловых флуктуаций) приводит к изменению характера проникновения магнитного поля в образец. В частности, она может привести к пластической деформации вихревой решетки с последующим ее плавлением и переходом в фазу вихревой жидкости. В этом случае барьер активации всегда нелинеен.

Общий подход к исследованию зависимости энергии активации от плотности тока  $J$  и индукции магнитного поля  $B$  рассмотрен в работах [13–15], где зависимость энергии активации вихревых нитей от плотности тока и/или

индукции магнитного поля была записана в виде разложения в ряд Тейлора (при этом температура рассматривалась как параметр). В [13] показано, что в этом разложении квадратичное слагаемое отвечает упругим деформациям вихревой решетки, а остальные вклады соответствуют неупругим деформациям. Используя этот подход, в данной работе мы рассмотрим эволюцию автомодельных магнитных структур на упругой решетке Абрикосова. Предложенный нами математический формализм позволяет получить стационарные распределения магнитного поля в высокотемпературных сверхпроводниках второго рода.

## 2. Упругость вихревой решетки и барьер пиннинга

Предположим, что проникновение вихрей в объем сверхпроводника происходит посредством «прыжков» вихревых нитей между соседними центрами пиннинга. Из-за взаимодействия транспортного тока с вихрями (сила Лоренца) реальный потенциал пиннинга  $U_{\text{eff}}$  является функцией тока  $J$ . При конечных температурах  $T$  вихри спонтанно «прыгают» с одного места на другое, преодолевая потенциальный барьер  $U_{\text{eff}}$ . Характерное время такого «прыжка» определяется стандартным активационным законом

$$t = t_0 \exp\left(\frac{U_{\text{eff}}}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где  $t_0$  – эффективное время попытки преодолеть барьер.

В общем случае зависимость  $U_{\text{eff}}$  от  $J$  неизвестна, поскольку зависит от множества факторов – микроструктуры сверхпроводника, отношения плотности транспортного тока к плотности критического тока  $J_c$  и пр. Андерсон и Ким предположили, что функция  $U_{\text{eff}}(J)$  является линейной [2,16]:

$$U_{\text{eff}} = U_c \left(1 - \frac{J}{J_c}\right), \quad (2)$$

где  $U_c$  – высота барьера в отсутствие тока. Заметим, что в этом выражении  $J_c$  означает плотность критического тока при данной индукции магнитного поля  $B$ , т.е.  $J_c = J_c(B)$ .

Чтобы найти зависимость  $J(t)$ , подставим (2) в (1) и получим

$$J = J_c \left(1 - \frac{k_B T}{U_c} \ln \frac{t}{t_0}\right). \quad (3)$$

Итак, если предположение (2) верно, то мы имеем логарифмический закон релаксации тока со временем. Именно такие зависимости и наблюдались в большинстве традиционных сверхпроводников. В то же время для ВТСП-материалов было обнаружено нелогарифмическое поведение, как, например, в монокристаллических образцах соединения  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  (Bi-2212)

[13]. При этом вихревая динамика в нелогарифмическом режиме нечувствительна к микроструктуре образца, в частности к содержанию и распределению кислородных вакансий.

Для описания транспортных характеристик ВТСП-материалов при температурах, близких к критической, предположение Андерсона–Кима (2) является недостаточным. Следуя работе [13], будем использовать следующие предположения: 1) энергия  $U_a(J)$  является нелинейной функцией плотности тока вследствие упругости вихревых нитей; 2) функция  $U_a(J)$  задана на интервале  $[0, J_c]$ ; 3) существует предел  $U_a(J \rightarrow 0) \rightarrow U_c$ , где  $U_c$  – энергия пиннинга; 4)  $U_a(J \rightarrow J_c) \rightarrow 0$  и, следовательно, барьер активации  $U_a(J)$  является ограниченной функцией при всех  $J \in [0, J_c]$ . Этим требованиям удовлетворяет представление активационного барьера в виде ряда

$$U_a(J) = U_c - \sum_{i=1}^n a_i J^i, \quad (4)$$

где  $U_c = U_a(0)$ ,  $a_1 = -U'_a(0)$ ,  $a_2 = -\frac{U''_a(0)}{2!}$ , ...,  $a_n = -\frac{U^n_a(0)}{n!}$ . Заметим, что в механике энергия упругости описывается квадратичным полиномом, в то время как неупругие возмущения или взаимодействия представляются полиномами более высокого порядка (см. [13]). В дальнейшем мы не будем учитывать неупругие взаимодействия в системе. Предположим, что деформации вихревых нитей  $\delta$  намного меньше расстояния между двумя соседними центрами пиннинга  $D$ , т.е.  $\delta \ll D$ . Тогда энергия упругости вихревых нитей определяется соотношением [13]:

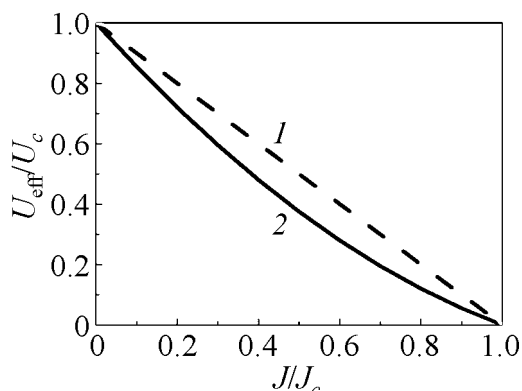
$$U_e(J) = \frac{L^5 f_L^2}{40EI} = \frac{L^5 \Phi_0^2}{40EI} J^2, \quad (5)$$

где  $L$  – характерная длина сегмента вихревой нити,  $E$  – величина модуля упругости,  $I$  – величина момента инерции,  $\Phi_0$  – квант магнитного потока. Коэффициент  $a_2$  в (4) моделирует вклад упругой энергии деформации вихревых нитей. Энергией неупругой деформации вихревых нитей мы пренебрегаем, т.е.  $a_n = 0$  при  $n > 2$ . В дальнейшем будем обсуждать именно этот случай, который соответствует учету малого слагаемого, пропорционального  $(J/J_c)^2$ , в разложении эффективной энергии барьера (2) по степеням  $J/J_c$ :

$$U_{\text{eff}}(J) = U_c - a_1 \frac{J}{J_c} - a_2 \left( \frac{J}{J_c} \right)^2. \quad (6)$$

Подчеркнем особо, что параметры  $a_1$  и  $a_2$  не являются независимыми, так как  $U_{\text{eff}}(J)$  при  $J = J_c$  обращается в нуль, и, значит,  $1 - a_1 - a_2 = 0$  или  $a_2 = 1 - a_1$ .





**Рис. 1.** Эффективный барьер пиннинга: 1 – линейный активационный барьер Андерсона ( $a_1 = 1$ ,  $a_2 = 0$ ); 2 – эффективный барьер, учитывающий вклад упругой энергии взаимодействия вихревых нитей ( $a_1 > 0$ ,  $a_2 < 0$ )

Влияние линейного активационного барьера на процесс движения вихревых нитей, а следовательно, и процесс проникновения магнитного потока в образец были детально исследованы в [6]. В [13] показано, что линейное представление активационного барьера можно использовать при низких температурах. При более высоких температурах (а именно этот случай и интересует нас в данной работе) необходимо учитывать изгиб нитей вихревой решетки, который зависит от модуля упругости. Последний, в свою очередь, зависит от лондоновской глубины проникновения магнитного поля  $\lambda(T) = \lambda_0(1 - T/T_c)^{-1/2}$  ( $\lambda_0$  – глубина проникновения магнитного поля при  $T = 0$ ), которая является возрастающей функцией  $T$ , следовательно, модуль упругости убывает с ростом температуры. При высоких температурах вихревая решетка сильно деформируется, что приводит к необходимости учитывать нелинейную зависимость активационного барьера от плотности тока, представленную на рис. 1, кривая 2. Так как  $a_2 = -U''_{\text{eff}}(0)/2!$ , то

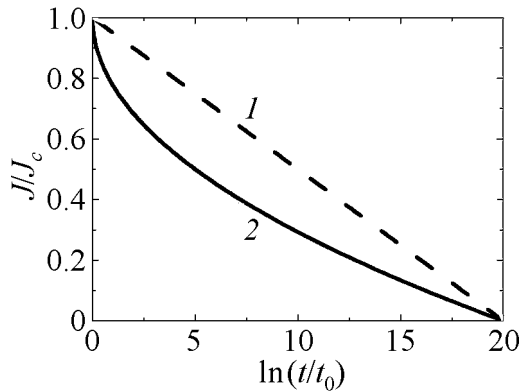
$$a_2 = -\frac{L^5 \Phi_0^2}{40EI} < 0. \quad (8)$$

Известно [13], что  $a_1 \sim \Phi_B d^2$ , где  $d$  – характерная длина элементарной связки вихревых нитей, а  $\Phi_B$  – полный поток в ней, определяемый коллективным пиннингом вихрей. Итак, всегда выполняются неравенства:  $a_1 > 0$  и  $a_2 < 0$ . С другой стороны, на активационный барьер  $U_{\text{eff}}(J)$  накладывается дополнительно требование монотонного убывания

$$\frac{dU_{\text{eff}}(J)}{dJ} < 0 \text{ при всех } 0 \leq J < J_c. \quad (9)$$

В результате этого активационный барьер имеет вид, представленный на рис. 1, кривая 2.

Дальнейшие теоретические расчеты будут подобны вычислениям Андерсона–Кима, но с заменой уравнения (2) на соотношение (6). В рамках нашей теории релаксация критического тока со временем будет иметь вид, представленный на рис. 2.



**Рис. 2.** Эволюция критического тока во времени: 1 – модель Андерсона–Кима; 2 – нелинейная модель, учитывающая энергию упругих взаимодействий вихревых нитей

### 3. Эволюция магнитного поля при температурах, близких к критической

Получим уравнение, которое описывает распределение индукции магнитного поля в случае сильного взаимодействия вихрей между собой. Как уже отмечалось выше, скорость, с которой вихрь перепрыгивает из одного места пиннинга в другое (т.е. скорость его движения), задается простым соотношением Аррениуса [17]:

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{U_{\text{eff}}(J)}{k_B T}\right), \quad (10)$$

где  $v_0 = \Omega D$  – микроскопическая скорость движения вихрей,  $\Omega$  – частота колебаний вихревой нити,  $D$  – среднее расстояние между центрами пиннинга, зависимость  $U_{\text{eff}}(J)$  задается выражением (6), в котором  $J_c = J_c(B)$ .

Рассматривая «гигантский» крип потока вихрей при температурах, близких к  $T_c$ , когда  $U_c/k_B T < 1$  и  $U_{\text{eff}}/k_B T \ll 1$ , можем представить скорость движения вихрей в виде

$$v \approx v_0 \left(1 - \frac{U_{\text{eff}}(J)}{k_B T}\right) = v_0 \left(1 - \frac{U_c}{k_B T} + \frac{a_1}{k_B T} J + \frac{a_2}{k_B T} J^2\right). \quad (11)$$

Будем считать, что сверхпроводник занимает все полупространство  $x \geq 0$ , и рассмотрим параллельную геометрию  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{e}_z$ ,  $\mathbf{E}, \mathbf{J} \parallel \mathbf{e}_y$  и  $\mathbf{v} \parallel \mathbf{e}_x$ , где  $\mathbf{e}$  – единичный орт. Предположим также, что температура сверхпроводника совпадает с температурой охладителя, т.е. пренебрежем неизотермичностью процесса, исходя из того факта, что значение коэффициента диффузии обеспечивает быстрое выравнивание градиента температуры. Такое эффективное охлаждение имеет место для композитных сверхпроводников [18,19]. При изотермических условиях температуру можно рассматривать как параметр, и, следовательно, взаимосвязь между магнитной индукцией, электрическим полем  $\mathbf{E}$  и транспортным током  $\mathbf{J}$  определяется уравнениями Максвелла.

Тогда, в рамках подхода [3], из равенства  $E = c^{-1} B v$  и уравнения Максвелла  $B_t = -c E_x$  получаем следующее уравнение распределения индукции магнитного поля в образце:

$$b_t + k_0 b_x = k_1 (bb_x)_x + k_2 (bb_x^2)_x, \quad (12)$$

где  $k_0 = \frac{v_0 t_h}{\lambda} \left( 1 - \frac{U_c}{k_B T} \right)$ ,  $k_1 = \frac{v_0 t_h a_1 \kappa}{\lambda k_B T}$ ,  $k_2 = -\frac{v_0 t_h a_2 \kappa^2}{\lambda k_B T}$ . Параметр  $\kappa$  определяется из уравнения  $j = -\kappa b_x$ , где  $\kappa = \frac{c H_{c1}}{4\pi J_c^0 \lambda}$ ,  $j = J/J_c^0$ ,  $J_c^0$  – плотность критического тока при нулевой температуре [6].

#### 4. Стационарные распределения магнитного поля с учетом упругого взаимодействия вихревых нитей

В данной работе мы исследуем стационарные распределения магнитного поля в одномерном полупространстве, полагая  $b_t = 0$  в уравнении (12):

$$k_1 b b_x + k_2 b b_x^2 - k_0 b + c = 0, \quad (13)$$

где  $c = k_0 b(0) - k_1 b(0) b_x(0) - k_2 b(0) b_x^2(0)$ .

Тогда

$$b_x = -\frac{k_1}{2k_2} - \frac{1}{2k_2} \sqrt{k_1^2 + 4k_2 (k_0 - c b^{-1})}, \quad (14)$$

где  $k_1 > 0$ ,  $k_2 > 0$ ,  $k_0 > 0$ ,  $c \leq 0$ . Решение уравнения (14) дает следующий интеграл:

$$I = \frac{2k_2}{k_1} \int_{b(0)}^{b(x)} \frac{dz}{1 - \sqrt{1 + \frac{4k_2}{k_1^2} (k_0 - c z^{-1})}} = x, \quad (15)$$

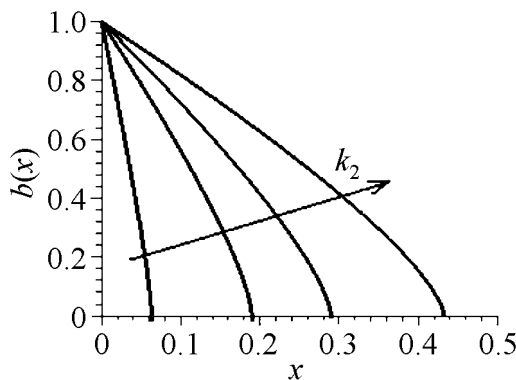
который имеет вид

$$\begin{aligned} I(z) = & \frac{k_1}{2k_0} z + \frac{k_1 c}{2k_0^2} \ln \left( \frac{4k_0 k_2}{k_1^2} z - \frac{4k_2 c}{k_1^2} \right) - \frac{k_1}{2k_0} \sqrt{\left( 1 + \frac{4k_0 k_2}{k_1^2} \right) z^2 - \frac{4k_2 c}{k_1^2} z -} \\ & - \frac{c}{k_0} \left( \frac{k_1}{2k_0} + \frac{k_2}{k_1} \right) \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4k_0 k_2}{k_1^2}}} \times \\ & \times \ln \left( \frac{-\frac{4k_2 c}{k_1^2} + 2 \left( 1 + \frac{4k_0 k_2}{k_1^2} \right) z + 2 \sqrt{\left( 1 + \frac{4k_0 k_2}{k_1^2} \right) z^2 - \frac{4k_2 c}{k_1^2} z - \frac{4k_0 k_2}{k_1^2}}}{2 \sqrt{1 + \frac{4k_0 k_2}{k_1^2}}} \right) + \end{aligned}$$

$$+ \frac{k_1 c^2}{2k_0^3} \sqrt{\frac{k_0^2}{c^2}} \ln \left( \frac{2c \left( 1 + \frac{2k_0 k_2}{k_1^2} \right) z - \frac{4k_2 c^2}{k_1^2} + 2 \sqrt{\frac{c^2}{k_0^2}} \sqrt{\left( 1 + \frac{2k_0 k_2}{k_1^2} \right) z^2 - \frac{4k_2 c}{k_1^2} z \cdot k_0}}{k_0 z - c} \right),$$

где  $c \leq 0$ .

Полученные в результате численных расчетов стационарные распределения магнитного поля в одномерном полупространстве  $x \geq 0$  представлены на рис. 3. Соответствующие кривые определяли из условия  $I(b(x)) - I(b(0)) = x$ . Как видно из рис. 3, с ростом параметра  $k_2 \propto a_2 \propto E^{-1}$ , т.е. с уменьшением упругого модуля вихревой решетки происходит увеличение глубины проникновения магнитного поля в ВТСП-образец.



**Рис. 3.** Распределения магнитного поля внутри сверхпроводящего полупространства в зависимости от величины параметра  $k_2 = 1, 5, 10$  и  $20$ , характеризующего влияние энергии упругости вихревых нитей. Стрелкой показано направление возрастания параметра  $k_2$

## 5. Заключение

Предложенный в данной работе подход к анализу распределения магнитного поля внутри высокотемпературного сверхпроводника второго рода позволил исследовать влияние деформации вихревой решетки под действием сил Лоренца и упругих взаимодействий вихревой решетки. При этом важную роль играет конкуренция трех факторов: величины транспортного тока, высоты барьера пиннинга и значения модуля упругости вихревой решетки. Нами впервые показано, что уменьшение модуля упругости решетки вихрей приводит к увеличению глубины проникновения магнитного поля в образец.

Исследования Р.М. Таранца были частично поддержаны Седьмой рамочной программой Европейского Союза, грант № PIF-GA-2009-254521.

1. В.С. Эдельман, Вблизи абсолютного нуля, Изд-во физ.-мат. лит., Москва (2001).
2. P.W. Anderson, Y.B. Kim, Rev. Mod. Phys. **36**, 39 (1964).
3. И.Б. Краснюк, Р.М. Таранец, ЖТФ **77**, 1 (2007).
4. И.Б. Краснюк, ЖТФ **77**, 30 (2007).
5. И.Б. Краснюк, Р.М. Таранец, ЖТФ **78**, 83 (2008).

6. G. Blatter, M.V. Feigel'man, V.B. Geshkenbein, A.I. Larkin, V.M. Vinokur, Rev. Mod. Phys. **66**, 1125 (1994).
7. Carlos Bolesh, Gustavo C. Buscaglia, A. Lopes, Phys. Rev. **B52**, R15719 (1995).
8. Eran Sela, Ian Affleck, Phys. Rev. **B79**, 024503 (2009).
9. A.D. Hernandez, A. Lopes, Phys. Rev. **B77**, 144506 (2008).
10. B.J. Baelus, A. Kanda, N. Shimizu, K. Tanado, Y. Ootuka, K. Kadowaki, F.M. Peeters, Phys. Rev. **B73**, 024514 (2006).
11. B.J. Baelus, K. Kadowaki, F.M. Peeters, Phys. Rev. **B71**, 024514 (2005).
12. A.A. Абрикосов, ЖЭТФ **32**, 1442 (1957).
13. Rongchao Ma, J. Appl. Phys. **108**, 053907 (2010).
14. Rongchao Ma, J. Appl. Phys. **109**, 013913 (2011).
15. Rongchao Ma, J. Appl. Phys. **109**, 103910 (2011).
16. P.W. Anderson, Phys. Rev. Lett. **9**, 309 (1962).
17. M. Tinkham, Introduction to Superconductivity, McGraw-Hill, New York (1996).
18. В.Р. Романовский, ЖТФ **70**, 47 (2000).
19. В.Р. Романовский, ЖТФ **73**, 77 (2003).

*I.V. Boylo, R.M. Taranets*

#### ПРУЖНОДЕФОРМОВАНА ВИХРОВА КОМІРКА У ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ НАДПРОВІДНИКАХ ДРУГОГО РОДУ

Розглядається вплив пружних деформацій на характер проникнення магнітного поля у високотемпературні надпровідники другого роду. Припускається, що ефективний активаційний бар'єр кріпу залежить нелінійним чином від густини транспортного струму. Враховано пружні властивості вихрової комірки і вплив модуля пружності на глибину проникнення магнітного поля у зразок.

**Ключові слова:** високотемпературні надпровідники, проникнення магнітного поля, пружні деформації

*I.V. Boylo, R.M. Taranets*

#### ELASTICALLY DEFORMED VORTEX LATTICE IN HIGH-TEMPERATURE TYPE-II SUPERCONDUCTORS

Elastic deformation effect on character of the magnetic-field penetration into high-temperature type-II superconductors is considered. The effective creep activation barrier is assumed to depend nonlinearly upon the transport current density. Elastic properties of a vortex lattice and influence of the elastic module on the depth of the magnetic field penetration into a sample are taken into account.

**Keywords:** high-temperature superconductors, magnetic field penetration, elastic deformations

**Fig. 1.** Effective pinning barrier: 1 – Anderson’s linear activation barrier ( $a_1 = 1, a_2 = 0$ ); 2 – effective barrier taking into account the contribution of the elastic interaction energy of the vortex lines ( $a_1 > 0, a_2 < 0$ )

**Fig. 2.** Time evolution of the critical current: 1 – Anderson–Kim model; 2 – nonlinear model taking into account the elastic interaction energy of the vortex lines

**Fig. 3.** Magnetic field distribution in a superconducting half-space depending on the value of the parameter  $k_2 = 1, 5, 10$ , and  $20$ , that characterizes the effect of the elastic energy of the vortex lines. The arrow indicates the direction of  $k_2$  parameter increase

PACS: 71.38.+i, 73.61.-r

В.А. Хохлов<sup>1</sup>, А.Ю. Прохоров<sup>1</sup>, А.В. Пашенко<sup>1</sup>, Ю.В. Медведев<sup>1</sup>,  
Ю.М. Николаенко<sup>1</sup>, А.Б. Мухин<sup>1</sup>, Г.В. Букин<sup>1</sup>, Н.И. Солин<sup>2</sup>,  
Н.Н. Лошкарева<sup>2</sup>, Е.В. Мостовщикова<sup>2</sup>

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_{3-\delta}$ -ПЛЕНОК

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

<sup>2</sup>Институт физики металлов УрО РАН  
ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620041, Россия

Статья поступила в редакцию 16 марта 2011 года

*Методом магнетронного DC-напыления на монокристаллические подложки  $\text{LaAlO}_3$  (001) получена серия пленок  $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_{3-\delta}$  (NSMO). Исследовано влияние термообработки на температурные зависимости сопротивления и оптические свойства пленок. Показано, что температурная зависимость сопротивления серии тонких пленок NSMO в парамагнитной области температур при времени их отжига более трех часов может быть описана в рамках модели поляронов малого радиуса. Обнаружены относительно высокие значения магниторезистивного (MR) эффекта, а также тенденция их роста при снижении кислородного дефицита пленок, что отличается от поведения этих параметров в классических LSMO-пленках. В области азотных температур обнаружены дополнительные максимумы поглощения оптического излучения в диапазоне энергий 2.2 и 3.2 eV, причем второй максимум характеризуется тонкой структурой. Обсуждается возможная причина этих аномалий.*

**Ключевые слова:** тонкие пленки NSMO, время отжига, сопротивление, оптическое поглощение, поляронная модель

### Введение

Особенностью допированных манганитов  $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  (где А – трехвалентный лантаноид, В – двухвалентный редкоземельный ион) является сильная корреляция между магнитными, транспортными и структурными характеристиками, что наиболее ярко проявляется при степени допирования  $x = 0.5$ . Дело в том, что конкуренция между сверхобменным взаимодействием, выстраивающим спины в антиферромагнитном (AFM) порядке, и двойным обменом, ответственным за возникновение ферромагнитного (FM) состояния, зависит от наличия свободных носителей заряда. Концентрацию

носителей (и ионов  $\text{Mn}^{4+}$ ) можно оценить параметром  $z = x - 2\delta$ , где  $x$  – состав допирующего элемента (Sr, Ca, ...),  $\delta$  – кислородный индекс [1,2]. При  $x = 0.5$  и  $\delta = 0$  основное состояние  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  является AFM-изолятором CE-типа (CE – структура, связанная с зарядовым упорядочением), в области  $160 < T < 250$  К соединение становится FM-металлом, а при  $T > 250$  К – парамагнетиком с активационной зависимостью электросопротивления. Зарядово-упорядоченная фаза с AFM-структурой CE-типа образуется в очень узкой области допирования  $0.48 < x < 0.52$ . Расчеты зонной структуры [3] показали, что разница энергий между фазами FM, CE и AFM очень мала, поэтому основное состояние системы с  $x = 0.5$  сильно зависит как от внешних параметров, так и внутренних – химической однородности и содержания кислорода. Сложная фазовая диаграмма этого соединения [4] предполагает существование фазового расслоения в различных температурных областях. Существование зарядово-упорядоченной CE-фазы и металлической FM-фазы в монокристалле  $\text{Nd}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_3$  было визуализировано с помощью поляризационной оптической спектроскопии [5]. В пленках наблюдение фазового расслоения осложнено напряжениями, возникающими на границе пленка–подложка, несоответствиями состава пленки и мишени и т.п. Поэтому для выявления фазового расслоения разного масштаба в пленках необходимо комплексное изучение их физических свойств. Одно из возможных состояний – мелкомасштабное фазовое расслоение материала на проводящие FM- и непроводящие AFM-области [6] – хорошо согласуется с нашими исследованиями магнитных характеристик пленок  $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$  [7].

Кислородное содержание, как отмечено выше, прямо влияет на концентрацию носителей заряда. Наиболее подробно этот вопрос изучен для соединения  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ , для которого с помощью номограммы удалось сопоставить положение температурного максимума сопротивления, близкого к  $T_c$ , с величиной кислородного индекса [1,2]. Дефицит кислорода приводит к понижению проводимости и точки Кюри  $T_c$  в область низких температур. Это хорошо согласуется с принципом локальной электронейтральности. То есть источником носителей заряда являются ионы замещения –  $\text{Sr}^{2+}$ , а каждая вакансия кислорода уменьшает количество несобственных дырок на две. Следует отметить, что при пониженном содержании кислорода  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -пленки характеризуются высокой проводимостью (порядка  $10^3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  в точке температурного минимума) и высоким значением  $T_m \approx T_c \approx 360$  К, а рост кислородного дефицита вплоть до  $\delta = 0.08$  приводит к монотонному изменению параметров. В случае  $\text{Nd}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_3$ -пленок ситуация усложняется близостью к указанной выше неустойчивости основного состояния и тем самым интересна для уточнения существующих представлений.

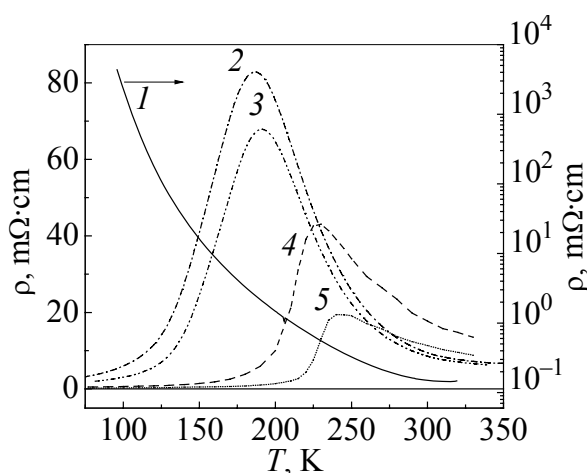
В настоящей работе проводили предварительные исследования влияния термообработки и соответственно вариации  $\delta$  на электрические характеристики и оптические спектры поглощения кислород-дефицитных пленок  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  с  $x = 0.52$ .



### Методики и результаты измерений

Пленки были получены методом магнетронного DC-распыления керамической мишени на монокристаллические подложки  $\text{LaAlO}_3$  (001), нагретые до  $650^\circ\text{C}$ . Мишень изготовлена по обычной керамической технологии. Пленки Р-3, Р-5, Р-7 и Р-11 выращивали в атмосфере аргона с последующим отжигом при температуре  $900^\circ\text{C}$  в потоке воздуха в течение 3, 5, 7 и 11 h соответственно [8]. Пленку Р-0 получали в атмосфере чистого аргона и не отжигали.

Измерения сопротивлений пленок проводили обычным 4-зондовым методом, а оптические исследования – на спектрографе PGS-2 Carl Zeiss и модернизированном спектрометре ИКС-21. Все пленки имели толщину около 120 nm.



**Рис. 1.** Температурные зависимости удельного сопротивления для пяти исследованных пленок NSMO с различным временем отжига, h: 1 – без отжига, 2 – 3, 3 – 5, 4 – 7, 5 – 11

На рис. 1 представлены зависимости  $\rho(T)$  для всех 5 пленок. Сопротивление пленки Р-0, полученной в атмосфере аргона и не подвергнутой термообработке, во всей области температур характеризуется наиболее высокой величиной. С понижением температуры оно монотонно растет по экспоненциальному закону Аррениуса с энергией активации  $\Delta E = 0.12$  eV и при  $T = 100$  K превышает величину  $10^3 \Omega\cdot\text{cm}$ . После термообработки, которую мы связываем с увеличением кислородного содержания соединения и с совершенствованием кристаллической структуры NSMO, зависимость  $\rho(T)$  приобретает вид кривой с максимумом, характерным для манганитов.

Как видно на рис. 1, значение  $\rho$  в максимуме зависимости  $\rho(T)$  уменьшается с увеличением времени отжига, а положение температурного максимума сопротивления  $T_{\text{max}}$  смещается к высоким температурам. Последовательный рост проводимости по мере снижения кислородного дефицита демонстрируют все зависимости  $\rho(T)$  в области температур  $T < T_c$ . При  $T > T_c$  наблюдается немонотонность последовательности кривых. Особенность кривых 2 и 3 заключается в том, что при комнатной температуре  $\rho$  имеет меньшее значение, чем для кривых 4 и 5. Подобная картина наблюдалась и в работе [2] при исследовании транспортных характеристик  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -пленок, когда в

области температур  $T > T_c$  сопротивление пленки с большим ( $\delta = 0.08$ ) дефицитом кислорода оказалось меньше, чем при  $\delta = 0.06$ .

В принципе такое поведение можно объяснить дополнительным фактором, связанным с кислородными вакансиями, которые, по-видимому, могут выступать в роли относительно мелких доноров. Кроме эффекта компенсации в области относительно низких температур, они могут повышать проводимость в режиме термоактивации в области высоких температур или при достаточной концентрации вакансий обнаруживать проводимость по своей примесной зоне. В пользу электронной проводимости при  $T > T_c$  могут свидетельствовать результаты измерения термоэдс в монокристалле  $\text{Nd}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_3$  ( $T_c = 252$  К) при комнатной температуре [9]. Знак носителей, определенный по термоэдс, был отрицательный, что говорит о превалировании проводимости электронного типа в монокристалле.

При уменьшении кислородного индекса ниже 0.06 этот дополнительный механизм проводимости в  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -пленках не проявляется и понижение сопротивления во всей области температур является монотонным. В случае  $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_{3-\delta}$ -пленок это наблюдается для образцов 4, 5 (см. рис. 1).

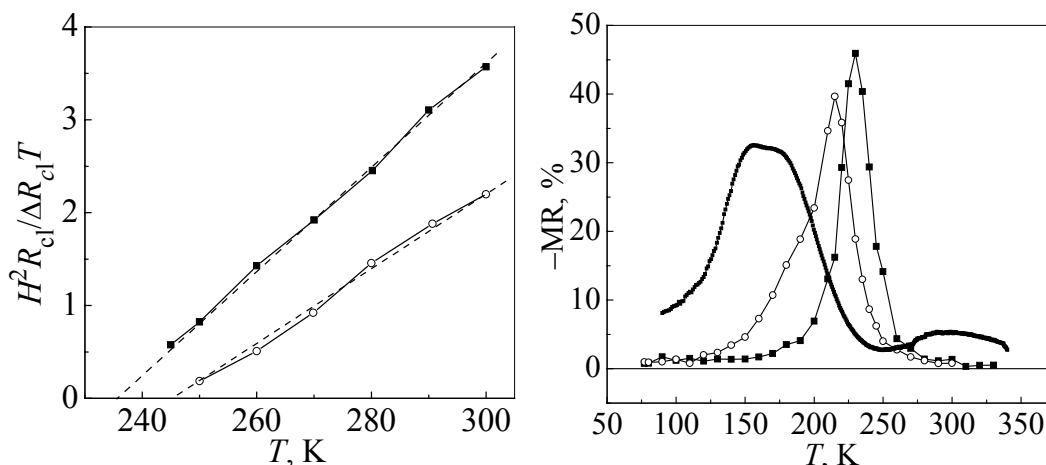
Во всех исследованных отожженных пленках в парамагнитной области температур с понижением температуры от комнатной электросопротивление увеличивалось по экспоненциальному закону  $\rho \sim \exp(T_0/T)^{0.5}$ , характерному для описания прыжкового механизма проводимости. Манганитам присуще фазовое расслоение [10], которое допускает образование автолокализованных состояний электронов проводимости в виде ферромагнитных капель (ферронов) при температуре выше  $T_c$ . Для парамагнитной области температур зависимость  $\rho(T)$  предсказывается [11,12] в виде

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/2}. \quad (1)$$

Здесь  $T_0 = 2.8e^2/4\pi k_B \epsilon R_{cl}$ , где  $e$  – заряд электрона,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость,  $R_{cl}$  – размер локализованного состояния (кластера). Такой вид проводимости объясняется прыжками спиновых поляронов, локализованных в неупорядоченной среде, и возникновением щели Эфроса–Шкловского (ES) [13]. Величины  $R_{cl}$  пленок P-3, P-5, P-7 и P-11, вычисленные по формуле (1), соответственно равны 1.35, 1.37, 3.35 и 4.85 nm.

В фазово-расслоенных системах магнитосопротивление определяется размером FM-кластеров [11]. Уменьшение беспорядка спинов приводит к увеличению  $R_{cl}$  и понижению удельного электросопротивления  $\rho$ . Выполнение закона ES позволяет определить закономерности изменений  $R_{cl}$  в магнитном поле. Относительное изменение размера магнитных кластеров  $\Delta R_{cl} / R_{cl}^0$  может быть оценено из измерений относительного электросопротивления  $\rho(H=0)/\rho(H)$  в магнитном поле [14]. В этой работе показано, что

$$\Delta R_{cl} / R_{cl}^0 = b_{pm} H^2 / (5T(T - \theta)), \quad (2)$$



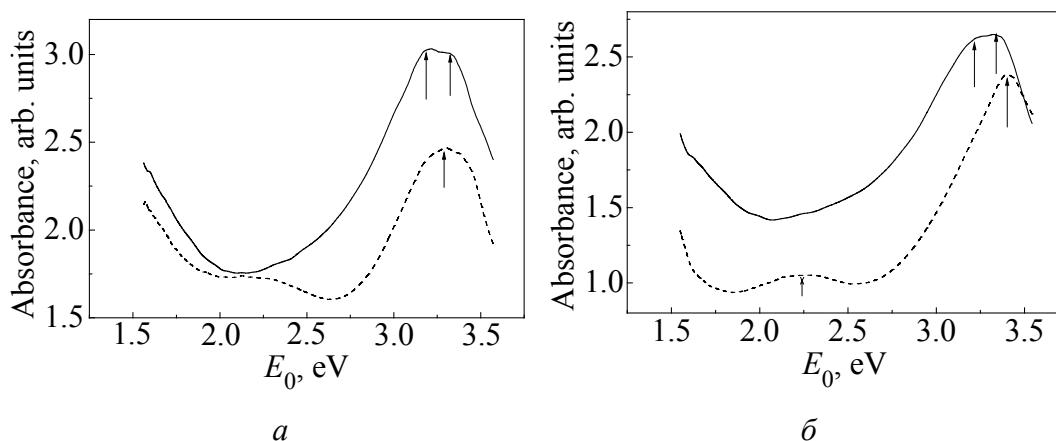
**Рис. 2.** Температурные зависимости  $H^2 R_{cl}^0 / \Delta R_{cl} T$  при  $H = 1.5$  Т для пленок P-7 (—■—) и P-11 (—○—)

**Рис. 3.** Зависимости магнитосопротивления  $-MR(\%) = [R(H) - R(0)]/R(0)$  от температуры для пленок P-5 (—■—), P-7 (—○—) и P-11 (—■—)

где  $b_{pm}$  — некая константа, связанная с исследуемым материалом через его молярный вес и плотность, а  $\theta$  — парамагнитная точка Кюри. На рис. 2 представлены температурные зависимости  $H^2 R_{cl}^0 / \Delta R_{cl} T$  при  $H = 1.5$  Т для пленок P-7 и P-11. Видно, что наблюдается хорошая линейная зависимость в соответствии с (2). Результаты исследований магнитно-транспортных свойств подобных пленок в области магнитных полей до 90 кОе и в интервале температур 5–400 К обсуждаются в [15].

Температурные зависимости магнитосопротивления  $-MR = [R(H) - R(0)]/R(0)$  для пленок P-5, P-7 и P-11 показаны на рис. 3. Следует отметить, что величины MR значительно превышают значения, полученные на наиболее совершенных  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -пленках [2]. Видно, что величина MR в поле 10 кОе немонотонно изменяется по мере увеличения времени отжига и уменьшения кислородного дефицита, что также отличает их от  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -пленок. В магнитном поле  $H \geq 30$  кОе магнитосопротивление монотонно повышается с ростом напряженности магнитного поля, но максимальное значение магнитосопротивления уменьшается по мере увеличения времени отжига [15].

На рис. 4 представлены спектры оптического поглощения пленок P-5 и P-11 (с вычетом спектра подложки), измеренные в видимой области спектра, где проявляются межзонные переходы, а на рис. 5 показаны спектры поглощения для пленки P-5 в ближнем и среднем инфракрасном диапазоне, где проявляется взаимодействие света с носителями заряда. Из рис. 4 следует, что оптическая плотность при комнатной температуре для пленки P-5 несколько выше, чем для пленки P-11 с большим содержанием кислорода. В спектрах поглощения пленок P-5 и P-11 наблюдается интенсивная полоса с тонкой структурой вблизи 3.3 эВ при  $T = 300$  К. Центр тяжести максимума поглощения для пленок P-5 и P-11 лежит в области энергий 3.22 и 3.34 эВ соответственно.

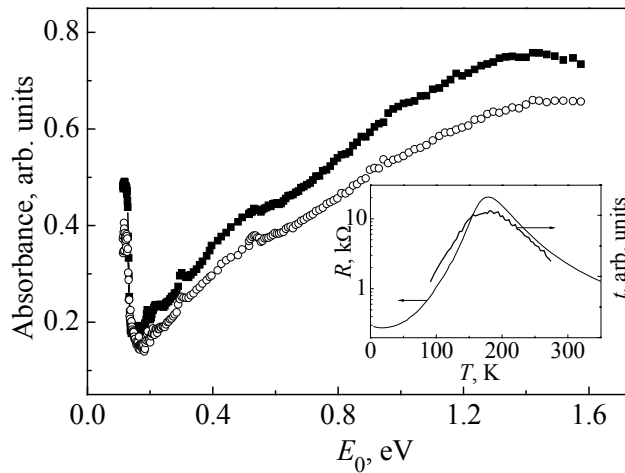


**Рис. 4.** Зависимости поглощения света  $E_0$  от энергии фотонов при температурах 90 (---) и 300 К (—) для пленок Р-5 (а) и Р-11 (б) в интервале от 1.5 до 3.5 eV. Стрелками показаны максимумы тонкой структуры

Эти максимумы расщеплены. Величины расщепления равны соответственно 100 и 115 meV. Область энергий в спектре около 3 eV соответствует энергии состояния электрона в  $e_g$ -зоне с антипараллельным направлением спина по отношению к  $S = 3/2(t_{2g})$  [16]. Изменения кристаллического поля благодаря эффекту Яна–Теллера способствуют переносу заряда в  $e_g$ -зоне Mn с участием возбужденных  $2p$ -состояний кислорода, а также могут приводить к расщеплению  $e_g$ -уровней, т.е. формировать тонкую структуру центрального пика поглощения (указано стрелками на рис. 4).

При  $T = 90$  К спектры поглощения изменяются. Во-первых, в области низких энергий в районе 2.2 eV возникает максимум, который, возможно, объясняется изменением решетки при переходе образца в AFM-состояние при температурах выше 100 К [8]. В области более высоких энергий в пленке Р-5, менее обогащенной кислородом, чем пленка Р-11, появляется дополнительный центральный максимум при сохранении двух менее выраженных максимумов. Расстояние между этими максимумами такое же, как наблюдалось и при комнатной температуре. Центр тяжести кривой поглощения сместился в область высоких энергий примерно на 40 meV. В пленке Р-11 расщепления максимума нет, а центр тяжести сместился в область больших энергий по сравнению со спектром, снятым при комнатной температуре, на 140 meV.

Оптическая плотность в низкоэнергетической области спектра для пленки Р-5 (рис. 5) имеет минимум перед фоновым спектром. Рост поглощения при увеличении энергии фононов в ИК-области спектра (рис. 5) вместе с ростом поглощения при уменьшении энергии фононов в видимом диапазоне (см. рис. 4) позволяет предположить, что на границе диапазонов существует интенсивная полоса поглощения энергии при  $\sim 1.5$  eV. Она может быть связана с поляронами малого радиуса [17,18], энергия связи которых  $E_b = 0.75$  eV, а энергия активации поляронов  $E_a = 0.375$  eV. Связь низкоэнергетического



**Рис. 5.** Зависимость поглощения света от энергии фотонов  $E_0$  при температурах 90 (—■—) и 300 К (—○—) для пленки P-5. На вставке показаны температурные зависимости пропускания  $t$  и сопротивления  $R$  пленки P-5

края полосы с проводимостью на постоянном токе подтверждает температурная зависимость пропускания пленки P-5 (вставка на рис. 5), которая имеет вид, аналогичный виду температурной зависимости сопротивления этой пленки.

### Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что температурная зависимость сопротивления серии тонких пленок NSMO в парамагнитной области температур при времени их отжига более трех часов может быть описана в рамках модели поляронов малого радиуса.

Обнаружены относительно высокие значения MR-эффекта, а также их немонотонное изменение при снижении кислородного дефицита пленок, что отличается от поведения этих параметров в классических LSMO-пленках.

Вблизи комнатной температуры обнаружена аномальная зависимость  $\rho$  пленок от кислородного содержания. Предложено объяснение данной аномалии.

В области азотных температур обнаружены дополнительные максимумы поглощения оптического излучения в диапазоне энергий 2.2 и 3.2 eV, причем второй максимум характеризуется тонкой структурой.

1. Ю.М. Байков, Е.И. Никулин, Б.Т. Мелех, В.М. Егоров, ФТТ **46**, 2018 (2004).
2. В.Н. Варюхин, Ю.В. Медведев, Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, Б.В. Беляев, В.А. Грицких, И.В. Жихарев, С.В. Кара-Мурза, Н.В. Корчинова, А.А. Тихий, Письма в ЖТФ **35**, № 20, 19 (2009).
3. T. Fujiwara and M. Korotin, Phys. Rev. **B59**, 9903 (1999).
4. С.М. Дунаевский, ФТТ **46**, 193 (2004).
5. P.W. Kolb, D.B. Romero, H.D. Drew, Y. Moritomo, A.B. Souchkov, and S.B. Ogale, Phys. Rev. **B70**, 224415 (2004).
6. В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов, ФНТ **26**, 231 (2000).

7. В.А. Хохлов, А.Ю. Прохоров, Ю.В. Медведев, Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, В.П. Пащенко, Г.Г. Левченко, В.Г. Прохоров, Н.И. Солин, V.L. Svetchnikov, J.S. Park, J.B. Kim, Y.P. Lee, ЖТФ **81**, № 10, 95 (2011).
8. V.G. Prokhorov, G.G. Kaminsky, J.M. Kim, T.W. Eom, J.S. Park, Y.P. Lee, V.L. Svetchnikov, G.G. Levchenko, A.V. Paschenko, Yu.V. Medvedev, Yu.M. Nikolaenko, G.V. Bukin, and V.A. Khokhlov, ФНТ **37**, 141 (2011).
9. Е.В. Мостовщикова и др., Труды Международной конференции «Функциональные материалы», Крым, Украина (2011).
10. М.Ю. Каган, К.И. Кугель, УФН **171**, 577 (2000).
11. C.M. Varma, Phys. Rev. **B54**, 7328 (1996).
12. J. Zhang, B.I. Shklovskii, Phys. Rev. **B70**, 115317 (2004).
13. Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, Электронные свойства легированных полупроводников, Наука, Москва (1979).
14. Н.И. Солин, Письма в ЖЭТФ **91**, 744 (2010).
15. N.I. Solin, Yu.V. Medvedev, V.A. Khokhlov et al., Book of abstracts, Moscow International Symposium on Magnetism (2011).
16. M. Quijacta, J. Cerne, J.R. Simson, H.D. Drew, K.H. Ann, A.J. Millis, R. Shreekala, R. Ramesh, M. Rajeswari, T. Venkatesan, Phys. Rev. **B58**, 16093 (1998).
17. Поляроны, Ю.А. Фирсов (ред), Наука, Москва (1975).
18. E.V. Mostovshchikova, Solid State Commun. **150**, 1884 (2010).

В.О. Хохлов, А.Ю. Прохоров, О.В. Пащенко, Ю.В. Медведев, Ю.М. Николаенко, О.Б. Мухин, Г.В. Букін, М.І. Солін, Н.Н. Лошкарьова, К.В. Мостовщикова

## ВПЛИВ ТЕРМООБРОБКИ НА ЕЛЕКТРИЧНІ І ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_{3-\delta}$ -ПЛІВОК

Методом магнетронного DC-напилення на монокристалічні підкладки  $\text{LaAlO}_3$  (001) одержано серію плівок  $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_{3-\delta}$  (NSMO). Досліджено вплив термообробки на температурні залежності опору і оптичні властивості плівок. Показано, що температурна залежність опору серії тонких плівок NSMO в парамагнітній області температур за часу їх відпалу більше трьох годин може бути описана в рамках моделі поляронів малого радіусу. Знайдено відносно високі значення магніторезистивного (MR) ефекту, а також тенденцію їх зростання при зниженні кисневого дефіциту плівок, що відрізняється від поведінки цих параметрів в класичних LSMO-плівках. В області азотних температур знайдено додаткові максимуми поглинання оптичного випромінювання в діапазоні енергій 2.2 і 3.2 eV, причому другий максимум характеризується тонкою структурою. Обговорюється можлива причина цих аномалій.

**Ключові слова:** тонкі плівки NSMO, час відпалу, опір, оптичне поглинання, поляронна модель

*V.A. Khokhlov, A.Yu. Prokhorov, A.V. Pashchenko, Yu.V. Medvedev, Yu.M. Nikolaenko, A.B. Mukhin, G.V. Bukin, N.I. Solin, N.N. Loshkareva, E.V. Mostovschikova*

## THERMAL TREATMENT EFFECT ON ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF THE $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_{3-\delta}$ FILMS

A series of  $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_{3-\delta}$  films has been prepared using DC magnetron sputtering method on the single crystal  $\text{LaAlO}_3$  (001) substrates. Influence of the thermal treatment on electrical and optical properties of the films has been studied. It was shown that the temperature dependence of the film resistance in paramagnetic field can be described in the frames of small polarons model for the annealing time of more than three hours. Comparatively high values of magnetoresistive effect have been revealed together with a trend of its growth under decrease of an oxygen index of the films. Such a behavior differs from classical LSMO films. Additional peaks of optical radiation absorbance near 2.2 and 3.2 eV have been found at liquid nitrogen temperatures, the last maximum is characterized by a fine structure. A possible origin of these anomalies is discussed.

**Keywords:** NSMO thin films, annealing time, resistance, optical absorbance, polaron model

**Fig. 1.** Temperature dependences of specific resistance for five NSMO films studied with different annealing time, h: 1 – without an annealing, 2 – 3, 3 – 5, 4 – 7, 5 – 11

**Fig. 2.** Temperature dependences of  $H^2 R_{\text{cl}}^0 / \Delta R_{\text{cl}} T$  for  $H = 1.5$  T for the films P-7 (—■—) and P-11 (—○—)

**Fig. 3.** Temperature dependences of magnetoresistance  $-\text{MR}(\%) = [R(H) - R(0)]/R(0)$  for the films P-5 (—■—), P-7 (—○—) and P-11 (—■—)

**Fig. 4.** Dependences of light absorption on photon energy  $E_0$  at temperatures 90 K (---) and 300 K (—) for the films P-5 (a) and P-11 (b) in the range 1.5–3.5 eV. Arrows show the maximums of fine structure

**Fig. 5.** Dependence of light absorption on photon energy  $E_0$  at temperatures 90 K (—■—) and 300 K (—○—) for the film P-5. Insert shows the temperature dependences of light transparency  $t$  and resistance  $R$  for this film

PACS: 81.05.Bx, Rm; 81.20.Ev; 81.40.Vw; 72.15.Eb; 82.47.Cb

И.Ю. Прохоров<sup>1</sup>, Л.Г. Щербакова<sup>2</sup>, Г.Я. Акимов<sup>1</sup>, Ю.М. Солонин<sup>2</sup>

## АКТИВАЦИЯ ПОРОШКОВЫХ ГИДРИДООБРАЗУЮЩИХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ВЫСОКИМИ ДАВЛЕНИЯМИ

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

<sup>2</sup>Институт проблем материаловедения им. И.И. Францевича НАН Украины  
ул. Кржижановского 3, г. Киев-142, 03680, Украина

Статья поступила в редакцию 16 марта 2011 года

*Методами электронной микроскопии, электронно-микроскопического химического анализа (ЭСХА) и измерения электрофизических свойств исследована активация высокими давлениями порошковых гидридообразующих интерметаллидов  $\text{LaNi}_5$  и  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ , используемых в никель-металлогидридных аккумуляторах. Обнаружено, что удельное сопротивление компактов низкого давления из порошков как в состоянии поставки, так и химически активированных слишком велико вследствие образования оксидной пленки на поверхностях частиц, но резко падает при определенном критическом давлении (0.4 kbar – для  $\text{LaNi}_5$  и 1.0 kbar – для  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ ). Выполнена оценка толщины оксидной пленки. Предложен и испытан композиционный материал из порошков разного состава и дисперсности, в котором после обработки высоким давлением обнаружены наилучшие механические свойства и остаточная проводимость.*

**Ключевые слова:** интерметаллиды, гидриды, высокие давления, активация порошков

### Введение

Активация порошковых гидридообразующих интерметаллидов и сплавов, используемых, в частности, в металлогидридных аккумуляторах, остается актуальной задачей, несмотря на многолетнюю историю исследований и разработок и успешную коммерциализацию таких систем. Важность этого аспекта обусловлена, с одной стороны, необходимостью обеспечения максимально свободного и легкого доступа водорода к объему металла, а с другой – стремлением получить как можно меньшее удельное сопротивление электродной массы, определяющее удельную мощность системы. Эти два фактора формируют основные потребительские качества аккумулятора: реально достижимую энергоемкость и полезную мощность при зарядке и разрядке.

Суть проблемы состоит в образовании плотной оксидной пленки на поверхности частиц сплавов, основу которых составляет никель. Окисление



никеля в любых условиях изучено очень подробно. Известно, в частности, что при нормальных условиях толщина мгновенно образующейся оксидной пленки NiO на плоской поверхности составляет около 21  $\mu\text{m}$  [1]. После измельчения сплава путем помола или распыления в инертной среде до состояния крупного порошка, применяемого в аккумуляторах (400 mesh или около 38  $\mu\text{m}$ ), поверхность частиц окисляется почти до полной потери проводимости и способности поглощать водород. В связи с этим материал перед использованием подвергают химической активации путем обработки щелочами (раствором KOH) [2] или гидридами (растворы борогидридов калия KBH<sub>4</sub> или натрия NaBH<sub>4</sub>) [3]. Восстановительная среда приводит к частичному удалению оксида, а выделяющийся при реакции водород – к частичному наводороживанию сплава [2,3].

Тем не менее подобные обработки не гарантируют ни полного удаления оксида, ни невозможности его повторного образования в процессе дальнейшего формирования электродов. Поэтому в состав катодной массы дополнительно вводят электропроводные связующие добавки, а электрод подвергают «тренировке» под током.

В настоящей работе методом ЭСХА выполнено исследование гидридообразующих порошковых сплавов и изучена возможность их активации высокими давлениями за счет самодеформирования [4].

### Материалы и методы исследования

Объектом исследования служил порошок сплава LaNi<sub>2.5</sub>Co<sub>2.4</sub>Al<sub>0.1</sub> фракции 400 mesh, полученный распылением в инертной среде. Частичное замещение никеля в исходном интерметаллиде LaNi<sub>5</sub> кобальтом и алюминием производили для понижения температуры сорбции–десорбции водорода [5]. Для сравнения был также изучен исходный интерметаллид LaNi<sub>5</sub>, полученный механическим дроблением.

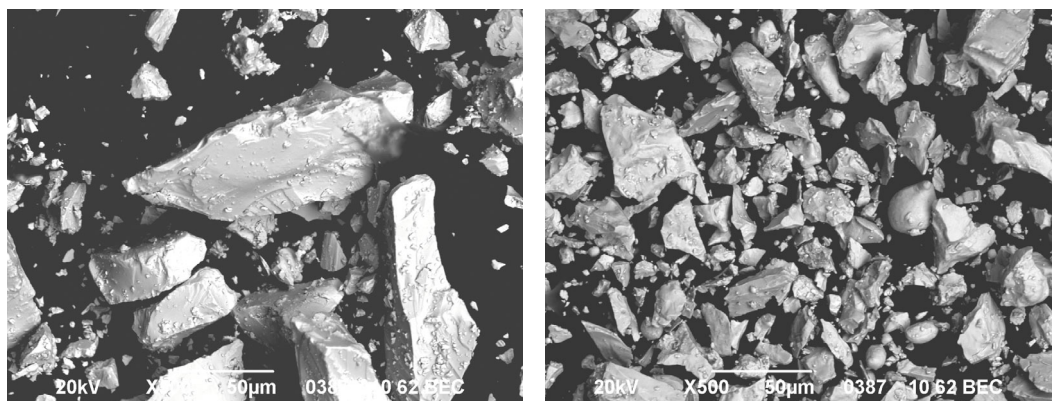
Часть порошка LaNi<sub>2.5</sub>Co<sub>2.4</sub>Al<sub>0.1</sub> была исследована в неактивированном состоянии, а другая его часть – подвергнута химической активации в щелочных растворах.

Структуру и химический состав поверхностных слоев частиц порошка изучали на электронном микроскопе JSM-6490 при ускоряющем напряжении 20 kV и увеличениях до  $\times 10000$ .

Активацию высокими давлениями производили путем холодного изостатического прессования (ХИП) навески порошка в комбинированных пресс-формах между стальными опорами Ø 20 mm. Герметизированные пресс-формы с порошком подвергали обжатию рабочей жидкостью при давлениях до 5 kbar. Сопротивление прессовок измеряли стандартными цифровыми приборами после каждого обжатия без разборки распакованной пресс-формы. Кажущееся удельное сопротивление порошковой массы вычисляли за вычетом сопротивления опор (0.2  $\Omega$ ) путем приведения к общим геометрическим размерам.

### Результаты исследования

*Исходные порошки.* Структура исходных порошков  $\text{LaNi}_5$  и  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  показана на рис. 1. Съемка произведена в отраженном электронном пучке, что позволяет выявить наличие фазовых доменов и инородных включений. Как видно на рис. 1, такие домены не выявляются, сплавы однородны.



*a*

*б*

**Рис. 1.** Структура исходных порошков  $\text{LaNi}_5$  (*a*) и  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  (*б*)

Молотые порошки  $\text{LaNi}_5$  состоят в основном из крупных частиц со средним размером 80  $\mu\text{m}$ . Частицы неровные, с острыми краями, носят явные следы множественных сколов. Порошки  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  также в основном состоят из неровных частиц со средним размером 20  $\mu\text{m}$ , но края этих частиц более гладкие, и среди них попадаются округлые капли.

Результаты химического анализа методом ЭСХА представлены в табл. 1. Следов натрия или калия не выявлено. Атомное соотношение металлов в  $\text{LaNi}_5$  точно соответствует номинальному, в то время как в  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  оно несколько завышено в сторону лантана и занижено в сторону Al и Co.

Таблица 1

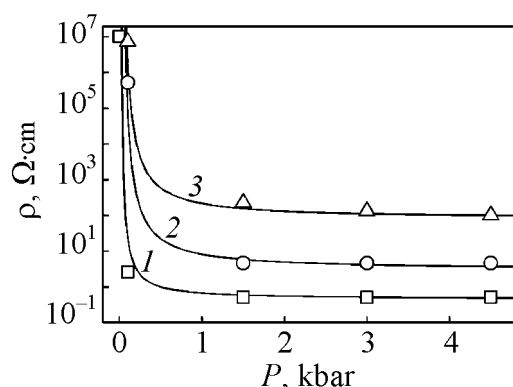
**Результаты химического анализа порошков  $\text{LaNi}_5$  и  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  методом ЭСХА**

Порошок	Место съемки	Элементный состав, at %				
		La	Ni	Co	Al	O
$\text{LaNi}_5$	Центр частицы	15.63	77.49	0	0.23	6.65
$\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ : исходный	Неровная частица	16.40	37.23	36.71	2.74	6.80
	Округлая частица	15.40	35.19	33.88	3.09	12.95
химически активированный	Неровная частица	14.41	31.97	30.54	1.28	21.79
	Округлая частица	15.53	31.51	31.16	1.75	20.05

Однако наибольший интерес для данной работы представляет содержание кислорода в поверхностных слоях частиц. Как видно из таблицы, даже в  $\text{LaNi}_5$ , где оно минимально, поверхность довольно сильно окислена. Учитывая, что зондовый пучок проникает в глубь металла примерно на 3  $\mu\text{m}$ , можно предполагать существование сплошной оксидной пленки толщиной до микрона даже в этом крупнодисперсном порошке. Почти такое же содержание кислорода наблюдается в большинстве частиц необработанного распыленного порошка  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ , хотя в округлых каплях оно почти вдвое выше.

Химическая обработка порошка, как следует из полученных данных, приводит к резкому усилению окисления и вытравливанию алюминия.

Действительно, как показали измерения электросопротивления порошков при минимальном давлении, достаточном для обеспечения плотного контакта, проводимость всех исходных материалов находится в мегаомном диапазоне (рис. 2), что делает их практически непригодными для использования в электрохимических системах.



**Рис. 2.** Зависимости удельного электрического сопротивления  $\rho$  от давления изостатического прессования  $P$  для порошков  $\text{LaNi}_5$  (кривая 1) и  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  (кривая 2 – исходный, кривая 3 – химически активированный). Точки – экспериментальные значения, линии – результат аппроксимации уравнением (1)

Экспериментальные точки на рис. 2 хорошо описываются эмпирическим уравнением вида

$$\rho(P) = \rho_0 \exp(P_0 / P), \quad (1)$$

где  $\rho_0$  и  $P_0$  – константы, имеющие смысл соответственно асимптотического остаточного удельного сопротивления и характеристического давления. В табл. 2 приведены значения этих констант для кривых, построенных на рис. 2.

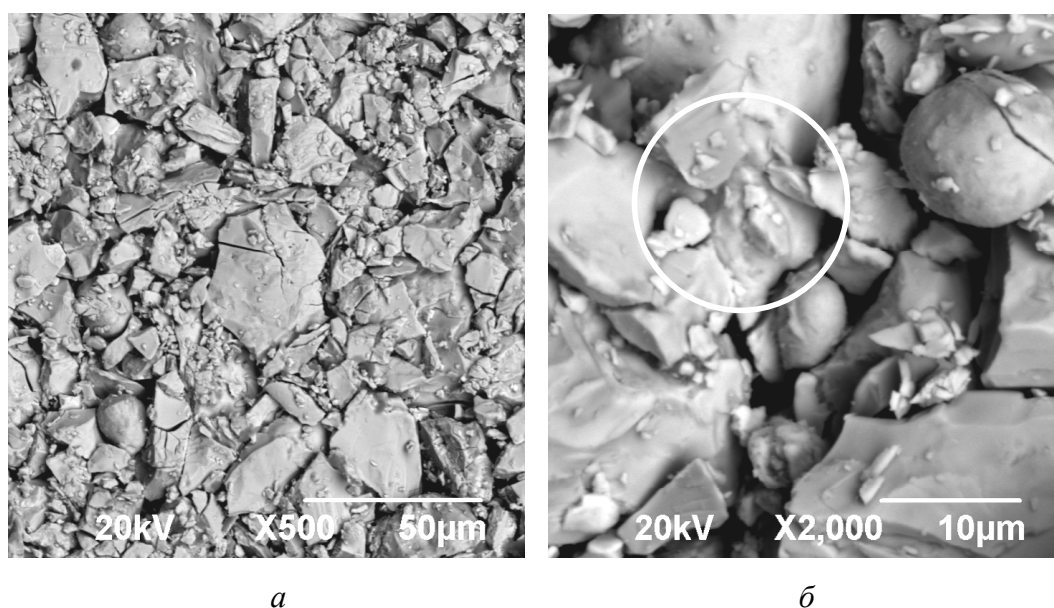
*Активация высоким давлением.* На рис. 2 представлены результаты обработки порошков высокими давлениями. Никелид лантана приобретает металлическую проводимость уже при минимальных давлениях, обеспечивающих хотя бы небольшое взаимное смещение частиц, что свидетельствует о наличии тонкой и хрупкой оксидной пленки. Необработанный электродный сплав демонстрирует аналогичное поведение, но лишь начиная с давлений около 1.5–2.0 kbar, причем его остаточное удельное сопротивление существенно выше. Наконец, химически активированный сплав обнаруживает плавно снижающееся удельное сопротивление на еще более высоком уровне, который, по-видимому, уже неприемлем для большинства аккумуляторов.

Таблица 2

Значения асимптотического остаточного удельного сопротивления  $\rho_0$  и характеристического давления  $P_0$  в уравнении (1) для исследуемых материалов

Порошок	$\rho_0, \Omega \cdot \text{cm}$	$P_0, \text{kbar}$
$\text{LaNi}_5$	0.45	0.4
$\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ : исходный	3.0	1.0
химически активированный	80.0	1.0

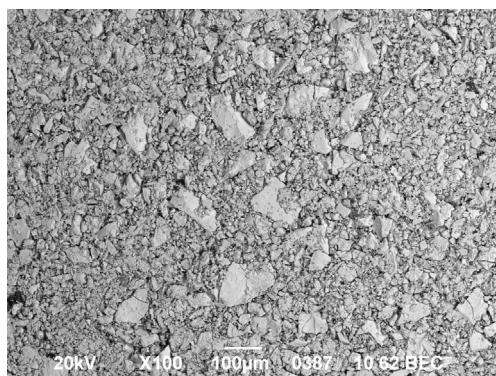
*Структура компактов.* На рис. 3,а показана типичная структура компакта, полученного из неактивированного порошка  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  при давлении 2.1 kbar. Компакт однороден. Видны многочисленные трещины, особенно в крупных частицах, обнажающие ювенильную поверхность материала. На рис. 3,б выделен участок того же компакта при большем увеличении, иллюстрирующий вдавливание одной частицы в другую.



**Рис. 3.** Структура компакта, полученного из неактивированного порошка  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  при давлении 2.1 kbar: а – общий вид, б – вдавливание и разрушение частиц

Механическая прочность всех полученных компактов низка. Компакты склонны к осыпанию кромок и растрескиванию при недостаточно аккуратном обращении. Частицы порошка  $\text{LaNi}_5$  при обжати пробивают эластичную оболочку пресс-формы, что приводит к затеканию рабочей жидкости.

*Композит.* Ввиду представленных выше данных была предпринята попытка сформировать композит из двух порошков. На рис. 4 показана



**Рис. 4.** Структура композита, сформованного при давлении 2.1 kbar из смеси порошков  $\text{LaNi}_5$  и химически активированного  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$

структура композита, сформованного при том же давлении 2.1 kbar из смеси порошков  $\text{LaNi}_5$  и химически активированного  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  примерно в равных объемных частях. Удельное сопротивление композита составило около  $27.5 \Omega \cdot \text{см}$ , что в 3 раза ниже активированного  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  (см. табл. 2), причем, что также немаловажно, его механическая прочность повысилась до величины, допускающей свободное обращение.

### Обсуждение

Представляет интерес сопоставление экспериментально обнаруженных характеристических давлений активации с основными свойствами исследуемых материалов. Рассмотрим для этого следующую упрощенную модель.

При самоиндентировании на частицу размером  $D$  давят вышележащие частицы со средним усилием  $PD^2$ , где  $P$  – внешнее гидростатическое давление. Эта ситуация эквивалентна определению микротвердости  $H_\mu$ , при котором индентор дает отпечаток площадью  $d^2$  и погружается в материал на глубину  $\alpha d$ , где  $\alpha$  – численный множитель порядка единицы. Таким образом, если критическое условие самоиндентирования состоит в прорыве оксидной пленки толщиной  $d_c$  на частице, когда удельное сопротивление компакта резко падает, то приравнивание сил дает возможность оценить толщину пленки с точностью до множителя порядка единицы:

$$d_c \approx D \sqrt{P_c H_\mu} . \quad (2)$$

Микротвердость оксида никеля составляет около 6 GPa [6], а интерметаллидов на основе никеля – около 4 GPa [7]. Принимая последнее значение и подставляя установленные выше размеры частиц и характеристические давления, получаем для всех материалов толщину оксидной пленки порядка 0.5  $\mu\text{м}$ , что хорошо согласуется с приведенными выше электронно-микроскопическими наблюдениями.

### Выводы

Таким образом, механическая активация электродных материалов высокими давлениями представляет весомые преимущества по сравнению с традиционными способами химической активации. Дополнительными преимуществами изостатического прессования являются: возможность одновре-

менного формования электродов (или всей электрохимической ячейки), устранение необходимости в электропроводных связующих веществах, а также возможность формирования композитов с управляемыми свойствами.

1. B.C. Sales, M.B. Maple, F.L. Vernon III, Phys. Rev. **B18**, 486 (1978).
2. С.Р. Овишински, М.А. Фетченко, Патент 2120156 РФ (1993).
3. K. Young, C. Fierro, B. Reichman *et al.*, Patent 7261970 USA (2007).
4. Г.Я. Акимов, ФТТ **38**, 654 (1996).
5. M.H. Mendelsohn, D.M. Gruen, A.E. Dwight, Nature **269**, 45 (1977).
6. J. Cabrera-Cano, A. Dominguez-Rodriguez, R. Marquez, J. Castaing, Rev. Phys. Appl. **14**, 559 (1979).
7. M. Zhang, A.H. Heuer, Scripta Mater. **54**, 1265 (2006).

*І.Ю. Прохоров, Л.Г. Щербакова, Г.Я. Акімов, Ю.М. Солонін*

#### АКТИВАЦІЯ ПОРОШКОВИХ ГІДРИДОУТВОРЮЮЧИХ ІНТЕРМЕТАЛІДІВ ВИСОКИМИ ТИСКАМИ

Методами електронної мікроскопії, електронно-мікроскопічного хімічного аналізу (ЕСХА), вимірювання електрофізичних властивостей досліджено активацію високими тисками порошкових гідридоутворюючих інтерметалідів  $\text{LaNi}_5$  та  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ , що використовуються в нікель-металогідридних акумуляторах. Знайдено, що питомий опір компактів низького тиску з порошків як у стані поставки, так і хімічно активованих є завеликим внаслідок утворення оксидної плівки на поверхні частинок, але різко спадає при певному критичному тиску (0.4 kbar – для  $\text{LaNi}_5$  та 1.0 kbar – для  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ ). Виконано оцінку товщини оксидної плівки. Запропоновано та випробувано композиційний матеріал з порошків різного складу та дисперсності, в якому після обробки високим тиском виявлено найкращі механічні властивості й залишкову провідність.

**Ключові слова:** інтерметаліди, гідриди, високі тиски, активація порошків

*I.Yu. Prokhorov, L.G. Scherbakova, G.Ya. Akimov, Yu.M. Solonin*

#### HIGH PRESSURE ACTIVATION OF HYDRIDE FORMING INTERMETALLIDE POWDERS

High pressure activation of hydride forming intermetallide powders  $\text{LaNi}_5$  and  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  used in nickel-metal-hydride rechargeable batteries was studied by electronic microscopy, ESCA, and electrophysical measurements. It was found that low pressure compacts made of the powders in both as-received and chemically activated condition have too high specific resistivity due to surface oxide film formation on the particle surfaces. However, the resistivity drops dramatically at a definite critical pressure (0.4 kbar in  $\text{LaNi}_5$  and 1.0 kbar in  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ ). The oxide film thickness was estimated. The composite material made of powders of different composition and

particle size was proposed and tested revealing the best mechanical performance and conductivity after high pressure treatment.

**Keywords:** intermetallides, hydrides, high pressures, activation of powders

**Fig. 1.** Microstructure of the initial powders of  $\text{LaNi}_5$  (*a*) and  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  (*b*)

**Fig. 2.** Dependence of resistivity  $\rho$  on isostatic pressure  $P$  for the  $\text{LaNi}_5$  (curve 1) and  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  (curve 2 – initial condition, curve 3 – chemically activated condition) powders. Symbols correspond to the experimental values; the solid lines are results of fitting with equation (1)

**Fig. 3.** Microstructure of the compact obtained from the non-activated  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  powder pressed under 2.1 kbar: *a* – overview, *b* – particle indentation and cracking

**Fig. 4.** Microstructure of a composite formed under pressure of 2.1 kbar from the mixed  $\text{LaNi}_5$  powders and chemically activated  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$

PACS: 61.43.Gt, 61.43.Er

С.В. Габелков<sup>1</sup>, Р.В. Тарасов<sup>2</sup>, А.Г. Миронова<sup>2</sup>, А.П. Крышталь<sup>3</sup>

## ПОВЕДЕНИЕ ПОРОВЫХ КАНАЛОВ И ЗАКРЫТЫХ ПОР ПРИ СПЕКАНИИ ТЕТРАГОНАЛЬНОГО ОКСИДА ЦИРКОНИЯ ИЗ АМОРФНОГО ПОРОШКА

<sup>1</sup>Государственный научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности  
ул. В. Стуса, 35/37, г. Киев, 03145, Украина

<sup>2</sup>Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»  
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина

<sup>3</sup>Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина  
пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077, Украина

Статья поступила в редакцию 24 декабря 2010 года

*Исследовано поведение поровых каналов и закрытых пор при спекании на воздухе или в вакууме тетрагонального оксида циркония, сформированного из аморфных порошков. Определены энергии активации уменьшения объемов больших (70–85 нм), средних (50–65 нм) и малых (15–25 нм) поровых каналов, а также закрытых пор (15–20 нм) в интервалах температур менее активного (800–950 °С) и интенсивного (900–1150 °С) спекания. Установлено, что уменьшение объема образцов в интервале температур менее активного спекания определяется сокращением объема малых поровых каналов и закрытых пор, а в интервале интенсивного спекания – объемов всех составляющих порового пространства в равной мере. Подтверждено, что температура спекания до высокой относительной плотности и закрытой пористости определяется диаметром наибольших поровых каналов.*

**Ключевые слова:** аморфный, гидроксиды циркония и иттрия, закрытые поры, наноразмерный порошок, оксид циркония, поровые каналы, пористость, поровое пространство, спекание, спрессованный образец

### Введение

Высокие физико-химические свойства керамических материалов на основе оксида циркония обусловили их широкое применение при производстве изделий конструкционного и функционального назначения [1–6]. Ввиду того, что движущей силой спекания является уменьшение избытка площади свободной поверхности частиц [7], параметры спекания изделий, сформированных из порошков, существенным образом зависят не столько от общей пористости, сколько от количества, диаметров, извилистости, формы и других характеристик всех совокупностей поровых каналов и закрытых пор. Использование на-



наноразмерных порошков при получении исходных заготовок для последующего спекания изделий является одним из путей повышения свойств керамических материалов, а также позволяет снизить энергозатраты благодаря их способности к спеканию при более низких температурах. На начальных стадиях получения наноразмерные порошки оксида циркония аморфны с присущей им повышенной реакционной активностью. Однако реализовать способность к спеканию и реакционную активность не удастся в полной мере, поскольку их склонность к агломерации возрастает с уменьшением размера частиц.

Наноразмерные порошки довольно часто имеют несколько уровней организации: например, агломераты состоят из агрегатов, которые, в свою очередь, состоят из «первичных частиц» [8]. В связи с этим в порошке имеются несколько совокупностей поровых каналов: например, поровые каналы между «первичными частицами», между агрегатами и между агломератами. Морфология агломерированных порошков зависит как от метода их получения, так и от параметров процесса. В результате размолла порошков и прессования из них заготовок часть агломератов и агрегатов разрушается [9]. При этом пористая структура существенно изменяется. Таким образом, характеристики поровых каналов и закрытых пор зависят от всей предыстории получения заготовок. Важно определить влияние параметров порового пространства как совокупности открытых поровых каналов и закрытых пор, диаметры, форма, количество и другие характеристики которых оказывают существенное влияние на спекание керамического материала и в конечном итоге на его свойства.

Цель работы – исследование поведения открытых поровых каналов и закрытых пор как составляющих порового пространства при спекании образцов из тетрагонального оксида циркония, сформированных из аморфных наноразмерных порошков.

### Методика эксперимента

Образцы тетрагонального твердого раствора оксида циркония изготовлены из наноразмерного порошка аморфных гидроксидов циркония и иттрия по способу [10]. Осадок гидроксидов получен совместным осаждением 25%-ым гидроксидом аммония из смеси 1 М водных растворов нитратов циркония и иттрия при обратном порядке смешения реагентов. Нитрат иттрия готовили обработкой азотной кислотой оксида иттрия, а нитрат циркония – обработкой гидроксида циркония, полученного гидролизом сульфата циркония. Осадок фильтровали и промывали дистиллированной водой (или последовательно дистиллированной водой и этиловым спиртом). Осадок сушили при температуре 30–40°C в течение 20–25 h до образования ксерогеля. Наноразмерный порошок гидроксидов получали размолотом ксерогеля в шаровой мельнице в течение 10 h при отношении массы ксерогеля к массе стальных шаров 1:10.

Образцы в форме таблеток диаметром 14.5 mm и высотой 2.5 mm готовили на гидравлическом прессе методом одноосного холодного прессования при давлении 256 МПа. Предварительно их термообработывали при 350°C в

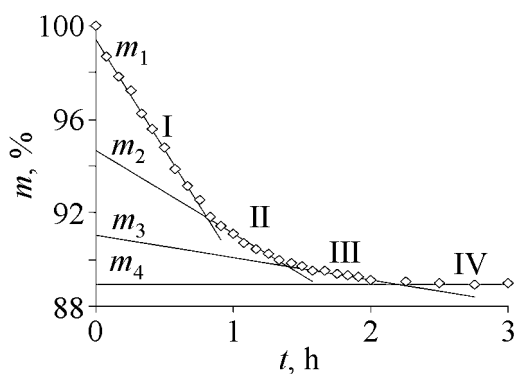
течение 2 h на воздухе в печи СУОЛ-0.25.1/12-М1 или в вакууме в печи СШВЭ 1.2,5/25ИЗ. Скорости подъема и снижения температуры были равны и для указанных режимов составляли соответственно 1 или 2°C/min. Окончательная термообработка на воздухе (или в вакууме) проходила в течение 1 h при постоянной температуре от 600 до 1150°C. Поднимали и снижали температуру со скоростью 4°C/min. Нитраты брали в соотношении, позволяющем получить тетрагональный твердый раствор оксида циркония с 3.6 mass% оксида иттрия.

Объемы совокупностей поровых каналов в образцах оксида циркония определяли по удалению воды из них при ее испарении по методике [11]. За теоретическую плотность тетрагонального оксида циркония принимали рентгеновскую, рассчитанную по параметрам кристаллической решетки [6]. Методом водной пикнометрии определяли пикнометрическую плотность термообработанных образцов из оксида циркония для последующего расчета объема закрытых пор.

Микроструктуру образцов оксида циркония исследовали на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-840. На поверхность скола термообработанных образцов путем термического испарения в вакууме наносили тонкий слой хрома для стока электронов.

### Экспериментальные результаты

Термообработанные образцы из тетрагонального оксида циркония помещали в лоток, откачивали воздух и пропитывали дистиллированной водой.



**Рис. 1.** Зависимость массы системы «образец из оксида циркония, термообработанный при 800°C,–вода» от времени сушки (температура  $40 \pm 3^\circ\text{C}$ , промывка осадка водой, термообработка на воздухе);  $m_1$  – начальная масса системы;  $m_4$  – масса твердой фазы с закрытыми порами;  $(m_1 - m_2)$ ,  $(m_2 - m_3)$  и  $(m_3 - m_4)$  – разности масс, численно равные объемам больших, средних и малых поровых каналов; I, II, III и IV – линейные участки

Зависимость массы системы «образец из оксида циркония, спеченный при 800°C,–вода» от времени приведена на рис. 1 (промывка осадка водой, термообработка на воздухе). Масса системы с течением времени убывает и через 2.25 h достигает постоянной величины. Зависимость имеет четыре линейных участка. Прямые, продолжающие линейные участки до пересечения с осью ординат, отсекают на последней величины масс, разности которых  $(m_1 - m_2)$ ,  $(m_2 - m_3)$  и  $(m_3 - m_4)$  численно равны объемам соответственно больших, средних и малых поровых каналов. Масса системы на четвертом участке  $m_4$  равна массе твердой фазы. Объемы поровых каналов, закрытых пор и твердой фазы для остальных систем

были определены с использованием аналогичных зависимостей масс этих систем от времени.

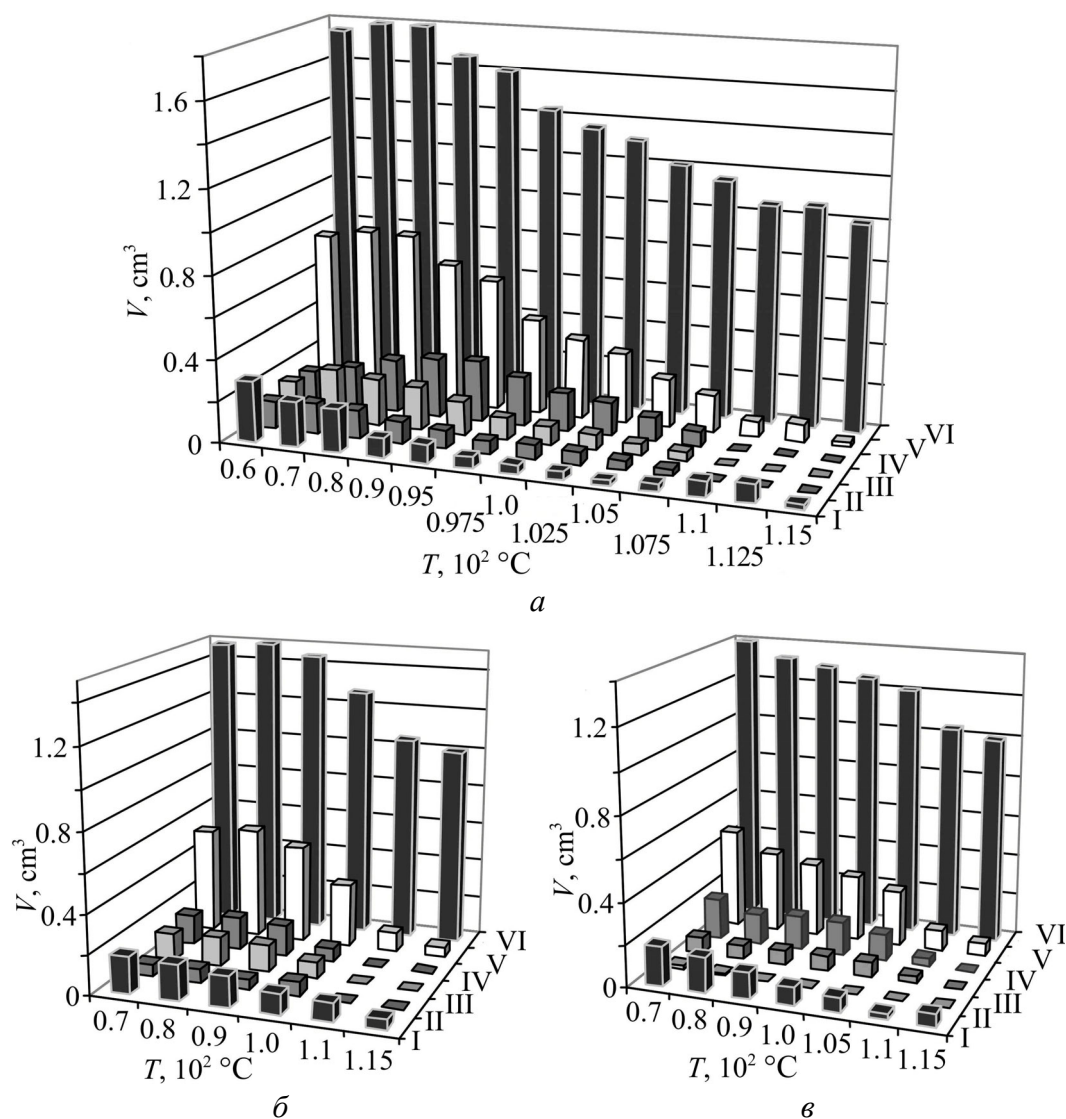
Для возможности сравнения суммарных объемов образцов, термообработанных при разных температурах, и объемов имеющихся в них совокупностей поровых каналов и закрытых пор рассматриваем в каждом из них равные массы, а значит, и равные объемы твердой фазы. Для каждого из термообработанных образцов (промывка осадка водой, термообработка на воздухе) возьмем объем твердой фазы, равный  $0.977 \text{ см}^3$ . При этом суммарный объем образца, спеченного при  $1150^\circ\text{C}$ , равен  $1 \text{ см}^3$ . Зависимости объемов поровых каналов, закрытых пор, твердой фазы и суммарных объемов образцов из тетрагонального оксида циркония от температуры термообработки приведены на рис. 2. Абсолютная погрешность определения объемов, отнормированная к  $1 \text{ см}^3$  суммарного объема образца, составляет  $0.005\text{--}0.01 \text{ см}^3$ .

Образец из оксида циркония, полученный из осадка, промытого водой, и термообработанный на воздухе при  $600^\circ\text{C}$  (рис. 2,а), имеет суммарный объем  $1.757 \text{ см}^3$ , представленный  $0.977 \text{ см}^3$  твердой фазы и  $0.780 \text{ см}^3$  порового пространства. Последнее состоит из  $0.151 \text{ см}^3$  больших,  $0.204 \text{ см}^3$  средних и  $0.132 \text{ см}^3$  малых поровых каналов, а также  $0.293 \text{ см}^3$  закрытых пор. С возрастанием температуры термообработки от  $600$  до  $800^\circ\text{C}$  суммарный объем образца, порового пространства, средних и малых поровых каналов не изменяется. Однако объем закрытых пор уменьшается до  $0.207 \text{ см}^3$ , а объем больших поровых каналов, наоборот, увеличивается до  $0.253 \text{ см}^3$ . Это свидетельствует о том, что часть закрытых пор открылась.

С возрастанием температуры термообработки от  $800$  до  $950^\circ\text{C}$  (рис. 2,а) суммарный объем образца, объемы порового пространства, средних и малых поровых каналов и закрытых пор уменьшаются соответственно до  $1.607 \text{ см}^3$  (в 1.12 раза),  $0.63 \text{ см}^3$  (1.3),  $0.161 \text{ см}^3$  (1.38),  $0.087 \text{ см}^3$  (1.56) и  $0.086 \text{ см}^3$  (в 2.38 раза). Объем порового пространства наиболее существенно сокращается за счет уменьшения объема закрытых пор и малых поровых каналов. Объем больших поровых каналов несколько (до  $0.294 \text{ см}^3$ ) увеличивается.

С повышением температуры термообработки от  $950$  до  $1050^\circ\text{C}$  (рис. 2,а) суммарный объем образца, объемы порового пространства, больших, средних и малых поровых каналов и закрытых пор значительно уменьшаются — соответственно до  $1.211 \text{ см}^3$  (в 1.33 раза),  $0.234 \text{ см}^3$  (2.69),  $0.112 \text{ см}^3$  (2.63),  $0.054 \text{ см}^3$  (2.98),  $0.044 \text{ см}^3$  (1.98) и  $0.024 \text{ см}^3$  (в 3.67 раза). Поровое пространство сокращается за счет уменьшения объема всех его составляющих.

Дальнейшее повышение температуры до  $1100^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению суммарного объема образца до  $1.053 \text{ см}^3$  (еще в 1.15 раза), а объема порового пространства — до  $0.076 \text{ см}^3$  (еще в 3.08 раза). Объемы больших, средних и малых поровых каналов уменьшаются до нуля, а объем закрытых пор увеличивается до  $0.076 \text{ см}^3$  (в 3.17 раза). В этом интервале температур происходит постепенный переход больших, средних и малых поровых каналов в закрытые поры.



**Рис. 2.** Зависимости объемов поровых каналов и закрытых пор в образцах из оксида циркония от температуры окончательной термообработки (выдержка 1 h): I – закрытые поры; II – открытые малые, III – средние и IV – большие поровые каналы; V – поровое пространство; VI – суммарный объем (объемы твердой фазы и порового пространства). Объемы твердой фазы постоянны и равны  $0.977 \text{ cm}^3$  (a);  $0.95 \text{ cm}^3$  (б) и  $0.94 \text{ cm}^3$  (в) (на рис. не приведены). Промывка осадка: a, в – дистиллированной водой, б – водой и этиловым спиртом; предварительная и окончательная термообработки: a, б – на воздухе, в – в вакууме

В интервале температур  $1100\text{--}1150^\circ\text{C}$  (рис. 2,a) происходит дальнейшее уменьшение суммарного объема образца и объема порового пространства, представленного только закрытыми порами.

Образец из оксида циркония (рис. 2,б), полученный из осадка, промытого водой и этиловым спиртом, и термообработанный на воздухе при  $700^\circ\text{C}$ , имеет суммарном объем  $1.483 \text{ cm}^3$ , который представлен  $0.95 \text{ cm}^3$  твердой фазы и  $0.533 \text{ cm}^3$  порового пространства. Последнее состоит из  $0.15 \text{ cm}^3$

больших,  $0.135 \text{ см}^3$  средних и  $0.061 \text{ см}^3$  малых поровых каналов, а также  $0.187 \text{ см}^3$  закрытых пор. Все перечисленные объемы меньше, чем таковые у образца, полученного из осадка, промытого только водой (рис. 2,а).

С возрастанием температуры термообработки от  $700$  до  $800^\circ\text{C}$  (рис. 2,б) суммарный объем образца, объемы порового пространства и малых поровых каналов не изменяются. Но объем закрытых пор уменьшается до  $0.179 \text{ см}^3$ , а объем больших и средних поровых каналов, наоборот, увеличивается до  $0.169$  и  $0.146 \text{ см}^3$  соответственно. Это свидетельствует о том, что, как и для промытого водой осадка, часть закрытых пор открылась.

С возрастанием температуры термообработки от  $800$  до  $950^\circ\text{C}$  (рис. 2,а) суммарный объем образца, объемы порового пространства, больших, средних и малых поровых каналов и закрытых пор уменьшаются соответственно до  $1.446 \text{ см}^3$  (в 1.05 раза),  $0.497 \text{ см}^3$  (1.13),  $0.155 \text{ см}^3$  (1.09),  $0.136 \text{ см}^3$  (1.07),  $0.062 \text{ см}^3$  (1.11) и  $0.156 \text{ см}^3$  (в 1.15 раза). Объем порового пространства наиболее существенно сократился за счет уменьшения объема закрытых пор и малых поровых каналов.

С возрастанием температуры термообработки от  $900$  до  $1000^\circ\text{C}$  (рис. 2,б) суммарный объем образца, объемы порового пространства, больших и средних поровых каналов и закрытых пор значительно уменьшаются – соответственно до  $1.272 \text{ см}^3$  (в 1.14 раза),  $0.322 \text{ см}^3$  (1.54),  $0.068 \text{ см}^3$  (2.28),  $0.081 \text{ см}^3$  (1.68) и  $0.104 \text{ см}^3$  (в 1.5 раза). Уменьшение объема малых поровых каналов зафиксировать не удалось ( $0.069 \text{ см}^3$ ). Поровое пространство сократилось за счет уменьшения объема почти всех его составляющих.

Повышение температуры до  $1100^\circ\text{C}$  приводит к сокращению суммарного объема образца до  $1.044 \text{ см}^3$  (еще в 1.22 раза), а объема порового пространства – до  $0.094 \text{ см}^3$  (еще в 3.43 раза). Объемы больших, средних и малых поровых каналов равны нулю, а объем закрытых пор немного уменьшается – до  $0.094 \text{ см}^3$  (в 1.11 раза). В этом интервале температур большие, средние и малые поровые каналы постепенно переходят в закрытые поры.

В интервале температур  $1100$ – $1150^\circ\text{C}$  (рис. 2,б) происходит дальнейшее уменьшение суммарного объема образца до  $1 \text{ см}^3$  и объема порового пространства до  $0.05 \text{ см}^3$ , которое представлено только закрытыми порами.

Образец из оксида циркония, полученный из осадка, промытого водой, и термообработанный в вакууме при  $700^\circ\text{C}$  (рис. 2,в), имеет суммарный объем  $1.419 \text{ см}^3$ , представленный  $0.94 \text{ см}^3$  твердой фазы и  $0.479 \text{ см}^3$  порового пространства. Последнее состоит из  $0.197 \text{ см}^3$  больших,  $0.076 \text{ см}^3$  средних и  $0.017 \text{ см}^3$  малых поровых каналов, а также  $0.189 \text{ см}^3$  закрытых пор. Все перечисленные объемы (кроме объема больших поровых каналов) меньше, чем таковые у термообработанных на воздухе образцов, полученных из осадка, промытого как водой (рис. 2,а), так и водой и этиловым спиртом (рис. 2,б).

С возрастанием температуры термообработки от  $700$  до  $1050^\circ\text{C}$  (рис. 2,в) суммарный объем образца, объемы порового пространства и закрытых пор

уменьшаются соответственно до  $1.21 \text{ см}^3$  (в 1.17 раза),  $0.27 \text{ см}^3$  (1.77) и  $0.072 \text{ см}^3$  (в 2.63 раза). Объем малых поровых каналов уменьшается до нуля уже при  $800^\circ\text{C}$ , а больших и средних поровых каналов не изменяется. Объем порового пространства сокращается за счет уменьшения объема закрытых пор и исчезновения малых поровых каналов.

С повышением температуры термообработки от  $1050$  до  $1100^\circ\text{C}$  (рис. 2, в) суммарный объем образца, объемы порового пространства, больших и средних поровых каналов и закрытых пор значительно уменьшаются – соответственно до  $1.039 \text{ см}^3$  (в 1.16 раза),  $0.099 \text{ см}^3$  (2.73),  $0.038 \text{ см}^3$  (3.37),  $0.031 \text{ см}^3$  (2.26) и  $0.029 \text{ см}^3$  (в 2.48 раза). Поровое пространство сокращается за счет существенного уменьшения объема всех его составляющих.

В интервале температур  $1100$ – $1150^\circ\text{C}$  (рис. 2, в) происходит дальнейшее уменьшение суммарного объема образца (до  $1 \text{ см}^3$ ) и объема порового пространства (до  $0.05 \text{ см}^3$ ), представленного только закрытыми порами.

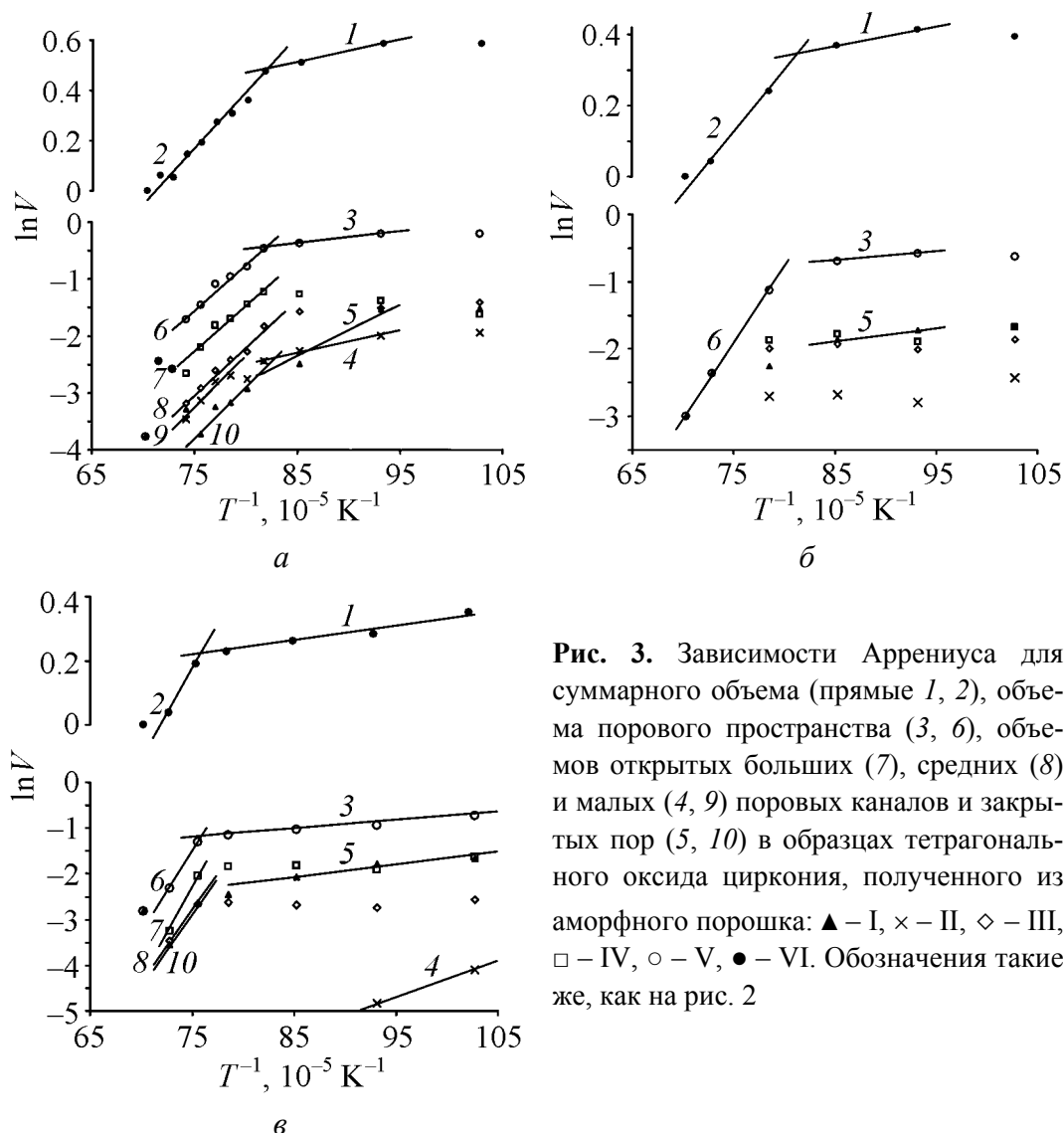
Для выяснения степени влияния закрытых пор, больших, средних и малых поровых каналов на спекание построены зависимости Аррениуса (рис. 3, а) для суммарного объема и перечисленных составляющих порового пространства образца, полученного из аморфного порошка (промывка осадка водой, термообработка на воздухе). Зависимость для суммарного объема имеет два линейных участка, которые соответствуют интервалам температур интенсивного ( $950$ – $1150^\circ\text{C}$ , прямая 2) и менее активного ( $800$ – $950^\circ\text{C}$ , прямая 1) спекания с энергией активации  $37.4 \pm 0.7$  и  $7.5 \pm 0.6 \text{ кДж/моль}$  соответственно.

В интервале температур менее активного спекания энергии активации уменьшения объема порового пространства (рис. 3, а, прямая 3), малых поровых каналов (4) и закрытых пор (5) составляют соответственно  $17.5 \pm 1.4$ ,  $33 \pm 10$  и  $75 \pm 17 \text{ кДж/моль}$ . Спекание в этом интервале температур происходит благодаря уменьшению объемов малых поровых каналов и закрытых пор.

В интервале температур интенсивного спекания энергии активации уменьшения объема порового пространства (рис. 3, а, прямая 6), больших (7), средних (8) и малых поровых каналов (9) и закрытых пор (10) составляют соответственно  $133 \pm 6$ ,  $133 \pm 10$ ,  $140 \pm 16$ ,  $150 \pm 60$  и  $150 \pm 50 \text{ кДж/моль}$ . Спекание происходит при равном вкладе всех составляющих порового пространства.

Для образцов, полученных из осадка, промытого водой и спиртом, зависимость для суммарного объема (рис. 3, б) тоже имеет два линейных участка, которые соответствуют интервалам температур интенсивного ( $1000$ – $1150^\circ\text{C}$ , прямая 2) и менее активного ( $800$ – $900^\circ\text{C}$ , прямая 1) спекания с энергией активации  $29.1 \pm 2.5$  и  $4.6 \pm 0.5 \text{ кДж/моль}$  соответственно.

В интервале температур менее активного спекания энергии активации уменьшения объема порового пространства (рис. 3, б, прямая 3) и закрытых пор (прямая 5) составляют  $10.8 \pm 2.2$  и  $15.8 \pm 3.3 \text{ кДж/моль}$  соответственно. Спекание происходит благодаря уменьшению объемов закрытых пор.



**Рис. 3.** Зависимости Аррениуса для суммарного объема (прямые 1, 2), объема порового пространства (3, 6), объемов открытых больших (7), средних (8) и малых (4, 9) поровых каналов и закрытых пор (5, 10) в образцах тетрагонального оксида циркония, полученного из аморфного порошка:  $\blacktriangle$  – I,  $\times$  – II,  $\diamond$  – III,  $\square$  – IV,  $\circ$  – V,  $\bullet$  – VI. Обозначения такие же, как на рис. 2

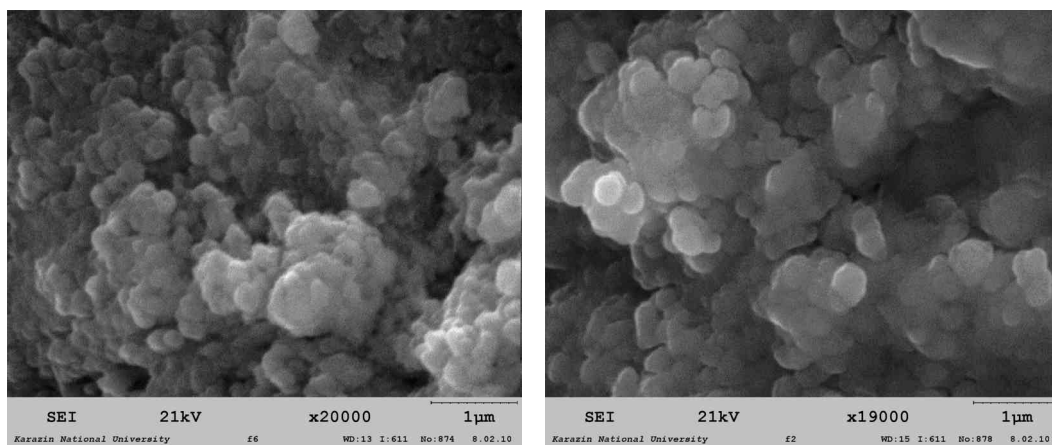
В интервале температур интенсивного спекания энергии активации уменьшения объема порового пространства (рис. 3,б, прямая 6) составляют  $188 \pm 21$  kJ/mol. Вклад составляющих порового пространства в этом интервале температур определить не удалось.

Для образцов, полученных из осадка, промытого водой, и термообработанного в вакууме, зависимость для суммарного объема (рис. 3,в) тоже имеет два линейных участка. Они соответствуют интервалам температур интенсивного ( $1050$ – $1150^\circ\text{C}$ , прямая 2) и менее активного ( $700$ – $1050^\circ\text{C}$ , прямая 1) спекания с энергией активации  $46 \pm 18$  и  $4.0 \pm 0.3$  kJ/mol соответственно.

В интервале температур менее активного спекания энергии активации уменьшения объема порового пространства (рис. 3,в, прямая 3), малых поровых каналов (4) и закрытых пор (5) составляют  $15.0 \pm 1.1$ ,  $67 \pm 7.4$  и  $23.3 \pm 3.1$  kJ/mol соответственно. Спекание происходит благодаря уменьшению объемов малых поровых каналов и закрытых пор.

В интервале температур интенсивного спекания энергии активации уменьшения объема порового пространства (рис. 3, *в*, прямая *б*), больших (7) и средних (8) поровых каналов и закрытых пор (10) составляют соответственно  $295 \pm 131$ ,  $332 \pm 218$ ,  $244 \pm 228$  и  $266 \pm 245$  kJ/mol. Спекание происходит при равном вкладе почти всех составляющих порового пространства (кроме малых поровых каналов). Большие значения ошибок при определении энергий активации обусловлены малым количеством данных (по две точки) и узким ( $50^\circ\text{C}$ ) интервалом интенсивного спекания.

По данным электронной микроскопии, вся поверхность скола образца оксида циркония (рис. 4, *а*), полученного из осадка гидроксидов, промытого водой, и термообработанного на воздухе при  $600^\circ\text{C}$ , представлена овальными образованиями с размерами 210–240 nm. Иногда имеются образования с размерами 300–400 nm. Между ними находятся овальные поры размерами чаще всего 50–65 nm, значительно реже – 70–85 nm.



*а*

*б*

**Рис. 4.** Микрофотографии тетрагонального твердого раствора оксида циркония, полученного из осадка гидроксидов, промытого дистиллированной водой, и спекленного на воздухе в течение 1 h при  $600^\circ\text{C}$  (*а*) и  $1100^\circ\text{C}$  (*б*). Сканирующая электронная микроскопия, скол

Скол образца оксида циркония (рис. 4, *б*), термообработанного при  $1100^\circ\text{C}$  и имеющего ту же предысторию получения, представлен малыми овальными образованиями диаметром 220–240 nm, большими образованиями диаметром 400–550 nm и относительно ровными участками диаметром 1–2  $\mu\text{m}$ , которые занимают соответственно 25–35, 45–55 и 15–20% поверхности. Материал содержит овальные поры размером 50–75 nm. Количество пор на поверхности скола в 2.5–3 раза меньше, чем у образца, термообработанного при  $600^\circ\text{C}$  (рис. 4, *а*).

### Обсуждение

В работе [8] показано, что используемый нами порошок гидроксидов циркония и иттрия является наноразмерным и имеет три уровня структурной



организации: агломераты ( $0.5\text{--}1\text{ }\mu\text{m}$ ), агрегаты ( $200\text{--}300\text{ nm}$ ) и «первичные частицы» (не более  $75\text{ nm}$ ). Принимая во внимание структурную организацию порошка гидроксидов, можно однозначно заключить, что овальные образования на поверхности скола образца, термообработанного при  $600^\circ\text{C}$  (рис. 4,а), являются производными агрегатов исходного порошка гидроксидов. Разрушение образца прошло между этими производными. Образования с размерами  $0.5\text{--}1\text{ }\mu\text{m}$  отсутствуют. Это свидетельствует о том, что в результате прессования были разрушены все агломераты, а образования с размерами  $300\text{--}400\text{ nm}$  являются производными их фрагментов. Поэтому большие (диаметром  $70\text{--}85\text{ nm}$ ) поровые каналы являются каналами между производными агрегатов во фрагментах агломератов порошка гидроксида, средние (диаметром  $50\text{--}65\text{ nm}$ ) – между производными агрегатов, а малые (диаметром  $15\text{--}25\text{ nm}$ ) – между «первичными частицами» в производных агрегатов. Закрытые поры, по всей видимости, имеют диаметр менее  $15\text{--}20\text{ nm}$ . Относительно ровные участки диаметром  $1\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$  на сколе образца, термообработанного при  $1100^\circ\text{C}$  (рис. 4,б), являются, по-видимому, областями, сформированными при спекании нескольких агрегатов и фрагментов агломератов.

В интервале температур от  $600\text{--}700$  до  $800^\circ\text{C}$  у образцов, прошедших предварительную термообработку на воздухе, наблюдается открытие части закрытых пор (рис. 2,а,б). Это вызвано расширением воздуха в закрытых порах при повышении температуры. Открытие части закрытых пор не наблюдается у образцов, прошедших предварительную термообработку в вакууме (рис. 2,в), так как они не содержат воздуха.

В интервале температур менее активного спекания (от  $700\text{--}800$  до  $950\text{--}1050^\circ\text{C}$ ) уменьшение объема образца тетрагонального оксида циркония происходит за счет сокращения объема малых поровых каналов и закрытых пор, а в интервале температур интенсивного спекания (от  $950\text{--}1050$  до  $1100^\circ\text{C}$ ) – за счет сокращения объема всех составляющих порового пространства независимо от предыстории получения образцов.

Промывка спиртом позволяет снизить прочность агломератов порошка гидроксидов [8] и при прессовании получить образцы с меньшими суммарным объемом, объемом порового пространства и его составляющих. Поэтому в интервале температур менее активного спекания энергии активации уменьшения суммарного объема, порового пространства и закрытых пор образца, полученного из осадка, промытого спиртом, меньше таковых у образца, полученного из осадка, промытого водой (рис. 3,б и а). Энергии активации сокращения суммарного объема, порового пространства и закрытых пор образца, термообработанного в вакууме, также имеют меньшие значения, чем таковые у образца, термообработанного на воздухе (рис. 3,в и а). В обоих случаях это вызвано меньшим объемом порового пространства и закрытых пор.

В интервале температур интенсивного спекания энергии активации уменьшения суммарного объема меньше, а объема порового пространства

больше у образца, полученного из осадка, промытого спиртом, чем у образца, полученного из осадка, промытого водой. Энергии активации больших, средних и малых поровых каналов и закрытых пор образца, полученного из осадка, промытого водой, имеют значения в интервале 133–150 kJ/mol. Таких данных для образца, полученного из осадка, промытого спиртом, получить не удалось по причине малого количества результатов. Энергии активации уменьшения суммарного объема, объема порового пространства и его составляющих образца, термообработанного в вакууме, определены с неудовлетворительной точностью из-за узкого (50°C) интервала температур интенсивного спекания и малого количества данных.

Близкие значения энергий активации больших, средних и малых поровых каналов и закрытых пор образца, полученного из осадка, промытого водой, обусловлены сдерживанием закрытыми порами процесса спекания по причине присутствия в них воздуха. Подобный эффект отмечался и в работе [12]. При спекании в вакууме (например, шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [13]) энергия активации спекания закрытых пор имеет значительно бóльшие значения ( $297 \pm 67$  kJ/mol).

Спекание до закрытой пористости образцов тетрагонального оксида циркония проходит при температуре 1100°C (рис. 2) независимо от вида промывки осадка гидроксидов (водой или водой и спиртом) и условий термообработки (на воздухе или в вакууме). Это обусловлено тем, что диаметр (60–75 nm) больших поровых каналов определяется размерами производных агрегатов во фрагментах агломератов порошка гидроксидов. Ввиду того, что все образцы получены при одних и тех же параметрах совместного осаждения осадков, они имеют одни и те же диаметры больших поровых каналов. При диаметре больших поровых каналов 0.8–1  $\mu\text{m}$  [6] спекание образцов до закрытой пористости проходит при температуре 1400°C. При этом диаметры поровых каналов определяются размерами агломератов порошка оксида циркония и поровых каналов между ними. Полученные результаты подтверждают выводы авторов [7] о том, что температура спекания, при которой достигается высокая относительная плотность при закрытой пористости, определяется размерами агломератов и пор, а не размером индивидуальных частиц наноразмерных порошков оксида титана.

Авторы [1] при исследовании спекания образцов из наноразмерных порошков, полученных методом гидротермального синтеза, установили, что повышение плотности (уменьшение объема) происходит в интервалах температур менее активного (400–900°C) и интенсивного (950–1150°C) спекания. По данным ртутной порометрии, при повышении температуры от 400 до 700°C и до 1000°C средний диаметр поровых каналов увеличивается от 5–8 до 7–15 nm и до 15–25 nm соответственно. Тем самым показано, что уменьшение объема образца в интервале менее интенсивного спекания происходит за счет спекания поровых каналов диаметром 5–15 nm. Хотя агрегаты порошка и поровые каналы между ними [2] имеют диаметр 80–100 и 25–

30 nm соответственно, образец спекается до закрытой пористости только при 1150°C.

Образцы, спрессованные из порошков, полученных из газовой фазы [3], спекаются до закрытой пористости при температуре 1100°C. Закрытые поры имеют диаметр 10–70 nm (средний диаметр 60 nm). Образцы, спрессованные из порошков, полученных при совместном осаждении из раствора алкооксида циркония и нитрата иттрия в изопропиловом спирте [4,5], спекаются до закрытой пористости при температуре 1100°C. Закрытые поры имеют диаметр 10–25 nm.

### Выводы

Уменьшение объема образца тетрагонального оксида циркония, сформированного из аморфных наноразмерных порошков, с возрастанием температуры проходит в интервалах температур менее активного и интенсивного спекания. При термообработке на воздухе образцов, полученных из промытого дистиллированной водой осадка гидроксидов, в интервалах интенсивного (950–1150°C) спекания уменьшение объема образца определяется сокращением объема всех составляющих порового пространства: большими (70–85 nm), средними (50–65 nm) и малыми (15–25 nm) поровыми каналами и закрытыми порами (15–20 nm). Установлено сдерживание спекания закрытыми порами по причине наличия в них воздуха. В интервале температур 1075–1100°C большие, средние и малые поровые каналы перешли в закрытые поры. В интервале температур менее активного (800–950°C) спекания уменьшение объема образца и объема порового пространства определяется сокращением объема малых поровых каналов и закрытых пор. В интервале температур 600–800°C объемы образца и порового пространства не изменились, но часть закрытых пор открылась.

У образцов, полученных из промытого дистиллированной водой и этиловым спиртом осадка и термообработанных на воздухе, в интервале температур интенсивного (1000–1100°C) спекания все поровые каналы перешли в закрытые поры. Уменьшение объема образца и объема порового пространства в интервале менее активного спекания (800–900°C) определяется сокращением объема только закрытых пор. В интервале температур 700–800°C также наблюдается открытие части закрытых пор.

Термообработка в вакууме образцов, полученных из промытого дистиллированной водой осадка, приводит к уменьшению интервала температур интенсивного спекания до 1050–1150°C и увеличению интервала менее активного спекания до 700–1050°C. Большие, средние и малые поровые каналы переходят в закрытые поры в интервале температур 1100–1150°C. В интервале менее активного спекания уменьшение объема образца и объема порового пространства определяется сокращением объема малых поровых каналов и закрытых пор. В интервале температур 700–800°C эффект открытия закрытых пор не наблюдается по причине отсутствия в них воздуха.

Підтверджено, що температура спекання, при якій досягається висока відносна густина при закритій пористості, визначається розмірами складових порового простору з найбільшим діаметром (в даному випадку діаметром великих порових каналів між похідними агрегатами фрагментів агломератів порошку аморфних гідроксидів), а не середньою спеканням або рідиною, якою проводили промивку осаду гідроксидів.

1. L. Zych, K. Haberk, J. Europ. Ceram. Soc. **27**, 867 (2007).
2. L. Zych, K. Haberk, J. Europ. Ceram. Soc. **26**, 373 (2006).
3. U. Betz, A. Sturm, J.F. Löffler et al., Mater. Sci. Eng. **A281**, 68 (2000).
4. M. Trunec, K. Maca, J. Am. Ceram. Soc. **90**, 2735 (2007).
5. M. Trunec, K. Maca, Z. Shen, Scripta Mater. **59**, 23 (2008).
6. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, Н.С. Полтавцев і др., Вестник НТУ «ХПІ» № 39, 136 (2008).
7. А.В. Рагуля, В.В. Скороход, Консолідовані наноструктурні матеріали, Наукова думка, Київ (2007).
8. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, ФТВД **19**, № 3, 94 (2009).
9. Г.Я. Акимов, Я.Е. Бейгельзімер, Э.В. Чайка, ФТВД **13**, № 4, 93 (2003).
10. Патент 79920 України, C04B 35/48, C01G 25/00, Спосіб одержання керамічного матеріалу з оксиду цирконію, С.В. Габелков, В.С. Китченко, Л.М. Литвиненко і др., Бюл. № 11 (2007).
11. С.В. Габелков, В.В. Макаренко, А.Г. Миронова, М.П. Старолат, Р.В. Тарасов, А.Г. Шепелев, Огнеупоры и техническая керамика № 12, 41 (2006).
12. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, Ядерна та радіаційна безпека № 3, 36 (2010).
13. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые металлы и сверхпроводники» № 6, 221 (2009).

С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, О.П. Кришталь

## ПОВЕДІНКА ПОРОВИХ КАНАЛІВ І ЗАКРИТИХ ПОР ПІД ЧАС СПІКАННЯ ТЕТРАГОНАЛЬНОГО ОКСИДУ ЦИРКОНІЮ З АМОРФНОГО ПОРОШКУ

Досліджено поведінку порових каналів і закритих пор під час спікання на повітрі або у вакуумі тетрагонального оксиду цирконію, сформованого з аморфних порошків. Визначено енергії активації зменшення об'ємів великих (70–85 нм), середніх (50–65 нм) і малих (15–25 нм) порових каналів і закритих пор (15–20 нм) в інтервалах температур менш активного (800–950°C) й інтенсивного (900–1150°C) спікання. Встановлено, що зменшення об'єму зразків в інтервалі температур менш активного спікання визначається зменшенням об'єму малих порових каналів і закритих пор, а в інтервалі інтенсивного спікання – об'ємів усіх складових порового простору рівною мірою. Підтверджено, що температура спікання до високої відносної густини й закритої пористості визначається діаметром найбільших порових каналів.

**Ключові слова:** аморфний, гідроксиди цирконію й ітрію, закриті пори, нанорозмірний порошок, оксид цирконію, порові канали, пористість, поровий простір, спікання, спресований зразок.

*S.V. Gabelkov, R.V. Tarasov, A.G. Mironova, A.P. Kryshnal*

## BEHAVIOUR OF PORE CHANNEL AND CLOSED PORES AT SINTERING OF TETRAGONAL ZIRCONIA PRODUCED FROM AMORPHOUS POWDER

Behaviour of pore channel and closed pores of tetragonal zirconia produced from amorphous powder at sintering on air or in vacuum, was investigated. Activation energies of volume decrease of big (70–85 nm), middle (50–65 nm) and small (15–25 nm) pore channels and closed pores within temperature intervals of less active (800–950°C) and intensive (950–1150°C) sintering were defined. It was established that volume decrease of specimens within the temperature interval of less active sintering depends on the volume reduction of small channels and closed pores, and in temperature interval of intensive sintering, the volume reduction of all constituents of pore space occurs in an equal degree. It was proved, that sintering temperature that gives high density and close porosity depends on the diameter of the biggest pore channels.

**Keywords:** amorphous, zirconium and yttrium hydroxide, closed pores, nanosized powder, zirconia, pore channels, porosity, pore space, sintering, pressed specimens

**Fig. 1.** Dependence of mass of system «specimen made from zirconia, which had heat treatment at 800°C, –water» from drying time (temperature  $40 \pm 3^\circ\text{C}$ ; precipitate was washed with water, heat treatment on air;  $m_1$  – initial mass of a system;  $m_4$  – mass of solid phase with closed pores;  $(m_1 - m_2)$ ,  $(m_2 - m_3)$  и  $(m_3 - m_4)$  – differences of masses, which are numerically equal to volumes of big, meddle and small pore channels; I, II, III and IV – the first, second, third and fourth sections, accordingly

**Fig. 2.** Dependence of volumes of pore channels and closed pores in zirconia specimen on the temperature of final heat treatment (for 1 h); I – closed pores; II – open small pores, III – middle, IV – big pore channels; V – pore space; VI – total volume (volume of solid phase and pore space). Volumes of solid phase were constant and equal to  $0.977 \text{ cm}^3$  (a);  $0.95 \text{ cm}^3$  (б) и  $0.94 \text{ cm}^3$  (в) (not shown on fig. 2). Precipitate was washed with: a, в – distilled water, б – water and ethyl alcohol; and final heat treatment; a, б – on air, в – in vacuum

**Fig. 3.** Arrhenius dependence for summary volume (1, 2), volume of pore space (3, 6), volumes of open big (7), middle (8) and small (4, 9) pore channels and closed pores (5, 10) in specimen of tetragonal zirconia produced from amorphous powder: ▲ – I, × – II, ◇ – III, □ – IV, ○ – V, ● – VI. Notation is as in fig. 2

**Fig. 4.** Microphoto of tetragonal solid solution zirconia (scanning electron microscopy, fracture, sintering on air 1 h 600°C (a) and 1100°C (б), precipitation of hydroxides was washed with distilled water)

PACS: 81.20.Ev

В.С. Урбанович<sup>1</sup>, А.В. Копылов<sup>1</sup>, Р.А. Андриевский<sup>2</sup>, Д.А. Кузнецов<sup>1</sup>,  
L. Jaworska<sup>3</sup>, P. Klimczyk<sup>3</sup>, А.В. Нохрин<sup>4</sup>

## ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НИТРИДА ТИТАНА

<sup>1</sup>ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»  
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Беларусь

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия

<sup>3</sup>The Institute of Advanced Manufacturing Technology, Poland

<sup>4</sup>НГУ им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия

Статья поступила в редакцию 24 июня 2011 года

*Изучено влияние давления компактирования, вакуумного отжига заготовок и температуры спекания под высоким давлением на уплотнение и свойства нанокристаллического TiN. Установлено, что давление предварительного компактирования 0.2–0.6 GPa является наиболее оптимальным для достижения высокой плотности образцов, спеченных при давлении 3.5 GPa. Показано, что вакуумная дегазация порошковых заготовок перед спеканием в аппарате высокого давления (АВД) позволяет повысить максимальную плотность спеченных образцов на 1–2%. Исследования микротвердости и микроструктуры показали, что рекристаллизация изучаемого материала начинается при температуре около 1100 °C.*

**Ключевые слова:** компактирование, температура спекания, нанокристаллический TiN, давление, вакуумная дегазация, плотность

### Введение

Нитрид титана – это тугоплавкое соединение с высокой твердостью, низким электрическим сопротивлением и хорошей термической стабильностью [1,2]. Он может быть использован в режущем инструменте, а также в качестве электропроводящего материала, работающего при повышенных температурах. Основная проблема состоит в том, что высокоплотный нитрид титана трудно получить ввиду сильной ковалентной связи и очень низкого коэффициента самодиффузии [3]. Использование нанопорошков дает возможность изготовления плотных изделий из нитрида титана при низких температурах спекания [4]. Консолидация нанопорошков TiN может осуществляться целым рядом методов: Spark Plasma Sintering [4], Field-Assisted Sintering [5] и Gas Pressure Sintering [6]. Основным недостатком перечисленных методов является быстрый рост

зерен в процессе спекания, приводящий к снижению физико-механических свойств материала. Плотные образцы TiN с нанокристаллической структурой и повышенной твердостью были получены спеканием под высоким давлением [7–10]. Этот метод особенно эффективен для спекания нанокерамики на основе тугоплавких соединений, так как позволяет изготовить высокоплотные образцы без использования активирующих добавок [11–14].

Спекание нанопорошков TiN при давлениях 3 и 4 GPa исследовалось в работе [8]. С использованием порошка со средним размером частиц 40 nm было показано, что плотность и твердость образцов, полученных при давлении 4 GPa, значительно выше. Эти результаты свидетельствуют, что величина давления играет важную роль в процессе уплотнения нанопорошка нитрида титана при спекании под высоким давлением. При этом давление компактирования исходных заготовок также должно влиять на плотность спеченных образцов. Однако в настоящее время этот вопрос еще не изучен.

Цель данной работы – исследование влияния давления компактирования и предварительного вакуумного отжига заготовок на уплотнение нанопорошка нитрида титана в процессе его спекания под высоким давлением, а также изучение микроструктуры и физико-механических свойств спеченного материала на его основе.

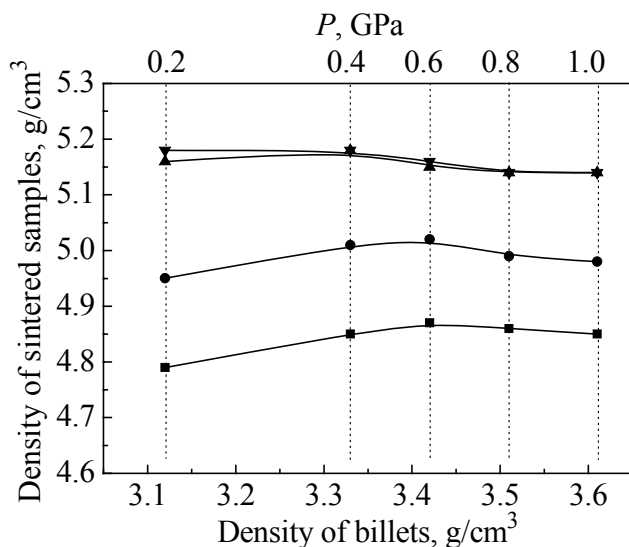
### Материалы и методы исследований

В качестве исходного материала использовали порошок TiN производства Института проблем химической физики РАН (Россия) с величиной удельной поверхности, равной  $20.5 \text{ m}^2/\text{g}$ , и средним размером частиц 55 nm.

Цилиндрические заготовки диаметром 11 mm и высотой 5 mm прессовали в стальной пресс-форме при давлении 0.2–1.0 GPa. Некоторые заготовки перед спеканием отжигали в вакуумной печи при температуре 300 и 800°C в течение 30 и 60 min соответственно. Для термобарической обработки образцов использовали модернизированный аппарат высокого давления типа наковальни с углублениями [15]. Образцы сжимали под давлением 3.5 GPa при комнатной температуре и нагревали до температур 900–1600°C. Время спекания составляло 1 min. Контроль процесса спекания осуществляли при помощи персонального компьютера [16].

Плотность заготовок определяли по соотношению их массы и объема, а плотность спеченных образцов – методом гидростатического взвешивания в четыреххлористом углероде при комнатной температуре. Измерения микротвердости проводили на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 100 g и выдержке 10 s. Исследования микроструктуры были выполнены с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6490. Средний размер зерен в спеченном материале определяли методом секущих.

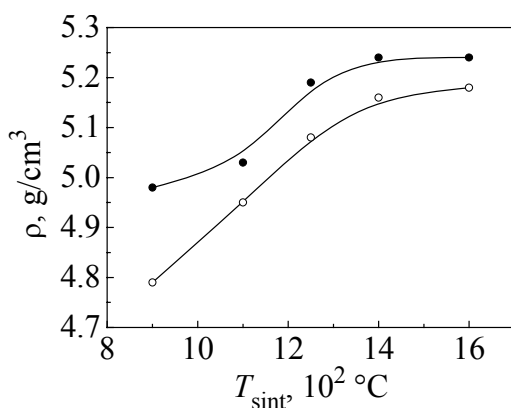
На первой стадии исследования производили компактирование заготовок из нанопорошка нитрида титана при пяти различных давлениях: 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 и 1.0 GPa. Затем заготовки помещали в АД и спекали под давлением 3.5 GPa (рис. 1).



**Рис. 1.** Влияние давления компактирования заготовок на плотность образцов TiN, спеченных при давлении 3.5 GPa при разных температурах  $T_{\text{sint}}$ , °C: ▼ – 1600, ▲ – 1400, ● – 1100, ■ – 900

Как видно из рис. 1, плотность спеченных образцов зависит от плотности исходных заготовок и температуры спекания  $T_{\text{sint}}$ . При низких (900–1100°C) температурах плотность образцов увеличивается с ростом давления компактирования от 0.2 до 0.6 GPa. В то же время после спекания при более высоких температурах (1400–1600°C) наивысшую плотность имеют образцы, спрессованные при  $P = 0.2$ –0.4 GPa. Во всех случаях использование давления компактирования выше 0.6 GPa приводит к уменьшению плотности спеченного материала. Эти результаты можно объяснить «перепрессовкой» образцов, полученных при  $P = 0.6$ –1.0 GPa.

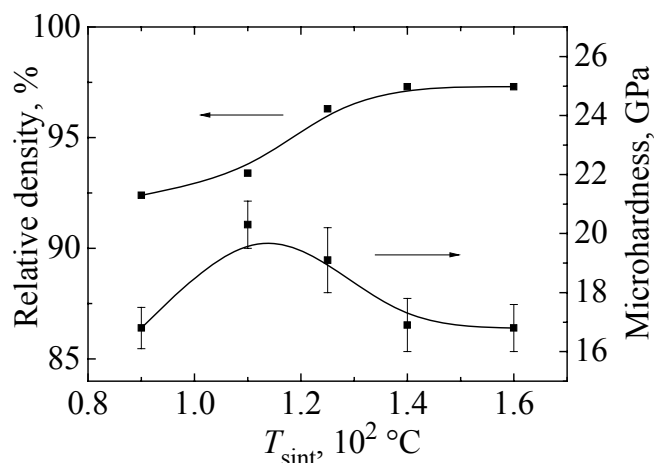
Известно, что нанопорошки обычно содержат довольно большое количество газообразных примесей, сорбированных ими из окружающей среды. В этой связи нами было исследовано влияние вакуумной дегазации нанопорошка TiN на его уплотнение в процессе термобарической обработки. Спрессованные под давлением 0.2 GPa заготовки подвергали отжигу в вакуумной печи при  $T_{\text{sint}} = 300$  и 800°C в течение 30 и 60 min соответственно. После дегазации заготовки помещали в АД и спекали под давлением 3.5 GPa. Зависимость плотности спеченных образцов от температуры спекания представлена на рис. 2.



**Рис. 2.** Влияние дегазации порошка на плотность  $\rho$  спеченных образцов TiN: ● – после дегазации, ○ – без дегазации

Как видно из рис. 2, у образцов после дегазации плотность в среднем на 1–2% выше, чем без дегазации, а после спекания при температуре 900°C эта разница составляет 4%. В обоих случаях наиболее интенсивное уплотнение порошка наблюдается в диапазоне  $T_{\text{sint}} = 1100$ –1400°C, а максимальные значения плотности достигаются при  $T_{\text{sint}} = 1600$ °C.

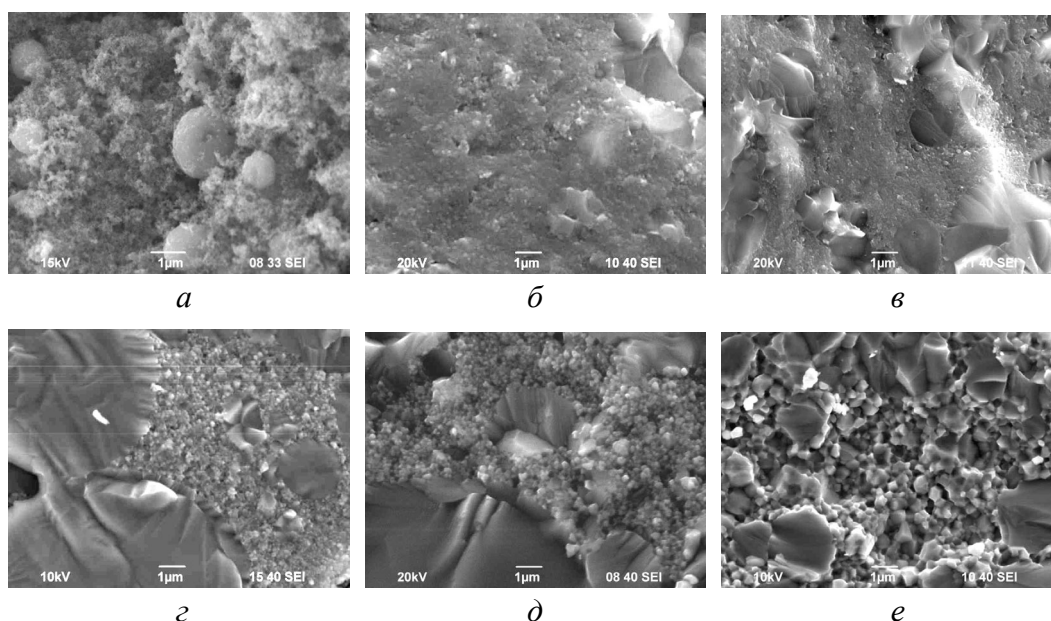




**Рис. 3.** Влияние температуры спекания на плотность и микротвердость спеченных образцов TiN

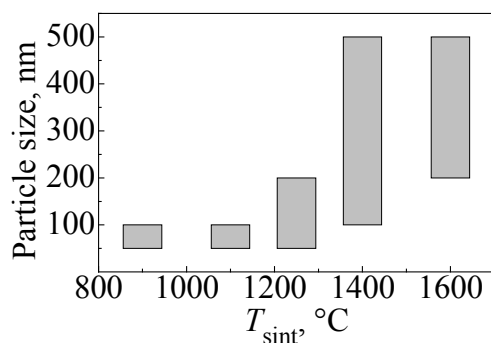
Результаты измерения микротвердости спеченных образцов показаны на рис. 3. Как видно из рисунка, изменение микротвердости спеченных образцов носит немонотонный характер и отличается максимумом после спекания при  $T_{\text{sint}} = 1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ . Падение микротвердости при более высоких температурах связано с протеканием процессов рекристаллизации [8].

Электронные микрофотографии исходного порошка и спеченных образцов нитрида титана, полученных при различных температурах спекания, представлены на рис. 4. Зависимость среднего размера частиц в образцах TiN от температуры спекания приведена на рис. 5.



**Рис. 4.** Электронные изображения исходного порошка TiN (a) и образцов на его основе, спеченных при различных температурах  $T_{\text{sint}}, ^\circ\text{C}$ : 900 (б), 1100 (в), 1250 (г), 1400 (д) и 1600 (е)

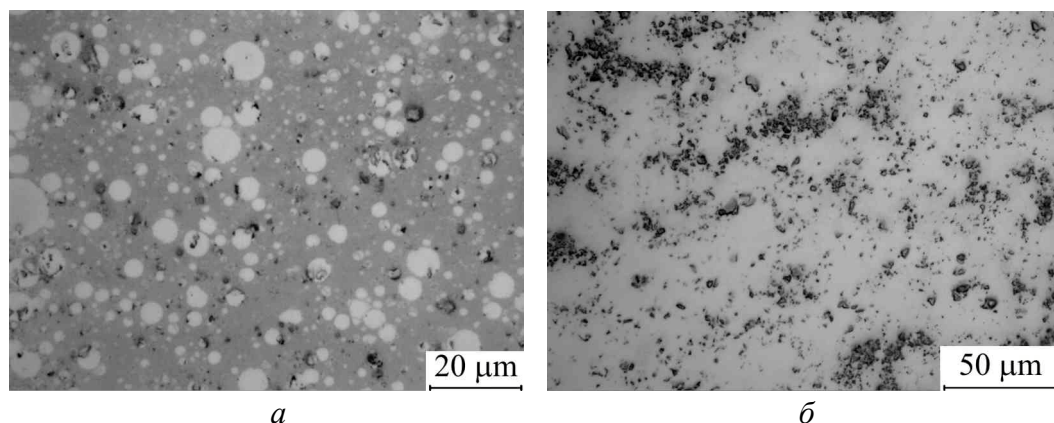
Как видно из рис. 4 и 5, средний размер частиц в исходном порошке и средний размер зерен в образцах нитрида титана, спеченных при  $T_{\text{sint}} = 900\text{--}1100^\circ\text{C}$ , нахо-



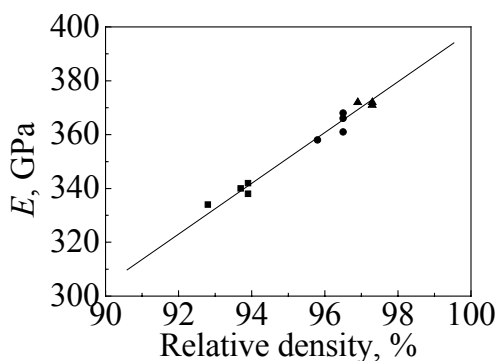
**Рис. 5.** Зависимость среднего размера частиц в образцах TiN от температуры спекания

дятся в диапазоне 40–100 nm (рис. 4,б,в). После спекания при  $T_{\text{sint}} = 1400$  и  $1600^\circ\text{C}$  средний размер кристаллитов увеличивается до 100–500 nm (рис. 4,д,е) и 200–500 nm соответственно.

Следует отметить, что неоднородность структуры спеченных образцов вызвана присутствием в исходном порошке крупных шарообразных частиц (рис. 4,а). Данное явление характерно для порошков, полученных методом плазмохимического синтеза. Эти частицы отличаются повышенным содержанием титана, что, в свою очередь, может снижать величину относительной плотности и физико-механические свойства спеченного материала. С ростом температуры спекания указанные частицы растворяются в основном материале (рис. 6).



**Рис. 6.** Микроструктура поверхности образцов TiN, спеченных при температурах  $T_{\text{sint}} = 1250^\circ\text{C}$  (а) и  $1600^\circ\text{C}$  (б)



**Рис. 7.** Зависимость модуля упругости  $E$  от относительной плотности образцов TiN, спеченных при  $T_{\text{sint}}, ^\circ\text{C}$ : ■ – 1100, ● – 1250, ▲ – 1400

Зависимость модуля упругости от плотности спеченных образцов нитрида титана показана на рис. 7. Как видно из рисунка, модуль упругости спеченных образцов в указанном диапазоне прямо пропорционален их относительной плотности. Максимальное значение модуля Юнга составило около 370 GPa, что несколько ниже известных литературных данных [17]. Это может быть связано с нестехиометрическим составом исходного порошка [18].

### Заключение

Изучено влияние давления компактирования, отжига порошка и температуры спекания под высоким давлением на уплотнение и свойства нанокристаллического TiN. С этой целью чистый порошок TiN со средним размером частиц 55 нм компактировали в диапазоне давлений 0.2–1.0 ГПа и спекали под давлением 3.5 ГПа в диапазоне температур 900–1600°C в течение 1 мин. Некоторые образцы предварительно отжигали в вакууме. Было показано, что наибольшую плотность после термобарической обработки имеют образцы, которые предварительно компактировались при давлениях 0.2–0.6 ГПа. Максимальная плотность (около 97.3%) была получена на отожженных образцах. Исследования микротвердости показали, что рекристаллизация исследуемого порошка начинается при температуре спекания 1100°C. Максимальная микротвердость составила около 20 ГПа, а модуль упругости – 370 ГПа.

1. R. Yamamoto, S. Murakami, and K. Maruyama, *J. Mater. Sci.* **33**, 2047 (1998).
2. F. Zhang, W.A. Kaczmarek, L. Lu, and M.O. Lai, *J. Alloys Comp.* **307**, 249 (2000).
3. Jong Han Won, Kyoung Hun Kim, Jae Hong Chae, and K.B. Shim, *J. Ceram. Proc. Res.* **3**, 166 (2002).
4. Liannjun Wang, Wan Jiang, and Lidong Chen, *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 2364 (2006).
5. Joanna R. Groza, Justin D. Curtis, and Martin Kramer, *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 1281 (2000).
6. T. Rabe, R. Wasche, *Nanostruct. Mater.* **63**, 57 (2005).
7. V.S. Urbanovich, in: *Nanostructured materials. Science and Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1998), p. 405–424.
8. V.S. Urbanovich, in: *Functional Gradient Materials and Surface Layers Prepared by Fine Particles Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2001), p. 169–176.
9. A.I. Bykov, I.I. Timofeeva, L.A. Klochkov, A.V. Ragulya, and I.V. Gridneva, *Book of abstracts X WRTS Conference*, Belgrade, 3–6 September 2002.
10. R.A. Andrievski, V.S. Urbanovich, N.P. Kobelev, and V.M. Kuchinski, in: *Fourth Euro Ceramics, Basic Sciences – Trends in Emerging Materials and Applications*, A. Bellosi (ed.), Gruppo Edit, Faenza (1995), № 4, p. 307–312.
11. V.S. Urbanovich, in: *High Pressure Science and Technology*, W.A. Trzeciakowski (ed.), World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapore (1996), p. 112–114.
12. V.S. Urbanovich, Y.G. Gogotsi, K.G. Nickel et al., in: *British ceramic proceeding*, IOM Communications Ltd, Cambridge (1999), № 60, Book 718, vol. 2, p. 9–10.
13. R.A. Andrievski, Y. Ogino, V.S. Urbanovich, and T. Yamasaki, in: *Advanced in Science and Technology, Proc. of the Ninth CIMTEC – World Ceramics Congress & Forum on New Materials*, P. Vincenzini (ed.), Florence, Italy, Techna Sri, Faenza, 14–19 June 1998, p. 435–440.
14. R.A. Andrievski, V.S. Urbanovich, Y. Ogino, and T. Yamasaki, in: *British ceramic proceeding*, IOM Communications Ltd, Cambridge (1999), № 60, Book 718, vol. 1, p. 389–390.

15. A.M. Mazurenko, V.S. Urbanovich, V.M. Kuchinski, Proceedings of the Academy of Science of Belarus, ser. Phys.-Tech. Sciences **1**, 42 (1994).
16. V.S. Urbanovich and G.G. Shkatulo, Powder Metall. Met. Ceram. **42**, № 1–2, 19 (2003).
17. R.A. Andrievski, V.S. Urbanovich, N.P. Kobelev, V.I. Torbov, Reports of RAS **356**, 39 (1997).
18. R.A. Andrievski, G.V. Kalinnikov, N.P. Kobelev, Y.M. Soyfer, D.V. Shtanski, Solid State Phys. **39**, 1859 (1997).

*V.C. Урбанович, А.В. Копилов, Р.А. Андрієвський, Д.А. Кузнецов, L. Jaworska, P. Klimczyk, A.B. Нохрин*

### ВПЛИВ ВИСОКИХ ТИСКІВ І ТЕМПЕРАТУР НА СТРУКТУРУ Й ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО НІТРИДУ ТИТАНУ

Вивчено вплив тиску компактування, вакуумного відпалу заготовок і температури спікання під високим тиском на ущільнення та властивості нанокристалічного TiN. Встановлено, що тиск попереднього компактування 0.2–0.6 GPa є найбільш оптимальним для досягнення високої щільності зразків, які спікалися під тиском 3.5 GPa. Показано, що вакуумна дегазація порошкових заготовок перед спіканням в апараті високого тиску (АВТ) дозволяє підвищити максимальну щільність спечених зразків на 1–2%. Дослідження мікротвердості та мікроструктури показали, що рекристалізація досліджуваного матеріалу починається за температури близько 1100°C.

**Ключові слова:** компактування, температура спікання, нанокристалічний TiN, тиск, вакуумна дегазація, щільність

*V.S. Urbanovich, A.V. Kopylov, R.A. Andrievskii, D.A. Kuznetsov, L. Jaworska, P. Klimczyk, A.V. Nokhrin*

### HIGH-PRESSURE AND TEMPERATURE EFFECT ON THE STRUCTURE AND THE PROPERTIES OF NANO-CRYSTAL TITANIUM NITRIDE

The effect of compacting, vacuum anneal of the billets and the temperature of sintering under high pressure on the consolidation and properties of nano-crystal TiN has been studied. It has been established that the pressure of preliminary compacting of 0.2–0.6 GPa is optimal one for achievement of high density of the samples sintered under pressure of 3.5 GPa. It was shown that vacuum degassing of powder billets before sintering in high-pressure device allowed the authors to increase maximal density of the sintered samples by 1–2%. The study of microhardness and microstructure demonstrated that re-crystallization of the studied material started at the temperature about 1100°C.

**Keywords:** compacting, temperature of sintering, nano-crystal TiN, pressure, vacuum degassing, density

**Fig. 1.** The effect of the pressure of billet compacting on the density of the TiN samples sintered under 3.5 GPa at varied temperature  $T_{\text{sint}}$ , °C: ▼ – 1600, ▲ – 1400, ● – 1100, ■ – 900

**Fig. 2.** Powder degassing effect on the density  $\rho$  of the sintered TiN samples: ● – after degassing, ○ – without degassing

**Fig. 3.** Sintering temperature dependence of the density and the microhardness of the sintered TiN samples

**Fig. 4.** Electron images of the source TiN powder (*a*) and the samples sintered at varied temperature  $T_{\text{sint}}$ , °C: 900 (*b*), 1100 (*c*), 1250 (*d*), 1400 (*e*) and 1600 (*f*)

**Fig. 5.** Sintering temperature dependence of the average particle size of the TiN samples

**Fig. 6.** Surface microstructure of the TiN samples sintered at  $T_{\text{sint}} = 1250^\circ\text{C}$  (*a*) and  $1600^\circ\text{C}$  (*b*)

**Fig. 7.** Modulus of elasticity vs relative density of the TiN samples sintered at  $T_{\text{sint}}$ , °C: ■ – 1100, ● – 1250, ▲ – 1400

PACS: 61.50.-f, 81.40.Vw

В.В. Усов<sup>1</sup>, Н.М. Шкатуляк<sup>1</sup>, П.А. Брюханов<sup>1</sup>, Я.Е. Бейгельзимер<sup>2</sup>

## ТЕКСТУРООБРАЗОВАНИЕ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ С КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ ПРИ ВИНТОВОЙ ЭКСТРУЗИИ

<sup>1</sup>Южно-украинский национальный педагогический университет им. К.Д. Ушинского  
ул. Старопортофранковская, 26, г. Одесса, 65020, Украина

<sup>2</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 5 апреля 2011 года

*Исследована кристаллографическая текстура меди, алюминия (ГЦК-решетка) и низколегированной стали (ОЦК-решетка) после винтовой экструзии (ВЭ). Показано, что текстура содержит в основном аксиальные компоненты сдвига с остатками ориентировок прокатки. Обнаружено, что текстура формируется двумя механизмами активации: дислокационным скольжением и вихревым движением сильноразориентированных фрагментов (подобным турбулентному течению жидкости).*

**Ключевые слова:** кристаллографическая текстура, винтовая экструзия, кубические решетки, сдвиг, вихревое движение зерен

Развитие текстуры деформации важно не только для количественного описания процессов деформации, но и для прогнозирования анизотропии свойств конечного продукта. Развитие анизотропии является следствием поликристаллической природы макроскопических образцов и может быть объяснено лишь на основе понимания связи между «микроскопической» деформацией в отдельных зернах и «макроскопической» деформацией образца. Такое понимание полезно для установления количественного соотношения между напряжением течения и деформационным упрочнением моно- и поликристаллов, а также для объяснения формы макроскопической поверхности течения. Однако анализ текстур деформации, особенно при новых технологиях получения объемных ультрамелкозернистых (УМЗ) материалов посредством интенсивной пластической деформации (ИПД), остается наибольшей потребностью при выявлении механизмов деформации поликристаллов [1]. Структурные элементы таких материалов имеют размеры 10–100 nm (нано-) и 100–1000 nm (субмикро-), сопоставимые с характеристической длиной различных физических явлений (размером петли Франка–Рида для скольжения дислокаций, длиной свободного пробега электронов для электрокинетических явлений, размером домена для магнитных явлений и т.д.) [2]. Вследствие этого сильнодеформированные металлы

приобретают качественно новые свойства, многие из которых представляют практический интерес. Имеются результаты, указывающие на возможность получения сверхпластичности некоторых металлов при комнатных температурах. В сильнодеформированном состоянии значительно изменяются и фундаментальные характеристики металлов, такие как упругие модули, температуры Кюри и Дебая, намагниченность насыщения и др. [2–5].

В настоящее время доступны многочисленные методы обработки ИПД. Основные из них, уже применяемые для производства объемных УМЗ-материалов, – это кручение под высоким давлением, винтовая экструзия, всесторонняя ковка, равноканальное угловое прессование (РКУП), накапливающееся соединение прокаткой (НСП), циклическая экструзия и сжатие, повторяющееся гофрирование и выпрямление. Указанные методы обрисованы в общих чертах в [2], а некоторые структурные аспекты и уникальные свойства объемных УМЗ-материалов и перспективы их применения представлены в [3]. В то же время текстурным аспектам структуры, формирующейся при ИПД, посвящено ограниченное количество работ. В них исследовано в основном развитие текстуры с помощью РКУП [6–8] или НСП [9]. Закономерности формирования текстуры при ВЭ остаются недостаточно изученными.

Цель данной работы заключается в установлении закономерностей формирования кристаллографической текстуры при ВЭ меди и алюминия, имеющих ГЦК-решетку, а также низколегированной стали с ОЦК-решеткой.

### Материал и методика эксперимента

Исходным материалом послужили цилиндрические заготовки из меди марки М1, сплава алюминия АД31 и ферритной низколегированной стали 10Г2. Заготовки помещали в матрицу [2] с винтовым каналом (с параметрами  $\beta_{\max} = 60^\circ$ ,  $h = 50$  mm), сечение которого, ортогональное оси прессования, постоянно вдоль этой оси. Угол наклона  $\gamma$  винтовой линии к оси прессования изменяется по высоте  $h$  матрицы, причем на ее начальном и конечном участках он равен нулю. Указанные особенности геометрии канала приводят к тому, что при выдавливании через него форма заготовки не изменяется. Это позволяет осуществлять многократное прессование заготовки с целью накопления больших деформаций (рис. 1). Винтовую экструзию осуществляли в установке для теплой механической экструзии. Установка была смонтирована на прессе 250 t.

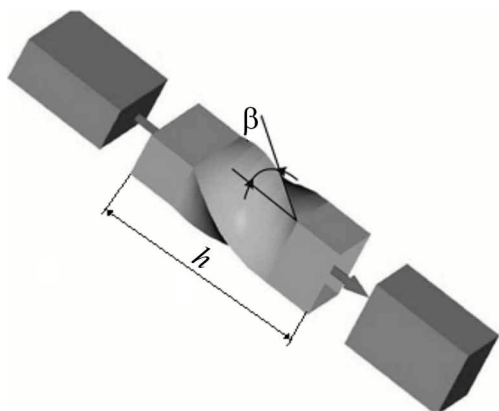


Рис. 1. Схема обработки методом ВЭ

Винтовую экструзию осуществляли в установке для теплой механической экструзии. Установка была смонтирована на прессе 250 t.

Подробное описание установки приведено в монографии [2]. Обработку вышеуказанных материалов проводили при таких параметрах:

- температура нагрева контейнера и матрицы для меди 373 К, для стали – 673 К, сплав АД31 обрабатывали при комнатной температуре;



- скорость деформирования 3 mm/s;
- скорость деформации  $0.2\text{--}1\text{ s}^{-1}$ ;
- давление ВЭ 200 МПа;
- размер заготовки: сечение  $18 \times 28\text{ mm}$ , длина 100 mm.

При ВЭ меди и сплава АД31 было проведено 4 прохода, при ВЭ стали – 2.

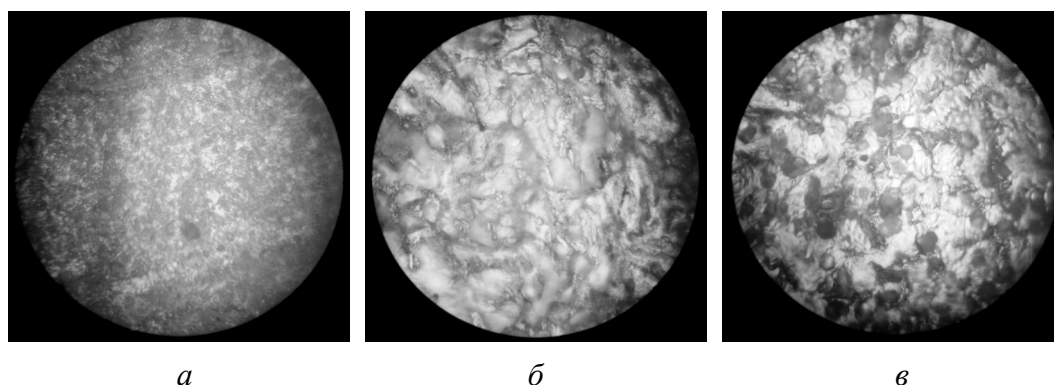
Кристаллографическую текстуру металла изучали рентгеновским методом с построением обратных полюсных фигур (ОПФ) [10,11]. Из исходных и экструдированных материалов вырезали образцы для текстурных исследований перпендикулярно и параллельно оси экструзии. Вырезанные полоски химически полировали на глубину 0.2 mm для снятия искажений, внесенных механической обработкой при вырезке. На дифрактометре ДРОН-3 проводили сканирование по углам  $\theta\text{--}2\theta$  в излучении  $K_\alpha$ -молибдена. Записывали дифрактограммы линий исходного, экструдированного, а также образцов без текстуры, приготовленных из мелких опилок исследуемых материалов после рекристаллизационного вакуумного отжига. Определяли интегральные интенсивности вышеуказанных дифракционных линий образцов и эталона и по соответствующей методике находили полюсные плотности ОПФ [10,11].

### Результаты и обсуждение

Структуры исследованных материалов после ВЭ представлены на рис. 2. В этих структурах прослеживаются вихреобразные следы деформации.

Экспериментальные ОПФ показаны на рис. 3.

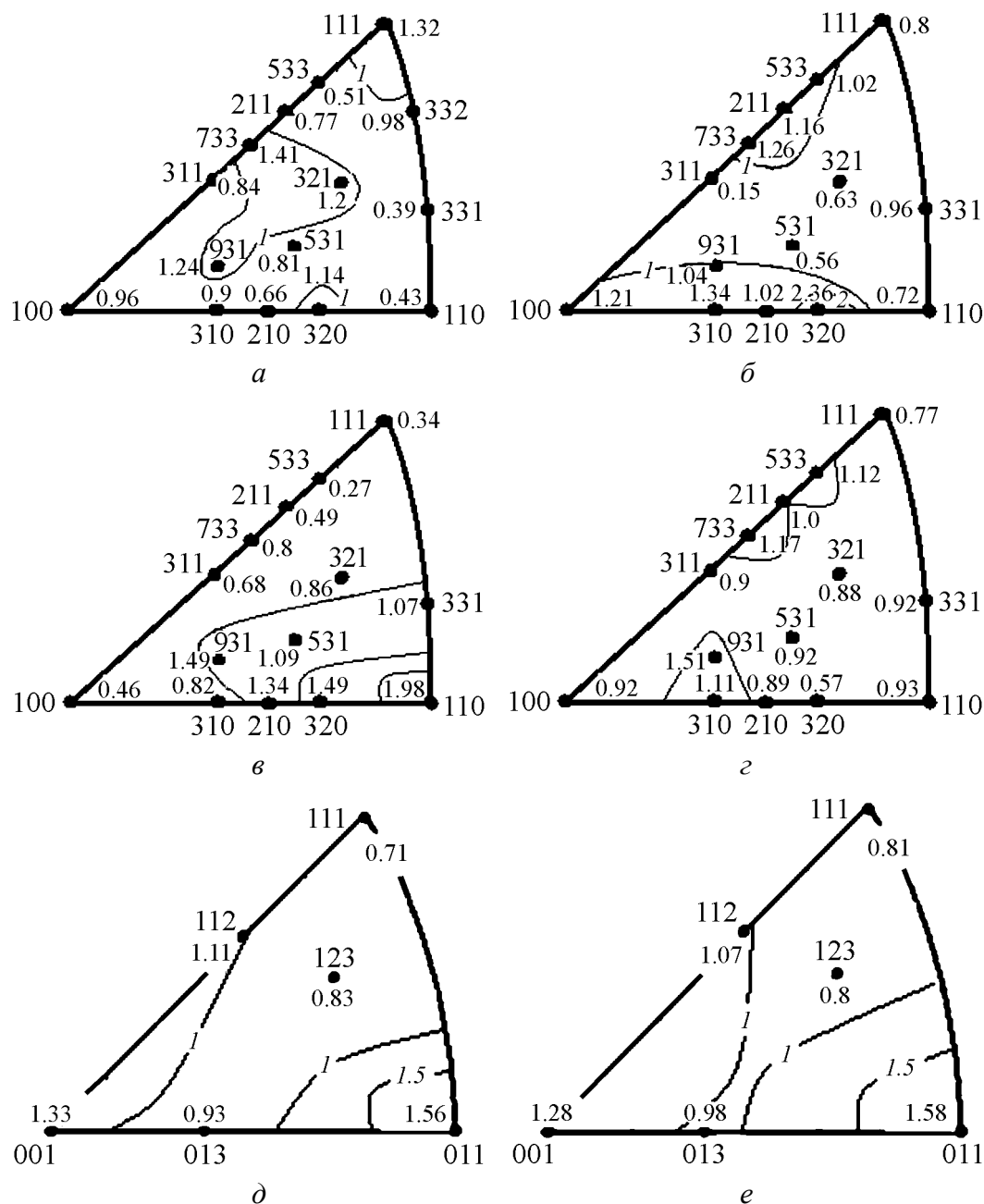
Текстура меди после ВЭ имеет повышенную полюсную плотность в области, ограниченной ориентациями кристаллов  $\langle 733 \rangle/1.41$ ;  $\langle 321 \rangle/1.20$ ;  $\langle 931 \rangle/1.24$ , а также вблизи точки  $\langle 111 \rangle/1.32$  (рис. 3,а) \*.



**Рис. 2.** Структуры меди (а), сплава АД31 (4 прохода) (б) и стали (2 прохода) (в) после ВЭ (в сечении, перпендикулярном оси экструзии). Увеличение  $\times 600$ , при фотографировании увеличено в 2 раза

\* Здесь и далее после косой черты приведена соответствующая полюсная плотность на ОПФ; в фигурных скобках указано семейство кристаллографических плоскостей, перпендикулярных оси экструзии, а в угловых – совокупности кристаллографических направлений, перпендикулярных оси экструзии.





**Рис. 3.** Экспериментальные ОПФ меди (а) после ВЭ; сплава АД31: б – исходный образец (перпендикулярно оси цилиндрической заготовки); в, г – после ВЭ соответственно перпендикулярно и параллельно оси экструзии; стали после ВЭ перпендикулярно (д) и параллельно (е) оси экструзии

Исходный (литой) образец сплава АД31 характеризуется повышенной полюсной плотностью в районе следующих областей и точек стереографического треугольника (рис. 3,б):  $\langle 733 \rangle / 1.26$ – $\langle 211 \rangle / 1.16$ – $\langle 533 \rangle / 1.02$ ;  $\langle 100 \rangle$ – $\langle 111 \rangle$ ;  $\langle 320 \rangle / 2.36$ ;  $\langle 210 \rangle / 1.02$ ;  $\langle 310 \rangle / 1.34$ ;  $\langle 100 \rangle / 1.21$ ;  $\langle 931 \rangle / 1.04$ ,  $\langle 100 \rangle$ – $\langle 110 \rangle$ . После ВЭ текстура сплава АД31 существенно изменилась. Ось экструзии расположилась вблизи ориентации  $\langle 110 \rangle / 1.98$  с рассеянием, ограниченным ориента-

циями  $\langle 331 \rangle / 1.07$ ;  $\langle 531 \rangle / 1.09$ ;  $\langle 931 \rangle / 1.49$ ;  $\langle 210 \rangle / 1.34$  (рис. 3, в). В сечении образца, параллельном оси экструзии (рис. 3, з), полюсная плотность распределяется практически равномерно. Последняя превышает единицу для ориентаций  $\langle 733 \rangle / 1.17$ ;  $\langle 211 \rangle / 1.00$ ;  $\langle 533 \rangle / 1.12$ ;  $\langle 310 \rangle / 1.11$ ;  $\langle 931 \rangle / 1.51$ , что свидетельствует об отсутствии преимущественной ориентации.

Таким образом, текстура сплава АД31 после ВЭ может быть описана практически аксиальной текстурой типа  $\{110\} \langle uvw \rangle$ . Это означает, что перпендикулярно оси экструзии расположены кристаллографические плоскости семейства  $\{110\}$ , а совокупности любых кристаллографических направлений  $\langle uvw \rangle$ , лежащих в плоскости  $\{110\}$ , совпадают с радиальным направлением образца.

Текстура стали после ВЭ может быть описана наложением ориентаций  $\{110\} \langle 100 \rangle + \{001\} \langle 110 \rangle + \{112\} \langle 110 \rangle$  (рис. 3, д, е). Первая из них представляет компонент текстуры сдвига ОЦК-металлов, а остальные являются типичными компонентами текстуры прокатки ОЦК-металлов и сплавов [10, 12].

Экспериментальные данные о текстуре металлов после ВЭ в литературе представлены недостаточно. Из схемы ВЭ (см. рис. 1) следует, что данный вид обработки металла можно представить в виде моделей деформации: сжатием вдоль оси экструзии, а также сдвигом и кручением в плоскости, перпендикулярной оси экструзии. В определенной степени это подтверждается изображениями вихреобразных следов деформации на фото структуры (рис. 2). Следовательно, можно предположить, что текстура образцов после ВЭ должна содержать ориентировки как сжатия, так и кручения и сдвига. В работе [1] показано, что основными компонентами текстуры кручения в ГЦК-металлах, в частности меди и алюминии, являются  $\{111\} \langle uvw \rangle$  (аксиальная),  $\{hkl\} \langle 110 \rangle$  (аксиальная) и  $\{001\} \langle 110 \rangle$ .

В работе [6] найдены подобные ориентировки сдвига в меди после РКУП, а в [7] установлено, что в меди после РКУП развивается аксиальная текстура типа  $\{110\} \langle uvw \rangle$ , которая обнаружена нами при прокатке сплава алюминия АД31.

Интересно, что при НСП-обработке меди на различных этапах обнаруживаются наряду с вышеуказанными ориентациями и другие, например  $\{123\} \langle 634 \rangle$  [8]. Ориентации кристаллов, плоскости  $\{123\}$  которых перпендикулярны оси ВЭ, зафиксированы нами в меди также после ВЭ. Как упоминалось выше, их полюсная плотность составила 1.2 (рис. 3, а). Ориентировка кристаллов  $\{123\} \langle 634 \rangle$  относится, как известно, к одной из промежуточных компонентов текстуры прокатки ГЦК-металлов [12, 13].

В работе [14] установлено, что при кручении горячеэкструдированного сплава NiAl формируется текстура, при которой плоскости кристаллов  $\{110\}$  располагаются параллельно плоскости сдвига при кручении. При этом с направлением сдвига совпадают кристаллографические направления  $\langle 100 \rangle$ . Отмечено, что исходные кристаллы с направлением  $\langle 100 \rangle$ , параллельным оси экструзии, требуют более интенсивной деформации кручением для получения устойчивой конечной вышеупомянутой текстуры сдвига.

Аналогичные ориентации кристаллов с плоскостями  $\{110\}$ , перпендикулярными оси ВЭ, показывают и наши экспериментальные данные по текстуре сплава алюминия АД31 (рис. 3,б). Следует отметить, что ориентировки типа  $\{110\} \langle 100 \rangle$  наблюдались нами ранее в холоднокатаном алюминии (здесь  $\{110\}$  – плоскость прокатки, а  $\langle 100 \rangle$  – направление прокатки) [15].

В [12] показано, что в ГЦК-кристаллах при деформации одноосным сжатием формируется текстура, при которой направления  $\langle 110 \rangle$  параллельны оси сжатия. Образование такой текстуры объясняется в [12] активизацией систем скольжения  $(111) [\bar{1}01]$ ,  $(111) [0\bar{1}1]$ ,  $(111) [\bar{1}01]$ ,  $(111) [\bar{1}01]$ . В результате поочередного (или одновременного) скольжения ось нагружения при сжатии ГЦК-кристалла будет стремиться расположиться параллельно  $\langle 110 \rangle$ .

Широкий разброс ориентаций в направлениях, перпендикулярных оси ВЭ (рис. 3), может быть объяснен некристаллографическим механизмом деформации, вызванным вихревым движением фрагментов измельчающихся зерен, в определенной степени подобным турбулентному течению жидкости [16]. Такое вихреобразное движение кристаллитов отображается на фото микроструктуры (см. рис. 2).

В стали после одного прохода ВЭ (рис. 3,д,е) текстура сдвига только начала формироваться, в то время как исходная текстура прокатки еще не разрушилась полностью. Вероятно, для ее разрушения и формирования ориентировок ВЭ следует увеличить число проходов.

Развитие общих текстурных компонентов сдвига в материалах, подвергнутых обработке ИПД по различным технологиям, свидетельствует об активизации аналогичных сдвиговых механизмов деформации.

Приведенные выше результаты развития текстуры в процессе ВЭ можно коротко представить следующим образом. Действие известных кристаллографических механизмов скольжения по определенным кристаллографическим плоскостям и направлениям приводит к развитию в материале кристаллографической текстуры указанных выше типов.

Наряду с этим при ВЭ осуществляется деформация посредством взаимного сдвига зерен по некристаллографическим межзеренным границам (межзеренное проскальзывание). Авторы [17] считают, что такая деформация не сопряжена с формированием кристаллографической текстуры и вызывает ослабление и рассеяние текстуры, существовавшей в материале первоначально. Однако, по нашему мнению, в случае деформационной схемы при ВЭ присутствует сильный компонент кручения, развиваются деформационные вихри (рис. 2), что способствует формированию аксиальных текстур кручения.

## Выводы

1. В процессе ВЭ формируется текстура, отличающаяся от текстуры исходных заготовок. Деформация ВЭ может быть представлена моделями деформации сжатия вдоль оси ВЭ, а также сдвига и кручения в плоскости, перпендикулярной оси ВЭ.

2. После четырех проходов ВЭ в меди и сплаве алюминия АД31 формируются компоненты текстуры кручения  $\{111\} \langle uvw \rangle$  (аксиальная),  $\{hkl\} \langle 110 \rangle$  (аксиальная),  $\{110\} \langle uvw \rangle$  (сплав алюминия), а также остатки текстуры прокатки.

3. В стали 10Г2 после двух проходов ВЭ формируются ориентировки текстуры сдвига ОЦК-металлов и сплавов типа  $\{110\} \langle 100 \rangle$ . При этом наблюдаются также компоненты текстуры прокатки типа  $\{001\} \langle 110 \rangle + \{112\} \langle 110 \rangle$ .

4. Формированию аксиальных текстур кручения способствует активизация механизма деформации, вызванного вихревым движением фрагментов измельчающихся зерен, в определенной степени подобным турбулентному течению жидкости.

1. G.R. Canova, Acta metall. **32**, 211 (1984).
2. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков, Винтовая экструзия – процесс накопления деформации, ТЕАН, Донецк (2003).
3. R.Z. Valiev, A.V. Korznikov, R.R. Mulyukov, Mater. Sci. Eng. **A168**, 141 (1993).
4. X. Sauvage, A. Chbihi, X. Quelennec, J. Phys.: Conf. Ser. **240**, 012003 (2010), [http://iopscience.iop.org/1742-6596/240/1/012003/pdf/1742-6596\\_240\\_1\\_012003.pdf](http://iopscience.iop.org/1742-6596/240/1/012003/pdf/1742-6596_240_1_012003.pdf).
5. Ya.Y. Beygelzimer, D.V. Orlov, Defect and Diffusion Forum **208–209**, 311 (2002).
6. I.V. Alexandrov, M.V. Zhilina, and J.T. Bonarski, Bulletin of the polish academy of sciences. Technical sciences **54**, № 2, 199 (2006).
7. I. Alexandrov, J. Bonarski, L. Tarkowski, V. Sitdicov, Archives of metallurgy and materials **53**, № 1, 237 (2008).
8. G.G. Yapici, A Thesis for the degree of Master of Science of Texas A&M University (2004), <http://repository.tamu.edu/bitstream/handle/1969/531/etd-tamu-2004A-MEEN-Yapici-1.pdf?sequence=1>.
9. M. Salari, J. Kazemi, NANOCON 2010, 12–14 Oct. 2010, Olomouz, Czech Republic, EU, <http://www.nanocon.cz/data/nanocon2010/sbornik/lists/papers/412.pdf>.
10. М.М. Бородкина, Э.Н. Спектор, Рентгенографический анализ текстуры в металлах и сплавах, Металлургия, Москва (1982).
11. С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков, Рентгенографический и электронно-оптический анализ, Металлургия, Москва (1970).
12. Я.Д. Вишняков, А.А. Бабарэко, С.А. Владимиров, И.В. Эгиз, Теория образования текстур в металлах и сплавах, Наука, Москва (1979).
13. А.А. Брюханов, В.В. Усов, В.Е. Поповкин, ФММ **52**, 337 (1981).
14. W. Skrotzki, B. Kloë Den, R. Tamm, C.-G. Oertel, U. Garbe, E. Rybacki, Textures and Microstructures **35**, № 3/4, 163 (2003).
15. А.А. Брюханов, Н.М. Шкатуляк, А.И. Соколенко, В.В. Усов, Изв. вузов. Физика № 3, 125 (1998).
16. Я.Е. Бейгельзимер, ФТВД **18**, № 4, 77 (2008).
17. М.М. Мышляев, С.Ю. Миронов, Ю.А. Перлович, М.Г. Исаенкова, ДАН **430**, 618 (2010).

*В.В. Усов, Н.М. Шкатуляк, П.А. Брюханов, Я.Ю. Бейгельзімер*

## ТЕКСТУРОУТВОРЕННЯ У МЕТАЛАХ І СПЛАВАХ З КУБІЧНОЮ ҐРАТКОЮ ПІД ЧАС ГВИНТОВОЇ ЕКСТРУЗІЇ

Досліджено кристалографічну текстуру міді, алюмінію (ГЦК-ґратка) і низьколегованої сталі (ОЦК-ґратка) після гвинтової екструзії. Показано, що текстура містить в основному аксіальні компоненти зсуву із залишками орієнтувань вальцювання. Виявлено, що текстуру сформовано за двома механізмами активації: дислокаційним ковзанням і вихровим рухом сильноразорієнтованих фрагментів (що подібне до турбулентного перебігу рідини).

**Ключові слова:** кристалографічна текстура, гвинтова екструзія, кубічні ґратки, зсув, вихровий рух зерен

*V.V. Usov, N.M. Shkatulyak, P.A. Bryukhanov, Ya.Ye. Beygelzimer*

## TEXTURE FORMATION IN METALS AND ALLOYS WITH A CUBIC LATTICE AT TWIST EXTRUSION

Crystallographic texture of copper, aluminium (FCC-lattice) and low-alloyed steel (BCC-lattice) is explored at the twist extrusion (TE). The texture contains mainly the axial components of shear with remainders of orientations of rolling. It was found out that the texture is formed by two activation mechanisms: dislocation sliding and vortex motion of disoriented fragments similar to turbulent motion of a liquid.

**Keywords:** crystallographic texture, twist extrusion, cubic lattice, shear, vortex motion of grains

**Fig. 1.** The scheme of twist extrusion treatment

**Fig. 2.** The structures of copper (a), АД31 alloy after 4 passes (б) and steel after 2 passes (в) after twist extrusion (the section is perpendicular to the extrusion axis). The magnification is  $\times 600$ , the photo is enlarged two-fold

**Fig. 3.** Experimental inverse pole figures of copper (a) after TE; АД31 alloy: б – initial sample (normal to the axis of a cylinder billet); в, г – after TE normal and parallel to the extrusion axis; steel after TE normal (д) and parallel (е) to the extrusion axis

PACS: 81.70.q, 81.40.Jj

Ж.Л. Глухова, Е.Н. Любименко, В.А. Гольцов

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИНДУЦИРОВАННОГО ВОДОРОДОМ ФОРМОИЗМЕНЕНИЯ ПЛАСТИНЫ ИЗ ПАЛЛАДИЯ И СПЛАВОВ $\alpha$ -PdH<sub>x</sub>

Донецкий национальный технический университет  
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83000, Украина

Статья поступила в редакцию 1 сентября 2010 года

*Экспериментально исследовано индуцированное водородом формоизменение пластинок из палладия и сплавов  $\alpha$ -PdH<sub>x</sub> при их одностороннем дополнительном насыщении и последующей дегазации при 170 и 200 °С. Выполненные эксперименты показали, что важными факторами водородного воздействия на формоизменение образца являются величина давления водорода, скорость подачи водорода в рабочую камеру, температура. Установлено, что при 170 и 200 °С водород, исходно содержащийся в палладии, в основном не изменяет явление индуцированного водородом формоизменения металла.*

**Ключевые слова:** водородоупругость, формоизменение, сплавы  $\alpha$ -PdH<sub>x</sub>

Растворенный в металлах водород вызывает расширение кристаллической решетки. Поэтому любые его концентрационные неоднородности, в том числе и диффузионные потоки, приводят к появлению внутренних водородных концентрационных (ВК) напряжений [1]. Эти напряжения, в свою очередь, оказывают влияние на диффузионные процессы. Следовательно, перераспределения водорода и ВК-напряжений в системах металл–водород оказываются взаимосвязанными. Такая взаимообусловленность упругих и концентрационных полей приводит к целому ряду водородоупругих эффектов, которые можно рассматривать как различные проявления водородоупругости [2,3]. Исследование явления водородоупругости не только представляет научный интерес, но и имеет большое практическое значение для решения многих прикладных задач водородной энергетики и водородных технологий. Действительно, знание величины и характера действия ВК-напряжений, а также управление ими необходимы для решения вопросов надежности и долговечности аппаратов и конструкций, испытывающих водородное воздействие. С другой стороны, такие явления как формоизменение металлических пластин, причиной которых являются возникновение и релаксация ВК-напряжений, могут быть использованы при разработке и проектировании изделий, рабо-

тающих в водородосодержащих средах (натекатели водорода, водородные датчики), и при решении других технических задач.

В ранее выполненных исследованиях [4] были установлены закономерности водородоупругого формоизменения палладиевой пластины при односторонних водородных воздействиях в интервале температур 100–150°C, при которых узкая область  $\alpha$ -твердого раствора водорода в системе Pd–H не позволяла провести изучение явления в достаточно широком интервале водородного воздействия. В связи с этим представляет интерес систематическое экспериментальное изучение явления при более высоких температурах. Действительно, с увеличением температуры возрастает скорость диффузионных процессов и расширяется диапазон давлений водорода, соответствующих области  $\alpha$ -твердого раствора водорода в системе Pd–H. Это открывает дополнительные возможности для накопления информации о закономерностях водородоупругих эффектов в системах палладий–водород. Нами была создана новая водородовакуумная установка ВВУ-4, которая позволяет проводить наблюдение *in situ* и измерение обратимых и необратимых формоизменений палладиевых образцов в интервале температур 100–350°C и при подаче водорода в камеру до давлений  $10^3$ – $2.5 \cdot 10^6$  Па без развития гидридных превращений.

Цель настоящей работы – обобщить первые результаты экспериментальных исследований водородоупругого формоизменения палладиевой пластины при ее одностороннем насыщении водородом при 170 и 200°C.

Из палладия прокатали фольгу толщиной 0.29 mm и вырезали образцы в виде пластинок размером  $68 \times 5.5 \times 0.29$  mm. Образцы отжигали в вакууме (1.33 Pa) при температуре 700°C в течение 1 h и охлаждали с печью до 20°C. Далее на одну сторону образца электролитически осаждали медную пленку толщиной 0.75  $\mu$ m.

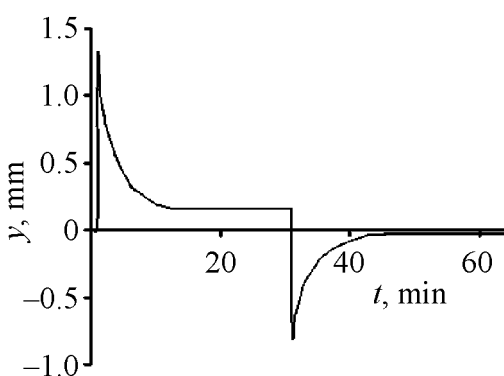
Подготовленный таким образом образец одним концом закрепляли горизонтально в рабочей камере водородовакуумной установки, располагая пластинку так, чтобы верхней стороной была та, что покрыта медью. После монтажа образца в камере для релаксации остаточных напряжений проводили несколько термоциклов, нагревая и охлаждая образец в вакууме (1.33 Pa) от комнатной температуры до температуры, при которой далее проводится серия намеченных экспериментов. После 3–5 таких термоциклов образец в последующем не реагировал на дальнейшие нагревы и охлаждения в вакууме.

В табл. 1–3 обобщены результаты выполненных трех серий экспериментов, в которых ставилась задача получить информацию о влиянии на формоизменение палладиевой пластинки таких ожидаемо важных факторов, как величина подаваемого давления водорода, повышение температуры, скорость подачи водорода и отсутствие или наличие в палладии предварительно растворенного водорода. Обсудим далее результаты выполненных экспериментов. При этом оговорим сразу, что из-за многофакторности изучаемого явления на настоящем начальном этапе его изучения мы ставим задачу

установить тенденции влияния указанных выше факторов с тем, чтобы зафиксировать эти тенденции и указать необходимость и направление дальнейших исследований явления.

В первой серии экспериментов исследовали влияние величины давления водорода на формоизменение палладиевой пластины при ее одностороннем и быстром насыщении водородом и последующей дегазации при 170 и 200°C. Эксперименты этой серии проводили по такой схеме. Стабилизированный образец нагревали до заданной температуры, которая в дальнейшем в процессе эксперимента поддерживалась постоянной. Выдерживали образец в вакууме при этой температуре в течение 0.5 h. Затем быстро осуществляли напуск диффузионно-очищенного водорода в рабочую камеру до заданного давления и при этом наблюдали *in situ* за формоизменением образца и измеряли величину стрелы прогиба. Смещение свободного конца пластинки под воздействием водорода наблюдали через окно рабочей камеры. Величину смещения измеряли катетометром с точностью  $\pm 0.02$  mm. Эксперимент при заданном давлении водорода длился до тех пор, пока образец не приходил в стационарное состояние. После этого водород из камеры откачивали и он эвакуировался из образца. Далее формоизменение образца измеряли в обратном направлении до достижения нового стационарного состояния пластинки.

Характерная кривая временной зависимости стрелы прогиба образца в процессе бароупругого нагружения водородом для 200°C и давления водорода  $3 \cdot 10^4$  Pa представлена на рис. 1. Изгибы пластины при насыщении приняты за положительные, а при дегазации – за отрицательные. Максимальные значения стрелы прогиба (формоизменения) образца наблюдаются в первые моменты насыщения и дегазации. Так, при быстром (в течение 4.86 s) повышении давления водорода в рабочей камере до  $3 \cdot 10^4$  Pa стрела прогиба увеличивается от 0 до 1.33 mm. Время достижения максимума формоизменения составляет всего 15 s. Затем



**Рис.** Временная зависимость стрелы прогиба образца в процессе бароупругого нагружения водородом, изобарической выдержки и последующей дегазации;  $T = 200^\circ\text{C}$ ,  $P = 3 \cdot 10^4$  Pa

стрела прогиба плавно уменьшается, и через 12.58 min образец выходит в стационарное состояние. Формоизменение в стационарном состоянии составляет 0.16 mm. Это означает, что в первом цикле водородного воздействия (при насыщении водородом) наблюдается остаточное формоизменение. При дегазации камеры и эвакуации водорода из образца наблюдается подобная, но обратного знака картина. При этом в первые моменты (через 19 s) дегазации также наблюдается максимальное отрица-



тельное формоизменение (0.81 mm). Затем образец плавно возвращается в стационарное состояние, весьма близкое к исходному. Конечное остаточное формоизменение является отрицательным и составляет всего 0.03 mm. Это означает, что за полный цикл водородного воздействия (насыщение и последующая дегазация) формоизменение палладиевой пластины можно считать практически полностью обратимым.

В табл. 1 обобщены условия и результаты экспериментов при 170 и 200°C, в которых изменялось давление подаваемого водорода. Здесь и далее  $P$  – давление водорода, подаваемое в камеру;  $t$ ,  $V$  – время и скорость напуска водорода в камеру;  $y_{\max}$ ,  $y_{\min}$  – соответственно максимальное и остаточное формоизменение;  $t_{\max}$  – время достижения максимального формоизменения;  $t_{\min}$  – время, через которое образец выходит в стационарное состояние. Принятые обозначения одинаковы для процессов напуска водорода и дегазации. Как видно из табл. 1 (эксперименты 1–3), при увеличении давления подаваемого в камеру водорода от  $P = 3 \cdot 10^4$  до  $P = 1.5 \cdot 10^5$  Pa значение  $y_{\max}$  увеличивается от 1.33 до 2.50 mm (т.е. примерно в 1.8 раза). Абсолютная величина остаточного формоизменения существенно колеблется от эксперимента к эксперименту, и его доля от максимального формоизменения от давления водорода практически не зависит (10–12%). Интересно, что с ростом давления водорода время достижения максимального формоизменения и время достижения стационарного остаточного формоизменения увеличивается. Аналогичные тенденции в поведении формоизменения имеют место и при дегазации образцов, исходно насыщаемых водородом при возрастающих давлениях.

Таблица 1

**Влияние величины давления водорода и температуры на формоизменение палладиевой пластины, исходно не содержащей водород**

№ экс- перимента	$P, 10^4 \text{ Pa}$	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{ s}$	$y_{\text{max}}, \text{ mm}$	$t_{\text{max}}, \text{ s}$	$y_{\text{min}}, \text{ mm}$	$t_{\text{min}}, \text{ min}$	$y_{\text{min}}/y_{\text{max}}, \%$
Насыщение								
1	3	200	4.86	1.33	15	0.16	12.58	12.03
2	9		3.91	2.19	19	0.24	24.18	10.96
3	15		8.91	2.50	20	0.30	40.52	12.00
4	3	170	2.43	1.10	22	0.20	32.00	18.18
5	9		7.56	1.86	30	0.33	27.31	17.74
Дегазация								
1	3	200	5.98	−0.81	19	−0.03	15.20	3.70
2	9		7.60	−1.61	24	−0.04	29.60	2.48
3	15		1.50	−2.17	15	−0.03	30.00	1.38
4	3	170	3.00	−0.87	30	−0.04	23.20	4.60
5	9		9.90	−1.51	29	−0.04	39.00	2.65

В целом полученные в этих экспериментах результаты качественно хорошо согласуются с нашими данными [3], полученными в экспериментах при 100–150°C. Однако теперь при более высоких температурах и больших

давлениях водорода достигаются значительно большие по абсолютной величине изгибы пластинки.

Коснемся теперь природы остаточного стационарного формоизменения при насыщении пластинки водородом. Прежде всего обратим внимание на то, что при полном цикле водородного воздействия (насыщение–дегазация) во всех экспериментах наблюдалась практически полная обратимость явления. Это позволяет предположить, что в целом изучаемое водородное воздействие не вызывало в металле необратимой пластической деформации. При этом нельзя исключать возможность обратимой подвижки дислокаций и протекание некоторых актов микропластической деформации. Но мы считаем, что если они и есть, то не они в целом ответственны за наблюдаемое остаточное формоизменение  $y_{\min}$  при насыщении пластинки водородом. Этот эффект, как уже обсуждалось в работе [4], имеет другую природу: в наших условиях при насыщении пластинки водородом за время эксперимента не достигается равномерное распределение водорода по толщине образца, поскольку возникающее поле водородоупругих напряжений вызывает восходящую диффузию водорода, направленную по градиенту концентрации водорода и сильно замедляющую процесс насыщения пластики. Наличием остаточных градиентов концентрации водорода и водородоупругих напряжений и обусловлено остаточное формоизменение. При повышении температуры коэффициент диффузии водорода увеличивается, что приводит не только к возрастанию скорости диффузионного процесса, но и к увеличению вклада составляющей потока водорода, обусловленной градиентом концентрации, и уменьшению вклада составляющей, обусловленной градиентом напряжений. Экспериментально это проявляется в уменьшении вклада остаточного формоизменения в общем формоизменении образца в первом цикле водородного воздействия (при насыщении образца водородом).

Результаты изучения влияния скорости подачи водорода при прямом изгибе пластинки и скорости дегазации при обратном изгибе пластинки обобщены в табл. 2. Из ее данных однозначно следует, что этот экспериментальный фактор оказывает исключительно сильное влияние на изучаемое явление. Действительно, как видно из табл. 2, при 200°C (см. колонки 3–7) при одинаковом конечном значении давления водорода  $P = 3 \cdot 10^4$  Ра при увеличении времени подачи водорода на два порядка (и соответствующем уменьшении скорости подачи водорода) максимальный изгиб уменьшается в 4 раза, а время его достижения увеличивается более чем в 2 раза. При этом скорость подачи водорода не оказывает влияния на величину остаточного изгиба образца ( $y_{\min} = 0.14\text{--}0.15$  mm) (см. колонки 5 и 8). Это приводит к тому, что вклад остаточного формоизменения в общем формоизменении с уменьшением скорости подачи водорода существенно растет. Так, например, при 200°C при скорости подачи водорода в камеру, равной  $3 \cdot 10^3$  Ра/с, отношение  $y_{\min}/y_{\max} = 9.15\%$ , тогда как для  $V = 29$  Ра/с  $y_{\min}/y_{\max} = 39.4\%$  (см. колонки 5 и 10).

Таблица 2

**Влияние скорости подачи водорода в рабочую камеру на формоизменение палладиевой пластины**

№ экспери- мента	$P, 10^4$ Pa	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{s}$	$V, \text{Pa/s}$	$y_{\text{max}}, \text{mm}$	$t_{\text{max}}, \text{s}$	$y_{\text{min}}, \text{mm}$	$t_{\text{min}}, \text{min}$	$y_{\text{min}}/y_{\text{max}}, \%$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Насыщение									
1	3	200	9.99	$3.0 \cdot 10^3$	1.53	17	0.14	16.59	9.15
2	9		14.5	$2.07 \cdot 10^3$	1.5	20	0.15	20.25	10.0
3	15		1033.2	29	0.38	45	0.15	29.24	39.47
4	2.5	170	2	$1.25 \cdot 10^4$	1.37	15	0.2	47.0	14.6
5	3		11.3	$2.7 \cdot 10^3$	1.01	27	0.16	35.06	15.84
6			614.4	48.8	0.71	35	0.18	30.26	25.35
Дегазация									
1	3	200	6.43	$4.7 \cdot 10^3$	-1.07	15	-0.01	29.38	0.9
2	9		12.53	$2.4 \cdot 10^3$	-1.10	30	0	27.03	0
3	15		17.40	17.2	-0.22	80	-0.05	11.0	23
4	2.5	170	2.0	$1.5 \cdot 10^4$	-0.71	30	-0.01	33.38	1.4
5	3		12.82	$2.3 \cdot 10^3$	-0.65	39	-0.01	33.32	1.5
6			840	35.7	-0.22	160	-0.02	49.26	9

Наблюдаемый экспериментально ход временной зависимости формоизменения качественно хорошо согласуется с современными представлениями о диффузионном насыщении металла водородом. Известно, что если процесс диффузии лимитирует насыщение металла водородом, то за короткое время в приповерхностном слое металла устанавливается концентрация водорода, близкая к равновесной растворимости, и соответственно быстро устанавливаются максимальные градиенты концентрации водорода, и возникают максимальные водородоупругие напряжения. Подтверждением сказанного выше являются наблюдаемые в наших экспериментах максимальные формоизменения пластины в начальные моменты водородного взаимодействия. Скорость напуска водорода в рабочую камеру определяет время, в течение которого в камере устанавливается заданное давление. Уменьшение скорости подачи водорода ведет к увеличению этого времени, а следовательно, и времени установления концентрации, соответствующей равновесной растворимости водорода, в приповерхностных слоях металла. Это, в свою очередь, не только сказывается на величине возникающих градиентов концентрации водорода по толщине пластины, но и оказывает влияние на ход временных изменений этих градиентов, что экспериментально проявляется как зависимость величины максимального формоизменения пластины и времени его достижения от скорости напуска водорода в камеру. Таким образом, скорость подачи водорода в камеру является важнейшим фактором водородного воздействия, влияющим не только на величину формоизменения, но существенно сказывающимся и на характере временного изменения формоизменения образца.

Аналогичные зависимости наблюдаются и при изменении скорости откачки водорода и соответствующей скорости дегазации (см. табл. 2, дегазация), а также в экспериментах при 170°C (насыщение и дегазация). Важно вновь подчеркнуть, что при всех скоростях подачи водорода и последующей дегазации явление формоизменения палладиевой пластинки оказалось полностью обратимым и остаточное формоизменение в конце полного цикла водородного воздействия  $y_{\min}$  по абсолютному значению не превосходит 0.01–0.02 mm.

В третьей серии экспериментов исследовали влияние исходного содержания водорода на формоизменение палладиевой пластины при ее дополнительном одностороннем водородном насыщении. Эксперименты данной серии проводили по описанной методике, но напуск водорода осуществляли в несколько этапов. При этом каждый последующий напуск проводили после выхода образца в стационарное состояние. В несколько этапов осуществляли и дегазацию образца. Результаты одного из таких экспериментов для 200°C представлены в табл. 3. Здесь  $P_1$  и  $P_2$  – исходное и конечное содержание водорода в камере при каждом напуске или откачке;  $\Delta P$  – соответствующее изменение давления;  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $\Delta n$  – рассчитанные относительные концентрации водорода, соответствующие давлениям  $P_1$ ,  $P_2$  и  $\Delta P$ . Остальные обозначения соответствуют принятым выше. Из анализа результатов экспериментов этой серии можно сделать следующий вывод. Характер изменения во времени формоизменения при дополнительном насыщении пластинки, исходно уже содержащей водород, практически не изменяется: максимальные формоизменения также наблюдаются в первые моменты насыщения или дегазации; формоизменение пластинки за полный цикл водородного воздействия является практически полностью обратимым. Как видно из данных, представленных в табл. 3, время достижения максимального формоизменения

Таблица 3  
Влияние исходного содержания водорода в образце на формоизменение палладиевой пластины ( $T = 200^\circ\text{C}$ )

№ эксперимента	$P_1, 10^5 \text{ Pa}$	$n_1 (\text{H/Pd})$	$\Delta P, 10^5 \text{ Pa}$	$\Delta n (\text{H/Pd})$	$P_2, 10^5 \text{ Pa}$	$n_2 (\text{H/Pd})$	$t, \text{ s}$	$V, \text{ Pa/s}$	$y_{\max}, \text{ mm}$	$t_{\max}, \text{ s}$	$y_{\min}, \text{ mm}$	$t_{\min}, \text{ min}$	$y_{\min}/y_{\max}, \%$
Насыщение													
1	0	0	0.26	0.012	0.26	0.012	5.38	0.048	1.45	5.38	0.06	18.40	4.1
2	0.26	0.012	0.74	0.014	1.0	0.026	17.28	0.042	1.55	17.6	0.09	10.45	5.8
3	1.0	0.026	1.3	0.0246	2.3	0.0506	39.91	0.034	2.17	39.9	0.12	26.36	5.5
Дегазация													
4	2.3	0.0506	0.85	0.0162	1.45	0.0344	8.0	–	–2.67	8	–0.85	6.02	3.2
5	1.45	0.0344	0.45	0.0084	1.0	0.026	2	–	–0.85	6	–0.27	2.02	3.2
6	1.0	0.026	0.5	0.0089	0.5	0.0171	2	–	–1.15	11	–0.27	2.10	2.4
7	0.5	0.0171	0.5	0.0171	0	0	5	–	–2.08	15	0	18.45	0

и время напуска водорода в камеру при каждом последующем насыщении водородом полностью совпадают. Практически совпадают и вклады остаточного формоизменения в общее формоизменение.

Итак, сильного влияния водорода, исходно содержащегося в пластинке (т.е. когда можно рассматривать Pd-пластинку как состоящую из сплава  $\alpha$ -PdH<sub>x</sub>), на достигаемый максимальный изгиб не было обнаружено. Результаты этих экспериментов интересны тем, что мы изначально предполагали, что исходное содержание водорода в образце должно оказывать достаточно сильное влияние на временной ход зависимости формоизменения и приводить к большим максимальным формоизменениям, чем те, что наблюдаются при насыщении пластинки, не содержащей водород. Это предположение было основано на том, что при дополнительном насыщении водородом пластинки из сплава  $\alpha$ -PdH<sub>x</sub> должно иметь место перераспределение исходно растворенного водорода под действием возникающего градиента внутренних напряжений по толщине пластины (подобно эффекту Льюиса [5]). Оказалось, что в наших условиях эксперимента ожидаемое явление перераспределения исходного водорода не оказывает существенного влияния на эффект изгиба пластинки. Можно предположить, что заметные эффекты будут проявляться при более низких температурах при сильном влиянии восходящей диффузии водорода, как это имеет место в эффекте Льюиса при комнатной температуре. Данный вопрос требует специального дополнительного изучения и может быть предметом исследований в будущем.

### Выводы

В настоящей работе изучено явление индуцированного водородом формоизменения пластинки из палладия и сплавов  $\alpha$ -PdH<sub>x</sub> при их одностороннем насыщении водородом и при последующей дегазации при температурах более высоких (170 и 200°C), чем те (100–150°C), при которых явление было изучено ранее. Полученные результаты позволили уточнить некоторые тенденции поведения формоизменения при изменении параметров водородного воздействия.

Подтверждено, что с ростом давления водорода при постоянной температуре максимальное формоизменение закономерно увеличивается и при 170°C, и при 200°C. При этом вклад остаточного формоизменения, т.е.  $y_{\max}/y_{\min}$ , при увеличении температуры уменьшается. Аналогичные тенденции в поведении формоизменения имеют место и при дегазации образцов, исходно насыщаемых водородом при возрастающих давлениях.

Установлено, что исключительно сильное влияние на изучаемое явление оказывает скорость подачи водорода в камеру. Снижение скорости подачи водорода приводит к весьма сильному уменьшению максимального формоизменения и увеличению времени его достижения. Эта закономерность имеет существенное практическое значение для понимания путей совершенствования технологий эксплуатации металлических изделий в водородосодержащих средах.

1. *Progress in Hydrogen Treatment of Materials*, V.A. Goltsov (ed.), Coral Gables: «Kassiopeya Ltd. », Donetsk (2001).
2. В.А. Гольцов, А.Л. Редько, Ж.Л. Глухова, ФММ **95**, № 1, 79 (2003).
3. *Тезисы Международной конференция «Современные проблемы физики металлов»*, 7–9 октября 2008 г., Киев (2008).
4. В.А. Гольцов, Ж.Л. Глухова, ФММ **90**, № 4, 68 (2000).
5. F.A. Lewis, K. Kandasamy, B. Baranowsky, *Int. J. Hydrogen Energy* **13**, 439 (1988).

Ж.Л. Глухова, О.М. Любименко, В.О. Гольцов

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ІНІЦІЙОВАНОГО ВОДНЕМ ФОРМОЗМІНЕННЯ ПЛАСТИН З ПАЛАДІЮ ТА СПЛАВІВ $\alpha$ -PdH<sub>x</sub>

Експериментально досліджено ініційоване воднем формозмінення пластинок з палладію та сплавів  $\alpha$ -PdH<sub>x</sub> під час їх однобічного додаткового насичення та наступної дегазації при 170 і 200°C. Виконані експерименти показали, що важливими факторами водневої дії на формозмінення зразка є величина тиску водню, швидкість подавання водню в робочу камеру, температура. Встановлено, що при 170 та 200°C водень, що початково містився в палладії, в цілому не змінює явище ініційованого воднем формозмінення металу.

**Ключові слова:** водневопружність, формозмінення, сплави  $\alpha$ -PdH<sub>x</sub>

Zh.L. Glukhova, E.N. Lubimenko, V.A. Goltsov

### EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF HYDROGEN-INDUCED SHAPE CHANGE OF PLATES MADE OF PALLADIUM AND $\alpha$ -PdH<sub>x</sub> PALLADIUM ALLOYS

The hydrogen-induced shape change of the plates made of palladium and  $\alpha$ -PdH<sub>x</sub> palladium alloys upon one-side additional saturation with hydrogen and subsequent degassing at 170 and 200°C was experimentally studied. The experiments showed, that the value of hydrogen pressure, speed of hydrogen feed into the working chamber and temperature are important factors of hydrogen influence on the shape change of the specimen. It was found that hydrogen contained initially in palladium does not change in principal the phenomenon of hydrogen-induced shape change of metal at 170 and 200°C.

**Keywords:** hydroelasticity, shape change,  $\alpha$ -PdH<sub>x</sub> alloys

**Fig.** Time dependence of the specimen deflection upon hydrogenation at enhanced hydrogen pressure, isobaric holding, and subsequent degassing;  $T = 200^\circ\text{C}$ ,  $P = 3 \cdot 10^4$  Pa

PACS: 64.80.-v, 64.75.+g, 81.40.-z

А.Г. Васильев

## ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА СКОРОСТЬ ФАЗОВОГО РАСПАДА ИНТЕРМЕТАЛЛИДА ТИПА ТЕРФЕНОЛ-Д

Донецкий национальный технический университет  
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83000, Украина  
E-mail: vasiliev@dn.farlep.net

Статья поступила в редакцию 28 февраля 2011 года

*Экспериментально исследовано влияние давления водорода на скорость процесса фазового распада интерметаллида типа терфенол-Д ( $Tb_{0.33}Dy_{0.67}Fe_2$ ) при температуре 600 °С. Установлено, что при понижении давления с 16.2 до 1.6 кПа скорость фазового распада монотонно уменьшается на всех этапах превращения. Наиболее существенно скорость падает при понижении давления с 10.8 до 5.4 кПа. В целом в интервале давлений 16.2–1.6 кПа скорость фазового распада уменьшается в 50 раз.*

**Ключевые слова:** терфенол-Д, фазовый распад, скорость, давление водорода, водородная обработка

### Введение

В настоящее время большой интерес вызывают исследования сплавов, обладающих гигантской магнитострикцией. Это связано с возможностью широкого применения таких материалов для производства мощных приводов малых перемещений (например, адаптивной оптики крупных телескопов-рефлекторов), источников звука огромной мощности, сверхмощных ультразвуковых излучателей и т.п. К данным материалам относятся сплавы лантаноидов тербия и диспрозия с железом [1].

Чтобы успешно применять редкоземельные магнитострикционные материалы, важно устранить вредное влияние очень большой магнитной анизотропии. Для получения высоких значений магнитострикции в интерметаллических соединениях при небольших полях и комнатной температуре необходимо минимизировать константу одноионной анизотропии. Этого удастся достичь в интерметаллическом соединении  $Tb_{0.33}Dy_{1-0.33}Fe_2$  (терфенол-Д), так как  $TbFe_2$  и  $DyFe_2$  имеют разные знаки констант анизотропии [1].

Терфенол-Д – хрупкий материал, плохо поддающийся механической обработке. Для изготовления изделий используют порошки этого материала.

Но механический размол сплава не пригоден, поскольку материал легко окисляется в воздухе и теряет свои уникальные свойства.

Терфенол-Д способен поглощать водород в больших количествах. При этом слитки разрушаются, и образуются порошки, необходимые для изготовления изделий. Однако, попав внутрь сплава, водород покидает его при более высокой температуре. Нагрев сплава, насыщенного водородом, сопровождается фазовыми превращениями: аморфным; распадом сплава на фазы  $RH_2$  и  $\alpha\text{-Fe}$ ; рекомбинацией начального состава сплава [2,3]. Такую водородную обработку принято называть HDDR-процессом. Управляя давлением водорода, скоростью нагрева или временем выдержки, можно получать материал разной дисперсности и структуры [4].

Фазовый распад интерметаллида является центральной частью HDDR-процесса. Ранее изучено влияние температуры и давления водорода на фазовый распад интерметаллида  $TbFe_2$  [5,6]. В данной работе исследовано влияние давления водорода на скорость фазового распада  $Tb_{0.33}Dy_{0.67}Fe_2$ . Полученные результаты представляют несомненный интерес для развития технологии водородной обработки, для построения и развития моделей диффузионных фазовых превращений в конденсированном состоянии.

#### Материал для исследований и способ водородной обработки

Материалы для исследований получили из электролитического железа 99.99% чистоты и редкоземельных металлов Tb и Dy с 99.9% чистоты. Интерметаллид выплавили в атмосфере аргона, используя индукционную печь. Полученные сплавы гомогенизировали в вакууме при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 24 h.

Масса образца для одного эксперимента составляла 0.1 g. Соотношение объема реакционной камеры и массы образца гарантировало стабильность давления водорода при фазовом распаде.

Перед обработкой образец активировали к сорбции водорода. Его помещали в вакуум (давление остаточных газов не превышало  $10^{-6}$  torr), нагревали до  $600^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре в течение 1 h. Затем в реакционную камеру напускали водород непосредственно через мембрану из палладиевого сплава. Водородную обработку проводили при таких давлениях водорода в реакционной камере: 16.2, 10.8, 5.4, 2.7, 1.6 kPa. Время напуска водорода составляло 1–2 min. Превращение протекало в изотермических условиях.

Для наблюдения фазового распада в реальном времени изготовили специальную установку, основным элементом которой является узел датчика. Он состоит из модулирующей катушки, создающей слабое переменное магнитное поле, и индуктивного датчика. Датчик состоит из двух одинаковых катушек, включенных встречно. В одну половину датчика помещали ампулу с образцом. При температуре, превышающей  $450^\circ\text{C}$ , терфенол-Д и гидрид редкоземельного металла являются парамагнетиками,  $\alpha$ -железо – ферромаг-



нетиком, поэтому перед водородной обработкой в индуктивном датчике наводили эдс низкого уровня.

После напуска водорода в образце начинался фазовый распад. В процессе фазового распада в образце появлялось  $\alpha$ -железо, баланс эдс различных половин датчика нарушался. Эдс индуктивного датчика увеличивалась с ростом ферромагнитной фазы в образце. Индуктивный датчик выполнен так, что величина эдс прямо пропорциональна количеству ферромагнитной фазы.

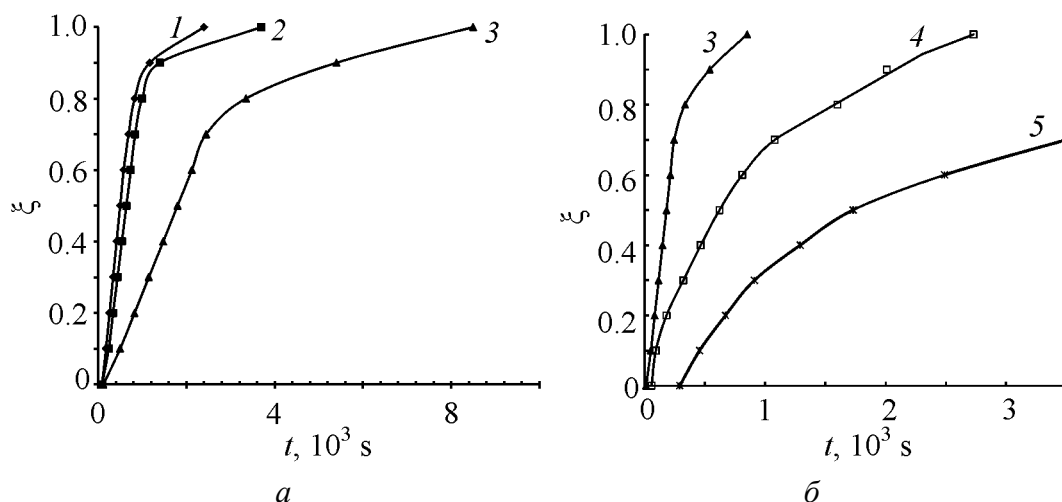
Кинетическую кривую изменения эдс индуктивного датчика нормировали на 1.0. Для этого полученный рост эдс индуктивного датчика полностью завершеного фазового распада принимали за 1.0 завершенности фазового распада. Началу фазового распада соответствовал минимальный уровень эдс, а определенной доле изменения эдс – доля завершенности процесса. Для незавершеного фазового распада за 1.0 завершенности процесса фазового распада принимали максимальное изменение эдс, которое наблюдалось в эксперименте завершеного распада при более высоком давлении водорода.

#### Фазовый анализ продуктов водородной обработки

Перед водородной обработкой проводили фазовый контроль сплавов, после водородной обработки – фазовый контроль полученных продуктов. Для этого выполняли рентгеноструктурный анализ проб на дифрактометре ДРОН-3. Если фазовый распад полностью завершался, на дифрактограмме присутствовали дифракционные максимумы только двух фаз –  $TbH_2$  и  $\alpha$ -Fe. Когда фазовый распад не завершался, на дифрактограмме продуктов водородной обработки присутствовали максимумы, соответствующие трем фазам:  $Tb_{0.33}Dy_{0.67}Fe_2H_x$ ,  $TbH_2$  и  $\alpha$ -Fe.

#### Результаты экспериментов и обсуждение

На рис. 1 представлены нормированные кинетические кривые фазового распада интерметаллида типа терфенол-Д при различных давлениях. Для всех кривых характерно, что превращение начинается через некоторое время после начала напуска водорода в реакционную камеру. При  $P = 16.2$  кПа начало превращения регистрируется через 90 с после напуска водорода, при  $P = 10.8$  кПа – через 90 с, при  $P = 5.4$  кПа – 120 с, при  $P = 2.7$  кПа – 560 с, при  $P = 1.6$  кПа – 2900 с. Как видим, процессы, происходящие в начале превращения, замедлились при давлениях ниже 5.4 кПа. Отсутствие такой закономерности при давлении 10.8 кПа связано с тем, что начальные стадии фазового распада происходили примерно в одинаковых условиях. В начале водородной обработки из-за способа напуска водорода в реакционную камеру давление водорода в ней одинаково возрастало в обоих экспериментах. В целом следует вывод: изменение давления водорода с 16.2 до 1.6 кПа привело к увеличению времени начала превращения в десятки раз.

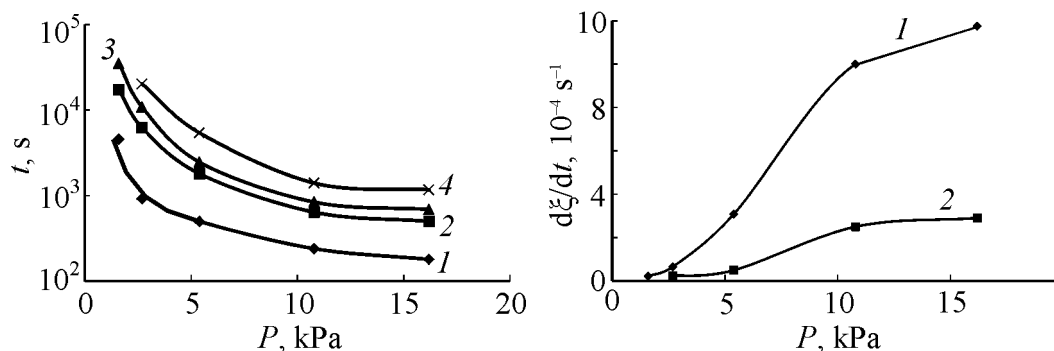


**Рис. 1.** Нормированные кинетические кривые фазового распада интерметаллида типа терфенол-Д при температуре изотермической выдержки 600°C и давлениях водорода, кПа: 1 – 16.2, 2 – 10.8, 3 – 5.4, 4 – 2.7, 5 – 1.6

При  $P = 16.2$  кПа половина превращения наблюдалась через 500 s, при  $P = 10.8$  кПа – через 640 s, при  $P = 5.4$  кПа – 1800 s, при  $P = 2.7$  кПа – 6200 s, при  $P = 1.6$  кПа – 17300 s. Как видим, время, необходимое для совершения половины превращения, монотонно возрастает при понижении давления водорода, следовательно, скорость фазового распада монотонно уменьшается при понижении давления водорода. Увеличение времени носит нелинейный характер. Это хорошо демонстрируют зависимости, представленные на рис. 2. Время, необходимое для совершения половины превращения, наиболее значительно увеличивается при понижении давления водорода с 2.7 до 1.6 кПа. Изменение давления водорода с 16.2 до 1.6 кПа замедлило процесс на данном этапе в десятки раз.

Рассмотрим, как изменяется время, необходимое для завершения превращения интерметаллида типа терфенол-Д. При давлении водорода  $P = 16.2$  кПа превращение завершилось через 2400 s, при  $P = 10.8$  кПа – через 3700 s, при  $P = 5.4$  кПа – 8500 s, при  $P = 2.7$  кПа – 27300 s. При  $P = 1.6$  кПа за 10 h наблюдения фазовый распад не завершился ( $\xi \approx 0.7$ ). Как видим, время завершения превращения монотонно возрастает при понижении давления водорода, следовательно, скорость фазового распада на данном этапе монотонно уменьшается при понижении давления водорода.

По результатам экспериментов были рассчитаны скорости фазового распада для различных этапов превращения. На рис. 3 представлены зависимости скорости от давления водорода для середины превращения ( $\xi = 0.5$ ) и на последнем этапе ( $\xi = 0.9$ ). Для долей превращения от 0.1 до 0.7 скорость развития фазового распада практически постоянна, поэтому зависимость скорости распада для  $\xi = 0.5$  отражает картину изменений скорости в этом диапазоне долей превращения. На данном этапе превращения скорость мало меняется при изменении давления с 16.2 до 10.8 кПа (с  $117 \cdot 10^{-5}$  до  $100 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ).



**Рис. 2.** Зависимости времени превращения  $t$  от давления  $P$  для различных стадий  $\xi$ :  $\blacklozenge$  – 0.1,  $\blacksquare$  – 0.5,  $\blacktriangle$  – 0.7,  $\times$  – 0.9

**Рис. 3.** Зависимость скорости фазового распада интерметаллида типа терфенол-Д от давления водорода в реакционной камере для стадий превращения  $\xi$ :  $\blacklozenge$  – 0.5,  $\blacksquare$  – 0.9

При понижении давления до 5.4 кПа скорость распада существенно снижается и составляет  $30.8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . При более низких давлениях скорость фазового распада оказалась такой: при  $P = 2.7 \text{ кПа}$  –  $6.5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , при  $P = 1.6 \text{ кПа}$  –  $2.2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . В интервале давлений 16.2–1.6 кПа скорость фазового распада уменьшается почти в 50 раз. На завершающем этапе превращения ( $\xi = 0.9$ ) скорость при различных давлениях такова: при  $P = 16.2 \text{ кПа}$  –  $29 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $P = 10.8 \text{ кПа}$  –  $25 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $P = 5.4 \text{ кПа}$  –  $4.9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $P = 2.7 \text{ кПа}$  –  $2.4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Из этих величин следует, что в конце превращения скорость также существенно уменьшается при снижении давления с 10.8 до 2.7 кПа. Зависимость скорости от этапа превращения демонстрирует рис. 3. На заключительной стадии развития фазового распада скорость уменьшается в 4–5 раз по сравнению со скоростью в середине превращения.

Возникает вопрос: в чем заключается влияние давления водорода на кинетику превращения? В исследованном интервале давлений водорода интерметаллид не образует гидридных фаз, поэтому концентрация растворившегося водорода монотонно возрастает при повышении давления [7].

В работе [8] показано, что увеличение концентрации атомов внедрения приводит к росту концентрации вакансий на узлах кристаллической решетки, который нелинейно зависит от концентрации атомов внедрения. В результате внедрения в междоузлия атомов водорода концентрация вакансий в десятки, и даже сотни раз может превосходить равновесную концентрацию вакансий [8]. Механизм диффузии по вакансиям является главным механизмом диффузии в твердом теле. Таким образом, увеличение давления водорода способствует ускорению процесса диффузии [9].

### Выводы

Экспериментально установлено, что в интервале давлений 16.2–1.6 кПа скорость фазового распада интерметаллида типа терфенол-Д изменяется почти в 50 раз. Безусловно, это важно учитывать при развитии технологии

водородной обработки данного класса материалов. Физическое обоснование явления и построение его моделей требует дальнейшего развития исследований.

1. Ю.А. Фридман, Ф.Н. Клевец, А.П. Войтенко, ФТТ **52**, 1316 (2010).
2. N.K. Zaikov, N.V. Mushnikov, V.S. Gaviko, A.Ye. Yermakov, Int. J. Hydrogen Energy **22**, 249 (1997).
3. K. Aoki, K. Mory, H. Onodera, T. Masumoto, J. Alloys Comp. **253–254**, 106 (1997).
4. T. Takeshita, J. Alloys Comp. **193**, 231 (1993).
5. V.A. Goltsov, A.G. Vasiljev, N.N. Vlasenko, Int. J. Hydrogen Energy **24**, 909 (1999).
6. А.Г. Васильев, Н.Н. Власенко, В.А. Гольцов, Д. Фрухарт, Metallofiz. Noveishie Tekhnol. **21**, № 11, 87 (1999).
7. Б.А. Колачев, А.А. Ильин, В.А. Лавренко, Ю.В. Левинский, Гидридные системы, Металлургия, Москва (1992).
8. V.M. Bugaev, V.A. Tatarenko, C.L. Tsynman, B.Z. Yanchitskiy, I.M. Maksimchuk, V.G. Tkachenko, Int. J. Hydrogen Energy **24**, 135 (1999).
9. Y. Fukai, J. Alloys Comp. **221**, 35 (1995).

*А.Г. Васильев*

## ВПЛИВ ТИСКУ ВОДНЮ НА ШВИДКІСТЬ ФАЗОВОГО РОЗПАДУ ІНТЕРМЕТАЛІДА ТИПУ ТЕРФЕНОЛ-Д

Експериментально досліджено вплив тиску водню на швидкість процесу фазового розпаду інтерметаліда типу терфенол-Д ( $Tb_{0.33}Dy_{0.67}Fe_2$ ) при температурі 600°C. Встановлено, що при зниженні тиску з 16.2 до 1.6 кПа швидкість фазового розпаду монотонно зменшується на всіх стадіях перетворення. Найбільш суттєво швидкість зменшується при зниженні тиску водню з 10.8 до 5.4 кПа. На всьому дослідженому інтервалі тиску водню (16.2–1.6 кПа) швидкість фазового розпаду зменшується майже в 50 разів.

**Ключові слова:** терфенол-Д, фазовий розпад, швидкість, тиск водню, воднева обробка

*A.G. Vasiljev*

## HYDROGEN PRESSURE EFFECT ON THE PHASE DECOMPOSITION RATE IN THE TERFENOL-D TYPE INTERMETALLIC COMPOUND

Hydrogen pressure effect on the phase decomposition rate in the terfenol-D type intermetallic compound  $Tb_{0.33}Dy_{0.67}Fe_2$  was studied experimentally at the temperature of 600°C. It was established that the phase decomposition rate steadily decreases at all conversion stages with pressure reduction from 16.2 to 1.6 kPa. The strongest reduction rate was observed at the pressure drop from 10.8 to 5.4 kPa. The total decomposition rate decrease over the whole pressure range (16.2 to 1.6 kPa) is about 50 times.

**Keywords:** terfenol-D, phase decomposition, rate, hydrogen pressure, hydrogen treatment

**Fig. 1.** Normalized kinetic curves of the terfenol-D type intermetallic compound phase decomposition during isothermal exposure at 600°C and hydrogen pressures, kPa: 1 – 16.2, 2 – 10.8, 3 – 5.4, 4 – 2.7, 5 – 1.6

**Fig. 2.** Conversion degree as a function of pressure and time:  $\blacklozenge$  –  $\xi = 0.1$ ,  $\blacksquare$  – 0.5,  $\blacktriangle$  – 0.7,  $\times$  – 0.9

**Fig. 3.** Hydrogen pressure effect on the phase decomposition rate in the terfenol-D type intermetallic compound for different stages of conversion  $\xi$ :  $\blacklozenge$  – 0.5,  $\blacksquare$  – 0.9

PACS: 82.56.Ub, 81.05.Rm

А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, А.Н. Молчанов,  
Г.А. Троицкий, А.В. Вишняков, Т.В. Пичка

## СОДЕРЖАНИЕ СВОБОДНОГО И СОРБИРОВАННОГО МЕТАНА В СТРУКТУРЕ АНТРАЦИТА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ДАВЛЕНИЯХ

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

Статья поступила в редакцию 25 мая 2011 года

*Методом спинного эха получены зависимости от давления времен релаксации протонов  $T_1$ ,  $T_2$  и коэффициента самодиффузии метана в антраците. Обнаружено насыщение относительного содержания сорбированной компоненты при достижении максимально возможных давлений в эксперименте, которое не превышает 0.2. Установлено, что увеличение времени спин-спиновой релаксации сорбированного метана при возрастании давления указывает на повышение содержания слабосвязанного метана в объеме мезо- и макропор по отношению к метану, сорбированному на поверхности микропор и в объеме твердой матрицы антрацита. Для коэффициента самодиффузии получена обратная степенная зависимость от давления с показателем степени, отличным от единицы, что указывает на влияние сорбированной компоненты метана.*

**Ключевые слова:** ископаемый уголь, ЯМР, пористость, метан, сорбция, фазовое состояние

### Введение

Известно, что метан в углях содержится в различных состояниях: 1) свободный метан в объеме трещин, мезо- и макропор; 2) адсорбированный на поверхности порового пространства; 3) абсорбированный (растворенный) в объеме твердой матрицы угольного вещества [1]. ЯМР-спектроскопия на протонах не позволяет разделить два последних типа молекул по ширине линий (непрерывный метод) или по времени релаксации магнитных моментов ядер водорода (импульсный метод). Поэтому при изучении метанонасыщенных углей с помощью спектрометров низкого разрешения удастся выделить отдельно содержание свободного и сорбированного метана. Под сорбированным будем понимать метан, адсорбированный и растворенный в пористом угольном веществе.

В работе [2] представлены результаты таких измерений, полученные с помощью автодинного спектрометра. Целью настоящего исследования было изучение методом спин-эхо различных состояний метана в пористой структуре углей, а также соотношений этих форм при давлениях до 10 МПа.

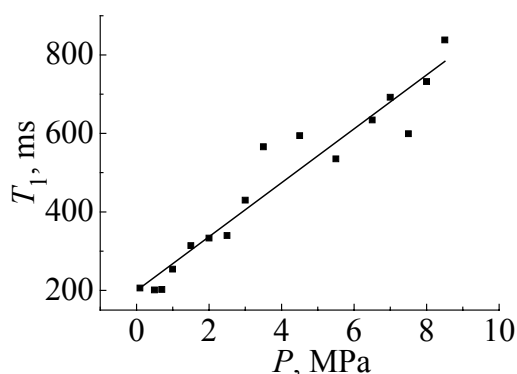
## Условия проведения эксперимента

В качестве образца взят измельченный антрацит ш. «2-2 бис» ГП «Шахтерскантрацит» массой 2 г с размером гранул 0.4–0.5 mm, который размещался в камере высокого давления (КВД). Давление в КВД уменьшали от максимального (10 МПа) до атмосферного с шагом 0.5–1.0 МПа так, чтобы на каждом этапе в системе уголь–метан достигалось равновесие, связанное с перераспределением молекул метана между фазовыми состояниями.

Для определения времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  и коэффициента самодиффузии  $D$  использовали метод Хана. Время спин-решеточной релаксации  $T_1$  определяли с помощью методики «прогрессивного насыщения» [3]. При каждом значении давления проводили 4–5 записей. Относительная погрешность при вычислении средних значений измеряемых величин составила 3–10% в зависимости от устойчивости параметров ЯМР-спектрометра.

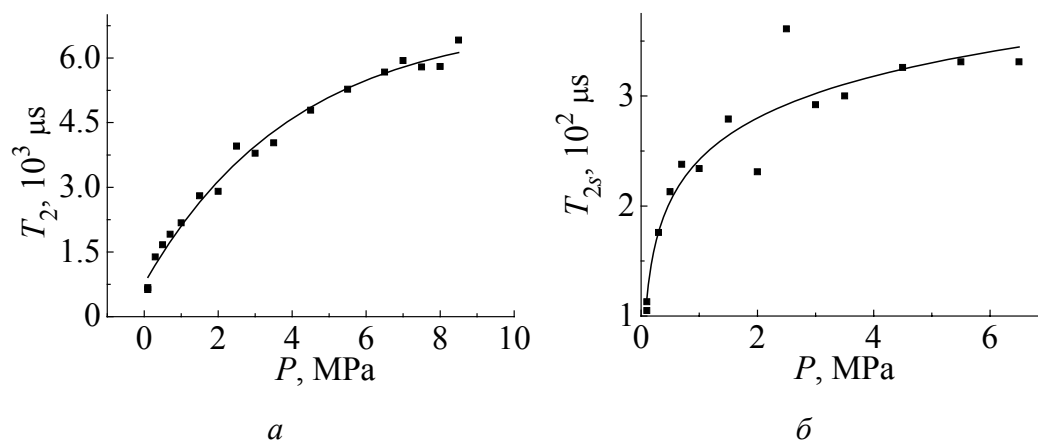
Предварительно были получены данные для свободного метана при тех же давлениях без размещения угольного образца в КВД. Эксперимент построен так, что практически весь свободный объем КВД, за исключением пространства, занимаемого резонансным контуром, заполнен фторопластом. Это позволяет свести к минимуму вклад от молекул метана, окружающих контур спектрометра, в суммарный сигнал ЯМР  $^1\text{H}$  и считать (при условии полного заполнения резонансного контура исследуемым образцом), что весь свободный метан принадлежит изучаемой системе уголь–метан. Перед началом эксперимента до заполнения метаном КВД вакуумировали, чтобы исключить влияние кислорода воздуха на времена релаксации [4]. Зависимости амплитуды сигнала спинового эха от времени задержки и сигнала релаксации намагниченности при вычислении  $T_1$  аппроксимировали в виде двух слагаемых, что дает возможность разделить метан, сорбированный на поверхности пор и в объеме угольного вещества, а также свободный, содержащийся в объеме пор и межгранульном пространстве КВД.

## Результаты и обсуждение



**Рис. 1.** Зависимость времени спин-решеточной релаксации  $T_1$  метана от давления для антрацита

Характерным для данного вида антрацита является линейная зависимость времени релаксации  $T_1$  от давления во всем интервале давлений 0.1–10 МПа (рис. 1). Это означает, что основным механизмом релаксации магнитных моментов ядер  $^1\text{H}$  метана после их возбуждения радиочастотным импульсом является спин-вращательный, а влияние примеси в виде молекул  $\text{O}_2$  несущественно [4]. Однако линейная зависимость не наблюдается



**Рис. 2.** Зависимость времени спин-спиновой релаксации  $^1\text{H}$  свободного  $T_2$  (а) и сорбированного  $T_{2s}$  метана (б) от давления для антрацита

для спин-спиновой времени релаксации сорбированного  $T_{2s}$  и свободно-го  $T_2$  метана (рис. 2).

Действительно, на различных стадиях снижения давления в КВД вклад сорбированного и свободного метана будет различным, однако между ними должна соблюдаться пропорциональность, которая при малых давлениях выражается через уравнение Генри. При более высоких давлениях возникает необходимость пользоваться уравнением Ленгмюра в виде

$$a = a_m k P / (1 + k P),$$

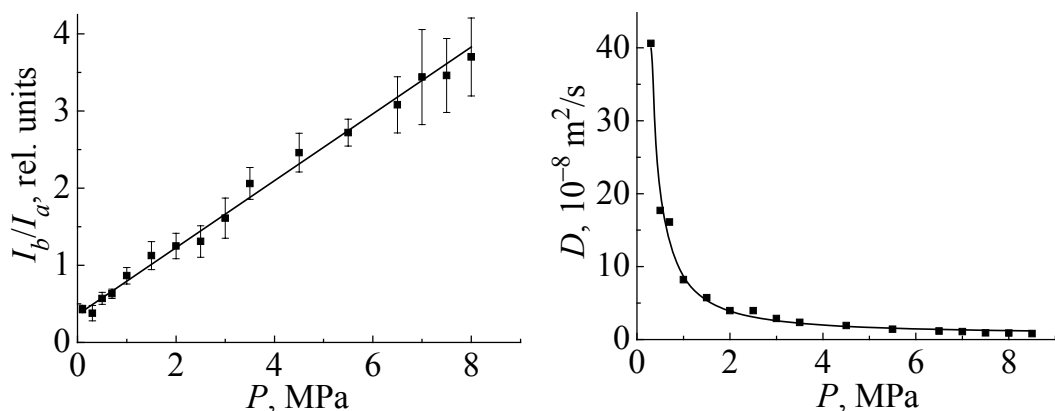
где  $P$  – давление,  $a_m$ ,  $k$  – параметры. Величина  $a_m$  имеет смысл концентрации насыщения адсорбата на поверхности сорбента при максимальных давлениях.

Амплитуды сигнала спиновой эха пропорциональны количеству резонирующих спинов  $^1\text{H}$ . Поэтому можно принять, что их отношение  $I_b/I_a$  характеризует относительное изменение свободного ( $b$  – bulk) и адсорбированного ( $a$  – adsorbed) метана. Действительно, время спин-спиновой релаксации для водородсодержащей компоненты угольного вещества  $T_{2c} \approx 40 \mu s$ , и вклад угольной компоненты в суммарный сигнал может проявляться только на малых временах. Отношение  $I_b/I_a$  имеет линейную зависимость от давления (рис. 3), аппроксимируется выражением  $I_b/I_a = 0.40 + 0.417P$  и фактически определяет отношение количества молекул  $\text{CH}_4$ , находящихся в каждом из состояний.

Вид зависимости коэффициента самодиффузии метана  $D$  от давления (рис. 4) типичен для спин-вращательного механизма релаксации спинов  $^1\text{H}$  молекулы объемного метана, когда величины  $T_1$  и  $D$  связаны с плотностью газа  $\rho$  равенствами [5,6]:

$$\frac{T_1}{\rho} = \frac{1.57 \cdot 10^5}{T^{1.5}}, \quad 10^7 \frac{\rho D}{T^{0.7}} = 2.64 + 1.26\rho - 11\rho^2, \quad (1)$$





**Рис. 3.** Отношение амплитуд сигнала спин-эхо для свободного и сорбированного метана в объеме резонансного контура спектрометра спин-эхо

**Рис. 4.** Зависимость коэффициента самодиффузии метана от давления в исследуемой системе уголь–метан

где  $T$  – абсолютная температура, К;  $\rho$  – плотность,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ; величина  $D$  измеряется в сантиметрах квадратных в секунду ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).

Если обе части равенства (1) разделить на  $\rho$ , то получим выражение

$$10^7 \frac{D}{T^{0.7}} = 2.64/\rho + 1.26 - 11\rho. \quad (2)$$

Последнее слагаемое в (2) оказывает влияние на вид зависимости только при давлениях выше 0.3 МПа. Поэтому допустима аппроксимация зависимости в виде  $D(P) \sim P^{-k}$ , в которой отличие показателя степени  $k$  от единицы определяет отклонение этой зависимости от теоретической для свободного метана. В нашем случае для антрацита удалось аппроксимировать экспериментальные данные регрессионным уравнением ( $R = 0.99$ ):

$$D(P) = (9.0P^{-1.23}) \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}. \quad (3)$$

Для свободного метана выполняется аппроксимация ( $R = 0.974$ ):

$$D(P) = (13.15P^{-1.0}) \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}. \quad (4)$$

Рассмотрим вопрос о соотношении свободного и сорбированного метана в поровом пространстве угля и в объеме твердой матрицы. Метод ЯМР позволяет выделить эти компоненты по временам релаксации [7]. Для свободного метана в объеме макропор время релаксации  $T_2$  незначительно отличается от такового для свободного метана без угля. Сорбция молекул на поверхности пор и в объеме угольного вещества существенно снижает их подвижность, что выражается в уменьшении измеряемых времен релаксации и коэффициента самодиффузии.

Поскольку измерения методом спин-эхо проведены для метана также без размещения угольного образца в КВД, мы имеем возможность сравнить две серии измерений. Действительно, при наличии образца в камере в условиях

быстрого обмена между свободными молекулами  $\text{CH}_4$  в объеме и адсорбированными на поверхности пор для измеренных значений  $T_2$  выполняется равенство:

$$1/T_2 = d/T_{2b} + (1 - d)/T_{2s}, \quad (5)$$

где  $d$  – относительное содержание свободного метана в резонансном контуре спектрометра спин-эхо,  $T_{2b}$  – время спин-спиновой релаксации ядер  $^1\text{H}$  для молекулы свободного метана без размещения угля в КВД.

Из равенства (5) находим

$$d = (1 - T_{2s}/T_2)/(1 - T_{2s}/T_{2b}). \quad (6)$$

Воспользуемся регрессионными зависимостями, полученными после обработки результатов измерений, и определим времена спин-спиновой релаксации:

1) для свободного метана без размещения угля в КВД:

$$T_{2b}(\text{ms}) = 12.703[1 - \exp(-P/0.336)] + 109.635[1 - \exp(-P/36.95)];$$

2) для метана в объеме макропор и свободном объеме приемного контура при наличии угля в камере:

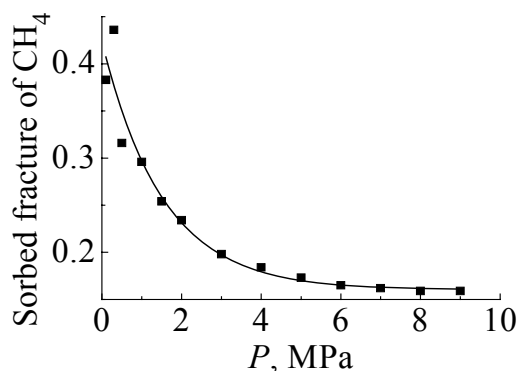
$$T_2(\text{ms}) = 0.837[1 - \exp(-P/0.00863)] + 6.085[1 - \exp(-P/4.207)];$$

3) для сорбированного метана:

$$T_{2s}(\text{ms}) = 0.242 + 0.05478 \ln P.$$

Давление в этих равенствах дано в мегапаскалях.

На рис. 5 представлены данные для содержания сорбированного метана с учетом фактора заполнения  $v$  образцом угля приемного контура спектрометра спин-эхо. Известно [8], что при достаточно мелких фракциях и незначительной дисперсии частиц по размерам величина  $v$  изменяется от 0.625 для сферических частиц до 0.37 для цилиндрических. В наших расчетах принимаем  $v = 0.6$ . Тогда для определения содержания метана в объеме макропор необходимо из общего объема пространства КВД вычесть его часть  $1 - v = 0.4$ , составляющую объем межгранульных промежутков. С учетом этой поправки получены значения относительного содержания молекул  $\text{CH}_4$ , адсорбированных на поверхности пор и трещин и растворенных в твердой матрице угля, в предположении относительной пористости антрацита  $w = 0.25$ . Зависимость этой величины от давления (рис. 5) может быть аппроксимирована уравнением регрессии вида



**Рис. 5.** Зависимость относительного содержания сорбированного метана от давления в антраците

общего объема пространства КВД вычесть его часть  $1 - v = 0.4$ , составляющую объем межгранульных промежутков. С учетом этой поправки получены значения относительного содержания молекул  $\text{CH}_4$ , адсорбированных на поверхности пор и трещин и растворенных в твердой матрице угля, в предположении относительной пористости антрацита  $w = 0.25$ . Зависимость этой величины от давления (рис. 5) может быть аппроксимирована уравнением регрессии вида

$$n_s/n \equiv (1 - d) = 0.26 \exp(-P/1.53) + 0.16,$$

где  $n_s$  – количество сорбированных молекул  $\text{CH}_4$ ,  $n$  – общее количество молекул  $\text{CH}_4$  в системе.

Другая возможность определения относительного содержания фазовых состояний метана в объеме пористого угольного вещества появляется при измерении коэффициента самодиффузии  $D$ . Так как измеряемое значение  $D$  является взвешенным средним значением согласно выражению [9]:

$$D = qD_b + (1 - q)D_s \quad (7)$$

(где  $q$  – массовая доля объемного метана в резонансном контуре с образцом;  $D_b$ ,  $D_s$  – коэффициенты самодиффузии соответственно свободного и сорбированного метана), мы имеем возможность оценить относительное изменение содержания свободного метана в образце в процессе десорбции.

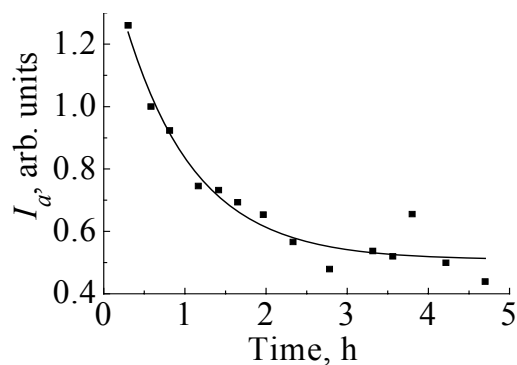
Поскольку основной вклад в  $D$  при больших давлениях дают молекулы, находящиеся в межгранульном пространстве, содержание сорбированной компоненты определяли после сброса давления в КВД до 0.1 МПа. При этом давлении чувствительность спектрометра уже недостаточна для регистрации свободного метана в объеме резонансного контура. Поэтому учтем, что для свободного метана при атмосферном давлении коэффициент самодиффузии  $D_b \approx 6 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ . Из равенства (7) следует, что

$$q = (D - D_s)/(D_b - D_s). \quad (8)$$

Поскольку  $D \gg D_s$  и  $D_b \gg D_s$ , при максимальных значениях  $D = 1.1 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ , полученных в эксперименте, имеем  $q = D/D_b = 1.8 \cdot 10^{-4}$ . При минимальном значении  $D = 5.7 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ , вычисленном из экспериментальных данных на конечной стадии десорбции, имеем  $q = 9.5 \cdot 10^{-6}$ . То есть содержание свободного метана изменилось примерно в 20 раз.

После понижения давления в КВД до атмосферного появляется возможность определить транспортный (или эффективный) коэффициент диффузии

$D_{\text{eff}}$ , который характеризует скорость эмиссии молекул  $\text{CH}_4$  из объема закрытых пор угля. Для этого по тангенсу угла наклона зависимости отношения амплитуд сигнала спин-эхо  $A(t) = I_s/I_c$  (где  $I_s$ ,  $I_c$  – амплитуды соответственно для сорбированного метана и угольной компоненты), построенной в полулогарифмических координатах (рис. 6), вычислен  $D_{\text{eff}} = 2.2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ . Это значение, используемое в диффузионно-фильтрационной модели процесса десорбции



**Рис. 6.** Изменение со временем амплитуды сигнала спин-эхо для сорбированной компоненты после сброса давления в КВД

метана из ископаемых углей [10], фактически соответствует коэффициенту твердотельной диффузии молекул  $\text{CH}_4$  из закрытых пор.

### Выводы

В результате экспериментальных исследований состояния системы уголь–метан в условиях высоких газовых давлений установлено, что отношение содержания сорбированный/свободный метан в антраците не превышает 0.4 и принимает минимальные значения, не превышающие 0.2, при наибольших (10 МПа) давлениях, достигнутых в данном эксперименте. Это означает, что при увеличении давления количество молекул метана в объеме крупных пор существенно преобладает над количеством молекул метана, локализованных на поверхности микропор и в объеме его твердой матрицы.

При понижении давления в КВД до атмосферного регистрируемые методом ЯМР динамические характеристики молекул метана в основном определяются связанной компонентой, поскольку содержание свободного метана в поровом пространстве угля снижается до  $10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-4}$ .

Определено значение коэффициента эффективной диффузии в данном антраците  $D_{\text{eff}} = 2.2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ , соответствующее коэффициенту твердотельной диффузии молекул метана из закрытых пор.

1. A.D. Alexeev, V.V. Pudak, V.E. Zaidenvar, V.V. Sinolitskiy, T.A. Vasilenko, E.V. Ul'yanova, ФТВД **3**, № 2, 3 (1993).
2. А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, А.Н. Молчанов, Г.А. Троицкий, А.В. Вишняков, ФТВД **21**, № 2, 127 (2011).
3. А.А. Вашман, И.С. Пронин, Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия, Энергоатомиздат, Москва (1986).
4. C.S. Jonson, J.R. and J.S. Waugh, J. Chem. Phys. **35**, 2020 (1961).
5. G.J. Hirasaki, K.K. Mohanty, Fluid – Rock Characterization and Interactions in NMR Well Logging, Final Report, Rice University, Houston, USA (2002).
6. S.-W. Lo, Correlations of NMR Relaxation Time with Viscosity/Temperature, Diffusion Coefficient and Gas/Oil Ratio of Methane-Hydrocarbon Mixtures, Ph. D. thesis, Rice University, Houston, TX (1999).
7. N. Bloemberger, E.M. Purcell, R.V. Pound, Phys. Rev. **73**, 679 (1948).
8. А.Л. Майстренко, В.Г. Кулич, И.П. Криворучко, Наукові нотатки. Зб. наук. праць, Луцький національний технічний університет, Луцьк, **25**, № 1, 217 (2009).
9. R. Valiullin, P. Kortunov, J. Karger, V. Timoshenko, J. Chem. Phys. **120**, 11804 (2004).
10. А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, К.В. Гуменник, Н.А. Калугина, Э.П. Фельдман, ЖТФ **77**, № 4, 65 (2007).

*А.Д. Алексєєв, Т.А. Василенко, А.К. Кірілов, О.М. Молчанов, Г.А. Троїцький,  
А.В. Вишняков, Т.В. Пічка*

## ВМІСТ ВІЛЬНОГО І СОРБОВАНОГО МЕТАНУ В СТРУКТУРІ АНТРАЦИТУ ПРИ РІЗНИХ ТИСКАХ

Методом спінового еха отримано залежності від тиску часів релаксації протонів  $T_1$ ,  $T_2$  і коефіцієнта самодифузії метану в антрациті. Виявлено насичення відносного вмісту сорбованої компоненти у разі досягнення максимально можливих тисків в експерименті, яке не перевищує 0.2. Встановлено, що збільшення часу спин-спінової релаксації сорбованого метану під час зростання тиску вказує на збільшення вмісту слабопов'язаного метану в обсязі мезо- та макропор по відношенню до метану, сорбованого на поверхні мікропор і в обсязі твердої матриці антрациту. Для коефіцієнта самодифузії отримано зворотну ступеневу залежність від тиску з показником ступеня, відмінним від одиниці, що вказує на вплив сорбованої компоненти метану.

**Ключові слова:** викопне вугілля, ЯМР, поруватість, метан, сорбція, фазовий стан

*A.D. Alexeev, T.A. Vasilenko, A.K. Kirillov, A.N. Molchanov, G.A. Troitsky,  
A.V. Vishnyakov, T.V. Pichka*

## CONTENT OF FREE AND SORBED METHANE IN THE STRUCTURE OF ANTHRACITE AT DIFFERENT PRESSURES

Pressure dependences of proton relaxation times  $T_1$ ,  $T_2$  and the coefficient of methane self-diffusion in anthracite were obtained by spin-echo method. Saturation of the relative content of an sorbed component was found out which did not exceed 0.2 at the achievement of the maximal possible pressure of the experiment. It was established that the increase of spin-spin relaxation time of sorbed methane with the pressure rise indicates the increase of weakly-binded methane content within mezo- and macropore volume and within solid anthracite matrix. Pressure dependence of the self-diffusion coefficient has the form of inverse power dependence with the power differing from unity. This fact points out to the effect of the sorbed methane component.

**Keywords:** fossil coal, NMR, porosity, methane, sorption, phase state

**Fig. 1.** Pressure dependence of  $T_1$  of methane for anthracite

**Fig. 2.** Pressure dependence of spin-spin relaxation time of  $^1\text{H}$  of free  $T_2$  (a) and sorbed  $T_{2s}$  methane (b) for anthracite

**Fig. 3.** Ratio of amplitudes of spin-echo signal for free and sorbed methane in the volume of resonance contour of spin-echo spectrometer

**Fig. 4.** Pressure dependence of the methane self-diffusion coefficient in the studied coal–methane system

**Fig. 5.** Pressure dependence of relative content of sorbed methane in anthracite

**Fig. 6.** Time evolution of amplitude of spin-echo signal for a sorbed component after depressurization of high pressure chamber

### 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, подрисовочные 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 «exр», а не как «е» в степени.

**4. Иллюстрации** должны быть изготовлены аккуратно на белой бумаге или кальке. Фотоснимки принимаются только четкие и контрастные. На обороте рисунка следует указать (мягким карандашом) его номер, фамилии авторов и название статьи, при необходимости пометить «верх» и «низ». В электронной версии все рисунки требуется предоставить в черно-белом ва-

рианте, отдельными файлами в следующих форматах: BMP, PCX, TIF, JPG, Origin, Corel Draw (до 12-й версии), Corel PhotoPaint. Рисунок, помещаемый на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на  $\frac{1}{2}$  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  $\frac{1}{2}$  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 2012 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 – 2012

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](mailto:innovation@nas.gov.ua).

Під час заповнення бланку-замовлення просимо уважно заповнювати всі його пункти друкованими літерами.

### Бланк-замовлення на передплату

ПЕРЕДПЛАТА – 2012	
Платник:	
Свідоцтво платника податків:	
Поштова адреса доставки:	Поштовий індекс _____
	Область, місто _____
	Вул. _____, буд. _____, кв. _____
	Тел. (з кодом міста): _____
	E-mail: _____
Отримувач:	

Журнал	Кільк. примір.	2012 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 12.09.2011 г. Формат 70х108/16. Бумага офс. Офсетная печать.  
Усл. печ. л. 8.60. Уч.-изд. л. 11.02. Тираж 100 экз. Зак. № 68-09. Цена 20 грн.