

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
4 2011

Содержание

ТРОИЦКАЯ Е.П., ЧАБАНЕНКО В.В., ЖИХАРЕВ И.В., ГОРБЕНКО Е.Е., ПИЛИПЕНКО Е.А. Квадрупольное взаимодействие в динамике решетки сжатых кристаллов инертных газов в модели деформируемых атомов. I. Общая теория	7
КРАСНЮК И.Б., ТАРАНЕЦ Р.М. Влияние давления и пиннинга вихревой решетки на проникновение магнитного потока в высокотемпературные сверхпроводники второго рода	29
ЛЫСЕНКО А.Б., КАЛИНИНА Т.В., БОРИСОВА Г.В., КОСИНСКАЯ О.Л., ЗАГОРУЛЬКО И.В. Кинетика полиморфной кристаллизации аморфного сплава $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$	45
КРАСНЯКОВА Т.В., МИТЧЕНКО Р.С., ЖИХАРЕВ И.В., МИТЧЕНКО С.А. Генерирование механообработкой структурных дефектов решетки K_2PdCl_4 – активных центров гетерогенного катализатора гидрохлорирования ацетилена	57

<i>ДАВЫДОВА И.М., МЕЛЬНИК Т.Н., ЮРЧЕНКО В.М.</i> Особенности кинетики несимметричной сегрегации примеси на границах тонких металлических пленок	66
<i>УРБАНОВИЧ В.С., КОПЫЛОВ А.В., КУКАРЕКО В.А.</i> Физико-механические свойства порошка диборида титана, спеченного под высоким давлением	77
<i>СЕМЕНОВА И.П., ПОЛЯКОВА В.В., ВАЛИЕВ Р.Р., РААБ Г.И., ИЗМАЙЛОВА Н.Ф.</i> Микроструктура и свойства лопаток компрессора ГТД, полученных объемной штамповкой из ультрамелкозернистого сплава ВТ6	86
<i>ИСЛАМГАЛИЕВ Р.К., ВЭН Х., НЕСТЕРОВ К.М., ВАЛИЕВ Р.З., ЛАВЕРНИЙ Э.</i> Структура меди, подвергнутой криогенному размо-лу и интенсивной пластической деформации	96
<i>БАРОНИН Г.С., СТОЛИН А.М., ДМИТРИЕВ В.М., ДИВИН А.Г., КОБЗЕВ Д.Е., КОМБАРОВА П.В., РАЗИНИН А.К.</i> Сравнительные структурно-механические, теплофизические и диффузионные ха-рактеристики композитов на основе полисульфона, полученных жидко- и твердофазной экструзией	105
<i>БАГЛЮК Г.А., РЯБИЧЕВА Л.А., РЯБОВОЛ Т.А., КУРИХИН В.С.</i> Исследование деформированного состояния пористых заготовок после равноканального углового прессования	122
<i>ДАНИЛЕНКО Н.И., МОЛЯР А.Г., ЦЕХАНОВ Ю.А., ШЕЙКИН С.Е.</i> Поверхностное упрочнение шара из сплава ВТ1-0 накатыванием плоскими поверхностями	130
<i>СНИЖКО О.А., ПАШИНСКИЙ В.В.</i> Особенности структурообра-зования сплавов системы титан–кислород, полученных методом камерного электрошлакового переплава	139
<i>ВАЛАХ М.Я., КОНЧИЦ А.А., ЯНЧУК И.Б., ШАНИНА Б.Д., АЛЕК-СЕЕВ А.Д., ВАСИЛЕНКО Т.А., МОЛЧАНОВ А.Н., КИРИЛЛОВ А.К.</i> Спектроскопические исследования ископаемых углей с разной степенью метаморфизма	148
<i>ПОСТОЛ П.Н., БЕРЕЖНАЯ Л.В., РУСАКОВ В.Ф., ЛЕВЧЕНКО Г.Г.</i> Криостат замкнутого цикла для мессбауэровских измерений под давлением	160

Contents

<i>TROITSKAYA E.P., CHABANENKO V.V., ZHIKHAREV I.V., GORBENKO Ie.Ie., PILIPENKO E.A.</i> Quadrupole interaction in lattice dynamics of compressed rate-gas crystals in models of deformable atoms. I. General theory	7
<i>KRASNYUK I.B., TARANETS R.M.</i> Effect of pressure and pinning of a vortex lattice on the magnetic flux penetration in high-temperature type-II superconductors	29
<i>LYSENKO A.B., KALININA T.V., BORISOVA G.V., KOSINSKAYA O.L., ZAGORULKO I.V.</i> Polymorphic crystallization kinetics of the Ce ₇₉ Ag ₂₁ amorphous alloy	45
<i>KRASNYAKOVA T.V., MITCHENKO R.S., ZHIKHAREV I.V., MITCHENKO S.A.</i> Mechanical treatment generation of the K ₂ PdCl ₄ lattice structural defects serving as active sites of heterogeneous catalyst for acetylene hydrochlorination	57

<i>DAVYDOVA I.M., MELNIK T.N., YURCHENKO V.M.</i> Peculiarities of asymmetric impurity segregation at the boundaries of thin metal films	66
<i>URBANOVICH V.S., KOPYLOV A.V., KUKAREKO V.A.</i> Physical and mechanical properties of titanium diboride powder sintered under high pressure	77
<i>SEMENOVA I.P., POLYAKOVA V.V., VALIEV R.R., RAAB G.I., IZ-MAILOVA N.F.</i> Microstructure and properties of blades of GTE compressor produced by die forging of ultra-fine grained BT6 alloy	86
<i>ISLAMGALIEV R.K., WEN H., NESTEROV K.M., VALIEV R.Z., LA-VERNIA E.</i> Structure of copper subjected to cryomilling and severe plastic deformation	96
<i>BARONIN G.S., STOLIN A.M., DMITRIEV V.M., DIVIN A.G., KO-BZEV D.E., KOMBAROVA P.V., RAZININ A.K.</i> Comparative structural-mechanical, thermo-physical and diffusion characteristics of polysulfone composites produced by method of solid- and liquid-phase extrusion	105
<i>BAGLYUK G.A., RYABICHEVA L.A., RYABOVOL T.A., KURIKHIN V.S.</i> Investigation of deformed state of porous billets after equal-channel angular pressing	122
<i>DANYLENKO M.I., MOLYAR O.G., TSEKHANOV Yu.A., SHEYKIN S.Ye.</i> Surface strengthening of the BT1-0 alloy sphere by plane surface rolling	130
<i>SNIZHKO O.A., PASHINSKYI V.V.</i> The characteristics of the structuring of alloys of the titanium–oxygen system, obtained by the method of chamber electroslag remelting	139
<i>VALAKH M.Ya., KONCHITS A.A., YANCHUK I.B., SHANINA B.D., ALEXEEV A.D., VASILENKO T.A., MOLCHANOV A.N., KIRILLOV A.K.</i> Spectroscopic studies of fossil coals with varying degree of metamorphism	148
<i>POSTOL P.N., BEREJNAYA L.V., RUSAKOV V.F., LEVCHENKO G.G.</i> The cryostat of closed cycle for Mössbauer measurements under pressure	160

Зміст

<i>ТРОЇЦЬКА О.П., ЧАБАНЕНКО В.В., ЖИХАРЄВ І.В., ГОРБЕНКО Є.Є., ПИЛИПЕНКО К.О.</i> Квадрупольна взаємодія в динаміці ґратки стиснених кристалів інертних газів у моделі атомів, що можуть деформуватися. I. Загальна теорія	7
<i>КРАСНЮК І.Б., ТАРАНЕЦЬ Р.М.</i> Вплив тиску і пінінга вихрової комірки на проникнення магнітного потоку у високотемпературні надпровідники другого роду	29
<i>ЛИСЕНКО О.Б., КАЛІНІНА Т.В., БОРИСОВА Г.В., КОСИНСЬКА О.Л., ЗАГОРУЛЬКО І.В.</i> Кінетика поліморфної кристалізації аморфного сплаву $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$	45
<i>КРАСНЯКОВА Т.В., МІТЧЕНКО Р.С., ЖИХАРЄВ І.В., МІТЧЕНКО С.А.</i> Генерирування механообробкою структурних дефектів ґратки K_2PdCl_4 – активних центрів гетерогенного каталізатора гідрохлорування ацетилену	57

<i>ДАВИДОВА І.М., МЕЛЬНИК Т.М., ЮРЧЕНКО В.М.</i> Особливості кінетики несиметричної сегрегації домішки на межах тонких металевих плівок	66
<i>УРБАНОВИЧ В.С., КОПИЛОВ А.В., КУКАРЕКО В.А.</i> Фізико-механічні властивості порошку дибориду титану, спеченого під високим тиском	77
<i>СЕМЕНОВА І.П., ПОЛЯКОВА В.В., ВАЛІЄВ Р.Р., РААБ Г.І., ИЗМАЙЛОВА Н.Ф.</i> Мікроструктура й властивості лопаток компресора ГТД, отриманих об'ємним штампуванням з ультрадрібнозернистого сплаву ВТ6	86
<i>ІСЛАМГАЛІЄВ Р.К., ВЕН Х., НЕСТЕРОВ К.М., ВАЛІЄВ Р.З., ЛАВЕРНІЯ Е.</i> Структура міді, підданої криогенному розмолу й інтенсивній пластичній деформації	96
<i>БАРОНІН Г.С., СТОЛІН О.М., ДМІТРІЄВ В.М., ДІВІН О.Г., КОБЗЕВ Д.С., КОМБАРОВА П.В., РАЗІНІН О.К.</i> Порівняльні структурно-механічні, теплофізичні й дифузійні характеристики композитів на основі полісульфону, отриманих жидко- і твердофазною екструзією	105
<i>БАГЛЮК Г.А., РЯБІЧЕВА Л.О., РЯБОВОЛ Т.О., КУРІХІН В.С.</i> Дослідження деформованого стану пористих заготовок після рівноканального кутового пресування	122
<i>ДАНИЛЕНКО М.І., МОЛЯР О.Г., ЦЕХАНОВ Ю.А., ШЕЙКІН С.Є.</i> Поверхнєве зміцнення кулі із сплаву ВТ1-0 накочуванням плоскими поверхнями	130
<i>СНІЖКО О.А., ПАШИНСЬКИЙ В.В.</i> Особливості структуроутворення сплавів системи титан–кисень, отриманих методом камерної електрошлакової виплавки	139
<i>ВАЛАХ М.Я., КОНЧИЦЬ А.А., ЯНЧУК І.Б., ШАНІНА Б.Д., АЛЄКСЄЄВ А.Д., ВАСИЛЕНКО Т.А., МОЛЧАНОВ О.М., КІРІЛОВ А.К.</i> Спектроскопічні дослідження викопного вугілля з різним ступенем метаморфізму	148
<i>ПОСТОЛ П.М., БЕРЕЖНА Л.В., РУСАКОВ В.Ф., ЛЕВЧЕНКО Г.Г.</i> Кріостат замкнутого циклу для месбауерівських вимірів під тиском	160

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

Е.П. Троицкая¹, В.В. Чабаненко¹, И.В. Жихарев^{1,2}, Е.Е. Горбенко²,
Е.А. Пилипенко¹

КВАДРУПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ДИНАМИКЕ РЕШЕТКИ СЖАТЫХ КРИСТАЛЛОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ В МОДЕЛИ ДЕФОРМИРУЕМЫХ АТОМОВ. I. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ

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

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

Статья поступила в редакцию 31 марта 2011 года

Построена динамика решеток кристаллов инертных газов (КИГ) на основе адиабатического приближения, когда учитывается деформация электронных оболочек атомов дипольного и квадрупольного типа в зависимости от смещений ядер и одновременно возникают силы Ван-дер-Ваальса. Наиболее дальнедействующими оказываются при этом диполь-дипольные силы. Полученные уравнения колебаний исследованы в длинноволновом приближении. Обсуждается роль трехчастичного взаимодействия и квадрупольной деформации электронных оболочек в нарушении соотношения Коши.

Ключевые слова: кристаллы инертных газов, деформация электронных оболочек, квадрупольное взаимодействие, многочастичное взаимодействие, высокое давление, энергия кристалла, короткодействующее отталкивание, соотношение Коши, электрон-фононное взаимодействие

1. Введение

Понятие межатомного потенциала взаимодействия, играющее такую большую роль при изучении строения кристаллов, динамики решетки и ее термодинамических свойств, не является первичным как, например, понятие кулоновского взаимодействия зарядов. Его можно вводить и обосновывать лишь в определенном приближении и применять в определенных пределах, согласно специально оговоренным критериям.

Собственная энергия электронов, наряду с известным кулоновским потенциалом ядер, образует так называемый адиабатический потенциал ядерной системы. Его строгое обоснование для молекул было дано в 1927 г. в работе Борна и Оппенгеймера [1]. В монографии Борна и Хуанга [2]

развит последовательный метод адиабатического приближения для кристаллов.

Адиабатический потенциал U , необходимый для построения динамики кристаллических решеток, может быть рассчитан из первых принципов или аппроксимирован известной функцией расстояния (как, например, $-C/r^6 + B/r^{12}$ для КИГ [3]). Член отталкивания иногда берут в форме Борна–Майера $Be^{-\beta r}$ [2,4]. Кроме того, возможен вариант, в котором производные от U для равновесных расстояний считаются параметрами теории, определяющимися из сравнения с экспериментом. При рассмотрении гармонических колебаний последний прием оказывается наиболее практичным, так как достаточно знать лишь первую и вторую производные от $U(\mathbf{r})$ для ближайших соседей. По мере поступления новой информации о фононных спектрах кристаллов приходится уточнять теорию: 1) включая взаимодействие более далеких соседей (что приводит к появлению дополнительных параметров [5,6]), 2) учитывая дипольную [7,8] и квадрупольную [9,10] деформацию атомов или подразделяя атомы на остовы и оболочки [11,12], а также 3) вводя трехчастичное далеко- [13] и короткодействие [14–19]. Во всех этих случаях растет число параметров.

С другой стороны, все простые аппроксимации для короткодействующих сил отталкивания недостаточно обоснованы теоретически. Более благополучно обстоит дело с далекодействующими силами Кулона и Ван-дер-Ваальса. Однако вычисление производных от быстроизменяющихся с изменением расстояния короткодействующих сил при их неправильной аналитической зависимости от r будет вносить существенные ошибки в окончательные результаты.

В этих условиях мы считаем целесообразным (имея ввиду в дальнейшем развитие количественной теории конденсированного состояния при больших давлениях) перейти к расчетам из первых принципов, по крайней мере, для определения вида функциональных зависимостей и оценки величин важнейших параметров.

В ходе исследования явлений, обусловленных динамикой кристаллической решетки и процессами возбуждения и поляризации атомов кристалла, у них видна общая основа: нижайший уровень энергии электронной подсистемы представляет собой адиабатический потенциал для движения ядер. Электронные процессы отвечают различным уровням возбуждения той же электронной подсистемы, которые можно рассматривать как квазичастицы, способные, в свою очередь, взаимодействовать и между собой, и с фононами, т.е. элементарными возбуждениями ядерной подсистемы. Однако в большинстве теоретических работ эта первичная связь игнорируется, а электрон-фононное (или экситон-фононное) взаимодействие вводится в дальнейшем феноменологически. Более того, возбужденные состояния электронной подсистемы необходимы для получения адиабатического потенциала, так как смещения ядер из равновесных состояний адиабатически из-

меняют состояния всех электронов кристалла. Это изменение наиболее естественно учитывать добавкой примеси возбужденных состояний к волновой функции основного состояния электронной подсистемы.

Именно таким путем в работах К.Б. Толпыго [7,8,20,21] было реализовано адиабатическое приближение. Впоследствии указанный метод был применен нами к атомарным криокристаллам (кристаллам инертных газов) [22], в частности, для изучения в них короткодействующих, нецентральных и трехчастичных сил [16,23,15]. Первоначально рассматривалась только «дипольная» деформация атомов, когда изменение состояния каждого атома характеризовалось всего тремя параметрами – составляющими дипольного момента его электронной оболочки \mathbf{P}_s^l . На этой основе изучены спектры многих кристаллов [24–26]. Для объяснения ряда особенностей фононного спектра у щелочно-галогидных кристаллов оказалось необходимым включить и квадрупольную деформацию атомов [10,27]. Такое рассмотрение было распространено на КИГ в [28]. Все эти работы по фононным спектрам можно было бы отнести к классу полупирических теорий, поскольку параметры адиабатического потенциала не вычислялись и могли быть найдены только из различных экспериментов (инфракрасной дисперсии света, упругих постоянных и т.д. [29,30]). Однако они имеют единую квантовомеханическую основу: предложен метод, реализующий адиабатическое приближение и дающий общую форму адиабатического потенциала, параметры которого выражаются через определенные матричные элементы гамильтониана электронной подсистемы на атомных функциях.

Данная серия работ посвящена изучению межатомного взаимодействия и динамической теории решетки. Исследование опирается на знание волновой функции основного состояния электронной подсистемы, которая, в свою очередь, конструируется из функции основного и возбужденного состояний атомов. При этом используются не сами волновые функции возбужденного состояния, а взятые от них интегралы. Это позволяет рассчитать ряд характеристик кристаллов из первых принципов в широком интервале давлений, сопоставить некоторые вычисленные параметры с параметрами, определенными ранее из опытов при $p = 0$. При этом также получено взаимодействие элементарных электронных возбуждений с колебаниями решетки (электрон-фононное взаимодействие в дипольном и квадрупольном приближениях).

Настоящая работа ставит своей задачей обобщить полученные результаты и подойти с единой точки зрения к широкому кругу вопросов, затрагивающих характеристики решеток атомарных криокристаллов, в частности их упругие свойства. Цель исследования – поиск общей формы адиабатического потенциала, вытекающей из первых принципов. При этом все параметры выражаются через матричные элементы гамильтониана на атомных волно-

вых функциях основного и возбужденных состояний электронной подсистемы. В последующих работах эти параметры будут непосредственно вычислены в функции межатомного расстояния.

2. Деформация атомных оболочек при колебаниях решетки.

Адиабатический потенциал

Как уже говорилось, для получения правильного адиабатического потенциала важно найти волновую функцию электронной подсистемы Ψ и ее энергию U в параметрической зависимости от смещений ядер. В работе [2] предполагалось, что это сделано точно. Мы же попытаемся фактически ввести указанную зависимость в некотором приближении. Оно будет состоять в следующем: определим основное состояние деформированного кристалла Ψ_0 в виде антисимметризованного произведения функций ψ^l отдельных атомов

$$\Psi_0 = A.c. \prod_l \psi^l(\mathbf{r}_1^l, \dots, \mathbf{r}_N^l), \quad (1)$$

где N – число электронов в каждом атоме; $A.c.$ означает антисимметризацию произведения. Каждая из атомных функций предполагается мало отличающейся от функции ψ_0^l изолированного атома и будет представлена в виде разложения по нижайшим k возбужденным функциям ψ_i^l :

$$\psi^l = c_0^l \psi_0^l + \sum_{i=1}^k c_i^l \psi_i^l, \quad (2)$$

где

$$|c_0^l|^2 + \sum_{i=1}^k |c_i^l|^2 = 1 \quad \text{и} \quad |c_i^l| \ll 1. \quad (3)$$

Впервые этот метод предложен [7,21] для щелочно-галогидных кристаллов и распространен на КИГ [22].

Для практических вычислений с функциями ψ^l , ψ_i^l необходимо, чтобы они были ортогонализированы друг к другу при различных l, l' . В силу малости c_i^l ограничимся членами не выше $|c_i^l|^2$. Этого можно достигнуть, считая, что малыми являются интегралы неортогональности

$$S''' = \int \psi_0^l \psi_0^{l'} d\tau; \quad \sigma_i''' = \int \psi_i^l \psi_0^{l'} d\tau. \quad (4)$$

Тогда сначала нужно ортогонализировать друг к другу все ψ_0^l , а затем ортогонализировать ψ_i^l к уже переопределенным функциям $\psi_0^{l'}$. При этом ψ_i^l перестает быть собственной функцией атомного гамильтониана. Кроме того, мы не станем требовать ортогональности ψ_i^l и $\psi_j^{l'}$ при $l \neq l'$, так как это даст ошибку высшего порядка малости. Заметим, что использование приближения сильной связи для кристаллов будет приводить к меньшей ошибке,

чем для ионных кристаллов, где функции анионов являются менее компактными, сильно перекрываются с функциями катионов, а их возбужденные состояния вообще не могут считаться локализованными.

Функция (1) с учетом (2) изображает состояние атомов кристалла, слегка искаженных (в сравнении с состоянием изолированных атомов) вследствие их объединения в решетку. Такое искажение можно интерпретировать как небольшие виртуальные нескоррелированные возбуждения всех атомов.

Однако это состояние не может обеспечить устойчивость кристалла, построенного из нейтральных атомов, поскольку отталкивание электронных оболочек оказывается больше, чем кулоновское и обменное взаимодействия. Кристалл связывается силами Ван-дер-Ваальса, возникающими вследствие виртуальных парных, скоррелированных возбуждений. В [22] мы описывали соответствующие состояния функцией

$$\Psi = c_0 \Psi_0 + \frac{1}{2} \sum_{ij} c_{ij}'' \Psi_{ij}'' , \quad |c_{ij}''| \ll 1, \quad (5)$$

где Ψ_{ij}'' – функции, построенные из Ψ_0 (1) заменой двух множителей ψ^l и ψ^l функциями возбужденных состояний

$$\psi^l \rightarrow (\psi_i^l - c_i^l \psi_0^l); \quad \psi^l \rightarrow (\psi_j^l - c_j^l \psi_0^l). \quad (6)$$

Слагаемые $-c_i^l \psi_0^l$ и $-c_j^l \psi_0^l$ обеспечивают ортогональность Ψ_{ij}'' и Ψ_0 . В действительности, пользуясь методом [22], мы не имеем права ограничиться разложением (5), поскольку наряду с парными возбуждениями функция может содержать тройные, четвертные и т.д. возбуждения. Кроме того, если соответствующие коэффициенты c_{ijk}''' и c_{ijklm}'''' будут убывать как высшие степени отношения $M/\Delta E$ (где M – матричные элементы возмущения, а ΔE – соответствующая энергия возбуждения), то число членов будет возрастать как $\frac{N(N-1)(N-2)}{3!}$ и $\frac{N(N-1)(N-2)(N-3)}{4!}$ (где N – число атомов кристалла). В то же время, из этого рассуждения следует, что если бы мы продолжили разложение (5), то главный вклад в Ψ составила бы совокупность членов с большим числом возбуждений $n \rightarrow \infty$, но таким, что отношение $n/N \ll 1$, если только $M/\Delta E \ll 1$.

Отсюда можно прийти к выводу, что учет взаимодействия атомов приведет к поправке для энергий, имеющей вид суммы ван-дер-ваальсового взаимодействия для каждой пары атомов во втором порядке, суммы членов Аксильрода–Теллера – в третьем порядке и т.д. В самом деле, каждый член гамильтониана, содержащий не более чем двух-частичное взаимодействие, действуя на функцию Ψ , будет вызывать виртуальные возбуждения не более чем в двух атомах. Но так как по-

давливающая часть атомов не возбуждена¹, основной вклад в поправку

второго порядка дадут члены $\frac{\langle 00 | \hat{H}_{ij}^{ll'} \rangle \langle ij | \hat{H}_{ij}^{ll'} | 00 \rangle}{E_i - E_j - 2E_0}$. Изложенные качествен-

ные соображения могут быть дополнены более строгим рассуждением, основанным на многочастичной теории возмущений [31], подобно тому, как это было сделано в работе [32].

Адиабатический потенциал был получен в виде [28]:

$$U = \min \bar{H} = \text{const} + \sum_l \left\{ \frac{(\mathbf{P}^l)^2}{2\alpha} + \frac{1}{4\beta_{44}} \sum_{\alpha\beta}^{(9)} (Q_{\alpha\beta}^l)^2 + \boldsymbol{\beta}^l \mathbf{P}^l + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta}^l Q_{\alpha\beta}^l + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{l'} K(\mathbf{P}^l, Q_{\alpha\beta}^l, \mathbf{P}^{l'}, Q_{\alpha\beta}^{l'}) + \frac{1}{2} \sum_{l'}^{nn} U_{sr}(\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}) - \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \sum_{l'} \left[\frac{C}{|\mathbf{r}^{ll'}|^6} + \frac{C'}{|\mathbf{r}^{ll'}|^8} + \frac{C''}{|\mathbf{r}^{ll'}|^{10}} \right] \right\}. \quad (7)$$

Здесь $\sum_{\alpha\beta}^{(9)}$ означает, что нужно перебрать все 9 комбинаций индексов α, β (хотя из 9 компонентов $Q_{\alpha\beta}^l$ независимыми являются только 5); $\sum_{l'}^{nn}$ – суммирование по ближайшим соседям;

$$\boldsymbol{\beta}^l = \frac{1}{\alpha} \sum_i \sum_{l'}^{nn} \frac{\langle 0 | \mathbf{P}^l | i \rangle \langle i | \hat{H}_{sr}^{ll'} | 00 \rangle + \text{к.с.}}{E_i - E_0}, \\ D_{\alpha\beta}^l = \frac{1}{\beta_{44}} \sum_i \sum_{l'}^{nn} \frac{\langle 0 | \hat{Q}_{\alpha\beta}^l | i \rangle \langle i | \hat{H}_{sr}^{ll'} | 00 \rangle + \text{к.с.}}{E_i - E_0} \quad (8)$$

(где к.с. означает комплексное сопряжение).

Матричные элементы соответственно дипольных и квадрупольных моментов есть

$$\langle 0 | \hat{P}^l | i \rangle = \int \psi_0^l \hat{P}^l \psi_i^l d\tau, \\ \langle 0 | \hat{Q}_{\alpha\beta}^l | i \rangle = \int \psi_0^l \hat{Q}_{\alpha\beta}^l \psi_i^l d\tau. \quad (9)$$

В формуле (7) K – кулоновский интеграл взаимодействия всех дипольных и квадрупольных моментов, выраженных согласно (9) как

$$\mathbf{P}^l = \sum_i c_i^l \langle 0 | \hat{P}^l | i \rangle + \text{к.с.}, \quad Q_{\alpha\beta}^l = \sum_i c_i^l \langle 0 | \hat{Q}_{\alpha\beta}^l | i \rangle + \text{к.с.}; \quad (10)$$

¹ Точнее, каждый из атомов с подавляющей вероятностью является невозбужденным.

$$\frac{1}{2} \sum_{l''} K(\mathbf{P}^l, Q_{\alpha\beta}^l; \mathbf{P}^{l'}, Q_{\alpha\beta}^{l'}) = \frac{1}{2} \sum_{l''} \left\{ \begin{aligned} & \frac{\mathbf{P}^l \mathbf{P}^{l'}}{|\mathbf{r}^{l''}|^3} - 3 \frac{(\mathbf{P}^l \mathbf{r}^{l''})(\mathbf{P}^{l'} \mathbf{r}^{l''})}{|\mathbf{r}^{l''}|^5} - 2 \sum_{\alpha\beta} \frac{Q_{\alpha\beta}^l X_a^{l''} P_b^{l'}}{|\mathbf{r}^{l''}|^5} + \\ & + 5 \sum_{\alpha\beta} \frac{Q_{\alpha\beta}^l X_\alpha^{l''} X_\beta^{l''} \mathbf{P}^{l'} \mathbf{r}^{l''}}{|\mathbf{r}^{l''}|^7} + \\ & + \frac{25}{6} \sum_{\alpha\beta} \frac{Q_{\alpha\beta}^l Q_{\alpha\beta}^{l'}}{|\mathbf{r}^{l''}|^5} - \frac{5}{3} \sum_{\alpha\beta\gamma} \frac{Q_{\alpha\beta}^l Q_{\beta\gamma}^{l'} X_\alpha^{l''} X_\gamma^{l''}}{|\mathbf{r}^{l''}|^7} + \\ & + \frac{35}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \frac{Q_{\alpha\beta}^l Q_{\gamma\delta}^{l'} X_\alpha^{l''} X_\beta^{l''} X_\gamma^{l''} X_\delta^{l''}}{|\mathbf{r}^{l''}|^9} \end{aligned} \right\}. \quad (11)$$

Гамильтониан взаимодействия l - и l' -атомов $\hat{H}_{sr}^{l''}$, из которого выделена дальнедействующая энергия, обязанная кулоновскому взаимодействию всех диполей и квадрупольных, включенных в K (11):

$$U_{sr}(|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}|) = \langle 00 | \hat{H}_{sr}^{l''} | 00 \rangle + \alpha (\mathbf{P}^l)^2 + \sum_{\alpha\beta}^{(9)} \beta_{44} (D_{\alpha\beta}^l)^2 - 2 \left(\sum_i \frac{1}{E_i - E_0} \sum_{l'} \langle 0i | \hat{H}_{sr}^{l''} | 00 \rangle \right)^2. \quad (12)$$

Первое слагаемое в (12) представляет собой взаимодействие двух недеформированных атомов и оказывается центральным, если не учитывать требование ортогональности Ψ_0^l и $\Psi_0^{l'}$. Прочие же слагаемые, как видно из обозначений, явно содержат трехчастичные члены, зависящие от координат \mathbf{r}^l , $\mathbf{r}^{l'}$, $\mathbf{r}^{l''}$, где l' и l'' – ближайшие соседи узла l . Поэтому соответствующее взаимодействие получается нецентральным.

3. Уравнение колебаний криокристаллов в гармоническом приближении

Полученный адиабатический потенциал (7) представляет не абсолютный, а только относительный минимум среднего гамильтониана. Он соответствует наименьшему с точки зрения вариационного принципа выбору функции электронов Ψ при дополнительных условиях, когда фиксированы произвольные значения дипольных и квадрупольных моментов всех атомов \mathbf{P}^l , $Q_{\alpha\beta}^l$ (10). Из уравнения (7) все коэффициенты c_i^l (а следовательно, и форма функции Ψ) выражаются через эти моменты. Поэтому можем рассматривать их как единственные, оставшиеся еще неопределенными, вариационные параметры, для нахождения которых нужно минимизировать выражение U (7) по \mathbf{P}^l , $Q_{\alpha\beta}^l$, что приводит к таким уравнениям:

$$\frac{\partial U}{\partial P_\alpha^l}, \quad \frac{\partial U}{\partial Q_{\alpha\beta}^l} = 0. \quad (13)$$

Во второй группе уравнений (13) необходимо учитывать, что из шести смешанных моментов $Q_{\alpha\beta}^l$ независимы только три типа $Q_{\alpha\beta}^l = Q_{\beta\alpha}^l$, а из трех диагональных моментов $Q_{\alpha\alpha}^l$ независимы только два, так как $\sum_{\alpha} Q_{\alpha\alpha}^l = 0$. На практике удобно дифференцировать U независимо по каждому из $Q_{11}^l, Q_{22}^l, Q_{33}^l$, но с учетом этого дополнительного условия. После исключения из (13) $P_{\alpha}^l, Q_{\alpha\beta}^l$ и подстановки их в U получаем истинный адиабатический потенциал, с помощью которого запишем уравнение движения

$$m\ddot{u}_{\alpha}^l = -\frac{\partial U}{\partial u_{\alpha}^l}. \quad (14)$$

Ввиду условия (13) при дифференцировании U по u_{α}^l достаточно учитывать только явную зависимость U от смещения. Тогда удобно рассматривать уравнения (13), (14) совместно, считая $\mathbf{P}^l, Q_{\alpha\beta}^l$ дополнительными динамическими параметрами, которым, однако, отвечают нулевые массы².

Ограничимся здесь гармоническим приближением, когда оказывается возможным определить все параметры теории и получить собственные частоты и амплитуды колебаний решетки. Обращаясь к формуле (7), мы видим, что два первых слагаемых адиабатического потенциала квадратичны по $\mathbf{P}^l, Q_{\alpha\beta}^l$ так же, как и кулоновское взаимодействие (11). Два следующих слагаемых линейны по $\mathbf{P}^l, Q_{\alpha\beta}^l$. Поэтому их коэффициенты $\beta^l, D_{\alpha\beta}^l$ должны быть представлены в линейном приближении по векторам смещений \mathbf{u}^l . Наконец, величину $U_{sr}(\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'})$ и энергию Ван-дер-Ваальса нужно представить в квадратичном разложении по $\mathbf{u}^l, \mathbf{u}^{l'}$. Из выражения для β^l (8) видно, что это сумма по l' слагаемых $\beta^{ll'}$, каждое из которых зависит только от разности координат $(\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'})$. Поскольку это вектор, а единственным выделенным направлением является вектор $(\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'})$, то очевидно, что $\beta^{ll'} = \frac{(\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'})}{|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}|} |\beta^{ll'}|$, а скалярная величина $|\beta^{ll'}|$ будет зависеть только от расстояния ближайших (смещенных) узлов.

Поэтому в линейном приближении по смещениям

$$\beta^{ll'} = \frac{(\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'})}{r_0} |\beta^{ll'}(r_0)| + \frac{\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'}}{r_0} |\beta^{ll'}(r_0)| + \frac{(\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'})}{r_0^2} (\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'}) (\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}) \frac{d}{dr} \left[\frac{|\beta^{ll'}(r)|}{r} \right]_{r_0}. \quad (15)$$

² Заметим, что систему (13), (14) в фурье-представлении можно решить в аналитической форме для трех симметричных направлений волнового вектора \mathbf{k} . Но для \mathbf{k} общего положения, когда приходится прибегать к машинному счету, оказывается удобным ввести в левые части (13) небольшие силы инерции $\mu \ddot{P}^l$ и $\nu \ddot{Q}_{\alpha\beta}^l$ с $\mu, \nu \ll m$, что позволяет использовать стандартные программы. В конечном результате нужно отбросить собственные колебания с большими частотами порядка $\mu^{-1/2}$ и $\nu^{-1/2}$.

Первый член после суммирования по l' исчезает вследствие центральной симметрии окружения. Аналогичные рассуждения применимы и к члену $D_{\alpha\beta}^l Q_{\alpha\beta}^l$. Согласно (8) $D_{\alpha\beta}^l = \sum_{l''}^m D_{\alpha\beta}^{l''}$. Каждое из слагаемых $D_{\alpha\beta}^{l''}$ определяется только расположением атомов l' и l'' . В системе координат $\xi \eta \zeta$, где за ось ξ выбрано направление $\mathbf{r}^{l'} + \mathbf{u}^{l'} - \mathbf{r}^l - \mathbf{u}^l$, ввиду осевой симметрии ясно, что смешанные компоненты этого тензора будут равны нулю, а $\sum_{\alpha=1}^3 D_{\alpha\alpha}^l = 0$, поскольку таким свойством обладают операторы $\hat{Q}_{\alpha\beta}^l$, входящие в определение величин $D_{\alpha\beta}^l$ (8). Поэтому существует единственная независимая компонента

$$D_{\xi\xi}^{l''} = -2D_{\eta\eta}^{l''} = -2D_{\zeta\zeta}^{l''}.$$

Инвариант $\sum_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta}^{l''} Q_{\alpha\beta}^l$ записывается сначала в этой локальной системе координат. Затем разложим $D_{\xi\xi}^{l''}$ до членов, линейных по смещениям $\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'}$,

$$D_{\xi\xi}^{l''} = D_{\xi\xi}^{l''}(r_0) + \frac{1}{r_0} \frac{dD_{\xi\xi}^{l''}}{dr} (\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'}) \mathbf{r}^{l''} \quad (16)$$

и преобразуем все к общей кристаллической системе координат. В результате получается билинейная форма от величин $Q_{\alpha\beta}^l (u_{\gamma}^l - u_{\gamma}^{l'})$. Очевидно, что

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{l'} D_{\alpha\beta}^{l''} Q_{\alpha\beta}^l &= \frac{1}{2} \sum_{l'} D_{\xi\xi}^{l''} \left[Q_{\xi\xi}^l - \frac{1}{2} (Q_{\eta\eta}^l + Q_{\zeta\zeta}^l) \right] = \\ &= \frac{3}{4} a \sum_{l'} D_{\xi\xi}^{l''} q_{\xi\xi}^l = \frac{3}{4} a \sum_{l'} \left[D_{\xi\xi}^{l''}(r_0) + \frac{1}{a\varepsilon\sqrt{2}} \frac{dD_{\xi\xi}^{l''}}{dr} \right]_{r_0} (\mathbf{p}^l - \mathbf{p}^{l'}) \mathbf{r}^{l''} q_{\xi\xi}^l. \end{aligned} \quad (17)$$

Здесь для удобства все переменные имеют размерность дипольных моментов $q_{\xi\xi}^l = \frac{1}{a} Q_{\xi\xi}^l$; $\mathbf{p}^l = e\mathbf{u}^l$; a – половина ребра кубической ячейки. Теперь совершим преобразование компоненты тензора

$$q_{\xi\xi}^l = \sum_{\alpha\beta} q_{\alpha\beta}^l \cos(\xi\alpha) \cos(\xi\beta). \quad (18)$$

Подставляя уравнение (18) в (17), мы можем в члене, содержащем малую величину $(\mathbf{u}^{l'} - \mathbf{u}^l) \mathbf{r}^{l'}$, взять $\cos(\xi\alpha) \cos(\xi\beta)$ в первом приближении как $r_{\alpha}^{l'l} r_{\beta}^{l'l} / r_0^2$, а в члене нулевого порядка $D_{\xi\xi}^{l''}(r_0)$ необходимо брать их в первом порядке по смещениям

$$\cos(\xi\alpha) = \frac{(r_{\alpha}^{l'l} + u_{\alpha}^{l'} - u_{\alpha}^l)}{|\mathbf{r}^{l'l} + \mathbf{u}^{l'} - \mathbf{u}^l|} = \frac{r_{\alpha}^{l'l}}{r_0} + \frac{u_{\alpha}^{l'} - u_{\alpha}^l}{r_0} - \frac{(\mathbf{u}^{l'} - \mathbf{u}^l) \mathbf{r}^{l'l} r_{\alpha}^{l'l}}{r_0^3}.$$

Следовательно,

$$\cos(\xi\alpha)\cos(\xi\beta) = \frac{r_\alpha'' r_\beta''}{r_0^2} + \frac{(u_\alpha' - u_\alpha^l)r_\beta'' + (u_\beta' - u_\beta^l)r_\alpha''}{r_0^2} - 2 \frac{(\mathbf{u}' - \mathbf{u}^l)\mathbf{r}_\alpha'' r_\beta''}{r_0^4}. \quad (19)$$

В результате линейный по квадрупольным член в (7) приобретает вид

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta}'' Q_{\alpha\beta}^l &\rightarrow \frac{3a}{8e\sqrt{2}} \frac{dD_{\xi\xi}''(r)}{dr} \bigg|_{r_0} \sum_{\alpha\beta} q_{\alpha\beta}^l \sum_{i=1}^6 e_{i\alpha} e_{i\beta} (\mathbf{p}^{l+e_i} - \mathbf{p}^{l-e_i}) \mathbf{e}_i + \\ &+ \frac{3}{8e} D_{\xi\xi}''(r_0) \sum_{\alpha\beta} \sum_i q_{\alpha\beta}^l \left[(\mathbf{p}_\alpha^{l+e_i} - \mathbf{p}_\alpha^{l-e_i}) e_{i\beta} + (\mathbf{p}_\beta^{l+e_i} - \mathbf{p}_\beta^{l-e_i}) e_{i\alpha} - e_{i\alpha} e_{i\beta} (\mathbf{p}^{l+e_i} - \mathbf{p}^{l-e_i}) \mathbf{e}_i \right]. \end{aligned} \quad (20)$$

Здесь \mathbf{e}_i – безразмерные векторы, направленные от узла \mathbf{r}^l к шести ближайшим соседям $\mathbf{r}^{l'}$:

$$\mathbf{e}_1 = \mathbf{i} + \mathbf{j}; \quad \mathbf{e}_2 = \mathbf{i} - \mathbf{j}; \quad \mathbf{e}_3 = \mathbf{i} + \mathbf{k}; \quad \mathbf{e}_4 = \mathbf{i} - \mathbf{k}; \quad \mathbf{e}_5 = \mathbf{j} + \mathbf{k}; \quad \mathbf{e}_6 = \mathbf{j} - \mathbf{k}.$$

Остальные шесть соседей определяют векторы \mathbf{e}_i и уже учтены явно в формуле (20).

Таким образом, теория содержит четыре параметра:

$$|\boldsymbol{\beta}''|; \quad \frac{d}{dr} \left[\frac{1}{r_0} \boldsymbol{\beta}''(r_0) \right] \bigg|_{r_0}; \quad D_{\xi\xi}''(r_0); \quad \frac{1}{r_0} \left[\frac{dD_{\xi\xi}''(r_0)}{dr} \right] \bigg|_{r_0}.$$

Наконец, разложение члена U_{sr} по степеням смещений в квадратичном приближении (линейные члены зануляются из соображений симметрии) содержит только квадраты продольных \mathbf{u}_\parallel и поперечных \mathbf{u}_\perp (по отношению к линии $(\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'})$) разностей смещений $\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'}$. Смешанный член $\mathbf{u}_\parallel \mathbf{u}_\perp$ исчезает, так как в отсутствие поперечного смещения $\mathbf{u}_\perp = 0$ должна отсутствовать и поперечная сила $\frac{\partial U}{\partial u_\perp}$.

Поэтому

$$U_{sr}(\mathbf{r}^{l'} + \mathbf{u}^{l'} - \mathbf{r}^l - \mathbf{u}^l) = \text{const} + \frac{f}{4} (\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'})^2 + \frac{d}{4} \frac{[(\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'})\mathbf{r}^{l'}]^2}{r_0^2}, \quad (21)$$

где f и d – параметры теории. В случае центральных короткодействующих сил они выражаются через первую и вторую производные от $U_{sr}(\mathbf{r})$:

$$f = \frac{1}{r_0} \frac{dU_{sr}}{dr} \bigg|_{r_0}, \quad d = \frac{d^2 U_{sr}}{dr^2} \bigg|_{r_0} - \frac{1}{r_0} \frac{dU_{sr}}{dr} \bigg|_{r_0}. \quad (22)$$

Тогда адиабатический потенциал имеет вид квадратичной формы от $\mathbf{p}^l, \mathbf{P}^l, q_{\alpha\beta}^l$, разделенной на куб длины, и мы имеем

$$U = \frac{1}{a^3} \sum_l \left\{ \begin{aligned} & \left[\frac{(\mathbf{P}^l)^2}{2A} + \sum_{l'}^{(12)} \left[\frac{h}{4} (\mathbf{p}^l - \mathbf{p}^{l'}) \mathbf{P}^l + \frac{1}{2r_0^2} g \mathbf{P}^l \mathbf{r}^{l''} (\mathbf{p}^l - \mathbf{p}^{l'}) \mathbf{r}^{l''} + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{H}{16} (\mathbf{p}^l - \mathbf{p}^{l'})^2 + \frac{G}{8r_0^2} \langle (\mathbf{p}^l - \mathbf{p}^{l'}) \mathbf{r}^{l''} \rangle^2 \right] + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2b} \left[\sum_{\alpha} (q_{\alpha\alpha}^l)^2 + \sum_{\alpha \neq \beta}^{(6)} (q_{\alpha\beta}^l)^2 \right] + \frac{1}{4} \sum_l \sum_{i=1}^6 \sum_{\alpha\beta}^{(9)} q_{\alpha\beta}^l \left[w e_{i\alpha} e_{i\beta} (\mathbf{p}^{l+e_i} - \mathbf{p}^{l'-e_i}) \mathbf{e}_i + \right. \right. \\ & \left. \left. + v (p_{\alpha}^{l+e_i} - p_{\alpha}^{l-e_i}) e_{i\beta} \right] + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \sum_{l'} \left\langle \frac{(\mathbf{p}^l - \mathbf{p}^{l'})^2}{2} \left[B \left(\frac{a}{|\mathbf{r}^{l''}|} \right)^8 + R \left(\frac{a}{|\mathbf{r}^{l''}|} \right)^{10} + S \left(\frac{a}{|\mathbf{r}^{l''}|} \right)^{12} \right] - \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{[(\mathbf{p}^l - \mathbf{p}^{l'}) \mathbf{r}^{l''}]^2}{r_0^2} \times \right. \right. \\ & \left. \left. \times \left[4B \left(\frac{a}{|\mathbf{r}^{l''}|} \right)^8 + 5R \left(\frac{a}{|\mathbf{r}^{l''}|} \right)^{10} + 6S \left(\frac{a}{|\mathbf{r}^{l''}|} \right)^{12} \right] \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{1}{2} \sum_{l'} \left[\frac{\mathbf{P}^l \mathbf{P}^{l''}}{|\mathbf{r}^{l''}|^3} - 3 \frac{(\mathbf{P}^l \mathbf{r}^{l''})(\mathbf{P}^{l''} \mathbf{r}^{l''})}{|\mathbf{r}^{l''}|^5} - 2a \sum_{\alpha\beta} q_{\alpha\beta}^l \frac{X_{\alpha}^{l''} P_{\alpha}^{l''}}{|\mathbf{r}^{l''}|^5} + \right. \right. \\ & \left. \left. + 5a \sum_{\alpha\beta\gamma} q_{\alpha\beta}^l \frac{X_{\alpha}^{l''} X_{\beta}^{l''} \mathbf{P}^l \mathbf{r}^{l''}}{|\mathbf{r}^{l''}|^7} + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{25}{6} a^2 \sum_{\alpha\beta} q_{\alpha\beta}^l \frac{q_{\alpha\beta}^{l'}}{|\mathbf{r}^{l''}|^5} - \frac{5}{3} a^2 \sum_{\alpha\beta\gamma} q_{\alpha\beta}^l \frac{q_{\beta\gamma}^{l'} X_{\alpha}^{l''} X_{\gamma}^{l''}}{|\mathbf{r}^{l''}|^7} + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{35}{6} a^2 \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} q_{\alpha\beta}^l \frac{q_{\gamma\delta}^{l'} X_{\alpha}^{l''} X_{\beta}^{l''} X_{\gamma}^{l''} X_{\delta}^{l''}}{|\mathbf{r}^{l''}|^9} \right] \right. \end{aligned} \right\}. \quad (23)$$

При этом все параметры оказываются безразмерными:

$$\begin{aligned} G &= \frac{2da^3}{e^2}; \quad H = \frac{4fa^3}{e^2}; \quad B = \frac{6C}{a^5 e^2}; \quad R = \frac{8C'}{a^7 e^2}; \quad S = \frac{10C''}{a^9 e^2}; \\ h &= \frac{2\sqrt{2}\beta(r_0)a^2}{e}; \quad g = \frac{2a^3}{e} \left[\frac{d\beta(r)}{dr} \right]_{r_0} - \frac{h}{2}; \quad A = \frac{\alpha}{a^3}; \quad b = \frac{2\beta_{44}}{a^5}; \\ w &= \frac{2}{2e} \left[\frac{a}{\sqrt{2}} \frac{dD_{\xi\xi}^{l''}(r)}{dr} \right]_{r_0} - D_{\xi\xi}^{l''}(r_0); \quad v = \frac{3}{e} D_{\xi\xi}^{l''}(r_0). \end{aligned} \quad (24)$$

Пользуясь выражением (20), напомним уравнения движения (13), (14), решение которых ищем в форме плоских волн. При дифференцировании по $q_{\alpha\alpha}^l$ учитываем связь $\sum_{\alpha} q_{\alpha\alpha}^l = 0$ и вводим множители Лагранжа, фурье-

компоненты, которые обозначим через λ . Кроме того, ввиду симметрии $q_{\alpha\beta}^l = q_{\beta\alpha}^l$ результат дифференцирования по $q_{\alpha\beta}^l$ при $\alpha \neq \beta$ делим пополам. Пусть

$$p_{\alpha}^l = p_{\alpha} e^{-i\omega t + i\mathbf{K}\mathbf{r}^l}; \quad P_{\alpha}^l = P_{\alpha} e^{-i\omega t + i\mathbf{K}\mathbf{r}^l}; \quad q_{\alpha\beta}^l = q_{\alpha\beta} e^{-i\omega t + i\mathbf{K}\mathbf{r}^l}. \quad (25)$$

Тогда для амплитуды p_{α} , P_{α} , $q_{\alpha\beta}$ получаем систему

$$\begin{aligned} \Omega^2 p_{\alpha} = & hP_{\alpha}\mu(\mathbf{k}) + g \left[P_{\alpha}v_{\alpha}(\mathbf{k}) + \sum_{\alpha \neq \beta} P_{\beta}\tau_{\beta}(\mathbf{k}) \right] + Hp_{\alpha}\mu(\mathbf{k}) + G \left[p_{\alpha}v_{\alpha}(\mathbf{k}) + \sum_{\alpha \neq \beta} p_{\beta}\tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right] + \\ & + \sum_{\beta} \left[\chi_{\alpha\beta}^{(6)}(\mathbf{k})B + \chi_{\alpha\beta}^{(8)}(\mathbf{k})R + \chi_{\alpha\beta}^{(10)}(\mathbf{k})S \right] p_{\beta} - \\ & - i \left\{ v \sum_{\beta} q_{\alpha\beta}\sigma_{\beta\beta}(\mathbf{k}) + w \left[\sum_{\beta} \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{k})q_{\beta\beta} + 2 \sum_{\beta} q_{\alpha\beta}\sigma_{\beta\alpha}(\mathbf{k}) \right] \right\}; \\ 0 = & \frac{P_{\alpha}}{A} + hp_{\alpha}\mu(\mathbf{k}) + gp_{\alpha}v_{\alpha}(\mathbf{k}) + g \sum_{\beta} p_{\beta}\tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) - \sum_{\beta} \varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})P_{\beta} - \sum_{\beta\gamma} \eta^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{k})q_{\beta\gamma}; \\ 0 = & \frac{1}{b}q_{\alpha\alpha} + i(w+v)p_{\alpha}\sigma_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) + iw \sum_{\beta} p_{\beta}\sigma_{\beta\alpha}(\mathbf{k}) + \sum_{\gamma} \eta^{\alpha\alpha\gamma}(\mathbf{k})P_{\gamma} - \sum_{\beta\gamma} \zeta^{\alpha\alpha\beta\gamma}(\mathbf{k})q_{\beta\gamma} + \lambda; \quad (26) \\ 0 = & \frac{1}{b}q_{\alpha\beta} + i \left(p_{\alpha}\sigma_{\beta\alpha}(\mathbf{k}) + p_{\beta}\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right) w + \\ & + \frac{iv}{2} (p_{\alpha}\sigma_{\beta\beta}(\mathbf{k}) + p_{\beta}\sigma_{\alpha\alpha}(\mathbf{k})) + \sum_{\gamma} \eta^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{k})P_{\gamma} - \sum_{\gamma\delta} \zeta^{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{k})q_{\gamma\delta}. \end{aligned}$$

Здесь введены безразмерные частоты $\Omega = \omega \sqrt{\frac{ma^3}{e^2}}$ и следующие функции безразмерного волнового вектора $\mathbf{k} = a\mathbf{K}$:

$$\begin{aligned} \mu(\mathbf{k}) = & 3 - \sum_{\gamma < \beta} \cos k_{\gamma} \cos k_{\beta}; \quad v_{\alpha}(\mathbf{k}) = 2 - \cos k_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \cos k_{\beta}; \\ \tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = & \sin k_{\alpha} \sin k_{\beta}; \quad \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sin k_{\alpha} \cos k_{\beta}; \quad \sigma_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) = \sin k_{\alpha} \sum_{\alpha \neq \beta} \cos k_{\beta}. \end{aligned} \quad (27)$$

Они возникают при суммировании по ближайшим соседям. Сравнительно дальнедействующие силы Ван-дер-Ваальса после суммирования по решетке дают функции $\chi_{\alpha\beta}^{(6)}(\mathbf{k})$, $\chi_{\alpha\beta}^{(8)}(\mathbf{k})$, $\chi_{\alpha\beta}^{(10)}(\mathbf{k})$, определяемые формулой

$$\chi_{\alpha\beta}^{(n)}(\mathbf{k}) = \frac{1}{n} \left\{ \frac{\partial^2 F_n(\mathbf{k}, \mathbf{\rho}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{\rho}}}{\partial \rho_{\alpha} \partial \rho_{\beta}} - \frac{\partial^2 F_n(0, \mathbf{\rho})}{\partial \rho_{\alpha} \partial \rho_{\beta}} \right\}_{\mathbf{\rho}=0}, \quad (28)$$

где

$$F_n(\mathbf{k}, \mathbf{\rho}) = \sum_l \frac{e^{i\mathbf{k}(1-\mathbf{\rho})}}{|\mathbf{l}-\mathbf{\rho}|^n}; \quad n = 6, 8, 10.$$

Наконец, дальнотействующие кулоновские силы после суммирования по решетке дадут функции $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$, $\eta^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{k})$, $\zeta^{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{k})$, представляющие вторую, третью и четвертую производные от функции

$$S(\mathbf{k}, \mathbf{p}) = \sum_l \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{l} + \mathbf{p})}}{|\mathbf{l} + \mathbf{p}|}$$

соответственно с множителями 1, $1/3!$ и $1/(3!)^2$. Функции $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ выведены в исходной работе К.Б. Толпыго [7], а рассчитанные по Эвальду их значения для 28 точек $1/48$ зоны Бриллюэна даны в [24]. Функции $\chi_{\alpha\beta}^{(6)}(\mathbf{k})$ рассчитаны в [33] путем преобразования сумм $F_6(\mathbf{k}, \mathbf{p})$ по формуле Эмерслебена [34]. Аналогично рассчитаны функции $\chi_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{k})$ и $\chi_{\alpha\beta}^{(10)}(\mathbf{k})$, их значения для симметричных направлений \mathbf{k} приведены в работе [28]. Функции $\eta^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{k})$ для 8 точек в \mathbf{k} -пространстве (для направлений $[100]$ и $[111]$) приведены в [35], а функции $\zeta^{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{k})$ для трех направлений – в [36]. Система (26) представляет совокупность 12 уравнений для трех составляющих p_α , трех P_α и шести $q_{\alpha\beta}$. Условие $\sum_l q_{\alpha\alpha} = 0$ позволяет исключить дополнительную переменную λ .

4. Исследование длинноволновых колебаний решетки

Рассматривая уравнение (26) в приближении $k \ll 1$, разложим все функции (27), (28) по степеням k до члена $\sim k^2$ включительно. При этом получится

$$\begin{aligned} \mu(\mathbf{k}) &= k^2, \quad v_\alpha(\mathbf{k}) = \frac{k^2}{2} + \frac{k_\alpha^2}{2}, \\ \sigma_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) &= 2k_\alpha, \quad \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = k_\alpha, \quad \tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = k_\alpha k_\beta. \end{aligned} \quad (29)$$

$$\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{2\pi}{3} \delta_{\alpha\beta} - 2\pi \frac{k_\alpha k_\beta}{k^2} - 0.2371 k^2 \delta_{\alpha\beta} + 0.28999 k_\alpha k_\beta + 0.42128 k_\alpha^2 \delta_{\alpha\beta}, \quad (30)$$

$$\begin{aligned} i\eta^{\alpha\alpha\alpha}(\mathbf{k}) &= k_\alpha \left(\frac{\pi k_\alpha^2}{3 k^2} - 0.41484 \right), \\ i\eta^{\alpha\alpha\beta}(\mathbf{k}) &= k_\beta \left(\frac{\pi k_\alpha^2}{3 k^2} - 0.31592 \right), \quad \alpha \neq \beta, \\ i\eta^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{k}) &= \frac{\pi k_\alpha k_\beta k_\gamma}{3 k^2}, \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma, \\ \zeta^{\alpha\alpha\alpha\alpha}(\mathbf{k}) &= -0.1565 + \frac{\pi k_\alpha^4}{18 k^2}, \\ \zeta^{\alpha\alpha\beta\beta}(\mathbf{k}) &= 0.07824 + \frac{\pi k_\alpha^2 k_\beta^2}{18 k^2}, \quad \alpha \neq \beta. \end{aligned}$$

Для других комбинаций значков

$$\zeta^{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{k}) = \frac{\pi}{18} \frac{k_\alpha k_\beta k_\gamma k_\delta}{k^2}, \quad \alpha = \beta = \gamma \neq \delta, \quad \alpha = \beta \neq \gamma \neq \delta.$$

Далее получаем

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\alpha}^{(6)}(\mathbf{k}) &= -0.26247k^2 - 0.71820k_\alpha^2, \\ \chi_{\alpha\beta}^{(6)}(\mathbf{k}) &= -1.12718k_\alpha k_\beta, \quad \alpha \neq \beta; \\ \chi_{\alpha\alpha}^{(8)}(\mathbf{k}) &= -0.18951k^2 - 0.36463k_\alpha^2, \\ \chi_{\alpha\beta}^{(8)}(\mathbf{k}) &= -0.64568k_\alpha k_\beta, \quad \alpha \neq \beta; \\ \chi_{\alpha\alpha}^{(10)}(\mathbf{k}) &= -0.12523k^2 - 0.20133k_\alpha^2, \\ \chi_{\alpha\beta}^{(10)}(\mathbf{k}) &= -0.37870k_\alpha k_\beta, \quad \alpha \neq \beta. \end{aligned} \quad (31)$$

Подставляя выражения (31) в (26), мы видим, что величина P_α по отношению к p_α имеет порядок k^2 , а $q_{\alpha\beta}$ – порядок k . Так как P_α входит в первую группу уравнений (26) помноженным на k^2 , ими в этом приближении можно пренебречь. Исключая $q_{\alpha\alpha}$ и $q_{\alpha\beta}$ из последней группы уравнений (26) и подставляя их в первую, придем к уравнениям, имеющим характер уравнений теории упругости:

$$\begin{aligned} p_\alpha \Omega^2 &= p_\alpha k^2 \left[H + \frac{1}{2} G - 0.26247B - 0.18951R - 0.12523S - \frac{(w+v)^2}{1/b+0.15649} \right] + \\ &+ (\mathbf{p}\mathbf{k})k_\lambda \left[G - 1.12718B - 0.64568R - 0.37870S - \frac{(w+v)^2}{1/b+0.15649} + \frac{1}{3} \frac{(w+2v)^2}{1/b+0.23474} \right] + \\ &+ p_\alpha k_\alpha^2 \left[-\frac{1}{2} G + 0.40898B + 0.28085R + 0.17737S + \frac{2(w+v)^2}{1/b+0.15649} - \frac{(w+2v)^2}{1/b+0.23474} \right]. \end{aligned} \quad (32)$$

Сравнивая это выражение с уравнениями макроскопической теории упругости, имеющими при нулевом давлении вид

$$\rho p_\alpha \omega^2 = C_{44} p_\alpha k^2 + (C_{12} + C_{44})(\mathbf{p}\mathbf{k})k_\alpha + (C_{11} - C_{12} - 2C_{44}) p_\alpha k_\alpha^2, \quad (33)$$

и вводя в (32) размерные величины ω и \mathbf{k} , получаем следующие выражения для модулей упругостей типа Браггера³:

$$\begin{aligned} C_{44} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[H + \frac{1}{2} G - 0.26247B - 0.18951R - 0.12523S - \frac{(w+v)^2}{1/b+0.15649} \right], \\ C_{12} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2} G - H - 0.86471B - 0.45617R - 0.25347S + \frac{1}{3} \frac{(w+2v)^2}{1/b-0.23474} \right], \\ C_{11} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[G + H - 0.98067B - 0.55434R - 0.32656S - \frac{2}{3} \frac{(w+2v)^2}{1/b-0.23474} \right]. \end{aligned} \quad (34)$$

³ При выводе формул (32) и (34) мы также предполагаем, что давление равно нулю. Это накладывает определенное условие на параметры теории. Оно будет сформулировано и использовано ниже (см. (36)) для частного случая центральных сил.

В приближении центральных сил параметр H может быть выражен через все прочие параметры из того условия, что при опытном значении постоянной решетки ее энергия имеет минимум. При равномерном сжатии или растяжении кристалла все P_α , $q_{\alpha\beta}$ зануляются, и энергия, рассчитанная на одну ячейку, есть

$$U = 6U_{sr}(a\sqrt{2}) - \frac{1}{2a^6} \left[F_6(0.0)C + \frac{1}{a^2} F_8(0.0)C' + \frac{1}{a^4} F_{10}(0.0)C'' \right], \quad (35)$$

где $F_6(0.0)$, $F_8(0.0)$, $F_{10}(0.0)$ согласно определению (28) представляют решеточные суммы от $1/r^6$, $1/r^8$, $1/r^{10}$ соответственно и равны 1.80674, 0.80001, 0.38472.

Дифференцируя U по a и приравнявая нулю, получаем согласно определению величин $f(22)$ и $d(24)$, что

$$H = -\frac{1}{6} [BF_6(0.0) + RF_8(0.0) + SF_{10}(0.0)]. \quad (36)$$

Если подставить это значение в (34) и упростить формулы, имеем

$$\begin{aligned} C_{44} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2} G - 0.56359B - 0.32284R - 0.18935S - \frac{(w+v)^2}{1/b + 0.15649} \right], \\ C_{12} &= C_{44} + \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{(w+v)^2}{1/b + 0.15649} + \frac{1}{3} \frac{(w+2v)^2}{1/b - 0.23474} \right], \\ C_{11} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[G - 1.2818B - 0.68768R - 0.39074S - \frac{2}{3} \frac{(w+2v)^2}{1/b - 0.23474} \right]. \end{aligned} \quad (37)$$

Отсюда видно, что соотношение Коши $C_{12} = C_{44}$ при центральных короткодействующих силах получается только в пренебрежении квадрупольной деформацией атомов. Если же последнее существенно, то, как видно из (37), $C_{12} > C_{44}$. Это неравенство действительно имеет место для тяжелых КИГ при $p = 0$. Для Ag и Ne разные авторы приводят различные значения упругих модулей, и по одним данным при $p = 0$ $C_{12} > C_{44}$, а по другим – $C_{12} < C_{44}$. По нашему мнению, обратное неравенство связано с нецентральностью U_{sr} (когда формула (36) перестанет быть справедливой) и наличием трехчастичных сил. Подробнее этот вопрос рассмотрен в работах [27,36] и в следующем разделе.

5. Отклонение от соотношения Коши в тяжелых КИГ

Ряд наших работ [37–42] был посвящен теории упругих свойств КИГ под давлением на основе неэмпирического расчета короткодействующего потенциала отталкивания U_{sr} – парного (с учетом первых и вторых соседей), а также трехчастичного. В работах [40–42] исследуются короткодействующие многочастичные силы, обязанные перекрыванию электронных оболочек атомов, в рамках модели К.Б. Толпыго без учета

деформации электронных оболочек. Учет трехчастичного взаимодействия в гармоническом приближении изменяет двухчастичное взаимодействие, делая его нецентральной, и обуславливает наличие в уравнениях колебания кристалла «трехчастичных» слагаемых. Трехчастичные силы, возникающие из-за ортогонализации волновых функций, изменяют ход дисперсионных кривых при всех \mathbf{k} , в частности нарушая соотношение Коши. Было получено хорошее согласие теоретического и экспериментального отклонений от соотношения Коши для Ag в широком интервале давлений.

В случае тяжелых КИГ следует учитывать квадрупольную деформацию электронных оболочек. Тогда отклонение от соотношения Коши, записанное через модули Бирча, примет вид:

$$\delta = C_{12} - C_{44} = B_{12} - B_{44} - 2p = \frac{e^2}{2a^4} \left[2\delta H - V_0 + \frac{1}{2}T + \frac{1}{3}V - 4R_t \right]. \quad (38)$$

Параметры трехчастичного взаимодействия получены в [41]. Они выражаются через интеграл перекрытия $S = S_{zz}^{II}$ и его производные S_i, f_i , что дает возможность рассчитать эти параметры индивидуально для каждого кристалла ряда Ne–Xe:

$$\delta H = -64a^3 S(r_1) [2S_2(r_1)f(r_2) + 3S(r_1)f_2(r_2) - 2S_1(r_1)f_1(r_2)]; \quad (39)$$

$$\delta G = -64a^3 [2S(r_1)S_3(r_1)f(r_2) + S_1^2(r_1)f(r_2) + 4S(r_1)S_1(r_1)f_1(r_2) + 9S^2(r_1)f_3(r_2)], \quad (40)$$

где $r_1 = a\sqrt{2}$ – расстояние между ближайшими соседями, а $r_2 = a\sqrt{6}/2$, $f = S(r_2)/r_2$;

$$V_0 = 128 \frac{a^3}{e^2} \left[S(r) \frac{a}{r} \frac{dS(r)}{dr} \right]_{r=a\sqrt{2}} \left[\frac{a}{R} \frac{df\left(\frac{R}{2}\right)}{dR} \right]_{R=a\sqrt{6}}; \quad (41)$$

$$R_t = -\frac{a^2}{6e^2} \frac{dU_t(a)}{da} > 0. \quad (42)$$

Параметры T и V выражаются через параметры квадрупольной деформации w и v (24).

Наши расчеты [39] упругих свойств Xe были проведены на основе парного неэмпирического потенциала V_{sr} , рассчитанного с точностью до S^2 в приближении ближайших (первых) и вторых соседей (см. подробнее в [37] и [39]). Однако на тот момент не было эксперимента для сравнения с нашими результатами. На рис. 1 представлены результаты эксперимента 2009 г. [43] и наши расчеты модулей Бирча B_{ij} [37,39]. Как видно, согласие хорошее, учет вторых соседей вносит заметный вклад и необходим при больших давлениях.

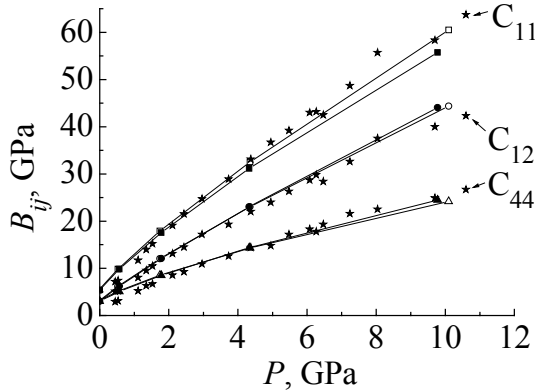


Рис. 1. Зависимость модулей упругости Бирча B_{ij} для Хе от давления: расчет в модели МЗ: $\blacksquare, \bullet, \blacktriangle$ — соответственно B_{11} , B_{12} и B_{44} с учетом первых (зачерненные символы) и вторых соседей (светлые) [39]; \star — эксперимент [43]

Как бы хорошо теория на основе парного потенциала ни описывала уравнение состояния и модули упругости, она всегда дает $C_{12} = C_{44}$ и не может описать значительное отклонение от соотношения Коши, наблюдаемое в эксперименте для всех кристаллов, независимо от типа химической связи при нулевом и ненулевом давлении.

Рассчитаем для Хе параметры трехчастичного взаимодействия аналогично работе [41] по формулам (39)–(42) и оценим параметры квадрупольного взаимодействия. Как видно из (8), зависимость $D_{\alpha\beta}^{II'}$ от сжатия может быть получена после расчета матричного элемента $\langle i0 | H_{sr}^{II'} | 00 \rangle$. Для оценки положим [23]:

$$\langle i0 | H_{sr}^{II'} | 00 \rangle \approx \langle 00 | H_{sr}^{II'} | 00 \rangle = V_{sr}^{II'} \approx A \frac{S^2}{R}, \quad (43)$$

где R — расстояние между атомами l и l' (для ближайших соседей $R = r_1$), A — некий коэффициент. Кроме того, положим $T \approx 8V$ [27,28].

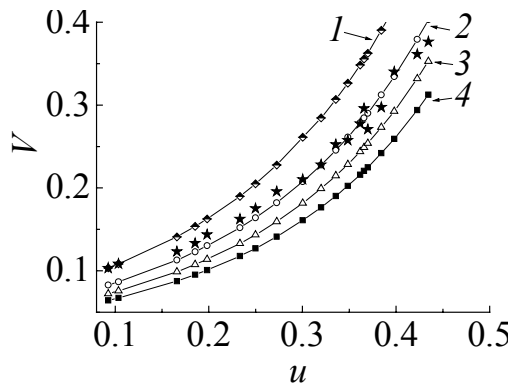


Рис. 2. Зависимость квадрупольного параметра V для Хе от сжатия: кривые 1, 2, 3 и 4 соответствуют коэффициентам $A = 1, 0.8, 0.75$ и 0.62 (см. формулу (43)); \star — расчет V по формуле (38) при $\delta = \delta_{\text{exp}}$ [43]

На рис. 2 показана зависимость искомого параметра V от сжатия $u = \Delta V/V_0$ ($\Delta V = V_0 - V(p)$, V_0 — объем при $p = 0$) при разных коэффициентах A . Видно, что лучший результат получается при $A = 0.8$. В таблице приведены трехчастичные и квадрупольные параметры, а также вклад в δ за счет трехчастичного взаимодействия δ_t и квадрупольного δ_q и δ_{exp} [43].

Как видно на рис. 3 [19,44], отклонение от соотношения Коши для Хе только за счет трехчастичного взаимодействия совершенно не согласуется с экспериментальным δ_{exp} в отличие от Ar [41,42]. Наш расчет $\delta_{\text{theor}} = \delta_t + \delta_q$ с учетом квадрупольной

Таблица
Безразмерные параметры трехчастичного δG , δH , V_0 , R , и квадрупольного V взаимодействия и отклонения от соотношения Коши (GPa) в зависимости от давления P (GPa) (сжатия $u = \Delta V/V_0$)

P	u	R	δG	δH	V_0	R_t	δ_t	$V(0.8)$	δ_q	δ_{theor}	δ_{exp}
0.451	0.0924	7.9257	0.351978	-0.18425	-0.09746	0.021697	-5.3359	0.08267	5.342111	0.006211	1.34
0.53	0.1036	7.8929	0.368636	-0.19354	-0.10207	0.028668	-5.70777	0.086608	5.6899701	-0.0178	1.06
1.111	0.166	7.7054	0.478205	-0.25385	-0.13232	0.030766	-8.37128	0.112764	8.156493	-0.21479	0.6
1.351	0.1853	7.6455	0.518521	-0.27851	-0.14345	0.033766	-9.44837	0.122934	9.174136	0.27423	0.5
1.531	0.1982	7.6049	0.549733	-0.2954	-0.15156	0.035959	-10.2574	0.130135	9.920388	-0.337	0.7
2.112	0.2332	7.4926	0.634534	-0.34614	-0.17547	0.042666	-12.8354	0.1519	12.28958	-0.5452	0.3
2.442	0.2498	7.4382	0.680616	-0.3735	-0.18824	0.046314	-14.3024	0.163909	13.65388	-0.64854	0.3
2.961	0.2724	7.3627	0.747580	-0.4138	-0.20665	0.051789	-16.5819	0.181975	15.78984	-0.79206	0.4
3.732	0.3004	7.267	0.843454	-0.4716	-0.23309	0.059627	-20.0151	0.207575	18.97857	-1.03653	-0.8
4.369	0.3199	7.1988	0.910179	-0.51627	-0.2531	0.065795	-22.8438	0.227663	21.6148	-1.22901	-1.2
4.951	0.3356	7.143	0.982001	-0.55438	-0.26966	0.071423	-25.4235	0.245487	24.0439	-1.37964	-0.7
5.481	0.3485	7.0965	1.033971	-0.58935	-0.28498	0.076093	-27.7973	0.261226	26.26358	-1.53371	-1.9
6.078	0.3617	7.0482	1.092629	-0.62732	-0.30175	0.081394	-30.483	0.2787	28.79562	-1.68741	-1.8
6.27	0.3657	7.0335	1.111130	-0.63911	-0.30682	0.083074	-31.3462	0.284622	29.65505	-1.69114	-0.5
6.473	0.3698	7.0183	1.130659	-0.65151	-0.31215	0.08484	-32.262	0.290099	30.48809	-1.77389	-3.8
7.242	0.3843	6.964	1.201931	-0.69779	-0.33203	0.091438	-35.7572	0.312364	33.86298	-1.89418	-3.5
8.041	0.3979	6.9124	1.271700	-0.74307	-0.36096	0.098027	-39.3637	0.334342	37.34121	-2.02252	-1.1
9.704	0.4225	6.8169	1.407829	-0.83361	-0.38841	0.111301	-46.9759	0.379418	44.79926	-2.17663	-4.3
10.63	0.4345	6.7694	1.475367	-0.88275	-0.40846	0.118571	-51.31609	0.403276	48.96827	-2.34782	-5.6

Примечание. δ_t – отклонение от соотношения Коши за счет учета трехчастичного взаимодействия; δ_q – отклонение от соотношения Коши, обусловленное деформацией электронных оболочек в квадрупольном приближении; $\delta_{\text{theory}} = \delta_q + \delta_t$; δ_{exp} – экспериментальное отклонение от соотношения Коши [43].

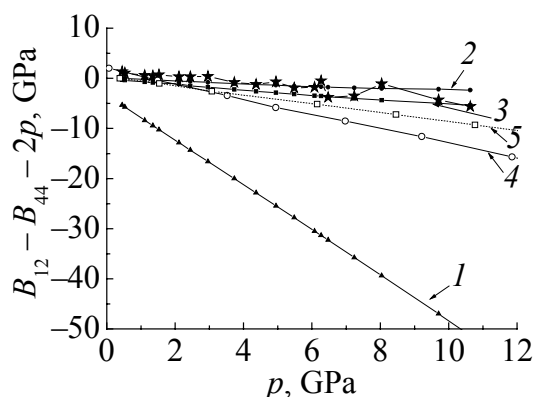


Рис. 3. Зависимость отклонения от соотношения Коши δ (38) для Хе от давления: 1 – наш расчет с учетом только трехчастичного взаимодействия δ_t ($V = T = 0$); 2 и 3 – наш расчет $\delta_{\text{theor}} = \delta_t + \delta_q$ с учетом квадрупольного взаимодействия δ_q (V соответствует кривым 2 и 3 на рис. 2); 4 – расчет в DFT [44]; 5 – расчет в многочастичной модели с эмпирическими потенциалами [19]; ★ – эксперимент [43]

деформации δ_q описывает отклонение от соотношения Коши в хорошем согласии с экспериментом. *Ab initio* расчеты в теории функционала плотности (DFT) [44] согласуются с экспериментом только вблизи $p = 0$. С ростом давления расхождение становится все заметнее. Та же тенденция просматривается в результатах [19], где расчеты выполнены на основе эмпирических потенциалов в многочастичной модели.

Заключение

В серии работ «Элементарные колебания в кристаллах инертных газов. 1–3» [45–47] были рассмотрены неадиабатические эффекты, т.е. электрон-фоонные взаимодействия, обусловленные деформацией электронных оболочек в дипольном приближении. Это соответствует учету низших членов по параметру неадиабатичности. Как известно [48], они не вносят вклад в модули упругости. Следующий порядок, т.е. рассмотрение электрон-фоонного взаимодействия, обусловленного деформацией электронных оболочек в квадрупольном приближении, приводит к появлению соответствующих слагаемых в выражениях для модулей упругости (34). Они дают меньший вклад по сравнению с парным потенциалом, но сравнимы с вкладом трехчастичного взаимодействия (параметры $|V_0|$ и V – одного порядка). Особенно это проявляется при анализе отклонения от соотношения Коши δ_{exp} , во всяком случае для тяжелых КИГ. Заметим, что *ab initio* расчеты в теории функционала плотности не воспроизводят δ_{exp} в случае Кг и Хе [43].

Таким образом, показано, что при высоких давлениях квадрупольное взаимодействие играет существенную роль в упругих свойствах КИГ и его следует учитывать наряду с трехчастичным.

1. M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Phys. **84**, 427 (1927).
2. M. Born, K. Huang, Dynamic Theory of Crystals Lattices, Oxford (1954).
3. G.K. Horton, Amer. J. Phys. **36**, 93 (1968).
4. М. Борн, М. Генперт-Майер, Теория твердого тела, ОНТИ, Москва-Ленинград (1938).

5. *F. Herman*, J. Phys. Chem. Sol. **8**, 405 (1959).
6. *H. Cole, E. Kinike*, Phys. Rev. Lett. **1**, 360 (1958).
7. *К.Б. Толпыго*, ЖЭТФ **20**, 497 (1950).
8. *К.Б. Толпыго*, УФЖ **4**, 72 (1959).
9. *M. Lax*, Phys. Rev. Lett. **1**, 133 (1958).
10. *K.B. Tolpygo*, Phys. Status Solidi **B56**, 591 (1973).
11. *B.G. Dick, A.W. Overhauser*, Phys. Rev. **112**, 90 (1958).
12. *W. Cochran*, Proc. Roy. Soc. (London) **A253**, 260 (1959).
13. *B.M. Axilrod, E. Teller*, J. Chem. Phys. **11**, 299 (1943).
14. *L. Jansen*, Phys. Rev. **135**, A1292 (1964).
15. *К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, УФЖ **19**, 428 (1974).
16. *К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **16**, 795 (1974).
17. *P. Loubeyre*, Phys. Rev. Lett. **58**, 1857 (1987).
18. *P. Loubeyre*, Phys. Rev. **B37**, 5432 (1988).
19. *E. Pechenic, I. Kelson*, Phys. Rev. **B78**, 134109 (2008).
20. *К.Б. Толпыго*, ФТТ **3**, 943 (1961).
21. *К.Б. Толпыго*, УФЖ **2**, 242 (1957).
22. *К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **13**, 1135 (1971).
23. *К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **17**, 102 (1975).
24. *И.Г. Заславская, К.Б. Толпыго*, УФЖ **1**, 226 (1956).
25. *З.А. Демиденко, Т.И. Кучер, К.Б. Толпыго*, ФТТ **3**, 2482 (1961).
26. *З.А. Демиденко, К.Б. Толпыго*, ФТТ **3**, 3435 (1961).
27. *О.Н. Болонин, К.Б. Толпыго*, ФТТ **15**, 1674 (1973).
28. *О.Н. Болонин*, Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук, Донецк (1977).
29. *К.Б. Толпыго*, Труды ин-та физики АН УССР № 5, 28 (1954).
30. *К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **14**, 2867 (1972).
31. *Н. Марч, У. Янг, С. Сам Пантхар*, Проблема многих тел в квантовой механике, Мир, Москва (1969).
32. *В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФТТ **23**, 1581 (1981).
33. *М.А. Белоголовский, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **13**, 2109 (1971).
34. *O. Emersleben*, Zs. Phys. **24**, 73 (1923).
35. *О.Н. Болонин, К.Б. Толпыго*, ФТТ **18**, 776 (1976).
36. *Е.В. Зароченцев, В.И. Орехов, Е.П. Троицкая*, ФТТ **16**, 2249 (1974).
37. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко*, ФТВД **11**, № 4, 7 (2001).
38. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко*, ФТТ **46**, 245 (2004).
39. *E.V. Zarochentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, E.E. Horbenko*, Phys. Status Solidi **B243**, 2672 (2006).
40. *Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФТВД **20**, № 2, 15 (2010).
41. *Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой*, ФТВД **20**, № 3, 19 (2010).
42. *Е.Е. Горбенко, И.В. Жихарев, Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Н.В. Кузовой*, ФНТ **37**, 558 (2011).
43. *S. Sasaki, N. Wada, T. Kumi, and H. Shimizu*, J. Raman Spectroscopy **40**, 121 (2009).
44. *N. Tsuchiya and K. Kawamura*, J. Chem. Phys. **117**, 5859 (2002).
45. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко*, ФТВД **13**, № 4, 7 (2003).

46. Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТВД **14**, № 3, 7 (2004).
47. Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТВД **15**, № 3, 7 (2005).
48. В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Атомные свойства металлов, Наукова думка, Киев (1990).

О.П. Троїцька, В.В. Чабаненко, І.В. Жихарєв, Є.Є. Горбенко, К.О. Пилипенко

КВАДРУПОЛЬНА ВЗАЄМОДІЯ В ДИНАМІЦІ ҐРАТКИ СТИСНЕНИХ КРИСТАЛІВ ІНЕРТНИХ ГАЗІВ У МОДЕЛІ АТОМІВ, ЩО МОЖУТЬ ДЕФОРМУВАТИСЯ. І. ЗАГАЛЬНА ТЕОРІЯ

Побудовано динаміку ґратки кристалів інертних газів на основі адіабатичного наближення, коли враховується деформація електронних оболонок атомів дипольного та квадрупольного типу в залежності від зміщення ядер і одночасно виникають сили Ван-дер-Ваальса. Найбільш далекодіючими виявляються при цьому дипольні сили. Отримані рівняння коливань досліджено в довгохвильовому наближенні. Обговорюється роль трьохчасткової взаємодії та квадрупольної деформації оболонки в порушенні співвідношення Коші.

Ключові слова: кристали інертних газів, деформація електронних оболонок, квадрупольна взаємодія, багаточасткова взаємодія, високий тиск, енергія кристала, короткодіюче відштовхування, співвідношення Коші, електрон-фононна взаємодія

E.P. Troitskaya, V.V. Chabanenko, I.V. Zhikharev, Ye.Ye. Gorbenko, E.A. Pilipenko

QUADRUPOLE INTERACTION IN LATTICE DYNAMICS OF COMPRESSED RARE-GAS CRYSTALS IN MODELS OF DEFORMABLE ATOMS. I. GENERAL THEORY

The lattice dynamics of rare-gas crystals is based on the adiabatic approximation taking into account the deformation of electron shells of atoms of dipole and quadrupole types depending on the nuclear displacements and at the same time there are Van-der-Waals forces. The dipole forces turn to be the most long-range ones. The obtained wave's equations are investigated in long-wave approximation. The role of three-body interaction and quadrupole deformation of the shell in the violation of Cauchy relation is discussed.

Keywords: rare-gas crystals, deformation of electron shells, quadrupole interaction, many-body interactions, high pressure, crystal energy, short-range repulsion, Cauchy relation, electron-phonon interaction

Fig. 1. Pressure dependence of the Birch modules B_{ij} for Xe. Calculation is done in the M3 model accounting first neighbors (full symbols) and next-to-nearest neighbors (empty symbols) [39], \blacksquare , \bullet , \blacktriangle are related to B_{11} , B_{12} and B_{44} , respectively; \star – experiment [43]

Fig. 2. Pressure dependence of the quadrupole parameter V for the Xe. Curves 1, 2, 3, and 4 are the coefficients $A = 1, 0.8, 0.75$, and 0.62 (see formula (43)), respectively; ★ – calculation V by formula (38) at $\delta = \delta_{\text{exp}}$ [43]

Fig. 3. Pressure dependence of deviation from the Cauchy relation δ (38) for Xe. Curve 1 is our calculation δ_t , taking into account the three-body interaction only ($V = T = 0$); 2 and 3 are our calculation $\delta_{\text{theor}} = \delta_t + \delta_q$, taking into account the quadrupole interaction V (see curves 2 and 3 in Fig. 2); 4 is calculation in the DFT [44]; 5 is calculation of the many-body model with empirical potentials [19]; ★ – experiment [43]

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

И.Б. Краснюк¹, Р.М. Таранец^{2,3}

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ПИННИНГА ВИХРЕВОЙ РЕШЕТКИ НА ПРОНИКНОВЕНИЕ МАГНИТНОГО ПОТОКА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ ВТОРОГО РОДА

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

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

³School of Mathematical Sciences, University of Nottingham
University Park, Nottingham NG7 2RD, UK

Статья поступила в редакцию 19 ноября 2010 года

Рассмотрено влияние пиннинга на характер проникновения магнитного поля в высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) второго рода в случае жесткой вихревой решетки. Определены способы накачки сверхпроводника возрастающим во времени внешним магнитным полем, при которых магнитное поле проникает в образец в форме автотранспортной магнитной волны. Найдены глубина и скорость распространения таких волн для сверхпроводников, которые находятся в фазе вязкого течения вихрей с нелинейной зависимостью плотности критического тока от индукции магнитного поля. Принципиально новым является учет зависимости критического тока от величины гидростатического давления, которое изменяет характер проникновения магнитного потока в сверхпроводник.

Ключевые слова: высокотемпературные сверхпроводники, проникновение магнитного поля, высокие давления, фронт магнитной волны

1. Введение

Возникновение конечного сопротивления в магнитном поле является одним из нетривиальных свойств сверхпроводников второго рода. Сопротивление порождается движением вихревой структуры под действием силы Лоренца (см., напр., [1]). В реальных ВТСП ситуация усложняется действием сил пиннинга. Это означает, что собственно равномерное движение решетки вихрей имеет место при достаточно большой величине транспортного тока, когда влияние центров пиннинга оказывается подавленным. Проникновение магнитного поля в образец начинается с некоторого критического значения поля H_{c1} и происходит в виде решетки вихрей. При

увеличении поля до второго критического значения H_{c2} расстояние между вихрями уменьшается до размера корреляционной длины. В данной работе мы рассматриваем случай жесткой решетки вихрей Абрикосова, что соответствует различным фазам сверхпроводника, например вязкому течению вихрей, крипу магнитного потока, модели вихревого стекла и т.д. Исключением является модель вихревой жидкости, когда выше линии необратимости решетка вихрей плавится, т.е. мы имеем дело с пластической деформацией вихревой решетки.

Используя математический формализм, развитый в [2–11], мы исследуем влияние гидростатического давления, от которого зависит критический ток, на перенос потока вихрей в режиме вязкого течения для жесткой вихревой решетки. Для сверхпроводящих материалов в этом режиме эволюция амплитуды магнитного поля моделируется обобщенным уравнением Бюргерса с «вязкостью», где роль вязкости играет нелинейный коэффициент магнитной диффузии, зависящий от магнитного поля (возможно, градиента магнитного поля) и температуры как параметра. Структура этого уравнения показывает, что при проникновении магнитного потока в сверхпроводник сила Лоренца порождает конвективный снос (жесткой) вихревой решетки – нелинейную конвекцию, которая зависит от плотности критического тока и сопротивления сверхпроводника. Нелинейная конвекция может приводить к различным магнитным неустойчивостям, например к «опрокидыванию» магнитной волны, возникновению многопоточковых магнитных течений с последующим их «перерастанием» в дендритные структуры фрактального типа [12]. Отметим, что без пиннинга, когда плотность критического тока равна нулю, конвекция отсутствует.

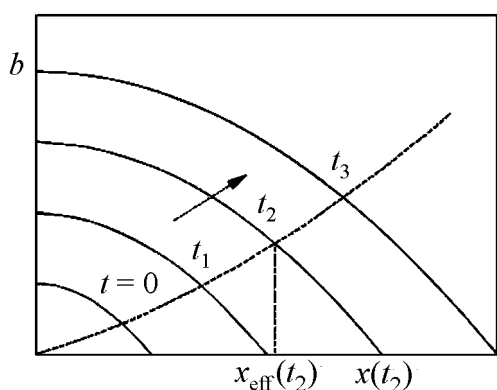


Рис. Эффективная локализация магнитного поля в режиме степенной поверхностной накачки внешним магнитным полем в различные моменты времени: $0 < t_1 < t_2 < t_3$. Здесь $x_{\text{eff}}(t)$ – точка эффективной локализации поля

Это означает, что уравнение Бюргерса вырождается в более простое уравнение типа «пористой среды», которое было получено и исследовано Баренблаттом [13] при изучении поведения жидкости в пористых средах. Он нашел локализованные решения данного уравнения, имеющие вид автомодельных волн (рисунок). В нашей ситуации это решение демонстрирует распределение амплитуды магнитного поля в среде без пиннинга. С учетом влияния пиннинга и при постоянном критическом токе фронт распространения таких волн смещается на величину, которая пропорциональна плотности критического тока.

2. Отклик сверхпроводника на внешние возмущения

Для уравнения Бюргерса рассмотрим несколько условий изменения со временем амплитуды магнитного поля на поверхности сверхпроводника: степенной и граничный режим с обострением [2–4]. Ограничимся исследованием одномерной краевой задачи в магнитном поле, которое ориентировано вдоль поверхности сверхпроводника. Такая задача исследовалась в работах Фейгельмана, Ларкина и др. [14], а затем получила дальнейшее развитие в работах Романовского [5,6] для постоянной амплитуды магнитного поля на поверхности сверхпроводника. Мы же рассматриваем ситуацию, когда скорость изменения магнитного поля на поверхности сверхпроводника задана в режиме с обострением. Такой режим моделирует импульсное воздействие магнитного поля или тока. При этом за конечное время амплитуда магнитного поля на границе становится намного больше значения первого критического поля [15].

Для уравнения пористой среды с указанными выше граничными условиями в ряде работ [2–4] были получены явные автомодельные представления амплитуды магнитного поля с учетом различных форм потенциала пиннинга для разных фаз сверхпроводника. Наиболее простым является исследование вязкого течения вихрей, так как в этом случае при больших плотностях транспортного тока пиннинг подавлен. Наиболее сложным оказывается исследование структуры магнитных волн при малых плотностях тока (меньше, а иногда и намного меньше его критической плотности [14]). В этом случае движение вихрей является термически индуцированным, что может приводить к «гигантскому» крипу магнитного потока [2]. В большинстве работ (см., напр., [14]) решетка вихрей предполагается жесткой. В то же время имеются фазы сверхпроводника, когда решетка вихрей подвержена пластической деформации и даже плавится [14].

В данной работе мы обобщаем полученные ранее результаты для режима вязкого течения вихрей [3,4] на случай нелинейной зависимости сопротивления ρ_f и зависимости плотности критического тока J_c от индукции магнитного поля B . При постоянном критическом токе пиннинг уменьшает глубину и скорость проникновения магнитного потока [3,4], при непостоянном – приводит к возникновению фрактальных магнитных структур, а глубина проникновения магнитного поля и скорость движения зависят от условий, заданных на поверхности сверхпроводника.

Покажем, что распределения амплитуды магнитного поля в полупространстве могут быть как локализованными, так и нелокализованными. В первом случае скорость проникновения магнитной волны (или возмущения) конечна, и решение локализовано, а во втором – бесконечна, и решение нелокализовано. Такие распределения при больших временах (например, в режиме с обострением) порождают предельные автомодельные магнитные структуры, которые образуют аттрактор исходной краевой задачи (см. [15]). Одним из элементов аттрактора такой задачи является простая бегущая маг-

нитная волна. Показано, что скорость движения и глубина проникновения такой волны в идеальном сверхпроводнике без пиннинга, а в неидеальном – с учетом пиннинга зависят от скорости возрастания амплитуды магнитного поля на поверхности сверхпроводника, плотности критического тока и удельной проводимости образца, которые могут нелинейным образом зависеть от магнитного поля.

Таким образом, в данной статье (в макроскопическом приближении) рассматриваются основные физические особенности проникновения магнитного поля в ВТСП второго рода в зависимости от скорости возрастания внешнего магнитного поля. Например, можно принять $\partial B/\partial t = 1$ Т/с на поверхности сверхпроводника Nb–Ti или $\partial B/\partial t = 7.5 \cdot 10^{-3}$ Т/с для сверхпроводника YBCO (см. [16]). Оказывается, что характер проникновения магнитного поля определяется следующими факторами: скоростью накачки внешним магнитным полем $\partial B/\partial t$, нелинейной зависимостью сопротивления среды от индукции магнитного поля $\rho(B)$ и зависимостью плотности критического тока от магнитного поля и температуры $J_c = J_c(B, T)$. Пространственно-временное распределение магнитного поля определяется тем, в какой фазе находится высокотемпературный сверхпроводник. Мы исследуем также ситуацию режима вязкого течения вихрей ($J \gg J_c$), когда действие центров пиннинга оказывается подавленным [14]. Дополнительно рассмотрим случай, когда критический ток зависит от гидростатического давления. В типичных ситуациях такая зависимость является экспоненциальной [17]. При этом влияние давления на амплитуду, глубину и скорость движения фронта магнитной волны оказывается аналогичным влиянию критического тока, а именно при увеличении давления глубина и скорость проникновения магнитной волны уменьшаются на величину, пропорциональную величине давления.

3. Модель вязкого течения магнитного потока

Рассмотрим режим вязкого течения вихрей, который можно представить следующим образом: если через сверхпроводник пропустить транспортный ток, то взаимодействие вихрей с током приводит к возникновению силы Лоренца, действующей на вихревую нить: $\mathbf{F}_L = c^{-1}[\mathbf{J}, \Phi_0]$, где c – скорость света, Φ_0 – квант магнитного потока. Под влиянием силы Лоренца магнитный поток приходит в движение, что вызывает диссипацию энергии, в результате чего сверхпроводник переходит в резистивное состояние, или фазу Шубникова. Если имеет место сильная связь между магнитным потоком (по существу, вихревой решеткой Абрикосова) и решеткой металла, то движение вихревой решетки происходит, когда $F_L \geq F_p$, где F_p – сила пиннинга. Таким образом, в сверхпроводнике устанавливается режим вязкого течения вихрей. Из определения силы пиннинга следует, что

$$J = J_c + \eta \frac{vc}{\Phi_0}, \quad (1)$$

где η – вязкость, v – макроскопическая скорость движения вихрей. Важно то, что имеет место функциональная связь между скоростью движения вихрей v и изменением электрического поля E , которое возникает при движении магнитного потока. Действительно, рассмотрим уравнение непрерывности для потока вихревых нитей

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\text{div}(nv) \quad (2)$$

(где n – плотность вихрей, такая, что в условиях равновесия $B = n\Phi_0$) и уравнение Максвелла

$$\frac{1}{c} \frac{\partial B}{\partial t} + \frac{\partial E}{\partial x} = 0. \quad (3)$$

Тогда из (2) и (3) вытекает функциональная связь: $v = cE/B$, которая играет важную роль при выводе уравнения эволюции магнитного поля. Уравнение состояния сверхпроводника имеет вид [16]:

$$J = J_c + \sigma_f E, \quad (4)$$

где $\sigma_f = 1/\rho_f$ – проводимость образца. Из (4) следует, что вольт-амперную характеристику в режиме вязкого течения вихрей можно записать в виде

$$E = \rho_f(B)(J - J_c). \quad (5)$$

Здесь $J_c = J_c(B, T, P)$, где P – давление. Одним из приближений модели критического состояния $J_c = J_c(B, T)$ является модель Кима–Андерсона [18]:

$$J_c = J_0 \frac{B_0}{B + B_0}, \quad (6)$$

где $J_0 = J_0(T)$, $B_0 = B_0(T) \sim 10^3$ Gs для жестких сверхпроводников. Приближение (6) имеет место для всех полей B в диапазоне $H_{c1} < B < H_{c2}$, где H_{c1} и H_{c2} – первое и второе критические поля соответственно. В области $(H_{c2} - B)/H_{c2} \ll 1$ справедливо следующее приближение [18]:

$$J_c = \tilde{J}_0(T) \left(1 - \frac{B}{H_{c2}} \right). \quad (7)$$

Для модели Бина [19] можно получить $J_c = J_c(T)$, так как (в большинстве случаев) перепад индукции в образце достаточно мал по сравнению с характерным масштабом изменения $J_c = J_c(B)$ (порядка величины $(H_{c2} - B)$, см. [19]). Для приближенных оценок достаточно считать $\tilde{J}_0(T)$ порядка величины $(1 - T/T_c)$, где T_c – критическая температура перехода сверхпроводника в нормальное состояние.

4. Уравнение эволюции магнитного поля с учетом зависимости критического тока от амплитуды магнитного поля и температуры

Ниже мы получим уравнение, которое описывает распределение индукции магнитного поля для модели Бина, модели Кима–Андерсона и многих других случаев, когда имеет место нелинейная зависимость критического тока от магнитного поля. В самом деле, рассмотрим ВТСП второго рода, занимающий полупространство $x \geq 0$, в параллельной геометрии $\mathbf{B} \parallel \mathbf{e}_z$, \mathbf{E} , $\mathbf{J} \parallel \mathbf{e}_y$ и $\mathbf{v} \parallel \mathbf{e}_x$, где \mathbf{e} – единичный орт, $\mathbf{E} = \rho_f(B)(\mathbf{J} - \mathbf{J}_c)$. Предположим, что температура сверхпроводника совпадает с температурой охладителя, т.е. пренебрегаем неизоэнтальпичностью процесса, исходя из того факта, что значение коэффициента диффузии обеспечивает быстрое выравнивание градиента температуры. Такое эффективное охлаждение имеет место для композитных сверхпроводников [5,6]. При изотермических условиях температуру можно рассматривать как параметр и, следовательно, взаимосвязь между магнитной индукцией \mathbf{B} , электрическим полем \mathbf{E} и транспортным током \mathbf{J} определяется уравнениями Максвелла. Тогда, если известны $\rho_f(b)$ и $j_c(b, \theta)$, по заданной форме вольт-амперной характеристики и уравнению Максвелла (3) можно записать уравнение эволюции магнитного поля

$$b_t - \kappa (G(b, \theta))_x = D_h (\rho_f(b) b_x)_x. \quad (8)$$

Здесь $b = B / H_{c1}$, $G(b, \theta) = \rho_f(b) j_c(b, \theta)$, $\theta = T / T_c$, $x \rightarrow x / \lambda$, $t \rightarrow t / t_h$, $D_h = c^2 t_h \rho_0 / 4\pi \lambda^2$ – коэффициент магнитной диффузии, t_h – время релаксации магнитного поля, λ – лондоновская глубина проникновения магнитного поля. Параметр $\kappa = \tilde{\kappa} D_h$ определяется из уравнения $j = -\frac{1}{\tilde{\kappa}} b_x$, где $\tilde{\kappa} = 4\pi J_c^0 \lambda / c H_{c1}$, $j = J / J_c^0$, J_c^0 – ток распаривания, плотность критического тока при нулевой температуре [14]. Критическую плотность тока возьмем в виде $j_c(b, \theta) = j_c^0(b)(1 - \theta)^q$, $q > 0$.

Уравнение (8) подобно известному в гидродинамике уравнению Бюргерса, только уже с нелинейной «вязкостью» $\rho_f(b)$. Выполним в (8) замену $t = t'$, $\eta = x + \kappa G'(b)t$ (зависимость от θ там, где это не вызовет недоразумений, будем опускать). Тогда (8) можно записать в виде уравнения пористой среды

$$b_t = D_h (\rho_f(b) b_\eta)_\eta. \quad (9)$$

Ограничимся исследованием стационарных решений уравнения (9), а именно

$$\rho_f(b) b_\eta = C,$$

где $C = \rho_f(b(\eta_0)) b_\eta(\eta_0)$, а значение η_0 определяет кривую $\eta_0 = x + \kappa G'(b)t$ в плоскости (x, t) . Выберем $\rho_f(b) = b$. Тогда интегрирование последнего уравнения приводит к следующему равенству:

$$b^2(\eta) = b^2(\eta_0) + 2C(\eta - \eta_0). \quad (10)$$

Пусть $\alpha = b^2(\eta_0) - 2C\eta_0 > 0$ и $\beta = -2C > 0$. В этом случае решение уравнения (10) имеет вид

$$b(\eta) = \alpha^{1/2} \left(1 - \frac{\beta}{\alpha} \eta \right)_+^{1/2}, \quad \text{где } (k)_+ = \max\{0, k\}.$$

Для $\rho_f(b) = \rho_n b^\sigma$, где $\sigma > 0$, можно получить аналогичный результат. Заметим, что зависимость $\rho_f = \beta^{-1}(T, B) B / H_{c2}(T)$ (где коэффициент $\beta(T, B)$ подлежит определению из эксперимента) была детально проанализирована в работе [1], в которой показано, что зависимость ρ_f от b действительно имеет степенной характер.

Вместе с уравнением (9) рассмотрим граничное условие, зависящее от времени:

$$b(0, t) = b_1(t) > 0, \quad t > 0 \quad (11)$$

и начальное условие

$$b(\eta, 0) = b_0(\eta) \geq 0, \quad b_0^{\sigma+1} \in C^1(R^+). \quad (12)$$

Здесь функция $b_1(t)$ неограниченно возрастает при увеличении t по степенному закону или в режиме с обострением. Решение начально-краевой задачи (9)–(12) будет найдено ниже.

5. Распределения магнитного поля типа бегущей волны

Для задачи (9)–(12) будем искать решение типа бегущей волны:

$$b_A(\eta, t) = f_A(\zeta), \quad \zeta = \eta - \lambda t,$$

где λ – скорость движения магнитной волны. В результате для $f_A(\zeta) \geq 0$ уравнение (9) с заменой $t \rightarrow tD_h$ допускает редукцию к уравнению

$$\frac{d}{d\zeta} \left(\rho_f(f_A) \frac{df_A}{d\zeta} \right) + \lambda \frac{df_A}{d\zeta} = 0,$$

т.е.

$$\rho_f(f_A) \frac{df_A}{d\zeta} + \lambda f_A = C.$$

Полагая $C = 0$, приходим к следующему равенству:

$$\frac{\rho_f(f_A)}{f_A} \frac{df_A}{d\zeta} = -\lambda.$$

В этом случае

$$\Phi(f_A(\zeta)) = \lambda(\zeta_0 - \zeta)_+,$$

где

$$\Phi(\eta) = \int_0^\eta \frac{\rho_f(s)}{s} ds, \quad \rho_f \geq 0; \quad \Phi(0) = 0.$$

Если $\zeta_0 = 0$, тогда

$$f_A(\zeta) = \Phi^{-1}(\lambda(-\zeta)_+),$$

где Φ^{-1} – функция, обратная Φ . В результате получаем автомодельное решение

$$b_A(\eta, t) = \Phi^{-1}[\lambda(\lambda t - \eta)_+], \quad t > 0.$$

Мы можем найти $t_0 = \Phi(\infty)/\lambda^2 \leq \infty$ – время обострения в точке $\eta = 0$. Тогда полученное решение можно рассматривать как решение на временном интервале $[0, t_0)$ для уравнения (9) с начальными условиями

$$b(\eta, 0) = 0, \quad \eta > 0$$

и граничными условиями

$$b(0, t) = \Phi^{-1}(\lambda^2 t).$$

Таким образом, задача имеет решение с непрерывным магнитным потоком, которое при каждом $t \in [0, t_0)$ является финитным по η , т.е.

$$b_A(\eta, t) \equiv 0, \quad \eta \geq \lambda t, \quad t \in [0, t_0).$$

Фронт магнитной волны определяется равенством $\eta_f(t) = \lambda t$. В исходных переменных скорость фронта магнитной волны имеет вид

$$\frac{dx_f}{dt} = \lambda - \kappa G'(b).$$

Таким образом, пиннинг уменьшает скорость проникновения магнитной волны на величину $\kappa G'(b)$, где $G'(b) > 0$. Например, для $\rho_f(b) = b^\sigma$, $\sigma > 0$ получаем $\Phi(b) = b^\sigma/\sigma$, $\Phi^{-1}(b) = (\sigma b)^{1/\sigma}$, $t = \infty$, и решение имеет вид [26]:

$$b_A(\eta, t) = [\sigma \lambda (\lambda t - \eta)_+]^{1/\sigma}, \quad t \geq 0, \quad \eta > 0.$$

6. Степенной граничный режим

Рассмотрим степенной граничный режим, т.е.

$$b_1(t) = (1+t)^m, \quad t \geq 0; \quad m > 0. \quad (13)$$

В этом случае уравнение (9) с заменой $t \rightarrow tD_h$ при $\rho_f(b) = b^\sigma$ имеет автомодельное решение следующей формы:

$$b_A(\eta, t) = (1+t)^m \vartheta_A(\zeta), \quad \zeta = \frac{\eta}{(1+t)^{(1+m\sigma)/2}}, \quad (14)$$

что можно связать с инвариантностью уравнения относительно масштабного преобразования: $t \rightarrow t/\alpha$, $x \rightarrow x/\alpha^{(1+m\sigma)/2}$, $b \rightarrow \alpha^m b$; $\alpha > 0$. Действительно, если решение инвариантно относительно такого преобразования, т.е. представимо в виде

$$b(x, t) \equiv \alpha^m b\left(t/\alpha, x/\alpha^{(1+m\sigma)/2}\right),$$

тогда, полагая $\alpha = t$, $t \rightarrow 1 + t$, мы получаем (14). Функция $\vartheta_A \geq 0$ является решением обыкновенного дифференциального уравнения

$$\left(\vartheta_A^\sigma \vartheta_A'\right)' + \frac{(1+m\sigma)}{2} \vartheta_A' \zeta - m \vartheta_A = 0, \quad \zeta \geq 0 \quad (15)$$

с краевыми условиями

$$\vartheta_A(0) = 1, \quad \vartheta_A(\infty) = 0. \quad (16)$$

Известно [15], что обобщенное решение задачи (15), (16) при $m > 0$, $\sigma > 1$ существует, является единственным и финитным (обращается в нуль вне некоторого ограниченного связного интервала). Например, при $m = 1/\sigma$ данная задача имеет следующее обобщенное решение:

$$\vartheta_A(\zeta) = (1 - \sigma^{1/2} \zeta)_+^{1/\sigma}. \quad (17)$$

В этом случае $b_A = (1 + t)^{1/\sigma} \vartheta_A(\zeta)$, $\zeta = \eta/(1 + t)$, и поэтому автомодельное решение есть ни что иное, как простая бегущая волна.

Глубина проникновения магнитной волны зависит от времени по закону

$$\eta_{\text{eff}}^A(t) = \zeta_{\text{eff}} (1 + t)^{(1+m\sigma)/2}, \quad t \geq 0, \quad (18)$$

где $\vartheta_A(\zeta_{\text{eff}}) = 1/2$. Координата фронта магнитной волны (точка, в которой b_A обращается в нуль) равна

$$\eta_f^A(t) = \zeta_f (1 + t)^{(1+m\sigma)/2}. \quad (19)$$

Схематически эволюция автомодельного процесса проникновения магнитного поля в режиме вязкого течения вихрей при степенной скорости накачки внешним магнитным полем изображена на рисунке.

Из определения $\eta = x + \kappa G'(b)t$ и соотношения (18), в свою очередь, вытекает, что глубина проникновения магнитной волны в полупространство $x > 0$ имеет вид

$$x_{\text{eff}}^A(t) = \zeta_{\text{eff}} (1 + t)^{(1+m\sigma)/2} - \kappa G'(b)t \quad (20)$$

и соответственно эффективная скорость движения фронта магнитной волны равна

$$v_{\text{eff}}^A(t) = \frac{1+m\sigma}{2} \zeta_{\text{eff}} (1 + t)^{(m\sigma-1)/2} - \kappa G'(b). \quad (21)$$

Формула (21) имеет физический смысл лишь при выполнении неравенства $m\sigma \leq 1$. В частности, при $\sigma = 1$ (в режиме Бардина–Стефена) задача физически корректна при условии, что скорость накачки внешним полем удовлетворяет условию $m \leq 1$, т.е. сублинейна или линейна. В частном случае для закона Бардина–Стефена $\rho_f(b) = b$. В режиме постоянного критического тока $j_c(b) \equiv j_c$ из (20), (21) следует, что

$$x_{\text{eff}}^A(t) = \zeta_{\text{eff}}(1+t)^{(1+m\sigma)/2} - \kappa j_c t, \quad (22)$$

$$v_{\text{eff}}^A(t) = \frac{1+m\sigma}{2} \zeta_{\text{eff}}(1+t)^{(m\sigma-1)/2} - \kappa j_c. \quad (23)$$

В общей ситуации для однозначной разрешимости уравнения (8) необходимо, чтобы функция $G(b)$, учитывающая влияние пиннинга, удовлетворяла энтропийному условию [20]. Это условие выделяет однозначные ветви решений в окрестности фронта ударной волны, препятствуя возникновению многопоточных магнитных течений гидродинамического типа. Как показано выше, существует стандартный способ редукции обобщенного уравнения Бюргера (8) к уравнению пористой среды (9), который заключается в том, чтобы рассматривать решения уравнения (8) на характеристиках. Это означает, что вдоль траекторий, задаваемых дифференциальным уравнением

$$\frac{d\eta}{dt} = \kappa G'(b), \quad \frac{dt'}{dt} = 1, \quad (24)$$

решения уравнения (8) совпадают с решениями уравнения (9).

Отметим, что если бы мы рассматривали задачу Коши, то, зная решение уравнения (9), могли бы его продолжить вдоль характеристик (24) и тем самым найти решение задачи Коши для исходного уравнения (8). Ситуация усложняется, когда мы рассматриваем граничную задачу. При этом не всегда удастся согласовать решения вдоль траекторий (24) с заданными краевыми условиями. Заметим, что задача Коши для (9) является однозначно разрешимой в области, где характеристики исходного уравнения (8) не пересекаются.

Здесь необходимо сделать следующее замечание. Известно, что если $G'(b) > 0$, то возникает укручение фронта магнитной волны. В реальных процессах укручение заканчивается появлением многопоточных магнитных течений и опрокидыванием магнитной волны в отсутствие «вязкости». Если классическое уравнение Бюргера дополнить вторым слагаемым, то «вязкость» останавливает опрокидывание. Напомним, что опрокидывание сопровождается ростом градиента поля до бесконечности. При отличной от нуля «вязкости» диффузионное слагаемое $(\rho_f(b)b_x)_x$ в (8) доминирует над конвективным слагаемым $G'(b)b_x$ (см., напр., [12, с. 189]), что и останавливает возникновение многопоточных течений, которые в противном случае приводят к фрактальному распределению магнитного потока.

При $k \ll 1$ уравнение (8) допускает редукцию к уравнению

$$b_t = D_h \left(\rho_f(b) b_x \right)_x. \quad (25)$$

Этот случай соответствует $J \gg J_c$, когда пиннингом можно пренебречь. При степенном граничном режиме вместе с (25) рассматриваем граничное условие

$$b(0, t) = b_0(1+t)^m, \quad t > 0, \quad m > 0, \quad (26)$$

а для граничного режима с обострением – граничное условие

$$b(0, t) = b_0(t_0 - t)^m, \quad 0 < t < t_0, \quad m < 0, \quad (27)$$

где t_0 – время выхода магнитного поля на скейлинговое поведение [14]. Условие (27) означает, что $b \rightarrow \infty$ на границе $x = 0$ при $t \rightarrow t_0$.

Решение на рисунке определяет пространственный профиль магнитной волны, движущейся в сверхпроводнике при степенном режиме накачки на границе со скоростью $v_{\text{eff}}(t) = \zeta_{\text{eff}}(1+m\sigma)/2(1+t)^{(m\sigma-1)/2}$. В частности, при $m = 1/\sigma$ краевая задача (25), (26) имеет явное обобщенное решение $b(x, t) = (1+t)^{1/\sigma} (1 - \sigma^{1/2} \zeta)_+^{1/\sigma}$, $\zeta = x(1+t)^{-1}$. При таком специальном выборе накачки скорость движения фронта волны постоянна и равна $v_f = \sigma^{-1/2}$. Так, при $\sigma = 1$ (для закона Бардина–Стефена) мы получаем, что $v_f = 1$.

7. Проникновение магнитного поля в режиме с обострением

В предыдущем пункте мы определили глубину и скорость проникновения магнитного поля в сверхпроводник при степенном режиме накачки внешним магнитным полем. Такие граничные условия часто реализуются в эксперименте, хотя при этом в основном используется линейное возрастание амплитуды магнитного поля на поверхности сверхпроводника. В то же время существует ряд экспериментов, когда необходимо реализовать сверхбыстрый режим накачки внешним полем, например при исследовании образования термомангнитных дендритных структур в ВТСП. В такой ситуации нужно строить соответствующую математическую модель для режима с обострением (27). Тогда автомодельные решения уравнения (25) будем искать в виде

$$b(x, t) = (t_0 - t)^m f(\zeta), \quad \zeta = x(t_0 - t)^{-(1+m\sigma)/2} \geq 0, \quad (28)$$

где $f(\zeta)$ удовлетворяет обыкновенному дифференциальному уравнению

$$\left(f^\sigma f' \right)' - \left[(1+m\sigma)/2 \right] \zeta f' + m f = 0, \quad \zeta > 0 \quad (29)$$

и краевым условиям

$$f(0) = 1, \quad f(\infty) = 0.$$

Для автомодельного решения (28) эффективная глубина проникновения магнитной волны зависит от времени по следующему закону: $x_{\text{eff}}(t) =$

$= \zeta_{\text{eff}}(t_0 - t)^{(1+m\sigma)/2}$. Здесь ζ_{eff} – эффективное значение автомодельной координаты, которое находится из условия, что $f(\zeta_{\text{eff}}) = 1/2$. При $1 + m\sigma < 0$ решение характеризуется следующими свойствами: координата фронта волны находится в конечной точке и вместе с x_{eff} неограниченно возрастает при приближении к моменту обострения. При $1 + m\sigma > 0$ фронт волны находится в бесконечно удаленной точке, а величина $x_{\text{eff}}(t)$ уменьшается при $t \rightarrow t_0$. Решения такого типа можно назвать магнитной волной с сокращающимися эффективными размерами. Магнитное поле в этом случае будет сосредотачиваться в уменьшающейся со временем области пространства. В реальной ситуации сопутствующее этому процессу возрастание $b(x, t)$ будет ограничено сверху значением второго критического поля.

Специальному выбору $m = -1/\sigma$ отвечает автомодельное решение необычного вида – остановившаяся магнитная волна:

$$b(x, t) = (t_0 - t)^{-1/\sigma} (1 - x/x_0)_+^{2/\sigma},$$

где $x_0 = [2(\sigma + 2)/\sigma]^{1/2}$. Положение фронта волны $x_f(t) = x_0$ не меняется в течение всего времени обострения, а магнитные возмущения не распространяются в глубь образца, несмотря на то, что в области $(0, x_0)$ магнитное поле возрастает при $t \rightarrow t_0$.

8. Учет зависимости критического тока от амплитуды магнитного поля

Следующий шаг состоит в том, чтобы учесть реальную зависимость критического тока $J_c(B, T)$ от магнитного поля. В этом случае уравнение эволюции магнитного поля имеет вид (8) с заменой $t \rightarrow tD_h$. Вместе с (8), где $G(b) = \rho_f(b)j_c(\theta, b)$, граничное условие в режиме с обострением имеет вид

$$b(0, t) = b_0(1 - t)^m, \quad m < 0, \quad t_0 = 1. \quad (30)$$

Тогда решением задачи (8), (30) является

$$b(\eta, t) = b_0(1 - t)^m F(\zeta), \quad \zeta = \frac{\eta}{(1 - t)^{(1+m)/2}}, \quad m < 0, \quad (31)$$

где F – решение задачи

$$b_0(FF')' - \frac{m+1}{2}(\zeta F)' + \frac{3m+1}{2}F = 0, \quad F(0) = 1, \quad F(\infty) = 0. \quad (32)$$

Заметим, при $m = -1/3$ уравнение (32) имеет явное решение $F(\zeta) = 1 + \frac{\zeta^2}{6b_0}$,

однако это решение не удовлетворяет граничному условию $F(\infty) = 0$. Интегрирование уравнения (32) от ζ до ∞ приводит к соотношению

$$F\left(b_0F' - \frac{m+1}{2}\zeta\right) = \frac{3m+1}{2} \int_{\zeta}^{\infty} F(s)ds. \quad (33)$$

Выберем $m < -1$. Тогда, учитывая, что $F \geq 0$, из (33) находим оценку сверху для всех неотрицательных решений задачи (32):

$$F \leq \left(1 + \frac{m+1}{4b_0} \zeta^2\right)_+. \quad (34)$$

Оценка (34) показывает, что решения задачи (32) локализованы при $m < -1$. При $m = -1$ имеем явное решение

$$F(\zeta) = \left(1 - \frac{\zeta}{\sqrt{6b_0}}\right)_+^2, \quad \zeta = \eta. \quad (35)$$

Таким образом, при $m = -1$ имеем точное автомодельное решение обобщенного уравнения Бюргерса

$$b(\eta, t) = b_0(1-t)^{-1} \left(1 - \frac{\eta}{\sqrt{6b_0}}\right)_+^2.$$

9. Влияние давления на проникновение магнитного потока в сверхпроводник

В результате всестороннего сжатия ВТСП-купратов их критическая температура T_c вначале растет, достигая максимального значения, после чего убывает с дальнейшим повышением давления [21]. Влияние давления на T_c может быть связано с двумя факторами: изменением основных характеристик купратов, определяющих куперовское спаривание в них, или (менее принципиальным) ростом концентрации подвижных носителей заряда в результате уменьшения объема сверхпроводника [22]. К сожалению, разделить эти два эффекта достаточно сложно, поскольку изменение критической температуры при сжатии купратных соединений оказывается небольшим. В то же время влияние давления на плотность критического тока J_c является очень сильным. Как было обнаружено в [17], производная $d \ln J_c / dP$ для иттрий-бариевых купратов $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ имеет величину порядка 0.2 GPa^{-1} и, следовательно, для экспериментально достижимых давлений критическая плотность J_c может быть увеличена вдвое и более. Это обстоятельство позволяет использовать J_c в качестве управляемого параметра для проверки основных положений теории критического состояния в сверхпроводниках второго рода. Основные положения этой теории были сформулированы еще в 1964 г. [19] на основе теории А.А. Абрикосова [23]. Тогда же были получены и первые критерии устойчивости критического состояния в жестких и комбинированных сверхпроводниках [18]. Учитывая зависимость критического тока $J_c(B, T, P)$ от давления как параметра в полученном нами уравнении эволюции магнитного поля (8), можно исследовать влияние давления на глубину и скорость проникновения магнитного потока. Очевидно, что рост

давления, а вместе с тем и критического тока уменьшает глубину (см. (20)) и скорость (см. (21)) проникновения магнитного поля в образец.

10. Заключение

В работе рассмотрен класс модельных краевых задач, который описывает отклик ВТСР второго рода на сильно нелинейные поверхностные возмущения магнитного поля при степенном граничном режиме, а также импульсном режиме с обострением. Исследован отклик жесткой вихревой решетки, показывающий, что магнитный поток проникает в образец в форме автомодельной волны. Амплитуда, скорость и глубина проникновения такой магнитной волны зависят от двух факторов – скорости внешней накачки магнитным полем и электрического сопротивления, которое зависит от индукции магнитного поля нелинейным образом, а также от величины критического тока и давления. Показано, что если плотность критического тока постоянна, то форма магнитной волны определяется конкуренцией между скоростью проникновения магнитного потока в образец и коэффициентом магнитной диффузии, характеризующим магниторезистивные свойства среды. Учет пиннинга приводит к уменьшению скорости и глубины проникновения магнитного потока в образец на величину, пропорциональную плотности критического тока. Если критический ток является функцией амплитуды магнитного поля (даже линейной), то это приводит к укрупнению фронта магнитной волны и возникновению многопоточных магнитных течений с последующим образованием дендритных структур.

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

1. Л.П. Горьков, Н.Б. Копинин, УФН **116**, 413 (1975).
2. И.Б. Краснюк, Р.М. Таранец, ЖТФ **77**, 1 (2007).
3. И.Б. Краснюк, ЖТФ **77**, 30 (2007).
4. И.Б. Краснюк, Р.М. Таранец, ЖТФ **78**, 83 (2008).
5. В.Р. Романовский, ЖТФ **73**, 77 (2003).
6. В.Р. Романовский, ЖТФ **70**, 47 (2000).
7. И.Б. Краснюк, Ю.В. Медведев, Письма в ЖТФ **31**, 40 (2005).
8. Ю.В. Медведев, И.Б. Краснюк, ЖТФ **73**, 31 (2003).
9. Ю.В. Медведев, И.Б. Краснюк, ФНТ **31**, 1366 (2005).
10. И.Б. Краснюк, М.В. Залуцкий, ФНТ **33**, 415 (2007).
11. И.Б. Краснюк, Р.М. Таранец, В.М. Юрченко, ФНТ **37**, 369 (2011).
12. Г.М. Заславский, Р.З. Сагдеев, Введение в нелинейную физику: от маятника до турбулентности и хаоса, Наука, Москва (1988).
13. Г.И. Баренблатт, Подобие, автомодельность, промежуточная асимптотика. Теория и приложения к геофизической гидродинамике, Гидрометеиздат, Ленинград (1982).

14. G. Blatter, M.V. Feigel'man, V.B. Geshkenbein, A.I. Larkin, V.M. Vinokur, Rev. Mod. Phys. **66**, 1125 (1994).
15. А.А. Самарский, В.А. Галактионов, С.П. Курдюмов, А.П. Михайлов, Режимы с обострением в задачах для квазилинейных параболических уравнений, Наука, Москва (1987).
16. Р.Г. Минц, А.Л. Рахманов, Неустойчивости в сверхпроводниках, Наука, Москва (1984).
17. T. Tomita, J.S. Schilling, L. Chen, B.W. Veal, H. Claus, Phys. Rev. **B74**, 064517 (2006).
18. P.W. Anderson, Y.B. Kim, Rev. Mod. Phys. **36**, 39 (1964).
19. C.P. Bean, J.D. Livingston, Phys. Rev. Lett. **12**, 14 (1964).
20. И.Б. Краснюк, В.М. Юрченко, ЖЭТФ **121**, 637 (2002).
21. H. Takahashi, N. Mori, Studies of High Temperature Superconductors, Nova Science, New York (1995).
22. R.J. Wijngaarden, D.T. Jover, and R. Griessen, Physica **B265**, 128 (1999).
23. А.А. Абрикосов, ЖЭТФ **32**, 1442 (1957).

I.B. Krasnyuk, R.M. Taranets

ВПЛИВ ТИСКУ І ПІНІНГА ВИХРОВОЇ КОМІРКИ НА ПРОНИКНЕННЯ МАГНІТНОГО ПОТОКУ У ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ НАДПРОВІДНИКИ ДРУГОГО РОДУ

Розглянуто вплив пінінга на характер проникнення магнітного поля у високотемпературні надпровідники другого роду в разі жорсткої вихрової комірки. Визначено засоби накачування надпровідника зовнішнім магнітним полем, що зростає з часом, при яких магнітне поле проникає в зразок у формі автомодельної магнітної хвилі. Знайдено глибину й швидкість поширення таких хвиль для надпровідників, які знаходяться у фазі в'язкого перебігу вихорів з нелінійною залежністю густини критичного струму від індукції магнітного поля. Принципово новим є облік залежності критичного струму від величини гідростатичного тиску, який змінює характер проникнення магнітного потоку в надпровідник.

Ключові слова: високотемпературні надпровідники, проникнення магнітного поля, високий тиск, фронт магнітної хвилі

I.B. Krasnyuk, R.M. Taranets

EFFECT OF PRESSURE AND PINNING OF A VORTEX LATTICE ON THE MAGNETIC FLUX PENETRATION IN HIGH-TEMPERATURE TYPE-II SUPERCONDUCTORS

Pinning effect on the character of the magnetic field penetration in high-temperature type-II superconductors is considered in the case of a rigid vortex lattice. Ways of the temporal increasing external magnetic field pumping of a superconductor at which the magnetic field penetrates into the sample in a form of the self-similar magnetic wave were determined. Depth and velocity of such wave distributions were defined for superconductors

which are in the viscous flow vortex phase with a nonlinear dependence of the critical current density on the magnetic field induction. Principally new is an account of the dependence of the critical current on the value of hydrostatic pressure which changes the character of the magnetic field penetration into a superconductor.

Keywords: high-temperature superconductors, magnetic field penetration, high pressure, magnetic wave front

Fig. 1. Effective localization of magnetic field in the course of power pumping by the external magnetic field at varied time: $0 < t_1 < t_2 < t_3$. Here $x_{\text{eff}}(t)$ is the point of effective field localization

PACS: 64.60.My, 81.30.Hd

А.Б. Лысенко, Т.В. Калинина, Г.В. Борисова, О.Л. Косинская,
И.В. Загоруйко

КИНЕТИКА ПОЛИМОРФНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНОГО СПЛАВА $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$

Днепродзержинский государственный технический университет
ул. Днепростроевская, 2, г. Днепродзержинск, 51918, Украина

Статья поступила в редакцию 8 апреля 2011 года

Методами измерения удельного электросопротивления (УЭС), рентгенофазового и дифференциального термического анализа исследована кинетика кристаллизации метастабильной ОЦК-фазы исходного состава с размерами зерен ~ 8 нм при нагреве быстрозакаленных аморфных фольг сплава $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$. Предложен механизм формирования однофазной нанокристаллической структуры, основанный на предположении о бездиффузионном характере процессов роста кристаллов. Получено кинетическое уравнение полиморфной нанокристаллизации, согласующееся с экспериментальными зависимостями УЭС кристаллизующихся лент от времени изотермических отжигов.

Ключевые слова: аморфная фаза, механизм и кинетика, полиморфная нанокристаллизация, бездиффузионный рост

Введение

Исследования структурных превращений при нагреве аморфных сплавов, помимо научного интереса, имеют важное практическое значение для создания материалов с уникальными структурами и комплексами физико-механических свойств. В частности, благодаря подобным исследованиям был открыт новый класс магнитно-мягких материалов типа Finemet, Nanoperm, Nitperm, структура которых состоит из наномасштабных (8–15 нм) кристаллов основного компонента или твердого раствора, распределенных в остаточной аморфной матрице [1,2].

Как показано в работах [3–5], образование нанокompозитных структур обусловлено особенностями первичной кристаллизации [6]. В ходе ее вокруг растущих кристаллов, состав которых отличается от состава аморфной фазы, возникают оболочки (диффузионные зоны), обогащенные атомами легирующих элементов. Наличие диффузионных зон затрудняет поступление атомов основного компонента к межфазной границе, что приводит к замедлению, а затем и к полному прекращению процесса роста кристаллов.

В то же время, как было показано в работах [7–10], при определенных режимах термической обработки кристаллизация ряда аморфных сплавов происходит путем формирования полностью закристаллизованных однофазных структур, состоящих из наномасштабных кристаллитов, состав которых совпадает с составом аморфной фазы. Такой тип превращения называется полиморфной кристаллизацией [6], и очевидно, что в рассматриваемом случае описанный выше механизм торможения процессов роста за счет «столкновения» диффузионных зон реализоваться не может. Однако опубликованные до настоящего времени немногочисленные результаты исследований полиморфной нанокристаллизации [7–10] не позволяют установить основные параметры, контролирующие этот процесс, что затрудняет создание адекватной физической модели.

Учитывая сказанное, в настоящей работе выполнены детальные экспериментальные исследования и аналитическое описание кинетики формирования метастабильной нанокристаллической ОЦК-фазы, которая кристаллизуется без изменения химического состава сплава $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$ в условиях изотермических отжигов быстрозакаленных аморфных фольг [10], и предложен вероятный механизм процесса.

Методика экспериментов

Исследуемый сплав выплавляли из церия с суммарным содержанием примесей не более 1% и спектрально-чистого серебра в вакуумной электропечи СШВЭ-12.5/25–43 при остаточном давлении $\sim 6.7 \cdot 10^{-3}$ Па. Закалку из жидкого состояния осуществляли путем выстреливания сжатым аргоном капли расплава на внутреннюю поверхность вращающегося бронзового цилиндра. Скорость охлаждения полученных таким образом пленок, оцененная по их толщине (30–40 μm), лежала в пределах $(0.7\text{--}1.6) \cdot 10^6$ K/s [11].

Структурные превращения при нагреве аморфных фольг изучали сочетанием рентгенофазового, резистометрического и дифференциального термического анализа. Рентгенографические исследования выполняли на дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированном $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении. УЭС при нагреве быстроохлажденных фольг измеряли четырехзондовым потенциометрическим методом. Термографический анализ проводили с использованием комбинированной термопары [12], собранной из хромелевой и копелевой проволок диаметром 0.3 mm. Образцы для исследований массой 100–150 mg готовили набором пакетов ($\sim 7 \times 7$ mm) из фрагментов закаленных фольг. В качестве эталона сравнения использовали алюминиевую фольгу. Сигнал от дифференциальной термопары измеряли с помощью автокомпенсационного микровольтнаноамперметра Р 325 и регистрировали потенциометром КСП-4. Нагрев образцов для измерений УЭС и дифференциального термического анализа по заданным режимам проводили в рабочей камере универсального вакуумного поста ВУП-5М.

Энергию активации процесса кристаллизации метастабильной ОЦК-фазы определяли методами «отношения наклонов» и «секущих» [13] по изменениям УЭС в ходе изотермических выдержек при различных температурах (368–391 К), близких к температуре начала превращения в условиях непрерывного нагрева. С этой целью использовали держатель образцов в виде миниатюрной стальной рамки толщиной 1 мм. Процесс вели в ваннах с вакуумным маслом ВМ-4, температуру которых поддерживали с точностью ± 0.5 К.

Превращения при нагреве быстрозакаленных аморфных лент

На рис. 1 представлены результаты комплексного исследования структурных превращений, происходящих при нагреве быстроохлажденных фольг ($l \approx 30 \mu\text{m}$) сплава $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$ со скоростью $v_+ \approx 8 \cdot 10^{-2}$ К/с. Видно, что при заданных условиях нагрева аморфная структура сплава сохраняется до температуры $T_{\text{cr}} \approx 360$ К. В области устойчивости аморфного состояния исследуемые фольги характеризуются типичными для металлических стекол электрическими свойствами [14] – высоким начальным уровнем УЭС ($\rho_a \approx 1.85 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$) и малым по величине отрицательным температурным коэффициентом электросопротивления ($\alpha \approx -5.2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$).

При нагреве до температур $T > T_{\text{cr}}$ в сплаве последовательно развиваются 2 этапа структурных превращений, которые отражаются на зависимостях $\rho(T)$ в виде двух участков необратимого падения УЭС и сопровождаются

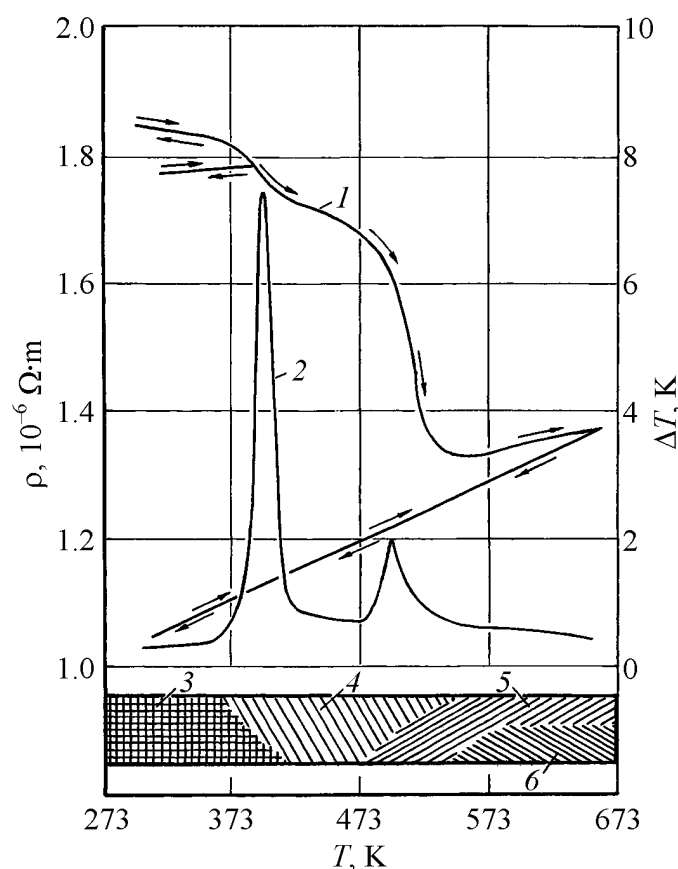


Рис. 1. Результаты резистометрического (1), дифференциального термического (2) и рентгенофазового (3–6) анализа структурных превращений, происходящих при нагреве быстрозакаленного аморфного сплава $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$: 3 – аморфная фаза, 4 – метастабильная ОЦК-фаза, 5 – γ -Ce, 6 – CeAg

экзотермическими эффектами с максимумами тепловыделения при температурах 398 и 493 К. Согласно данным рентгеноструктурных исследований на первом этапе происходит кристаллизация аморфных фольг с образованием метастабильной фазы, имеющей ОЦК-решетку с периодом 0.3953 nm. Рассчитанная по периоду решетки величина удельного атомного объема ОЦК-фазы (0.0309 nm^3) практически совпадает с оценочным значением, полученным для сплава $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$ линейной интерполяцией удельных атомных объемов Ce и равновесного интерметаллида CeAg. Это свидетельствует о том, что метастабильная ОЦК-фаза имеет исходный химический состав сплава, т.е. образуется путем полиморфной кристаллизации. По результатам резистометрического анализа на стадии полиморфной кристаллизации исчезает $\sim 15\text{--}20\%$ избыточного электросопротивления, а также происходит увеличение абсолютной величины α и изменение его знака с отрицательного на положительный.

Характерной особенностью дифракционных картин ОЦК-фазы является значительное уширение максимумов интенсивности отраженного излучения. В частности, размеры когерентно рассеивающих областей, рассчитанные по интегральной ширине максимума (110) с помощью уравнения Селякова–Шеррера [15], составляют $\sim 4.5 \text{ nm}$. Более строгие расчеты, выполненные методами аппроксимации и моментов [15] с учетом инструментальной поправки и вклада в физическое уширение дифракционных максимумов микроискажений кристаллической решетки, дают для размеров зерен ОЦК-фазы значения $L \approx 8\text{--}9 \text{ nm}$. Отсутствие диффузного гало на дифрактограмме образца, нагретого до температуры 423 К (выше первого максимума тепловыделения, рис. 1), и результаты проведенных оценок свидетельствуют, что на первой стадии кристаллизации аморфной фазы в сплаве $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$ по полиморфному механизму формируется нанокристаллическая фаза с ОЦК-структурой.

При используемом режиме нагрева однофазная нанокристаллическая структура, образующаяся вследствие полиморфной кристаллизации, сохраняет устойчивость в интервале температур 423–473 К (область 4 на рис. 1). Дальнейшее повышение температуры вызывает распад ОЦК-фазы, который осуществляется по однофазному механизму путем выделения кристаллов γ (ГЦК)-модификации церия. По мере обеднения основным компонентом состав ОЦК-фазы постепенно приближается к эквиаtomному, и после нагрева образцов выше 573 К в сплаве фиксируется равновесный фазовый состав ($\gamma\text{-Ce} + \text{CeAg}$).

Кинетика кристаллизации ОЦК-фазы

Кинетику полиморфной кристаллизации метастабильной ОЦК-фазы анализировали по методике работы [7] с помощью уравнения, описывающего изменения УЭС исходно аморфных лент сплава $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$ со временем изотермических отжигов τ :

$$dp/d\tau = -v_0 F(p) \exp(-E/RT), \quad (1)$$

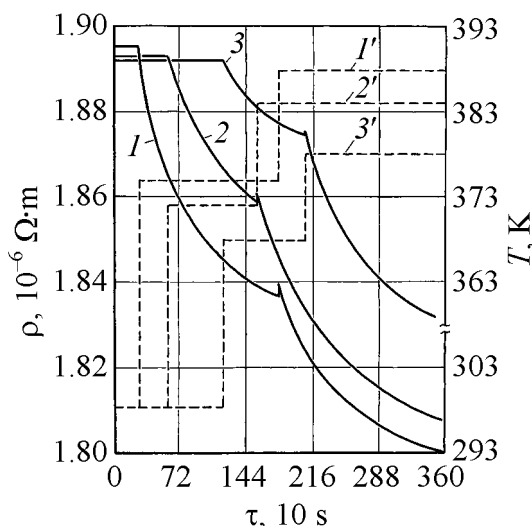


Рис. 2. Изменение наклона изотермических сегментов УЭС (I , 2 , 3) при резком изменении температуры отжига (I' , $2'$, $3'$) аморфных фольг сплава $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$

изменение УЭС в процессе кристаллизации ОЦК-фазы. Расчет энергии активации осуществляли по формуле

$$E = R \ln(\dot{\rho}_1 / \dot{\rho}_2) T_1 T_2 / (T_1 - T_2), \quad (2)$$

где $\dot{\rho}_1$, $\dot{\rho}_2$ – наклоны зависимостей $\rho(T)$ при температурах T_1 и T_2 , соответствующие моменту температурного скачка $T_1 \rightarrow T_2$.

В методе «секущих», используя структурно-идентичные образцы с близкими значениями начального электросопротивления ρ_a , строили зависимости УЭС от времени изотермических выдержек при четырех температурах, принадлежащих интервалу 374–389 К. Обработкой полученных изотерм $\rho(T)$ определяли моменты τ_i достижения трех заданных уровней УЭС ρ_i , при которых относительное снижение электросопротивления за счет кристаллизации ОЦК-фазы составляет $\Delta\rho_i/\Delta\rho = 0.25$ ($i = 1$); 0.5 ($i = 2$); 0.75 ($i = 3$), где $\Delta\rho_i = \rho_a - \rho_i$. Результаты резистометрического анализа представляли в виде графических зависимостей $\ln\tau_i$ от обратной температуры $1/T$ отжига (рис. 3). Величину E находили по углу наклона полученных графиков, поскольку путем элементарных преобразований уравнение (1) можно привести к виду

$$\ln\tau = \ln C + E/RT, \quad (3)$$

где C – постоянная для заданного значения ρ_i .

Результаты выполненных исследований свидетельствуют, что значения E , найденные методом «отношения наклонов», изменяются в пределах $(115.1\text{--}138.5) \cdot 10^3$ Дж/моль, не демонстрируя систематической зависимости от величины $\Delta\rho^*/\Delta\rho$. Это позволяет предположить, что процесс кристаллизации ОЦК-фазы характеризуется постоянным значением энергии активации.

где ν_0 – частотный фактор; $F(\rho)$ – некоторая непрерывная функция ρ ; E – энергия активации процесса; R – универсальная газовая постоянная.

Величину E определяли методами «отношения наклонов» и «секущих» [13]. Первый из них основан на изменении наклона $\dot{\rho} = d\rho/dt$ изотерм УЭС в момент τ^* скачкообразного изменения температуры отжига от T_1 до T_2 (рис. 2). Для разных образцов температуру отжига меняли при различной степени завершенности превращения, которую оценивали по величине отношения $\Delta\rho^*/\Delta\rho$, где $\Delta\rho^*$ – изменение УЭС от времени начала отжига до момента τ^* , а $\Delta\rho$ – полное

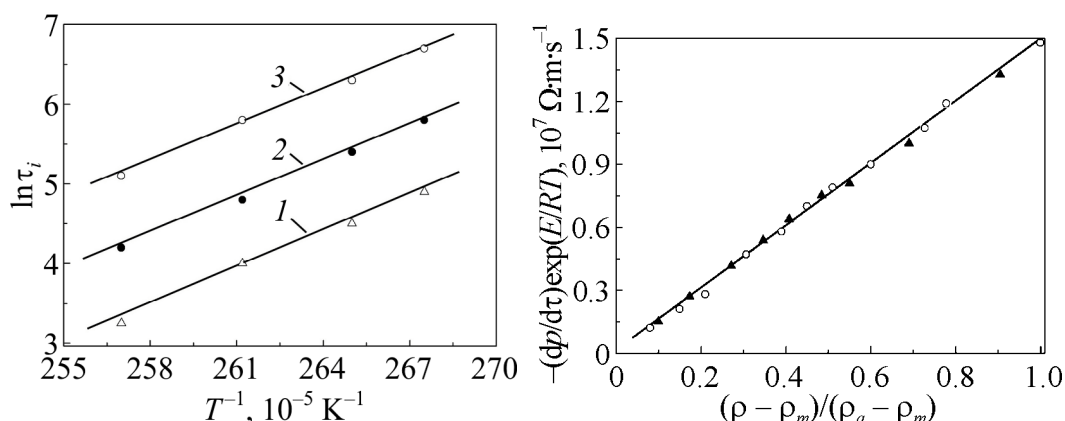


Рис. 3. Зависимости $\ln \tau_i$ от обратной температуры отжига аморфного сплава $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$, где τ_i ($i = 1, 2, 3$) – время (в s) достижения трех заданных уровней УЭС (s), $10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$: 1 – 1.76, 2 – 1.62, 3 – 1.47

Рис. 4. Зависимость функции $-(dp/d\tau)\exp(E/RT)$ от доли избыточного УЭС $(\rho - \rho_m)/(\rho_a - \rho_m)$, исчезающего в процессе отжига аморфного сплава $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$ при температурах 374 (○) и 368 К (▲)

К аналогичному заключению приводит и анализ экспериментальных оценок E , полученных с помощью метода «секущих». Как видно из рис. 3, графики $\ln \tau = f(1/T)$ носят линейный характер и для всех трех сечений имеют близкие наклоны, что является признаком независимости энергии активации от степени завершенности процесса. Соответствующие значения E характеризуются меньшим разбросом $(125.4\text{--}134.4) \cdot 10^3 \text{ J/mol}$ и попадают внутрь более широкого интервала, определенного методом «отношения наклонов». Среднее значение E , полученное по результатам двух циклов экспериментальных исследований, составляет $128.4 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$.

Найденную величину E и экспериментальные кривые $\rho(\tau)$ использовали на следующем этапе кинетического анализа для определения предэкспоненциального множителя в уравнении (1). С этой целью в различных точках изотерм УЭС, полученных при температурах 368 и 374 К, рассчитывали функцию $v_0 F(\rho) = (dp/d\tau)\exp(E/RT)$ и исследовали характер ее зависимости от ρ . Показано (рис. 4), что анализируемая функция с хорошей точностью связана линейной зависимостью с долей избыточного электросопротивления $\Delta\rho_\tau/\Delta\rho$, исчезающего при кристаллизации ОЦК-фазы:

$$-(dp/d\tau)\exp(E/RT) = b(\Delta\rho_\tau/\Delta\rho), \quad (4)$$

где b – коэффициент пропорциональности; $\Delta\rho_\tau = \rho(\tau) - \rho_m$, $\Delta\rho = \rho_a - \rho_m$ (ρ_m – УЭС исследуемого сплава после завершения кристаллизации ОЦК-фазы).

Коэффициент b находили по углу наклона прямой на рис. 4. Согласно полученным данным его численное значение составляет $1.45 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{m/s}$.

В результате определения параметров E и b кинетическое уравнение (1) может быть преобразовано к виду, позволяющему рассчитывать зависимо-

сти УЭС от времени изотермических выдержек. Действительно, интегрируя (4), получаем

$$\rho(\tau) = \rho_m + \Delta\rho \exp(-\alpha\tau), \quad (5)$$

где

$$\alpha = (b / \Delta\rho) \exp(-E / RT). \quad (6)$$

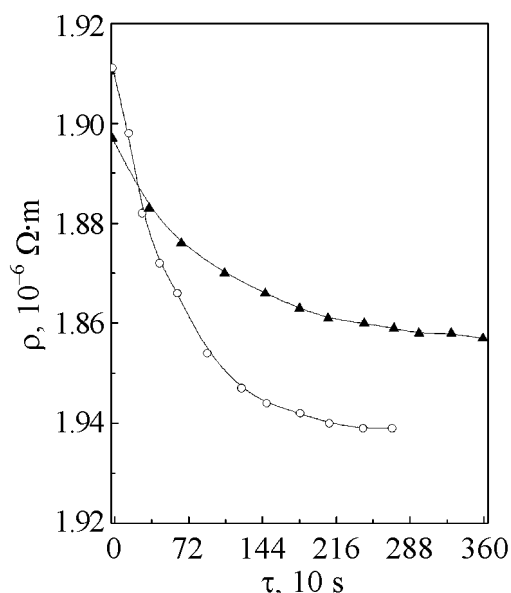


Рис. 5. Зависимости УЭС аморфного сплава $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$ от времени отжига при температурах 374 (○) и 368 К (▲). Сплошные линии – расчет по формулам (5), (6); точки – экспериментальные данные

ρ_m и ρ_a , умноженной на объемные доли кристаллической (x) и аморфной ($1 - x$) структурных составляющих:

$$\rho(\tau) = x(\tau)\rho_m + [1 - x(\tau)]\rho_a. \quad (7)$$

С учетом соотношения (7) эмпирическая зависимость (5) трансформируется в кинетическое уравнение общепринятой формы:

$$x(\tau) = 1 - \exp(-\alpha\tau). \quad (8)$$

Обсуждение результатов кинетического анализа

В исследованиях кинетики кристаллизации металлических стекол в качестве основных физических моделей процесса рассматриваются:

1) гомогенное зарождение и дальнейший рост кристаллов в аморфной матрице;

На рис. 5 сплошными линиями изображены зависимости $\rho(\tau)$ для сплава $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$, которые были рассчитаны по формулам (5), (6) с использованием значений ρ_a , ρ_m , E , b , полученных обработкой экспериментальных изотерм УЭС. Здесь же точками показаны результаты измерений УЭС на промежуточных стадиях процесса кристаллизации метастабильной ОЦК-фазы. Наблюдаемое хорошее согласие расчетов с экспериментальными данными свидетельствует о корректности выполненного кинетического анализа.

Для преобразования уравнения (5) к традиционному виду, отражающему временную зависимость доли превращенного объема, исходили из допущения [7,14], что УЭС частично закристаллизованных образцов определяется аддитивной суммой величин

2) рост кристаллов из статистически распределенных в объеме аморфного материала центров кристаллизации (закалочных зародышей), которые образуются при быстром охлаждении расплава.

Для изотермических условий обе упомянутые модели могут быть описаны в рамках классической теории массовой кристаллизации Колмогорова–Джонсона–Мэла–Аврами [16] кинетическими уравнениями вида

$$x(\tau) = 1 - \exp(-K\tau^n), \quad (9)$$

где K – кинетическая константа, зависящая от скоростей зарождения I и роста u ; n – так называемый показатель Аврами, который характеризует механизмы зарождения и размерность роста кристаллов.

Для кристаллов сферической формы параметры уравнения (9) определяются выражениями $K = (\pi/3)Iu^3$, $n = 4$ – для модели 1 и $K = (4\pi/3)N_e u^3$, $n = 3$ – для модели 2, где N_e – общее количество закалочных зародышей в единице объема.

Как следует из сопоставления выражений (8) и (9), кристаллизация метастабильной ОЦК-фазы в условиях изотермических отжигов аморфного сплава $\text{Se}_{79}\text{Ag}_{21}$ не соответствует ни одному из механизмов, включающих трехмерный рост кристаллов. Приведенные в монографии [16] результаты теоретических исследований механизмов превращений, кинетика которых описывается уравнением (9), свидетельствуют, что значение показателя Аврами, равное 1, характерно лишь для ряда специфических случаев (рост после исчерпания мест зарождения на границах зерен, утолщение иглообразных кристаллов), которые не могут быть реализованы в процессе кристаллизации аморфной фазы. С другой стороны, значение $n = 1$ может характеризовать кинетику превращения, происходящего при доминирующем вкладе в долю кристаллизующегося объема процесса зарождения кристаллов, которые практически мгновенно разрастаются до наноразмеров, фиксируемых структурными исследованиями.

Можно предположить, что этот процесс осуществляется путем коллективизированного упорядочения атомов, составляющих ближайшее окружение зародышевых центров. При этом максимальные перемещения атомов, вследствие которых атомная упаковка трансформируется от характерной для аморфной структуры до координации кристаллической решетки ОЦК-фазы, должны быть меньше кратчайших путей диффузии в аморфных материалах. Вследствие уменьшения объема при переходе из аморфного состояния в кристаллическое вблизи межфазной границы накапливается избыточный свободный объем и создается слой со сниженной атомной плотностью. При достижении этим слоем некоторой критической толщины вероятность кооперативных атомных перестроек аморфной структуры в кристаллическую резко падает и процесс останавливается. Отметим, что возможность кооперативного механизма кристаллизации металлических стекол обсуждалась в работе [17], однако

экспериментальных доказательств реализации такого процесса приведено не было.

В рамках рассмотренных допущений рост кристаллов не оказывает влияния на кинетику превращения, поскольку приращение доли закристаллизованного объема dx за промежуток времени dt будет таким же, как при возникновении в аморфной матрице с некоторой частотой I полностью сформировавшихся кристаллов ОЦК-фазы с линейными размерами L :

$$dx(\tau) = cL^3 I [1 - x(\tau)] d\tau, \quad (10)$$

где c – геометрический фактор (для сферических кристаллов $c = \pi/6$).

Интегрируя (10), получаем

$$x(\tau) = 1 - \exp[-cL^3 I \tau]. \quad (11)$$

Сравнение уравнений (8) и (11) свидетельствует о корреляции результатов экспериментальных исследований с кинетическим уравнением, выведенным с учетом изложенных выше соображений относительно механизма кристаллизации ОЦК-фазы в условиях малой диффузионной подвижности атомов. При этом параметр α , определяемый из выражения (6), связан со скоростью образования зародышей и конечными размерами зерен ОЦК-фазы соотношением

$$\alpha = cL^3 I. \quad (12)$$

Соотношение (12) позволяет по найденным опытным путем значениям α и L оценивать частоту зародышеобразования ОЦК-фазы при различных температурах изотермических отжигов. Например, обработкой результатов резистометрического и рентгеноструктурного анализа, выполненных для $T = 374$ К, получены параметры $\alpha = 17.4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ и $L = 8.2 \text{ nm}$, которые дают величину $I = 6 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

Для проверки корректности полученного значения I по уравнению (11) рассчитывали промежутки времени τ_i^{cal} , необходимые для перехода в кристаллическое состояние наперед заданных долей объема x_i . Рассчитанные значения сравнивали с соответствующими экспериментальными данными τ_i^{exp} , которые определяли по зависимости отношения $(\rho_a - \rho(\tau))/(\rho_a - \rho_m)$ от времени изотермического отжига, являющейся согласно (7) экспериментальным отображением функции $x(\tau)$. Как видно из таблицы, максимальные относительные отклонения расчетных оценок τ_i^{cal} от опытных данных τ_i^{exp} не превышают 0.07, что свидетельствует об их удовлетворительном согласии, а следовательно, и об адекватности предложенной физической модели процесса нанокристаллизации аморфного сплава $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$.

Таблица

Время достижения заданной объемной доли превращения в условиях изотермического (374 K) отжига аморфного сплава $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$

x_i	$\tau_i^{\text{cal}}, \text{ s}$	$\tau_i^{\text{exp}}, \text{ s}$	$(\tau_i^{\text{cal}} - \tau_i^{\text{exp}}) / \tau_i^{\text{exp}}$
0.1	60	56	0.07
0.3	204	192	0.06
0.5	402	380	0.06
0.7	696	696	0.00
0.9	1332	1368	-0.03
0.99	2658	2694	-0.01

Выводы

1. Сочетанием методов резистометрического, термического и рентгеноструктурного анализа показано, что при нагреве быстрозакаленного аморфного сплава $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$ последовательно происходят процессы полиморфной кристаллизации метастабильной ОЦК-фазы с размерами зерен $\sim 8 \text{ nm}$ и ее дальнейшего однофазного распада на равновесную смесь $\gamma\text{-Ce}$ и соединения CeAg .

2. Предложен механизм формирования нанокристаллической ОЦК-фазы, согласно которому зарождающиеся в аморфной матрице кристаллы очень быстро достигают своих конечных размеров за счет кооперативных бездиффузионных смещений атомов на малые расстояния, после чего процессы роста прекращаются.

3. В рамках предложенной модели полиморфной нанокристаллизации получено кинетическое уравнение (11), которое согласуется с изменениями УЭС быстрозакаленных фольг, кристаллизующихся в изотермических условиях.

1. M.A. Willard, D.E. Laughlin, M.E. McHenry, J. Appl. Phys. **87**, 7091 (2000).
2. J.M. Barandiaran, I. Telleria, J.S. Garitaonandia, H.A. Davies, J. Non-Cryst. Solids **329**, 57 (2003).
3. M.T. Clavaguera-Mora, N. Clavaguera, D. Crespo, T. Pradell, Prog. Mater. Sci. **47**, 559 (2002).
4. J.N. Perepezko, R.J. Hebert, W.S. Tong, Intermetallics **10**, 1079 (2002).
5. V.I. Tkatch, S.G. Rassolov, T.N. Moiseeva, V.V. Popov, J. Non-Cryst. Solids **351**, 1658 (2005).
6. У. Кёстер, У. Герольд, Металлические стекла, Мир, Москва (1983).
7. S. Mader, A.S. Nowick, Acta Metall. **15**, 215 (1967).
8. Y. Waseda, H. Okazaki, T. Masumoto, J. Mater. Sci. **12**, 1927 (1977).
9. C.G. Woychik, D.H. Lowndes, T.B. Massalski, Mater. Sci. Eng. **60**, 241 (1983).
10. А.А. Якунин, А.Б. Лысенко, Изв. АН СССР. Металлы № 1, 144 (1982).
11. А.Б. Лысенко, Г.В. Борисова, О.Л. Кравец, ФТВД **14**, № 1, 44 (2004).
12. Л.Г. Берг, Введение в термографию, Наука, Москва (1969).

13. А. Дамаск, Дж. Динс, Точечные дефекты в металлах, Мир, Москва (1966).
14. И.В. Золотухин, Физические свойства аморфных металлических материалов, Металлургия, Москва (1986).
15. С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев, Рентгенографический и электронно-оптический анализ, МИСИС, Москва (2002).
16. Дж. Кристиан, Теория превращений в металлах и сплавах, ч. 1, Мир, Москва (1978).
17. М. Ласоцкая, Г. Матья, Сверхбыстрая закалка жидких сплавов, Металлургия, Москва (1986).

О.Б. Лисенко, Т.В. Калинина, Г.В. Борисова, О.Л. Косинська, І.В. Загорулько

КИНЕТИКА ПОЛІМОРФНОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ АМОРФНОГО СПЛАВУ $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$

Методами вимірювання питомого електроопору, рентгенофазового та диференційного термічного аналізів досліджено кінетику кристалізації метастабільної ОЦК-фази вихідного складу з розмірами зерен ~ 8 нм під час нагрівання швидкозагартованих аморфних фольг сплаву $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$. Запропоновано механізм формування однофазної нанокристалічної структури, який ґрунтується на припущенні про бездифузійний характер процесу росту кристалів. Отримано кінетичне рівняння поліморфної нанокристалізації, яке узгоджується з експериментальними залежностями питомого електроопору стрічок, що кристалізуються, від часу ізотермічних відпалів.

Ключові слова: аморфна фаза, механізм і кінетика, поліморфна нанокристалізація, бездифузійний ріст

A.B. Lysenko, T.V. Kalinina, G.V. Borisova, O.L. Kosinskaya, I.V. Zagorulko

POLYMORPHIC CRYSTALLIZATION KINETICS OF THE $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$ AMORPHOUS ALLOY

The crystallization kinetics of a metastable bcc-phase of initial composition with the grains sizes of ~ 8 nm at heating of rapidly quenched amorphous foils of $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$ alloy is studied by methods of resistivity measurements, X-ray diffraction and differential thermal analyses. The mechanism of single-phase nanocrystalline structure formation based on the assumption about diffusionless character of crystals growth processes is suggested. The kinetic equation of polymorphic nanocrystallization consistent with the experimental dependences of the crystallizing ribbon resistivity on the isothermal annealing time is obtained.

Keywords: amorphous phase, mechanism and kinetics, polymorphic nanocrystallization, diffusionless growth

Fig. 1. Results of the resistometric (1), differential thermal (2) and X-ray diffraction (3–6) analysis of the structural transformations occurring at heating of the rapidly quenched

Ce₇₉Ag₂₁ amorphous alloy: 3 – an amorphous phase, 4 – a metastable bcc-phase, 5 – γ -Ce, 6 – CeAg

Fig. 2. Change of resistivity of isothermal segments (1, 2, 3) at abrupt change of annealing temperature (1', 2', 3') of the amorphous ribbons of the Ce₇₉Ag₂₁ alloy

Fig. 3. Relations between $\ln\tau_i$ and the inverse annealing temperature of the Ce₇₉Ag₂₁ amorphous alloy, where τ_i ($i = 1, 2, 3$) is the time of achieving three defined levels of resistivity, $\cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$: 1 – 1.76, 2 – 1.62, 3 – 1.47

Fig. 4. Relations between $-(d\rho/d\tau)\exp(E/RT)$ function and the fraction of the excessive resistivity $(\rho - \rho_m)/(\rho_a - \rho_m)$, which disappears at annealing of the amorphous Ce₇₉Ag₂₁ alloy at temperatures of 374 (○) and 368 K (▲)

Fig. 5. Resistivity changes of the amorphous Ce₇₉Ag₂₁ alloy vs annealing time at the temperatures of 374 (○) and 368 K (▲). Solid lines are calculated using (5), (6); points represent the experimental data

PACS: 68.47.-b, 61.66.-f, 82.65.+r

Т.В. Краснякова^{1,2}, Р.С. Митченко³, И.В. Жихарев^{2,4}, С.А Митченко^{1,4}

ГЕНЕРИРОВАНИЕ МЕХАНООБРАБОТКОЙ СТРУКТУРНЫХ
ДЕФЕКТОВ РЕШЕТКИ K_2PdCl_4 – АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ
ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ
АЦЕТИЛЕНА

¹Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 70, г. Донецк, 83114, Украина

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

³Донецкий национальный университет экономики и торговли
ул. Щорса, 31, г. Донецк, 83050, Украина

⁴Филиал Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина НАН Украины
при Луганском национальном университете им. Тараса Шевченко
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина

Статья поступила в редакцию 22 июня 2011 года

Рассмотрено влияние дисперсионной среды на свойства поверхности механообработанной соли K_2PdCl_4 . Обнаружено, что диспергирование в атмосфере ацетилена по сравнению с измельчением на воздухе приводит к росту удельной поверхности соли в 2–3 раза и примерно трехкратному увеличению поверхностной концентрации точечных дефектов кристаллической структуры в виде комплексов палладия $[PdCl_3]^-$ с дефицитом хлорид-лигандов в координационной сфере – активных центров гетерогенного катализатора гидрохлорирования ацетилена. Показано, что результатом каталитической реакции является замещение атомов хлора из матрицы катализатора на галоген газообразного хлористого водорода, вследствие чего комплексы $[PdCl_3]^-$ мигрируют по поверхности механоактивированной соли K_2PdCl_4 .

Ключевые слова: механоактивация, дефекты структуры, гетерогенный катализатор, активные центры

Механическое разрушение твердого вещества складывается из нагружения (давления) и сдвиговой деформации, что приводит к созданию в деформируемой области поля напряжений [1]. Релаксация этого поля может протекать по разным каналам, таким как: диспергирование, сопровождающееся образованием новой поверхности; увеличение концентрации различного ро-

да структурных дефектов и изменение их топографии; полиморфные превращения; аморфизация приповерхностных слоев; эмиссия электронов; триболюминесценция; химические превращения. Появление химической активности твердых веществ, в том числе и каталитической, обычно связывают со значительным увеличением их поверхности и возникновением на ней реакционноспособных состояний, обладающих избыточной энергией, – точечных дефектов кристаллической решетки [2], вакансий [3,4], свободных радикалов [5,6], различных протяженных нарушений структуры [7–9], новых поверхностей и т.п., которые обеспечивают протекание химических реакций. В зависимости от среды диспергирования может происходить разное структурное модифицирование, определяющее каталитические свойства твердого тела. Ранее нами было установлено [10], что предварительно механоактивированная в атмосфере ацетилена металлокомплексная соль палладия K_2PdCl_4 проявляет каталитическую активность в отсутствие механообработки (пост-эффект) в реакции гидрохлорирования ацетилена. Та же соль, но механоактивированная на воздухе, проявляет на порядок меньшую активность. Активными центрами гетерогенного катализатора являются точечные дефекты кристаллической структуры в виде комплексов палладия с координационной вакансией, образующиеся за счет гетеролиза связи $Pd-Cl$ в результате предварительной механообработки соли [11]:

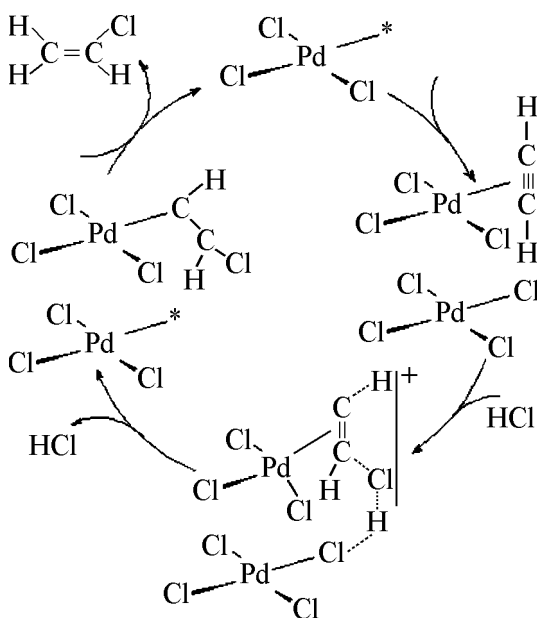


Рис. 1. Схема стадийного механизма гидрохлорирования ацетилена газообразным HCl на поверхности механообработанной соли K_2PdCl_4

Стадийный механизм гидрохлорирования ацетилена газообразным HCl на поверхности механообработанной соли K_2PdCl_4 представлен [12] в виде схемы (рис. 1). В реакции принимают участие два соседних поверхностных комплекса палладия (II), один из которых – комплекс с координационной вакансией $[PdCl_3]^+$. π -координация ацетилена к комплексам $Pd(II)$ с координационной вакансией и последующее хлорпалладирование π -координированного ацетилена под действием молекулы HCl при участии соседнего комплекса палладия приводит к σ -винильному производному $Pd(II)$ и регенерирует комплекс с вакансией в координационной сфере. Протодеметаллирование

σ -винильного производного палладия дает конечный продукт. Согласно предложенному механизму точечный дефект решетки – комплекс $[\text{PdCl}_3]^-$ в ходе реакции мигрирует по поверхности твердого тела, а поверхностные хлорид-лиганды в матрице гетерогенного катализатора K_2PdCl_4 замещаются на атомы хлора Cl^* газообразного гидрохлорида.

Подтверждению такого эстафетного механизма и выяснению причин различия каталитических свойств соли в зависимости от среды диспергирования посвящена настоящая работа.

Методика эксперимента

Для исследований использовали поликристаллические порошки соли K_2PdCl_4 – исходный и механоактивированные в воздушной среде и ацетилене. Соль K_2PdCl_4 получали по стандартной методике [13]. Навеску массой 0.25 g активировали в атмосфере воздуха или ацетилена в стеклянном виброреакторе объемом 13.7 ml, содержащем стеклянные мелющие шары, с использованием микровибромельницы MMVE-0.005 с рабочей частотой 50 Hz и амплитудой 5.5 mm, что отвечает удельной энергонапряженности $I \sim 15 \text{ W/kg}$.

Рентгеновские исследования порошков соли K_2PdCl_4 осуществляли при помощи автоматизированного рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 в $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении с использованием никелевого фильтра в геометрии съемки по Брэггу–Брентано.

Морфологию поверхности катализаторов¹ изучали методом растровой электронной микроскопии при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-6490LV (JEOL, Япония). Порошок соли наносили на токопроводящий скотч, после чего напыляли углеродную пленку. Микродисперсионный химический анализ проводили с использованием энергодисперсионного спектрометра INCA Penta Fetx3 (OXFORD Instrument, Англия). Съемку осуществляли в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 10 kV и увеличении $\times 30000$.

Электронную структуру порошков² исследовали методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на электронном спектрометре ЕС-2402 с энергоанализатором PNOIBOS-100_SPECS, оснащенный ионной пушкой IQE-11/35 и пушкой медленных электронов FG-15/40, предназначенной для компенсации поверхностного заряда диэлектрических образцов. Эмиссия электронов возбуждалась рентгеновским излучением K_α -линии магния ($E = 1253.6 \text{ eV}$, $P = 300 \text{ W}$, $p = 2 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}$).

Хроматографический анализ осуществляли с использованием хроматографа ЛХМ-8-МД с пламенно-ионизационным детектором, оснащенного системой сбора и обработки хроматографических данных МультиХром (фирма «Амперсенд»), способной производить интегрирование сигнала.

¹ Исследования СЭМ выполнены В.В. Бурховецким, ДонФТИ НАН Украины.

² Исследования РФЭС выполнены к.ф.-м.н. А.Н. Кордубаном, ИМФ НАН Украины.

Разделение компонентов анализируемой газовой смеси производили на набивной колонке, заполненной адсорбентом Силахром С 120.

Результаты

Рентгенофазовый анализ (РФА). Дифрактограммы образцов соли – исходной и активированной в атмосфере воздуха и ацетилена – содержат все рентгеновские максимумы, отвечающие однофазной соли K_2PdCl_4 . Для исходного образца отмечается перераспределение интегральных интенсивностей ряда рентгеновских рефлексов, что свидетельствует об отклонении от нормального распределения структурных плоскостей в веществе и может быть следствием влияния химических процессов на матричную структуру соли в ходе ее получения.

Дисперсионная среда заметным образом не меняет текстуру образцов. Результатом механоактивации в атмосфере ацетилена является уширение рентгеновских рефлексов вследствие уменьшения областей когерентного рассеяния и частичной аморфизации приповерхностного слоя. Согласно оценке на основании уравнения Шеррера размеры кристаллитов соли, обработанной на воздухе, примерно в 1.6 раза больше по сравнению с активированной в ацетилена, что отвечает увеличению межзеренной поверхности последней в 2–3 раза.

Для соли, активированной в ацетилена и выдержанной длительное время в атмосфере НВг, появляется некоторая асимметрия рентгеновских дифракционных линий – дифракционные максимумы имеют размытие в сторону малых углов.

На дифрактограмме порошка соли K_2PdCl_4 , обработанной в атмосфере ацетилена, после протекания реакции гидробромирования ацетилена наблюдается расщепление всех рентгеновских рефлексов (рис. 2). Дублеты содержат линию исходной тетрагональной структуры K_2PdCl_4 и линию, смещенную в сторону уменьшения угла, что соответствует увеличению параметра решетки. Среднее значение смещения дифракционных максимумов отвечает изменению параметров a и c на 0.07 и 0.1 Å соответственно.

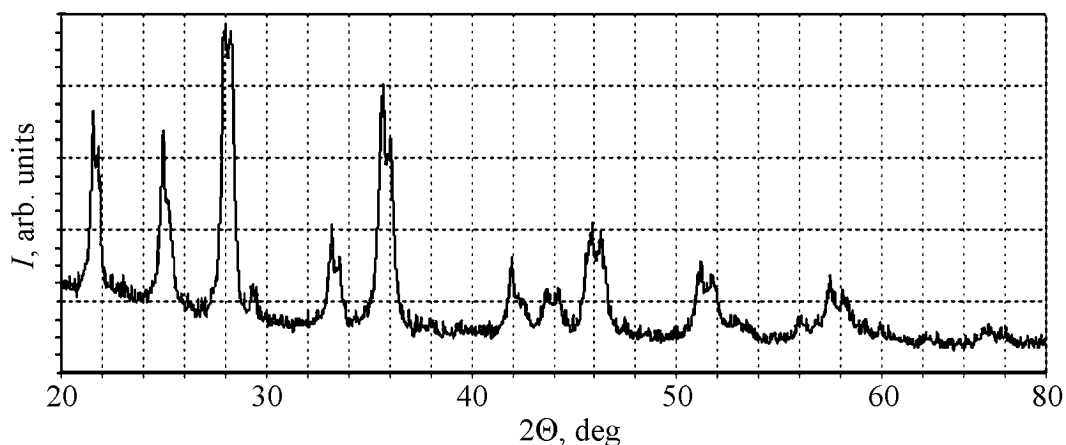


Рис. 2. Дифрактограмма соли K_2PdCl_4 , предварительно механоактивированной в атмосфере ацетилена, после проведения реакции гидробромирования ацетилена

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). По данным СЭМ средние размеры микрочастиц порошков, обработанных на воздухе и в ацетилене, отличаются в 1.4 раза. Такое различие соответствует увеличению удельной поверхности соли, активированной в атмосфере ацетилена, примерно вдвое. Совпадение результатов РФА и СЭМ для обоих образцов, очевидно, означает, что размеры кристаллитов и микрочастиц порошка меняются симбатно.

Микроэлементный анализ образцов соли, диспергированных в атмосфере воздуха и ацетилена, свидетельствует о наличии в составе механоактивированных катализаторов элементов, отвечающих K_2PdCl_4 . Атомное соотношение элементов хлора и палладия Cl/Pd в приповерхностных слоях катализатора меньше для соли, обработанной в атмосфере ацетилена, по сравнению с активированной на воздухе (таблица).

Таблица

Атомное соотношение элементов Cl и Pd в приповерхностных слоях и отношения интегральных интенсивностей $I(Pd3d)/I(Cl2p)$ фотоэлектронных пиков Pd3d- и Cl2p-уровней для соли K_2PdCl_4 , механоактивированной в атмосфере воздуха и ацетилена

Атмосфера	Cl/Pd	$I(Pd3d)/I(Cl2p)$
Воздух	3.9 ± 0.1	2.6 ± 0.1
Ацетилен	3.7 ± 0.1	3.0 ± 0.2

Для предварительно обработанной в атмосфере ацетилена соли K_2PdCl_4 после проведения реакции гидробромирования ацетилена микроэлементный анализ демонстрирует присутствие атомов брома в приповерхностных слоях катализатора: атомное соотношение элементов галоген–палладий составляет 3.4 и 0.5 для хлора и брома соответственно.

Рентгенофотоэлектронная спектроскопия. Рентгенофотоэлектронные спектры образцов соли K_2PdCl_4 , активированных в атмосфере воздуха и ацетилена, содержат хорошо разрешенные спиновые дублеты Pd3d_{5/2}- и Pd3d_{3/2}-уровней атомов палладия. Положения максимумов пиков для двух образцов практически совпадают. Энергия связывания 3d_{5/2}-уровня палладия (338.3 eV) в обоих образцах отвечает степени окисления палладия +2. Из отношения интегральных интенсивностей фотоэлектронных пиков Cl2p- и Pd3d-уровней (таблица) следует, что атомное соотношение элементов Cl и Pd в приповерхностных слоях катализатора меньше для образца, полученного механоактивацией в атмосфере ацетилена, по сравнению с обработанным на воздухе.

Газожидкостная хроматография. Диспергирование порошка K_2PdCl_4 в атмосфере ацетилена сопровождается выделением винилхлорида (рис. 3). Источником атомов хлора в продукте могут быть только комплексы $[PdCl_4]^{2-}$ из матрицы гетерогенного катализатора: стехиометрическим следствием

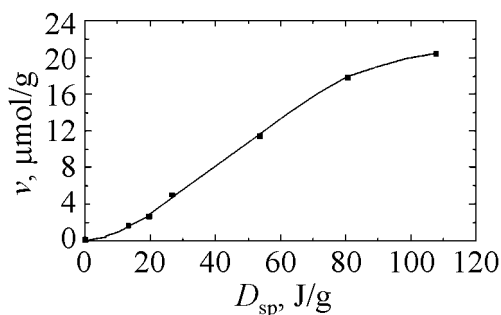


Рис. 3. Зависимость количества v винилхлорида, выделившегося в процессе обработки порошка K_2PdCl_4 в атмосфере ацетилена, от поглощенной им удельной дозы механической энергии D_{sp}

такой трибохимической реакции является образование продукта и комплекса палладия с дефицитом хлорид-лиганда.

Обсуждение

Различие в активности катализаторов, диспергированных на воздухе и в ацетилене, можно объяснить значительной разницей в их удельной поверхности или существенным отличием концентрации активных центров в приповерхностных слоях. Изменение в 2–3 раза удельной поверхности при переходе от образца, обработанного на воздухе, к образцу, активированному в ацетилене, не может обеспечить различие на порядок в активности указанных катализаторов. Следовательно, изменение каталитической активности предварительно механообработанной соли K_2PdCl_4 обусловлено в том числе и ростом поверхностной концентрации активных центров – координационно-ненасыщенных комплексов палладия(II).

Действительно, в соответствии с приведенными выше данными РФЭС и микроэлементного анализа соотношение элементов Cl/Pd увеличивается при переходе от активированного в ацетилене образца к обработанному на воздухе в 1.1 ± 0.1 и 1.2 ± 0.1 раза по данным СЭМ и РФЭС соответственно. Согласно результатам микроэлементного анализа доля приповерхностных комплексов палладия с дефицитом хлорид-лигандов

$$\varepsilon = \frac{N(\text{PdCl}_3^-)}{N(\text{PdCl}_4^{2-}) + N(\text{PdCl}_3^-)}$$

составляет 0.1 и 0.3 соответственно для солей,

обработанных на воздухе и в ацетилене. Различие в поверхностной концентрации таких комплексов возникает за счет смещения равновесия (1) вправо благодаря связыванию образующихся хлорид-ионов в винилхлорид в ходе предварительной механоактивации катализатора в атмосфере ацетилена.

Для подтверждения эстафетного мигрирования структурного дефекта в виде координационно-ненасыщенного комплекса палладия(II) по поверхности соли была проведена реакция гидрогалогенирования ацетилена в атмосфере HBr . В этом случае в качестве продукта реакции наряду с выделением винилбромидом фиксировалось образование винилхлорида, источником атома галогена, в котором могут быть только атомы хлора из матрицы K_2PdCl_4 . Следствием реакции гидробромирования должно быть вхождение атомов брома в координационную

сферу палладия. Действительно, по данным микроэлементного анализа, на поверхности соли K_2PdCl_4 после протекания реакции выявлено наличие двух галогенов – хлора и брома. Кроме того, обнаруженное в дифракционной картине расщепление рентгеновских рефлексов можно связать с появлением второй фазы тетрагональной структуры: нестехиометрической состава $K_2PdCl_{4-x}Br_x$ или (в предельном случае) отвечающей соли K_2PdBr_4 . Значительное отличие оцененных нами параметров решетки от соответствующих структуре K_2PdBr_4 позволяет заключить, что в результате реакции в приповерхностных слоях катализатора произошло лишь частичное замещение хлорид-лигандов в координационной сфере палладия на атомы брома.

Перечисленные выше изменения в координационной сфере палладия могут быть следствием простого обмена хлорид-лиганда из матрицы гетерогенного катализатора на галоген газообразного бромоводорода и при отсутствии реакции гидробромирования ацетилена. Однако дифрактограмма образца, выдержанного в атмосфере HBr при отсутствии ацетилена, содержит лишь асимметричные линии, а не рефлексы, отнесенные нами к фазе нестехиометрического состава $K_2PdCl_{4-x}Br_x$. Следовательно, в отсутствие реакции гидробромирования ацетилена атомы брома также способны входить в координационную сферу палладия, но такой процесс протекает значительно медленнее, чем в ходе реакции.

Заключение

Механоактивация соли K_2PdCl_4 в атмосфере ацетилена по сравнению с обработкой на воздухе приводит к:

- росту удельной поверхности порошка в 2–3 раза;
- примерно трехкратному возрастанию поверхностной концентрации точечных дефектов кристаллической структуры – комплексов палладия с дефицитом хлорид-лигандов в координационной сфере.

Симбатное увеличение удельной поверхности соли и поверхностной концентрации активных центров при переходе от образца, активированного в ацетилене, к диспергированному на воздухе согласуется с примерно десятикратным изменением каталитической активности гетерогенного катализатора.

Реакция гидробромирования ацетилена на поверхности предварительно механоактивированной в атмосфере ацетилена соли K_2PdCl_4 приводит к замещению хлорид-лиганда из комплекса $[PdCl_4]^{2-}$ на атом брома галогеноводорода, находящегося в газовой фазе. Это подтверждает мигрирование комплекса с координационной вакансией $[PdCl_3]^-$ по поверхности соли в результате реакции гидрогалогенирования ацетилена.

Работа выполнена при поддержке Национальной академии наук Украины, грант № 0101U008137 и Министерства образования и науки Украины, грант № 0103I003614.

1. В.В. Болдырев, Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ, Наука, Новосибирск (1983).
2. А.Ф. Еремин, Е.Л. Гольдберг, Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук **В6**, 17, 3 (1985).
3. S.A. Mitchenko, E.V. Khomutov, V.V. Kovalenko, A.F. Popov, I.P. Beletskaya, Inorganica Chimica Acta **320**, № 1–2, 31 (2001).
4. S.A. Mitchenko, T.V. Krasnyakova, R.S. Mitchenko, A.N. Korduban, J. Mol. Catal. A: Chemical **275**, 101 (2007).
5. А.В. Быстриков, А.Н. Стрелецкий, П.Ю. Бутягин, Кинетика и катализ **21**, 1013 (1980).
6. А.А. Бобышев, В.А. Радциг, Кинетика и катализ **22**, 1540 (1981).
7. Е.Г. Аввакумов, В.В. Молчанов, Р.А. Буянов, В.В. Болдырев, Докл. АН СССР **306**, 367 (1989).
8. Р.А. Буянов, Б.П. Золотовский, В.В. Молчанов, Сиб. хим. журнал **В2**, 5 (1992).
9. V.A. Sadykov, L.A. Isupova, S.V. Tsybulya, S.V. Cherepanova, G.S. Litvak, E.B. Burgina, G.N. Kustov, V.N. Kolomiichuk, V.P. Ivanov, E.A. Paukshtis, A.V. Golovin, E.G. Avvakumov, J. Solid State Chem. **123**, 191 (1996).
10. С.А. Митченко, Т.В. Краснякова, И.В. Жихарев, Теорет. и эксперим. химия **44**, 306 (2008).
11. С.А. Митченко, Т.В. Краснякова, И.В. Жихарев, Теорет. и эксперим. химия **46**, 32 (2010).
12. С.А. Митченко, Т.В. Краснякова, И.В. Жихарев, Кинетика и катализ **50**, 764 (2009).
13. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Справочник, Наука, Москва (1964).

Т.В. Краснякова, Р.С. Митченко, И.В. Жихарев, С.А. Митченко

ГЕНЕРИРУВАННЯ МЕХАНООБРОБКОЮ СТРУКТУРНИХ ДЕФЕКТІВ ҐРАТКИ K_2PdCl_4 – АКТИВНИХ ЦЕНТРІВ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛІЗАТОРА ГІДРОХЛОРУВАННЯ АЦЕТИЛЕНУ

Розглянуто вплив дисперсійного середовища на властивості поверхні механообробленої солі K_2PdCl_4 . Встановлено, що диспергування в атмосфері ацетилену порівняно з подрібненням на повітрі призводить до зростання питомої поверхні солі в 2–3 рази та приблизно триразового збільшення поверхневої концентрації точкових дефектів кристалічної структури у вигляді комплексів паладію $[PdCl_3]^-$ з дефіцитом хлорид-лігандів в координаційній сфері – активних центрів гетерогенного каталізатора гідрохлорування ацетилену. Показано, що результатом каталітичної реакції є заміщення атомів хлору в матриці каталізатора на галоген газуватого гідрохлориду, внаслідок чого комплекси $[PdCl_3]^-$ мігрують поверхнею механоактивованої солі K_2PdCl_4 .

Ключові слова: механоактивація, дефекти структури, гетерогенний каталізатор, активні центри

T.V. Krasnyakova, R.S. Mitchenko, I.V. Zhikharev, S.A. Mitchenko

MECHANICAL TREATMENT GENERATION OF THE K_2PdCl_4 LATTICE STRUCTURAL DEFECTS SERVING AS ACTIVE SITES OF HETEROGENEOUS CATALYST FOR ACETYLENE HYDROCHLORINATION

The influence of the dispersion medium on the properties of the surface of mechanically pre-ground K_2PdCl_4 solid salt was considered. It was found out that the salt grinding under acetylene atmosphere in comparison with the treatment in the air results in 2–3-fold increase in specific surface of the solid and approximately three-fold increase in the surface concentration of palladium complexes $[PdCl_3]^-$ with deficiency of chloroligands in the coordination sphere as point defects of crystalline structure which serve as active sites of catalyst for acetylene heterogeneous hydrochlorination. It was shown that the catalytic reaction propagation induces substitution of chlorine atoms from the catalyst matrix with halogen atoms of gaseous hydrochloride followed by the $[PdCl_3]^-$ complex migration along the surface of the mechanically pre-ground K_2PdCl_4 salt.

Keywords: mechanical activation, structural defects, heterogeneous catalyst, active sites

Fig. 1. Scheme of stage mechanism of acetylene hydrochlorination with gaseous HCl on the surface of the mechanically pre-ground K_2PdCl_4

Fig. 2. Diffraction pattern for the polycrystal K_2PdCl_4 salt mechanically pre-treated in acetylene after acetylene hydrobromination reaction

Fig. 3. The relation between the quantity ν of vinyl chloride released in the course of the K_2PdCl_4 powder pre-grinding under acetylene and the specific dose of mechanical energy D_{sp} absorbed by the K_2PdCl_4 powder

PACS: 68.35.Md, 66.30.Jt

И.М. Давыдова, Т.Н. Мельник, В.М. Юрченко

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ НЕСИММЕТРИЧНОЙ СЕГРЕГАЦИИ ПРИМЕСИ НА ГРАНИЦАХ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

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

Статья поступила в редакцию 14 декабря 2010 года

Рассмотрены особенности сегрегации примеси на границах тонкой пленки, разделяющей два различных твердотельных материала. Проведен теоретический и численный анализ кинетики перераспределения примеси в самой пленке и на ее границах. Получены временные зависимости концентрации на границах и концентрационный профиль в ее толщине. Определены критерии реализации различных вариантов развития процесса в зависимости от температуры и энергии взаимодействия атомов примеси с границами и другими атомами в сегрегационном слое. Проведены оценки времени, необходимого для опустошения слоев примесесодержащего материала, прилегающих к границам, и ширины обедненной зоны.

Ключевые слова: диффузия, сегрегация примеси, слабый раствор, изотерма сегрегации

Введение

Вопрос об особенностях процесса сегрегации примесей из неограниченного и ограниченного объемов материала неоднократно и на протяжении длительного времени рассматривался ранее как в теоретических, так и экспериментальных работах [1–3]. Зачастую при этом отмечалось, что влияние линейного размера зерна или тонкого слоя, содержащего примеси, имеет место далеко не всегда, и в большинстве случаев при рассмотрении процесса сегрегации на той или иной границе раздела можно ограничиться значительно более простой моделью выхода примеси на границу полубесконечной среды. Тем не менее в ряде работ [4,5] было проанализировано именно перераспределение примеси в ограниченном объеме материала с учетом конкретной формы примесесодержащего материала. Но при этом предполагалось, что окружение зерна или пленки, содержащих сегрегирующую примесь, одинаково по всем направлениям, что не всегда соблюдается на практике. В достаточной мере это может быть справедливым для сегрегации примесей на границах зерен в металлах, и само зерно может рассматривать-

ся как сфера или цилиндр в зависимости от индивидуальных особенностей сплава. В настоящее время большой интерес представляют пленочные структуры, где слой материала имеет небольшую (порядка микронной) толщину и по обе стороны пленки находятся разнородные материалы. В данном случае самый простой пример – подложка с одной стороны пленки и свободная поверхность – с другой. Но гораздо чаще образцы имеют многослойную структуру и соответственно процесс выхода примесей на границы раздела слоев обретает новые характеристики.

Существенный интерес представляют процессы массопереноса в тонких металлических пленках, в частности из золота и меди. Это обусловлено активным применением данных пленок в микроэлектронной промышленности. Сегрегация примесей на границах пленок влияет на механические и резистивные свойства данных объектов. В частности, выделение примеси хрома или меди на границе золотая пленка–подложка улучшает адгезию пленки и повышает ее технологические качества [6].

Основные соотношения

Рассмотрим сегрегацию примеси на границах тонкого слоя вещества, разделяющего два разнородных твердотельных материала (рис. 1). Поскольку материалы по обе стороны прослойки разные, выход примеси на границы будет происходить по-разному, в зависимости от энергетических характеристик примеси в объеме тонкого слоя и на его границах. Под энергетическими характеристиками, вообще говоря, следует понимать не только разности энергий атома примеси в глубине материала и в сегрегационных слоях на каждой из границ, но и энергии взаимодействия между примесными атомами в соответствующих сегрегационных слоях.

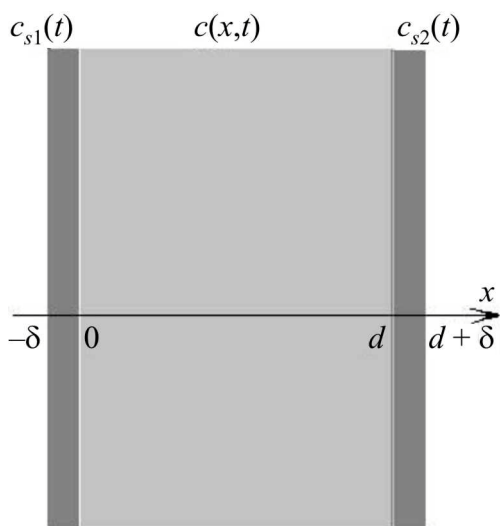


Рис. 1. Схематическое изображение твердотельного слоя, заключенного между двумя разнородными материалами

ми в соответствующих сегрегационных слоях.

От того, какой именно тип взаимодействия из двух возможных (притяжение и отталкивание) реализуется, зависят степень обогащения границы и соответственно кинетика сегрегационного процесса на каждой из границ и перераспределение примеси в образце в целом.

Далее следует учитывать тот факт, что при выходе атома примеси из объема материала на границу раздела число мест в сегрегационном слое, которые способны занять атомы примеси, может быть ограниченным, и будет иметь место «борьба за места», количественно характеризующая-

ся «емкостью» сегрегационного слоя, т.е. максимальным числом мест на границе, доступных для примесных атомов. Очевидно, что при наличии разнородных материалов по обе стороны слоя материала, содержащего примеси, свойства границ с большой вероятностью будут отличными как в отношении энергий взаимодействия, так и с точки зрения числа мест на границе.

Перейдем к непосредственному рассмотрению процесса перемещения примесей в вышеописанной системе. Будем предполагать, что толщина тонкого слоя d и на его границах формируется сегрегационный слой толщиной δ (рис. 1). Кроме того, предположим для простоты, что толщина сегрегационного слоя намного меньше толщины слоя материала, в противном случае будет необходимо рассматривать и перемещение примесей внутри сегрегационного слоя. Поэтому разумным будет предположить, что толщина сегрегационного слоя составляет величину порядка межатомного расстояния и соответственно $d \gg \delta$.

Начало координат разместим, к примеру, на левой границе тонкого слоя материала и будем рассматривать одномерную задачу о движении примеси в направлении, перпендикулярном границам слоя.

В данном случае мы полагаем, что для примеси энергетически выгоднее покинуть объем тонкого слоя и сосредоточиться на его границах, как часто бывает в реальности. Поэтому примеси перемещаются к обеим границам, их движение описывается уравнением диффузии

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}, \quad (1)$$

где $c(x,t)$ – концентрация примеси в слое, D – коэффициент диффузии. Далее, на границах слоя в силу закона сохранения количества примеси в системе объем–сегрегационные слои выполняются соотношения

$$\frac{dc_{s1}(t)}{dt} = \frac{D}{\delta} \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad (2)$$

$$\frac{dc_{s2}(t)}{dt} = \frac{D}{\delta} \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=d}, \quad (3)$$

где $c_{s1}(t)$, $c_{s2}(t)$ – концентрации примеси в сегрегационных слоях при $x = 0$ и $x = d$ соответственно.

Необходимые для решения данной задачи начальные и граничные условия можно сформулировать следующим образом. Положим для простоты, что в начальный момент примеси распределены в объеме равномерно с концентрацией c_0 , а концентрации примесей на границах равны нулю. Достаточно часто в качестве граничных условий при быстром встраивании примеси в границу (время пересечения границы примесью намного меньше времени подвода примеси из объема к границе) используется так называемая

изотерма Фаулера, учитывающая борьбу за места и взаимодействие между атомами примеси в сегрегационном слое [7]:

$$\begin{aligned} c(0, t) &= \frac{c_{s1}(t)}{1 - c_{s1}(t)} \frac{1}{K_1(T)} \exp\left(-\frac{z|u_{s1}|}{T} c_{s1}(t)\right), \\ c(d, t) &= \frac{c_{s2}(t)}{1 - c_{s2}(t)} \frac{1}{K_2(T)} \exp\left(-\frac{z|u_{s2}|}{T} c_{s2}(t)\right), \end{aligned} \quad (4)$$

где z – координационное число в поверхностной решетке, которое могут занимать атомы примеси; $K_1(T)$ и $K_2(T)$ – коэффициенты обогащения границ, определяемые величинами энергий взаимодействия примесей с границами:

$$K_1(T) = \exp(|u_1|/T), \quad K_2(T) = \exp(|u_2|/T), \quad (5)$$

u_1, u_2 – разности энергий атома примеси в глубине материала и в сегрегационном слое на одной из границ, а u_{s1}, u_{s2} – энергии взаимодействия между примесными атомами в соответствующих сегрегационных слоях.

Вышеперечисленные уравнения и соотношения дают возможность описать процесс перераспределения примесей в данной системе. Предварительные характеристики этого процесса можно получить еще до решения системы дифференциальных уравнений в частных производных.

Как неоднократно отмечалось [7,8], концентрация примеси в сегрегационных слоях может быть описана интегральными уравнениями

$$c_{s1}(t) = \frac{1}{\delta} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^t \frac{c_m(t) - c(0, \tau)}{\sqrt{t - \tau}} d\tau, \quad (6)$$

$$c_{s2}(t) = \frac{1}{\delta} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^t \frac{c_m(t) - c(d, \tau)}{\sqrt{t - \tau}} d\tau, \quad (7)$$

где $c_m(t) = c_0 - \frac{\delta}{d}(c_{s1}(t) + c_{s2}(t))$ – средняя концентрация примеси в материале в данный момент времени.

К моменту времени t на левую границу выходят $c_{s1}(t)\delta$ атомов примеси. При этом обедняется прилегающая к границе область материала шириной $\frac{c_{s1}(t)}{c_0}\delta$. На правой границе ситуация аналогична. В определенный момент t^*

может произойти соприкосновение обедняемых областей, которое, однако, не означает окончания процесса сегрегации:

$$\frac{c_{s1}(t^*)}{c_0} \delta = d - \frac{c_{s2}(t^*)}{c_0} \delta, \quad (8)$$

поскольку концентрации $c_{s1}(t^*)$, $c_{s2}(t^*)$ могут не совпадать с равновесными значениями, определяемыми из системы уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta(c_{s1}^e + c_{s2}^e) + dc_m^e = c_0(d + 2\delta), \\ c_m^e = \frac{c_{s1}^e}{(1 - c_{s1}^e)K_1(T)} \exp\left(-\frac{z|u_{s1}|}{T}c_{s1}^e\right), \\ c_m^e = \frac{c_{s2}^e}{(1 - c_{s2}^e)K_2(T)} \exp\left(-\frac{z|u_{s2}|}{T}c_{s2}^e\right). \end{array} \right. \quad (9)$$

Заслуживает отдельного обсуждения вопрос о степени обеднения слоя материала, который неоднократно рассматривался ранее [5]. В зависимости от того, намного ли отличается равновесное значение концентрации примеси в объеме материала от ее начального значения, слой можно считать «тонким» (не располагающим достаточно большим количеством примеси для заполнения границ без существенного понижения количества примеси в объеме материала) или «толстым», в котором по окончании сегрегационного процесса изменение значения концентрации много меньше ее начального значения. Как правило, толщины слоя порядка 1000 межатомных расстояний было достаточно, чтобы отнести пленку к разряду «толстых» и использовать формулы, полученные при рассмотрении полубесконечной среды. Но по мере появления возможностей получения тонкопленочных материалов становилось очевидным, что такого грубого критерия совершенно недостаточно. Однако чтобы сделать более точный вывод о том, к какому типу следует отнести данный образец слоистого или мелкозернистого материала, необходимо знать не только начальное значение концентрации примеси в объеме и коэффициент обогащения границы примесью, определяемый энергетическими параметрами межатомного взаимодействия и свойствами границы. Большая роль в данном выборе принадлежит такому термодинамическому параметру, как температура, что можно проиллюстрировать следующим образом.

Вместо $|u_1|$ и $|u_{s1}|$ введем новые параметры – критическую температуру $T_{cr} \equiv \frac{z|u_{s1}|}{4}$ и отношение $\gamma \equiv \frac{4|u_1|}{z|u_{s1}|}$. Из экспериментальных данных для типичных примесей, таких как фосфор, сера, олово, в сталях [9] следует, что критическая температура составляет величину порядка нескольких сотен градусов, а коэффициент γ меняется в пределах от 1 до 6. Для определенности в дальнейших вычислениях было принято $\gamma = 4$.

В [8] представлен ряд изотерм $f(c_s)$, соответствующих температурам выше и ниже критической. В ограниченном образце величина $f(c_s)$ определяется выражением

$$f(c_s) = \frac{2\delta}{d}c_s + \frac{c_s}{(1 - c_s)} \exp\left(-\frac{T_{cr}}{T}(\gamma + 4c_s)\right). \quad (10)$$

При одном и том же начальном содержании примеси в объеме материала результат сегрегации, т.е. равновесное значение концентрации примеси в сегрегационном слое, может различаться на порядки. При температурах выше критической равновесное значение концентрации в сегрегационном слое близко к единице, и, следовательно, для его достижения может оказаться необходимым значительно истощить не только прилегающий к границе слой материала, но и все зерно или пленку в целом. При температуре ниже критической подобного истощения может не наблюдаться. Таким образом, в зависимости от температуры протекания процесса сегрегация примеси на границах тонкого слоя примесесодержащего материала может приводить к существенному понижению количества примеси в объеме или же обходиться без такового.

Для получения полуколичественных результатов можно ограничиться использованием вместо изотермы Фаулера линейного закона Генри, когда концентрация примеси в сегрегационном слое прямо пропорциональна концентрации в прилегающем слое материала. Система принимает гораздо более простой вид

$$\begin{cases} \delta(c_{s1}^e + c_{s2}^e) + dc_m^e = c_0(d + 2\delta), \\ c_m^e = \frac{c_{s1}^e}{K_1(T)} = \frac{c_{s2}^e}{K_2(T)}, \end{cases} \quad (11)$$

откуда получаем

$$\begin{aligned} c_{s1}^e &\approx c_0 \frac{d + 2\delta}{\delta} \frac{3(K_1 + K_2) + 4K_1K_2\delta/d}{K_1(1 + 2K_1K_2\delta/d)}, \\ c_{s2}^e &= c_0 \frac{d + 2\delta}{\delta} \frac{3(K_1 + K_2) + 4K_1K_2\delta/d}{K_2(1 + 2K_1K_2\delta/d)}. \end{aligned} \quad (12)$$

Таким образом, можно приблизительно определить, какую долю примеси оттянет на себя та или другая граница. Например, при $K_1 \gg K_2 \gg d/\delta$, $c_{s1}^e \approx 2c_0(d + 2\delta)/\delta$, $c_{s2}^e \ll 2c_0(d + 2\delta)/\delta$.

«Линия водораздела» $x = b(t)$ между двумя обедняемыми областями определяется из условия

$$\left. \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right|_{x=b(t)} = 0. \quad (13)$$

Возможны следующие варианты развития процесса:

- 1) примеси достаточно для полного заполнения обоих сегрегационных слоев еще до соприкосновения обедняемых областей;
- 2) примеси недостаточно для полного заполнения сегрегационных слоев, области обеднения пересекаются, и «водораздел» смещается по направлению к границе с меньшим коэффициентом обогащения.

Какой именно вариант будет реализован на практике, в основном определяет соотношение коэффициентов обогащения. Большую роль в данном случае могут играть и другие параметры, в частности температура протекания процесса.

Если $K_1 \sim K_2 \ll d/\delta$, т.е. коэффициенты обогащения сравнительно невелики, сегрегация происходит практически независимо на обеих границах, и равновесные значения $c_{s1}^e \approx c_0 K_1$, $c_{s2}^e \approx c_0 K_2$. Если же один из коэффициентов значительно превосходит другой: $K_1 \gg K_2 \sim d/\delta \gg 1$, то $c_{s1}^e \sim c_0 d/\delta$, $c_{s2}^e \sim c_0$, и вторая граница практически не обогащается. При близких, но достаточно высоких значениях коэффициентов обогащения $K_1 \sim K_2 \gg d/\delta$, равновесные значения концентраций приближенно равны

$$c_{s1}^e \approx c_0 \frac{d}{\delta} \frac{K_1}{K_1 + K_2}, \quad c_{s2}^e \approx c_0 \frac{d}{\delta} \frac{K_2}{K_1 + K_2}. \quad (14)$$

Времена достижения сегрегаций, близких к равновесным, определяются естественной оценкой $t_1 = \frac{\delta^2}{D} (c_{s1}^e)^2$, $t_2 = \frac{\delta^2}{D} (c_{s2}^e)^2$.

Чтобы наблюдать перемещение примеси в объеме материала между двумя сегрегационными слоями, уравнение диффузии все же необходимо решать. При использовании изотермы Генри концентрационный профиль в пленке описывается формулой

$$c(x, t) = c_0 \left(1 + 2 \frac{d}{\delta} \right) \left(1 - \frac{K_1 + K_2}{K_1 + K_2 + \frac{d}{\delta}} \right) + \sum_{n=0}^{\infty} A_n \exp(-\lambda_n^2 t), \quad (15)$$

где $\lambda_n \approx \pi n$, $n = 1, 2$ – корни характеристического уравнения $\operatorname{tg} \lambda \frac{d}{\delta} = \frac{K_1 \lambda - K_2 \lambda^2}{1 + K_1 K_2 \lambda^3}$,

$$A_n = \frac{2 \left(\frac{\sin(\lambda_n d / \delta)}{\lambda_n} - K_1 + K_1 \cos(\lambda_n d / \delta) \right) (\cos \lambda_n x - K_1 \lambda_n \sin \lambda_n x)}{\frac{1 - K_1^2 \lambda_n^2 / 2}{2 \lambda_n} \sin(2 \lambda_n d / \delta) + K_1 \cos(2 \lambda_n d / \delta) + K_1^2 \lambda_n^2 d / \delta - K_1 + d / \delta}. \quad (16)$$

При условии идентичности обеих границ, т.е. при $K_1 = K_2$, данная формула переходит в результат, полученный в [5]. Максимум концентрационного профиля (13) смещается в толщине пленки по закону

$$b(t) \approx \frac{1}{2} + 4 \frac{A_2}{A_1} \exp(-3\pi^2 t), \quad (17)$$

и A_1, A_2 вычисляются из (16).

Результаты и обсуждение

Перейдем теперь к рассмотрению кинетики сегрегационного процесса. Для расчетов были использованы значения коэффициентов обогащения и величины энергий, характерные для меди, золота и серебра [10]. В этой работе методами молекулярной динамики были вычислены энергии сегрегации на поверхностях раздела в металлах с ГЦК-решеткой. Авторы [10] подтвердили, что именно значения энергий u_1 , u_2 являются ключевыми параметрами, определяющими протекание процесса сегрегации.

Ниже представлены рассчитанные нами с использованием (6) и (7) сегрегационные кривые для серебра в медной и золотой пленках (рис. 2).

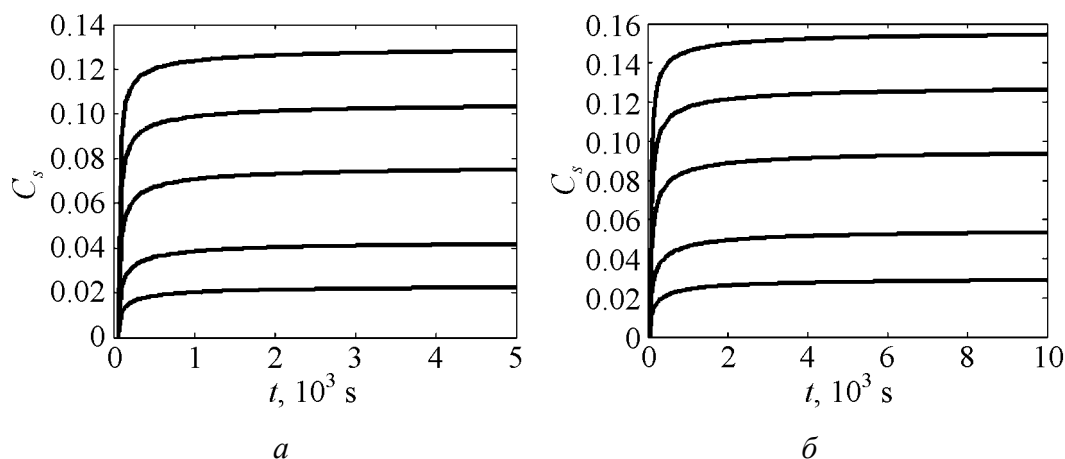


Рис. 2. Сегрегация примеси серебра в медной (а) и золотой (б) пленках на границе пленка–подложка. Значения начальной концентрации $C_0 = 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$

Общая длительность процесса сегрегации составляет от нескольких часов до суток и для первого, и для второго случая. Она определяется не только величиной коэффициента диффузии, но и количеством примеси, которое необходимо переместить для насыщения сегрегационного слоя, т.е. коэффициентом обогащения.

Теперь перейдем к перемещению примеси в объеме тонкого слоя (рис. 3). При расчете предполагается, что коэффициент обогащения на правой границе в 12 раз превосходит коэффициент обогащения на левой границе. Такая ситуация соответствует структуре подложка–пленка–свободная поверхность, поскольку в большинстве случаев коэффициент обогащения свободной поверхности на 1–2 порядка превосходит коэффициент обогащения внутренней поверхности раздела [11]. Явно видно постепенное смещение максимума концентрационного профиля к границе с меньшим коэффициентом обогащения. Скорость перемещения максимума и общего обеднения пленки примесью определяется величиной коэффициента обогащения границы.

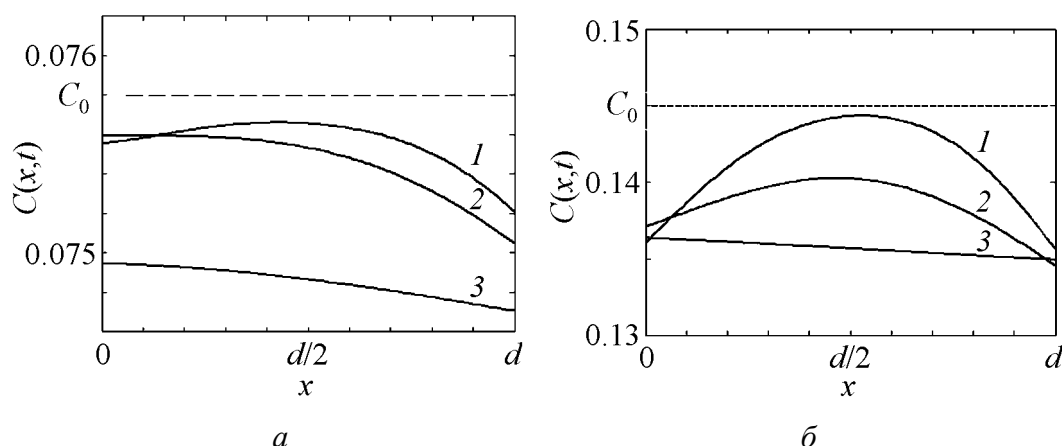


Рис. 3. Концентрационные профили распределения примеси (серебра) в толщине пленки меди (*а*) и золота (*б*): *а* – кривые рассчитаны для времен 4000, 10000, 100000 s; *б* – 3000, 10000, 100000 s соответственно

Различие концентрационных профилей на рис. 3, *а* и *б* состоит в том, что обеднение медной пленки вблизи границы раздела пленка–подложка происходит медленнее, чем в пленке из золота, что обусловлено почти в 2 раза меньшим значением энергии u_{s1} [10] и соответственно в 8 раз меньшим коэффициентом обогащения K_1 . Концентрация примеси в пленке, близкая к равновесной, достигается по прошествии приблизительно одинаковых промежутков времени – порядка 10^5 s, т.е. около 28 h. В данном случае можно говорить о заметном отличии темпов сегрегации в этих материалах и сплавах на основе железа [7], где процесс перераспределения примеси идет гораздо медленнее. Ускоренный ход сегрегации обусловлен в первую очередь более высокими коэффициентами диффузии серебра в меди и золоте, чем коэффициенты диффузии остаточных примесей в железоникелевых сплавах [11]. Кроме того, в тонкопленочных структурах коэффициент диффузии может оказаться выше, чем в макроскопических образцах [12].

Выводы

В данной работе проанализированы особенности сегрегации примесей на границах тонкого слоя вещества, разделяющего два разнородных твердотельных материала, что применимо, в частности, и к случаю, когда одна из границ раздела является внутренней, а другая – свободной. Ввиду того, что материалы по обе стороны прослойки разные, выход примеси на границы происходит с разной скоростью, в зависимости от энергетических характеристик примеси в объеме тонкого слоя и на его границах.

Установлено, что в зависимости от энергий взаимодействия примесных атомов с границами, а также энергий взаимодействия между атомами примеси в сегрегационных слоях и от температуры возможны следующие варианты развития процесса:

а) приміси достаточні для повного заповнення обох сегрегаційних шарів ще до соприкосновения обедняемых областей;

б) приміси недостаточні для повного заповнення сегрегаційних шарів, області обеднення пересікаються, і «водорозділ» зміщується по напрямку до межі з меншим коефіцієнтом перерозподілу.

Проведені оцінки часів обеднення областей матеріалу, прилеглих до сегрегаційних шарів і ширини обедненої області поблизу межі матеріалу.

Автори виражають глибоку подяку Е.П. Фельдману за підтримку і плідне обговорення роботи.

1. Б.С. Бокштейн, Ч.В. Конєцкий, Л.С. Швиндлерман, Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах, Металлургия, Москва (1986).
2. G. Rowlands, D.P. Woodruff, Phil. Mag. **40**, 459 (1979).
3. Э.П. Фельдман, В.М. Юрченко, Поверхность. Физика, химия, механика № 12, 138 (1990).
4. В.В. Слезов, Л.Н. Давыдов, В.В. Рогожкин, ФТТ **23**, 3565 (1995).
5. Э.П. Фельдман, Т.Н. Фурсова, В.М. Юрченко, Металлофизика **14**, № 4, 28 (1992).
6. Б.С. Лукин, Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия **46**, 220 (2005).
7. Т.Н. Мельник, Э.П. Фельдман, В.М. Юрченко, Металлофиз. новейшие технол. **21**, № 4, 28 (1999).
8. A.V. Krajinov, V.M. Yurchenko, E.P. Feldman, D.B. Williams, Surface Science **515**, 36 (2002).
9. M.P. Seah, Surface Science **80**, 8 (1979).
10. Jian-Min Zhang, Bo Wang, and Ke-Wei Xu, PRAMANA – journal of physics **69**, 603 (2007).
11. M.P. Seah, C. Lea, Phil. Mag. **31**, 627 (1975).
12. С.И. Богатыренко, Н.Т. Гладких, А.П. Крыштал, А.Л. Самсоник, В.Н. Сухов, ФММ **109**, 276 (2010).

І.М. Давидова, Т.М. Мельник, В.М. Юрченко

ОСОБЛИВОСТІ КІНЕТИКИ НЕСИМЕТРИЧНОЇ СЕГРЕГАЦІЇ ДОМІШКИ НА МЕЖАХ ТОНКИХ МЕТАЛЕВИХ ПЛІВОК

Розглянуто особливості сегрегації домішки на межах тонкої металевої плівки, що розподіляє два різних твердотільних матеріали. Проведено теоретичний і числовий аналіз кінетики перерозподілу домішки в самій плівці та на її межах. Отримано часові залежності концентрації на межах і концентраційний профіль в її товщині. Визначено критерії реалізації різних варіантів розвитку процесу в залежності від температури й енергії взаємодії атомів домішки з межами й іншими атомами в сегрегаційному шарі. Проведено оцінки часу, що необхідний для зрушення прилеглих до межі шарів матеріалу, що містять домішки, та ширини збідненої зони.

Ключові слова: дифузія, сегрегація домішки, слабкий розчин, ізотерма сегрегації

I.M. Davydova, T.N. Melnik, V.M. Yurchenko

PECULIARITIES OF ASYMMETRIC IMPURITY SEGREGATION AT THE BOUNDARIES OF THIN METAL FILMS

Peculiarities of segregation of impurities at the boundaries of a thin film separating two different solid materials are considered. Theoretical and numerical analysis of kinetics of impurity redistribution within a film and at its boundaries has been carried out. Time dependences of impurity concentrations at boundaries of the film and concentration profile within the film were obtained. Subject to the temperature and the energy of impurity atom interaction with the boundaries and with the rest of atoms of segregation layers, the criteria of realization of different variants of process evolution were ascertained. The estimations of time of exhausting of areas of the impurity-containing material adjusting to the boundaries have been carried out as well as the width of the exhausted zone near the boundaries.

Keywords: diffusion, impurity segregation, weak solution, segregation isotherm

Fig. 1. The scheme of the layer of solid located between two different materials

Fig. 2. Segregation of Ag impurity in copper (*a*) and gold (*b*) films at substrate-film boundary. The initial concentration $C_0 = 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$

Fig. 3. Concentration profiles of impurity distribution (Ag) in the copper (*a*) and gold (*b*) film: *a* – the curves are calculated for the time of 4000, 10000, 100000 s; *b* – 3000, 10000, 100000 s, correspondingly

PACS: 81.20.Ev

В.С. Урбанович¹, А.В. Копылов¹, В.А. Кукареко²

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОРОШКА ДИБОРИДА ТИТАНА,
СПЕЧЕННОГО ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

¹ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Республика Беларусь

²ГНУ «Объединенный институт машиностроения»
ул. Академическая, 12, г. Минск, 220072, Республика Беларусь

Статья поступила в редакцию 24 июня 2011 года

Изучено влияние среднего размера частиц исходного порошка на физико-механические свойства диборида титана, спеченного под высоким давлением. Исходные порошки TiB_2 со средним размером частиц 400 нм, 5 и 50 мкм спекались в аппарате высокого давления типа наковальни с углублением под давлением 4 GPa в диапазоне температур 800–1900 °C. Представлены результаты по измерению плотности, микротвердости и модуля упругости спеченных образцов и показана их взаимосвязь со средним размером частиц исходного порошка.

Ключевые слова: диборид титана, спекание под высоким давлением, температура, кинетика спекания, физико-механические свойства

1. Введение

Благодаря своим уникальным свойствам (высокие температура плавления, микротвердость и электропроводность, а также хорошая коррозионная стойкость) керамика на основе диборида титана находит применение в качестве режущего и износостойкого материала в элементах брони и в составе выпарных тиглей для установок вакуумной металлизации [1–5]. Наличие сильной ковалентной связи обуславливает трудности получения высокоплотных материалов из диборида титана обычным спеканием. Поэтому часто для изготовления изделий из этого материала применяют метод горячего прессования [6,7]. Однако высокая температура и длительность процесса спекания вызывают интенсивный рост зерен, что, в свою очередь, может приводить к снижению физико-механических свойств материала. Использование высоких давлений является одним из эффективных способов решения данной проблемы [8–10].

Методами рентгеноструктурного анализа ранее было показано, что сжимаемость диборида титана при барической обработке в направлении гекса-

гональной оси примерно вдвое больше, чем в плоскости базиса [11], а после термобарической обработки наблюдается значительная анизотропия остаточных микроискажений его кристаллической решетки [12].

Кинетика спекания порошка TiB_2 под высоким давлением изучена авторами работы [13]. Установлено, что процесс уплотнения включает две стадии. Первая отличается высокой скоростью уплотнения и низкой энергией активации, что обусловлено фрагментацией и контактным проскальзыванием частиц порошка. На второй стадии процесс уплотнения протекает за счет пластического течения в сочетании с диффузией по вакансиям в металлической подрешетке.

Структурные превращения диборида титана в условиях высоких давлений и температур были изучены в работе [14]. Показано, что пластическая деформация TiB_2 при давлении менее 7.7 GPa и температуре ниже 2200°C происходит за счет проскальзывания и интенсивного измельчения зерен. Установлена важная роль первичной и собирательной рекристаллизации в процессе формирования зеренной структуры керамики TiB_2 в условиях высоких давлений и температур.

В то же время в литературе отсутствуют сведения о взаимосвязи деформации на стадии обжата порошка и при последующем нагреве под давлением.

Целью данной работы является исследование уплотнения порошков диборида титана различной зернистости при термобарической обработке, а также физико-механических свойств спеченных образцов.

2. Методика эксперимента

В качестве исходных использовали порошки TiB_2 со средним размером частиц 400 nm, 5 и 50 μm . Заготовки диаметром 11 mm и высотой 5 mm были получены прессованием в стальной пресс-форме под давлением 1 GPa. Для термобарической обработки использовали модифицированное устройство высокого давления типа наковальни с углублением [15]. Образцы подвергали сжатию под давлением 4 GPa и выдержке как без нагрева при комнатной температуре, так и с нагревом в диапазоне температур 800–1900°C. Параметры процесса термобарической обработки контролировали с использованием компьютера [16].

Плотность спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в четыреххлористом углероде при комнатной температуре. Микротвердость по Виккерсу измеряли при нагрузке 1 N с выдержкой 10 s. Рентгеноструктурный анализ проводили на установке ДРОН-3. Микроструктурные исследования выполнены при помощи оптического микроскопа LEICA DM IRM.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и в табл. 1 показана зависимость физико-механических свойств образцов диборида титана от температуры термобарической обработки и размера частиц исходного порошка.

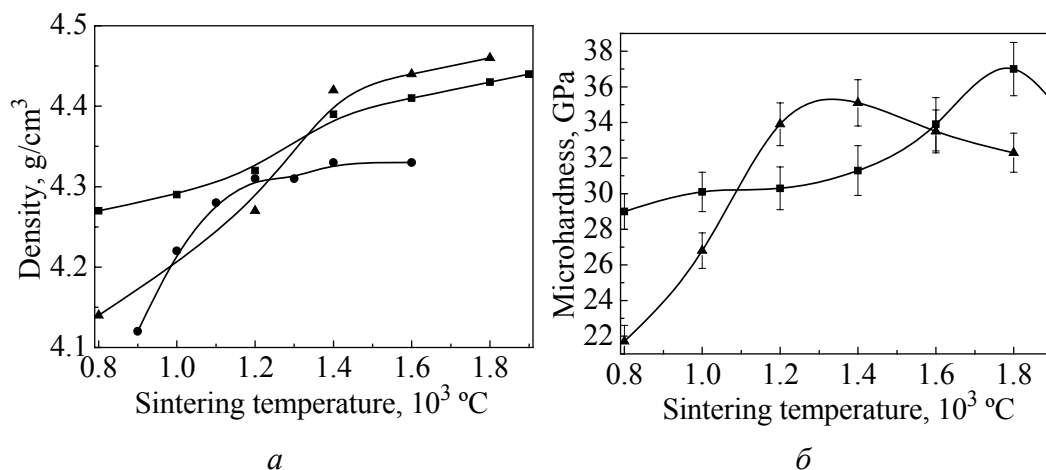


Рис. 1. Зависимости плотности (а) и микротвердости (б) TiB₂ от температуры термобарической обработки и размера частиц исходного порошка: —●— — 400 nm, —▲— — 5 μm, —■— — 50 μm

Таблица 1

Зависимость модуля упругости TiB₂ от температуры термобарической обработки и размера частиц исходного порошка

$T, ^\circ\text{C}$	E, GPa	
	$d_s \sim 5 \mu\text{m}$	$d_s \sim 50 \mu\text{m}$
1000	227	241
1200	257	260
1400	493	376
1600	353	384

Как следует из рис. 1,а, наибольшая интенсивность уплотнения порошков характерна для низкотемпературной (до 1200–1400°C) области спекания. При этом наиболее активно уплотняется порошок с размером частиц 400 nm, что связано с их более высокой поверхностной энергией. Максимальная величина плотности образцов достигает 94%. С увеличением зернистости порошка диборида титана плотность образцов в низкотемпературной области спекания возрастает, а температура перехода к более «медленной» высокотемпературной стадии уплотнения повышается с 1200 до 1400°C, и этот переход становится менее выражен, что свидетельствует об изменении механизма уплотнения порошка. Более высокую плотность образцов из самого грубого порошка с размером частиц 50 μm в низкотемпературной области можно объяснить большей степенью уплотнения в процессе барической обработки (перед включением нагрева) за счет дробления частиц порошка и их более плотной укладки. Однако в диапазоне температур 1200–1400°C наблюдается существенная интенсификация процесса уплотнения порошка со средним размером частиц 5 μm. В итоге наиболее высокую плотность имеют образцы после спекания при температурах 1400–1800°C. При этом максимум их физико-механических свойств достигается в диапазоне температур

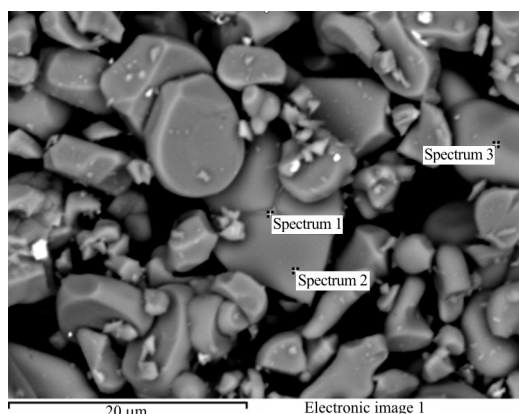


Рис. 2. Микроструктура исходного порошка TiB_2 со средним размером частиц $5\text{ }\mu\text{m}$

спекания $1300\text{--}1500^\circ\text{C}$, в то время как в случае использования более крупного ($50\text{ }\mu\text{m}$) порошка этот диапазон составляет $1700\text{--}1900^\circ\text{C}$ (рис. 1, б, табл. 1).

Анализ химического состава указанного порошка (рис. 2) показал, что он содержит 58.32 wt\% титана и 41.68 wt\% бора.

Микроструктура образцов, полученных в результате термобарической обработки порошка TiB_2 со средним размером частиц $5\text{ }\mu\text{m}$, представлена на рис. 3. Из рисунка

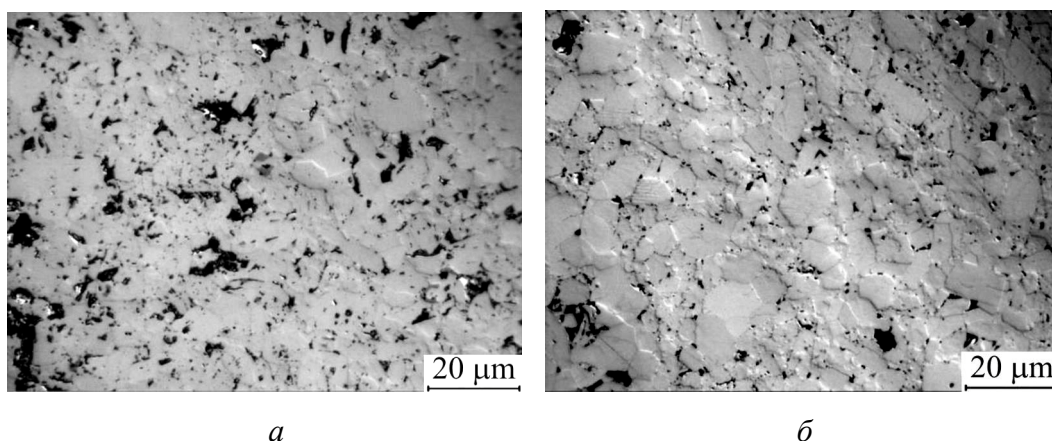


Рис. 3. Микроструктура образцов TiB_2 , полученных при температурах 1600°C (а) и 1800°C (б)

видно, что, хотя увеличение температуры спекания от 1600 до 1800°C приводит к укрупнению зерен TiB_2 вследствие протекания рекристаллизационных процессов, средний размер зерна при этом не превышает $10\text{ }\mu\text{m}$.

Результаты рентгеновской съемки исходного и обжатого под давлением 4 GPa порошка со средним размером частиц $5\text{ }\mu\text{m}$ представлены в табл. 2.

Таблица 2

Физическое уширение дифракционных линий 101 и 202 фазы TiB_2

Состояние порошка	Физическое уширение β , 10^{-3} rad		β_{202}/β_{101}
	101	202	
Исходное	0.48	1.86	3.88
После барической обработки (4 GPa)	2.62	7.31	2.79

Из представленных данных по физическому уширению дифракционных линий 101 и 202 фазы TiB_2 следует, что в исходном состоянии частицы диборида титана содержат относительно малое количество дефектов кристаллической решетки (дислокаций, вакансий и т.п.). На данный факт указывают сравнительно невысокие значения физического уширения дифракционных линий. При этом величина β пропорциональна $\tan\theta$ (где θ – угол рассеяния рентгеновского излучения), а величина отношения β_{202}/β_{101} составляет 3.8–3.9, что согласуется с данными [17] о наличии некоррелированного хаотического распределения линейных дефектов кристаллической решетки II класса по объему частиц TiB_2 в исходном состоянии.

После воздействия на порошок TiB_2 давлением 4 ГПа регистрируется существенное возрастание величин физического уширения дифракционных линий фазы TiB_2 . Для рефлекса 202 величина β_{202} достигает значения $7.31 \cdot 10^{-3}$ rad, а отношение β_{202}/β_{101} составляет 2.79. Высокие значения физического уширения и величины отношения β_{202}/β_{101} для порошка TiB_2 , подвергнутого барической обработке, подтверждают образование большого количества дислокаций и дислокационных скоплений в кристаллах и указывают на протекание в них развитой пластической деформации в процессе обработки высоким давлением. При этом уменьшение отношения β_{202}/β_{101} может свидетельствовать в пользу увеличения дисперсности порошка диборида титана после воздействия высокого давления за счет дробления частиц, как отмечалось ранее в работе [18].

Зависимости величины физического уширения дифракционных линий 101 и 202 TiB_2 от температуры термобарической обработки приведены на рис. 4. Профиль линии (211) исходного порошка TiB_2 и образцов на его основе показан на рис. 5.

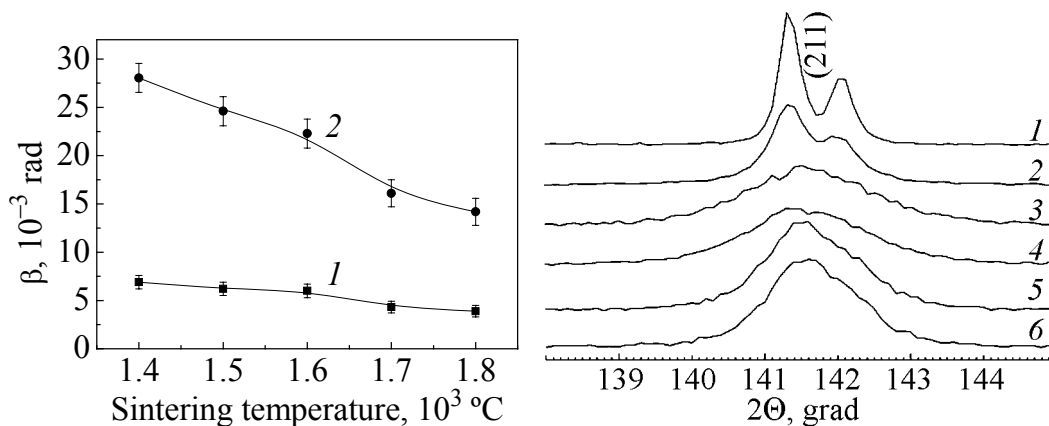


Рис. 4. Зависимость величины физического уширения дифракционных линий 101 (кривая 1) и 202 (кривая 2) TiB_2 от температуры термобарической обработки

Рис. 5. Профиль линии 211 исходного порошка TiB_2 и образцов на его основе в зависимости от температуры термобарической обработки, °C: 1 – исходный порошок, 2 – 20, 3 – 1400, 4 – 1500, 5 – 1700, 6 – 1800

Как видно из табл. 2 и рис. 4, 5, термобарическая обработка при температурах 1400–1600°C приводит к существенному возрастанию уровня значений физического уширения дифракционных линий TiB_2 , что связано с интенсивным протеканием процессов пластического течения в поликристаллах диборида титана, которые сопровождаются накоплением в них линейных дефектов и микродеформацией кристаллической решетки TiB_2 . При этом величина физического уширения пропорциональна $\text{tg}\theta$, что свидетельствует о высокой концентрации дислокаций в поликристаллах. После обработки в этих температурных режимах также регистрируется интенсивное возрастание плотности и твердости материала (см. рис. 1) и снижение его пористости (рис. 2).

С повышением температуры спекания до 1700–1800°C наблюдается более резкое уменьшение величин физического уширения дифракционных линий вследствие развития рекристаллизационных процессов и понижения внутренних напряжений в материале при высокотемпературной выдержке. Этим же обусловлено и некоторое снижение микротвердости образцов, спеченных при повышенных температурах (рис. 2). Следует отметить, что даже при высоких (1700–1800°C) температурах термобарической обработки величина физического уширения линий 101 и 202 TiB_2 приблизительно в 2 раза выше, чем после барической обработки, что свидетельствует о высоком уровне внутренних напряжений в спеченном материале.

В табл. 3 приведены некоторые свойства диборида титана, полученного нами в сравнении с результатами других работ [6,7,9]. Как следует из таблицы, свойства TiB_2 , спеченного нами под давлением 4 GPa, сопоставимы с данными работ [6,7], где указанный материал был получен методом горячего прессования. Однако в нашем случае температура спекания на 400°C ниже, а время спекания намного (в 15 раз) меньше. Диборид титана, полученный при давлении 3 GPa [9], имеет более низкую микротвердость. Это можно объяснить очень высокой температурой спекания, приводящей к интенсивной рекристаллизации и существенному снижению физико-механических свойств материала.

Таблица 3

Методы получения и свойства керамики на основе диборида титана

Исходный порошок	Метод спекания	Режимы спекания			ρ , g/cm ³	ρ_{rel} , %	Размер зерна, μm	$\text{HV}_{0.1}$, GPa	E , GPa	Источник
		Давление	T , °C	τ , min						
~ 400 nm	Под высоким давлением	4 GPa	1600	5	4.32	95.6	—	30	—	Данная работа
~ 5 μm			1400	2	4.44	98.2	~ 10	35	493	
~ 50 μm					4.43	98.0	—	37	—	
~ 1.5 μm	Горячее прессование	45 MPa	1800	60	—	~ 99	~ 12	—	—	[6]
~ 3 μm		30 MPa			4.48	99.1	~ 20	35	512	[7]

4. Выводы

Таким образом, установлено, что в процессе термобарической обработки при температурах до 1200–1400°C наиболее активно уплотняется порошок с размером частиц 400 nm, что связано с высокой поверхностной энергией его частиц. С увеличением зернистости порошка плотность образцов в низкотемпературной области спекания возрастает, а температура перехода к более «медленной» высокотемпературной стадии уплотнения повышается с 1200 до 1400°C, и переход становится менее выраженным. Это свидетельствует о различных механизмах уплотнения исследуемых порошков.

В случае ультрадисперсного (400 nm) порошка главную роль может играть взаимное проскальзывание частиц под действием капиллярных сил и уплотнение за счет рекристаллизационного роста зерен. В то же время более крупный (50 μm) порошок может уплотняться в первую очередь за счет дробления его частиц под действием высокого давления. Наибольшую плотность после спекания при высоких (1400–1800°C) температурах имеют образцы на основе порошка со средним размером частиц 5 μm . При этом максимум их физико-механических свойств достигается в диапазоне температур спекания 1300–1500°C, в то время как в случае использования более крупного (50 μm) порошка этот диапазон составляет 1700–1900°C.

С использованием рентгеноструктурного анализа установлено, что уже в процессе барической обработки порошка TiB_2 (5 μm) под давлением 4 GPa при комнатной температуре в материале образуется большое количество дислокаций и дислокационных скоплений, а также происходят измельчение и пластическая деформация частиц. После термобарической обработки уровень дефектности кристаллической решетки диборида титана повышается. С ростом температуры термобарической обработки до 1700–1800°C наблюдается незначительный (до 10 μm) рост зерна вследствие рекристаллизационных процессов.

Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н., проф. В.Н. Чувильдееву и м.н.с. Ю.А. Лопатину (Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Россия) за помощь в проведении микроструктурных исследований, а также доктору П. Климчику (Институт передовых технологий, Краков, Польша) за помощь в измерении модуля упругости образцов.

1. *Ronald G. Munro*, J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol. **105**, 709 (2000).
2. *R.A. Cutler*, Engineering Materials Handbook, Ceramic and Glass, Vol. 4, ASM International, Materials Park, OH (1991).
3. *A.D. McLeod, J.S. Haggerty, D.R. Sadoway*, J. Am. Ceram. Soc. **67**, 705 (1984).
4. *B. Basu, G.B. Raju, A.K. Suri*, International Materials Reviews **51**, 352 (2006).
5. *G.B. Raju, B. Basu*, Key Engineering Materials **395**, 89 (2009).

6. Weimin Wang, Zhengyi Fu, Hao Wang, Runzhang Yuan, J. Eur. Ceram. Soc. **22**, 1045 (2002).
7. R. Konigshofe, S. Furnsinn, P. Steinkellner, W. Lengauer, R. Haas, K. Rabitsch, M. Scheerer, Int. J. of Ref. Met. and Hard Mat. **23**, 350 (2005).
8. A.V. Kapylov, V.S. Urbanovich, V.A. Kukareko, Processing and Application of Ceramics **2**, № 1, 9 (2008).
9. S.K. Bhaumik, C. Divakar, A.K. Singh, G.S. Upadhyaya, Mater. Sci. Eng. **A279**, 275 (2000).
10. I. Sulima, P. Figiel, M. Susniak, M. Swiatek, Archives of Materials Science and Eng. **28**, 687 (2007).
11. А.М. Мазуренко, В.С. Урбанович, В.Д. Янович, в сб: Физика и техника высоких давлений, вып. 21, 3 (1986).
12. И.И. Тимофеева, в кн.: Влияние высоких давлений на вещество, Т.1. Влияние высоких давлений на структуру и свойства веществ, А.В. Курдюмов, В.Ф. Дегтярева, Е.Г. Понятовский и др. (ред.), Наукова думка, Киев (1987).
13. А.М. Мазуренко, В.С. Урбанович, А.И. Олехнович, Сверхтвердые материалы № 6, 27 (1989).
14. Г.С. Олейник, Ю.И. Леженко, В.Ф. Бритун, Н.П. Семененко, Сверхтвердые материалы № 2, 26 (1992).
15. А.М. Мазуренко, В.С. Урбанович, В.М. Кучинский, Весці АНБ, Сер. фіз.-техн. наук **1**, 42 (1994).
16. V.S. Urbanovich, G.G. Shkatulo, Powder Metallurgy and Metal Ceramics **42**, № 1–2, 19 (2003).
17. Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Металлургия, Москва (1982).
18. А.М. Мазуренко, В.С. Урбанович, Т.И. Леонович, Порошковая металлургия № 7, 37 (1987).

В.С. Урбанович, А.В. Копилов, В.А. Кукареко

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОРОШКУ ДИБОРИДУ ТИТАНУ, СПЕЧЕНОГО ПІД ВИСОКИМ ТИСКОМ

Вивчено вплив середнього розміру частинок первинного порошку на фізико-механічні властивості дибориду титану, спеченого під високим тиском. Первинні порошки TiB_2 з середнім розміром частинок 400 nm, 5 і 50 μm спікалися в апараті високого тиску типу ковадла з заглибленням під тиском 4 GPa в діапазоні температур 800–1900°C. Представлено результати з вимірювання густини, мікротвердості та модуля пружності спечених зразків і показано їх взаємозв'язок з середнім розміром частинок первинного порошку.

Ключові слова: диборид титану, спікання під високим тиском, температура, кінетика спікання, фізико-механічні властивості

V.S. Urbanovich, A.V. Kopylov, V.A. Kukareko

PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF TITANIUM DIBORIDE POWDER SINTERED UNDER HIGH PRESSURE

In the given work the effect of the average particle size of the initial powder on physical and mechanical properties of titanium diboride sintered under high pressure has been investigated. The initial TiB_2 powders with the average particle size of 400 nm, 5 and 50 μm were sintered in a high-pressure anvil-type apparatus under the pressure of 4 GPa in the temperature range of 800–1900°C. The results of measurement of density, microhardness and the modulus of elasticity of sintered samples are presented and their interrelation with the average size of particles of the initial powder is shown.

Keyword: titanium diboride, sintering under high pressure, temperature, physical and mechanical properties, sintering kinetics

Fig. 1. The TiB_2 density (a) and microhardness (\bar{b}) vs the temperature of thermobaric treatment and the particle size of the initial powder: —●— 400 nm, —▲— 5 μm , —■— 50 μm

Fig. 2. Microstructure of the TiB_2 initial powder with the average particle size of 5 μm

Fig. 3. Microstructure of the TiB_2 samples obtained at 1600°C (a) and 1800°C (\bar{b})

Fig. 4. Physical broadening of diffraction lines 101 (curve 1) and 202 (curve 2) of TiB_2 vs the temperature of thermobaric treatment

Fig. 5. The profile of 211 line of the TiB_2 initial powders and the samples formed on its base depending on the temperature of thermobaric treatment, °C: 1 – the initial one, 2 – 20, 3 – 1400, 4 – 1500, 5 – 1700, 6 – 1800

PACS: 61.66.Dk, 62.20.-x

И.П. Семенова¹, В.В. Полякова¹, Р.Р. Валиев¹, Г.И. Рааб¹,
Н.Ф. Измайлова²

МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЛОПАТОК КОМПРЕССОРА ГТД, ПОЛУЧЕННЫХ ОБЪЕМНОЙ ШТАМПОВКОЙ ИЗ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО СПЛАВА ВТ6

¹Институт физики перспективных материалов
Уфимского государственного авиационного технического университета
ул. К. Маркса, 12, г. Уфа, 450000, Россия

²ОАО «Уфимское моторостроительное производственное объединение»
ул. Ферина, 2, г. Уфа, 450000, Россия

Статья поступила в редакцию 13 октября 2011 года

Представлены результаты исследований механических свойств и микроструктуры лопаток газотурбинного двигателя (ГТД) из сплава ВТ6, изготовленных объемной изотермической штамповкой (ИЗШ) из заготовки с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой, полученной методами интенсивной пластической деформации (ИПД). Показана принципиальная возможность формообразования лопатки из УМЗ-заготовки объемной штамповкой при пониженных температурах и, как следствие, достижения повышенных значений прочности и сопротивления усталости за счет формирования в штамповке однородной структуры с размером зерен менее 1 мкм по сравнению с лопатками, полученными по серийной технологии.

Ключевые слова: титановый сплав ВТ6, ультрамелкозернистая структура, интенсивная пластическая деформация, лопатка компрессора низкого давления, объемная штамповка

Введение

Повышение эксплуатационной надежности ГТД в условиях больших ресурсов является важной проблемой современного машиностроения. Лопатки ГТД – наиболее массовые и дорогостоящие детали. Каждый аварийный выход ГТД вследствие усталостных повреждений и эрозионного износа лопаток или снижения их технических характеристик ниже допустимого уровня, как правило, влечет за собой большие материальные убытки, а в отдельных случаях приводит к катастрофическим последствиям.

Лопатки ГТД работают в сложных эксплуатационных условиях высоких статических и динамических нагрузок, эрозионных, коррозионных и температурных воздействий. В целом к ним предъявляется целый ряд технических

требований относительно статической прочности, сопротивления многоцикло-вой и малоцикло-вой усталости, ударной вязкости, длительной прочности при эксплуатационных температурах, чувствительности к концентраторам напряжений и др. [1]. Если температура эксплуатации в компрессоре или спрямляющем аппарате ГТД не превышает 450°C, то предпочтение отдается лопаткам из титановых сплавов, обладающих более высокой удельной прочностью и коррозионной стойкостью по сравнению с жаропрочными сталями и никелевыми сплавами [1].

Исследования последних двух десятилетий показали, что эффективным способом повышения механических свойств металлов и сплавов является формирование УМЗ-наноструктур с размером зерен в субмикро- и нанокристаллическом диапазоне методами ИПД [2,3]. Например, титановые материалы с размером зерен от 1 μm до 100 nm и менее представляют собой большой интерес благодаря их уникальным физико-механическим свойствам: высокой прочности, усталостной прочности, износостойкости, низкотемпературной и/или высокоскоростной сверхпластичности [2–5].

Применение наноструктурных высокопрочных титановых сплавов представляет значительный интерес для изготовления таких ответственных изделий, как лопатки, для которых критическими свойствами, определяющими ресурс и надежность изделий, являются прочность, выносливость и износостойкость. Кроме того, проявление сверхпластичности наноструктурных сплавов при более низких температурах и более высоких скоростях деформации является технологически привлекательным для формообразования лопатки, так как традиционной технологией получения заготовок лопаток из титановых сплавов, имеющих достаточно сложную поверхностную конфигурацию, является объемная штамповка.

В этой связи цель данной работы – исследование возможности повышения усталостных свойств лопаток компрессора низкого давления из сплава ВТ6 за счет формирования в ней УМЗ-структуры путем ИПД и последующей ИЗШ заготовок.

Материалы и методы исследования

Для проведения исследований был использован сплав ВТ6 (Ti-основа, Al – 6.6%; V – 4.9%; Zr – 0.02%; Si – 0.033%; Fe – 0.18%; C – 0.007%; O₂ – 0.17%; N₂ – 0.01%; H₂ – 0.002%) производства ВСМПО в соответствии с ОСТ 1 900006–86. Температура полиморфного превращения $T_{p.tr}$ в сплаве составляет $975 \pm 5^\circ\text{C}$.

Заготовки из сплава ВТ6 диаметром 20 mm и длиной 135 mm предварительно получали по ранее разработанной технологии равноканальным угловым прессованием (РКУП) на оснастке с углом пересечения каналов $\varphi = 120^\circ$ при температуре 700°C и экструзии при 300°C [6]. Заготовки после данной ИПД-обработки представлены на рис. 1.



Рис. 1. Внешний вид заготовок после ИПД-обработки

Рис. 2. Схема вырезки образцов из лопатки, полученной из УМЗ-сплава ВТ6

Полученные заготовки после механической обточки были нагреты до $T = 780^\circ\text{C}$ в течение 20 min и подвергнуты ИЗШ при $T = 780 \pm 10^\circ\text{C}$ за 1 переход при достижении степени деформации не менее 70%. Скорость деформации при этом составляла в среднем не менее 10^{-2} s^{-1} . Последующая калибровка лопаток производилась при $T = 620\text{--}650^\circ\text{C}$. Режим ИЗШ (температура, скорость и степень деформации) был выбран на основании компьютерного моделирования и возможности реализации данного процесса на существующем оборудовании [7].

Лопатки из обычного сплава ВТ6 были получены по серийной технологии штамповки при температуре $920 \pm 10^\circ\text{C}$. Образцы для механических испытаний вырезали из замковой части и пера лопатки. Схема вырезки представлена на рис. 2.

Для исследования микроструктуры использовали оптическую, растровую (РЭМ) и просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ). Тонкие фольги для ПЭМ были получены электроискровой вырезкой пластинок толщиной 0.8–1.0 mm, механическим утонением с последующим электролитическим полированием при отрицательных температурах. Рентгенофазовый структурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-4 с использованием монохроматизированного $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения в интервале углов $2\theta = 20\text{--}100^\circ$. Для устранения влияния текстуры образцы вращали перпендикулярно оси съемки.

Механические испытания на растяжение цилиндрических образцов с длиной базы 15 mm и диаметром 3 mm, вырезанных из замковой части, проводили на разрывной машине Instron при комнатной температуре со скоростью деформации $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Из пера лопатки были вырезаны плоские образцы с поперечным сечением $2 \times 4 \text{ mm}$, которые испытывали на малой разрывной машине для малых образцов со скоростью деформации $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Для каждого состояния было испытано не менее 3 образцов.

Результаты исследования и их обсуждение

Микроструктура и механические свойства заготовки из сплава ВТ6, полученной ИПД-обработкой

На рис. 3 приведены микроструктуры сплава ВТ6 в состоянии поставки (а) и после ИПД-обработки, включающей РКУП и экструзию (б, в).

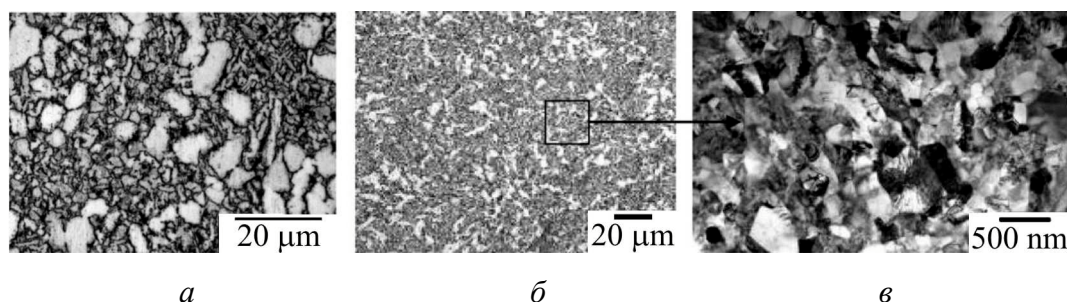


Рис. 3. Микроструктура исходной (а) и УМЗ-заготовки (б, в) из сплава ВТ6 после ИПД-обработки; а, б – оптическая микроскопия; в – ПЭМ

Структура исходной заготовки представляет собой типичную для горячекатаных прутков смешанную глобулярно-пластинчатую структуру, которая состоит из первичных глобулей с размером α -фазы $15 \pm 5 \mu\text{m}$ и $(\alpha + \beta)$ -областей с пластинчатой морфологией (рис. 3,а). Объемная доля глобулярной составляющей α -фазы была примерно 65%. Интенсивная пластическая деформация заготовки привела к измельчению структуры сплава: доля УМЗ-структуры со средним размером зерен/субзерен α -фазы $240 \pm 60 \text{ nm}$ составляла около 70% (рис. 3,в). Размер первичных глобулей α -фазы уменьшился до $5 \mu\text{m}$ (рис. 3,б), при этом они состояли из более мелких субзерен. Микроструктура характеризовалась также высокой плотностью дислокаций, повышенными внутренними напряжениями из-за сильных искажений кристаллической решетки, что типично для многих металлов, полученных ИПД [4]. Было также установлено, что зерна β -фазы имеют форму, близкую к зернам α -фазы. Однако объемная доля β -фазы уменьшилась с 13 до 6% за счет ее частичного растворения и распада $\beta \rightarrow \alpha_2 + \beta$, инициированного ИПД [8].

Данная УМЗ-структура была типична как для поперечного, так и продольного сечения заготовки после ИПД, но в продольном сечении наблюдалась заметная вытянутость глобулей α -фазы в соотношении примерно 1:3.

В результате формирования в заготовке УМЗ-структуры прочность сплава увеличилась почти в 1.5 раза до значений $UTS = 1500 \text{ MPa}$ с сохранением существенной пластичности (относительное удлинение более 9%) (таблица, состояния 1 и 3).

Таблица

Механические свойства при комнатной температуре образцов из лопаток, полученных по серийной и опытной технологиям

№ п/п	Состояние	UTS	σ_{02}	δ	σ_{unif}
		МПа		%	
1	Состояние поставки	965 ± 10	900 ± 20	19 ± 1	8.5 ± 0.2
2	Серийная технология (ИЗШ при $T = 910^\circ\text{C}$)	1060 ± 15	1015 ± 15	14 ± 1	5.7 ± 0.1
3	УМЗ-состояние после ИПД	1450 ± 10	1360 ± 40	9 ± 1	1.7 ± 0.3
4	Опытная технология (ИЗШ при $T = 780^\circ\text{C}$)	1220 ± 5	1180 ± 10	16.0 ± 0.3	9.0 ± 0.2

Микроструктура и механические свойства лопатки, полученной изотермической штамповкой из УМЗ-сплава

Микроструктура штамповок из УМЗ-сплава ВТ6 представлена на рис. 4. Исследование структуры по высоте лопатки на оптическом микроскопе показало, что после ИЗШ микроструктура замка и пера сохранила УМЗ-структуру. На оптических изображениях микроструктуры наблюдались частицы первичной α -фазы и области с сильно измельченной структурой, в которой размер отдельных структурных элементов практически не просматривался (рис. 4,а). При большем увеличении при наблюдении методом РЭМ видно (рис. 4,б), что микроструктура весьма однородна, а размеры α -фазы в большинстве случаев менее 1–2 μm , т.е. глобулы α -фазы уменьшились вследствие разбиения на отдельные зерна.

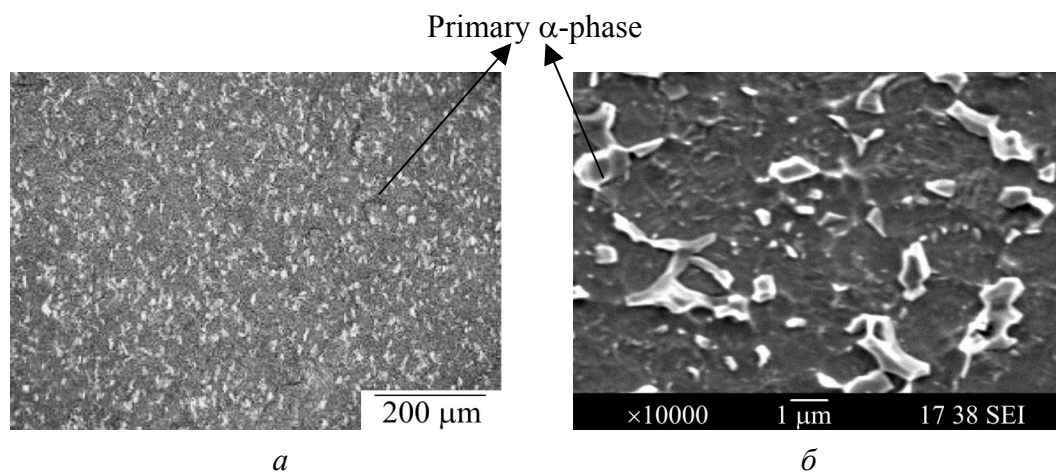


Рис. 4. Микроструктура лопатки, полученной ИЗШ при 780°C из заготовки сплава с УМЗ-структурой: *а* – оптическая металлография, *б* – РЭМ

На рис. 5,а,б представлена тонкая структура лопаток, полученных ИЗШ соответственно по серийной технологии ($T = 920^\circ\text{C}$) из крупнозернистого сплава и по опытной технологии ($T = 780^\circ\text{C}$) из УМЗ-заготовки. В первом случае структура штамповки имеет типичную бимодальную микроструктуру, состоящую из первичных глобул α -фазы размером от 3 до 10 μm в β -превращенной матрице в виде тонких пластин α -фазы со средней толщиной от 1.2 до 1.8 μm . По данным рентгеноструктурного анализа объемная доля β -фазы в состоянии поставки и после объемной штамповки примерно одинакова и составляет $\sim 13\%$.

Микроструктура опытной лопатки характеризуется наличием УМЗ-зерен α -фазы преимущественно равноосной формы, средний размер которых составляет 0.8–0.9 μm (рис. 5,б), т.е. несколько больше, чем в заготовке до ИЗШ. При этом штамповка привела к росту объемной доли β -фазы по сравнению с ИПД-состоянием с 6 до 11% и, следовательно, к увеличению равновесия в фазовом составе сплава.

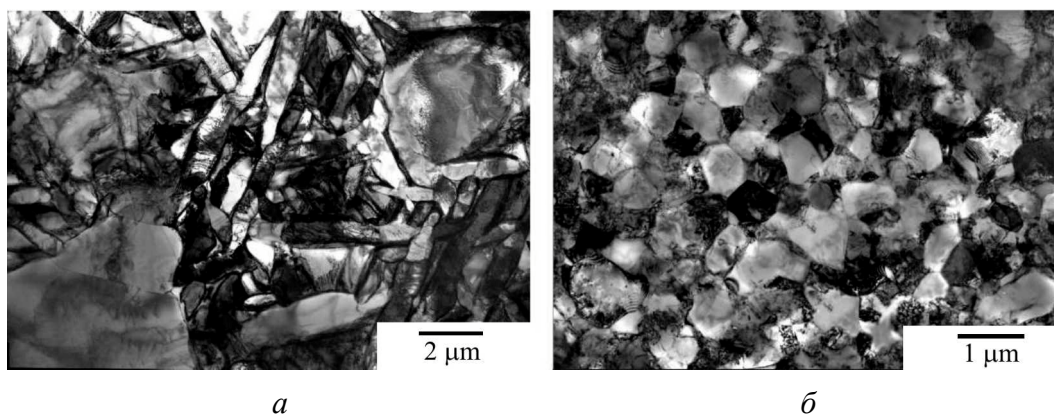


Рис. 5. Тонкая структура лопатки, полученной ИЗШ: *a* – из заготовки в состоянии поставки при $T = 920^{\circ}\text{C}$, *б* – из УМЗ-сплава при $T = 780^{\circ}\text{C}$ (ПЭМ)

Важно отметить, что УМЗ-сплав в полученной лопатке является достаточно термостабильным – проведение отжига вплоть до температуры 650°C , 1 h не привел к заметному изменению микроструктуры и фазового состава.

Механические свойства образцов, вырезанных из замка и пера лопаток, представлены в таблице.

Из таблицы видно, что в состоянии поставки сплав демонстрирует невысокую прочность ($UTS \sim 965 \text{ МПа}$) и хорошую пластичность ($\delta = 19\%$). Последующая изотермическая деформация штамповкой при 920°C привела к некоторому упрочнению (до 1060 МПа) сплава за счет небольшого измельчения структуры в результате фазовых превращений и динамической рекристаллизации. При этом упрочнение сплава сопровождалось некоторым уменьшением относительного δ и равномерного δ_{unif} удлинения образца до 14 и 5.7% соответственно, что обусловлено формированием пластинчатой морфологии α -фазы в условиях деформации при температуре ниже температуры $T_{p.tr}$ примерно на 40°C (состояния 1 и 2).

УМЗ-сплав ВТ6 (состояние 3 в таблице) демонстрирует очень высокую прочность (1450 МПа) и удлинение (около 9%). После изотермической штамповки УМЗ-заготовок в образцах наблюдается уменьшение прочности до 1220 МПа (состояние 4), но при этом заметно возрастает пластичность, в частности равномерное и относительное удлинение до 9 и 16% соответственно. Судя по приведенным выше данным структурных исследований, это связано со структурными изменениями, происходящими в результате изотермической штамповки при температуре 780°C . На ПЭМ-изображениях микроструктуры штамповок видно, что зеренно-субзеренная структура, сформированная после ИПД-обработки, трансформировалась в равноосную зеренную, о чем свидетельствует более четкий контраст границ (ср. рис. 3,б и 5,б). Размер зерен α -фазы несколько увеличился с 0.3 до $0.8 \text{ }\mu\text{m}$ в результате процессов возврата и рекристаллизации при объемной штамповке. Как известно, морфология зерен и структура границ могут оказывать значительное влияние на механическое поведение УМЗ-металлов. Например, ранее в наших исследованиях было показано, что удлиненная фрагмен-

тированная УМЗ-структура технически чистого титана после комбинированной ИПД-обработки трансформируется в равноосную с сохранением ультрамелкого зерна в процессе дополнительной теплой деформации осадкой при 450°C, т.е. в условиях, близких к сверхпластической деформации [9]. В результате такой обработки заметно увеличилась пластичность, в частности относительное и равномерное удлинение, при сохранении высокой прочности при комнатной температуре. Такое механическое поведение УМЗ-титана было обусловлено прежде всего изменением структуры границ зерен, а также увеличением доли большеугловых границ до 80%, которые, как известно, способствуют зернограничному проскальзыванию ультрамелких зерен при пластической деформации. Похожая ситуация, по-видимому, наблюдается в УМЗ-сплаве ВТ6, в котором после ИЗШ наблюдали зерненную структуру с низкой плотностью решеточных дислокаций и тонкими равновесными границами при сохранении малого размера зерна α -фазы (рис. 5,б). Понижение прочности в УМЗ-сплаве после данной обработки можно объяснить некоторым увеличением (с 0.3 до 0.8 μm) размеров зерен в процессе изотермической штамповки при 780°C в результате динамической рекристаллизации. Увеличение объемной доли β -фазы в структуре до 11%, очевидно, также дает дополнительный вклад в повышение пластичности сплава.

Известно, что сочетание высокой прочности и повышенной пластичности в УМЗ-металлах позволяет увеличить сопротивление усталости [5]. В частности, такой подход был описан для УМЗ Ti и сплава Ti-6Al-4V в ряде недавних публикаций [9,10]. В настоящей работе усталостные испытания проводили на натурных образцах, вырезанных из лопаток (рис. 6) на специальном вибростенде ВЭДС-400А при комнатной температуре, на базе $2 \cdot 10^7$ циклов с частотой $f = 500 \text{ Hz}$ в соответствии с ОСТ 100303-79. По результатам испытаний было установлено, что тип микроструктуры лопаток оказывает значительное влияние на усталостную прочность (рис. 7). Если предел выносливости

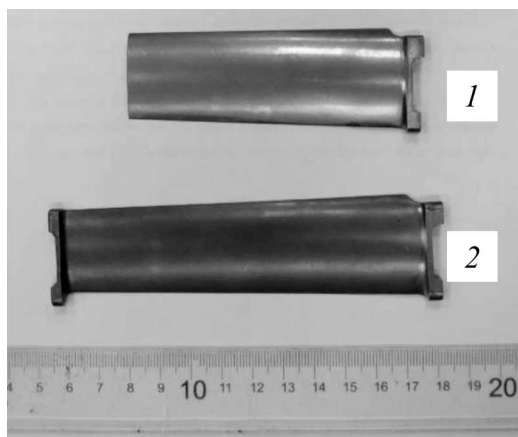


Рис. 6. Вид опытной лопатки компрессора низкого давления, полученной из УМЗ-сплава ВТ6 (1), и образца для усталостных испытаний (2)

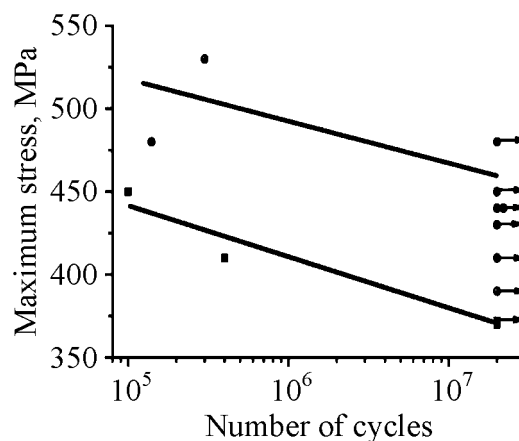


Рис. 7. Зависимость усталостной прочности лопатки от вида технологии: ■ – серийная, ● – опытная

серийных лопаток со смешанной глобулярно-пластинчатой структурой составлял 370 МПа, то лопатки с УМЗ-структурой продемонстрировали предел выносливости около 470 МПа, т.е. почти на 30% выше.

Таким образом, полученные результаты демонстрируют принципиальную возможность сохранения УМЗ-состояния и, как следствие, повышения механических свойств в изделиях сложной формы, полученных с использованием ИЗШ при пониженной температуре заготовки, предварительно подвергнутой ИПД. На примере лопатки компрессора ГТД из сплава ВТ6 показано, что достижение повышенной прочности и пластичности за счет формирования в ней стабильной УМЗ-структуры позволило увеличить предел выносливости на 30%. Такое повышение усталостных свойств лопатки компрессора из УМЗ-сплава ВТ6 дает основания прогнозировать качественно новый уровень эксплуатационных характеристик изделий, полученных штамповкой сплавов после ИПД.

Выводы

1. Показана возможность сохранения однородной УМЗ-структуры в лопатке компрессора ГТД из сплава ВТ6, полученной объемной штамповкой при пониженных температурах заготовки, предварительно подвергнутой ИПД.

2. Установлено, что формирование в лопатке равноосной УМЗ-структуры (средний размер зерен α -фазы 0.8 μm) приводит к более высокой прочности и пластичности ($UTS = 1220$ МПа и $\delta = 16\%$) по сравнению со смешанной глобулярно-пластинчатой структурой (размер первичных глобулей до 10 μm) в лопатках, полученных по серийной технологии ($UTS = 1060$ МПа и $\delta = 14\%$).

3. Показано, что повышение прочности и пластичности материала лопаток ГТД обеспечивает повышение предела выносливости на 30% на базе 2–10 циклов.

1. Л.Б. Гецов, Материалы и прочность деталей газовых турбин, Машиностроение, Ленинград (1973).
2. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства, ИКЦ «Академкнига», Москва (2007).
3. Р.А. Андриевский, Наноструктурные материалы: учебное пособие для вузов, Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля (ред.), Академия, Москва (2005).
4. С.П. Малышева, Г.А. Салищев, Р.М. Галеев, В.Н. Даниленко, М.М. Мышляев, А.А. Попов, ФММ **95**, № 4, 98 (2003).
5. А.Ю. Виноградов, С. Хасимото, Металлы № 1, 51 (2004).
6. I.P. Semenova, L.R. Saitova, G.I. Raab, R.Z. Valiev, Mater. Sci. Eng. **A387–389**, 805 (2004).
7. А.В. Боткин, А.Ф. Шаяхметов, И.П. Семенова, Г.И. Рааб, Р.З. Валиев, С.П. Павличич, Кузнечно-штамповочное производство № 11, 43 (2008).

8. И.П. Семенова, Л.Р. Саитова, Р.К. Исламгалиев, Т.В. Доценко, А.Р. Кильмаметов, С.Л. Демаков, Р.З. Валиев, ФММ **100**, № 1, 1 (2005).
9. I.P. Semenova, R.Z. Valiev, E.B. Yakushina, G.H. Salimgareeva, T.C. Lowe, J Mater Sci, DOI 10.1007/s, 10853-008-2984-4 ISSN 0022-2461 (Print) 1573-4803 (on-line).
10. I.P. Semenova, E.B. Yakushina, V.V. Nurgaleeva, R.Z. Valiev, International Joint Materials Research (formerly Z. Metallk.) **100**, 1691 (2009).

И.П. Семенова, В.В. Полякова, Р.Р. Валиев, Г.И. Рааб, Н.Ф. Измайлова

МІКРОСТРУКТУРА Й ВЛАСТИВОСТІ ЛОПАТОК КОМПРЕСОРА ГТД, ОТРИМАНИХ ОБ'ЄМНИМ ШТАМПУВАННЯМ З УЛЬТРАДРІБНОЗЕРНИСТОГО СПЛАВУ ВТ6

Представлено результати досліджень механічних властивостей і мікроструктури лопаток газотурбінного двигуна (ГТД) із сплаву ВТ6, виготовлених об'ємним ізотермічним штампуванням (ІЗШ) із заготовки з ультрадрібнозернистою (УДЗ) структурою, отриманою методами інтенсивної пластичної деформації (ІПД). Показано принципову можливість формоутворення лопатки з УДЗ-заготовки об'ємним штампуванням у разі знижених температур і, як наслідок, досягнення підвищених значень міцності й опору втомі за рахунок формування в штампуванні однорідної структури з розміром зерен менше 1 μm у порівнянні з лопатками, отриманими за серійною технологією.

Ключові слова: титановий сплав ВТ6, ультрадрібнозерниста структура, інтенсивна пластична деформація, лопатка компресора низького тиску, об'ємне штампування

I.P. Semenova, V.V. Polyakova, R.R. Valiev, G.I. Raab, N.F. Izmailova

MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF BLADES OF GTE COMPRESSOR PRODUCED BY DIE FORGING OF ULTRA-FINE GRAINED BT6 ALLOY

The results of the studies of mechanical properties and microstructure of gas turbine engine (GTE) blades made of BT6 alloy by isothermal die forging (IDF) of a billet with ultra-fine grained (UFG) structure obtained with using severe plastic deformation (SPD). An opportunity of blade formation from an UFG billet by die forging at reduced temperatures is presented and, as a consequence, higher values of strength and fatigue strength can be achieved due to formation of homogeneous structure with grain size less than 1 μm compared to the blades obtained by commercial technology.

Keywords: BT6 titanium alloy, ultra-fine grained structure, severe plastic deformation, low-pressure compressor blade, forging

Fig. 1. Configuration of billets after SPD processing

Fig. 2. Scheme of sample cutoff from the blade made of the UFG BT6 alloy

Fig. 3. Microstructure of the initial (a) and UFG billet (b, v) made of BT6 alloy after SPD processing; a, b – optical microscopy; v – transmission electron microscopy (TEM)

Fig. 4. Microstructure of the blade obtained by IDF at 780°C from the billet made of the alloy with UFG structure: *a* – optical metallography, *b* – scanning electron microscopy (SEM)

Fig. 5. Fine structure of the blade obtained by IDF: *a* – from the billet in the state of delivery at $T = 920^{\circ}\text{C}$, *b* – from the UFG alloy at $T = 780^{\circ}\text{C}$ (TEM)

Fig. 6. Appearance of experimental low-pressure compressor made of UFG BT6 alloy (1) and the sample for fatigue tests (2)

Fig. 7. Fatigue strength of the blade related to the type of technology ■ – commercial, ● – experimental technology

PACS: 61.46.-w

Р.К. Исламгалиев¹, Х. Вэн², К.М. Нестеров¹, Р.З. Валиев¹, Э. Лаверния²

СТРУКТУРА МЕДИ, ПОДВЕРГНУТОЙ КРИОГЕННОМУ РАЗМОЛУ И ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

¹Уфимский государственный авиационный технический университет
ул. К. Маркса, 12, г. Уфа, 450000, Россия
E-mail: saturn@mail.rb.ru

²Калифорнийский университет, Дэвис, США

Статья поступила в редакцию 26 октября 2011 года

Методами криогенного размолла и интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) получены образцы наноструктурной меди. Особенности структуры изучены в просвечивающем электронном микроскопе. Обсуждаются механизмы роста зерен в наноструктурной меди в процессе ИПД при комнатной температуре.

Ключевые слова: наноструктурные материалы, криогенный размол, интенсивная пластическая деформация

Введение

Известно, что для получения ультрамелкозернистых (УМЗ) материалов в последние годы часто используют методы ИПД, в основе которых лежит применение больших степеней деформации сдвига в условиях низких гомологических температур и высоких давлений [1,2]. В частности, на примере ряда чистых металлов и сплавов было показано, что обработка монолитных крупнозернистых заготовок методами ИПД ведет к сильному измельчению зеренной структуры до размеров менее 1 μm [3], а также способствует формированию преимущественно высокоугловых границ зерен [4] в сочетании с высоким уровнем внутренних напряжений [5]. В случае обработки сплавов на эту картину накладываются эффекты, связанные с фазовыми превращениями в условиях высоких давлений и больших деформаций сдвига [6]. На полученных УМЗ-образцах было продемонстрировано, что измельчение зеренной структуры методами ИПД способствует повышению пределов прочности и выносливости [4], а также ведет к проявлению эффекта высокоскоростной и низкотемпературной сверхпластичности [6].

В то же время применение методов ИПД к монолитным крупнозернистым образцам имеет свои ограничения с точки зрения предельного измельчения

зеренной структуры. В частности, типичный средний размер зерна в чистых металлах (Cu, Ni, Ti), достигаемый в результате воздействия ИПДК, имеет значения примерно 150 nm [7], а после обработки методом равноканального углового прессования достигает 300–400 nm [8].

Физической основой этих ограничений является накопление большой плотности дефектов кристаллической решетки в процессе ИПД, сужающей возможность для дальнейшего увеличения плотности дислокаций и соответственно развития механизма дислокационного скольжения. Это проявляется, в частности, в существенном уменьшении стадии деформационного упрочнения до 1–2% в процессе механических испытаний на растяжение металлических образцов, подвергнутых ИПД предельными степенями деформации [9].

Вместе с тем особый интерес представляет исследование структуры и механических свойств нанокристаллических материалов с размером зерен менее 50 nm, поскольку именно в этой области начинаются самые интересные эффекты, которые связаны с влиянием пространственного ограничения на процессы зарождения и перемещения дислокаций и приводят к тому, что наряду с дислокационным скольжением все большую роль начинают играть другие механизмы пластической деформации, такие как двойникование и зернограничное проскальзывание.

Для решения задач, связанных с изготовлением нанокристаллических материалов с размером зерен менее 100 nm, в последние годы был развит метод получения нанокристаллических структур внутри микронных порошков путем применения шарового размолла в среде жидкого азота [10], который назван криогенным размоллом. Было продемонстрировано, что последний способствует измельчению зеренной структуры в различных металлах и сплавах до значений примерно 30–40 nm. Вместе с тем до настоящего времени еще остаются проблемы с компактированием полученных порошков для изготовления монокристаллических образцов без остаточной пористости.

В то же время имеются публикации [11], в которых на примере меди показана принципиальная возможность консолидации микронных порошков методами ИПД.

Вследствие этого целью настоящей работы было изучение возможностей нового подхода к изготовлению нанокристаллических образцов, который заключается в применении метода криогенного размолла для получения нанокристаллических структур в микронных порошках с последующей их консолидацией в монокристаллические образцы методами ИПД.

Первые результаты, опубликованные в [12], показали перспективность этого подхода для получения материалов нового поколения, но в то же время поставили ряд вопросов по оптимизации технологических режимов изготовления нанокристаллических образцов, которые, в свою очередь, требуют углубленного изучения их структуры, что входит в задачи настоящей работы.

Материал и методики эксперимента

В качестве исходного материала для исследований использовали микронный порошок меди, подвергнутый шаровому размолу при пониженных температурах [10]. Для создания охлаждающей среды применяли жидкий азот. Размол производили в течение 8 h с использованием стальных шаров, размер которых по отношению к среднему размеру порошков составлял примерно 30:1.

Консолидацию размолотых порошков выполняли в два этапа. На первом проводили предварительное компактирование под давлениями 0.35 и 1.95 GPa при комнатной температуре. На втором этапе предкомпакты (образцы в форме диска с полированной поверхностью) подвергали консолидации при комнатной температуре методом ИПДК под давлением 6 GPa при числе оборотов, равном 5. После применения ИПДК образцы имели высоту 0.7 mm и диаметр 10 mm.

Измерения микротвердости по методу Виккерса проводили на установке Микромет 5101 вдоль диаметра ИПДК-образцов под нагрузкой 200 g, используя время выдержки 15 s.

Структурные исследования осуществляли на сканирующем электронном микроскопе JEM-6390 и просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100.

Оценку пористости предкомпактов проводили с использованием программы «Grain size», анализируя микрофотографии структуры, полученные в сканирующем электронном микроскопе. Для экспериментальной оценки плотности консолидированных образцов использовали метод Архимеда.

Результаты и обсуждение

Применение предварительного компактирования под давлением 0.35 GPa при комнатной температуре привело к получению образцов в виде предкомпактов с достаточно большой объемной долей пор, равной 0.64 (рис. 1,а). Повышение давления предварительного компактирования до 1.95 GPa позволило снизить пористость до величины 0.24 (рис. 1,б). Средний размер порошинок в предкомпактах составил 37 μm .

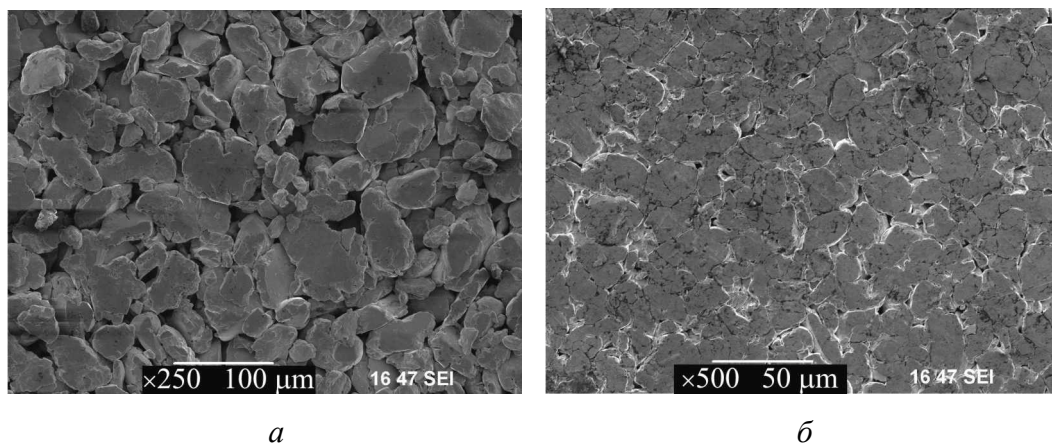


Рис. 1. Изображение микронных порошков, подвергнутых криогенному размолу и компактированию под давлением, GPa: а – 0.35, б – 1.95

После применения ИПДК наблюдали существенный рост плотности образцов, величина которой незначительно зависела от расстояния до центра дисков. Например, на краю плотность ИПДК-образцов имела значение 95.7%, тогда как в центре она достигала величины 96.5%.

Очевидно, что для получения полностью плотных образцов путем применения ИПД для консолидации микронных порошков необходимо выполнение нескольких условий.

Во-первых, для полного прохождения процесса консолидации необходимо, чтобы в процессе ИПДК происходила пластическая деформация, ведущая к изменению первоначальной формы порошинок, с тем, чтобы между ними образовывались плотно прилегающие границы. Согласно существующим моделям [13] для консолидации порошков путем их пластической деформации необходимо, чтобы приложенное давление в несколько раз превосходило предел текучести материала. Экспериментальные данные свидетельствуют, что предел текучести наноструктурных образцов чистой меди не превышает, как правило, 1000 МПа [14]. Принимая во внимание, что изменение формы порошинок наблюдалось после компактирования уже под давлением 1.95 GPa (рис. 1,б), можно предположить, что давление 6 GPa, использованное в настоящей работе в процессе ИПДК, должно было обеспечить заданную пластическую деформацию порошинок.

Во-вторых, для получения монолитных образцов необходима диффузия атомов через границу между соседними порошинками, ведущая к холодной сварке. Как известно, диффузионные процессы существенно зависят от температуры обработки нанокристаллических материалов [15]. Вследствие этого консолидация при повышенных температурах, казалось бы, должна увеличивать плотность нанокристаллических образцов [16], но повышенные температуры часто ведут к неконтролируемому росту зерен. В частности, известно, что начало интенсивного роста зерен в ИПДК-образцах, полученных деформацией исходных заготовок крупнозернистой чистой меди, начинается с температуры 150°C [17]. Поэтому в настоящей работе применение для консолидации порошков ИПДК при этой температуре привело к повышению среднего размера зерен до 167 nm (рис. 2).

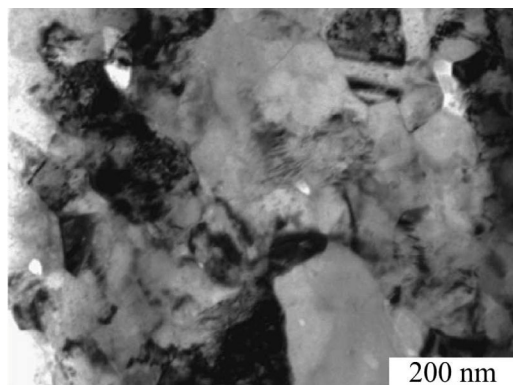


Рис. 2. Светлопольное изображение структуры после ИПДК при температуре 150°C, иллюстрирующее средний размер зерен 167 nm

В-третьих, неполная плотность является следствием большого количества границ зерен и тройных стыков, в которых расстояние между атомами существенно больше по сравнению с расстоянием между атомами в соседних зернах. Об этом косвенно свидетельствуют повышенные (0.1%) значения среднеквадратичных микроискажений кристал-

лической решетки в нанокристаллических образцах меди, полученных методом ИПДК [18], которые преимущественно являются следствием смещения атомов из положения равновесия в границах зерен и тройных стыках. Если предположить, что ширина границ зерен равна 1 nm, а плотность вещества в границах на 20% меньше по сравнению с плотностью в монокристаллах, то теоретические оценки показывают, что плотность нанокристаллических материалов со средним размером зерен 50 nm составляет примерно 98% [19].

В-четвертых, на величину плотности консолидированных образцов оказывает влияние наличие оксидов на поверхности порошинок, которые неизбежно возникают при контакте порошков с окружающим воздухом. Учитывая, что плотность оксидов меди CuO и Cu₂O (6.31 и 3.7 g/cm³ соответственно) значительно меньше, чем плотность (8.93 g/cm³) чистой меди, можно предположить, что теоретическая плотность нанокристаллических образцов меди, полученных консолидацией порошков, имеет величину, меньшую, чем 98%.

Эти значения теоретической плотности близки к экспериментальным оценкам методом Архимеда, которые свидетельствуют, что в нанокристаллических образцах чистых металлов Ni и Fe с размером зерен соответственно 65 и 30 nm, изготовленных компактированием под повышенным давлением 3 GPa при комнатной температуре, плотность может достигать 97% [20].

Иными словами, полученная в настоящей работе плотность нанокристаллических образцов меди, подвергнутых криогенному размолу и последующей консолидации методом ИПД, близка как к теоретическим оценкам, так и к экспериментальным результатам, достигнутым на других металлах в условиях компактирования при повышенных давлениях.

Исследования фотографий микроструктуры, полученных в просвечивающем электронном микроскопе, показали, что средний размер кристаллитов внутри микронных порошков, подвергнутых криогенному размолу, имел величину 46 nm (рис. 3,а). При этом на изображениях структуры часто встречались двойники деформации, доля которых среди всех границ зерен составляла 20%.

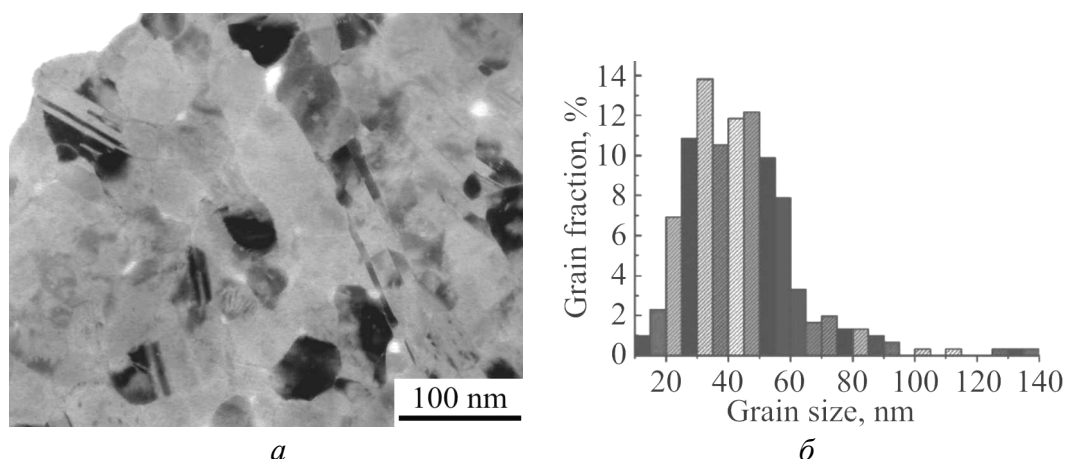


Рис. 3. Характеристики микронных порошков, подвергнутых криогенному размолу: *а* – светлопольное изображение структуры, видны двойники деформации примерно на 20% границ зерен; *б* – распределение по размерам зерен со средним значением 46 nm

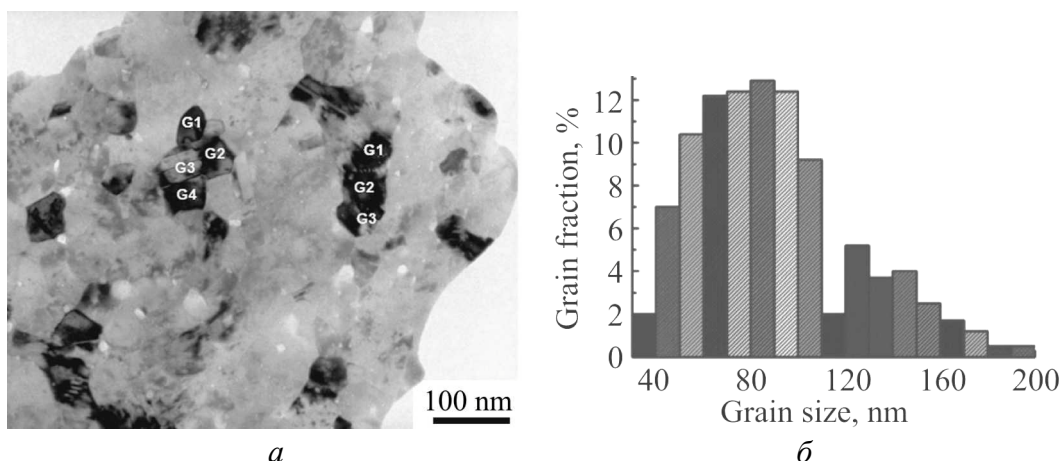


Рис. 4. Характеристики образцов после ИПДК при температуре 20°C: *a* – светлпольное изображение структуры, большие зерна, обозначенные через G1, G2, G3, состоят из нескольких субзерен; *б* – гистограмма распределения по размерам зерен

После применения ИПДК средний размер зерен существенно изменился, достигнув значения 90 nm (рис. 4,б).

Более внимательное изучение структуры показало, что большие зерна, встречающиеся на изображениях структуры (рис. 4,а), состоят, как правило, из нескольких субзерен, которые по своим размерам совпадают с размерами зерен в предкомпактах до применения ИПДК (см. рис. 3,а). Кроме этого, из рис. 5 видно, что средний размер отдельно стоящих зерен в ИПДК-образцах составляет 48 nm, т.е. почти равен среднему размеру зерен в порошках, подвергнутых криогенному размолу. Близкие значения средних размеров всех трех составляющих, а именно размеров кристаллитов в порошках, подвергнутых криогенному размолу, субзерен в образцах, подвергнутых ИПДК, а также отдельно стоящих зерен в ИПДК-образцах, свидетельствуют о том, что причиной роста зерен явилась не миграция их границ в результате динамической рекристаллизации, а коалесценция зерен вследствие совпадения ориентации соседних кристаллитов при их вращении в условиях консолидации методом ИПДК.

Здесь можно отметить, что вращение зерен и их коалесценция в процессе пластической деформации уже были обнаружены в ходе прямых наблюдений изменений в структуре в колонне микроскопа [21,22]. Множественное вращение соседних зерен вызывает уменьшение разориентации границ зерен вплоть до полного совпадения их ориентаций.

Вместе с тем в структуре сконсолидированного образца, кроме больших зерен, состоящих из нескольких субзерен, встречаются также равноосные зерна, размер и морфология которых совпадают с таковыми для зерен в предкомпактах. Это наблюдение свидетельствует, что не все нанозерна участвуют в коалесценции в процессе ИПДК.

Более того, в структуре консолидированных образцов были выявлены отдельные крупные зерна, внутри которых субзеренная структура отсутство-

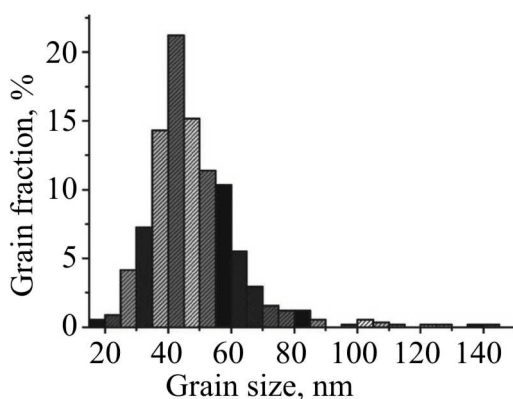


Рис. 5. Распределение по размерам отдельно стоящих зерен (которые не вращались вместе) в ИПДК-образцах, а также субзерен, которые объединились вместе в одно зерно большего размера

наблюдаются различные механизмы роста зерен: при размерах зерен менее 50 nm их рост происходит вследствие их вращения и коалесценции, при размерах 50–100 nm действуют оба механизма, наконец при размерах зерен более 100 nm доминирующим является механизм, связанный с миграцией границ.

Такое различие в механизмах роста зерен вызвано, очевидно, наличием пространственных ограничений для зарождения и движения дислокаций в нанокристаллах с размером зерен менее 50 nm, а также с сильным ростом зернограницной диффузии при уменьшении размера зерна. Вследствие этого при воздействии ИПДК на нанокристаллы с размером зерен менее 50 nm можно ожидать значительного снижения роли дислокационного скольжения и возрастания роли зернограницного проскальзывания. Последнее ведет к развороту и вращению нанокристаллов, результатом чего является их коалесценция с образованием более крупных зерен, состоящих из нескольких субзерен.

Заключение

Результаты проведенных исследований свидетельствуют, что применение метода криогенного размол в сочетании с ИПД позволяет получать наноструктурные образцы чистых металлов с размером зерен менее 100 nm. Вместе с тем можно выделить три области размеров зерен, в которых наблюдаются различия в механизмах роста зерен в процессе ИПД: при размерах менее 50 nm рост зерен происходит в результате коалесценции соседних зерен вследствие совпадения их разориентаций при вращении в процессе деформации; при размерах 50–100 nm добавляется второй механизм, связанный с миграцией границ в результате наличия в образцах больших внутренних напряжений, а также вследствие нагрева, возникающего в процессе ИПДК; при раз-

вала в результате полного совпадения их разориентаций. Это свидетельствовало о неоднородности процесса вращения зерен и их коалесценции (рис. 5).

В литературе имеются экспериментальные данные о двух различных механизмах роста зерен: для зерен с размером 10–20 nm наблюдали их вращение и коалесценцию [21,22], для зерен с размером более 100 nm – миграцию границ [23,24].

Таким образом, результаты, приведенные в настоящей работе, позволяют выделить три области размеров границ зерен, в которых на-

мерах более 100 nm действует механизм, который связан с миграцией границ и является доминирующим.

Результаты, представленные в настоящей работе, были получены благодаря поддержке Министерства образования и науки в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» по госконтракту № 11.519.11.3009.

1. R. Valiev, *Int. J. Mat. Res.* **100**, 757 (2009).
2. Y. Beygelzimer, R.Z. Valiev, V. Varyukhin, *Mater. Sci. Forum* **667–669**, 97 (2011).
3. M.A. Nikitina, R.K. Islamgaliev, A.F. Kamalov, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **25**, 74 (2010).
4. H.Ф. Юнусова, P.K. Исламгалиев, P.З. Валиев, *Металлы* № 2, 21 (2004).
5. G. Nurislamova, X. Sauvage, M. Murashkin, R. Islamgaliev, R. Valiev, *Phil. Mag. Lett.* **88**, 459 (2008).
6. O. Kulyasova, R.K. Islamgaliev, B. Mingler, M. Zehetbauer, *Mat. Sci. Eng.* **A503**, 176 (2009).
7. R.K. Islamgaliev, V.U. Kazyhanov, L.O. Shestakova, A.V. Sharafutdinov, R.Z. Valiev, *Mat. Sci. Eng.* **493**, 190 (2008).
8. R.K. Islamgaliev, N.F. Yunusova, M.A. Nikitina, K.M. Nesterov, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **25**, 241 (2010).
9. Y.M. Wang, E. Ma, *Acta Mater.* **52**, 1699 (2004).
10. D. Witkin, E. Lavernia, *Prog. Mater. Sci.* **51**, 1 (2006).
11. I.V. Alexandrov, Y. Zhu, T. Lowe, R.K. Islamgaliev, R.Z. Valiev, *Metal. Mater. Trans.* **A29**, 2253 (1998).
12. H. Wen, Y. Zhao, Y. Li, O. Ertorer, K.M. Nesterov, R.K. Islamgaliev, R.Z. Valiev, E.J. Lavernia, *Phil. Mag.* **90**, 4541 (2010).
13. G.R. Shaik, W.W. Milligan, *Met. Mater. Trans.* **A28**, 895 (1997).
14. M. Dao, L. Lu, Y.F. Chen, S. Suresh, *Acta Mater.* **54**, 5421 (2006).
15. Ю.П. Колобов, P.З. Валиев, *Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов*, Наука, Новосибирск (2001).
16. J.R. Groza, in: *Nanostructured Materials*, Noyes Publications (2007), p. 173–233.
17. R.K. Islamgaliev, F. Chmelik, R. Kuzel, *Mat. Sci. Eng.* **A237**, 43 (1997).
18. R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, *Prog. Mat. Sci.* **45**, 103 (2000).
19. J.R. Groza, R. Dowding, *Nanostructured Materials* **7**, 749 (1996).
20. E.Y. Gutmanas, L.I. Trusov, I. Gotman, *Nanostructured Materials* **4**, 893 (1994).
21. Z.W. Shan, E.A. Stach, J.M.K. Wiezorek, J.A. Knapp, D.M. Follstaedt, S.X. Mao, *Science* **305**, 654 (2004).
22. Y.B. Wang, B.Q. Li, M.L. Sui, S.X. Mao, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 011903 (2008).
23. M. Jin, A.M. Minor, E.A. Stach, J.W. Morris, *Acta Mater.* **52**, 5381 (2004).
24. M. Legros, D.S. Gianola, K.J. Hemker, *Acta Mater.* **56**, 3380 (2008).

Р.К. Исламгалієв, Х. Вен, К.М. Нестеров, Р.З. Валієв, Е. Лавернія

СТРУКТУРА МІДІ, ПІДДАНОЇ КРИОГЕННОМУ РОЗМОЛУ Й ІНТЕНСИВНІЙ ПЛАСТИЧНІЙ ДЕФОРМАЦІЇ

Методами криогенного розмолу й інтенсивної пластичної деформації крученням (ПДК) отримано зразки наноструктурної міді. Особливості структури вивчено в електронному мікроскопі, що просвічує. Обговорюються механізми зростання зерен в наноструктурній міді в процесі ПД за кімнатної температури.

Ключові слова: наноструктурні матеріали, криогенний розмол, інтенсивна пластична деформація

R.K. Islamgaliev, H. Wen, K.M. Nesterov, R.Z. Valiev, E. Lavernia

STRUCTURE OF COPPER SUBJECTED TO CRYOMILLING AND SEVERE PLASTIC DEFORMATION

Cryomilling and high pressure torsion (HPT) have been used to prepare nanostructured samples of pure copper. Features of the structure have been studied by transmission electron microscopy. Mechanisms of grain growth in nanostructured copper in the course of severe plastic deformation (SPD) at room temperature are discussed.

Keywords: nanostructured materials, cryomilling, severe plastic deformation

Fig. 1. Microstructure of micron powders subjected to cryomilling and compaction under pressure; GPa: $a - 0.35$, $b - 1.95$

Fig. 2. Bright field image of microstructure after HPT at the temperature of 150°C, illustrating the mean grain size of 167 nm

Fig. 3. Characteristics of micron powders subjected to cryomilling: a – bright field image, equiaxed nanograins with fraction of twinned grains of 20%; b – grain size distribution with average grain size of 46 nm

Fig. 4. Characteristics of the samples after HPT at temperature of 20°C: a – bright field image of microstructure, large grains labeled as G1, G2, G3, etc are composed of several subgrains; b – grain size distribution

Fig. 5. Grain size distribution of both separated grains which have not rotated together in HPT samples and subgrains which have coalesced

PACS: 72.80.Tm

Г.С. Баронин¹, А.М. Столин², В.М. Дмитриев¹, А.Г. Дивин¹, Д.Е. Кобзев¹,
П.В. Комбарова¹, А.К. Разинин¹

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ,
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ДИФфуЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА,
ПОЛУЧЕННЫХ ЖИДКО- И ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРУЗИЕЙ

¹Тамбовский государственный технический университет
ул. Советская, 106, г. Тамбов, 392000, Россия
E-mail: BaroninGS@yandex.ru

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН
ул. Институтская, 8, г. Черноголовка, 142432, Россия

Статья поступила в редакцию 26 сентября 2010 года

Путем сравнительного изучения молекулярно-релаксационных, структурно-механических, теплофизических и массо-теплообменных характеристик композитов на основе полисульфона (ПСФ), полученных жидкофазной (ЖФЭ) и твердофазной (ТФЭ) экструзией, выявлены закономерности формирования молекулярно-топологического строения и свойств аморфно-кристаллического полимера псевдосетчатого строения в результате переработки в твердой фазе. Экспериментальные результаты объяснены с позиций научных представлений, полученных вследствие анализа данных термомеханической спектроскопии (ТМС), оценки удельной скорости поглощения энергии полимером методом дифференциальной сканирующей калориметрии, влагопоглощения и других физико-химических методов изучения технологического процесса ТФЭ ПСФ-композитов.

Ключевые слова: полисульфон, жидкофазная и твердофазная экструзия, молекулярно-топологическое строение, термомеханическая спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, углеродные нанотрубки

Введение

Полисульфоны принадлежат к группе теплостойких и суперконструкционных аморфно-кристаллических материалов. ПСФ применяется для изготовления изделий инженерно-технического назначения, работающих практически без ухудшения физико-механических и других характеристик. Все полисульфоны перерабатывают в вязкотекучем состоянии при температуре 593–693 К. Технологический процесс отличается длительным технологическим циклом и высокой энергоемкостью [1].

Твердофазные технологии переработки полимеров в изделия, основанные на развитии пластической деформации материала в условиях высокого гидроста-

тического давления, относятся к энергосберегающим [2]. Возможность использования этих технологий для переработки полимерных систем на основе ПСФ требует разработки новых технологических подходов и методов исследований структуры материала и особенностей нового технологического процесса [3].

Настоящая работа посвящена изучению особенностей структуры, молекулярно-релаксационных, механических, теплофизических и диффузионных характеристик ПСФ-композитов, полученных способами ЖФЭ и ТФЭ.

1. Экспериментальная часть

Основные характеристики ПСФ определены ГОСТ 5689–79.

Физико-химические показатели ПСФ

Внешний вид	твердый аморфный прозрачный термопластичный полимер от светло-желтого до коричневого цвета
Молярная масса	$(30-60) \cdot 10^3$
Плотность, kg/m^3	1140
Показатель текучести расплава, g/10 min	1.5–5.0
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	58.7
Относительное удлинение при разрыве, %	50–100
Ударная вязкость по Шарпи, kJ/m^2	6–6.9
Теплостойкость по Вика, К	458
Температура текучести, К	465

В качестве модифицирующих ПСФ-добавок использовали углеродные нанотрубки (УНТ) «Таунит» в виде наномасштабных нитевидных образований поликристаллического графита с поперечным размером частиц 40–100 nm производства ООО «Нанотехцентр», г. Тамбов [4].

Характеристики углеродного наноматериала «Таунит»

Наружный диаметр, nm	8–100
Длина, μm	10–20
Общий объем примесей (в т.ч. аморфный углерод), %	1.6
Насыпная плотность, g/cm^3	0.4
Эффективная (пикнометрическая) плотность, g/cm^3	1.6
Влажность, %	1.0
Обратимая сорбционная емкость по водороду, %	4.8
Удельная геометрическая поверхность, m^2/g	90–130
pH водной суспензии	7
Электропроводность, S/cm	10^0-10^1
Термостабильность, К	до 973
Средняя удельная поверхность по азоту, m^2/g	139.663
Средний объем пор, cm^3/g	0.22
Средний размер пор, Å	69.61

Способ получения: газофазное химическое осаждение (каталитический пиролиз – CVD) углеводородов ($\text{CH}_4\text{C}_x\text{H}_y$) на катализаторах (Ni/Mg) при атмосферном давлении и температуре 853–923 К. Время процесса 10–80 min.

Смешение модифицирующих веществ УНТ с гранулированным ПСФ проводили предварительно в шаровой мельнице в течение 1 h при частоте вращения барабана 180 ω/min . Полимер перед переработкой в экструдере высушивали в вакуумной сушилке при температуре 373 К в течение 24 h. Полученный в экструдере пруток диаметром около 5 mm измельчали в роторной дробилке и обрабатывали в экструдере вторично. Перед вторичным экструдированием материал высушивали под вакуумом повторно при тех же режимах.

Приготовленные прутки ПСФ диаметром 0.005–0.006 m использовали в качестве образцов для ТФЭ и исследований структуры, механических, теплофизических и диффузионных свойств материала.

Экспериментальные исследования особенностей ТФЭ ПСФ-композитов проводили на экспериментальной установке с ячейкой высокого давления, разработанной в Тамбовском государственном техническом университете [2], а также на машине «Инстрон» в лаборатории пластического деформирования ИСМАН РАН (г. Черноголовка) при различных скоростях выдавливания в диапазоне $v = 2\text{--}200 \text{ mm/min}$.

Для изучения молекулярно-топологического строения, релаксационных и структурных характеристик композитов на основе ПСФ, полученных методами ТФЭ и ЖФТ, в работе использована методика ТМС, разработанная в Институте проблем химической физики РАН [5].

Термомеханические исследования проводили методом пенетрации в полимер кварцевого полусферического зонда (индентора). Образец твердого полимера с размерами $d/l = 5/5 \text{ mm}$ с двумя плоскопараллельными гранями помещали в термокамеру термоанализатора марки УИП-70м производства ЦКБ УП АН СССР. Охлаждали образец со скоростью сканирования температуры, равной 4–5 deg/min до температуры 123 К, выдерживали его при этой температуре в течение 10–15 min. Застеклованный полимер нагружали грузом 0.2 g и начинали нагрев камеры со скоростью повышения температуры, равной скорости ее понижения при замораживании полимера. С этого момента времени на двухкоординатном самописце (КСП-4) проводили запись двух функций: деформация–время и температура–время, необходимых для построения термомеханической кривой в координатах деформация–температура. Термомеханический анализ заканчивали при достижении температуры установившегося молекулярного течения исходного полимера и образцов после ТФЭ. По полученным экспериментальным зависимостям деформация–температура проводили молекулярно-топологический анализ исходного полимера и образцов после ТФЭ [5,8].

В основе ТМС-метода лежат два фундаментальных положения, характеризующих поведение макромолекул полимера, помещенного в переменное во времени температурное поле. Первое положение – сегментальная релаксация макромолекул начинается и заканчивается строго в соответствии с закономерностями Вильямса–Ландела–Ферри и Каргина–Слонимского [6,7]. Оно предполагает

их последовательный в порядке увеличения молекулярной массы полимергомологов переход в режим молекулярного течения в соответствии с уравнением

$$\lg M_i = \lg M_0 + A \frac{\Delta T}{(B + \Delta T)}, \quad (1)$$

где M_i и M_0 – молекулярные массы соответственно полимергомологов и сегмента Куна; ΔT – температурный интервал между температурой стеклования $T_{gl} = 228$ К (точка B) и температурой течения самого высокомолекулярного межузлового гомолога T_∞ (точка C на ТМК); A и B – коэффициенты. Молекулярная масса таких гомологов ПСФ пропорциональна величине $\Delta T = T_\infty - T_{gl}$ и может быть определена по универсальной калибровочной зависимости

$$\lg M_{\max} = 2.3 + \frac{11\Delta T}{100 + \Delta T}. \quad (2)$$

Второе положение ТМС заключается в том, что в момент достижения полимергомологом температуры текучести в нагруженном полимере за счет распада физической сетки и скачкообразного снижения модуля материала E происходит деформационный скачок ΔH_1 , пропорциональный весовой доле этих гомологов в полимере φ_i . Важным моментом термомеханического метода анализа ММР полимера является доказательство приближения состояния полимера в точке T_∞ (плато высокоэластичности) к равновесному состоянию. При этом суммарная деформация H_∞ при температуре T_∞ определяет величины равновесного модуля упругости E_∞ и соответствующей ему концентрации узлов в сетке полимера ν_i . Для полусферической формы наконечника зонда с радиусом R_0 между величиной H_∞ и соответствующими структурными параметрами установлена следующая закономерность:

$$E_\infty = \frac{3(1 - \mu^2)P}{4R_0^{1/2}H_\infty^{3/2}}, \quad (3)$$

где μ – коэффициент Пуассона, P – нагрузка. Подставив данное уравнение в уравнение теории высокоэластичности

$$\nu_i = E_\infty / 3RT_\infty, \quad (4)$$

получаем уравнение для расчета величины концентрации физических узлов псевдосетчатого полимера:

$$\bar{M}_c = \frac{4R_0^{1/2}H_\infty^{3/2}RT_\infty d}{(1 - \mu^2)P}, \quad (5)$$

в котором d – плотность полимера, R – газовая постоянная.

В соответствии с принципом последовательного завершения сегментальной релаксации межузловыми полимергомологами в переменном температурном поле в любой точке переходной области ТМК величина H_i является

суммарной деформацией всех межузловых цепей с молекулярной массой не выше M_{c_i} , которые завершили релаксацию при T_i и которым соответствует равновесный модуль E_i и усредненная масса M_{c_i} . Используя этот принцип, составляем систему уравнений локального усреднения, из последовательного решения которых находим молекулярные массы всех межузловых гомологов M_{c_i} . Подставив в уравнения усреднения масс

$$\bar{M}_{c_n} = \frac{1}{\sum_i^n \frac{\phi_i}{M_{c_i}}} \text{ и } \bar{M}_{c_w} = \sum_i^n M_{c_i} \phi_i \quad (6)$$

значения

$$M_{c_i} \text{ и } \phi_i = \frac{H_{i+1} - H_i}{H_\infty}, \quad (7)$$

получаем первый и второй моменты молекулярно-массового распределения (ММР), а разделив второй ММР на первый, находим коэффициент полидисперсности K .

Таким образом рассчитываются все данные, необходимые для расчета M_{c_n} и M_{c_w} и построения функции распределения в координатах $\phi_i - \lg M_{c_i}$. Их величины в зависимости от состава полимерной системы на основе ПСФ и технологии получения приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

**Молекулярно-топологические характеристики полисульфонов
после жидко- и твердофазной экструзии**

Характеристики полисульфонов	ПСФ (ЖФЭ)		ПСФ (ТФЭ)	
	()	(⊥)	()	(⊥)
1	2	3	4	5
Аморфная блок-матрица псевдосетчатого строения				
T_{gl}, K	228	225	221	221
$\alpha_1 \cdot 10^5, \text{deg}^{-1}$	4.73	4.89	4.02	5.80
$\alpha_2 \cdot 10^5, \text{deg}^{-1}$	20.8	23.9	22.0	22.3
V_f	0.110	0.128	0.119	0.109
$M_{c_n} \cdot 10^{-3}$	639.2	616.8	566.9	682.4
$M_{c_w} \cdot 10^{-3}$	1022.8	1041.8	926.2	1192.2
K	1.60	1.69	1.63	1.75
T_∞, K	401	429	425	418
T_{yield}, K	—	—	436	—
Φ_{am}	0.87	0.89	1.00	0.63
Кластерный блок-узел разветвления псевдосетки				
T_{cl}, K	401	—	—	—
$\alpha_{cl} \cdot 10^5, \text{deg}^{-1}$	8.01	—	—	—
$M_{cl} \cdot 10^{-3}$	125.9	—	—	—

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5
$T_{\text{yield}}, \text{K}$	436	—	—	—
φ_{cl}	0.13	0.00	0.00	0.00
Кристаллический блок-узел разветвления псевдосетки				
$T_{\text{melt}} - T'_{\text{melt}}, \text{K}$	—	439	—	429
$(\alpha_{\text{cr}} - \alpha'_{\text{cr}}) \cdot 10^5, \text{deg}^{-1}$	—	215.1	—	714.3
$M_{\text{cr}} \cdot 10^{-3}$	—	6.2	—	7.9
φ_{cr}	0.00	0.11	0.00	0.37
$T_{\text{yield}}, \text{K}$	—	450	—	446
Усредненная по блокам молекулярная масса полисульфона				
$M_w \cdot 10^{-3}$	906.2	934.1	926.2	754.0
$M_n \cdot 10^{-3}$	599.2	26.5	566.9	20.6
K	1.51	35.2	1.63	36.6

Таблица 2

Молекулярно-топологическое строение системы 100 mass fr ПСФ + 1.0 mass fr УНТ после жидко- и твердофазной экструзии

Характеристики полисульфонов	ЖФЭ		ТФЭ			
			$\lambda_{\text{extr}} = 4.17$		$\lambda_{\text{extr}} = 2.78$	
	()	(⊥)	()	(⊥)	()	(⊥)
1	2	3	4	5	6	7
Аморфная блок-матрица псевдосетчатого строения						
T_{gl}, K	236	236	235	238	236	235
$\alpha_1 \cdot 10^5, \text{deg}^{-1}$	6.01	4.27	4.43	4.35	5.39	3.90
$\alpha_2 \cdot 10^5, \text{deg}^{-1}$	18.8	20.2	22.1	20.2	24.8	20.6
V_f	0.091	0.113	0.125	0.113	0.137	0.118
$M_{c_n} \cdot 10^{-3}$	782.2	443.2	502.8	304.0	547.7	332.4
$M_{c_w} \cdot 10^{-3}$	1251.5	731.2	798.8	504.0	871.5	527.8
K	1.56	1.65	1.59	1.66	1.59	1.59
T_{∞}, K	390	418	407	413	418	405
$T_{\text{yield}}, \text{K}$	—	—	429	—	425	—
φ_{am}	0.68	0.28	1.00	0.25	1.00	0.29
Кластерный блок-узел разветвления псевдосетки						
T_{cl}, K	390	—	—	—	—	—
$\alpha_{\text{cl}} \cdot 10^5, \text{deg}^{-1}$	—6.67	—	—	—	—	—
$M_{\text{cl}} \cdot 10^{-3}$	251.2	—	—	—	—	—
$T_{\text{yield}}, \text{K}$	427	—	—	—	—	—
φ_{cl}	0.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Кристаллический блок-узел разветвления псевдосетки						
$T_{\text{melt}} - T'_{\text{melt}}, \text{K}$	—	425–451	—	429–446	—	418–431
$(\alpha_{\text{cr}} - \alpha'_{\text{cr}}) \cdot 10^5, \text{deg}^{-1}$	—	606.6–606.6	—	400.0–497.6	—	493.8–740.7

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7
$M_{cr} \cdot 10^{-3}$	–	1.3–3.2	–	1.0–3.2	–	0.8–6.3
Φ_{cr}	0.00	0.40–0.32	0.00	0.16–0.59	–	0.14–0.57
T_{yield}, K	–	445–458	–	457	–	446
Усредненная по блокам молекулярная масса полисульфона						
$M_w \cdot 10^{-3}$	931.4	206.2	798.8	128.1	871.5	156.7
$M_n \cdot 10^{-3}$	466.6	2.6	502.8	2.9	547.7	3.8
K	2.0	79.3	1.59	44.2	1.59	41.2

При температуре выше T_{∞} аморфная фракция ПСФ переходит в высокоэластическое состояние, в котором расширение полимера с ростом температуры происходит за счет увеличения свободного объема полимера V_f и характеризуется величиной коэффициента линейного термического расширения α_2 . Взаимосвязь величин α_1 , α_2 и V_f с температурой стеклования T_{gl} установлена уравнением Симха–Бойера [7]:

$$V_z = 3(\alpha_2 - \alpha_1)T_{gl}. \quad (8)$$

А теперь рассмотрим критерии аморфности и кристалличности блоков в аморфно-кристаллическом ПСФ.

Определение количественного содержания кристаллической фракции в аморфно-кристаллическом полимере методом ТМС основано на оценке величины суммарной термомеханической деформации в переходной области ТМК аморфного блока H_{∞} и деформации расширения при плавлении кристаллического полимера H_{cr} . При этом следует иметь в виду, что если первый тип деформации (пенетрация зонда) носит чисто локальный характер и не зависит от размера анализируемого образца, то в случае расширения при плавлении кристалла необходимо учитывать толщину образца. Следует сравнивать абсолютную термомеханическую деформацию H_{∞} с удельной деформацией расширения H_{cr}/H_0 , где H_0 – толщина образца анализируемого полимера. Именно с учетом этих величин в настоящей работе используется количественная взаимосвязь

$$\Phi_{cr} = H_{\infty}^{cr} / (H_{\infty}^{cr} + H_{\infty}^{am}). \quad (9)$$

Переход от застеклованного состояния к высокоэластическому аморфных полимеров, как и переход от кристаллического состояния к его плавлению у кристаллических, происходит также однотипно – не при одной температуре, а в температурных интервалах ΔT (см. кривые DO на рис. 1 и DC^* , D^*O на рис. 2). И при этой стадии термомеханический анализ кристаллических блоков ПСФ проводится аналогично анализу переходной области ТМК (кривая BC).

Разрушающее напряжение в условиях напряжений среза τ_{wed} образцов ПСФ, полученных ЖФЭ и ТФЭ, оценивали в испытательной машине УТС-101-5 с использованием специального приспособления типа «вилка» при скорости перемещения подвижного зажима машины 50 mm/min [3].

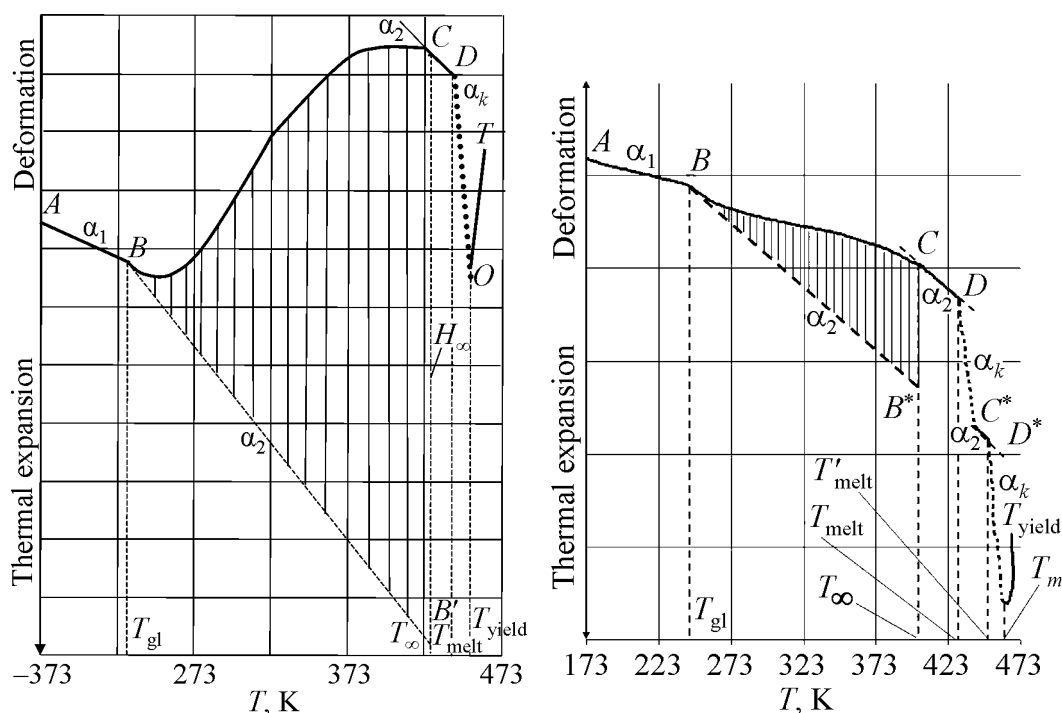


Рис. 1. Термомеханическая кривая ПСФ. Направление испытания перпендикулярно направлению жидкофазной экструзии, $T_{\text{extr}} = 693 \text{ K}$

Рис. 2. Термомеханическая кривая полимерной системы ПСФ + 1 mass fr UNT. Направление испытания перпендикулярно направлению жидкофазной экструзии, $T_{\text{extr}} = 693 \text{ K}$

Испытания на микротвердость проводили на отечественном приборе ПМТ-3. Нагружение осуществляли грузами 0.01 и 0.1 kgf. Измеряли длину отпечатка и подсчитывали величину твердости H_{μ} как отношение нагрузки к площади отпечатка:

$$H_{\mu} = \frac{P}{F} = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = \frac{1.854}{d^2}, \quad (10)$$

где α – угол при вершине между противолежащими гранями четырехгранной с квадратным основанием пирамиды, $\alpha = 136^\circ$; P – нагрузка, kgf; d – длина диагонали, mm.

Для исследования теплофизических свойств полимерных композитов на основе ПСФ применяли модернизированный дифференциальный сканирующий калориметр фирмы Perkin-Elmer марки DSC-2. Прибор подключен к персональному компьютеру через multifunctional board of data collection NI USB-6009. Программное обеспечение в этом случае выполняет функцию визуализации и обработки экспериментальных результатов. Прибор позволяет задавать скорость нагрева с чувствительностью от 20 до 0.1 mK/s и программировать требуемое изменение средней температуры держателей образца в диапазоне от 998 до 323 K. Программная скорость нагрева и охлаждения держателей образца от 0.3112 до 320 deg/min. В работе оценивали

удельную скорость поглощения энергии образцом полимера в $\text{J}/(\text{s}\cdot\text{kg})$ при скорости нагрева держателей образца 20 deg/min .

Для оценки температурной области работоспособности изделий, полученных ТФЭ, использовали метод построения диаграммы изометрического нагрева [3].

Ударную вязкость с надрезом определяли на копре с максимальной энергией молота 0.49 J при цене деления шкалы прибора $9.8\cdot 10^{-4} \text{ J}$. Температура испытания – 295 K . Образцами служили цилиндрические прутки диаметром $5\text{--}6 \text{ mm}$ и длиной 80 mm . Глубина надреза составляла 0.5 диаметра прутка. Ударную вязкость a_n с надрезом (в килоджоулях на метр квадратный) рассчитывали как среднее арифметическое данных испытаний $10\text{--}12$ образцов со средней квадратичной ошибкой не более 5% .

2. Молекулярно-топологическое строение полисульфона и композитов на его основе

Полисульфоны относятся к потенциально кристаллизующимся полимерам [1], поэтому любое однонаправленное воздействие на его расплав может приводить к формированию в его структуре при охлаждении кристаллической фазы. При этом большая ось, возникающая при ЖФЭ кристаллитов, должна быть ориентирована вдоль направления потока расплава из экструзионной головки. В зависимости от степени ориентации кристаллитов ПСФ его топологическая структура может быть полностью изотропной или анизотропной.

В настоящей работе анализ термомеханических испытаний ПСФ-композитов показан на примере исходного ПСФ и полимерной системы ПСФ + 1 mass fr УНТ. Из приведенной на рис. 1 термомеханической кривой (ТМК) ПСФ, измеренной при взаимно перпендикулярной ориентации векторов испытания и направления ЖФЭ, выявлена его аморфно-кристаллическая структура псевдосетчатого строения. В температурном интервале от -373 до -318 K полимер застеклован и расширяется при нагревании с постоянной скоростью (прямая AB), характеризуемой коэффициентом линейного термического расширения α_1 . При $T_{gl} = 228 \text{ K}$ в нем начинается сегментальная релаксация межузловых цепей и формирование переходной области (кривая BC). Из ее анализа определены молекулярные характеристики межузловых цепей псевдосетки ($M_{av,n}$ и $M_{av,w}$) и их коэффициент полидисперсности $K = M_{av,w}/M_{av,n}$. При температуре T_∞ завершается формирование переходной области, а сам ПСФ переходит в термостабильное состояние сетчатой структуры (плато высокоэластичности, прямая CD).

В этой области он расширяется при нагревании также с постоянной скоростью, характеризуемой коэффициентом линейного расширения α_2 . При температуре в точке D (T_{melt}) начинается плавление его кристаллической фазы, протекающей со скоростью α_k , и заканчивается при температуре в точке O с переходом полимера в состояние молекулярного течения (кривая OT). Молекулярно-релаксационные и количественные характеристики топологических блоков в реальной структуре ПСФ приведены в табл. 1. Анализ полученных результатов реальной топологической структуры ПСФ показал,

что химическая структура как макромолекул ПСФ в целом, так и межузловых цепей, в частности, в обоих структурных единицах должна быть одинаковой, что отразилось на величине T_{gl} . В обоих вариантах термомеханического анализа она практически одинакова, как и величина свободного объема V_f , свидетельствующая о жесткоцепном их характере.

Реальная топологическая структура ПСФ после ТФЭ не отличается от обнаруженной и охарактеризованной выше его структуры после ЖФЭ. Она также имеет аморфно-кристаллическую структуру псевдосетчатого строения. Его термомеханическая кривая аналогична кривой, приведенной на рис. 1. Снятые непосредственно из нее и рассчитанные из анализа переходной области молекулярно-релаксационные и количественные характеристики приведены в табл. 1. Из нее следует, что ПСФ после ТФЭ отличается от жидкофазной в основном степенью кристалличности – она почти в три раза выше ЖФЭ ($\phi_{cr} = 0.11$, а для ТФЭ $\phi_{cr} = 0.37$). Иницилируя процесс кристаллизации полимера, ТФЭ чистого ПСФ естественным образом сепарирует фрагменты его макромолекул по степени межцепного взаимодействия, повышая таким образом молекулярную подвижность межузловых цепей псевдосетки, что проявляется в величине их T_{gl} . Она снижается, правда незначительно, в сравнении с аналогичной величиной ЖФЭ-полимера.

Термомеханическая кривая полимерной системы ПСФ + 1 mass fr УНТ типична для топологически полиблочного полимера псевдосетчатого строения его матричного аморфного блока (рис. 2). Сегментальная релаксация межузловых цепей в псевдосетке аморфного блока начинается при $T_{gl} = 236$ К, (точка B на ТМК) и заканчивается при $T_{\infty} = 418$ К. Их молекулярная масса рассчитывается из анализа ТМК (кривая BC). Среднечисленная $M_{av,n}$ и средневесовая $M_{av,w}$ молекулярные массы межузловых цепей составляют соответственно 443200 и 731200. Коэффициент полидисперсности $K = M_{av,w}/M_{av,n} = 1.65$, их весовая доля $\phi_{am} = 0.28$.

Узлами разветвления аморфного блока являются кристаллиты ПСФ с температурой начала плавления $T_{melt} = 425$ К (точка D на ТМК), коэффициентом теплового расширения $\alpha_i = 606.6 \cdot 10^{-5} \text{ deg}^{-1}$, молекулярной массой закристаллизованных фрагментов $M_i = 1300$ и весовой долей $\phi_i = 0.4$ (табл. 2).

Другим типом узлов являются высокотемпературный кристаллический блок ($T_{melt} = 451$ К (точка D'); $\alpha_i = 606.6 \cdot 10^{-5} \text{ deg}^{-1}$; $M_i = 3200$; $\phi_i = 0.32$) и полиассоциативные структуры – кластеры, молекулярно-релаксационные характеристики которых наиболее полно проявляются при соосной ориентации векторов испытания в режиме ТМА и ЖФЭ (табл. 2). Сегментальная релаксация кластерного блока начинается при температуре $T_{cl} = 390$ К (точка C') и заканчивается началом молекулярного течения при $T_{yield} = 427$ К. Молекулярная масса этих цепей $M_{cl} = 251200$ и весовая доля $\phi_{cl} = 0.32$.

В табл. 1, 2 через V_f обозначен относительный свободный объем полимера, рассчитанный по формуле Симха–Бойера [2], λ_{extr} – экструзионное отношение или степень деформации в режиме ТФЭ ПСФ-композитов [3].

С целью получения информации о возможном протекании при традиционной технологии переработки ПСФ изотропных–анизотропных превращений топологической структуры, связанных с ориентацией продольной оси кристаллитов вдоль потока его расплава и фиксации ее после охлаждения, проведен анализ полимера при взаимно перпендикулярной ориентации векторов термомеханического нагружения и ЖФЭ.

При анализе полученных экспериментальных данных установлено, что полимерный композит ПСФ + 1 mass fr УНТ в процессе переработки через стадию расплава лишь незначительно (не более 10%) изменяет свою степень изотропности.

Общий анализ исходного ПСФ при взаимно перпендикулярной ориентации векторов показал, что существенные изменения произошли в количественном содержании межузловых цепей матричного аморфного блока, явившегося результатом массопереноса части этих цепей в структуру более жесткоцепных блоков в процессе ТФЭ, в данном случае – в кристаллический блок псевдосетчатого строения. В процессе ТФЭ доля межузловых цепей аморфного блока при взаимно перпендикулярном направлении векторов ТМА уменьшилась с $\phi_{am} = 0.89$ до $\phi_{am} = 0.63$ при увеличении доли кристаллической фазы при аналогичном ТМА с $\phi_{cr} = 0.11$ до $\phi_{cr} = 0.37$, что свидетельствует о массопереносе части цепей полимера в результате повышения молекулярной подвижности и инициирования процесса кристаллизации при обработке давлением в твердой фазе.

Присутствие в ПСФ-композите наноразмерного углерода в обоих технологических вариантах переработки (ЖФЭ и ТФЭ) существенно изменило молекулярно-релаксационные характеристики цепей в его топологических блоках. При аморфно-кристаллическом характере структуры в нем сформировались две кристаллические модификации с различной плотностью упаковки цепей в кристаллах и соответственно с различной температурой начала их плавления. Суммарная степень кристалличности связующего в сравнении с исходным ПСФ возросла почти в семь раз после ЖФЭ и в два раза – после ТФЭ. Заметно изменилось в присутствии УНТ и мецепное взаимодействие в межузловых цепях псевдосетки связующего – температура их стеклования повысилась почти на десять градусов после переработки полимерной системы ПСФ + 1 mass fr УНТ как при ЖФЭ, так и при ТФЭ (табл. 1 и 2).

3. Структурно-механические, теплофизические и диффузионные характеристики полисульфона и композитов на его основе

При оценке механических показателей в условиях определения ударной вязкости с надрезом, микротвердости и прочностных свойств образцов ПСФ-нанокompозитов после ТФЭ по сравнению с образцами, полученными ЖФЭ, показано резкое (в 1.5–2.5 раза) повышение прочностных характеристик материала в направлении, перпендикулярном ориентации в режиме ТФЭ, которое связано с изменением молекулярно-топологической структуры и релаксационных характеристик ПСФ-композита после обработки в твердой фазе (рис. 3–5).

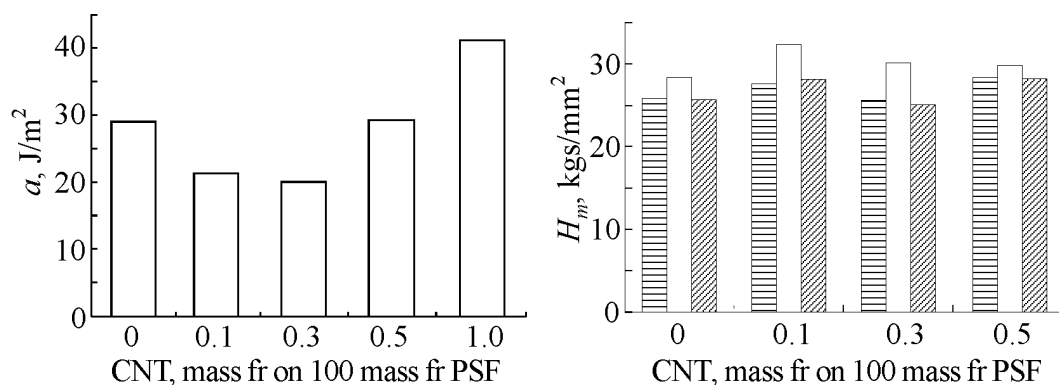


Рис. 3. Диаграмма изменения ударной вязкости с надрезом системы ПСФ + УНТ, полученной жидкофазной экструзией, $T_{extr} = 583$ К

Рис. 4. Концентрационные зависимости микротвердости ПСФ-наноккомпозита: \square – жидкофазный образец, \square , \square – направление индентирования соответственно параллельно и перпендикулярно направлению ориентирования образца в режиме плунжерной экструзии ТФЭ. Степень деформации $\lambda_{extr} = 1.52$ и $T_{extr} = 461$ К

Резкое повышение прочностных характеристик композитов на основе ПСФ связано с ужесточением полимерной системы в результате увеличения степени кристалличности вдвое за счет твердофазной обработки давлением и в семь раз – за счет введения наноуглеродного модификатора УНТ. С последним связано существенное повышение межцепного взаимодействия в межузловых цепях, выражающееся в повышении T_{gl} на 10 deg, величины деформационной теплостойкости T_m (рис. 6), полученной в режиме отжига, и величины удельной скорости поглощения энергии полимерной системой в условиях теплофизических измерений.

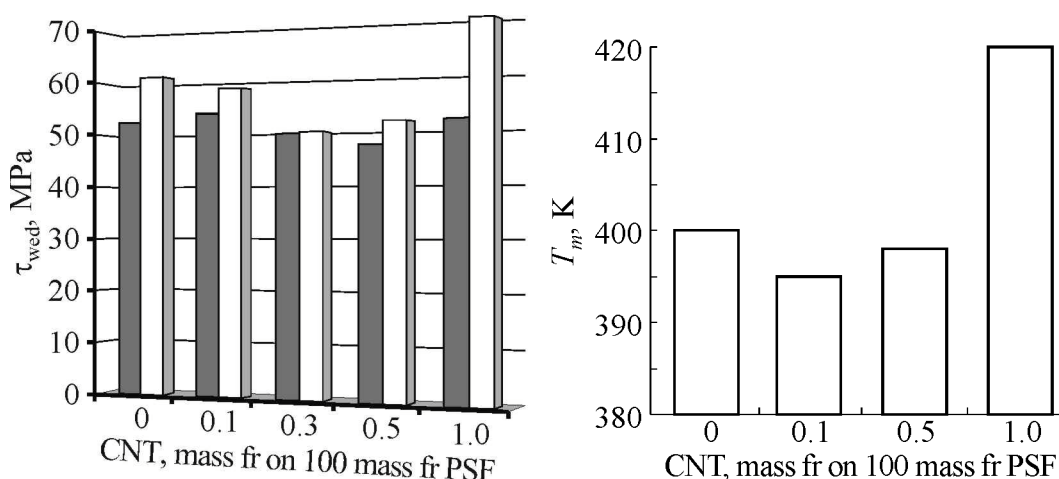


Рис. 5. Диаграмма изменения прочности в условиях среза τ_{wed} ПСФ-композитов, полученных ЖФЭ (\blacksquare) и ТФЭ (\square) при $\lambda_{extr} = 2.07$, $T_{extr} = 461$ К

Рис. 6. Зависимости величины деформационной теплостойкости T_m образцов композиций ПСФ + УНТ от содержания УНТ в полимерной матрице, полученных ТФЭ при степени деформации $\lambda_{extr} = 2.07$ и $T_{extr} = 461$ К

Установлено, что введение в полимерную матрицу ПСФ малых добавок УНТ в количестве 0.1–0.3 mass fr снижает величину ударной вязкости с 30 до 20 J/m². Дальнейшее увеличение концентрации модифицирующей добавки повышает значение ударной вязкости на 40% при содержании 1 mass fr УНТ (см. рис. 3).

Известно, что измерение микротвердости материала производится при приложении весьма малых нагрузок, что делает этот метод удобным при испытании полимеров и композитов на их основе. Микротвердость расширяет область изучения свойств полимерных нанокомпозитов, в первую очередь в связи с их физической и структурной неоднородностью. При анализе концентрационной зависимости микротвердости от содержания нанодобавок выявлено, что при небольшом содержании модифицирующей добавки (0.1–0.5 mass fr на 100 mass fr полимера) наблюдается существенный рост величины микротвердости. При этом установлено, что данная характеристика композиционного материала зависит от направления индентирования образца в процессе эксперимента по отношению к направлению ориентации экструдата в результате ТФЭ (рис. 4). Средняя величина микротвердости в продольном сечении выше, чем в поперечном, что связано с формированием ориентированной структуры ПСФ-композита после обработки в твердой фазе.

Оценивая прочностные показатели в условиях напряжений среза полимерных композитов, прошедших ТФЭ, в сравнении с ЖФЭ-полимером, следует отметить существенное повышение прочностных характеристик материала в направлении, перпендикулярном ориентации структуры полимера (рис. 5).

Для оценки качественных и количественных эксплуатационных показателей полимерных композиционных материалов, помимо прочностных свойств, выделяют температуру деформационной теплостойкости композита [3]. Полученные экспериментальные результаты позволяют констатировать, что методы физической модификации структуры и свойств ПСФ-композитов с использованием небольших добавок наноразмерного углеродного материала УНТ дают возможность достигать высоких значений деформационной теплостойкости готовых изделий и образцов за счет формирования новой молекулярно-топологической структуры и направленной анизотропии материала в условиях ТФЭ (рис. 6).

На рис. 7 представлены термограммы матрицы ПСФ и композитов ПСФ + УНТ, полученные на модернизированном дифференциальном сканирующем калориметре DSC-2. Из приведенных экспериментальных данных следует, что введение наноразмерного модификатора УНТ в матрицу ПСФ вызывает существенное повышение удельной скорости поглощения энергии полимерной системой ПСФ + УНТ в сравнении с исходным, не наполненным ПСФ, связанным с повышением межцепного взаимодействия и степени кристалличности полимера.

Для определения диффузионных свойств образцов ПСФ-композитов используется зональный метод, относящийся к методам нестационарного режима,

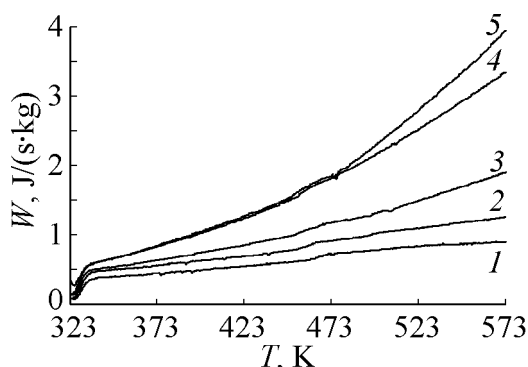


Рис. 7. Температурная зависимость удельной скорости поглощения энергии образцов исходного ПСФ (1) и композитов на его основе с добавлением на 100 mass fr ПСФ модифицирующих веществ УНТ, mass fr: 2 – 0.1, 3 – 0.3, 4 – 0.5, 5 – 1

позволяющий решать как прямые, так и обратные задачи диффузии [3,9]. Согласно этому методу для расчета концентрационной зависимости диффузии влаги в полимерах снимается кривая кинетики изотермической сушки во всем диапазоне изменения концентрации в условиях, исключающих внешнелдиффузионное сопротивление.

Исследование диффузионных свойств полимерных нанокомпозитов на основе ПСФ показало, что введение даже незначительных количеств добавок УНТ существенно влияет на сорбционные свойства полимерных композиционных материалов, в том числе и на максимальное влагопоглощение. Полученные данные (рис. 8,а) свидетельствуют об уменьшении максимального влагопоглощения жидкофазным полимерным композитом ПСФ + УНТ с увеличением концентрации модифицирующей добавки, что объясняется сильно выраженными гидрофобными свойствами углеродного наноматериала. При этом обработка давлением в режиме ТФЭ позволяет на 40% снизить количество содержащейся влаги в полимерном композите, не содержащем УНТ (рис. 8,б). Увеличение максимального влагопоглощения ПСФ-композитом после обработки в режиме ТФЭ с повышением концентрации модифицирующей добавки объясняется внесением некоторого количества дефектов в структуру ориентированного образца.

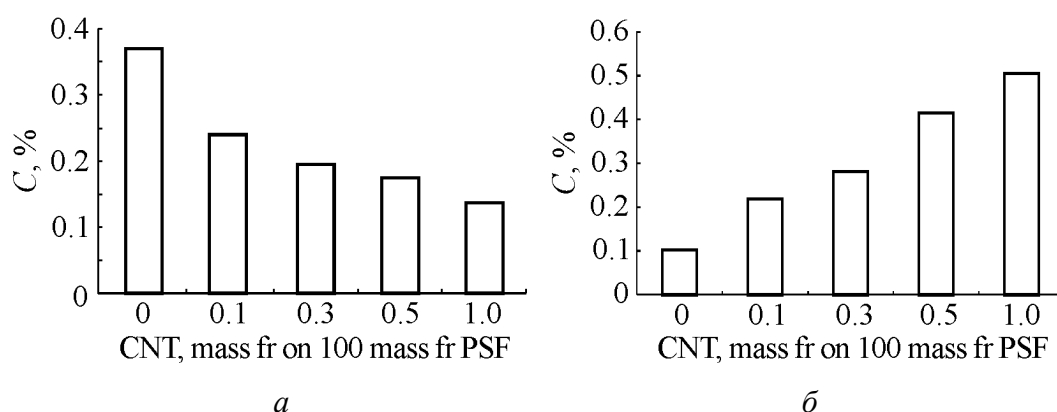


Рис. 8. Зависимость максимального влагопоглощения полимерного жидкофазного (а) и твердофазного (б) композита ПСФ + УНТ при температуре 363 К от содержания УНТ

Выводы

1. Методом ТМС проведено сравнительное исследование молекулярно-топологического строения ПСФ-композита после ЖФЭ и ТФЭ при различном содержании углеродного наноразмерного модификатора УНТ в режиме плунжерной твердофазной экструзии. При обоих способах переработки в материале обнаружена топологически трехблочная аморфно-кристаллическая структура псевдосетчатого строения. В каждом блоке определены их молекулярно-релаксационные и структурные характеристики.

2. В процессе ТФЭ обеспечивается анизотропная структура полисульфона, отличающаяся от жидкофазного степенью кристалличности, которая в три раза выше. Существенные изменения произошли в количественном содержании межузловых цепей аморфного блока, явившегося результатом массопереноса части этих цепей в структуру кристаллического блока.

3. Присутствие в ПСФ-композите наноразмерного углерода в обоих технологических вариантах переработки (ЖФЭ и ТФЭ) существенно изменило молекулярно-релаксационные характеристики цепей в его топологических блоках в результате повышения межцепного взаимодействия в межузловых цепях, выражающегося в повышении T_{gl} на 10 deg, величины деформационной теплостойкости T_m и величины удельной скорости поглощения энергии полимерной системой в условиях теплофизических измерений.

4. В полимерной системе ПСФ + УНТ сформировались две кристаллические модификации с различной плотностью упаковки цепей в кристаллах и соответственно с различной температурой начала их плавления. Суммарная степень кристалличности полимерной системы ПСФ + 1 mass fr УНТ в сравнении с исходным ПСФ возросла почти в семь раз после ЖФЭ и в два раза – после ТФЭ.

5. При изучении структурно-механических показателей и усадочных процессов ПСФ-композитов после ТФЭ по сравнению с образцами, полученными ЖФЭ, показано существенное повышение прочностных характеристик материала, величины микротвердости и теплостойкости, которое связано с формированием молекулярно-топологической структуры материала с повышенной степенью кристалличности после обработки в твердой фазе.

6. Полученные результаты теплофизических исследований и диффузионных свойств ПСФ-композитов коррелируют с данными механических и структурных исследований методом ТМС и связаны с формированием новой молекулярно-топологической структуры материала в результате физической модификации с использованием небольших добавок углеродного наноматериала и направленной анизотропии полимерной системы в условиях ТФЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках аналитической ведомственной Программы «Развитие научного потенциала высшей школы», код проекта РНП.2.2.1.1.5207; Минобрнауки по проекту «Исследование композиционных материалов с целью создания теоретических и технологических основ наукоемких твердофазных технологий. Фундаментальное исследование

дование» на 2008–2010 гг., в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, ГК №П1485 и Американского фонда гражданских исследований и развития (CRDF) в соответствии с Российско-американской Программой «Фундаментальные исследования и высшее образование» (BRNE), проект «НОЦ-019 Твердофазные технологии».

1. Ю.А. Михайлин, Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы, Профессия, СПб. (2006).
2. Г.С. Баронин, М.Л. Кербер, Е.В. Минкин, Ю.М. Радько, Переработка полимеров в твердой фазе. Физико-химические основы, Машиностроение, Москва (2002).
3. Г.С. Баронин, А.М. Столин, М.Л. Кербер, В.М. Дмитриев, Переработка полимеров и композитов в твердой фазе: Учебное пособие, Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, Тамбов (2009).
4. А.Г. Ткачев, И.В. Золотухин, Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур, Машиностроение, Москва (2007).
5. Ю.А. Ольхов, С.М. Батулин, В.И. Иржак, Высокомолекулярные соединения **A38**, 849 (1996).
6. M.Z. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, J. Chem. Phys. **77**, 3701 (1962).
7. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
8. Ю.А. Ольхов, В.И. Иржак, Высокомолекулярные соединения **B40**, 1706 (1998).
9. С.П. Рудобахта, Массоперенос в системах с твердой фазой, Химия, Москва (1980).

Г.С. Баронін, О.М. Столін, В.М. Дмитрієв, О.Г. Дівін, Д.Є. Кобзев, П.В. Комбарова, О.К. Разінін

ПОРІВНЯЛЬНІ СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ, ТЕПЛОФІЗИЧНІ Й ДИФУЗІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІСУЛЬФОНУ, ОТРИМАНИХ ЖИДКО- І ТВЕРДОФАЗНОЮ ЕКСТРУЗІЄЮ

Шляхом порівняльного вивчення молекулярно-релаксаційних, структурно-механічних, теплофізичних і масстеплообмінних характеристик композитів на основі полісульфону (ПСФ), отриманих жидкофазною (ЖФЕ) та твердофазною (ТФЕ) екструзією, виявлено закономірності формування молекулярно-топологічної будови й властивостей аморфно-кристалічного полімеру псевдосітчастої будови в результаті переробки в твердофазному стані. Експериментальні результати пояснено з позицій наукових вистав, отриманих унаслідок аналізу даних термомеханічної спектроскопії (ТМС), оцінки питомої швидкості поглинання енергії полімером методом диференційної скануючої калориметрії, вологопоглинання й інших фізико-хімічних методів вивчення технологічного процесу ТФЕ ПСФ-композитів.

Ключові слова: полісульфон, жидкофазна і твердофазна екструзія, молекулярно-топологічна будова, термомеханічна спектроскопія, диференційна скануюча калориметрія, вуглецеві нанотрубки

G.S. Baronin, A.M. Stolin, V.M. Dmitriev, A.G. Divin, D.E. Kobzev, P.V. Kombarova, A.K. Razinin

COMPARATIVE STRUCTURAL-MECHANICAL, THERMO-PHYSICAL AND DIFFUSION CHARACTERISTICS OF POLYSULFONE COMPOSITES PRODUCED BY METHOD OF SOLID- AND LIQUID-PHASE EXTRUSION

On the basis of comparative analysis of molecular relaxation, structural-mechanical, thermo-physical and mass-heat transfer properties of polysulfone-based (PSF) polymer composites produced by liquid-phase (LPE) and solid-phase (SPE) extrusion, common regularities of formation of molecular-topological structure and properties of an amorphous-crystalline polymer of pseudo-mesh structure as a result of its processing in solid phase have been revealed. The obtained experimental results are explained in view of thermo mechanical spectroscopy (TMS), estimation of the specific rate of energy absorption by the polymer by differential scanning calorimetry, moisture absorption and other physical and chemical methods of PSF SPE technological process investigation.

Keywords: polysulfone, liquid phase and solid-state extrusion, molecular-topological structure, thermo mechanical spectroscopy, differential scanning calorimetry, carbon nanotubes

Fig. 1. Thermo-mechanical curve of PSF. The direction of the test is normal to the direction of liquid-phase extrusion, $T_{\text{extr}} = 693 \text{ K}$

Fig. 2. Thermo-mechanical curve of the polymer system of PSF + 1 mass fr carbon nanotubes (CNT). The direction of the test is normal to the direction of liquid-phase extrusion, $T_{\text{extr}} = 693 \text{ K}$

Fig. 3. The profile of the abrasion impact strength of PSF + CNT received via liquid phase extrusion, $T_{\text{extr}} = 583 \text{ K}$

Fig. 4. Concentration dependence on the micro hardness of PSF-nanocomposite: \equiv – liquid phase sample, the direction of indentation is parallel (\square) and perpendicular (▤) to the direction of orientation of the sample in ram extrusion mode SPE. The degree of deformation $\lambda_{\text{extr}} = 1.52$ and $T_{\text{extr}} = 461 \text{ K}$

Fig. 5. Diagram of strength changes in shear τ_{wed} of PSF-composites obtained by liquid phase (\blacksquare) and solid phase extrusion (\square) at $\lambda_{\text{extr}} = 2.07$, $T_{\text{extr}} = 461 \text{ K}$

Fig. 6. The dependence of the deformation heat resistance of T_m of samples composed from the PSF + CNT in relation to CNT content in the polymer matrix obtained by SPE at the degree of deformation $\lambda_{\text{extr}} = 2.07$ and $T_{\text{extr}} = 461 \text{ K}$

Fig. 7. Temperature dependence of the specific rate of energy absorption for the original PSF (1) and PSF with modifying CNT added per 100 mass fr: 2 – 0.1, 3 – 0.3, 4 – 0.5, 5 – 1

Fig. 8. CNT content dependence of the maximal moisture absorption for the PSF + CNT liquid-phase (a) and solid-phase (b) polymeric composite at the temperature of 363 K

PACS: 81.40.-z

Г.А. Баглюк¹, Л.А. Рябичева², Т.А. Рябовол², В.С. Курихин¹

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ПОРИСТЫХ ЗАГОТОВОК ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ

¹Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03142, Украина
E-mail: gbag@rambler.ru

²Восточноукраинский национальный университет им. В. Даля
кв. Молодежный, 20а, г. Луганск, 91034, Украина
E-mail: ryabic@gmail.com

Статья поступила в редакцию 18 марта 2011 года

Приведены результаты экспериментального исследования равноканального углового (РКУ) прессования спеченных пористых заготовок из порошка меди ПМС-1. С применением прямых и косвенных экспериментальных методов (координатных сеток и оценки твердости) изучены форма очага деформации, распределение плотности и накопленной деформации по продольному сечению образцов. Показана существенная неравномерность распределения плотности и накопленной деформации по сечению образцов, что проявляется в наличии повышенных значений твердости в зоне очага деформации и соответственно их пониженных значений в застойной и концевой зонах.

Ключевые слова: интенсивная пластическая деформация, равноканальное угловое прессование, пористость, координатная сетка, спеченная заготовка

Введение

В последние годы использование методов интенсивной пластической деформации (ИПД) для получения объемных наноструктурных металлов и сплавов с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой в субмикроструктурном или нанокристаллическом диапазонах становится одним из наиболее актуальных направлений современного материаловедения [1–6]. Такие УМЗ-металлы и сплавы рассматриваются как перспективные конструкционные и функциональные материалы нового поколения, что является причиной растущего интереса к развитию методов ИПД, позволяющих формировать УМЗ-структуры, которые принципиально изменяют свойства металлов и сплавов за счет обеспечения сочетания их высокой прочности и пластичности.

Несмотря на активное развитие в последующие годы некоторых новых методов ИПД (винтовая и уширяющая экструзия, равноканальная многоугольная экструзия, деформация по схеме «песочные часы» и др. [7]), РКУ-прессование остается наиболее широко применяемым и изучаемым методом. Результаты исследований последних лет показали, что РКУ-прессование можно успешно использовать для получения однородных УМЗ-микроструктур в различных металлических материалах.

Однако в подавляющем количестве работ, посвященных вопросам изучения процессов РКУ-прессования, основным объектом исследований служили компактные материалы, полученные с применением традиционных методов литейного передела, тогда как возможности использования РКУ-прессования для изготовления материалов с ультрадисперсной структурой из широкого класса пористых порошковых и композиционных материалов также вызывает несомненный интерес. При этом следует учесть, что процессы деформирования пористых заготовок ввиду наличия исходной пористости последних характеризуются большим числом степеней свободы по сравнению с деформированием компактных материалов, что предопределяет необходимость дополнительного учета эволюции распределения плотности в процессе прессования.

Целью настоящей работы было исследование с применением прямых и косвенных экспериментальных методов формы очага деформации, распределения плотности и степени накопленной деформации в образцах, полученных РКУ-прессованием спеченных пористых заготовок из медного порошка.

Материалы и методы исследований

В качестве исходного материала для пористых заготовок использовали порошок медный стабилизированный марки ПМС-1 (ГОСТ 4960–75) фракции 100 μm , изготовленный электролитическим методом. Форма частиц порошка дендритная; насыпная плотность 1.8 g/cm^3 .

Исходные заготовки, полученные по схеме двустороннего прессования, имели размеры поперечного сечения 15 × 15 mm и длину 60 mm. После прессования заготовки спекали в электрической печи сопротивления при температуре 950°C с выдержкой 60 min в среде синтез-газа. Средняя по объему относительная плотность спеченных заготовок составляла 0.75–0.85.

Деформирование спеченных заготовок выполняли в пресс-форме для РКУ-прессования, конструктивная схема которой приведена на рис. 1. Собственно РКУ-прессование выполняли на гидравлическом прессе модели ПД-476 усилием 1600 kN. Для уменьшения влияния трения на внешнюю поверхность на заготовки и на внутреннюю поверхность каналов матрицы наносили смазку из смеси порошка дисульфида молибдена с машинным маслом.

Оценку деформированного состояния заготовки в процессе прессования осуществляли методами координатных сеток и оценки распределения твердости в плоскости вертикального продольного сечения деформированных заготовок.

Для этого перед деформированием проводили порезку заготовок в продольном направлении и на одну из частей наносили координатную сетку с размером ячейки 2.5×2.5 mm. В процессе деформирования координатная сетка изменяла форму своих ячеек, что позволяло визуально оценить кинематику деформации в процессе прессования в разных зонах заготовки.

Результаты исследований и их обсуждение

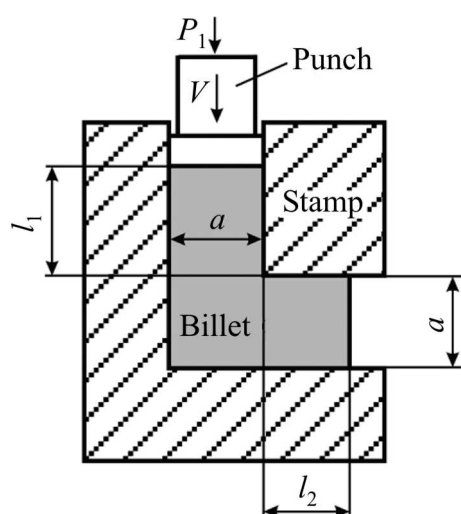


Рис. 1. Схема РКУ-прессования пористых заготовок

Как показали результаты экспериментов, при РКУ-прессовании пористых спеченных заготовок с использованием известной схемы деформации (рис. 1) не удается обеспечить стабильное получение бездефектных прессовок при любых значениях исходной пористости заготовок (10–25%). Как видно из макрофотографий деформированных деталей (рис. 2, а), в исходной части заготовки наблюдается существенная неравномерность деформации, которая сопровождается появлением макротрещин под углом, близким к 45° относительно нижней контактной поверхности горизонтальной части рабочего канала матрицы.

На свободной поверхности исходной зоны заготовки наблюдаются растягивающие напряжения (подобные растягивающим напряжениям на боковой поверхности заготовок, подвергающихся свободной осадке при наличии



Рис. 2. Внешний вид деформированных заготовок (а) и координатной сетки на продольном сечении заготовки (б) после РКУ-прессования

контактного трения), которые приводят к появлению вторичной пористости в зонах, прилегающих к концевой свободной поверхности деформированной заготовки. Происходит коалесценция отмеченной вторичной пористости в поверхностные микро- и макротрещины (рис. 2,б).

Причиной отмеченных эффектов является отрицательное влияние контактных явлений, которые наблюдаются в зоне контакта нижней поверхности деформируемой заготовки с неподвижными элементами прессовой оснастки, главным образом – с нижней стенкой горизонтального выходного канала матрицы. При этом отрицательное влияние контактных явлений полностью не нейтрализуется даже при наличии смазывающего слоя, который наносился на внутренние рабочие поверхности матрицы и на поверхность заготовок.

В то же время в левом нижнем углу прессовки, деформированной по схеме РКУ-прессования, отчетливо видна застойная зона (рис. 2,б), граница которой является границей разрыва касательных компонент скорости деформаций вдоль пластической области [1].

С целью анализа распределения пористости и степени накопленной деформации материала по продольному сечению заготовки, которая подвергалась РКУ-прессованию, осуществляли замеры твердости по Бринеллю по площади продольного сечения с шагом 5 mm (рис. 3).

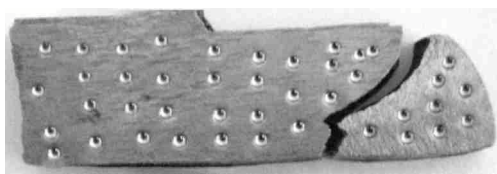


Рис. 3. Схема замера твердости по продольному сечению заготовки после РКУ-прессования

Принимая во внимание то, что величина твердости в каждой точке деформированной заготовки из пористого материала при прочих равных условиях определяется локальным значением плотности и степенью накопленной деформации материала основы, замеры твердости проводили как непосредственно по-

сле РКУ-прессования, так и после дальнейшего отжига отпрессованных заготовок в среде аргона при 600°C.

Результаты замеров твердости по сечению заготовки приведены на рис. 4. Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы, которые коррелируют также и с результатами анализа изменения координатной сетки (см. рис. 2,б). Как видно из рис. 4,а,б, концевая зона заготовки (ячейки X(11–12); Y(1–3)) отличается существенно меньшими значениями твердости по сравнению с центральными зонами вследствие отсутствия подпора на выдавливаемую часть прессовки и, как результат, низкого уровня компонент шаровой составляющей тензора напряжений в этой зоне прессовки.

Застойная – нижняя угловая (ячейки X(1–2); Y(1–2)) часть заготовки имеет пониженные значения твердости как в деформированном, так и отожженном состояниях (рис. 4,а,б). Максимальная твердость проявляется в области, относящейся к очагу деформации, и примыкающих к нему зонах (ячейки X(3–6); Y(2–3)), что объясняется повышенным уровнем значений компонент шаровой составляющей тензора напряжений в этой зоне и значительными сдвиговыми деформациями.

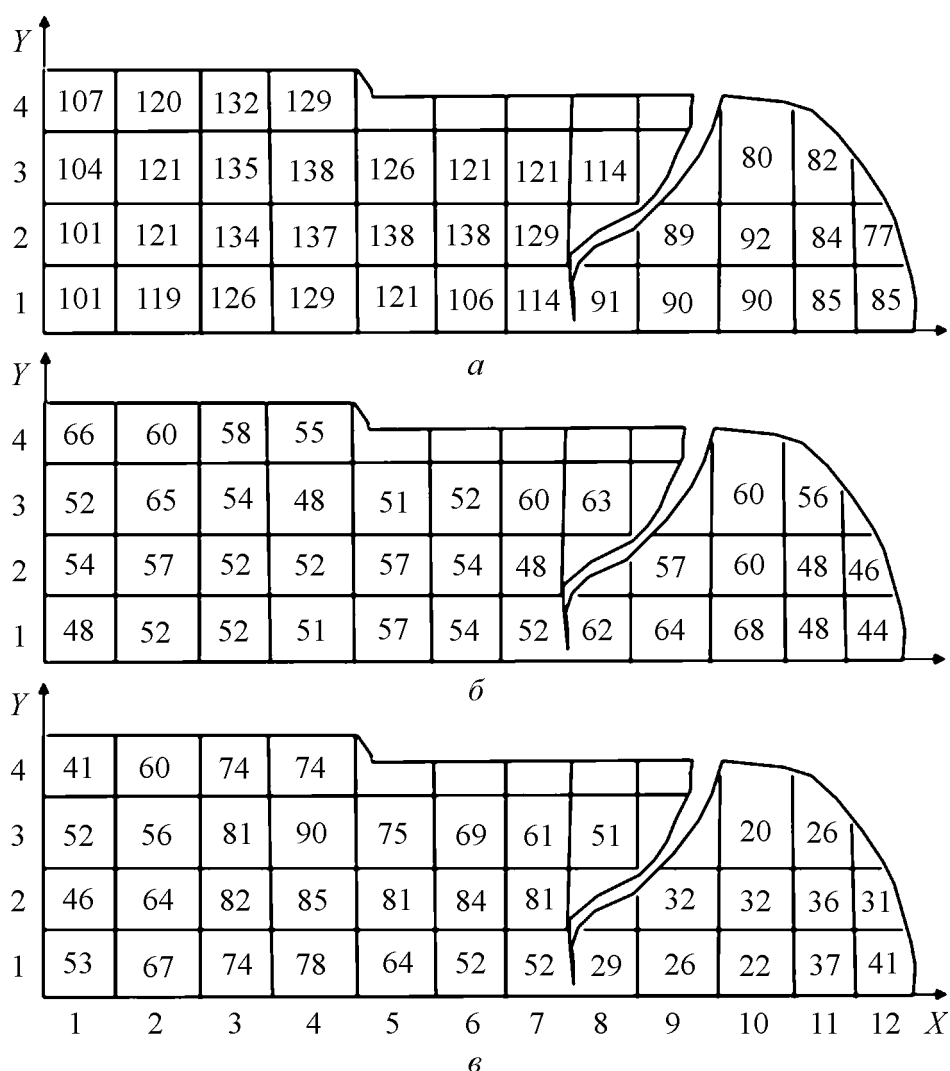


Рис. 4. Распределение твердости по Бринеллю (МПа, $\times 0.1$) по продольному сечению заготовки после РКУ-прессования HV_p (а), последующего отжига HV_{ann} (б) и разность $\Delta HV = HV_p - HV_{ann}$ значений твердости после прессования и отжига (в)

В то же время нижний, приконтактный относительно нижней плоскости полости матрицы слой выходной зоны ($X(1-7); Y1$) имеет несколько меньшую твердость по сравнению с вышерасположенными слоями вследствие затрудненной деформации в области этого слоя в результате действия сил приконтактного трения.

Соответствующие сдвиговые напряжения приводят к локализации зоны деформации, которая вызывает появление разрыва скоростей деформации в горизонтальном направлении по высоте заготовки и сопровождается образованием трещины под углом, близким к 45° относительно нижней горизонтальной плоскости полости матрицы.

Обращают на себя внимание достаточно высокие значения твердости, коррелирующей с локальной плотностью, в верхней части отожденной деформируемой заготовки, расположенной над застойной зоной ($X(1-2); Y4$).

Это может быть следствием повышенных значений сопротивления истечению металла и соответственно вертикальной компоненты тензора напряжений, обусловленной наличием нижерасположенной жесткой застойной зоны.

Особый интерес вызывает также степень накопленной деформации материала основы в разных ее зонах, которую в первом приближении можно принять коррелирующей с локальными значениями разности ΔH_V значений твердости в заготовках непосредственно после РКУ-прессования H_{Vp} и заготовках после дальнейшего отжига H_{Vann} .

Анализ рис. 4,в показывает, что если в области очага деформации (ячейки $X(3-5)$; $Y(2-3)$) эта разность достигает 750–900 МПа, в застойной зоне (ячейки $X(1-2)$; $Y(1-2)$) – 460–670 МПа, то в концевой зоне – лишь 200–370 МПа. Обращает на себя внимание тот факт, что в зоне заготовки, которая расположена под вертикальным деформирующим пуансоном ($X(1-4)$; $Y(1-4)$), наблюдается монотонное увеличение значения ΔH_V от задней торцевой вертикальной стенки ($X = 0$) к концевой зоне на всех горизонтальных уровнях прессовки.

Следует отметить, что полученные экспериментальные данные достаточно хорошо коррелируют с результатами численного моделирования процесса РКУ-прессования спеченных пористых заготовок, представленными в [8].

Выводы

При использовании традиционной схемы РКУ-прессования пористых спеченных заготовок не удастся обеспечить стабильное получение бездефектных прессовок вследствие существенной неравномерности деформации, которая сопровождается появлением макротрещин под углом, близким к 45° относительно нижней контактной поверхности горизонтальной части рабочего канала матрицы.

Концевая зона выдавливаемой заготовки отличается повышенным значением пористости по сравнению с центральными зонами ввиду низкого уровня компонент шаровой составляющей тензора напряжений в этой области.

Полученные результаты приводят к выводу о необходимости применения при РКУ-прессовании пористых материалов систем противодействия на выдавливаемый участок заготовки, а также, вероятно, схем деформации с использованием активных сил трения.

1. В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов, Д.А. Павлик, В.Ф. Малышев, Процессы пластического структурообразования металлов, Наука и техника, Минск (1994).
2. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
3. H.S. Kim, Y. Estrin, M.B. Bush, Acta Mater. **48**, 493 (2000).
4. М.И. Мазурский, Ф.У. Еникеев, КШП № 7, 15 (2000).

5. *Properties and nanostructures of materials processed by SPD techniques*, Ultrafine Grained Materials II, Y.T. Zhu, T.G. Langdon, R.S. Mishra, S.L. Semiatin, M.J. Saran, T.C. Lowe (eds.), TMS (The Minerals, Metals & Materials Society) (2002).
6. М.В. Дегтярев, Л.М. Воронова, В.В. Губернаторов, Т.И. Чащухина, ФММ 90, № 6, 83 (2000).
7. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков, Винтовая экструзия – процесс накопления деформации, ТЕАН, Донецк (2003).
8. А.П. Майданюк, М.Б. Штерн, Г.А. Баглюк, Л.А. Рябичева, Е. Олевский, Удосконалення процесів і обладнання обробки тиском в металургії і машинобудуванні, Краматорськ (2008).

Г.А. Баглюк, Л.О. Рябичева, Т.О. Рябовол, В.С. Куріхін

ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕФОРМОВАНОГО СТАНУ ПОРИСТИХ ЗАГОТОВОК ПІСЛЯ РІВНОКАНАЛЬНОГО КУТОВОГО ПРЕСУВАННЯ

Наведено результати експериментального дослідження рівноканального кутового (РКК) пресування спечених пористих заготовок із порошку міді ПМС-1. Із застосуванням прямих і непрямих експериментальних методів (координатних сіток і оцінки твердості) вивчено форму середовища деформації, розподіл щільності й накопиченої деформації по поздовжньому перетині зразків. Показано істотну нерівномірність розподілу щільності й накопиченої деформації по перетині зразків, що проявляється в наявності підвищених значень твердості в зоні середовища деформації й відповідно їхніх знижених значень у застійній і кінцевій зонах.

Ключові слова: інтенсивна пластична деформація, рівноканальне кутове пресування, поруватість, координатна сітка, спечена заготовка

G.A. Baglyuk, L.A. Ryabicheva, T.A. Ryabovol, V.S. Kurikhin

INVESTIGATION OF DEFORMED STATE OF POROUS BILLETS AFTER EQUAL-CHANNEL ANGULAR PRESSING

The results of experimental investigation of equal-channel angular (ECA) pressing of sintered porous billets made of copper powder PMS-1 are presented. The shape of deformation zone, distribution of density and accumulated deformation were investigated using direct and indirect methods (coordinate grids and hardness estimation) at the longitudinal section of samples. A substantial non-uniformity in distribution of density and accumulated deformation at section of samples is demonstrated that appears in presence of increased hardness values within the deformation zone and their reduced values in the stagnation and end zones of the sample, respectively.

Keywords: severe plastic deformation, equal-channel angular pressing, porosity, square grid, sintered preform

Fig. 1. Scheme of ECA pressing of porous billets

Fig. 2. The appearance of deformed samples (*a*) and configuration of coordinate grid at the longitudinal section (*б*) after ECA pressing

Fig. 3. The hardness measurement scheme by longitudinal section of samples after ECA pressing

Fig. 4. The distribution of hardness (Brinell hardness, MPa, $\times 0.1$) at longitudinal section of samples after ECA pressing HB_p (*a*), succeeding annealing HB_{ann} (*б*) and the difference $\Delta HB = HB_p - HB_{ann}$ of hardness values after ECA pressing and annealing (*в*)

PACS: 81.40.Ef

Н.И. Даниленко, А.Г. Моляр, Ю.А. Цеханов, С.Е. Шейкин

ПОВЕРХНОСТНОЕ УПРОЧНЕНИЕ ШАРА ИЗ СПЛАВА ВТ1-0 НАКАТЫВАНИЕМ ПЛОСКИМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ

Институт сверхтвёрдых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины
ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, Украина

Статья поступила в редакцию 23 мая 2011 года

Исследованы возможности создания мелкодисперсной структуры в поверхностном слое шара из сплава ВТ1-0 накатыванием плоскими поверхностями. Использованы методы оптической металлографии, трансмиссионной электронной микроскопии, измерения твердости. Установлено, что накатывание плоскими поверхностями обеспечивает повышение твердости поверхностного слоя глубиной до 50 мкм в ~ 2.5 раза по сравнению с исходной, а слоя, лежащего на глубине 50–2000 мкм, – в ~ 1.7 раза. В тонком поверхностном слое шара из сплава ВТ1-0 образуются ячеистые структуры с размером отдельных ячеек менее 100 нм.

Ключевые слова: упрочнение, наноструктура, микротвердость, накатывание плоскими поверхностями, структурное состояние, металлография

Введение

Выбор объекта изучения обусловлен тем, что в мире и СНГ в настоящее время активно ведутся исследования по созданию эндопротеза тазобедренного сустава человека, отвечающего мировым требованиям биосовместимости, надежности, долговечности и при этом доступного потенциальным потребителям среднего достатка. Важнейшим элементом эндопротеза является пара трения – сферическая головка и ацетабулярная чашка.

Исходя из требований биосовместимости, для изготовления сферической головки эндопротеза из металлов наиболее подходит чистый титан. По этому показателю он превосходит сплавы ВТ6 (зарубежный аналог – сплав Ti–6Al–4V) и комохром (на основе Co–Cr–Mo), широко применяющиеся в практике костной хирургии [1,2]. Кроме того, высокая пластичность чистого титана исключает хрупкое разрушение детали в результате динамических нагрузок либо термической нестабильности, что зарегистрировано при использовании некоторых видов керамики [3].

Однако основными его недостатками являются низкие механические и триботехнические характеристики [2,4 и др.]. Последнее не позволяет ис-

пользовать детали из титана и его сплавов в парах трения. Таким образом, необходимым условием успешного применения чистого титана в качестве материала сферической головки эндопротеза является модификация ее рабочей поверхности, результатом которой должно стать оптимальное сочетание механических и триботехнических характеристик.

Решить данную задачу в принципе можно путем создания в поверхностном слое мелкодисперсных и наноструктур деформационного происхождения и последующей химико-термической обработкой (ХТО), например азотированием.

Известно, что формирование мелкодисперсной и наноструктуры в материале открывает доступ к функциональным характеристикам нового уровня: высокой прочности, твердости, износоустойчивости при достаточно высокой пластичности [3,5].

При этом методы, основанные на применении интенсивной пластической деформации (ИПД), для формирования сверхмелкодисперсных и наноструктур в металлах и сплавах являются достаточно перспективными. Образование таких структур в этом случае является сложным многостадийным процессом, обусловленным поэтапной перестройкой дислокационной структуры [3,6].

В настоящее время для получения субмикрокристаллических и наноструктур в объеме используют ряд процессов накопления деформации (кручение под высоким давлением, равноканальное угловое прессование, винтовая экструзия и др.) [3,6]. Необходимо, однако, отметить, что большинство исследователей в мире признают, что процессы ИПД, создающие наноструктуру в объеме, пока еще далеки от совершенства и требуют дальнейшего изучения.

При выборе метода повышения функциональных характеристик деталей машин посредством формирования мелкодисперсных и наноструктур следует учитывать, что в большинстве случаев эксплуатации их разрушение начинается с поверхности (изнашивание, усталость, контактное разрушение и др.). Иными словами, служебные свойства поверхностного слоя, который составляет долю процента от всей массы деталей, в значительном числе случаев имеют решающее значение [7].

Вследствие этого, кроме технологий ИПД, направленных на формирование наноструктур в объеме, к настоящему времени активно разрабатываются процессы, позволяющие создавать наноразмерную структуру лишь в поверхностном слое (Surface mechanical attrition, SMA).

Например, в [8] описана технология получения структурных элементов от 10 до 100 nm в приповерхностном слое детали вибрационной обработкой металлическими шарами. При этом зафиксировано увеличение твердости в 2–3 раза.

В [9] показано, что при высокоскоростном трении армко-железа в атмосфере аммиака образуется нанокристаллический слой с зернами 3–5 μm ,

глубиной 200 μm и твердостью 13 GPa при твердости материала основы 4 GPa. Перечисленные примеры свидетельствуют о принципиальной возможности создания нанокристаллических слоев на поверхности деформируемого материала, однако толщина слоя деформационного упрочнения при их использовании весьма невелика, поэтому промышленное применение указанных технологий проблематично.

В настоящем исследовании предпринята попытка решения первой части поставленной задачи: модификации рабочей поверхности сферической головки эндопротеза из чистого титана, а именно создания в поверхностном слое мелкодисперсных и наноструктур деформационного происхождения. Даже в том случае, когда условия ХТО могут привести к рекристаллизации и росту зерна, предварительное измельчение структуры поверхностного слоя создает благоприятные условия для диффузии элементов, что в итоге способствует созданию износостойкого антифрикционного поверхностного слоя детали.

В отличие от упомянутых выше методов создания наноструктур в объеме, а также методов SMA, примененная схема накатывания сферических изделий плоскими поверхностями [10] не требует мощного прессового оборудования и сложной технологической оснастки. Обработка может выполняться на универсальном оборудовании с использованием простых приспособлений.

Методика эксперимента

В экспериментах использовали сферическую заготовку $\varnothing 28 \text{ mm}$, которую получали точением из прутка и подвергали отжигу в вакууме. Шероховатость поверхности заготовки после точения составляла $Ra 3.2 \mu\text{m}$, некруглость – 0.15 mm. Твердость изделия после отжига HB 1.5 GPa.

Накатывание производили на вертикально-сверлильном станке 2A150 в камере $\varnothing 150 \text{ mm}$. Сферическое изделие 1 размещали в цилиндрической камере 2. Далее производили обработку вращающимся инструментом 3 (рис. 1). Сила прижима инструмента составляла 2000 N, скорость его вращения – 350 rev/min, время обработки – 2 min.

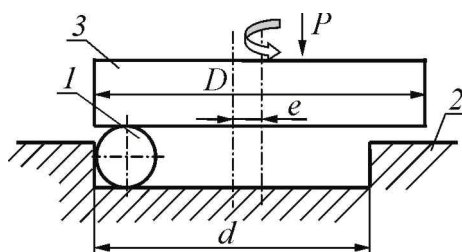


Рис. 1. Схема накатывания сферической заготовки плоскими поверхностями

Для обеспечения производительности и качества обработанной поверхности и поверхностного слоя требуется, чтобы след контакта инструмента с обрабатываемым изделием последовательно охватывал всю его поверхность. Необходимым условием этого является смещение следа пластического контакта на поверхности сферы при каждом обороте изделия относительно предыдущего. Очевидно, что чем больше кривизна тра-

ектории качения по нижней неподвижной плоскости, тем это смещение будет больше. Указанный эффект достигался эксцентриситетом оси вращения инструмента относительно оси камеры $e = 8 \text{ mm}$.

Следует отметить, что при неправильном выборе технологических параметров возможен переход процесса пластического деформирования не к сферической, а к конической устойчивой форме изделия.

Микротвердость деформированного поверхностного слоя заготовки измеряли на приборе ПМТ-3 и «Микрон-гамма» [11] при нагрузке 0.49 N . При подготовке металлографических шлифов в качестве травителя использовали смесь кислот (1 mg HF , 4 mg HNO_3 , $96 \text{ mg H}_2\text{O}$).

Исследование тонкой структуры металла в исходном состоянии и после деформации в приповерхностном слое проводили методом трансмиссионной электронной микроскопии на микроскопе JEM-2100F. Фольги были получены электрохимической полировкой трехмиллиметровых дисков. Для получения тонких фольг из деформированного слоя проводили одностороннюю электрополировку со стороны недеформированной зоны.

Для индентификации структурного состояния поверхностного слоя детали после накатывания использовали методику, разработанную в Институте проблем материаловедения НАН Украины [12], основанную на индентировании исследуемого материала на приборе «Микрон-гамма». Прибор позволяет определять ряд характеристик исследуемого материала, среди которых твердость и модуль Юнга. По соотношению значения микротвердости, полученного при использовании индентора Берковича и вычисленного по Мейеру, и эффективного модуля упругости H/E^* возможно классифицировать материалы по их структурному состоянию. Эффективный модуль упругости индентруемого материала E^* связан с модулем упругости E соотношением $1/E^* = (1 - \nu^2)/E + (1 - \nu_0^2)/E_0$ (ν_0 , ν – коэффициент Пуассона соответственно материала индентора и индентруемого материала) и учитывает упругое взаимодействие испытываемого материала с индентором.

Экспериментально установлено, что для крупнокристаллических материалов $H/E^* \leq 0.04$ (преимущественно металлы и их сплавы), для мелкокристаллических и наноматериалов $H/E^* \approx 0.05\text{--}0.09$ (материалы, подвергнутые высоким степеням деформации, многофазные, керамика, покрытия, пленки), для материалов в аморфном и аморфно-кристаллическом состоянии $H/E^* \leq 0.1$.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведено распределение микротвердости в поверхностном слое накатанного шара, измеренное на приборах «Микрон-гамма» и ПМТ-3. Микротвердость измеряли на ПМТ-3, а также вычисляли по Мейеру. Видно, что значения твердости, полученные двумя методами, отличаются \sim на 20%.

Рис. 2 демонстрирует, что зона деформационного упрочнения в накатанном шаре распространяется на глубину более 2 mm . При этом в слое $1000\text{--}2000 \text{ }\mu\text{m}$ микротвердость практически не меняется и составляет $\sim 2.6 \text{ GPa}$ (рис. 2,а).

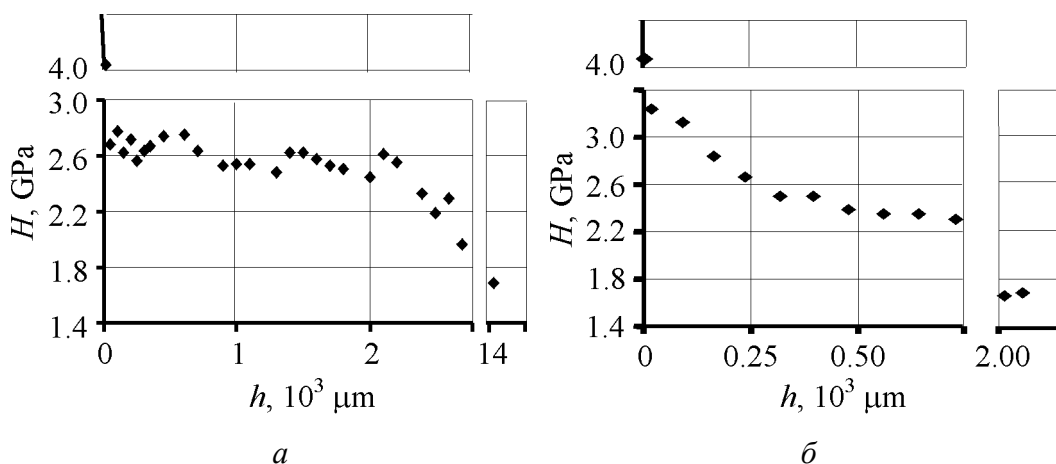


Рис. 2. Распределение микротвердости в поверхностном слое шара после накатывания, полученное измерением на приборе «Микрон-гамма» с использованием пирамиды Берковича (а) и на приборе ПМТ-3 с использованием четырехгранной пирамиды (б)

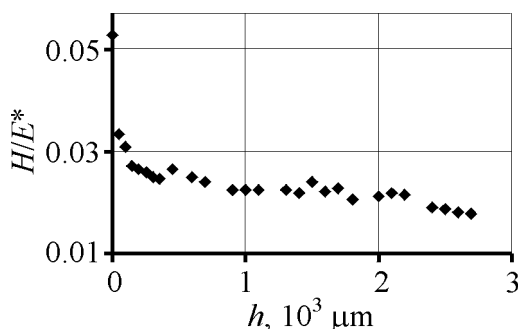


Рис. 3. Изменение соотношения H/E^* по глубине слоя деформационного упрочнения накатанного шара

Максимальная микротвердость локализована в тонком (менее $50 \mu\text{m}$) поверхностном слое. Исходя из значений соотношения H/E^* (рис. 3), структурное состояние материала в слое, расположенном на глубине более $50 \mu\text{m}$, можно классифицировать как крупнокристаллическое, а в тонком (менее $50 \mu\text{m}$) поверхностном слое — как мелкокристаллическое.

Металлографические исследования свидетельствуют о значительной степени деформации в поверхностном слое шара до 2 mm .

На рис. 4 представлены микрофотографии, характеризующие структуру деформированного слоя и сердцевины изделия после обработки накатыванием. Сердцевина детали (материал в исходном состоянии) характеризуется наличием зерен размером $500\text{--}1000 \mu\text{m}$ с крупными пластинчатыми выделениями α -фазы (рис. 4,а). В пределах отдельных субзерен на глубине около 2 mm видны линии скольжения в разных направлениях, что свидетельствует о том, что пластическая деформация достигает этой глубины. На расстоянии от поверхности $\sim 2 \text{ mm}$ находится переходная зона, в которой произошла фрагментация исходных α -пластин, заметно направление деформации. По мере приближения к поверхности наблюдаются измельчение зерен и изменение морфологии, выделенная α -фаза приобретает глобулярную форму (рис. 4,б). При этом глобулы выстраиваются в направлении бывших пластин, т.е. проявляется текстура деформации.

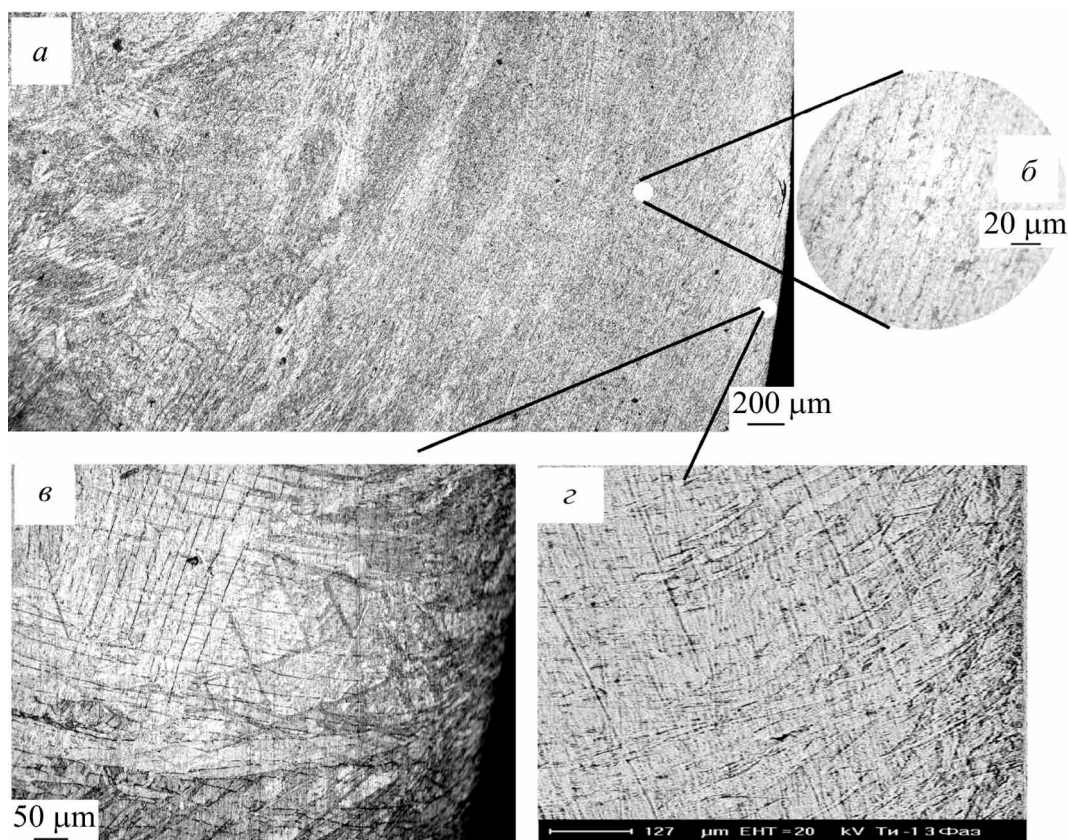


Рис. 4. Структура поверхностного слоя сферической заготовки после накатывания плоскими поверхностями: *a* – металлография участка, непосредственно прилегающего к поверхности; микрофотографии: *б* – того же участка, полученная на электронном сканирующем микроскопе CamScan; *в* – поверхностного слоя глубиной ~ 2.5 mm; *г* – участка поверхностного слоя на расстоянии ~ 700 μm от поверхности

У поверхности материал характеризуется мелкозернистой глобулярной α -структурой с заметной текстурой деформации (рис. 4, *б, в*). Микрофотография, полученная на электронно-сканирующем микроскопе CamScan (рис. 4, *г*), также свидетельствует о наличии текстуры у поверхности изделия.

Подтверждением высокой степени деформации металла в поверхностном слое может служить его микроструктура после рекристаллизационного отжига (рис. 5). После нагрева в β -области в поверхностном слое образца сформировалась мелкозернистая равноосная структура с зернами размером 15–20 μm, величина которых растет по мере удаления от поверхности. При этом зерна в недеформированной сердцевине достигают 500–100 μm.



Рис. 5. Микроструктура деформированного поверхностного слоя шара после рекристаллизационного отжига

О высокой степени деформации металла в поверхностном слое свидетельствуют также структурные исследования, проведенные на трансмиссионном

электронном микроскопе. На рис. 6,*а* представлена структура ВТ1-0 в исходном недеформированном состоянии, на рис. 6,*б* – ячеистая структура, сформировавшаяся в приповерхностном слое после деформирования. Размер отдельных ячеек составляет менее 100 nm. Прямое разрешение внутренней области ячейки показано на рис. 7. После фурье-обработки четко видны деформационные двойники, свидетельствующие о наличии высоких напряжений в деформируемом металле.

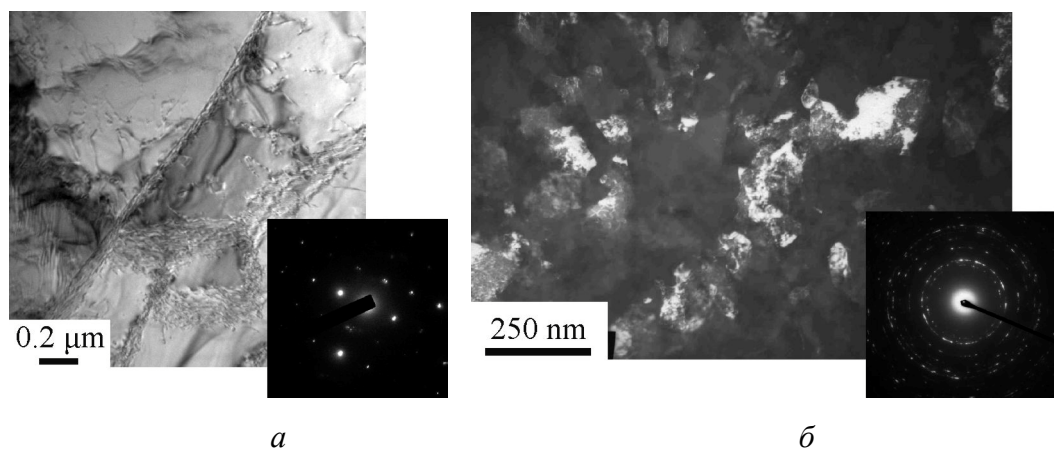


Рис. 6. Структура сплава ВТ1-0 в исходном состоянии (*а*) и сформировавшаяся ячеистая структура в поверхностном слое после деформирования (*б*)

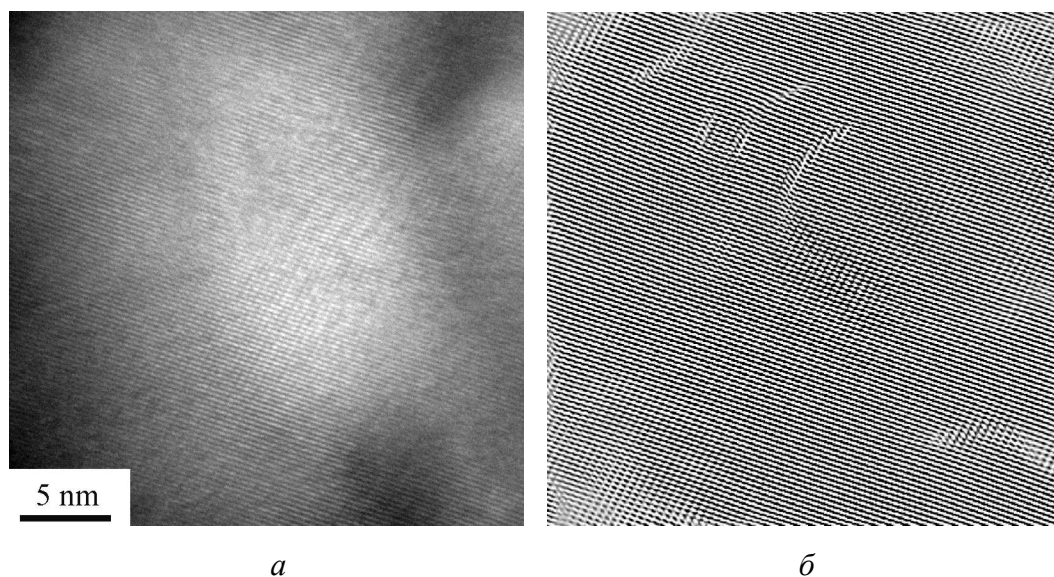


Рис. 7. Деформационные двойники в деформированном титановом сплаве: *а* – HRTEM-изображение; *б* – фурье-обработка изображения

Таким образом, представленные результаты свидетельствуют об интенсивной пластической деформации в поверхностном слое толщиной ~ 2 mm, приводящей к образованию текстуры, динамической рекристаллизации и формированию наноразмерных ячеек в процессе накатывания.

Выводы

1. Технология накатывания шаров плоскими поверхностями обеспечивает интенсивное пластическое деформирование поверхностного слоя изделия.

2. При накатывании плоскими поверхностями шара из сплава ВТ1-0 можно получить слой деформационного упрочнения 2 мкм и более. При этом микротвердость поверхностного слоя глубиной до 50 мкм увеличивается в ~ 2.5 раза по сравнению с исходной, а слоя, лежащего на глубине 50–2000 мкм, – в ~ 1.7 раза.

3. Применение данной технологии позволяет получить в тонком поверхностном слое изделия из сплава ВТ1-0 ячеистые структуры с размером отдельных ячеек менее 100 нм.

1. *А.И. Иголкин*, Титан (научно-технический журнал) № 1, 86 (1993).
2. *А.В. Белый, В.А. Кукарко, А.Г. Кононов, В.И. Копылов, Ю.П. Шаркеев*, Трение и износ **29**, 571 (2008).
3. *Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков*, Винтовая экструзия – процесс накопления деформаций, ТЕАН, Донецк (2003).
4. *Б.Б. Чечулин, С.С. Ушков, И.Н. Разуваева, В.Н. Гольдфайн*, Титановые сплавы в машиностроении, Машиностроение, Ленинград (1977).
5. *В.В. Скороход, І.В. Уварова, А.В. Рагуля*, Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах, Академперіодика, Київ (2001).
6. *Р.З. Валиев*, Российские нанотехнологии **1**, № 1-2, 208 (2006).
7. *Ю.И. Бабей, Б.И. Бутаков, В.Г. Сысоев*, Поверхностное упрочнение металлов, Наукова думка, Киев (1995).
8. *K. Lu, J. Lu*, Mater. Sci. Eng. **A375–377**, 38 (2004).
9. *A.V. Belosky, A.I. Yurcova*, Technology and product organization № 2, 40 (1988).
10. Пат. на корисну модель 47228, МПК (2009) В 2 4В 39/00, Спосіб обробки сферичних виробів поверхневим пластичним деформуванням, С.Є. Шейкін, Ю.А. Цеханов, U 07091, Заяв. 25.01.10, Бюл. № 2.
11. *E. Aznakavev*, Proc. of the International Conference «Small Talk», San Diego, California, USA, TP.001, 8 (2003).
12. *С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Э.П. Печковский*, Новая методология обработки и анализа результатов автоматического индентирования материалов, Логос, Киев (2009).

М.І. Даниленко, О.Г. Моляр, Ю.А. Цеханов, С.Є. Шейкін

ПОВЕРХНЕВЕ ЗМІЦНЕННЯ КУЛІ ІЗ СПЛАВУ ВТ1-0 НАКОЧУВАННЯМ ПЛОСКИМИ ПОВЕРХНЯМИ

Досліджено можливості створення дрібнодисперсної структури в приповерхневому шарі кулі із сплаву ВТ1-0 накочуванням плоскими поверхнями. Використано методи оптичної металографії, трансмісійної електронної мікроскопії, виміру твердості. Встановлено, що накочування плоскими поверхнями забезпечує підвищення твер-

дості поверхневого шару глибиною до 50 μm в ~ 2.5 рази в порівнянні з недеформованим матеріалом, а шару, що лежить на глибині 50–2000 μm , – в ~ 1.7 рази. У тонкому поверхневому шарі кулі із сплаву BT1-0 формуються коміркові структури з розміром окремих комірок менше 100 nm.

Ключові слова: зміцнення, наноструктура, мікротвердість, накопчування плоскими поверхнями, структурний стан, металографія

M.I. Danylenko, O.G. Molyar, Yu.A. Tsekhanov, S.Ye. Sheykin

SURFACE STRENGTHENING OF THE BT1-0 ALLOY SPHERE BY PLANE SURFACE ROLLING

The possibilities of creation of fine-dispersed structure in a surface layer of the BT1-0 alloy sphere by plane surface rolling were researched. Methods of optical metallography, transmission electron microscopy, hardness measurement were used. It is found, that plane surface rolling provides raising of surface layer hardness at depth up to 50 μm in ~ 2.5 times in comparison with the initial value, and a layer placed on depth 50–2000 μm demonstrated increase in ~ 1.7 times. Cell structures with a size of separate cells less than 100 nm are formed in a thin surface layer of the BT1-0 alloy sphere.

Keywords: strengthening, nanostructure, microhardness, rolling by plane surfaces, structure state, metallography

Fig. 1. The scheme of rolling of a spherical blank by plane surfaces

Fig. 2. Microhardness distribution in surface layer of the sphere after rolling measured by «Micron-Gamma» device with use of Berkovich pyramid (*a*) and by PMT-3 device with use of tetrahedral pyramid (*b*)

Fig. 3. Change of the H/E^* ratio with the deformation hardening layer depth of the rolled sphere

Fig. 4. The surface layer structure of the spherical blank after rolling by plane surfaces: *a* – metallography of area directly adjusted to a surface; microphotographs: *b* – the same area scanned by electronic scanning microscope CamScan; *c* – the surface layer at the depth ~ 2.5 mm; *d* – the surface layer at the distance ~ 700 μm from the surface

Fig. 5. The microstructure of the deformed surface layer of the sphere after recrystallization annealing

Fig. 6. The structure of BT1-0 alloy in the initial state (*a*) and the formed cellular structure of the surface layer after deformation (*b*)

Fig. 7. Deformation twins in the deformed titan alloy: *a* – the HREM image; *b* – Fourier-processed image

PACS: 64.80.-v, 81.30.-t

О.А. Снижко, В.В. Пашинский

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ ТИТАН–КИСЛОРОД, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ КАМЕРНОГО ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВА

ГБУЗ «Донецкий национальный технический университет»
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83001, Украина
E-mail: nich_pvv@donntu.edu.ua

Статья поступила в редакцию 13 июля 2011 года

Приведены результаты экспериментальных исследований структурных превращений титана с содержанием кислорода в диапазоне 0.053–0.27 mass%, полученного методом легирования из аргонно-кислородной газовой фазы при камерном электрошлаковом переплаве (КЭШП). Показано, что путем выплавки и термической обработки можно получать сплавы с различной морфологией структуры в литом и отожженном состояниях.

Ключевые слова: титан, кислород, электрошлаковый переплав, структура, расслоение, твердый раствор

Сегодня ни у кого не вызывает сомнения тот факт, что одним из наиболее перспективных конструкционных материалов является титан, что объясняется хорошим сочетанием его физико-химических свойств. К основным областям применения этого материала можно отнести авиа- и ракетостроение, энергетику и химическое машиностроение [1–4]. Большой интерес у исследователей вызывает получение титана для его использования в медицине с целью изготовления протезов и медицинского инструмента. В этом случае, наряду с высокой удельной прочностью и сопротивлением ударным нагрузкам, важнейшим требованием становится коррозионная стойкость и биосовместимость. В настоящее время в медицине находят применение сплавы типа ВТ6С, в составе которых имеется такой легирующий компонент, как ванадий. Однако последний, образуя различные соединения, например с кислородом, может представлять опасность для организма человека. Решение этой проблемы состоит в использовании безопасных легирующих компонентов, в частности кислорода.

В работе [3] приведены данные о влиянии кислорода на механические характеристики титана (рис. 1). Из рисунка видно, что с ростом содержания кислорода до 0.2–0.3 mass% пластичность титана снижается в 1.4–1.6 раза,

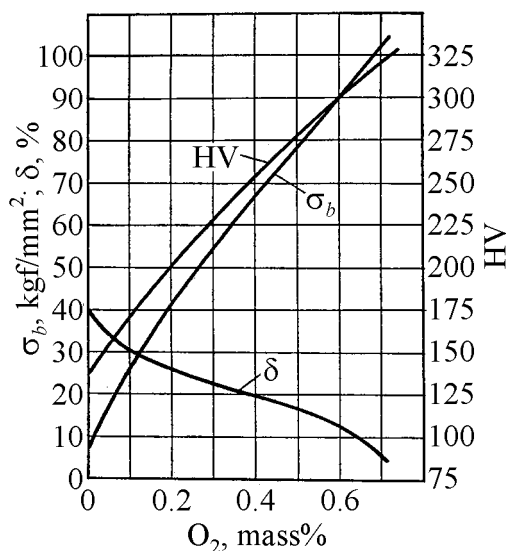


Рис. 1. Влияние кислорода на механические свойства титана

при этом прочностные характеристики повышаются в 4–5 раз. Однако имеющиеся экспериментальные результаты не всегда подтверждают указанную зависимость, и реальный комплекс механических характеристик во многих случаях оказывается существенно ниже.

Это, по-видимому, связано с наличием в титане и других примесей, что обусловлено применением для ввода кислорода титанового скрапа [5], различного рода кислородсодержащих лигатур [6,7] и оксидов титана [8]. При этом главными проблемами являются неравномерность распределения кислорода по высоте и сече-

нию выплавляемого слитка, сложность получения в сплавах заданного химического состава [9] и привнесение лигатурами других, зачастую нежелательных примесей. Поэтому технологии легирования, как правило, многостадийны, достаточно сложны и требуют больших затрат времени и ресурсов.

Очевидно, что для обоснования возможности использования кислорода в качестве легирующего элемента при производстве титановых сплавов необходимо решить две основные задачи: разработать эффективную технологию легирования и установить механизм его влияния на процессы структурных и фазовых превращений при кристаллизации слитка и последующей пластической и термической обработке. Это, в свою очередь, позволит обосновать параметры конкретных режимов получения титановых сплавов с кислородом.

Ранее [6] было показано, что эффективным методом изготовления таких сплавов является КЭШП с насыщением титана кислородом из газовой фазы. Технологические аспекты этого процесса рассмотрены в работах [10–12]. В [13,14] приведены данные об особенностях структурообразования в сплавах системы титан–кислород. Однако вопрос о форме, в которой кислород находится в титане после различных видов обработки и о взаимосвязи процессов структурообразования и формирования комплекса механических характеристик, нельзя считать решенным полностью.

Литературные данные о равновесном состоянии титана с содержанием кислорода менее 1 mass% при комнатных температурах неполны и противоречивы. Так, например, вариант диаграммы состояния [15], приведенный на рис. 2, не описывает состояние системы при температурах ниже 400°C. Кроме того, области существования фаз Ti₃O и Ti₂O точно не определены (показаны штриховыми линиями). В работах других авторов [16,17] кислородсодержащие фазы с низкой концентрацией кислорода либо не отмечены вообще, либо имеют другую стехиометрию (например, Ti₆O).

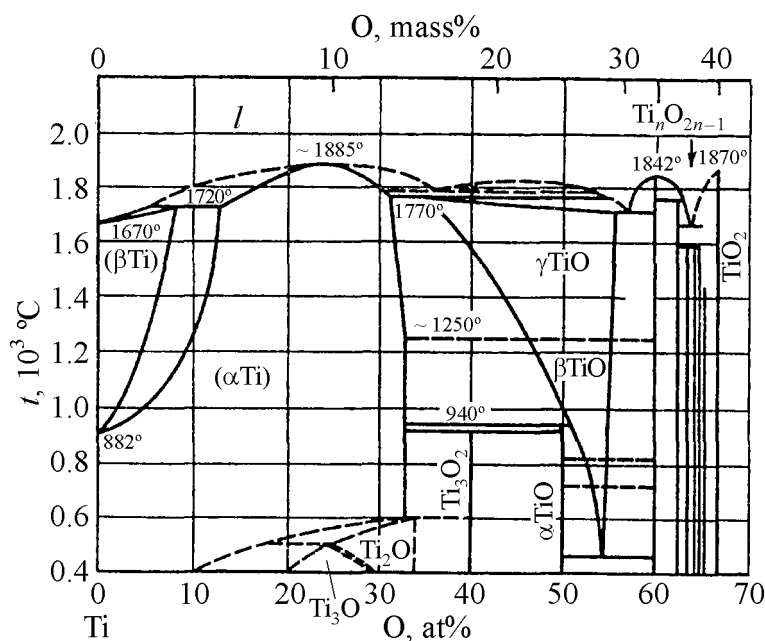


Рис. 2. Диаграмма состояния системы Ti–O [15]

В данной работе сделана попытка расширить представления о выше-описанной зоне диаграммы состояния титан–кислород и приведены результаты экспериментальных исследований структурных превращений при кристаллизации слитков титана с содержанием кислорода в диапазоне 0.053–0.27 mass%, полученных методом легирования из газовой фазы при КЭШП.

Из диаграммы состояния (рис. 2) видно, что кислород при высоких температурах легко растворяется как в α-Ti, так и в β-Ti, образуя твердые растворы внедрения. По литературным данным, при охлаждении формируются разные конечные микроструктуры чистого титана: от обычной полиэдрической равновесной структуры α-фазы, характерной вообще для чистых металлов, при медленном охлаждении до мартенситоподобной в виде зазубренных пластинок при быстром охлаждении. Такая игольчатая структура преобразованной β-фазы носит название α'-фазы. Легирование титана кислородом способствует образованию грубоигольчатой микроструктуры, характерной для α'-фазы [18]. Однако подобная трактовка характера структурных превращений представляется упрощенной, поскольку из диаграммы следует, что при снижении температуры возможно формирование двухфазной структуры α-Ti_xO.

На рис. 3,а приведены микроструктуры литых сплавов титана с различным содержанием кислорода. Образцы вырезаны из среднего горизонта слитка. Теплофизические параметры выплавки и охлаждения всех слитков были идентичны, поэтому различия в структуре литого металла связаны с изменениями содержания кислорода.

Травление реактивами на основе плавиковой кислоты окрашивает участки с меньшей концентрацией кислорода в темный цвет, а с повышенной – в более светлый.

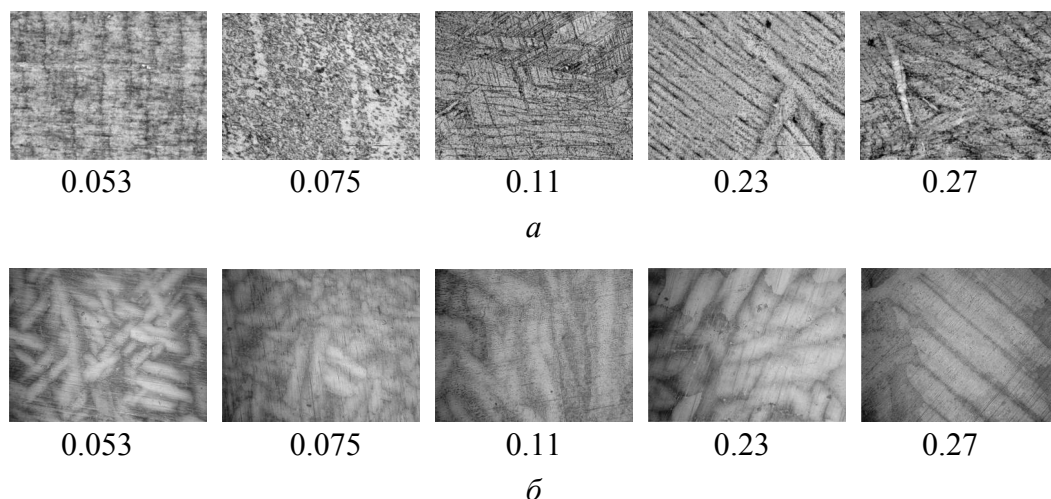


Рис. 3. Микроструктура слитков титана с различным содержанием кислорода: *a* – без отжига ($\times 200$), *б* – после отжига ($\times 100$) (цифры под рисунками указывают концентрацию кислорода в mass%)

Из рисунка видно, что при повышении содержания кислорода морфология структуры изменяется от полиэдрической (0.053–0.11 mass% кислорода) к игольчатой (0.23 и 0.27 mass%). В то же время при оптической металлографии во всем диапазоне концентраций кислорода структура остается однофазной, и выделений избыточных фаз не наблюдается.

Было сделано предположение, что это может быть связано с неравновесным характером кристаллизации из-за относительно высокой скорости охлаждения слитка в водоохлаждаемом кристаллизаторе при КЭШП. Поэтому для получения равновесной структуры образцы сплавов были подвергнуты отжигу при температуре 1100°C (в области стабильности β -фазы) и охлаждению с печью (рис. 3,б).

Из рисунка видно, что при повышении содержания кислорода морфология структуры остается схожей. Она формируется вытянутыми зернами. Отдельные группы зерен имеют схожую пространственную ориентацию, образуя рисунок так называемого «корзиночного плетения». Влияние кислорода проявляется в огрублении структуры и формировании более крупных зерен. При этом обращает на себя внимание тот факт, что в структуре выделяются темно- и светлотравящиеся участки, причем с ростом содержания кислорода доля светлой фазы увеличивается. Было сделано предположение, что различная травимость связана с формированием разных структурных или фазовых составляющих в сплаве.

Для проверки этого предположения выполнен рентгеноструктурный анализ образцов с содержанием кислорода 0.053 и 0.27 mass%. Этот анализ показал, что оба исследованных сплава имеют однофазную гексагональную структуру α -Ti с параметрами решетки $a = 0.295$ nm, $c = 0.4686$ nm. Заметим, что параметр c здесь несколько выше, чем у чистого Ti [19] (справочное значение 0.4679 nm).

Кроме того, была измерена микротвердость структурных составляющих (рис. 4). Видно, что микротвердость темной составляющей в обоих сплавах находится на постоянном уровне $H_{\mu}^d = 2760\text{--}2850 \text{ N/mm}^2$ (рис. 4,а). Диапазон изменения среднего значения $\Delta H_{\mu}^d = \pm 90 \text{ N/mm}^2$, что существенно меньше доверительного интервала измерения (283 N/mm^2). Поэтому микротвердость темной составляющей в исследованных сплавах можно считать одинаковой.

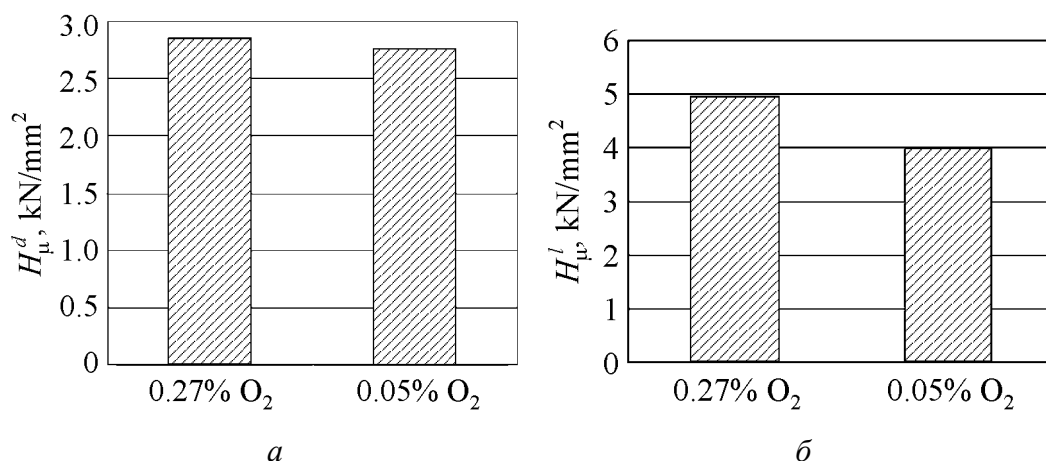


Рис. 4. Микротвердость структурных составляющих титана, легированного кислородом: а – темная составляющая, б – светлая составляющая

Микротвердость светлой составляющей значительно выше темной и зависит от содержания кислорода: при 0.053 mass% O₂ $H_{\mu}^l = 3964 \pm 381 \text{ N/mm}^2$, при 0.27 mass% O₂ – $H_{\mu}^l = 4945 \pm 141 \text{ N/mm}^2$. Видно, что микротвердость светлой составляющей превышает таковую для темной и ее значение возрастает с увеличением содержания кислорода, что показано статистически достоверно.

Для объяснения наблюдающейся закономерности было высказано предположение, что при комнатной температуре происходит расслоение твердого раствора кислорода в α -Ti на две составляющие. В темной составляющей содержание кислорода остается постоянным и более низким, в светлой оно переменное и более высокое. С ростом общего содержания кислорода в сплаве его концентрация в светлой составляющей увеличивается, что приводит к повышению микротвердости. Поскольку кислород образует твердый раствор внедрения, параметр гексагональной решетки с светлой фазы увеличивается, что и зафиксировано рентгеноструктурным анализом.

Исходя из высказанного предположения, можно объяснить и наблюдающееся различие в стехиометрии фаз с повышенным содержанием кислорода по данным [15–17]. В зависимости от общего содержания кислорода в сплаве изменяется его концентрация в одной из составляющих расслоившегося твердого раствора, что находит отражение в различной стехиометрии пред-

полагаемых фаз. Учитывая изоморфность решеток участков твердого раствора с высоким и низким содержанием кислорода, эти фазы, по нашему мнению, следует рассматривать как твердый раствор кислорода в α -Ti с различной степенью упорядочения.

Для проверки предположения о расслоении твердого раствора проведено определение концентрации кислорода в различных структурных составляющих методом локального химического анализа с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6490LV. Предварительно было установлено, что травление поверхности образцов реактивами на основе плавиковой кислоты вызывает появление на поверхности шлифа плотной пленки с повышенным содержанием кислорода, что делает дальнейшие измерения некорректными. Поэтому исследования проводили на полированной нетравленной поверхности образцов с концентрацией кислорода 0.27 mass%. Следует отметить, что предложенная методика позволяет получать корректные результаты рентгеноструктурного анализа.

Абсолютные значения не могут быть установлены как по причине высокой погрешности метода исследования при определении содержания легких элементов, так и потому, что поверхность титановых образцов всегда покрыта пленкой окисла, образующегося при контакте с атмосферой. Поэтому целью эксперимента была оценка различия содержания кислорода в разных структурных составляющих, а не определение его абсолютных концентраций. Для этого были накоплены данные по результатам измерений в 20 точках на каждой структурной составляющей. На рис. 5 приведен пример исследованного участка сплава. Съемка осуществлена в режиме регистрации обратнорассеянных электронов.

Статистическая обработка результатов измерения показала, что на участках 1–3 содержание кислорода в 1.5–4 раза выше, чем на участках 4–6 (рис. 5). Это подтверждает сделанное ранее предположение о расслоении твердого раствора на две составляющие с различной концентрацией кислорода.

Проведенные исследования дают возможность сделать следующие выводы.

Легирование технически чистого титана кислородом из газовой фазы в процессе КЭШП позволяет получить сплавы с различной морфологией структуры в литом и отожженном состояниях. В литом состоянии с ростом (> 0.1 mass%) содержания кислорода происходит переход от формирования структур полиэдрического типа к структурам игольчатого типа, что сопровождается повышением твердости материала.

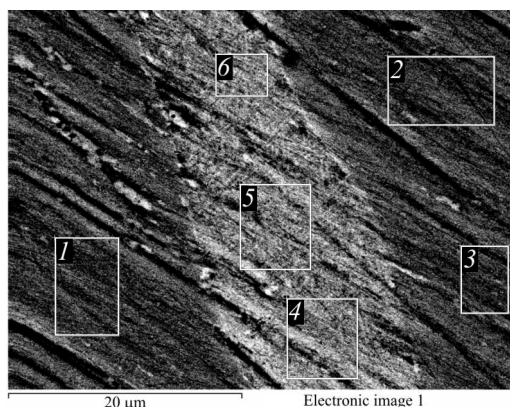


Рис. 5. Пример схемы расположения участков для измерения содержания кислорода методом микроанализа

В отожженном состоянии в исследованном диапазоне концентраций кислорода (0.053–0.27 mass%) формируется структура, образуемая ориентированными группами вытянутых зерен (структура типа «корзиночного плетения»). В структуре выделяются участки с различной травимостью. С возрастанием содержания кислорода происходит увеличение линейных размеров элементов структуры и доли светлотравящихся участков.

Результаты металлографического, рентгеноструктурного, микрорентгеноспектрального анализа и данные измерения микротвердости свидетельствуют о том, что в равновесном (отожженном) состоянии происходит расслоение твердого раствора кислорода в α -Ti на два изоморфных раствора. Концентрация кислорода в одном из них остается более низкой и постоянной, а в другом – растет при увеличении общего содержания кислорода в сплаве.

Анализ полученных данных показывает, что расслоение твердого раствора может приводить к дополнительному упрочнению сплава, однако повышает опасность хрупкого разрушения. Поэтому дальнейшие исследования должны быть направлены на установление механизма влияния этого явления на механические свойства сплава, а также на разработку методов управления морфологией структуры сплавов системы титан–кислород способами термической и деформационной обработки.

1. Б.А. Колачев, Ю.С. Елисеев, А.Г. Братухин, В.Д. Талалаев, Титановые сплавы в конструкциях и производстве авиадвигателей и авиационно-космической технике, А.Г. Братухин (ред.), Изд-во МАИ, Москва (2001).
2. А.В. Александров, Титан № 1, 44 (2011).
3. В.Н. Еременко, Титан и его сплавы, Изд-во АН УССР, Киев (1960).
4. К.А. Цыгуленко, Современная электрометаллургия № 1, 33 (2007).
5. Металлургия титана, В.В. Сергеев (ред.), Металлургия, Москва (1971).
6. А.Д. Рябцев, С.И. Давыдов, А.А. Троянский, Л.Я. Шварцман, О.А. Рябцева, В.В. Пашиинский, К.Л. Феофанов, Современная электрометаллургия № 3, 3 (2007).
7. С.И. Давыдов, Л.Я. Шварцман, А.В. Овчинников, С.М. Теслевич, Сборник трудов международной конференции «Ti-2006 в СНГ» (2006), с. 253–257.
8. А.Н. Трубин, И.Ю. Пузанов, Титан № 1, 20 (2003).
9. А.Е. Волков, Титан № 2, 42 (2010).
10. А.Д. Рябцев, С.И. Давыдов, А.А. Троянский, Л.Я. Шварцман, О.А. Рябцева, В.В. Пашиинский, К.Л. Феофанов, Современная электрометаллургия № 3, 3 (2007).
11. С.Н. Ратиев, О.А. Рябцева, А.А. Троянский, А.Д. Рябцев, С.И. Давыдов, Л.Я. Шварцман, Современная электрометаллургия № 2, 8 (2010).
12. С.Н. Ратиев, О.А. Рябцева, Ф.Л. Леоха, Матеріали V науково-практичної конференції, Донецьк, 25–27 травня 2010 р., ДонНТУ Міністерства освіти і науки, Донецьк (2010), с. 209–214.
13. О.А. Snizhko-Ryabtseva, S.M. Ratiev, F.L. Leoha, Proceeding of «International Workshop on Metal-Slag Interactions» (IWMI-2010), Yalta, Crimea, Ukraine, 14–19 September 2010, p. 116–125.

14. О.А. Рябцева, В.В. Пашинский, С.Н. Ратиев, Наукові праці ДонНТУ. Серія: Металургія, вип. 12(177), 293 (2010).
15. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник, Н.П. Лякишев (ред.), Машиностроение, Москва (1999), т. 3, кн. 1.
16. S. Bumps, H.D. Kessler, and M. Hansen, Trans. Am. Soc. Met. **45**, 1008 (1953).
17. J.L. Murray and H.A. Wriedt, Bull. Alloy Phase Diagrams **8**, 148 (1987).
18. В.А. Пушка, В.С. Гуляницкий, В. Ю. Крамник и др., Металлургия титана, Металлургия, Москва (1968).
19. Свойства элементов. Справочное издание в 2-х кн., М.Е. Дриц (ред.), Металлургия, Москва (1997), кн. 1.

О.А. Сніжко, В.В. Пашинський

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ СПЛАВІВ СИСТЕМИ ТИТАН–КИСЕНЬ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ КАМЕРНОЇ ЕЛЕКТРОШЛАКОВОЇ ВИПЛАВКИ

Наведено результати експериментальних досліджень структурних перетворень титану з містом кисню в діапазоні 0.053–0.27 mass%, отриманого методом легування з аргонно-кисневої газової фази при камерній електрошлаковій переплавці (КЕШП). Показано, що шляхом виплавки і термічної обробки можливо отримувати сплави з різною морфологією структури в литому і відпалюючому стані.

Ключові слова: титан, кисень, електрошлакова переплавка, структура, розшарування, твердий розчин

О.А. Snizhko, V.V. Pashinskyi

THE CHARACTERISTICS OF THE STRUCTURIZATION OF ALLOYS OF THE TITANIUM–OXYGEN SYSTEM, OBTAINED BY THE METHOD OF CHAMBER ELECTROSLAG REMELTING

The results of the experimental studies of the structural transformation of titanium with oxygen content within the range of 0.053–0.27 mass% produced by the method of alloying from argon-oxygen gas phase during chamber electroslag remelting (ChESR) are given. It is shown that melting and heat treatment makes possible obtaining the alloys with different morphology of the structure in as-cast and annealed state.

Keywords: titanium, oxygen, electroslag remelting, structure, stratification, solid solution

Fig. 1. Oxygen influence on mechanical properties of titanium

Fig. 2. The diagram of the Ti–O state [15]

Fig. 3. The microstructure of the ingots of titanium with different content of oxygen: *a* – without annealing ($\times 200$), *b* – after annealing ($\times 100$) (the numbers under the figure show the concentration of oxygen in mass%)

Fig. 4. The microhardness of structural components of titanium alloyed by oxygen: α – the dark area, β – the bright area

Fig. 5. The example of the scheme disposition of areas for measuring the content of oxygen by the method of micro X-ray analysis

PACS: 81.05.U, 78.30.Jw, 76.30.-v, 68.37.Hk

М.Я. Валах¹, А.А. Кончиц¹, И.Б. Янчук¹, Б.Д. Шанина¹, А.Д. Алексеев²,
Т.А. Василенко², А.Н. Молчанов², А.К. Кириллов²

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ С РАЗНОЙ СТЕПЕНЬЮ МЕТАМОРФИЗМА

¹Институт физики полупроводников НАН Украины
пр-т Науки, 45, г. Киев, 03650, Украина
E-mail: konchits@isp.kiev.ua

²Институт физики горных процессов НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: an_mol@list.ru

Статья поступила в редакцию 24 июня 2011 года

Выполнено исследование микроструктуры ископаемых углей Донецкого бассейна методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), рамановской спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На основании полученных спектров ЭПР проанализирована динамика газообмена в исследуемых углях. Обнаружена корреляция между изменениями локальной структуры углей и их способностью к реализации обратимых процессов сорбции/десорбции метана и других газов. Установлено, что отношение интегральных интенсивностей D- и G-полос спектров комбинационного рассеяния света (КРС) исследованных образцов ископаемого угля обратно пропорционально содержанию в них летучих веществ V^{daf} . Предложена независимая классификация марок угля на основании КРС-спектроскопии.

Ключевые слова: ископаемый уголь, электронный парамагнитный резонанс, рамановская спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, сорбция, пористость

1. Введение

Согласно принятой в настоящее время «двухфазной» модели структуры природного угля его основу образует ригидная макромолекулярная фаза, в которую встроено множество малых молекулярных образований, формирующих так называемую «мобильную фазу» [1–5]. Глубокое понимание структуры угля является предпосылкой как эффективного развития «чистых» углеродных технологий для энергетики, так и использования активированных наноуглеродных материалов естественного происхождения в современных технологиях. Это важно и для новейших технологий добычи метана из угольных пластов, запасы которого в них зависят от степени метаморфизма и особенностей локальной структуры угля. С другой стороны, на-

ходящийся в пласте метан повышает степень выбросоопасности, борьба с которой – важнейшая социальная и практическая задача [4,5].

Методы СЭМ, КРС и ЭПР являются эффективными для выяснения микроструктуры природного угля и связанных с ней магнитных свойств, в том числе в условиях изменения внешних воздействий (давление, температура) [6–9]. В настоящей работе эти методы комплексно применены для исследования свойств ископаемых углей Донецкого бассейна.

Цель работы – установление закономерностей изменения микроструктуры и магнитных свойств (в том числе пористости и процессов массопереноса) углей разной степени метаморфизма. Более отдаленная цель – понять механизмы связи между упомянутыми микро- и наноструктурными свойствами угля и степенью его выбросоопасности.

2. Эксперимент

Антрацит и каменные угли марок Д, Г, Ж, К и ОС с выходом летучих веществ от 4.2 до 42% были получены из различных шахт Донецкого бассейна. Из проб, отобранных непосредственно из угольных пластов, для исследований вырезали образцы размером $\sim 3 \times 2 \times 2$ mm. В ходе экспериментов образцы насыщали метаном (под давлением 12 МПа в течение 21 дня), кислородом или водородом (0.11 МПа в течение 1–20 дней). Общая характеристика исследуемых образцов представлена в таблице, где они расположены в порядке возрастания номинальной величины выхода летучих веществ V^{daf} (согласно принятой в Украине классификации) от антрацита к длиннопламенному углю Д.

Таблица
Общая характеристика исследованных образцов с приведенными ширинами линий (ΔH_i) ЭПР-сигналов и интегральной интенсивностью спектров

Параметры	Образец									
	A1	A2	A3	A4	A5	2	3	4	5	6
	Марка угля									
	А					ОС	К	Ж	Г	Д
V^{daf} , wt%	4.8					21.4	27	30	35.1	42
ΔH_1 , Gs	95	48	79	105	0.9	4	5.4	5.2	6.5	5.7
ΔH_2 , Gs	12	9.6	0.8	10	0.3	1.4	–	0.8	2	3
I_2/I_{sum}	0.009	0.08	0.01	≈ 0.01	0.5	0.07	≤ 0.01	≤ 0.01	0.02	0.03
После откачивания кислорода										
ΔH_1 , Gs	0.85	1.7	0.7	1.0	0.9	2.6	5.45	5.15	6	6
ΔH_2 , Gs	0.37	0.6	0.24	0.23	0.3	0.65	0.65	0.8	0.9	1.5
I_2/I_{sum}	0.55	0.38	0.35	0.5	0.5	0.17	0.025	~ 0.01	0.013	0.05
$I_{\text{vac}}/I_{\text{oxy}}$	1.1	0.5	1	0.4	1.6	1.1	0.90	2.2	1.1	1.4

Здесь I_2 – интегральная интенсивность узкой компоненты соответствующего спектра; I_{sum} – общая интенсивность спектра; I_{oxy} , I_{vac} – интенсивности ЭПР-спектров образцов на воздухе и после откачивания соответственно.

Электронную микроскопию образцов проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа высокой разрешающей способности Tescan Mira 3 MLU. Спектры КРС возбуждали Ar–Kr лазером с длиной волны 488 nm и регистрировали с помощью охлаждаемого прибора с зарядовой связью на спектральном комплексе Jobin Ivon T-64000. ЭПР-измерения выполняли в 3-сантиметровом диапазоне (с частотой микроволнового поля $\nu \approx 9.4$ GHz) на спектрометре «Radiopan» с модуляцией магнитного поля 100 kHz при комнатной температуре. Измеряли концентрацию N_s парамагнитных центров (ПЦ), величину g -фактора и ширину ЭПР-линий ΔH_{pp} .

3. Результаты СЭМ-анализа

На рис. 1 представлены для примера результаты электронно-микроскопических измерений на образцах антрацита А2 и коксующегося угля К (таблица). Видно, что угли разной степени метаморфизма имеют разную поверхность. В антраците она сформирована в значительной мере наноразмерными кластерами (рис. 1,а). В коксующемся угле К, степень метаморфизма которого ниже, чем у антрацита, кроме пор микронных и субмикронных размеров наблюдается также протяженная волокнистая структура (рис. 1,б).

4. КРС-результаты

Спектроскопию КРС использовали для изучения микроструктуры угольного вещества и регистрации возможного присутствия метана в закрытых порах. В отличие от работ [10–12] в данной работе спектры записывали в более широком (до 4500 cm^{-1}) диапазоне. Рис. 2,а демонстрирует полученные

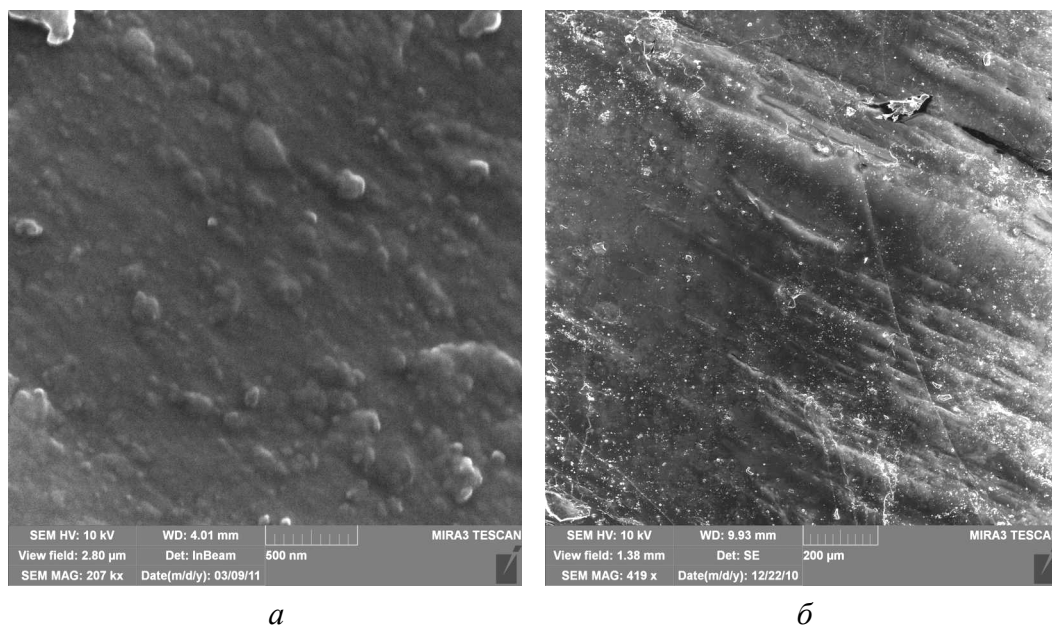


Рис. 1. Типичная поверхность образцов ископаемого угля при разных увеличениях: а – антрацит А5, б – уголь марки К

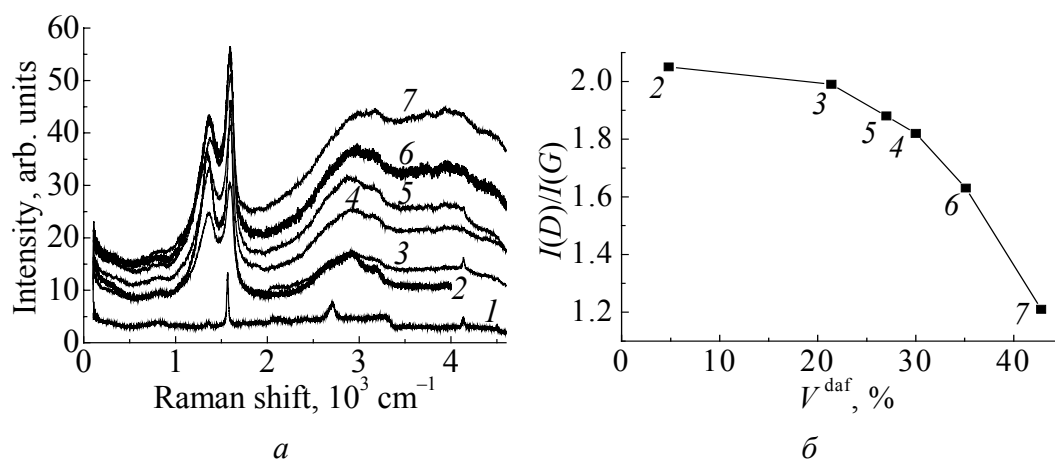


Рис. 2. Результаты КРС-исследований углей разной степени метаморфизма: *a* – спектры КРС, *б* – изменение соотношения интегральных интенсивностей $I(D)/I(G)$ в зависимости от величины выхода летучих веществ; 1 – микрографит, 2 – А, 3 – ОС, 4 – Ж, 5 – К, 6 – Г, 7 – Д; $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$

спектры КРС углей разных марок. На участках спектра от 1000 до 2000 cm^{-1} регистрируются так называемые *D*- и *G*-полосы, связанные с известными A_{1g} - и E_{2g} -модами колебаний атомов углерода с sp^2 -гибридизированными связями [13]; от 2700 до 3200 cm^{-1} – широкие полосы, характерные для C–H связей; от 3500 до 5000 cm^{-1} – размытый сигнал, интенсивность которого повышается с ростом выхода летучих веществ V^{daf} . Последний факт наблюдался впервые.

Как можно видеть, частотное положение *G*-пика в разных марках угля практически не изменяется ($\sim 1592 \text{ cm}^{-1}$), в отличие от положения *D*-пика, частота которого возрастает от 1355 cm^{-1} в антраците до 1387 cm^{-1} в угле марки Д. Также была проанализирована величина соотношения интегральных интенсивностей этих полос $I(D)/I(G)$ для разных марок угля. Интегральные интенсивности полос каждого КРС-спектра вычисляли после вычитания базовой линии. Интеграл считали по площади, отсекаемой базовой линией и контуром интегрируемой полосы. Из рис. 2,б видно, что величина $I(D)/I(G)$ обратно пропорциональна величине V^{daf} . Для анализа поведения спектров нами была использована модель «траектории аморфизации» Феррари–Робертсона [13], согласно которой сдвиг полосы *D* в область более высоких частот и одновременное уменьшение величины $I(D)/I(G)$ свидетельствуют о росте разупорядочения структуры углерода. Таким образом, установлено (рис. 2,б), что величина отношения интенсивностей КРС-полос *D* и *G* является количественной характеристикой выхода летучих веществ в угле: чем выше стадия метаморфизма, тем меньше в образце летучих веществ и тем больше величина $I(D)/I(G)$.

Причиной появления в области $2500\text{--}4500 \text{ cm}^{-1}$ размытого сигнала может быть наличие химических связей, которые образуют между собой присутст-

вующие в угле примесные атомы H, O, S и N, вошедшие в него в процессе углефикации, а также наличие влаги. Так как исследовались угли, находящиеся на разных стадиях структурно-молекулярного преобразования, то соответственно характер таких связей должен быть разным, а значит, интенсивности полос КРС в области $2500\text{--}4500\text{ см}^{-1}$ могут зависеть от степени метаморфизма. Действительно, из рис. 2 видно, что спектр антрацита (высшая стадия метаморфизма) кроме *D*- и *G*-полос содержит лишь полосы, частоты которых свидетельствуют о наличии C–H-связей. В противоположность антрациту, угли марок Д и Г содержат в спектрах дополнительные размытые интенсивные полосы.

Для проверки этой гипотезы был проведен отжиг образцов углей при температуре 973 К в динамическом вакууме с целью удаления связей с примесными атомами H, O, S, N и влаги. В результате отжига размытый сигнал в высокочастотной области перестал регистрироваться во всех типах образцов. Во всех марках угля после отжига появились небольшая полоса в области $2000\text{--}2200\text{ см}^{-1}$ и, вероятно, ее второй порядок ($\sim 4200\text{ см}^{-1}$). Можно предположить, что эта полоса связана с образованием в процессе термического отжига линейных цепочек углеродных атомов вследствие трансформации остатков органических волокон, таких как в образце угля марки К на рис. 1,б.

5. Результаты ЭПР-измерений

Первая работа по ЭПР-измерениям на карбонизированных твердых телах была выполнена Инграмом с сотрудниками более 50 лет назад [14]. Исследования в этом направлении, но уже на ископаемых углях, продолжил академик АН УССР А.А. Галкин с учениками [15]. Обзор последующих работ в этом направлении можно найти в [16], где показана перспективность таких исследований.

ЭПР-исследования проводились нами на тех же образцах, что и в СЭМ- и КРС-экспериментах. Спектр ЭПР образцов природного угля состоит обычно из двух (иногда трех) линий, которые имеют преимущественно лоренцеву форму и характеризуются *g*-фактором ($g \cong 2.0026\text{--}2.0032$) и шириной линии $\Delta H = (g\mu_B T_2)^{-1} \hbar$ (μ_B – магнетон Бора, T_2 – время жизни спинового состояния). Величина ΔH изменяется в зависимости от марки угля и предыстории образцов в пределах от 0.3 до 105 Gs. Частичное исключение составляют образцы 5 и 6 (таблица), где одна из линий имеет гауссову форму за счет неоднородного вклада в ширину линии. В таблице представлены характеристики спектров ЭПР как для исходных, так и для образцов, откачанных при $T \approx 373\text{ К}$ на протяжении 1–4 h. Видно, что парамагнитные свойства углей разных марок значительно отличаются. Более того, ввиду природного происхождения материала некоторые характеристики варьируются от образца к образцу в пределах одной марки, как это следует из данных таблицы для антрацитов. Видно также, что вакуумирование образцов приводит к изменению их пара-

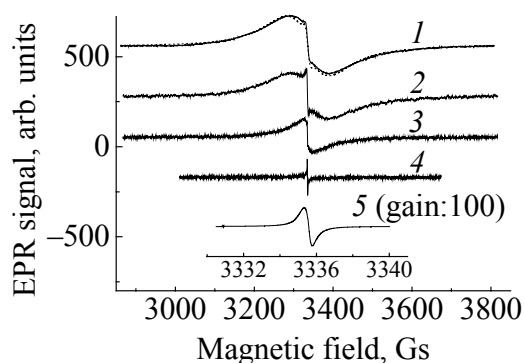


Рис. 3. ЭПР-спектры образца A1 на воздухе (кривая 1, $n = 9$) и при откачивании при $T = 338$ К на протяжении 0.5, 1, 2 и 4 ч (кривые 2–5 соответственно). Амплитуда модуляции магнитного поля $H_{\text{mod}} = 2.5, 1.25, 0.25, 0.025$ и 0.0125 Gs для кривых 1–5 соответственно. Кривая 5 представлена в растянутом по H масштабе; пунктирная линия возле кривой 1 – аппроксимация (сумма двух лоренцевых линий); $\nu = 9350$ MHz

так что на конечном этапе величина ΔH_{pp} (расстояние между максимумами производной) становится в ~ 300 раз меньше, чем до откачки (рис. 3). Интегральная интенсивность спектров с учетом ошибки измерений приблизительно одинакова до и после откачивания (см. $I_{\text{vac}}/I_{\text{oxy}}$ в таблице).

В процессе исследования около 30 образцов антрацита из разных источников выявлено, что отдельные из них имеют очень узкие линии ЭПР, которые в дальнейшем практически не изменяются при откачивании (таблица, образец A5). Выдержка таких образцов в атмосфере кислорода на протяжении ~ 1 месяца также не приводит к заметному изменению величины ΔH .

Отожженные при 973 К в вакууме (пиролизированные) образцы антрацитов изменяют свои характеристики в сторону существенного увеличения проводимости, которая фиксируется в ЭПР по изменению формы линии от симметричной лоренцевой к асимметричной дайсоновой. Подобный эффект наблюдается также в образцах природно-пиролизированных антрацитов.

Угли других марок (образцы 2–6) демонстрируют иное поведение. Образцы 4–6 мало изменяют свои характеристики при откачивании. Значительной трансформации широких линий ЭПР в узкие не наблюдается в них вообще. Образцы 2 и 3 занимают в этом смысле промежуточное положение. При откачивании в них присутствует эффект сужения линии ЭПР, но он заметно слабее, чем в антрацитах. В общем с ростом V^{daf} наблюдается постепенный переход от ситуации с антрацитами (с практически полным преобразованием широкого контура поглощения в узкий при откачивании), через промежуточную ситуацию для угля марок ОС и К (образцы 2, 3), к ситуации

магнитных характеристик, причем для углей марки К и выше по шкале метаморфизма (до А) эти изменения являются очень существенными.

На рис. 3 показана модификация спектра ЭПР в типичном образце антрацита A1 в процессе откачивания из него поглощенного газа (кислорода). Спектр ЭПР исходного образца (кривая 1) может быть аппроксимирован суммой двух лоренцевых линий разной ширины (таблица), но с совпадающими g -факторами ($g = 2.0027$). При этом интегральная интенсивность широкой линии I_1 ($\Delta H_1 = 95$ Gs) почти на 2 порядка превышает интенсивность узкой линии I_2 ($\Delta H_2 = 12$ Gs). Откачка образца постепенно приводит к очень сильному сужению спектра,

слабой чувствительности к откачиванию для углей марок Ж, Г, Д (образцы 4–6). Это наглядно видно из таблицы, где показан вклад линий разной ширины в общую интенсивность спектра (I_2/I_{sum}) в исходных и откачанных образцах угля.

Из общего анализа полученных результатов вытекает несколько принципиальных положений. Сопоставление данных КРС и ЭПР показывает наличие корреляции между изменениями локальной структуры угля и степенью трансформации спектров ЭПР в сторону сужения их ширины при откачивании кислорода из образцов (таблица). Фактически с ростом V^{daf} изменяется не только локальная структура углей, но и их способность к реализации обратимых процессов сорбции/десорбции кислорода (и других газов, см. далее п. 6).

Второй вывод вытекает из анализа ЭПР-результатов для антрацитов. Хотя разные образцы антрацитов показывают широкий спектр свойств по отношению к сорбции кислорода и соответственно разные ширины линий, ни одному из них не присущ эффект «накопления» ширины линии ЭПР. Иными словами, какая бы ни была величина ΔH в исходном образце антрацита, всегда возможно сузить ее путем откачивания к малым значениям $\Delta H_{\text{pp}} \approx 0.3\text{--}0.7$ Gs, которые определяются дипольными и обменными взаимодействиями между ПЦ. Это свойство прямо противоположно тому, что наблюдается для образцов низкометаморфизованного угля (Ж, Г, Д), где регистрируется «накопленная» ширина линии $\Delta H_{\text{pp}} \approx 5\text{--}7$ Gs, которую не удастся существенно снизить откачкой даже при $T \sim 453$ K. (Более детально свойства таких типов угля будут изучены в отдельной работе.)

6. Анализ динамики газообмена на основании спектров ЭПР углей

Для более глубокого понимания локальной структуры угля и выявления факторов, влияющих на выбросоопасность угольных пластов, важным является изучение процессов взаимодействия угля с такими газами, как кислород, метан и водород. В данной работе это было исследовано на антрацитах.

Рис. 4 показывает временную эволюцию ширины спектральных линий (составляющих спектра ЭПР) в процессе сорбции кислорода (а) и водорода (б) и десорбции метана (в) для образца А2. Видно, что характер влияния водорода противоположен характеру влияния кислорода, а именно с ростом продолжительности выдержки образца в водороде ширины обеих спектральных линий уменьшаются.

Кинетика уширения резонансных сигналов в процессе эвакуации метана (рис. 4,б) происходит согласно закону, подобному закону уширения в процессе сорбции кислорода, но медленнее, чем в процессе диффузии водорода. Этот факт обусловлен тем, что диффузия CH_4 из образца происходит медленнее, чем диффузия водорода в образец, а влияние на ширину сигналов ЭПР метан оказывает лишь косвенно вследствие замещения освободившихся узлов атомами кислорода в ближайшем окружении парамагнитных центров, которые уширяют сигнал (рис. 4,а).

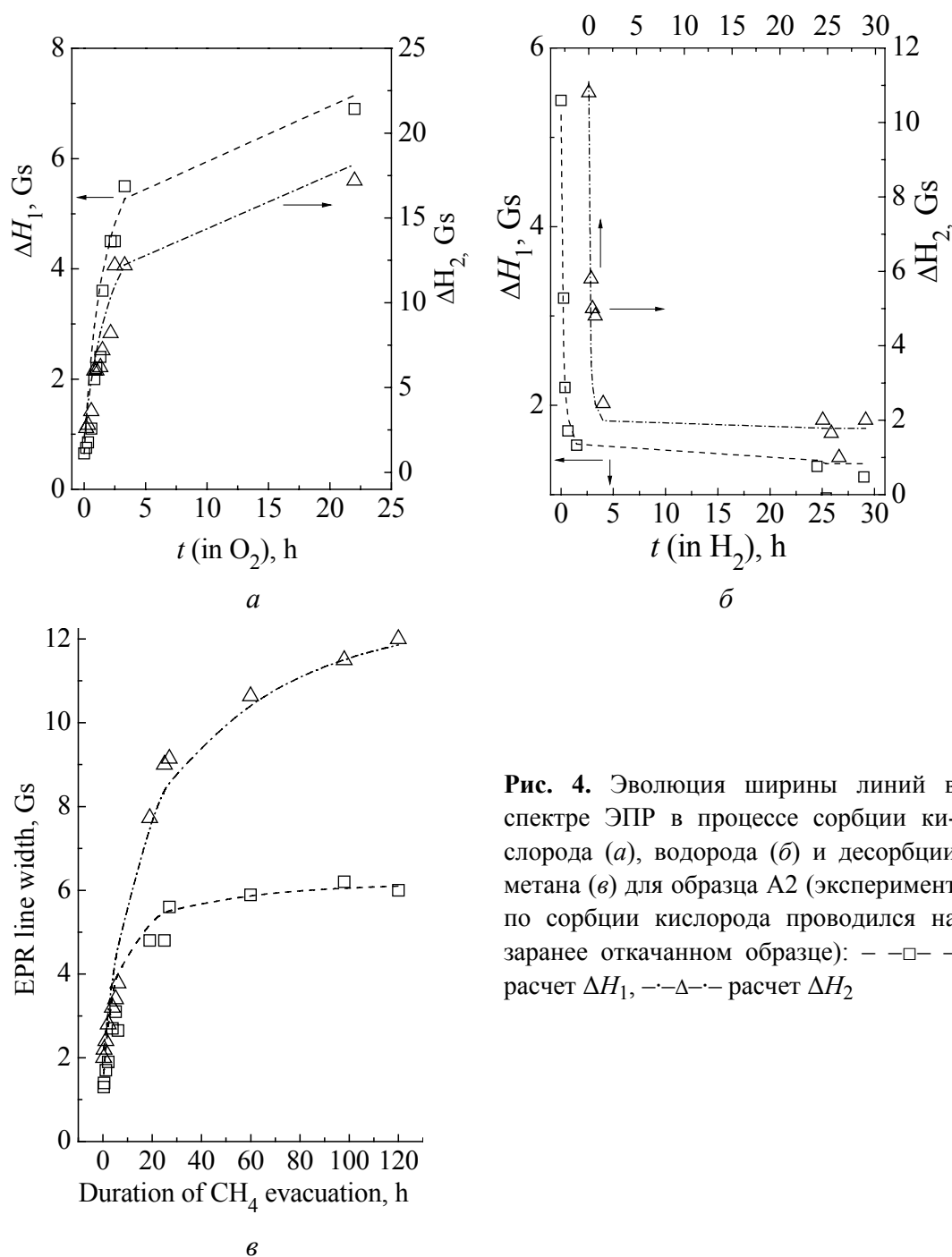


Рис. 4. Эволюция ширины линий в спектре ЭПР в процессе сорбции кислорода (а), водорода (б) и десорбции метана (в) для образца А2 (эксперимент по сорбции кислорода проводился на заранее откачанном образце): —□— расчет ΔH_1 , —△— расчет ΔH_2

Как показано в работе [17], поглощение кислорода в углях приводит к уширению сигналов ЭПР, пропорциональному концентрации адсорбированного кислорода. Поскольку основным фактором уширения сигналов ЭПР является присутствие кислорода в окружении ПЦ, неравновесное большое содержание водорода приводит к значительному сужению сигналов ЭПР вследствие вытеснения кислорода и уменьшения концентрации ПЦ, имеющих молекулы кислорода в ближайшем окружении (обозначим их ПЦ^{*}). Уменьшение концентрации ПЦ^{*} пропорционально концентрации вытеснен-

ных молекул кислорода, и, следовательно, изменение ширины сигнала пропорционально изменению концентрации кислорода, вытесненного водородом. Этот процесс связан с диффузией молекул водорода от поверхности образца в его объем. Уменьшение концентрации ПЦ* в процессе диффузии водорода в образец можно описать кинетическим уравнением

$$\frac{d\delta n}{dt} = -w_c N_H(x, t) \delta n, \quad (1)$$

где $\delta n = n - n_1$ – изменение концентрации ПЦ в образце (n_1 – концентрация ПЦ при $t \rightarrow \infty$); $w_c = \sigma_v^*$ – вероятность столкновения в единицу времени молекулы водорода и ПЦ* с поперечным сечением столкновения σ и скоростью движения молекулы водорода v ; $N_H(x, t)$ – концентрация молекул водорода в точке x в момент времени t определяется уравнением диффузии водорода в угле.

Интегрирование уравнения (1) ведет к следующему решению:

$$n(x) = n_1 + (n_0 - n_1) \exp \left(-w_c N_{H,0} \int_0^t d\tau \frac{N_H(\tau, x)}{N_{H,0}} \right), \quad (2)$$

где $N_{H,0}$ – концентрация молекул водорода на поверхности образца. Решение диффузионного уравнения $N_H(x, t)$ методом Фурье представляется бесконечным рядом, в котором все члены спадают со временем экспоненциально [18]. Показатель экспоненты быстро повышается с ростом номера слагаемого, поэтому можно ограничиться только первым членом ряда:

$$N_H(x, \tau) = \exp(-\mu_1^2 D_H \tau / l^2) f(x, \mu_1) a(\mu_1), \quad (3)$$

где

$$f(x, \mu_1) = \frac{\mu_1 \cos(\mu_1 x) + p \sin(\mu_1 x)}{\mu_1^2 + p(p+2)}, \quad \mu_1 = 0.4, \quad p = 0.1;$$

D_H – коэффициент диффузии водорода в угле; l – размер образца; $a(\mu_1) = 0.84$.

Интегрирование функции (3) в формуле (2) приводит к выражению

$$\langle n(x) \rangle = n_1 + (n_0 - n_1) \left\langle \exp \left(-w_c N_{H,0} f(x) \left(l^2 / (D_H \mu_1) \right) \left(1 - \exp \left(-D_H \mu_1 t / l^2 \right) \right) \right) \right\rangle, \quad (4)$$

где угловые скобки обозначают усреднение по координате x .

Описание эксперимента проводили путем численного расчета функции (4), которую усредняли по координате x для каждого момента времени. Штриховые линии на рис. 4,а (кривые 1, 2) вычислены в соответствии с (4) при найденных значениях параметров: $w_c N_{H,0} = 3.9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $D_H = 0.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ (кривая 1) и $w_c N_{H,0} = 8.3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $D_H = 0.7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ (кривая 2). Полученные величины скорости диффузии являются усредненными, поскольку в образце действуют одновременно разные механизмы диффузии: прямая – в

порах, поверхностная – на интерфейсах и прыжковая – по узлам. Сравнивая полученные величины с известными скоростями диффузии H и H_2 в разных средах (например, в полупроводниках $D(H)$ изменяется в пределах $10^{-9} - 7.5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, тогда как в воде $D(H_2) = 3.6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [19]), можно заключить, что в угле скорость диффузии водорода довольно большая, протекает она по порам, а водород является молекулярным.

Выводы

По результатам систематических измерений установлено, что для образцов природного угля разных марок отношение интенсивностей полос КРС $I(D)/I(G)$ обратно пропорционально содержанию летучих веществ V^{daf} . Это позволяет предложить независимую классификацию марок угля на основании КРС-спектроскопии. Установлена также корреляция между изменением локальной структуры угля и степенью трансформации спектров ЭПР при откачивании образцов, обусловленной их пористостью.

Детальный анализ спектров ЭПР в углях показывает, что природа парамагнитных центров в них обусловлена наличием оборванных углеродных связей. При этом ЭПР-спектры образцов состоят из нескольких (чаще двух) резонансных линий с близкими g -факторами, но значительно отличающимися ширинами. Причина этого связана как с наличием пор разного размера и неоднородностью сорбционных свойств образцов, так и с изменением их локальной структуры в ходе метаморфизма.

Принципиальное отличие антрацитов от углей других марок состоит в отсутствии сигнала КРС от остаточных «органических» химических связей и соответственно отсутствии в них «запасенной» ширины линии ЭПР. Основной механизм уширения сигнала ЭПР в антрацитах обусловлен диполь-дипольным взаимодействием ПЦ с кислородом. Откачка таких образцов или насыщение непарамагнитными газами (водород, метан) радикально снижает ширину линий ЭПР за счет удаления (вытеснения) кислорода из ближайшего окружения ПЦ. Временной темп сужения ЭПР-линий определяется при этом скоростью диффузии газов. При $T = 300 \text{ K}$ коэффициент диффузии водорода $D = (2-7) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, что указывает скорее на молекулярный водород. В низкометаморфизованных углях подобные эффекты не наблюдаются.

Таким образом, полученные СЭМ- КРС- и ЭПР-данные создают своеобразный «fingerprint» разных типов угля. Антрациты являются более «прозрачными» для доступа кислорода, что отличает их от углей других марок. Однозначное спектроскопическое выявление причин этого открывает возможность дальнейшего прогресса в понимании на микроуровне свойств ископаемых углей.

1. R.M. Davidson, Studying the structural chemistry of coal, IEA Clean Coal Centre, Report CCC-82, Chapter 2, London, UK (2004),
2. D.G. Levine, R.H. Schlosberg, B.G. Silbernagel, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **79**, 3365 (1982).
3. V. Barsky, G. Vlasov, A. Rudnitsky, Chemistry & Chemical Technology **3**, 315 (2009).
4. А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, К.В. Гуменник, Н.А. Калугина, Э.П. Фельдман, ЖТФ **77**, № 4, 65 (2007).
5. D. Alsaab, M. Elie, A. Izart, R.F. Sachsenhofer, V.A. Privalov, I. Suarez-Ruiz, L. Martinez, E.A. Panova, International Journal of Coal Geology **78**, № 1, 27 (2009).
6. J.C. Evans, C.C. Rowlands, R.M. Cross, N. Rigby, Fuel **63**, 1471 (1984).
7. К.И. Кононенко, Э.А. Костюк, УФЖ **13**, 2057 (1968).
8. A.B. Wieckowski, W. Wojtowicz, B. Pilawa, Fuel **79**, 1137 (2000).
9. B. Pilawa, A.B. Wieckowski, M. Lewandowski, Magnetic Resonance in Chemistry **37**, 871 (1999).
10. S. Potgieter-Vermaak, N. Maledi, N. Wagner, J.H.P. Van Heerden, R. Van Grieken, J.H. Potgieter, Journal of Raman Spectroscopy **42**, 123 (2011).
11. E. Quirico, G. Montagnac, J.-N. Rouzaud, L. Bonal, M. Bourot-Denise, S. Duber, B. Reynard, Earth and Planetary Science Letters **287**, 185 (2009).
12. А.Д. Алексеев, Е.В. Ульянова, В.В. Трачевский, Л.И. Иващук, С.В. Зимица, ФТВД **20**, № 3, 126 (2010).
13. A.C. Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev. **B61**, 14095 (2000).
14. D.J.E. Ingram, J.G. Tapley, R. Jackson, R.L. Bond, A.R. Murnaghan, Nature **174**, 797 (1954).
15. А.А. Галкин, Д.А. Кичигин, Химия и технология топлив и масел № 7, 8 (1958).
16. А.Д. Алексеев, Н.Н. Сереброва, В.В. Синолицкий, О.И. Ветчинкина, Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых № 5, 99 (1981).
17. O.Y. Grinberg, B.B. Williams, A.E. Ruuge, S.A. Grinberg, D.E. Wilcox, H.M. Swartz, J.H. Freed, J. Phys. Chem. **B111**, 13316 (2007).
18. Н.С. Кошляков, Основные дифференциальные уравнения математической физики, Гостехтеоретиздат, Ленинград (1932).
19. А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др., Физические величины: Справочник, И.С. Григорьев, Е.З. Мейлихов (ред.), Энергоатомиздат, Москва (1991).

М.Я. Валах, А.А. Кончиць, І.Б. Янчук, Б.Д. Шанина, А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, О.М. Молчанов, А.К. Кірілов

СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВИКОПНОГО ВУГІЛЛЯ З РІЗНИМ СТУПЕНЕМ МЕТАМОРФІЗМУ

Виконано дослідження мікроструктури викопного вугілля Донецького басейну методами електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), раманівської спектроскопії та скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). На підставі отриманих спектрів ЕПР проаналізовано динаміку газообміну в досліджуваному вугіллі. Знайдено кореляцію між змінами локальної структури вугілля та їх здатністю до реалізації зво-

ротних процесів сорбції/десорбції метану й інших газів. Встановлено, що відношення інтегральних інтенсивностей D - і G -смуг спектрів комбінаційного розсіювання світла (КРС) досліджених зразків викопного вугілля обернено пропорційно вмісту в них летких речовин V^{daf} . Запропоновано незалежну класифікацію марок вугілля на підставі КРС-спектроскопії.

Ключові слова: викопне вугілля, електронний парамагнітний резонанс, раманівська спектроскопія, скануюча електронна мікроскопія, сорбція, пористість

M.Ya. Valakh, A.A. Konchits, I.B. Yanchuk, B.D. Shanina, A.D. Alexeev, T.A. Vasilenko, A.N. Molchanov, A.K. Kirillov

SPECTROSCOPIC STUDIES OF FOSSIL COALS WITH VARYING DEGREE OF METAMORPHISM

A microstructure of the Donets Basin fossil coals was studied by means of electron paramagnetic resonance (EPR), Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). On the basis of the EPR spectra, the dynamics of gas exchange in the studied coals was analyzed. The correlation between changes in the local structure of coals and their ability to implement reversible sorption/desorption of methane and other gases was found out. It was established that the ratio of integral intensities of D and G bands of Raman spectra of the samples of fossil coals is inversely proportional to their content of volatile substances V^{daf} . An independent classification of grades of coal on the basis of Raman spectroscopy is proposed.

Keywords: fossil coal, electron paramagnetic resonance, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, sorption, porosity

Fig. 1. Typical surface of fossil coal samples at different magnifications: a – anthracite A5, b – coal of rank K

Fig. 2. Raman results of coals with varying degree of metamorphism: a – Raman spectra, b – the ratio of the integrated intensities $I(D)/I(G)$ depending on the release of volatile substances $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$; 1 – micrographite, 2 – A, 3 – OS, 4 – F, 5 – K, 6 – G, 7 – D

Fig. 3. EPR spectra of A1 sample in air (curve 1, $n = 9$), when pumping at $T = 338 \text{ K}$ for 0.5, 1, 2 and 4 h (curves 2–5, respectively). The amplitude of the magnetic field modulation $H_{\text{mod}} = 2.5, 1.25, 0.25, 0.025$ and 0.0125 Gs for curves 1–5, respectively. Curve 5 is presented in an extended scale on H . The dotted line near curve 1 is an approximation (the sum of two Lorentzian lines); $\nu = 9350 \text{ MHz}$

Fig. 4. The evolution of the line widths of the EPR spectrum in the process of oxygen sorption (a), hydrogen sorption (b) and methane desorption (c) for sample A2 (the experiment was conducted on the sorption of oxygen by the sample pre-evacuated): —□— — расчет ΔH_1 , —Δ— расчет ΔH_2

PACS: 82.80.Ej

П.Н. Постол, Л.В. Бережная, В.Ф. Русаков, Г.Г. Левченко

КРИОСТАТ ЗАМКНУТОГО ЦИКЛА ДЛЯ МЕССБАУЭРОВСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

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

Статья поступила в редакцию 30 марта 2011 года

Для мессбауэровских измерений в диапазоне температур 4.2–325 К разработан криостат замкнутого цикла с установленной камерой высокого давления (КВД), использующий вместо жидких криоагентов механический криоохладитель.

Ключевые слова: криоохладитель, компрессор, виброизоляционный стенд, обменный газ

Для исследовательских работ в условиях низких температур используют криостаты различных конструкций. Нами были разработаны и созданы криостаты (азотный [1] и гелиевые [2]), работа которых основана на применении хладосодержания жидких криоагентов (азот и гелий). Криостатирование сопровождается уменьшением криоагента, покидающего криостат, в рабочем режиме и режиме хранения (с течением времени). Время работы заливных криостатов зависит от теплофизических свойств криоагентов, его объема и качества теплоизоляции. Температурные границы криостатирования определяются теплофизическими свойствами криоагентов и давлением в зоне отвода их паров. Использование таких криостатов (открытого цикла) выгодно при наличии вблизи установок для получения жидких криоагентов. В условиях с ограниченными возможностями получения криопродуктов (жидких азота и гелия) удобно использовать криостаты с замкнутым циклом, в которых для захлаживания образцов применяют механические криоохладители. Отличительной особенностью конструкции криостата замкнутого цикла является отсутствие емкостей для жидких криоагентов. Рабочая камера с исследуемым образцом закреплена теплопроводным контактом на первой ступени криоохладителя (4.2 К) и охвачена радиационным экраном, механически связанным со второй ступенью криоохладителя (78–50 К).

В мировой практике изготавливают криоохладители с использованием циклов: Стирлинга, Вюлемье, Гиффорда–Мак-Магона, Брайтона, Клода и др. Они отличаются по весовым, мощностным характеристикам, а также по

ресурсу работы. Так, цикл Стирлинга имеет преимущества по энергетическим и весовым показателям, но обладает малым ресурсом работы [3]. Криоохладители, использующие цикл Гиффорда–Мак-Магона, при повышенных весовых характеристиках и энергопотреблении обладают ресурсом работы, в 2–3 раза большим, чем использующие цикл Стирлинга [3]. Это свойство является определяющим для систем криостатирования, работающих длительно, поэтому в них предпочтительнее использовать механическую криогенную установку с циклом Гиффорда–Мак-Магона.

При выборе такой установки, которая будет соответствовать условиям наших исследований, необходимо определить тепловую энергию, поступающую в рабочую камеру. Эти расчеты можно выполнить, используя данные по криостатам открытого цикла с аналогичной рабочей камерой. К примеру, гелиевый криостат объемом гелиевой емкости 5 л согласно технической характеристике расходует жидкий гелий в течение 1 д (24 h). Тогда приток тепла в рабочую камеру определяется по формуле

$$Q = mr/t \text{ [W]},$$

где m – масса жидкого гелия, kg, $m = V\rho$ (V – объем гелиевой емкости, ρ – плотность жидкого гелия, $\rho = 0.125 \text{ kg/l}$ [4]); r – скрытая теплота парообразования жидкого гелия, $r = 20000 \text{ J/kg}$ [4]; t – время испарения жидкого гелия, $t = 24 \times 3600 \text{ s}$.

Подставляя значения, получаем теплоприток в рабочую камеру гелиевого криостата $Q \approx 0.145 \text{ W}$ (при наличии азотного экрана 78 K). В рабочем режиме, при изменениях температуры образца, тепловая нагрузка на криоохладитель может возрастать. С учетом этого, а также с целью уменьшения времени выхода на рабочий режим 4.2 K криоохладитель необходимо использовать с увеличенным запасом по холодопроизводительности. Для нашего варианта, с учетом минимальных массогабаритных характеристик, наиболее подходит криоохладитель SR DK-205D производства Sumitomo Heavy Industries (Япония), работающий на замкнутом газовом цикле Гиффорда–Мак-Магона с двумя температурными ступенями (рис. 1).



Рис. 1. Криоохладитель SRDK-205D

Технические характеристики криоохладителя

Холодопроизводительность:	
1-я ступень	
при температуре 4.2 K	0.5 W
2-я ступень	
при температуре 50 K	3 W
Минимальная температура (при минимальных теплопритоках)	2.8 K
Время захлаживания	
до 4.2 K, не более	90 min
Вес	15 kg
Габариты	512 × 294 × 180 mm

Криоохладитель работает с гелиевым газовым компрессором с водяным охлаждением CSW-21 производства Сумитомо Хеви Индастриз (Япония) (рис. 2).



Рис. 2. Компрессор

Технические характеристики компрессора

Потребляемая мощность	2.8 kW
Питание 3-фазное	380 V
Расход охлаждающей воды	3.3 l/min
Вес	70 kg
Габариты	461 × 400 × 550 mm
Температура охлаждающей воды	4–28°C

В комплект компрессора входят: газовые линии длиной 10 m, соединяющие компрессор и криоохладитель; кабель управления длиной 5 m; кабель криоохладителя длиной 6 m.

На основании выбранных криоохладителя и компрессора разработан криостат замкнутого цикла (рис. 3). Криостат состоит из компрессора 1 и криоохладителя 3, соединенных газовыми линиями 2. Криоохладитель своим фланцем крепится к подставке 4, а его холодная часть помещена в вакуумный кожух 5. Посредством теплопроводного контакта 6 первая ступень (4.2 K) криоохладителя механически связана с рабочей камерой 7 криостата. Радиационный экран 8 охватывает рабочую камеру и болтовым соединением связан со второй ступенью (50 K) криоохладителя, а в верхней части теплопроводным контактом 9 укреплен на рабочей камере. Такая конструкция позволяет благодаря радиационному экрану уменьшить теплоприток в рабочую камеру из окружающей среды как от излучения, так и от тепла, поступающего по «тепловому мосту» самой камеры.

Вакуумный кожух и рабочая камера оснащены майларовыми окнами 10, 11 (рис. 3, сечение А–А). В рабочей камере размещена КВД 12 с исследуемым образцом, закрепленная на держателе 13. Фланцевое соединение 14 с уплотнительными элементами между рабочей камерой и вакуумным кожухом позволяет герметично разделить вакуумную полость и обменный газ рабочей камеры. Быстросъемное соединение 15 серии KF или NW позволяет извлекать КВД с держателем из рабочей камеры криостата. Точность установки КВД в рабочей камере криостата обеспечивает устройство для центровки 16. Фланцевое соединение 17 предназначено для крепления узла сильфонной виброразвязки 18 к криостату и его стенду 19 фланцем 20. Соединение 21 серии KF или NW позволяет извлекать держатель КВД при выполнении монтажных работ. Грибковое уплотнение 22 предназначено производить корректировку расположения КВД в рабочей камере в процессе экспериментальных исследований, не нарушая ее герметичности. В КВД установлены датчики давления и температуры, а также нагреватель.

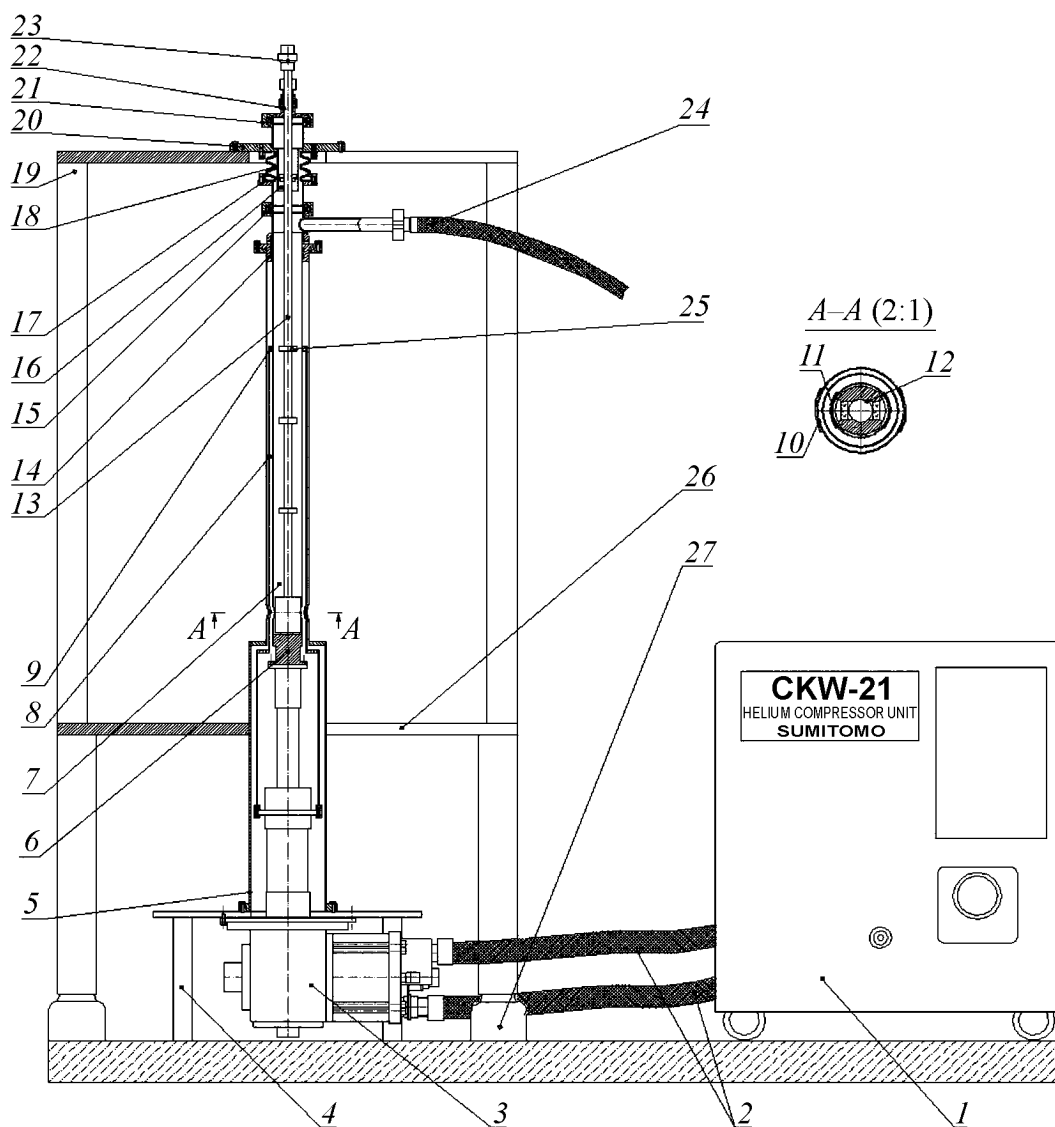


Рис. 3. Криостат замкнутого цикла: 1 – компрессор; 2 – газовые линии; 3 – криоохладитель; 4 – подставка; 5 – вакуумный кожух; 6 – теплопроводный контакт; 7 – рабочая камера; 8 – радиационный экран; 9 – теплопроводный контакт; 10, 11 – соответственно «теплое» и «холодное» окна; 12 – КВД; 13 – держатель; 14 – фланцевое соединение с уплотнительными элементами; 15 – быстросъемное соединение; 16 – устройство центровки; 17 – фланцевое соединение; 18 – узел сильфонной виброразвязки; 19 – стенд; 20 – фланец; 21 – соединение; 22 – грибовое уплотнение; 23 – герметичный разъем; 24 – газовая линия; 25 – радиационные экраны; 26 – полка; 27 – виброизоляционные пневматические подушки

Вывод электрических сигналов от них осуществляется герметичным разъемом 23. Такие же датчик температуры и нагреватель установлены на первой ступени криоохладителя (теплопроводный контакт 6). Откачка и заполнение рабочей камеры криостата обменным газом (газообразный гелий) осуществляется газовой линией 24, оснащенной соединением серии KF или NW. Для уменьшения теплоподвода к исследуемому образцу на держателе КВД уста-

новлены радиационные экраны 25. Оборудование для мессбауэровских измерений размещено на полке 26 стенда криостата, который установлен на виброизоляционные пневматические подушки 27. Использование сильфонной виброразвязки и пневматических подушек стенда позволяет устранить передачу вибрации от криоохладителя к образцу и мессбауэровскому оборудованию благодаря тому, что держатель образца изолирован от криоохладителя, но термически связан обменным газом.

Криостат должен комплектоваться устройством регулирования и поддержания температуры (термоконтроллером), средствами откачки (вакуумным насосом) и теплообменным газом (газообразным гелием).

Работа криостата заключается в следующем. После установки КВД в рабочую камеру производится ее откачка. Посредством термоконтроллера криоохладителю задается требуемая температура, при достижении которой в рабочую камеру подают газообразный гелий. В результате происходит охлаждение КВД с образцом до заданной температуры за счет теплообмена рабочей камеры с охлажденными ступенями криоохладителя. При работе в условиях комнатных температур включают нагреватели, не используя охладитель. Регулировка и контроль температуры осуществляются термоконтроллером типа 332S производства ЛейкШор (США), который обеспечивает точность криостатирования образцов ± 0.5 К.

Достоинства криостатов замкнутого цикла

Криостаты замкнутого цикла, в отличие от заливных, расходуют энергию только в рабочем режиме и не требуют:

- емкостей для жидких криоагентов;
- жидких криоагентов;
- транспортных сосудов Дьюара;
- технологических операций по доливке жидких криоагентов в процессе проведения длительных экспериментальных исследований;
- приспособлений для заливки криоагентов (сифон гелиевый и др.);
- газгольдерной системы для сбора испарившегося жидкого гелия и других ценных или опасных криоагентов.

Криостаты замкнутого цикла позволяют осуществлять:

- экспериментальные исследования любой длительности в заданном режиме;
- переход из одного температурного режима в другой оперативно, без применения дополнительного оборудования и средств.

Такие криостаты могут использоваться в учебных и научно-исследовательских учреждениях, на промышленных предприятиях (где необходимы криогенные температуры). При этом они не требуют больших эксплуатационных расходов.

Технические характеристики криостата замкнутого цикла: температурный интервал работы криостата 4.2–325 К; время выхода на температурный режим в диапазоне 4.2–325 К – не более 150 min; внутренний диаметр

рабочей камеры 34.4 mm; диаметр теплых окон 18 mm; диаметр холодных окон 16 mm; высота криостата, установленного на стенде, от уровня пола 1365 mm; габариты стенда 1220 × 810 × 610 mm.

1. П.Н. Постол, Л.В. Бережная, А.И. Скрыпарь, В.Ф. Ховяков, С.А. Терехов, Г.Г. Левченко, ФТВД **18**, № 2, 145 (2008).
2. П.Н. Постол, Л.В. Бережная, С.А. Терехов, Г.Г. Левченко, ФТВД **20**, № 1, 133 (2010).
3. А.М. Кабанов, В.Н. Муринец-Маркевич, в сб.: Техника низких температур, Наукова думка, Киев (1979), с. 99.
4. М.П. Малков и др., Справочник по физико-техническим основам криогеники, Энергия, Москва (1973).

П.М. Постол, Л.В. Бережна, В.Ф. Русаков, Г.Г. Левченко

КРИОСТАТ ЗАМКНУТОГО ЦИКЛУ ДЛЯ МЕСБАУЕРІВСЬКИХ ВИМІРІВ ПІД ТИСКОМ

Для месбауерівських вимірювань в діапазоні температур 4.2–325 К розроблено криостат замкнутого циклу зі встановленою камерою високого тиску (КВТ), що використовує механічний криоохолоджувач замість рідких криоагентів.

Ключові слова: криоохолоджувач, компресор, віброізоляційний стенд, обмінний газ

P.N. Postol, L.V. Berejnaya, V.F. Rusakov, G.G. Levchenko

THE CRYOSTAT OF CLOSED CYCLE FOR MÖSSBAUER MEASUREMENTS UNDER PRESSURE

The cryostat of closed cycle with the set high pressure chamber (HPC) was developed for Mössbauer measurements in the range of temperatures 4.2–325 K with using mechanical cryocooler instead of cryogenic liquids.

Keywords: cryocooler, compressor, a vibration isolation stand, exchange gas

Fig. 1. Cryocooler SRDK-205D

Fig. 2. Compressor

Fig. 3. The cryostat of closed cycle: 1 – compressor; 2 – gas lines; 3 – cryocooler; 4 – stand; 5 – vacuum case; 6 – heat-conducting contact; 7 – process chamber; 8 – radiation shield; 9 – heat-conducting contact; 10, 11 – «warm» and «cold» windows, respectively; 12 – HPC; 13 – holder; 14 – butt joint with sealing elements; 15 – quick-detachable joint; 16 – centering facilities; 17 – butt joint; 18 – vibration isolation stage; 19 – stand; 20 – flange; 21 – joint; 22 – fungous joint; 23 – connector; 24 – gas line; 25 – radiation shields; 26 – ledge; 27 – vibration isolation air dampers

Авторский указатель за 2011 год

Gajda D. (см. Белошенко В.А.)	1	94
Jaworska L. (см. Урбанович В.С.)	3	94
Klimczyk P. (см. Урбанович В.С.)	3	94
Piechota S. (см. Белошенко В.А.)	1	94
Pientoza J. (см. Белошенко В.А.)	1	94
Акимов Г.Я. (см. Довгий В.Т.)	1	62
Акимов Г.Я. (см. Прохоров И.Ю.)	3	72
Алексашин Б.А. (см. Казанцева Н.В.)	2	114
Алексеев А.Д. (см. Валах М.Я.)	4	148
Алексеев А.Д., Василенко Т.А., Кириллов А.К., Молчанов А.Н., Троицкий Г.А., Вишняков А.В. Система уголь–метан в условиях высоких газовых давлений	2	127
Алексеев А.Д., Василенко Т.А., Кириллов А.К., Молчанов А.Н., Троицкий Г.А., Вишняков А.В., Пичка Т.В. Содержание свободного и сорбированного метана в структуре антрацита при различных давлениях	3	126
Андриевская Н.Ф. (см. Сторожилов Г.Е.)	1	102
Андриевский Р.Ф. (см. Урбанович В.С.)	3	94
Артемов Ф.Е. (см. Гейкин В.А.)	2	131
Бабушкин А.Н. (см. Хейфец О.Л.)	2	14
Баглюк Г.А., Рябичева Л.А., Рябовол Т.А., Курихин В.С. Исследование деформированного состояния пористых заготовок после равноканального углового прессования	4	122
Барбашова Г.А., Демиденко Л.Ю., Половинка В.Д., Тертилов Р.В. Математическое моделирование гидродинамических процессов при сварке высокоскоростным ударом	3	27
Баронин Г.С., Столин А.М., Дмитриев В.М., Дивин А.Г., Кобзев Д.Е., Комбарова П.В., Разинин А.К. Сравнительные структурно-механические, теплофизические и диффузионные характеристики композитов на основе полисульфона, полученных жидко- и твердофазной экструзией	4	105
Беженар Н.П., Коновал С.М., Гарбуз Т.А., Божко С.А., Белявина Н.Н. Твердые растворы в системах $c\text{BN-Al}$ и $c\text{BN-Al-TiB}_2$, полученные при высоких давлениях и температурах	1	38
Безус А.В. (см. Мамалуй Ю.А.)	2	57
Бейгельзимер Я.Е. (см. Решетов А.В.)	1	111
Бейгельзимер Я.Е. (см. Усов В.В.)	2	103
Бейгельзимер Я.Е. (см. Усов В.В.)	3	102

Белошенко В.А. (см. Сторожилов Г.Е.)	1	102
Белошенко В.А., Дмитренко В.Ю., Чишко В.В., Матросов Н.И., Дьяконов В.П., Gajda D., Pientozza J., Piechota S. Функциональные свойства многоволоконистых сверхпроводников на основе сплава ниобий–титан	1	94
Белявина Н.Н. (см. Беженар Н.П.)	1	38
Бережная Л.В. (см. Постол Н.П.)	4	160
Божко С.А. (см. Беженар Н.П.)	1	38
Бойло И.В., Таранец Р.М. Упругодеформированная вихревая решетка в высокотемпературных сверхпроводниках второго рода	3	53
Борисова Г.В. (см. Лысенко А.Б.)	4	45
Бочечка А.А. (см. Назарчук С.Н.)	1	33
Бритун В.Ф. (см. Новиков Н.В.)	1	46
Брюханов П.А. (см. Усов В.В.)	2	103
Брюханов П.А. (см. Усов В.В.)	3	102
Букин Г.В. (см. Хохлов В.А.)	3	63
Бурлаков И.А. (см. Гейкин В.А.)	2	131
Валах М.Я., Кончиц А.А., Янчук И.Б., Шанина Б.Д., Алексеев А.Д., Василенко Т.А., Молчанов А.Н., Кириллов А.К. Спектроскопические исследования ископаемых углей с разной степенью метаморфизма	4	148
Валиев Р.З. (см. Исламгалиев Р.К.)	4	96
Валиев Р.Р. (см. Семенова И.П.)	4	86
Вальков В.И., Головчан А.В., Росляк А.В. Изменение обменных параметров в Cr_2As под давлением	2	7
Варюхин В.Н. (см. Решетов А.В.)	1	111
Василенко Т.А. (см. Алексеев А.Д.)	2	127
Василенко Т.А. (см. Алексеев А.Д.)	3	126
Василенко Т.А. (см. Валах М.Я.)	4	148
Васильев А.Г. Влияние давления водорода на скорость фазового распада интерметаллида типа терфенол-Д	3	119
Васильев А.Н. (см. Труханов С.В.)	1	54
Велиханов А.Р. О влиянии тока на физико-механические свойства монокристаллического кремния	2	87
Вишняков А.В. (см. Алексеев А.Д.)	2	127
Вишняков А.В. (см. Алексеев А.Д.)	3	126
Вовк Р.В., Назиров З.Ф., Петренко А.Г. Поперечная проводимость и псевдощель в монокристаллах $\text{Y}_{1-z}\text{Pr}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с различным содержанием празеодима	3	34
Вовченко А.И., Демиденко Л.Ю., Онацкая Н.А. Влияние величины начального угла между поверхностями на качество соединений при сварке высокоскоростным ударом с использованием электро-взрыва проводника	2	119

Волкова Г.К. (см. Синякина С.А.)	2	109
Воронова Л.М. (см. Дегтярев М.В.)	1	121
Вэн Х. (см. Исламгалиев Р.К.)	4	96
Габелков С.В., Тарасов Р.В., Миронова А.Г., Крышталь А.П. Поведение поровых каналов и закрытых пор при спекании тетрагонального оксида циркония из аморфного порошка	3	80
Гаврилова В.С. (см. Назарчук С.Н.)	1	33
Гарбуз Т.А. (см. Беженар Н.П.)	1	38
Гейкин В.А., Самойлов О.И., Бурлаков И.А., Артемов Ф.Е. Метод снижения высокого давления при деформировании заготовок из гранульных жаропрочных сплавов	2	131
Глазунова В.А. (см. Синякина С.А.)	2	109
Глухова Ж.Л., Любименко Е.Н., Гольцов В.А. Экспериментальное исследование индуцированного водородом формоизменения пластины из палладия и сплавов α -PdH _x	3	110
Головчан А.В. (см. Вальков В.И.)	2	7
Гольцов В.А. (см. Глухова Ж.Л.)	3	110
Горбань О.А. (см. Синякина С.А.)	2	109
Горбенко Е.Е. (см. Жихарев И.В.)	2	19
Горбенко Е.Е. (см. Троицкая Е.П.)	4	7
Давыдейко Н.В. (см. Довгий В.Т.)	1	62
Давыдова И.М., Мельник Т.Н., Юрченко В.М. Особенности кинетики несимметричной сегрегации примеси на границах тонких металлических пленок	4	66
Даниленко Н.И., Моляр А.Г., Цеханов Ю.А., Шейкин С.Е. Поверхностное упрочнение шара из сплава ВТ1-0 накатыванием плоскими поверхностями	4	130
Дегтярев М.В., Покрышкина Д.К., Копылов В.И., Воронова Л.М., Чашухина Т.И. Влияние предварительной деформации равноканальным угловым прессованием на эволюцию структуры меди при сдвиге под давлением	1	121
Демиденко Л.Ю. (см. Барбашова Г.А.)	3	27
Демиденко Л.Ю. (см. Вовченко А.И.)	2	119
Дивин А.Г. (см. Баронин Г.С.)	4	105
Дмитренко В.Ю. (см. Белошенко В.А.)	1	94
Дмитриев В.М. (см. Баронин Г.С.)	4	105
Добромыслов А.В. (см. Талуц Н.И.)	1	128
Довгий В.Т., Линник А.И., Прилипко С.Ю., Акимов Г.Я., Ревенко Ю.Ф., Новохацкая А.А., Линник Т.А., Давыдейко Н.В., Спиридонов В.Н. Особенности магнитных свойств нанокристаллических манганитов La–Sr-системы	1	62
Дьяконов В.П. (см. Белошенко В.А.)	1	94
Дьяченко А.И. (см. Сидоров С.Л.)	2	40
Ефросинин Д.В. (см. Шейкин С.Е.)	1	134

Жихарев И.В. (см. Краснякова Т.В.)	4	57
Жихарев И.В. (см. Троицкая Е.П.)	4	7
Жихарев И.В., Горбенко Е.Е., Троицкая Е.П., Чабаненко В.В., Пилипенко Е.А. <i>Ab initio</i> расчеты квантовых эффектов в кристал- лах инертных газов под давлением	2	19
Загорулько И.В. (см. Лысенко А.Б.)	4	45
Измайлова Н.Ф. (см. Семенова И.П.)	4	86
Исламгалиев Р.К., Вэн Х., Нестеров К.М., Валиев Р.З., Лаверния Э. Структура меди, подвергнутой криогенному размолю и интенсивной пластической деформации	4	96
Каганова И.И. (см. Решетов А.В.)	1	111
Казанцева Н.В., Попов А.Г., Мушников Н.В., Терентьев П.Б., Скрипов А.В., Солонинин А.В., Алексакин Б.А., Новоженков В.И., Сазонова В.А. Использование высокоэнергетических методов де- формации для получения термически нестабильных гидридов	2	114
Калинина Т.В. (см. Лысенко А.Б.)	4	45
Карпов М.И. (см. Коржов В.П.)	2	92
Кириллов А.К. (см. Алексеев А.Д.)	2	127
Кириллов А.К. (см. Алексеев А.Д.)	3	126
Кириллов А.К. (см. Валах М.Я.)	4	148
Кобзев Д.Е. (см. Баронин Г.С.)	4	105
Козленко Д.П. (см. Труханов С.В.)	1	54
Козлов Е.А. (см. Талуц Н.И.)	1	128
Комбарова П.В. (см. Баронин Г.С.)	4	105
Коновал С.М. (см. Беженар Н.П.)	1	38
Константинова Т.Е. (см. Синякина С.А.)	2	109
Кончиц А.А. (см. Валах М.Я.)	4	148
Копылов А.В. (см. Урбанович В.С.)	3	94
Копылов А.В. (см. Урбанович В.С.)	4	77
Копылов В.И. (см. Дегтярев М.В.)	1	121
Коржов В.П., Карпов М.И. Многослойные одно- и двухкомпо- нентные металлические микро- и наноккомпозиты. Их механические свойства и структура	2	92
Коршунов А.И. (см. Решетов А.В.)	1	111
Коршунов Л.Г. (см. Эфрос Н.Б.)	1	88
Косинская О.Л. (см. Лысенко А.Б.)	4	45
Косогор А.А., Львов В.А. Моделирование мартенситного превра- щения сплава Ti–Ni под гидростатическим давлением	1	81
Коштовный Р.И., Орел С.М. Расчет спиновых состояний $3d^2$ - ионов в поле точечных зарядов	3	7
Краснюк И.Б., Таранец Р.М. Влияние давления и пиннинга вихре- вой решетки на проникновение магнитного потока в высокотемпе- ратурные сверхпроводники второго рода	4	29

Краснякова Т.В., Митченко Р.С., Жихарев И.В., Митченко С.А. Генерирование механообработкой структурных дефектов решетки K_2PdCl_4 – активных центров гетерогенного катализатора гидрохлорирования ацетилена	4	57
Кривошея Ю.Н. (см. Новиков Н.В.)	1	46
Крысов В.И. (см. <u>Маслов В.В.</u>)	2	28
Крышталь А.П. (см. Габелков С.В.)	3	80
Кузнецов Д.А. (см. Урбанович В.С.)	3	94
Кукареко В.А. (см. Урбанович В.С.)	4	77
Курихин В.С. (см. Баглюк Г.А.)	4	122
Лаверния Э. (см. Исламгалиев Р.К.)	4	96
Левченко Г.Г. (см. Постол Н.П.)	4	160
Линник А.И. (см. Довгий В.Т.)	1	62
Линник Т.А. (см. Довгий В.Т.)	1	62
Локтионов И.К. (см. Терехов С.В.)	1	14
Локтионов И.К. Применение уравнения состояния однокомпонентных систем с модифицированными потенциалами Юкавы к изучению некоторых теплофизических свойств простых веществ	3	14
Лоладзе Л.В. (см. Эфрос Н.Б.)	1	88
Лошкарева Н.Н. (см. Хохлов В.А.)	3	63
Лысенко А.Б., Калинина Т.В., Борисова Г.В., Косинская О.Л., Загорулько И.В. Кинетика полиморфной кристаллизации аморфного сплава $Se_{79}Ag_{21}$	4	45
Львов В.А. (см. Косогор А.А.)	1	81
Любименко Е.Н. (см. Глухова Ж.Л.)	3	110
Ляшенко Я.А., Хоменко А.В., Метлов Л.С. Гистерезисные явления граничного трения	2	67
Максимов В.В. (см. <u>Маслов В.В.</u>)	2	28
Мамалуй Ю.А., Сирюк Ю.А., Безус А.В. Особенности неравновесной доменной структуры при спин-переориентационном фазовом переходе в пленке со слабой одноосной анизотропией	2	57
Мамалуй Ю.А., Сирюк Ю.А., Смирнов В.В. Роль магнитостатического давления при изучении особенностей доменной структуры	1	72
<u>Маслов В.В.</u>, Ткач В.И., Носенко В.К., Рассолов С.Г., Максимов В.В., Моисеева Т.Н., Свиридова Е.А., Крысов В.И. Вязкохрупкий переход в аморфных и нанокристаллических сплавах $Al_{87-86}(Ni,Co)_8(Y,Gd)_{5-6}$ при непрерывном нагреве	2	28
Матросов Н.И. (см. Белошенко В.А.)	1	94
Матросов Н.И. (см. Сторожилов Г.Е.)	1	102
Медведев Ю.В. (см. Хохлов В.А.)	3	63
Мельник Т.Н. (см. Давыдова И.М.)	4	66
Мельникова Н.В. (см. Хейфец О.Л.)	2	14
Метлов Л.С. (см. Ляшенко Я.А.)	2	67

Мильман Ю.В. Фазовые превращения под давлением при индентировании	1	7
Миронова А.Г. (см. Габелков С.В.)	3	80
Митченко Р.С. (см. Краснякова Т.В.)	4	57
Митченко С.А. (см. Краснякова Т.В.)	4	57
Моисеева Т.Н. (см. Маслов В.В.)	2	28
Молчанов А.Н. (см. Алексеев А.Д.)	2	127
Молчанов А.Н. (см. Алексеев А.Д.)	3	126
Молчанов А.Н. (см. Валах М.Я.)	4	148
Моляр А.Г. (см. Даниленко Н.И.)	4	130
Морозов А.С. (см. Решетов А.В.)	1	111
Мостовщикова Е.В. (см. Хохлов В.А.)	3	63
Мухин А.Б. (см. Хохлов В.А.)	3	63
Мушников Н.В. (см. Казанцева Н.В.)	2	114
Назарчук С.Н., Свирид Е.А., Гаврилова В.С., Романко Л.А., Бочечка А.А. Свойства композита алмаз–карбид вольфрама на основе алмазного порошка АСМ 1/0	1	33
Назиров З.Ф. (см. Вовк Р.В.)	3	34
Нестеров К.М. (см. Исламгалиев Р.К.)	4	96
Николаенко Ю.М. (см. Хохлов В.А.)	3	63
Новиков Н.В., Шведов Л.К., Кривошея Ю.Н., Бритун В.Ф., Ткач В.Н. Исследование нанодисперсного wBN, полученного в аппарате высокого давления при комнатной температуре и сдвиговой деформации	1	46
Новоженков В.И. (см. Казанцева Н.В.)	2	114
Новохацкая А.А. (см. Довгий В.Т.)	1	62
Носенко В.К. (см. Маслов В.В.)	2	28
Нохрин А.В. (см. Урбанович В.С.)	3	94
Онацкая Н.А. (см. Вовченко А.И.)	2	119
Орел С.М. (см. Коштовный Р.И.)	3	7
Пашинский В.В. (см. Снижко О.А.)	4	139
Пашенко А.В. (см. Хохлов В.А.)	3	63
Пашенко А.В. Влияние замещений сверхстехиометрического марганца ионами переходных металлов на структуру и свойства $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{B}_x\text{O}_3$ (B – Cr, Fe, Co, Ni; $x = 0.1, 0.2$)	2	49
Петренко А.Г. (см. Вовк Р.В.)	3	34
Пилипенко Е.А. (см. Жихарев И.В.)	2	19
Пилипенко Е.А. (см. Троицкая Е.П.)	4	7
Пичка Т.В. (см. Алексеев А.Д.)	3	126
Покрышкина Д.К. (см. Дегтярев М.В.)	1	121
Половинка В.Д. (см. Барбашова Г.А.)	3	27
Полякова В.В. (см. Семенова И.П.)	4	86
Попов А.Г. (см. Казанцева Н.В.)	2	114

Постол П.Н., Бережная Л.В., Русаков В.Ф., Левченко Г.Г. Криостат замкнутого цикла для мессбауэровских измерений под давлением	4	160
Прилипко С.Ю. (см. Довгий В.Т.)	1	62
Прохоров А.Ю. (см. Хохлов В.А.)	3	63
Прохоров И.Ю., Щербакова Л.Г., Акимов Г.Я., Солонин Ю.М. Активация порошковых гидридообразующих интерметаллидов высокими давлениями	3	72
Рааб Г.И. (см. Семенова И.П.)	4	86
Разинин А.К. (см. Баронин Г.С.)	4	105
Рассолов С.Г. (см. Маслов В.В.)	2	28
Ревенко Ю.Ф. (см. Довгий В.Т.)	1	62
Решетов А.В., Коршунов А.И., Смоляков А.А., Бейгельзимер Я.Е., Варюхин В.Н., Каганова И.И., Морозов А.С. Распределение механических свойств по объему титановой заготовки, обработанной методом винтовой экструзии	1	111
Романко Л.А. (см. Назарчук С.Н.)	1	33
Росляк А.В. (см. Вальков В.И.)	2	7
Ростоцкий И.Ю. (см. Шейкин С.Е.)	1	134
Русаков В.Ф. (см. Постол Н.П.)	4	160
Рябичева Л.А. (см. Баглюк Г.А.)	4	122
Рябовол Т.А. (см. Баглюк Г.А.)	4	122
Сазонова В.А. (см. Казанцева Н.В.)	2	114
Самойлов О.И. (см. Гейкин В.А.)	2	131
Самсоненко С.Н. Внутреннее строение и электронный парамагнитный резонанс поликристаллических алмазных компактов	2	81
Самсоненко С.Н. Одномерная дислокационная электрическая проводимость поликристаллических алмазных компактов	1	26
Свирид Е.А. (см. Назарчук С.Н.)	1	33
Свиридова Е.А. (см. Маслов В.В.)	2	28
Семенова И.П., Полякова В.В., Валиев Р.Р., Рааб Г.И., Измайлова Н.Ф. Микроструктура и свойства лопаток компрессора ГТД, полученных объемной штамповкой из ультрамелкозернистого сплава ВТ6	4	86
Сидоров С.Л., Дьяченко А.И., Таренков В.Ю. Эффект Зеебека в купратном сверхпроводнике Bi2223 и железосодержащем пниктиде FeTe _{0.7} Se _{0.3}	2	40
Синякина С.А., Горбань О.А., Волкова Г.К., Глазунова В.А., Константинова Т.Е. Использование высокого гидростатического давления для формирования пористых наночастиц системы ZrO ₂ –3 mol.% Y ₂ O ₃ и керамики на их основе	2	109
Сирюк Ю.А. (см. Мамалуй Ю.А.)	1	72
Скрипов А.В. (см. Казанцева Н.В.)	2	114
Смирнов В.В. (см. Мамалуй Ю.А.)	1	72

Смоляков А.А. (см. Решетов А.В.)	1	111
Снижко О.А., Пашинский В.В. Особенности структурообразования сплавов системы титан–кислород, полученных методом камерного электрошлакового переплава	4	139
Солин Н.И. (см. Хохлов В.А.)	3	63
Солонин Ю.М. (см. Прохоров И.Ю.)	3	72
Солонинин А.В. (см. Казанцева Н.В.)	2	114
Спиридонов В.Н. (см. Довгий В.Т.)	1	62
Старолат М.П. (см. Сторожилов Г.Е.)	1	102
Столин А.М. (см. Баронин Г.С.)	4	105
Сторожилов Г.Е., Андриевская Н.Ф., Тихоновский М.А., Старолат М.П., Шаповал И.Н., Белошенко В.А., Матросов Н.И., Чишко В.В. Процессы структурообразования в сплаве НТ-50 при комбинированном воздействии различных видов интенсивной пластической деформации	1	102
Сюрюк Ю.А. (см. Мамалуй Ю.А.)	2	57
Талуц Н.И., Добромыслов А.В., Козлов Е.А. Структура и фазовый состав смеси порошков кварца и меди, подвергнутых нагружению сферически сходящимися ударными волнами	1	128
Таранец Р.М. (см. Бойло И.В.)	3	53
Таранец Р.М. (см. Краснюк И.Б.)	4	29
Тарасов Р.В. (см. Габелков С.В.)	3	80
Таренков В.Ю. (см. Сидоров С.Л.)	2	40
Тебеньков А.В. (см. Хейфец О.Л.)	2	14
Терентьев П.Б. (см. Казанцева Н.В.)	2	114
Терехов С.В., Локтионов И.К. Расчет термодинамических свойств чистых веществ по методу Гиббса	1	14
Тертилов Р.В. (см. Барбашова Г.А.)	3	27
Тихоновский М.А. (см. Сторожилов Г.Е.)	1	102
Ткач В.И. (см. Маслов В.В.)	2	28
Ткач В.Н. (см. Новиков Н.В.)	1	46
Троицкая Е.П. (см. Жихарев И.В.)	2	19
Троицкая Е.П., Чабаненко В.В., Жихарев И.В., Горбенко Е.Е., Пилипенко Е.А. Квадрупольное взаимодействие в динамике решетки сжатых кристаллов инертных газов в модели деформируемых атомов. I. Общая теория	4	7
Троицкий Г.А. (см. Алексеев А.Д.)	2	127
Троицкий Г.А. (см. Алексеев А.Д.)	3	126
Труханов А.В. (см. Труханов С.В.)	1	54
Труханов С.В., Труханов А.В., Козленко Д.П., Васильев А.Н. Влияние высокого давления на кристаллическую и магнитную структуры анион-дефицитного манганита $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$	1	54

Урбанович В.С., Копылов А.В., Андриевский Р.Ф., Кузнецов Д.А., Jaworska L., Klimczyk P., Нохрин А.В. Влияние высоких давлений и температур на структуру и свойства нанокристаллического нитрида титана	3	94
Урбанович В.С., Копылов А.В., Кукареко В.А. Физико-механические свойства порошка диборида титана, спеченного под высоким давлением	4	77
Усов В.В., Шкатуляк Н.М., Брюханов П.А., Бейгельзимер Я.Е. Текстура титана после винтовой экструзии	2	103
Усов В.В., Шкатуляк Н.М., Брюханов П.А., Бейгельзимер Я.Е. Текстурирование в металлах и сплавах с кубической решеткой при винтовой экструзии	3	102
Филиппов А.Л. (см. Хейфец О.Л.)	2	14
Хейфец О.Л., Тебеньков А.В., Филиппов А.Л., Шакиров Э.Ф., Мельникова Н.В., Бабушкин А.Н. Влияние высоких давлений и магнитных полей на электрические свойства $(\text{PbSe})_{0.8}(\text{AgAsSe}_2)_{0.2}$	2	14
Хоменко А.В. (см. Ляшенко Я.А.)	2	67
Хохлов В.А., Прохоров А.Ю., Пашенко А.В., Медведев Ю.В., Николаенко Ю.М., Мухин А.Б., Букин Г.В., Солин Н.И., Лошкарева Н.Н., Мостовщикова Е.В. Влияние термообработки на электрические и оптические характеристики $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_{3-\delta}$ -пленок	3	63
Христов А.В., Шелест В.В. Спиновые переходы высокий спин–низкий спин в высокомолекулярных металлсодержащих комплексных соединениях – фазовые превращения особого типа	3	39
Цеханов Ю.А. (см. Даниленко Н.И.)	4	130
Чабаненко В.В. (см. Жихарев И.В.)	2	19
Чабаненко В.В. (см. Троицкая Е.П.)	4	7
Чашухина Т.И. (см. Дегтярев М.В.)	1	121
Чишко В.В. (см. Белошенко В.А.)	1	94
Чишко В.В. (см. Сторожилов Г.Е.)	1	102
Шакиров Э.Ф. (см. Хейфец О.Л.)	2	14
Шанина Б.Д. (см. Валах М.Я.)	4	148
Шаповал И.Н. (см. Сторожилов Г.Е.)	1	102
Шведов Л.К. (см. Новиков Н.В.)	1	46
Шейкин С.Е. (см. Даниленко Н.И.)	4	130
Шейкин С.Е., Ефросинин Д.В., Ростоцкий И.Ю. Изменение состояния поверхностного слоя при накатывании сплавов ВТ1-0 и ВТ22 инструментом из алмазного композиционного термостойкого материала	1	134
Шелест В.В. (см. Христов А.В.)	3	39
Шкатуляк Н.М. (см. Усов В.В.)	2	103
Шкатуляк Н.М. (см. Усов В.В.)	3	102
Щербакова Л.Г. (см. Прохоров И.Ю.)	3	72

Эфрос Б.М. (см. Эфрос Н.Б.)	1	88
Эфрос Н.Б., Лоладзе Л.В., Эфрос С.Б., Коршунов Л.Г., Эфрос Б.М.		
Трибологические свойства нанокристаллических хромомарганцевых сплавов	1	88
Эфрос С.Б. (см. Эфрос Н.Б.)	1	88
Юрченко В.М. (см. Давыдова И.М.)	4	66
Янчук И.Б. (см. Валах М.Я.)	4	148

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.

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 08.12.2011 г. Формат 70х108/16. Бумага офс. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 11.56. Уч.-изд. л. 14.42. Тираж 100 экз. Зак. № 86-12. Цена 20 грн.