

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 23
3 2013

Содержание

<i>МАЛЮД М.Л., САВИНСКИЙ С.С.</i> Динамика электронных волновых пакетов в углеродных нанотрубках	5
<i>ГРИБАНОВ И.Ф., СИВАЧЕНКО А.П., КАМЕНЕВ В.И., МИТЮК В.И., МЕДВЕДЕВА Л.И., ДВОРНИКОВ Е.А., СИВАЧЕНКО Т.С.</i> Влияние сжатия решетки на магнитные свойства магнитокалорических сплавов на основе MnNiGe. I. Эксперимент	15
<i>ГОЛОВЧАН А.В., ГРИБАНОВ И.Ф.</i> Влияние сжатия решетки на магнитные свойства магнитокалорических сплавов на основе MnNiGe. II. <i>Ab initio</i> анализ	23
<i>СИРЮК Ю.А., БЕЗУС А.В., СМЕРНОВ В.В.</i> Роль магнитостатического давления в механизме фазовых переходов сотовой доменной структуры пленок феррита-граната	31
<i>КОНОНЕНКО В.В., ТАРЕНКОВ В.Ю., ДЬЯЧЕНКО А.И., ВАРЮХИН В.Н.</i> Эффекты перколяции в композитах сверхпроводник–половинный металл	39

<i>ГУМЕННИК К.В., РУМЯНЦЕВ В.В., ЮРЧЕНКО В.М., ГАЛИНСКИЙ М.К.</i> Кинетика абсорбции водорода металлами вблизи границы насыщения	46
<i>ABRAMOV V.S.</i> Inverse structural states of the stochastic deformation field of fractal dislocation	54
<i>ВАРЮХИН В.Н., ЛЕОНТЬЕВА А.В., МАРИНИН Г.А., ПРОХОРОВ А.Ю., ЭРЕНБУРГ А.И.</i> Низкотемпературные аномалии внутреннего трения в оксидных керамиках	63
<i>БУЛАТОВ А.С., ВЕЛИКОДНЫЙ А.Н., ДОЛЖЕНКО В.Ф., КЛОЧКО В.С., КОРНИЕЦ А.В., ТИХОНОВСКИЙ М.А.</i> Особенности акустических свойств ультрамелкозернистого циркония при низких температурах	72
<i>БЕЛОШЕНКО В.А., КРЫГИН И.М., ПИЛИПЕНКО А.Н., ЧИШКО В.В.</i> Внутреннее трение сверхпроводящего композита Cu–NbTi после комбинированной пластической деформации	84
<i>МЕТЛОВ Л.С., ЭФРОС Б.М., ВАРЮХИН В.Н.</i> Гистерезисные явления в γ/ϵ -фазовом переходе	91
<i>ДЗЕНЗЕРСКИЙ В.А., БАШЕВ В.Ф., ТАРАСОВ С.В., ПОЛОНСКИЙ В.А., ИВАНОВ В.А.</i> Влияние закалки из расплава на физико-химические свойства аккумуляторного сплава Pb–Sn–Ca	102
<i>УРЮКОВ Б.А., ТКАЧЕНКО Г.В.</i> Метод расчета упрочнения металлической частицы при высокоскоростном соударении с мишенью	110
<i>ВАСИЛЕНКО Т.А., КИРИЛЛОВ А.К., МОЛЧАНОВ А.Н., ТРОИЦКИЙ Г.А., ВИШНЯКОВ А.В., КОСТЕНКО И.Г., ПИЧКА Т.В.</i> Эмиссия метана из каменных углей в условиях повышенного влагосодержания	121

Contents

<i>MAJID M.J., SAVINSKY S.S.</i> Dynamics of electronic wave packets in carbon nanotubes	5
<i>GOLOVCHAN A.V., GRIBANOV I.F.</i> Effect of lattice compression on magnetic properties of the MnNiGe-based magnetocaloric alloys. I. <i>Ab initio</i> study	15
<i>GRIBANOV I.F., SIVACHENKO A.P., KAMENEV V.I., MITSUK V.I., MEDVEDEVA L.I., DVORNIKOV E.A., SIVACHENKO T.S.</i> Effect of lattice compression on magnetic properties of the MnNiGe-based magnetocaloric alloys. II. Experiment	23
<i>SIRYUK Ju.A., BEZUS A.V., SMIRNOV V.V.</i> The role of magnetostatic pressure in the mechanism of phase transitions of honeycomb domain structure in the ferrite-garnet films	31
<i>KONONENKO V.V., TARENKOV V.YU., DYACHENKO A.I., VARYUKHIN V.N.</i> Percolation effects in the composite of superconductor and half-metal	39

<i>GUMENNYK K.V., RUMYANTSEV V.V., YURCHENKO V.M., GALINSKIY M.K.</i> Near-solvus kinetics of hydrogen absorption in metals	46
<i>ABRAMOV V.S.</i> Inverse structural states of the stochastic deformation field of fractal dislocation	54
<i>VARYUKHIN V.M., LEONT'EVA A.V., PROKHOROV A.Yu., ERENBURG A.I.</i> Low temperature anomalies of internal friction in oxide ceramics	63
<i>BULATOV A.S., VELIKODNIY A.N., DOLZHENKO V.F., KLOCHKO V.S., KORNIETS A.V., TIHONOVSKIY M.A.</i> Peculiarities of acoustic properties in ultrafine zirconium at low temperatures	72
<i>BELOSHENKO V.A., KRYGIN I.M., PYLYPENKO A.N., CHISHKO V.V.</i> Internal friction of the CU–NBTI superconducting composite after combined plastic deformation	84
<i>METLOV L.S., EFROS B.M., VARYUKHIN V.N.</i> Hysteresis phenomena in γ/ε -phase transition	91
<i>DZENZERSKY V.A., BASHEV V.F., TARASOV S.V., POLONSKY V.A., IVANOV V.A.</i> Effect of quenching from the melt on physico-chemical properties of the Pb–Sn–Ca battery alloy	102
<i>URYUKOV B.A., TKACHENKO G.V.</i> A method for calculation of hardening of metal particles at high velocity impact with a target	110
<i>VASILENKO T.A., KIRILLOV A.K., MOLCHANOV A.N., TROITSKY G.A., VISHNYAKOV A.V., KOSTENKO I.G., PICHKA T.V.</i> Methane emission form fossil coal under increased moisture content	121

PACS: 73.22.-f, 73.63.Fg

M.J. Majid¹, С.С. Савинский²

ДИНАМИКА ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЛНОВЫХ ПАКЕТОВ В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

¹University of Basrah /IRAQ-Basrah

²Удмуртский государственный университет
ул. Университетская, 1, г. Ижевск, 426034, Россия

Статья поступила в редакцию 25 марта 2013 года

В гейзенберговском представлении для электронов проводящей углеродной нанотрубки в длинноволновом приближении проанализирована временная зависимость операторов координат, содержащих линейно-растущие и осциллирующие во времени слагаемые. Для локализованных электронных состояний проводящей углеродной нанотрубки изучено явление осциллирующей зависимости средних значений координат, известное в литературе как явление Zitterbewegung (ZBW).

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, локализованные квантовые состояния, волновые пакеты

У гейзенбергівському представленні для електронів провідної вуглецевої нанотрубки у довгохвильовому наближенні проаналізовано часову залежність операторів координат, які містять доданки, що лінійно зростають та осцилюють у часі. Для локалізованих електронних станів провідної вуглецевої нанотрубки вивчено явище осцилювальної залежності середніх значень координат, відоме в літературі як явище Zitterbewegung (ZBW).

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, локалізовані квантові стани, хвильові пакети

Авторами работы [1] в длинноволновом приближении $ak_0 \leq 1$ (где a – межатомное расстояние в углеродной нанотрубке, k_0 – несущий волновой вектор пакета) рассмотрена задача эволюции локализованных квантовых состояний с использованием модельного гамильтониана Ando. Показано, что для волновых пакетов в проводящих нанотрубках может иметь место сложная динамика, связанная с интерференцией квантовых состояний валентной зоны и зоны проводимости. Впервые эта задача для локализованных электронных квантовых состояний, обладающих цилиндрической симметрией, в полупроводниковой углеродной нанотрубке анализировалась в работе [2]. В дополнение к [2] нами рассмотрена общая постановка задачи об эволюции локализованного квантового состояния в проводящей углеродной нанотрубке.

Интерференция квантовых состояний валентной и проводящих зон электронного спектра приводит к осциллирующим зависимостям средних значений координат и скоростей электрона, известным в литературе как явление ZBW, теоретически изученным в ряде работ применительно к графену и двумерным полупроводниковым структурам (см. обзор [3]).

Сходство явлений ZBW в графене и проводящей углеродной нанотрубке связано с особенностями электронного спектра и «наследованием» электронными свойствами углеродной нанотрубки электронных свойств графена. Факт наследования электронных свойств имеет геометрическую интерпретацию: углеродную нанотрубку можно представить как результат сворачивания графенового листа. Отличие явлений ZBW в углеродной нанотрубке и графене обусловлено квантованием поперечной компоненты импульса электрона при сворачивании графенового листа, а также различной размерностью: графен – двумерный объект, углеродная нанотрубка – квазиодномерный.

В длинноволновом пределе гамильтониан электрона углеродной нанотрубки наследуется от гамильтониана графена:

$$H = V_F (\sigma_x p_x + \sigma_y p_y), \quad (1)$$

где V_F – скорость носителей; p_x, p_y – компоненты оператора импульса; σ_x, σ_y – матрицы Паули. Из (1) следует сохранение импульса, собственные функции оператора Гамильтона представляют собой плоские волны.

В настоящей работе рассмотрим уравнения эволюции операторов координаты в гейзенберговском представлении для гамильтониана (1), используя соотношения

$$-i\hbar\dot{x}(t) = [H, x(t)], \quad -i\hbar\dot{y}(t) = [H, y(t)], \quad (2)$$

где $x(t), y(t)$ – гейзенберговские операторы координаты; \hbar – постоянная Планка; квадратными скобками обозначен коммутатор операторов. Вычисление правых частей (2) с учетом коммутационных соотношений операторов импульса и координаты $[p_x, x(t)] = -i\hbar$, $[p_y, y(t)] = -i\hbar$ приводит к эволюционным уравнениям

$$\begin{aligned} -i\hbar\dot{x}(t) &= -i\hbar\sigma_x(t)V_F, \quad -i\hbar\dot{y}(t) = -i\hbar\sigma_y(t)V_F, \\ -i\hbar\dot{\sigma}_x(t) &= [H, \sigma_x(t)], \quad -i\hbar\dot{\sigma}_y(t) = [H, \sigma_y(t)], \end{aligned} \quad (3)$$

где $\sigma_x(t), \sigma_y(t)$ – гейзенберговские операторы, соответствующие в исходный (нулевой) момент времени матрицам Паули $\sigma_x(0), \sigma_y(0)$. Интегрирование уравнений (3) приводит к следующим временным зависимостям операторов координат от времени:

$$\begin{aligned} x(t) &= x(0) + \frac{V_F^2 p_x t}{H} + \frac{i\hbar V_F}{2} \left(\sigma_x(0) - \frac{V_F p_x}{H} \right) \frac{1}{H} (\exp(-2iHt/\hbar) - 1), \\ y(t) &= y(0) + \frac{V_F^2 p_y t}{H} + \frac{i\hbar V_F}{2} \left(\sigma_y(0) - \frac{V_F p_y}{H} \right) \frac{1}{H} (\exp(-2iHt/\hbar) - 1), \end{aligned} \quad (4)$$

где $x(0)$, $y(0)$ – начальные значения координат, $1/H$ – обратный оператор Гамильтона. Формулы (4) содержат линейно-растущие во времени слагаемые и осциллирующие во времени слагаемые, ответственные за явление ZBW. Дифференцируя по времени уравнения (4), можно получить гейзенберговские операторы для проекций скорости электрона и тока.

Рассмотрим геометрическую процедуру получения углеродной нанотрубки путем сворачивания полосы на графеновой плоскости, определяемой вектором хиральности

$$C = i_1 a_1 + i_2 a_2,$$

где a_1 , a_2 – базисные векторы элементарной ячейки графена; i_1 , i_2 – целые числа (индексы хиральности).

Тип проводимости углеродной нанотрубки определяется из условий [4]: разность индексов хиральности удовлетворяет соотношению $|i_1 - i_2| = 3N + \nu$ (где N – целое число; ν принимает три значения $\nu = 0, \pm 1$: значение $\nu = 0$ определяет проводящие углеродные нанотрубки, $\nu = \pm 1$ – полупроводниковые). Трансформацию электронного спектра при сворачивании графеновой полосы можно понять из следующих соображений: для гамильтониана (1) рассмотрим собственные функции, представляющие собой плоские волны, которые соответствуют условию периодичности на противоположных краях полосы; направление вектора хиральности примем за направление координатной оси Ox . Это условие приводит к собственным функциям [1]:

$$|\Psi_{k_y, nS}\rangle = \frac{1}{\sqrt{BL}} \exp(ik_x(n)x + ik_y y) \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} b(n, k_y) \\ S \end{pmatrix}, \quad b(n, k_y) = \frac{k_x(n) - ik_y}{\sqrt{k_x^2(n) + k_y^2}}, \quad (5)$$

здесь B – длина полосы в направлении оси Oy ; L – ширина графеновой полосы в направлении оси Ox ; $k_x(n) = \frac{2\pi n}{L}$ – дискретная компонента проекции

волнового вектора на ось Ox , где n – число, нумерующее дискретные квантовые состояния на полосе, $0 \leq x \leq L$. Волновая функция (5) представляет собой двухкомпонентный псевдоспинор, каждая из компонент которого определяет координатную волновую функцию электрона, локализованного на одной из двух атомных подрешеток графеновой полосы. В формуле (5) параметр $S = \pm 1$ нумерует положительную и отрицательную ветви энергии $E_{k_y, nS} = SV_F \hbar \sqrt{k_x^2(n) + k_y^2}$, $\hbar k_y$ – импульс электрона вдоль оси Oy .

Приведенные выше формулы (5) позволяют идентифицировать волновые функции и энергии электронных состояний в длинноволновом приближении на поверхности углеродной нанотрубки. Для этого в формулах сделаем замену переменных и введем новые обозначения: $x \rightarrow R\varphi$, $y \rightarrow z$, $L = 2\pi R$, R – радиус нанотрубки, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ – полярная координата. В результате волновые функции (5), определенные на графеновой полосе в цилиндрических координатах (φ, z) на поверхности углеродной нанотрубки, могут быть представлены в следующем виде [1]:

$$|\psi_{kmS}\rangle = \frac{1}{2\pi\sqrt{R}} \exp(im\varphi + ikz) \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{b(m, k)}{S} \right), \quad b(m, k) = \frac{k_\varphi(m) - ik}{\sqrt{k_\varphi^2(m) + k^2}}, \quad (6)$$

$$E_{kmS} = SV_F \hbar \sqrt{k_\varphi^2(m) + k^2},$$

где $k_\varphi(m) = \frac{1}{R} \left(m - \frac{\nu}{3} \right)$, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ – магнитное квантовое число, наследуемое от используемого в формуле (5) квантового числа n ; волновой вектор k наследуется от компоненты волнового вектора k_y . В дальнейшем мы ограничимся случаем $\nu = 0$, который соответствует проводящим углеродным нанотрубкам. Заметим, волновая функция (6), построенная из (5), представляет собой двухкомпонентный псевдоспинор, компоненты которого определяют волновые функции электрона, локализованного на двух подрешетках углеродной нанотрубки. Условие нормировки для функций (6) имеет вид

$$\langle \psi_{kmS} | \psi_{k'm'S'} \rangle = \delta(k - k') \delta_{mm'} \delta_{SS'}, \quad (7)$$

где в правой части стоит произведение дельта-функции Дирака и символов Кронекера, интегрирование в левой части (7) ведется по бесконечной цилиндрической поверхности нанотрубки радиуса R . Нормировочные множители волновой функции (6) формально можно получить из формулы (5), рассмотрев предел $B \rightarrow \infty$.

Квантовое состояние (6) представляет собой волну, локализованную на цилиндрической поверхности. Величина $\hbar k$ в квантовом состоянии определяет импульс электрона вдоль образующей цилиндра, значение магнитного квантового числа m определяет момент импульса электрона $\hbar m$.

Рассмотрим произвольное квантовое состояние в исходный (нулевой) момент времени для электрона на углеродной нанотрубке, которое представим в виде суперпозиции по собственным функциям (6):

$$|\psi(0)\rangle = \sum_{m,S} \int_{-\infty}^{\infty} a_{kmS} |\psi_{kmS}\rangle dk, \quad a_{kmS} = \langle \psi_{kmS} | \psi(0) \rangle. \quad (8)$$

Средние значения цилиндрических координат для квантового состояния (8) в произвольный момент времени могут быть вычислены с помощью приведенных выше формул для гейзенберговских операторов координаты: операторы $\varphi(t)$, $z(t)$ определяются из формул (4) путем переобозначения координат $x(t) \rightarrow R\varphi(t)$, $y(t) \rightarrow z(t)$ и замены операторов импульса:

$$p_x \rightarrow -i\hbar \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad p_y \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}.$$

Формулы для вычисления средних значений цилиндрических координат квантового состояния

$$R\bar{\varphi}(t) = \langle \psi(0) | R\varphi(t) | \psi(0) \rangle, \quad \bar{z}(t) = \langle \psi(0) | z(t) | \psi(0) \rangle \quad (9)$$

содержат матричные элементы операторов $\langle \psi_{kmS} | R\varphi(t) | \psi_{k'm'S'} \rangle$ и $\langle \psi_{kmS} | z(t) | \psi_{k'm'S'} \rangle$. Интегрирование по пространственным цилиндрическим переменным в матричных элементах с учетом (6) приводит к множителю, который равен произведению дельта-функции Дирака и символа Кронекера $\delta(k - k')\delta_{mm'}$. Суммирование по индексу m' в (9) приводит окончательно к следующим формулам:

$$\begin{aligned} R\bar{\varphi}(t) &= \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{S,S'=\pm 1} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} a_{kmS}^* a_{k'mS'} \langle \psi_{kmS} | R\varphi(t) | \psi_{k'mS'} \rangle dk dk', \\ \bar{z}(t) &= \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{S,S'=\pm 1} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} a_{kmS}^* a_{k'mS'} \langle \psi_{kmS} | z(t) | \psi_{k'mS'} \rangle dk dk'. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь отличные от нуля матричные элементы операторов координаты вычисляются с использованием формул (4) и (6):

$$\begin{aligned} \langle \psi_{km+1} | R\varphi(t) | \psi_{k'm+1} \rangle &= -\langle \psi_{km-1} | R\varphi(t) | \psi_{k'm-1} \rangle = \frac{V_F k_{\varphi}(m)t}{\sqrt{k_{\varphi}^2(m) + k^2}} \delta(k - k'), \\ \langle \psi_{km+1} | R\varphi(t) | \psi_{k'm-1} \rangle &= \langle \psi_{k'm-1} | R\varphi(t) | \psi_{km+1} \rangle^* = \\ &= -\frac{1}{2} \left(\frac{k}{k_{\varphi}^2(m) + k^2} \right) \left(\exp \left(+2iV_F \sqrt{k_{\varphi}^2(m) + k^2} t \right) - 1 \right) \delta(k - k'), \\ \langle \psi_{km+1} | z(t) | \psi_{k'm+1} \rangle &= -\langle \psi_{km-1} | z(t) | \psi_{k'm-1} \rangle = \frac{V_F kt}{\sqrt{k_{\varphi}^2(m) + k^2}} \delta(k - k'), \\ \langle \psi_{km+1} | z(t) | \psi_{k'm-1} \rangle &= \langle \psi_{k'm-1} | z(t) | \psi_{km+1} \rangle^* = \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{k_{\varphi}(m)}{k_{\varphi}^2(m) + k^2} \right) \left(\exp \left(+2iV_F \sqrt{k_{\varphi}^2(m) + k^2} t \right) - 1 \right) \delta(k - k'). \end{aligned} \quad (11)$$

Заметим, что в формулах (11) значения матричных элементов в нулевой момент времени полагаются равными нулю.

Для вычисления волновой функции и распределения электронной плотности на цилиндрической поверхности нанотрубки в произвольный момент времени для квантового состояния необходимо воспользоваться шредингеровским представлением для волновой функции квантового состояния:

$$|\psi(t)\rangle = \exp(-iHt/\hbar) |\psi(0)\rangle.$$

Используя формулу (8), имеем

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{m,S} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{kmS} t\right) a_{kmS} |\psi_{kmS}\rangle. \quad (12)$$

Рассмотрим локализованное электронное состояние, представляющее собой в нулевой момент времени волновой пакет, центрированный на поверхности углеродной нанотрубки для значения угла $\bar{\varphi}(0) = \pi$ и координаты $\bar{z}(0) = 0$:

$$|\psi(0)\rangle = A \exp\left(-\frac{z^2}{2d^2} + ik_0 z\right) \exp\left(-\frac{(\varphi - \pi)^2}{2\sigma^2} + im_0 \varphi\right) \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}, \quad (13)$$

$$A = \frac{1}{\sqrt{|\alpha|^2 + |\beta|^2} \sqrt{\pi d R \sigma \operatorname{erf}\left(\frac{\pi}{\sigma}\right)}},$$

где d определяет размер области локализации пакета по осевой координате, параметр σ – область локализации пакета по угловой переменной, k_0 – несущий волновой вектор, m_0 – магнитное квантовое число. Параметры α и β определяют соотношения между компонентами псевдоспиновой функции. Коэффициенты разложения волновой функции (13) по собственным функциям (6) $a_{kmS} = \langle \psi_{kmS} | \psi(0) \rangle$ приводят к следующим формулам:

$$a_{kmS} = \frac{Ad\sigma\sqrt{R}}{2\sqrt{2}} (\alpha b_0^*(m, k) + \beta S) \exp\left(-\frac{(k - k_0)^2 d^2}{2}\right) \exp\left(i\pi(m_0 - m) - \frac{\sigma^2}{2}(m - m_0)^2\right) \times$$

$$\times \left(\operatorname{erf}\left(\frac{\pi + i\sigma^2(m_0 - m)}{\sqrt{2}\sigma}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{\pi - i\sigma^2(m_0 - m)}{\sqrt{2}\sigma}\right) \right), \quad (14)$$

где $\operatorname{erf}(\dots)$ – функция Лапласа [5]. Заметим, что из формулы (13) для квантового локализованного состояния следует: при любых параметрах α и β имеются состояния с положительной и отрицательной энергией (для значений параметра $S = \pm 1$).

Рассмотрим каждое из локализованных квантовых состояний с положительной и отрицательной энергией как два независимых волновых пакета. Скорости движения этих волновых пакетов вдоль оси цилиндра определяются через групповые скорости, вычисленные для $k = k_0$, $m = m_0$:

$$V_{\text{gr}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_{km_0 S}}{\partial k} \Big|_{k=k_0} = -\frac{SV_F k_0}{\sqrt{k_\varphi^2(m_0) + k_0^2}}, \quad (15)$$

знак групповой скорости определяется через значение параметра S . Угловая скорость вращения волновых пакетов по цилиндрической поверхности может быть приближенно оценена по формуле

$$R\Omega \approx \frac{SV_F k_\varphi(m_0)}{\sqrt{k_\varphi^2(m_0) + k_0^2}}, \quad (16)$$

где Ω – угловая скорость вращения.

Таким образом, два волновых пакета, формирующих квантовое состояние (13), совершают во времени вращение и смещение по цилиндрической поверхности нанотрубки в направлениях, определяемых знаком параметра S . Траекторию движения отдельного волнового пакета можно представить как винтовую линию на цилиндрической поверхности. Заметим, что для каждого из уединенных волновых пакетов может быть вычислена средняя координата $\bar{z}(t)$ по формулам (10) и (11) с учетом только диагонального матричного элемента для z координаты. Получаемая при этом линейная зависимость от времени $\bar{z}(t) = \bar{V}_z t$ содержит среднюю по состояниям скорость \bar{V}_z , совпадающую с групповой скоростью движения волнового пакета вдоль оси цилиндра (15). К аналогичным выводам для уединенного волнового пакета можно прийти, рассматривая диагональный матричный элемент оператора координаты φ при вычислении среднего $\bar{\varphi}(t)$. Получаемая при этом линейная зависимость $\bar{\varphi}(t) = \bar{\Omega} t$ содержит среднюю по состояниям угловую скорость вращения $\bar{\Omega}$, которая приближенно может быть вычислена по формуле (16).

На рис. 1,а схематически показаны локализованное квантовое состояние (13) в исходный (нулевой) момент времени и трансформация этого состояния в последующие моменты времени в виде двух волновых пакетов (расчеты проводили по формуле (12)). Зависимости средних значений осевой и угловой координат данного состояния от времени представлены на рис. 2, I. При численных расчетах средних значений $\bar{z}(t)$ и $\bar{\varphi}(t)$ по формулам (10) с учетом (11) использовали безразмерные переменные: волновой вектор $q = kR$, несущий волновой вектор $q_0 = k_0 R$, безразмерный параметр локализации квантового состояния вдоль оси цилиндра d/R . Как следует из рис. 2, I, имеет

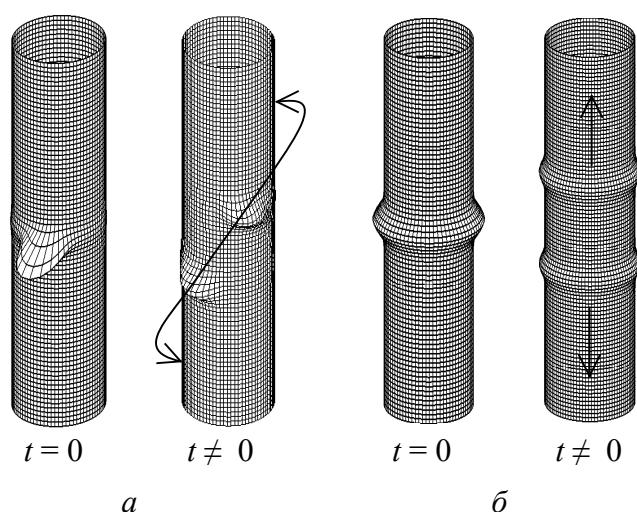


Рис. 1. Временная эволюция плотности вероятности локализованных квантовых состояний (13) (а) и (20) (б) на углеродной нанотрубке

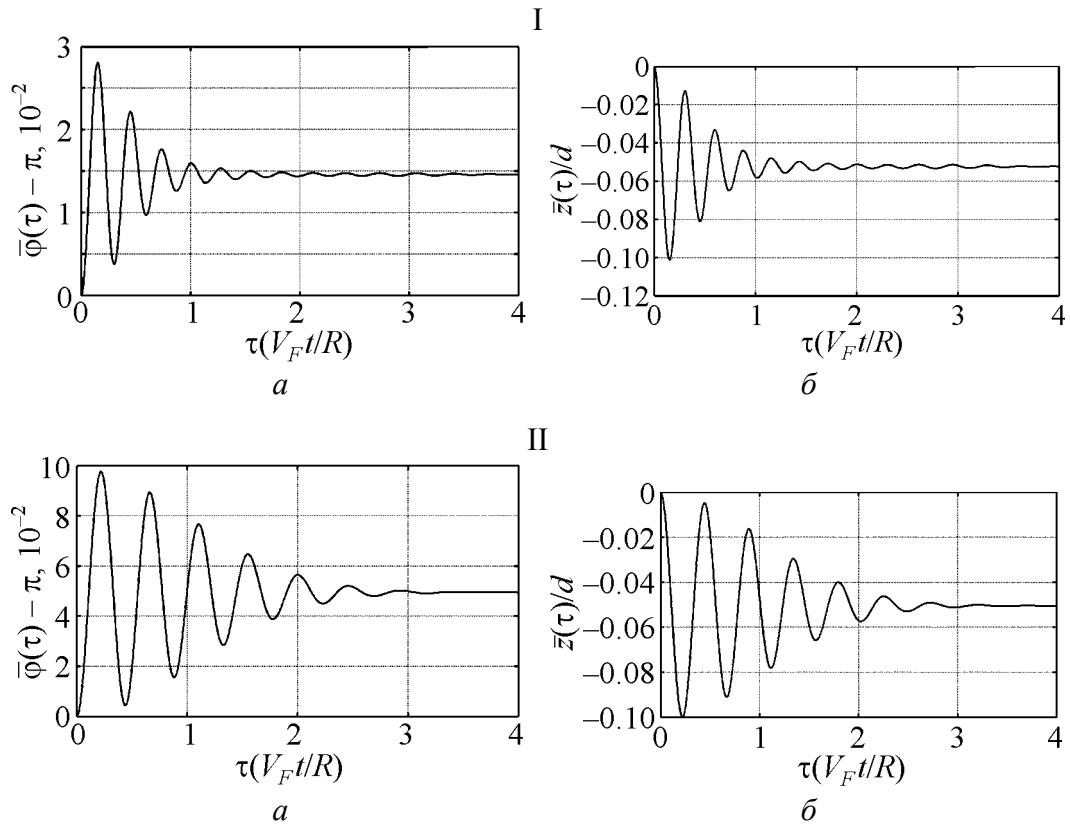


Рис. 2. Временная зависимость средних значений осевой (а) и угловой (б) координат локализованных квантовых состояний (13) (I) и (20) (II) с параметрами $\alpha = 1$, $\beta = 0$: I – $q_0 = 5$, $m_0 = 10$, $d/R = 0.5$, $\sigma = 0.4$; II – $q_0 = 5$, $m_0 = 5$, $d/R = 1$

место осциллирующая зависимость от времени средних значений координат квантового состояния (13) $\bar{z}(t)$ и $\bar{\varphi}(t)$. Осциллирующая зависимость средних значений координат от времени связана с недиагональными матричными элементами операторов координаты (11), характерная частота которых для локализованного квантового состояния (13) может быть оценена по формуле

$$\omega^{\text{ZBW}} \approx 2V_F \sqrt{k_\varphi^2(m_0) + k_0^2}. \quad (17)$$

Соответственно, характерный пространственный масштаб этих осцилляций по осевой и угловой координатам также может быть оценен из формулы (11) для слагаемых, ответственных за ZBW:

$$\frac{\Delta z^{\text{ZBW}}}{d} \approx \frac{R}{d} \left(\frac{m_0}{m_0^2 + q_0^2} \right), \quad \Delta \varphi^{\text{ZBW}} \approx \frac{q_0}{m_0^2 + q_0^2}. \quad (18)$$

Осциллирующие зависимости на рис. 2, I являются затухающими, времена затухания могут быть оценены из кинематических характеристик движения волновых пакетов (см. рис. 1, а):

$$\Delta t_z^{\text{ZBW}} \approx \frac{d\sqrt{k_\phi^2(m_0) + k_0^2}}{V_F k_0}, \quad \Delta t_\phi^{\text{ZBW}} \approx \frac{R\sigma\sqrt{k_\phi^2(m_0) + k_0^2}}{V_F k_\phi(m_0)}. \quad (19)$$

Рассмотрим еще один пример локализованного квантового состояния, которое можно рассматривать как предельный случай выбора параметра $\sigma \rightarrow \infty$ в формуле (13):

$$|\psi(0)\rangle = A \exp\left(-\frac{z^2}{2d^2} + ik_0 z + im_0 \phi\right) \left(\frac{\alpha}{\beta}\right), \quad A = \frac{1}{\sqrt{|\alpha|^2 + |\beta|^2} \sqrt{2\pi} \sqrt{\pi} dR}. \quad (20)$$

Коэффициенты $a_{kmS} = \langle \psi_{kmS} | \psi(0) \rangle$ в данном случае могут быть легко вычислены, отличным от нуля будет коэффициент a_{kmS} при значении квантового числа $m = m_0$:

$$a_{km_0S} = Ad\sqrt{R}\sqrt{\pi}(\alpha b_0^*(m_0, k) + \beta S) \exp\left(-\frac{(k - k_0)^2 d^2}{2}\right).$$

На рис. 1,б схематически показано локализованное квантовое состояние (20) и трансформация данного состояния в последующие моменты времени. Временные зависимости средних значений осевой и угловой координат данного квантового состояния в различные моменты времени представлены на рис. 2,II. Видно, что имеют место затухающие осциллирующие зависимости средних значений координат. Численные расчеты были проведены по формулам (10) с учетом зависимости коэффициентов a_{kmS} от квантового числа m состояния (20):

$$R\bar{\phi}(t) = \sum_{S, S'=\pm 1} \int_{-\infty}^{\infty} a_{km_0S}^* a_{km_0S'} \langle \psi_{km_0S} | R\phi(t) | \psi_{km_0S'} \rangle dk,$$

$$\bar{z}(t) = \sum_{S, S'=\pm 1} \int_{-\infty}^{\infty} a_{km_0S}^* a_{km_0S'} \langle \psi_{km_0S} | z(t) | \psi_{km_0S'} \rangle dk.$$

Как следует из рис. 2,II, средние значения координат для состояния (20) имеют осциллирующий временной характер, подобно данным рис. 2,I.

Для численной оценки приведенных в работе данных по ZBW необходимо определить следующие величины: скорость носителей в графене, радиус нанотрубки, параметры локализованных состояний в формулах (13) и (20). Значение скорости носителей в графене (см., напр., [3]) $V_F \approx 10^6$ m/s; для радиуса нанотрубки $R = 10^{-8}$ m временной масштаб на рис. 2 равен 10^{-14} s; пространственный масштаб осевых осцилляций на рисунках определяется через значение параметра d , для $R = 10^{-8}$ m на рис. 2,I $d = 0.5 \cdot 10^{-8}$ m, на рис. 2,II $d = 10^{-8}$ m. Несоциальный волновой вектор k_0 на рисунках для $R = 10^{-8}$ m равен $5 \cdot 10^8$ m⁻¹.

Таким образом, в настоящей работе аналитически показана возможность существования явлений ZBW для локализованных квантовых состояний

электрона на поверхности проводящей углеродной нанотрубки. В качестве локализованных квантовых состояний рассмотрены квантовые волновые пакеты, построенные из состояний валентной и проводящих зон электронного спектра, явления ZBW возможны только в данной ситуации.

Приведенные в работе оценки для частот и амплитуд ZBW в проводящей углеродной нанотручке могут быть использованы для их экспериментальной идентификации.

1. *T. Ando*, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 777 (2005).
2. *T.M. Rusin, W. Zawadzki*, Phys. Rev. **B76**, 195439 (2007).
3. *W. Zawadzki, T.M. Rusin*, J. Phys.: Condens. Matter **23**, 143201 (2011).
4. *F. Leonard*, The physics of carbon nanotube devices, William Andrew Inc., Norwich, NY, USA (2009).
5. *В.А. Диткин, Л.Н. Кармазина*, Справочник по специальным функциям, Наука, Москва (1979).

M.J. Majid, S.S. Savinsky

DYNAMICS OF ELECTRONIC WAVE PACKETS IN CARBON NANOTUBES

For the electrons of conductive carbon nanotubes, the problem of evolution of localized quantum states is solved. The localized quantum states are interpreted as superposition of the valence band and the conduction band. Localization of electronic states results in an oscillatory dependences of the mean values of coordinates and velocities that are known as a phenomenon of Zitterbewegung, which is studied theoretically for free relativistic electrons and the electronic states of graphene. The electronic states in carbon nanotubes are considered by means of linear approximation in momentum operators of the Hamiltonian. This approximation is valid for localized electronic states in the long-wave limits. It is shown for the wave packets in the conductive and dielectric nanotubes, that there exist a complicated dynamics related to the states interference of the valence and conduction bands. The dynamic of the wave packet represented by quantum states with cylindrical symmetry is considered, the interference phenomenon in this case results in the axial coordinates oscillations of the packet. For the localized quantum states of the angular and axial coordinates in the carbon nanotubes, oscillations of the mean values of the angular and longitudinal coordinates are present. In this paper, the evaluations of the frequency and amplitude of Zitterbewegung in the conductive carbon nanotube are presented, which can be used for the experimental identification.

Keywords: carbon nanotubes, localized quantum states, wave packets

Fig. 1. Time evolution of probability density of the localized quantum states (13) (a) and (20) (b) in a carbon nanotube

Fig. 2. Time dependence of the expectation values of axial (a) and angular (b) coordinates of localized quantum states (13) (I) and (20) (II) with parameters $\alpha = 1$, $\beta = 0$: I – $q_0 = 5$, $m_0 = 10$, $d/R = 0.5$, $\sigma = 0.4$; II – $q_0 = 5$, $m_0 = 5$, $d/R = 1$

PACS: 75.30.Kz, 75.30.Sg

И.Ф. Грибанов¹, А.П. Сиваченко¹, В.И. Каменев¹, В.И. Митюк²,
Л.И. Медведева¹, Е.А. Дворников¹, Т.С. Сиваченко¹

ВЛИЯНИЕ СЖАТИЯ РЕШЕТКИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ MnNiGe. I. ЭКСПЕРИМЕНТ

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

²Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Беларусь

Статья поступила в редакцию 28 октября 2012 года

Представлены результаты магнитных и рентгеновских исследований сплавов системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ ($0 < x < 0.25$), которые позиционируются как новые «зеленые» магнитокалорические материалы, перспективные для использования в магнитных рефрижераторах. Показано, что легирование MnNiGe хромом (наряду с другими факторами, сжимающими решетку) приводит к возникновению и стабилизации ферромагнитного (FM) состояния с точкой Кюри в районе комнатной температуры. С помощью твердофазной закалки от температуры отжига $T_{ann} \approx 850^\circ C$ удастся изменить характер магнитных переходов из парамагнитного (PM) в ферромагнитное состояние от изоструктурных переходов 2-го рода до резких магнитоструктурных переходов 1-го рода, характеризующихся большой крутизной, большими скачками энтропии, гистерезисом и т.д. Величина возникающего при этом гигантского магнитокалорического эффекта, сопровождающего индуцированные магнитным полем фазовые переходы беспорядок–порядок, соответствует уровню лучших известных на сегодня магнитокалорических материалов.

Ключевые слова: ферромагнетики, магнитокалорический эффект, магнитоструктурный переход

Представлено результати магнітних і рентгенівських досліджень сплавів системи $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ ($0 < x < 0.25$), які позиціонуються як нові «зелені» магнітокалоричні матеріали, перспективні для використання в магнітних рефрижераторах. Показано, що легування MnNiGe хромом (поряд з іншими факторами, стискаючими ґратку), призводить до виникнення та стабілізації феромагнітного (FM) стану з точкою Кюрі в районі кімнатної температури. За допомогою твердофазного гартування від температури відпалу $T_{ann} \approx 850^\circ C$ вдається змінити характер магнітних переходів з парамагнітного (PM) у феромагнітний стан від ізоструктурних переходів 2-го роду до різких магнітоструктурних переходів 1-го роду, які

характеризуються великою крутизною, великими стрибками ентропії, гістерезисом і т.д. Рівень виникаючого при цьому гігантського магнітокалоричного ефекту, що супроводжує індуковані магнітним полем фазові перетворення безлад–порядок, відповідає рівню кращих відомих на сьогодні магнітокалоричних матеріалів.

Ключові слова: ферромагнетики, магнітокалоричний ефект, магнітоструктурний перехід

Полугейслеровые сплавы на основе MnNiGe, в частности $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$, $\text{MnNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}$ и др., относятся к классу материалов, перспективных для использования в качестве рабочих тел магнитных рефрижераторов, действие которых основано на магнитокалорическом эффекте, сопровождающем индуцированные магнитным полем фазовые переходы беспорядок–порядок или порядок–порядок. Внимание исследователей, работающих в данном направлении, в настоящее время фокусируется на материалах, в которых указанные переходы являются переходами 1-го рода, поскольку магнитокалорический эффект пропорционален скорости изменения намагниченности в процессе перемагничивания образцов. Именно возможность реализации при определенных условиях такого типа магнитных превращений определяет интерес к системам на основе MnNiGe. В настоящей работе на примере системы $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ исследовано влияние сжатия решетки базового соединения MnNiGe при его легировании или под действием давления на реализующиеся спонтанные и индуцированные полем магнитные превращения и сопутствующие им магнитокалорические характеристики.

Исследуемые образцы системы $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ ($0 < x < 0.25$) были приготовлены индукционной плавкой исходных элементов Mn, Cr, Ni, Ge, взятых в соответствующих пропорциях. Полученные слитки помещали в откачанные кварцевые ампулы и отжигали при температуре 850°C в течение 6 h. Одну часть образцов закаляли в воду путем разрушения ампул, а вторую – медленно охлаждадали вместе с печью.

Температурные и полевые зависимости намагниченности в магнитных полях с индукцией $B < 1$ Т измеряли с помощью маятниковых магнитных весов типа Доменикали, в полях с $B < 14$ Т – на вибрационном магнитометре фирмы Cryogenic Limited. Индуцированное магнитным полем изменение энтропии в области перехода из ферро- в парамагнитное состояние оценивали стандартным методом (с использованием соотношений Максвелла), исходя из серии изотерм намагничивания, снятых в этой области при последовательном (с шагом 3–4 К) повышении температуры.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения и низкотемпературной рентгеновской камеры КРН-190.

Как известно, MnNiGe характеризуется мартенситным фазовым переходом из низкотемпературной орторомбической структуры типа TiNiSi (пространственная группа $Pnma$, $c > a > b$) в высокотемпературную гек-

сагональную структуру типа Ni_2In (пространственная группа $P6_3/mmc$). При нагревании температура этого перехода $T_{\text{str}} \sim 470$ К [1], однако в литературе отмечается сильная зависимость T_{str} от состава (и, возможно, от методики приготовления образцов), что приводит к разбросу ее значений у разных авторов ($T_{\text{str}} = 493$ К [2]; 528 К [3]). Магнитное упорядочение в основном состоянии – двойная спираль с волновым вектором вдоль a -оси кристаллической решетки, которая при $T > 260$ К превращается в простую спираль. Безгистерезисный магнитный фазовый переход в точке Нееля ($T_N = 346$ К) является типичным изоструктурным переходом 2-го рода, причем T_N существенно ниже T_{str} [3].

Замещение атомов Mn атомами Cr (а более широко – катионные и анионные замещения, вызывающие сжатие решетки, а также действие давления) приводит к возникновению и стабилизации FM-состояния с величиной момента на формульную единицу $M_{\text{f.u.}} \sim 2.8$ $\mu_B/\text{f.u.}$ (определенной из намагниченности насыщения), что хорошо согласуется с результатами нейтронографических и магнитных измерений нелегированного MnNiGe.

Интересной особенностью исследованных сплавов является возможность изменения характера магнитного фазового перехода PM–FM от изоструктурного превращения 2-го рода (наблюдается у медленно охлажденных образцов, рис. 1,а) до магнитоструктурного фазового превращения 1-го рода (реализуется в образцах, закаленных от 850°C в воду, рис. 1,б, рис. 2). Это связано с понижением температуры T_{str} мартенситного перехода в исследуемых сплавах при совместном воздействии легирования хромом и специальной термообработки (твердофазной закалки) вплоть до ее совмещения с температурой магнитного упорядочения.

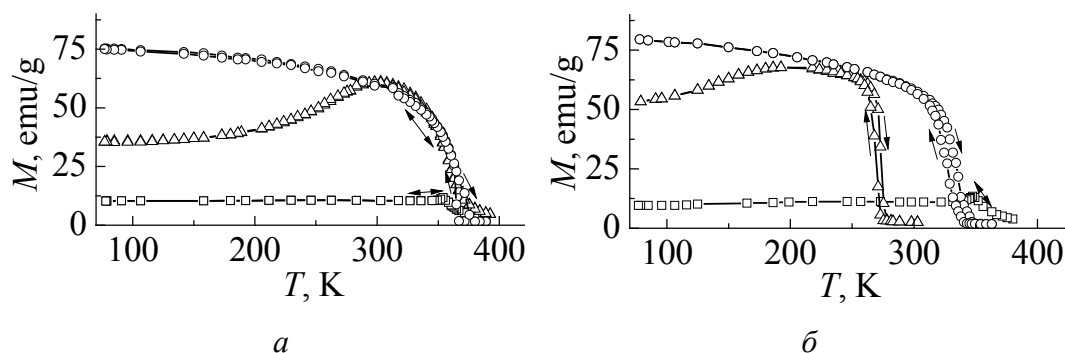


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности сплавов $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$, снятые в магнитном поле с индукцией $B = 0.97$ Т в случаях медленного охлаждения от температуры отжига $T_{\text{ann}} = 850^\circ\text{C}$ (а) и закалки в воду от этой температуры (б): \square – $x = 0.04$, \triangle – 0.11, \circ – 0.18

Похожее поведение наблюдается после твердофазной закалки в сплавах системы $\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{CoGe}$ ($0 < y < 0.25$), в которых при $y > 0.04$ высокотемпературная кристаллическая фаза (типа Ni_2In) частично сохраняется при тем-

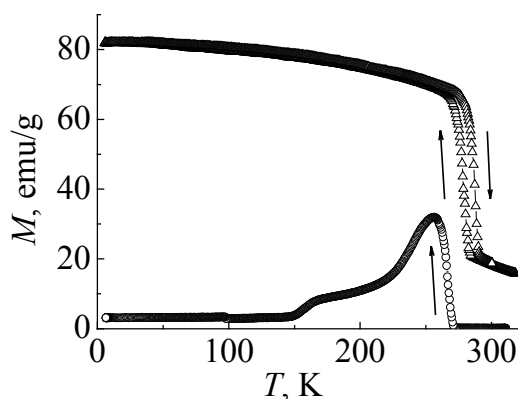


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности закаленного сплава $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ в магнитных полях с индукцией B , T : \circ – 0.1, Δ – 14

пературах ниже температуры мартенситного перехода (аналогичного наблюдаемому в MnNiGe), причем соотношение гексагональной и орторомбической фаз зависит от концентрации Cr [4]. При этом магнитный переход РМ–FM, являющийся в не легированном MnCoGe типичным переходом 2-го рода (точка Кюри $T_C = 345$ K), с ростом концентрации Cr смещается в сторону низких температур и становится переходом 1-го рода с признаками магнитоструктурного превращения, характеризующегося большой крутизной и температурным гистерезисом. Однако влияние замещения атомов марганца атомами хрома на магнитоупорядоченные состояния сплавов на основе MnNiGe и MnCoGe противоположно: в первом случае увеличение концентрации Cr приводит к возникновению и стабилизации FM-состояния, во втором – к его подавлению. Причины такого поведения, выявленные с помощью *ab initio* анализа электронной структуры этих сплавов и связанные в основном с изменением параметров кристаллической решетки, обсуждаются в отдельной публикации [5].

Рентгенодифракционные исследования, проведенные в настоящей работе, свидетельствуют о том, что кристаллическая структура сплавов $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) при медленном охлаждении от $T = 850^\circ\text{C}$ ниже температуры мартенситного перехода T_{str} остается почти чисто орторомбической. Температуры магнитных переходов беспорядок–порядок (T_N , $T_C < T_{\text{str}}$) при этом слабо зависят от концентрации хрома (см. рис. 1,а). В случае твердофазной закалки от $T = 850^\circ\text{C}$ для образцов с $0.11 \leq x \leq 0.25$ область устойчивости высокотемпературной гексагональной фазы расширяется в сторону низких температур, и магнитное упорядочение теперь сопровождается изменением фазового состава образца от практически однофазного РМ-состояния со структурой типа Ni_2In к двухфазному FM-состоянию, содержащему в случае $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ 20% гексагональной и 80% орторомбической фаз (рис. 3, 4). Наблюдаемый магнитоструктурный переход, как и во многих других случаях, известных из литературы, является переходом 1-го рода и характеризуется большой крутизной и температурным гистерезисом (см. рис. 1,б), причем имеет место существенная немонотонная зависимость температуры этого перехода от концентрации Cr .

Оценку магнитокалорических характеристик исследуемых материалов проводили, как упоминалось выше, по данным магнитных измерений с использованием соотношений Максвелла [6]. В качестве тестового образца

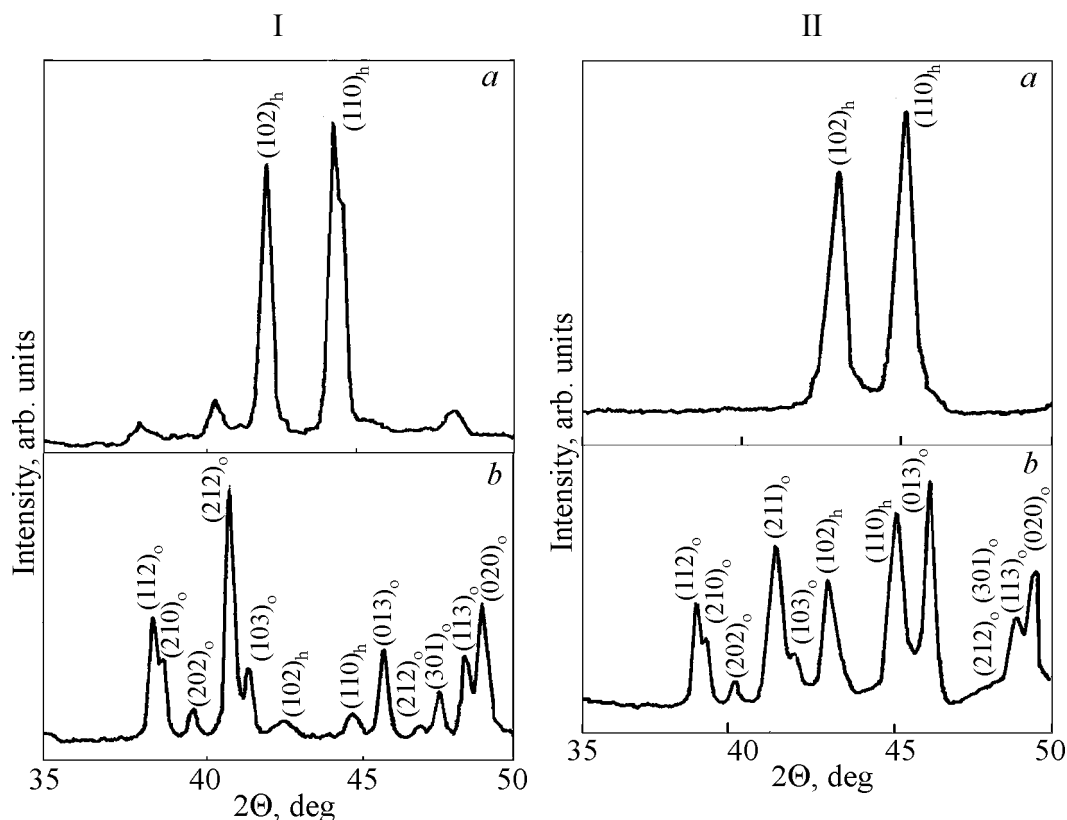


Рис. 3. Участки рентгеновских дифрактограмм закаленного сплава $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ (I) и $\text{Mn}_{0.82}\text{Cr}_{0.18}\text{NiGe}$ (II) в парамагнитном (a) и ферромагнитном (б) состояниях при температурах T , К: I: a – 280, б – 170; II: a – 380, б – 300

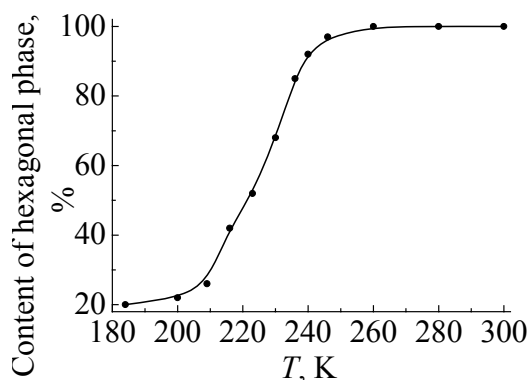


Рис. 4. Изменение содержания гексагональной фазы в $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ в процессе магнитоструктурного перехода РМ–ФМ

был выбран закаленный сплав $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$, имеющий наиболее резкий спонтанный переход РМ–ФМ вблизи комнатной температуры (рис. 1, б, рис. 2). Серия изотермических кривых намагничивания, снятых для этого образца при пошаговом повышении температуры в области перехода ФМ–РМ, представлена на рис. 5. Из этих данных стандартным методом определены температурные зависимости скачков магнитной энтропии ΔS для разных диапазонов изменения величины магнитного поля при индуцировании им фазового перехода РМ–ФМ. Результаты представлены на рис. 6. Как видно, в исследуемом образце максимальное значение ΔS составляет -11 , -28 и $-48 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ при изменении индукции магнитного поля от 0 до 2, 5 и 8 Т соответственно, что сравнимо с показателями наиболее перспективных современных магнитокалорических материалов [4,7,8].

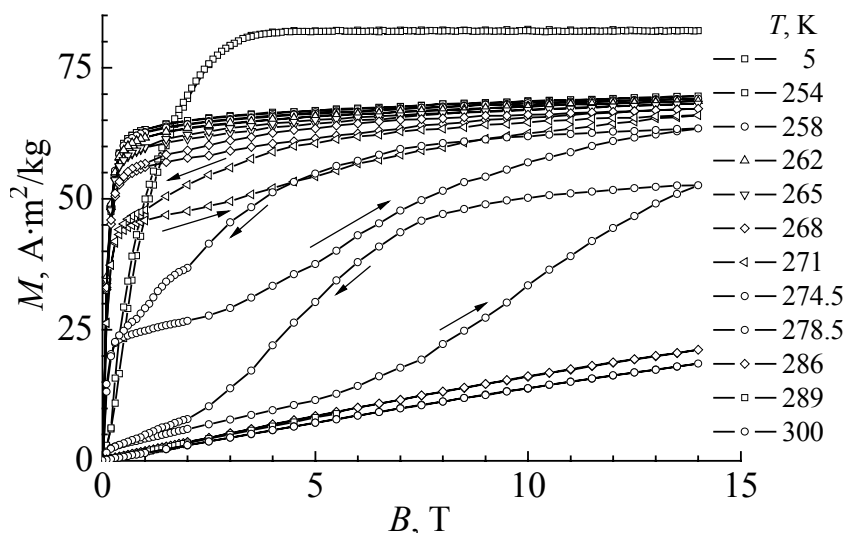


Рис. 5. Кривые изотермического намагничивания закаленного сплава $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ в основном состоянии и в районе температуры магнитоструктурного фазового перехода 1-го рода FM–PM

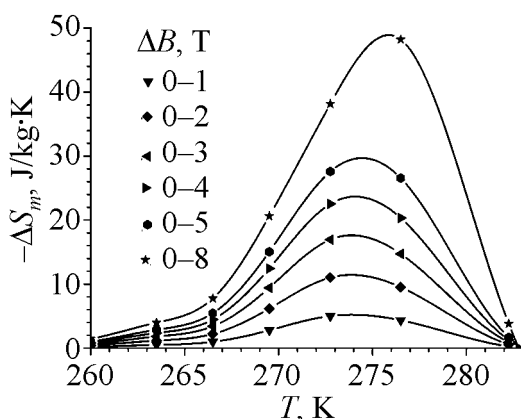


Рис. 6. Температурный ход изотермического скачка энтропии в закаленном сплаве $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ при различных пределах изменения магнитного поля в процессе намагничивания образца

Таким образом, главными особенностями исследованных сплавов являются: во-первых, возможность реализации ферромагнитного состояния при замещении атомов Mn атомами Cr и соответствующем сжатии решетки; во-вторых, возможность совмещения с помощью специальной термообработки (твердофазной закалки) температур магнитного (PM–FM) и структурного мартенситного переходов, что меняет род магнитного превращения со второго на первый и сопровождается гигантским магнитокалорическим эффектом. Это позволяет позиционировать полугейслеровые сплавы системы $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ как новые «зеленые» материалы, потенциально пригодные для прикладной магнитокалорики.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГФФИ Украины, проект № Ф54.1/003.

1. W. Bązela, A. Szytuła, J. Todorović, Z. Tomkiewicz, A. Zieba, Phys. Status Solidi **A38**, 721 (1976).
2. S. Nizioł, A. Weselucha, W. Bązela, A. Szytuła, Solid State Commun. **39**, 1081 (1981).
3. H. Fjellvag, A.F. Andresen, J. Magn. Magn. Mater. **50**, 291 (1985).
4. N.T. Trung, V. Biharie, L. Zhang, L. Caron, K.H.J. Buschow, E. Bruck, Appl. Phys. Lett. **96**, 162507 (2010).
5. А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов, ФТВД (текущий номер).
6. N.A. de Oliveira, P.J. von Ranke, Phys. Rev. **B77**, 214439 (2008).
7. N.H. Dung, Z.Q. Ou, L. Caron, L. Zang, D.T.C. Thanh, G.A. de Wijs, R.A. de Groot, K.H.J. Buschow, E. Bruck, Adv. Energy Mater. **1**, 1215 (2011).
8. K. Engelbrecht, K.K. Nielsen, C.R.H. Bahl, C.P. Carroll, D. van Asten, J. Appl. Phys. **113**, 173510 (2013).

I.F. Griбанov, A.P. Sivachenko, V.I. Kamenev, V.I. Mitsiuk, L.I. Medvedeva,
E.A. Dvornikov, T.S. Sivachenko

EFFECT OF LATTICE COMPRESSION ON MAGNETIC PROPERTIES OF THE MnNiGe-BASED MAGNETOCALORIC ALLOYS.

I. EXPERIMENT

The results of magnetic and X-ray studies of the $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ alloys ($0 < x < 0.25$) are presented. These materials are positioned as new «green» magnetocaloric materials to be used in magnetic refrigerators. It is shown that the substitution of Mn atoms by Cr in the basic metamagnetic MnNiGe compound (together with other factors that compress the lattice) results in emergence and stabilization of the ferromagnetic state with the Curie point near the room temperature. The domain of existence of the ferromagnetic phase depends on the concentration of Cr and can be limited to a lower temperature. In this case, at cooling, the sequence of magnetic phase transitions from paramagnetic to ferromagnetic and further to metamagnetic state is realized. With solid-state quenching from annealing temperature $T_{\text{ann}} \approx 850^\circ\text{C}$, the nature of magnetic phase transition from paramagnetic to ferromagnetic state can be changed from the isostructural 2nd order phase transition to the magnetostructural abrupt 1st order phase transitions, which are characterized by large entropy jumps, hysteresis, etc. This occurs when the value of giant magnetocaloric effect that accompanies magnetic field induced order–disorder phase transitions corresponds to the level of the best-known today magnetocaloric materials.

Keywords: ferromagnetics, magnetocaloric effect, magnetostructural transition

Fig. 1. Temperature dependences of magnetization of the $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ alloys in magnetic field with induction $B = 0.97$ T at slow cooling from the annealing temperature $T_{\text{ann}} = 850^\circ\text{C}$ (a) and water quenching from the same temperature (b): $\square - x = 0.04$, $\triangle - 0.11$, $\circ - 0.18$

Fig. 2. Temperature dependences of magnetization of the hardened $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ alloy in magnetic field with induction B , T: $\circ - 0.1$, $\triangle - 14$

Fig. 3. Parts of X-ray diffractograms of the hardened $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ (I) and $\text{Mn}_{0.82}\text{Cr}_{0.18}\text{NiGe}$ (II) alloys in PM (*a*) and FM (*b*) states at the temperature *T*, K: I: *a* – 280, *b* – 170; II: *a* – 380, *b* – 300

Fig. 4. Evolution of the content of hexagonal phase in $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ in the course of magnetostructural PM–FM transition

Fig. 5. Curves of isothermal magnetization of the hardened $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ alloy in the ground state and near the temperature of the first order FM–PM magnetostructural phase transition

Fig. 6. Temperature dependence of isothermal entropy jump in the hardened $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ alloy at varied limits of magnetic field changes in the course of magnetization of the sample

PACS: 74.25.Jb, 75.30.Kz

А.В. Головчан^{1,2}, И.Ф. Грибанов¹

ВЛИЯНИЕ СЖАТИЯ РЕШЕТКИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ MnNiGe.

II. *Ab initio* АНАЛИЗ

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

²Донецкий национальный университет
ул. Университетская, 24, г. Донецк, 83001, Украина

Статья поступила в редакцию 11 октября 2012 года

С помощью ab initio расчетов электронной структуры MnNiGe и родственных соединений исследованы условия возникновения ферромагнитной (FM) фазы в MnNiGe и оценены парные обменные взаимодействия между магнитоактивными атомами. Получено, что простое сжатие решетки MnNiGe до уровня MnCoGe подавляет исходное гелимагнитное упорядочение и стабилизирует FM-состояние, что соответствует экспериментальным данным. Увеличение параметров решетки MnCoGe до уровня MnNiGe производит обратное действие. Выявлены короткодействующий характер межатомных обменных взаимодействий и большое влияние на них типа магнитного упорядочения в кристалле, что указывает на их негеЙзенберговскую природу. Обнаружена также возможность реализации полуметаллического FM-состояния в орторомбическом MnNiGe, а значит, и 100%-ной поляризации электронов в нем, важной для устройств спинтроники.

Ключевые слова: электронная структура, полуметаллы, ферромагнетики, двойная спираль, межатомные обменные взаимодействия, магнитокалорический эффект

За допомогою ab initio розрахунків електронної структури MnNiGe і родинних сполук досліджено умови виникнення FM-фази в MnNiGe й оцінено парні обмінні взаємодії між магнітоактивними атомами. Показано, що простий стиск ґратки MnNiGe до рівня MnCoGe пригнічує вихідне гелімагнітне упорядкування й стабілізує феромагнітний стан, що відповідає експериментальним даним. Збільшення параметрів ґратки MnCoGe до рівня MnNiGe має зворотню дію. Виявлено короткодіючий характер міжatomних обмінних взаємодій і великий вплив на них типу магнітного упорядкування в кристалі, що вказує на їх негеЙзенберґівську природу. Встановлено також можливість реалізації напівметалевого феромагнітного стану в орторомбічному MnNiGe, а отже, 100%-ної поляризації електронів у ньому, що є важливим для пристроїв спинтроники.

Ключові слова: електронна структура, напівметали, феромагнетики, подвійна спіраль, міжatomні обмінні взаємодії, магнітокалоричний ефект

Интерес к соединению MnNiGe и сплавам на его основе, проявляемый со стороны исследовательского сообщества в последнее время, обусловлен по крайней мере двумя возможными направлениями их практического применения, а именно:

а) в качестве рабочих материалов для магнитных рефрижераторов, действие которых основано на гигантском магнитокалорическом эффекте, сопровождающем индуцированные магнитным полем магнитные фазовые переходы беспорядок–порядок и порядок–порядок;

б) в качестве источников спин-поляризованных электронов в устройствах спинтроники, поскольку эти материалы в определенных условиях являются полуметаллическими ферромагнетиками.

Как известно, MnNiGe характеризуется мартенситным фазовым переходом из низкотемпературной орторомбической структуры типа TiNiSi (пространственная группа $Pnma$, $c > a > b$, рис. 1) в высокотемпературную гексагональную структуру типа Ni₂In (пространственная группа $P6_3/mmc$), температура которого при нагревании $T_{str} \sim 470$ К [1]. В литературе отмечается сильная зависимость T_{str} от состава (и, возможно, от методики приготовления образцов), что приводит к разбросу ее значений у разных авторов ($T_{str} = 493$ К [2]; 528 К [3]). При температурах ниже точки Нееля ($T_N = 356$ К) возникает магнитное упорядочение типа «простая спираль» (SS) с волновым вектором $Q = 0.228 \cdot 2\pi a^*$ при $T = 293$ К, которое при температурах ниже $T \sim 260$ К преобразуется в двойную спиральную структуру (DS) с волновым вектором $Q = 0.185 \cdot 2\pi a^*$ и фазовым углом между ветвями спирали $\phi = 50^\circ$ при 12 К [3].

Магнитный фазовый переход из парамагнитного (PM) в спиральное состояние является типичным переходом 2-го рода [3].

При замещении катионов или анионов элементами, сжимающими решетку, а также под действием давления наблюдается возникновение FM-упорядочения [4–7]. Причем температурная область существования FM-фазы в некоторых случаях ограничена: при охлаждении может возникать последовательность переходов из парамагнитного в ферромагнитное и далее из ферромагнитного в антиферромагнитное (AF) или гелимагнитное состояние [4].

Интересной особенностью сплавов на основе MnNiGe является возможность смещения с помощью

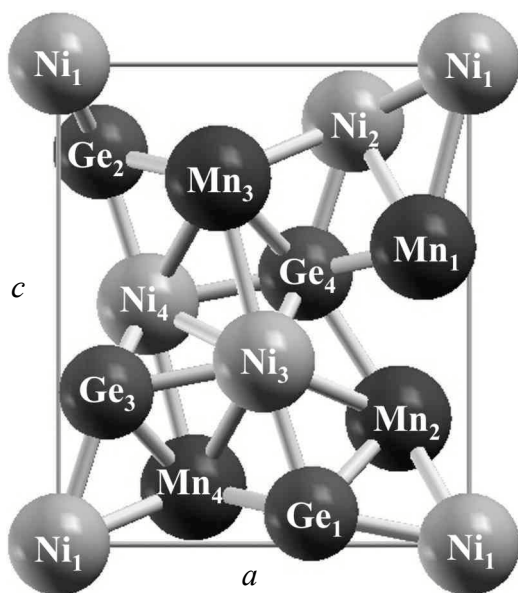


Рис. 1. Кристаллическая решетка орторомбической фазы MnNiGe (пространственная группа $Pnma$, кристаллическая структура типа TiNiSi)

специальной термообработки (заковки из твердого состояния) температуры структурного перехода вплоть до ее совмещения с температурой магнитного перехода РМ–FM [6] или FM–AF [4]. Возникающие в результате магнитоструктурные переходы беспорядок–порядок или порядок–порядок являются переходами 1-го рода и характеризуются большой крутизной и температурным гистерезисом. Соответствующие им индуцированные магнитным полем превращения РМ–FM и AF–FM сопровождаются большим скачком энтропии, сопоставимым по величине со скачками энтропии, которые наблюдаются в лучших известных магнитокалорических материалах [4,6]. Это и определяет интерес к всестороннему изучению магнитного поведения рассматриваемых сплавов, в том числе к анализу условий устойчивости наблюдаемых магнитных фаз и фазовых переходов между ними.

С другой стороны, MnNiGe относится к классу полугейслеровых сплавов MnNiZ (где Z – элемент с *sp*-валентностью), в которых ферромагнитное упорядочение может сочетаться с полуметаллическим характером проводимости [8], т.е. для электронов с разным направлением спинов обеспечивается либо металлический, либо полупроводниковый тип проводимости. Последнее означает наличие щели в одной половине спин-поляризованного энергетического спектра, приводящей к возможности 100%-ной спиновой поляризации электронов на уровне Ферми, и может быть использовано для создания источников спин-поляризованных электронов в устройствах спинтроники.

В настоящей работе с помощью первопринципных расчетов электронной структуры MnNiGe и кристаллографически изоструктурного MnCoGe исследованы условия устойчивости различных магнитных структур, возникающих в сплавах на основе MnNiGe, в том числе при сжатии решетки, а также характер обменных взаимодействий в них и влияние магнитного упорядочения на полуметаллические свойства этих сплавов.

Для расчета электронной структуры использован полнопотенциальный метод линеаризованных присоединенных плоских волн (FP-LAPW, пакет программ *elk* v.1.4.05). Обменно-корреляционный потенциал выбирали в приближении локальной плотности [9]. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполняли на сетке $4 \times 6 \times 4$. Поскольку все атомные позиции кристаллической структуры типа TiNiSi содержат «свободные» параметры, то на первом этапе проводили оптимизацию положений атомов для однородного FM-состояния и экспериментальных значений параметров кристаллической решетки. На втором этапе исследовали зависимость энергии спирали от величины волнового вектора вдоль линии $(Q, 0, 0)$. Положения атомов и постоянные кристаллической решетки при этом считали неизменными. Межатомные обменные интегралы рассчитывали с помощью пакета программ SPRKKR по методу [10], основанному на расчете второй производной функционала полной энергии по малым отклонениям магнитных моментов избранной пары магнитоактивных атомов от положения равновесия. Полученные результаты и соответствующие выводы приведены ниже.

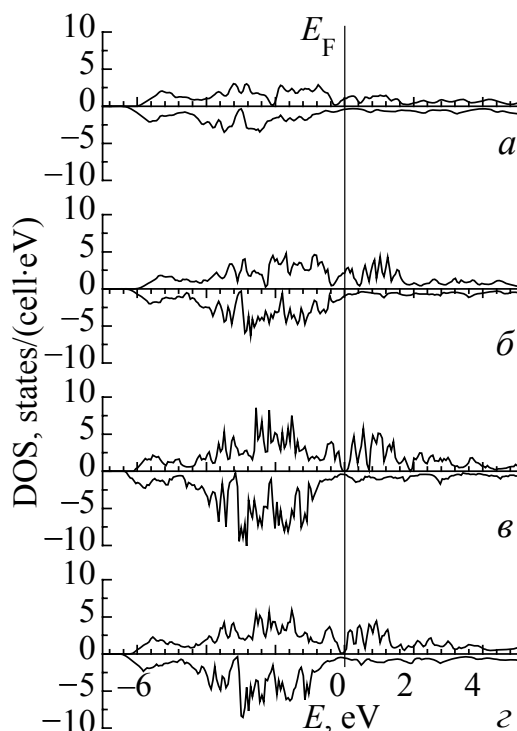


Рис. 2. Спин-поляризованная электронная структура некоторых полугейслеровых сплавов с орторомбической решеткой типа TiNiSi в гипотетическом (для MnNiGe и MnCoSi) и реальном (для MnCoGe) FM-состоянии. Расчеты проведены для экспериментальных низкотемпературных значений параметров решетки: *а* – MnCoGe (4.2 K), *б* – MnCoSi (4.2 K), *в* – MnNiGe (80 K), *г* – MnNiGe (4.2 K)

На рис. 2 представлены спин-поляризованные электронные структуры полугейслеровых сплавов MnCoGe, MnCoSi и MnNiGe, рассчитанные с использованием соответствующих экспериментальных значений параметров кристаллических решеток. Расчеты проведены для основного FM-состояния, которое является реальным для MnCoGe и гипотетическим для MnCoSi, MnNiGe (все сплавы при низких температурах имеют орторомбическую кристаллическую структуру типа TiNiSi). Как показывает анализ литературы, в настоящее время все эти соединения, а также сплавы на их основе с различными вариантами легирования активно изучаются как имеющие большой потенциал для практических приложений, связанных с возможной реализацией в этих сплавах ярко выраженных магнитоструктурных фазовых превращений. Сопутствующие этим превращениям эффекты магнитострикции, магнитосопротивления, гигантский магнитокалорический эффект, индуцированный полем эффект памяти формы и др. определяют широкую сферу их возможного применения.

Полученные нами результаты для спин-поляризованной плотности электронных состояний в рассматриваемых соединениях свидетельствуют о еще одном возможном направлении их использования – в качестве источника спин-поляризованных электронов в устройствах спинтроники. Это связано с возникновением при определенных условиях полуметаллического FM-состояния (по крайней мере, в MnNiGe, рис. 2,г). Очевидно, что конкретизация этих условий и экспериментальная проверка данного вывода требуют дополнительных исследований. Здесь же отметим, что согласно нашим данным полуметаллическое FM-состояние может возникать в реальном орторомбическом MnNiGe, что облегчает поиск путей реализации такого состояния. Ранее подобные результаты были получены только для гипотетической кубической фазы этого соединения, а также для ряда других полугейслеровых сплавов, имеющих кубическую кристаллическую структуру (реальную или гипотетическую) типа C1_b [8].

Переход от ферромагнитной к спиральной структуре, характерной для основного состояния исходного нелегированного MnNiGe, приводит к исчезновению щели вблизи уровня Ферми в соответствующей половине локального спин-поляризованного электронного спектра (т.е. рассчитанного в системе координат, связанной с конкретными магнитоактивными атомами) и подавлению локального полуметаллического состояния, причем эффективность такого подавления растет с уменьшением периода магнитной структуры (рис. 3).

Анализ возможных механизмов возникновения FM-состояния в MnNiGe при определенном катионном и/или анионном замещении, а также под действием давления проводили, исходя из известных экспериментальных фактов, согласно которым в основном состоянии в кристаллографически изоструктурных MnNiGe и MnCoGe реализуются разные типы магнитного упорядочения, а именно: двойная спираль a -типа и FM-структура соответственно. Были рассчитаны зависимости энергии указанной двойной спирали от величины ее волнового вектора для MnNiGe и MnCoGe, причем каждый из таких расчетов проводили для двух наборов параметров орторомбической решетки, экспериментально определенных для MnNiGe и MnCoGe при $T = 4.2$ К. Результаты представлены на рис. 4.

При соответствии параметров решетки, выбранных для расчета характеристик того или иного соединения, их экспериментальным значениям зависимость энергии спиральной структуры от величины волнового вектора имеет минимум при $Q \approx 0.15 \cdot 2\pi/a$ для MnNiGe и при $Q \approx 0$ для MnCoGe.

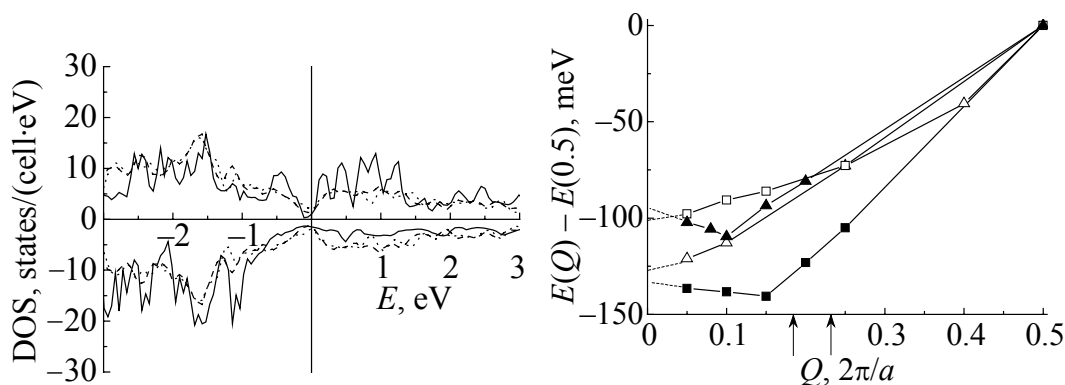


Рис. 3. Спин-поляризованная плотность электронных состояний MnNiGe вблизи уровня Ферми при различных значениях волнового вектора Q спиральной магнитной структуры. Параметры решетки соответствуют экспериментальным значениям при $T = 4.2$ К: — — $Q = 0$ (FM-фаза), --- — $Q = 0.5\pi/a$, ... — $Q = \pi/a$

Рис. 4. Зависимость энергии спиральной магнитной структуры a -типа от величины волнового вектора для MnNiGe (\blacksquare , \square) и MnCoGe (\blacktriangle , \triangle). Темные символы соответствуют экспериментальным параметрам кристаллической решетки MnNiGe при $T = 4.2$ К ($a = 6.0435$ Å, $b = 3.7165$ Å, $c = 7.083$ Å); светлые символы — MnCoGe при $T = 4.2$ К ($a = 5.894$ Å, $b = 3.798$ Å, $c = 7.035$ Å). Стрелками отмечены экспериментальные значения Q , наблюдаемые в MnNiGe при 12 К ($Q = 0.185 \cdot 2\pi/a$) и 293 К ($Q = 0.228 \cdot 2\pi/a$)

Если же указанные параметры решетки поменять местами (т.е. расчет соответствующих характеристик MnNiGe проводить с использованием параметров решетки MnCoGe, и наоборот), то результаты меняются на прямо противоположные. Теперь интересующая нас зависимость $E(Q)$ имеет минимум при $Q \approx 0.1 \cdot 2\pi/a$ для MnCoGe и при $Q \approx 0$ для MnNiGe.

Таким образом, реализация того или иного магнитоупорядоченного состояния в нашем случае связана в основном с изменением параметров кристаллической структуры. Простое сжатие решетки MnNiGe до уровня MnCoGe подавляет гелимагнитное упорядочение и стабилизирует FM-состояние, что соответствует экспериментальным данным. Увеличение параметров решетки MnCoGe до уровня MnNiGe производит обратное действие. Таким образом, основной причиной наблюдаемого экспериментально возникновения FM-состояния при определенном замещении катионов или анионов в MnNiGe можно считать сжатие решетки под действием «химического» давления. Следует ожидать, что результирующие свойства получаемых сплавов должны зависеть от параметров указанного воздействия (анизотропии сжатия решетки, типа легирующего элемента и т.д.), а значит, более подробное прояснение рассматриваемой проблемы требует отдельного изучения.

В работе также сделана оценка величины парных межатомных обменных взаимодействий в MnNiGe для разных вариантов магнитного упорядочения в кристалле. Расчет зависимости этих взаимодействий от расстояния между магнитоактивными атомами выявил короткодействующий характер основных межатомных обменных интегралов и большое влияние на их величину типа задаваемого при расчетах магнитного упорядочения (рис. 5). Это указывает на негейзенберговский характер обменного взаимодействия, что резко контрастирует с литературными данными аналогичных расчетов для MnNiGe и других полугейслеровых сплавов с гипотетической (или реальной) кубической структурой типа $C1_b$ [8]. С другой стороны, такой вывод согласуется с выводами, полученными ранее при анализе механизмов, обеспечивающих существование двойной спиральной структуры в орторомбических сплавах на основе MnAs (пространственная группа $Pnma$, решетка типа MnP) [11], и должен учитываться при построении адекватной модели

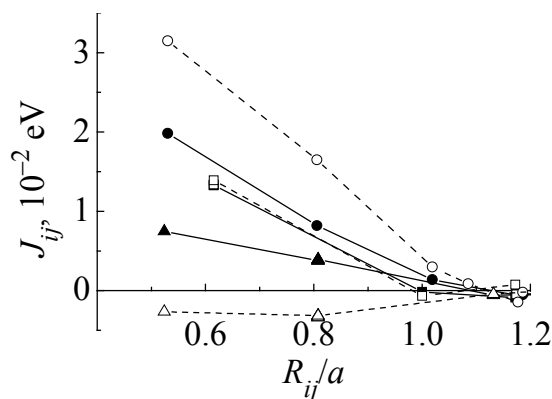


Рис. 5. Зависимость парных обменных взаимодействий между магнитоактивными атомами в MnNiGe от межатомного расстояния для гипотетических ферромагнитного (темные символы) и антиферромагнитного (светлые символы) состояний. Взаимодействующие пары: ■, □ — Mn_1-Mn_1 ; ●, ○ — Mn_1-Mn_2 ; ▲, △ — Mn_1-Mn_3 . Нумерация атомов соответствует рис. 1

магнитного упорядочения в исследуемых материалах. Последнее, в свою очередь, необходимо для корректного описания процессов намагничивания (и сопровождающих их физических эффектов) в рассматриваемых материалах и целенаправленного поиска путей улучшения их функциональных характеристик.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГФФИ Украины, проект № Ф54.1/003.

Расчеты электронной структуры проведены с помощью академической грид-программы НАН Украины, проект № 232.

1. W. Bażela, A. Szytuła, J. Todorović, Z. Tomkiewicz, A. Zieba, Phys. Status Solidi **A38**, 721 (1976).
2. S. Nizioł, A. Weselucha, W. Bażela, and A. Szytuła, Solid State Commun. **39**, 1081 (1981).
3. H. Fjellvag, A.F. Andresen, J. Magn. Magn. Mater. **50**, 291 (1985).
4. C. Zang, D. Wang, Q. Cao, S. Ma, H. Xuan, Y. Du, J. Phys. D: Appl. Phys. **43**, 205003 (2010).
5. W. Bażela, A. Szytuła, J. Todorović, A. Zieba, Phys. Status Solidi **A64**, 367 (1981).
6. И.Ф. Грибанов, А.П. Сиваченко, В.И. Каменев, В.И. Митюк, Л.И. Медведева, Е.А. Дворников, Т.С. Сиваченко, ФТВД (текущий номер).
7. R. Duraj, R. Zach, A. Szytuła, J. Magn. Magn. Mater. **73**, 69 (1985).
8. V.A. Dinh, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 014705 (2008).
9. J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. **B45**, 13244 (1992).
10. A.I. Liechtenstein, M.I. Katsnelson, V.P. Antropov, V.A. Gubanov, J. Magn. Magn. Mater. **67**, 65 (1987).
11. I.F. Griбанov, E.A. Zavadskii, J. Magn. Magn. Mater. **37**, 51 (1983).

A.V. Golovchan, I.F. Griбанov

EFFECT OF LATTICE COMPRESSION ON MAGNETIC PROPERTIES OF THE MnNiGe-BASED MAGNETOCALORIC ALLOYS.

II. *Ab initio* STUDY

Within the *ab initio* calculations of the spin-polarized electronic structure of MnNiGe and related compounds, the reasons and the conditions for transition from a spiral magnetic structure stable in the ground state to the ferromagnetic ordering are investigated. Such transitions are observed experimentally at certain kinds of cationic and anionic substitution in MnNiGe, and under pressure. It is shown that simple contraction of the MnNiGe lattice to the level of MnCoGe is sufficient for the emergence and stabilization of the ferromagnetic state. In the case of MnCoGe, the increase of the lattice parameters to the MnNiGe level produces inverse action, that is, the observed change in the type of magnetic ordering determined mainly by changing the parameters of the crystal lattice.

The estimations of the value of pair interatomic exchange interactions between magnetic atoms in orthorhombic MnNiGe were done. Short-range nature of these interactions

strongly affected by the type of magnetic ordering in the crystal is found, which indicates their non-Heisenberg nature and should be considered in the correct modeling of magnetic behavior of these materials. Attainability of the half-metallic ferromagnetic state in orthorhombic MnNiGe is detected which means 100% of electron polarization that can be used in spintronics.

Keywords: electronic structure, semi-metals, ferromagnets, double helix, interatomic exchange interactions, magnetocaloric effect.

Fig. 1. Crystal lattice of the MnNiGe orthorhombic phase (spatial group $Pnma$, crystal structure of the TiNiSi type)

Fig. 2. Spin-polarized electron structure of certain semi-Heisler alloys with orthorhombic lattice of the TiNiSi type in hypothetical (for MnNiGe and MnCoSi) and real (for MnCoGe) FM-state. Calculations were performed for experimental low-temperature values of lattice parameters: a – MnCoGe (4.2 K), δ – MnCoSi (4.2 K), e – MnNiGe (80 K), z – MnNiGe (4.2 K)

Fig. 3. Spin-polarized density of the electron states of MnNiGe near Fermi level at varied wave vector Q of the spiral magnetic structure. Lattice parameters correspond to the experimental values at 4.2 K: — – $Q = 0$, --- – $Q = 0.5\pi/a$, ... – $Q = \pi/a$

Fig. 4. Wave vector dependence of the energy of spiral magnetic structure of a -type for MnNiGe (■, □) and MnCoGe (▲, △). Dark symbols correspond to the experimental lattice parameters of MnNiGe at $T = 4.2$ K ($a = 6.0435$ Å, $b = 3.7165$ Å, $c = 7.083$ Å); blank symbols mark MnCoGe at $T = 4.2$ K ($a = 5.894$ Å, $b = 3.798$ Å, $c = 7.035$ Å). The arrows indicate experimental values of Q observed in MnNiGe at 12 K ($Q = 0.185 \cdot 2\pi/a$) and 293 K ($Q = 0.228 \cdot 2\pi/a$)

Fig. 5. Interatomic distance dependence of pair exchange interactions between magneto-active atoms in MnNiGe for hypothetical FM-state (dark symbols) and AF-state (blank symbols). The interacting pairs: ■, □ – Mn_1-Mn_1 ; ●, ○ – Mn_1-Mn_2 ; ▲, △ – Mn_1-Mn_3 . Numbering of atoms corresponds to that of Fig. 1

PACS: 75.70.Kw, 75.70.-i, 77.80.Bh

Ю.А. Сирюк, А.В. Безус, В.В. Смирнов

РОЛЬ МАГНИТОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ В МЕХАНИЗМЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ СОТОВОЙ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК ФЕРРИТА-ГРАНАТА

Донецкий национальный университет
ул. Университетская, 24, г. Донецк, 83001, Украина

Статья поступила в редакцию 24 сентября 2012 года

Экспериментально исследовано поведение двух видов сотовой доменной структуры (СДС) в температурном интервале от точки магнитной компенсации до температуры Нееля. Показано, что СДС сохраняется в температурном интервале ΔT , на границах которого происходят фазовые переходы первого рода, отличающиеся своим характером: при приближении к точке компенсации в СДС происходит фазовый переход в двухфазную структуру с сохранением числа доменов и увеличением параметров СДС; при удалении от точки компенсации – фазовый переход с уменьшением числа доменов и увеличением параметров СДС. Для объяснения результатов исследования использована концепция магнитоэластического давления, что позволило определить механизм фазового перехода.

Ключевые слова: феррит-гранатовая пленка, решетка ЦМД, сотовая доменная структура, фазовый переход, магнитоэластическое давление

Експериментально досліджено поведінку двох видів стільникової доменної структури (СДС) в температурному інтервалі від точки магнітної компенсації до температури Нееля. Показано, що СДС зберігається в температурному інтервалі ΔT , на границях якого відбуваються фазові переходи першого роду, що відрізняються своїм характером: при наближенні до точки компенсації у СДС відбувається фазовий перехід у двофазну структуру зі збереженням числа доменів і збільшенням параметрів СДС; при віддаленні від точки компенсації – фазовий перехід зі зменшенням числа доменів і збільшенням параметрів СДС. Для пояснення результатів досліджень використано концепцію магнітоеластичного тиску, що дало можливість визначити механізм фазового переходу.

Ключові слова: ферит-гранатова плівка, ґратка ЦМД, стільникова доменна структура, фазовий перехід, магнітоеластичний тиск

1. Введение

Проблема устойчивости доменных структур (ДС) при изменении поля смещения H и/или температуры T давно привлекает внимание экспериментаторов и теоретиков. Внешнее магнитное поле нарушает магнитное равно-

весие доменов, под его воздействием уменьшается область доменов с противоположной полю намагниченностью. Под действием поля смещения, совпадающего с направлением намагниченности внутри домена, ЦМД растет и при определенной величине поля смещения преобразуется в шестиугольник, а решетка ЦМД – в сотовую доменную структуру.

Исследование СДС началось с экспериментальной работы [1], а в [2] было получено аналитическое выражение для магнитостатической энергии СДС, что позволило установить зависимость между ее равновесными параметрами и характеристиками магнитной пленки, определить полевой интервал существования СДС, рассчитать поле перехода в монокристаллическое состояние. Позже экспериментально было обнаружено, что при увеличении поля смещения и температуры СДС превращается в ячеистую структуру [3,4]. В работах [5,6] показано, что индуцируемый увеличением поля смещения переход от СДС к ячеистой ДС имеет характерные признаки фазового перехода первого рода.

В данной работе изучены особенности двух видов сотовой доменной структуры (СДС₁ и СДС₂), отличающихся от исследованных в [3,7]. Свойства СДС, как и решетки ЦМД, зависят от способа формирования. В отличие от СДС, полученных действием H на аморфную решетку ЦМД [1,3,5,7], в настоящей работе исследуются «жесткие» СДС.

Импульсным магнитным полем H_{puls} , перпендикулярным плоскости пленки, при $H = 0$ формируется равновесная «жесткая» решетка ЦМД (РЦД₁) с плотностью гексагональной упаковки $y = d/a = 0.74$, где d – диаметр ЦМД, a – период решетки [8]. Другая решетка ЦМД (РЦД₂) формируется H_{puls} в присутствии поля смещения $-15 < H < 30$ Ое [9–11]. На рис. 1 представлены температурные зависимости полей коллапса решеток ЦМД: кривая 3 – $H_c(T)$ РЦД₁ и кривая 5 – $H_c(T)$ РЦД₂. При формировании H_{puls} в доменных границах создаются вертикальные блоховские линии [3,12,13]. При воздействии H на РЦД₁ число вертикальных блоховских линий в доменных границах уменьшается [3]. СДС₁ формируется воздействием H на уже сформированную РЦД₁; СДС₂ – действием импульсного магнитного поля в присутствии H [9]. При этом в доменных границах СДС₂ создается меньшее число вертикальных блоховских линий [3,12], поэтому поле перехода в неупорядоченное состояние (поле «взрыва» H_{b2}) СДС₂ меньше поля H_{b1} перехода СДС₁ (рис. 1).

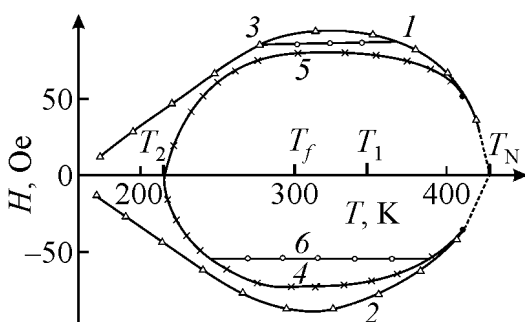


Рис. 1. H - T -диаграмма пленки $(\text{TmBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$: 1, 2 – $H_c(T)$ ЦМД, $H_m(T)$; 3, 5 – $H_c(T)$ соответственно РЦД₁, РЦД₂; 4, 6 – $H_b(T)$ соответственно СДС₁, СДС₂, где H_c – поле коллапса, H_m – поле перехода в монокристаллическое состояние, H_b – поле «взрыва», T_f – температура формирования ДС, $(T_1 - T_2)$ – температурный интервал устойчивости РЦД₁ и РЦД₂ при $H = 0$

ных границах создаются вертикальные блоховские линии [3,12,13]. При воздействии H на РЦД₁ число вертикальных блоховских линий в доменных границах уменьшается [3]. СДС₁ формируется воздействием H на уже сформированную РЦД₁; СДС₂ – действием импульсного магнитного поля в присутствии H [9]. При этом в доменных границах СДС₂ создается меньшее число вертикальных блоховских линий [3,12], поэтому поле перехода в неупорядоченное состояние (поле «взрыва» H_{b2}) СДС₂ меньше поля H_{b1} перехода СДС₁ (рис. 1).

В работе поставлена задача экспериментально исследовать в интервале температур 90 К– T_N влияние поля смещения на фазовые переходы в СДС, а также определить закономерности и особенности механизма фазовых переходов, применяя концепцию магнитостатического давления.

2. Образцы и методика исследований

Исследована пленка состава $(\text{TmBi})_3(\text{FeGa})_3\text{O}_{12}$, выращенная методом жидкофазной эпитаксии на гадолиний-галлиевом гранате с развитой поверхностью $\langle 111 \rangle$. Толщина пленки $h = 8.2 \cdot 10^{-6}$ м, температура Нееля $T_N = 428$ К, температура магнитной компенсации $T_c = 120$ К, при комнатной температуре намагниченность насыщения $4\pi M_s = 16 \cdot 10^{-3}$ Т, фактор качества $Q \geq 5$ и $l = 0.8 \cdot 10^{-6}$ м. На рис. 2 показаны температурные зависимости магнитных характеристик пленки. Исследования проводили на магнитооптической установке, в которой предусмотрено действие двух магнитных полей, перпендикулярных плоскости пленки: импульсного H_{puls} (частота 400 Hz, амплитуда 60 Ое) и поля смещения H . Если направление H совпадает с направлением намагниченности внутри ЦМД, то $H < 0$, если их направления противоположны, $H > 0$. Для создания СДС применяется $H < 0$.

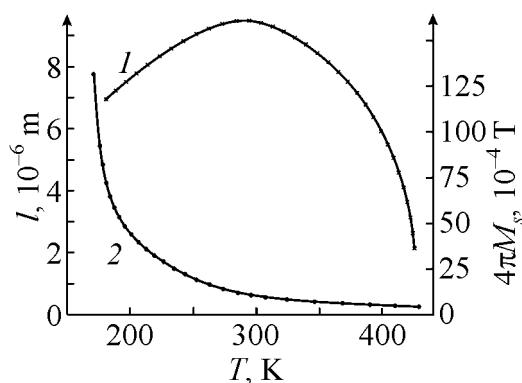


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности насыщения $4\pi M_s$ (1) и характеристической длины l (2)

разом, именно центральные силы взаимодействия между ЦМД создают магнитостатическое давление решетки.

В работе [15] рассчитано давление СДС:

$$P = 8\pi M_s^2 \left[12 \frac{R}{a} - \frac{H}{4\pi M_s} - 7 \right], \quad (1)$$

где a – период СДС, R – радиус окружности, вписанной в основание призматического домена, H – магнитное поле смещения, M_s – намагниченность насыщения.

3. Влияние H на поведение двух СДС при $T = \text{const}$

При действии на РЦД₁ (рис. 3,а) $H < 0$ диаметр ЦМД увеличивается. При $H = -20$ Ое период гексагональной решетки остается постоянным, а размер домена увеличивается, и ЦМД приобретают форму шестиугольника. Образуется СДС₁, плотность которой $y = 0.82$ (рис. 3,б). С увеличением H домены растут, и при $H = H_{b_1}$ ($H_{b_1} = -70$ Ое) происходит «взрыв» СДС₁, т.е. фазовый

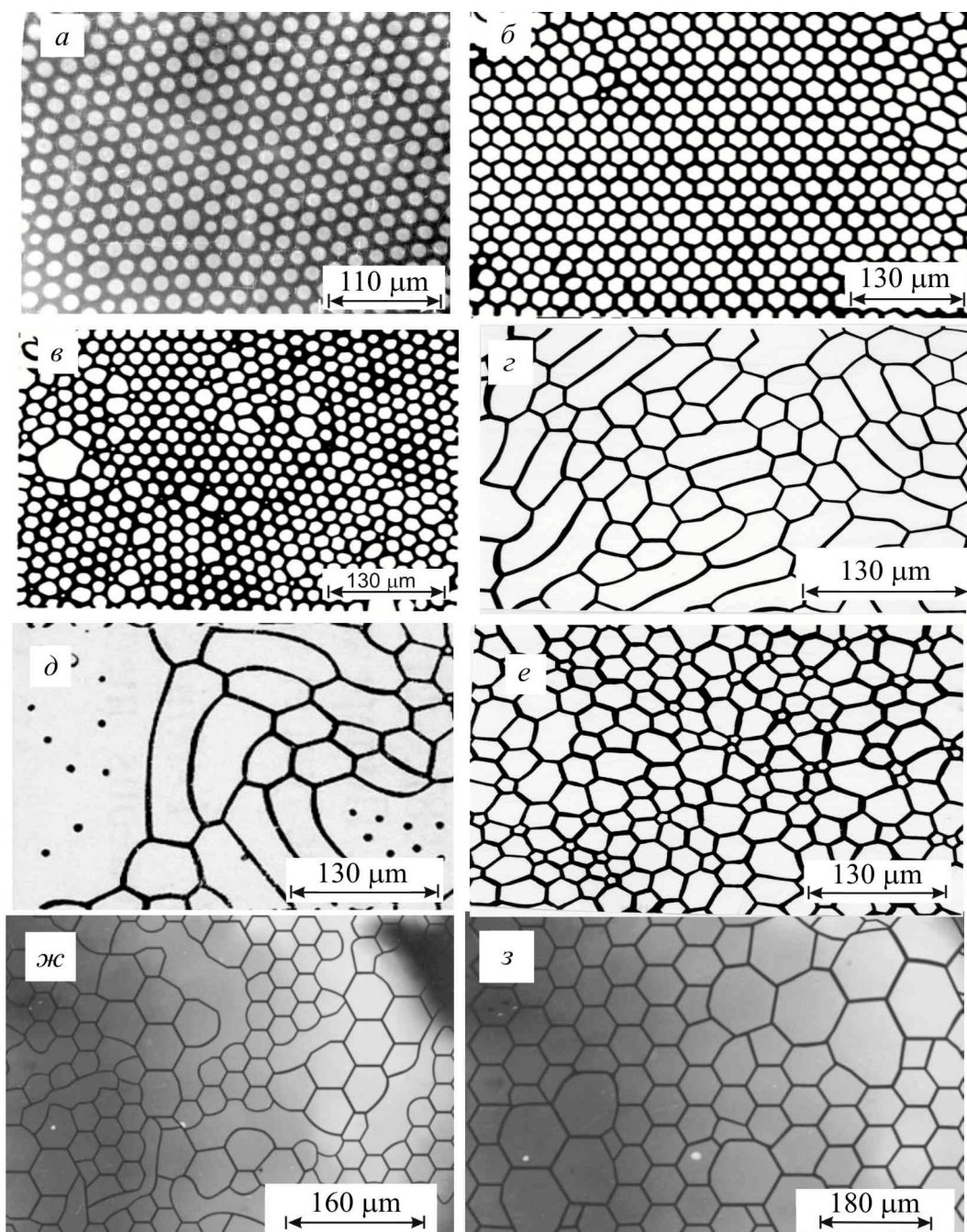


Рис. 3. Виды ДС при $T = \text{const}$: а – РЦД, б – СДС, в – СДС₁ при H_{b_1} , г – «сети», д – ДС при $H = -120$ Ое, е – СДС₂ при H_{b_2} , ж – СДС при T_2 , з – СДС при T_1

переход первого рода СДС в ячеистую ДС [5,6,10] (рис. 3,в). Новая ДС представляет собой нерегулярно расположенные пяти- и семилепестковые «цветы». В каждом «цветке» центральный домен маленький, круглый (при увеличении H именно он удерживает от развала всю структуру), а «лепестки» – крупные домены, имеющие форму неправильного шестиугольника. При наличии дефектов в СДС «взрыв» происходит на неоднородностях при поле, на 2–3 Ое меньше H_{b1} . При воздействии H_{puls} на ДС, образующуюся после «взрыва», возникает новая ДС (крупные домены в виде вытянутых шестиугольников), напоминающая сети (рис. 3,з). При $H = -120$ Ое и действии H_{puls} эта ДС исчезает. При дальнейшем воздействии на пленку импульсным полем и полем смещения $H = -120$ Ое формируется решетка ЦМД с малой плотностью упаковки ($y = 0.3$), причем домены в ней имеют противоположную полярность (рис. 3,д). При $H = -135$ Ое пленка переходит в монодоменное состояние. Если на ДС, наблюдающуюся после «взрыва», не действовать H_{puls} , то с увеличением H домены растут, и пленка переходит в монодоменное состояние.

СДС₂ создается H_{puls} при $H = -45$ Ое. Визуально СДС₂ и СДС₁ неотличимы. «Взрыв» СДС₂ происходит при $H_{b2} = -55$ Ое, т.е. $|H_{b2}| < |H_{b1}|$ (см. рис. 1).

Новая ДС имеет тоже вид пятилепестковых «цветков» с редкими вкраплениями семилепестковых (рис. 3,е).

Таким образом, в СДС при H_{b1} и H_{b2} происходят фазовые переходы первого рода, при которых СДС₁ и СДС₂ переходят из упорядоченной ДС в неупорядоченную ячеистую структуру с уменьшением числа доменов [5,6,10].

4. Влияние T и H на фазовые переходы в СДС

СДС₁, сформированная при определенной температуре T_f , является равновесной и имеет плотность упаковки $y = 0.82$. Она сохраняется, хотя является неравновесной, в некотором температурном интервале ΔT , на границах которого происходят фазовые переходы первого рода [10,11,16]. Величина ΔT зависит от поля смещения H , под действием которого находится СДС (см. рис. 1). Например, СДС₁, сформированная при T_f и $H = -50$ Ое, сохраняется в интервале $T_1 - T_2$ (рис. 4). При приближении к T_c (T_2) СДС₁ скачком распадается на разделенные страйпами блоки новой СДС с большими параметрами d и a , соответствующими равновесной СДС₁ при T_2 , но соотношение этих параметров при T_2 остается $y = 0.82$ (см. рис. 3,ж). Это один вид фазового перехода первого рода с сохранением числа доменов. При удалении от T_c (T_1) СДС скачком переходит в новую СДС с большими параметрами, соответствующими равновесной СДС при T_1 , и плотностью $y = 0.82$ без образования страйпов (рис. 3,з). Это другой вид фазового перехода первого рода с уменьшением числа доменов.

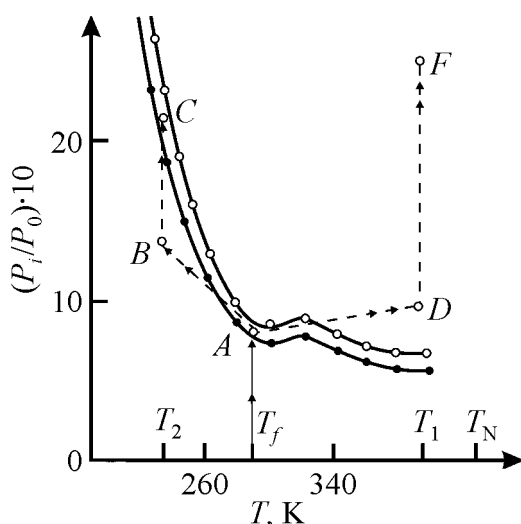


Рис. 4. Температурная зависимость P/P_0 СДС: ●, ○ – равновесная СДС соответственно при -35 и -65 Ое; точка A – равновесная СДС при -50 Ое; AB и AD – неравновесная СДС при -50 Ое

Для объяснения экспериментальных результатов по формуле (1) рассчитано магнитоэлектрическое давление двух СДС, образованных при $H = -35$ Ое и $H = -65$ Ое, формируемых при разных T . Это равновесные СДС. На рис. 4 представлены температурные зависимости отношения P/P_0 , где P_0 – давление равновесной СДС₁, сформированной при T_f и $H = -20$ Ое, P – давление СДС при разных T . Если СДС сформировать при T_f и $H = -50$ Ое, то ее P/P_0 будет отвечать точке A (рис. 4). С понижением T эта СДС сохраняется до T_2 , но уже не является равновесной. Намагниченность насыщения при охлаждении пленки уменьшается (см. рис. 2), поэтому P/P_0 СДС отвечает точке B . При нагревании СДС сохраняется до T_1 , при которой давление отвечает точке D . Анализ рис. 4 показывает, что оба вида фазовых переходов отличаются только тем, что при первом виде давление неравновесной СДС (точка B) меньше, чем давление равновесной (точка C). Поэтому возможно появление зародышей страйпов. При втором виде фазового перехода давление неравновесной СДС (точка D) больше, чем равновесной, т.е. зародыши страйпов не могли образоваться.

Для анализа фазовых переходов в СДС приведена таблица, которая позволяет связать характер фазовых переходов, происходящих в СДС при изменении T , с характеристиками пленки. Из рис. 4 и таблицы видно, что давление равновесной СДС при понижении T увеличивается, а при повышении – уменьшается, т.е. давление равновесной СДС зависит от знака изменения характеристической длины Δl с изменением температуры (см. рис. 2). Характер фазовых переходов в СДС также зависит от знака изменения Δl .

Таблица

Фазовые переходы в СДС

Изменение характеристик пленки с температурой		Фаза, наблюдаемая после ФП
$\downarrow T$	$M_s \downarrow, l \uparrow, P \uparrow \Rightarrow a \uparrow, d \uparrow, n = \text{const}$	Двухфазная система, состоящая из блоков СДС и страйпов
$\uparrow T$	$M_s \downarrow, l \downarrow, P \downarrow \Rightarrow a \uparrow, d \uparrow, n \downarrow$	Сотовая доменная структура

Выводы

В результате проведенного анализа можно сделать такой вывод. Давление равновесной СДС и характер фазовых переходов зависят от знака изменения характеристической длины пленки. При $\Delta l > 0$ (приближение к точке компенсации (рис. 2)) давление равновесной СДС растет, при $\Delta l < 0$ (удаление от T_c) – уменьшается. Характер фазовых переходов в СДС зависит от Δl следующим образом: при $\Delta l > 0$ в СДС происходит фазовый переход в двухфазную структуру с увеличением параметров СДС и сохранением числа доменов; при $\Delta l < 0$ – фазовый переход в новую СДС с большими параметрами и уменьшением числа доменов.

1. I. Kaczer, R. Gemperle, Czech. J. Phys. **11**, 510 (1961).
2. В.С. Герасимчук, Ю.И. Горобец, ФММ **45**, 660 (1978).
3. H. Gemperle, L. Murtinova, J. Kaczer, Acta Phys. Slov. **35**, 216 (1985).
4. В.А. Заблоцкий, Ю.А. Мамалуй, Ю.А. Сирюк, УФЖ **33**, 403 (1988).
5. K.L. Babcock, R.M. Westervelt, Phys. Rev. **A40**, 2022 (1989).
6. K.L. Babcock, R. Seshadri, and R.M. Westervelt, Phys. Rev. **A41**, 1952 (1990).
7. В.А. Заблоцкий, Ю.А. Мамалуй, Е.Н. Сойка, ФТВД **3**, № 4, 16 (1993).
8. А. с. 1461259 СССР. Способ формирования равновесной решетки цилиндрических магнитных доменов, В.А. Заблоцкий, Ю.А. Мамалуй, Ю.А. Сирюк, Г.С. Ярош, Дата под. О. 18.09.1987.
9. А. с. 1341681 СССР. Способ формирования решетки цилиндрических магнитных доменов в магнитоодноосной пленке, Ю.А. Мамалуй, Ю.А. Сирюк, Г.С. Ярош, Дата под. О. 05.05.1986.
10. Ю.А. Мамалуй, Ю.А. Сирюк, Э.А. Завадский, Изв. РАН. Сер. физ. **69**, 1023 (2005).
11. Э.А. Завадский, Ю.А. Мамалуй, Ю.А. Сирюк, Изв. РАН. Сер. физ. **70**, 966 (2006).
12. А. Малоземов, Дж. Слонзуски, Доменные стенки в материалах с цилиндрическими магнитными доменами, Мир, Москва (1982).
13. В.К. Власко-Власов, А.Ф. Хапиков, ФТТ **32**, 2034 (1990).
14. В.Г. Барьяхтар, Ю.И. Горобец, Цилиндрические магнитные домены и их решетки, Наукова думка, Киев (1988).
15. В.А. Заблоцкий, Автореф. дисс. ... д-ра физ.-мат. наук, Донецк (1995).
16. Ю.А. Сирюк, Автореф. дисс. ... д-ра физ.-мат. наук, Донецк (2009).

Yu.A. Siryuk, A.V. Bezus, V.V. Smirnov

THE ROLE OF MAGNETOSTATIC PRESSURE IN THE MECHANISM OF PHASE TRANSITIONS OF HONEYCOMB DOMAIN STRUCTURE OF FERRITE-GARNET FILMS

The features of two types of honeycomb domain structure (HDS) are experimentally studied at the change of the magnetic displacement field (H) and the temperature (T). HDS is created by the effect of $H < 0$ on the formed lattice of cylindrical magnetic do-

mains (LCD). The field $H < 0$ is aligned with magnetization of saturation within CMD. HDS properties are determined by the method of lattice formation. LCD is formed by the pulse magnetic field which is perpendicular to the film plane: LCD₁ at $H = 0$; LCD₂ at $H \neq 0$. Being formed in such a way, HDS₁ and HDS₂ are rigid because pulse field produces vertical Bloch lines in domain boundaries. Field and temperature effect on phase transitions in HDS are studied in the present work. The conception of magnetostatic pressure is applied to estimation of regularities and peculiarities of the mechanism of the phase transitions. Under H effect, at $T = \text{const}$, the first-order phase transitions (PTs) occur in HDS, when HDS₁ and HDS₂ are transformed from the ordered domain structure to disordered cellular structure with lower number of domains. When the temperature changes, HDS stays in the temperature interval ΔT . At the ends of the interval, the first-order phase transitions take place, being different in the character. The pressure of equilibrium HDS and the character of PT are determined by the sign of the change of the characteristic length of the film l . When $\Delta l > 0$ (at the approach to the compensation point (T_c)), the pressure of equilibrium HDS increases; at $\Delta l < 0$ (at the motion away of T_c) the pressure is reduced. The character of phase transitions in HDS depends on Δl as follows: at $\Delta l > 0$, phase transition to diphasic structure with increased number of HDS parameters and conserved domain number occurs; at $\Delta l < 0$, the phase transition forms new HDS with large parameters and lower number of domains.

Keywords: ferrite-garnet film, bubble lattice, honeycomb domain structure, phase transition, magnetostatic pressure

Fig. 1. H - T -diagram of the $(\text{TmBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ film: 1, 2 – $H_c(T)$ CMD, $H_m(T)$; 3, 5 – $H_c(T)$ LCD₁, LCD₂, respectively; 4, 6 – $H_b(T)$ HDS₁, HDS₂, respectively, where H_c is collapse field, H_m is the field of transition to the monodomain state, H_b is «blast» field, T_f is the temperature of DS formation, $(T_1 - T_2)$ is the temperature interval of LCD₁, LCD₂ stability at $H = 0$

Fig. 2. The temperature dependences of the saturation magnetization $4\pi M_s$ (1) and the characteristic length l (2)

Fig. 3. The type of DS at the $T = \text{const}$: a – LCD, b – HDS, c – HDS₁ at H_{b1} , d – «nets», e – DS at $H = -120$ Oe, e – HDS₂ at H_{b2} , $ж$ – HDS at T_2 , $з$ – HDS at T_1

Fig. 4. The temperature dependences of P/P_0 of the HDS: \bullet , \circ – an equilibrium HDS at -35 and -65 Oe; point A – the equilibrium HDS at -50 Oe; AB and AD – the nonequilibrium HDS at -50 Oe

PACS: 74.40.+n, 74.45.+c, 72.10.-d

В.В. Кононенко, В.Ю. Таренков, А.И. Дьяченко, В.Н. Варюхин

ЭФФЕКТЫ ПЕРКОЛЯЦИИ В КОМПОЗИТАХ СВЕРХПРОВОДНИК–ПОЛОВИННЫЙ МЕТАЛЛ

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

Статья поступила в редакцию 1 октября 2012 года

В широком температурном интервале исследованы транспортные характеристики композита сверхпроводника MgB_2 и нанопорошка манганита $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSMO) с различным объемным содержанием магнитной примеси. Обнаружено, что уже 20% примеси манганита нарушают перколяционные пути диборида магния. Это приводит к значительному уширению сверхпроводящего перехода MgB_2 и образованию сетки слабосвязанных контактов через ферромагнитные включения. Полученный результат показывает возможность реализации на границе сверхпроводник–манганит спин-активированной поверхности, допускающей свободное прохождение куперовских пар с s-волновой симметрией параметра порядка через ферромагнетик со 100%-ной спиновой поляризацией носителей.

Ключевые слова: композит, сверхпроводник, манганит, перколяционный кластер, спин-активированная область

У широкому температурному інтервалі досліджено транспортні характеристики композиту надпровідника MgB_2 і нанопорошка манганіту $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSMO) з різним об'ємним вмістом магнітної домішки. Знайдено, що вже 20% домішки манганітів порушують перколяційні шляхи дебориду магнію, що призводить до значного уширення надпровідного переходу MgB_2 й утворення сітки слабопов'язаних контактів через ферромагнітні включення. Отриманий результат показує можливість реалізації на кордоні надпровідник–манганіт спин-активованої поверхні, яка допускає вільне проходження куперовських пар з s-хвильовою симетрією параметра порядку через ферромагнетик зі 100%-ною спіноюю поляризацією носіїв.

Ключові слова: композит, надпровідник, манганіт, перколяційний кластер, спин-активована область

Исследование эффекта близости в гибридных структурах ферромагнетиков со сверхпроводниками (ФС) вызывает в настоящее время значительный интерес в связи с возможностью реализации необычной «нечетной» (odd) сверхпроводимости, в которой куперовские пары никогда не встречаются вместе. Принципиальная возможность такой необычной сверхпроводимости была показана Березинским [1] и другими авторами [2] еще в прошлом сто-

летию. Однако до настоящего времени убедительное экспериментальное доказательство реализации сверхпроводимости с такими необычными свойствами отсутствует [3–5]. В принципе «нечетная» сверхпроводимость может реализоваться в ферромагнитных материалах или в гибридных ФС-структурах, интенсивное исследование которых обусловлено проблемами нанoeлектроники.

В настоящей работе анализируется возможность протекания сверхтока в композитах сверхпроводник–манганит LSMO, в котором на уровне Ферми присутствуют электроны только с одним направлением спина (так называемый «половинный металл»). Известно, что электрические свойства композитов зависят не только от физических параметров его элементов, но и от структуры перколяционного кластера. Так, при получении металлокерамики для нагревательных элементов матрицей служит диэлектрическая керамика, а электрический ток протекает по металлическим включениям, плотность которых определяет сопротивление композита. Для значительного увеличения токонесущей способности сверхпроводниковых изделий используют эффект объемного пиннинга, который создается включением частиц нормального металла в сверхпроводящую матрицу. Исследование механизма протекания тока в сложных системах представляет интерес и с точки зрения изучения эффектов, возникающих в области контактов, в частности для системы сверхпроводник–ферромагнетик, где может наблюдаться сверхпроводящий эффект близости [6].

Нами исследованы транспортные характеристики композитов сверхпроводник– MgB_2 и манганит– $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ с различным объемным содержанием магнетика. Особенность этих композитов заключается в том, что дигидрид магния представляет собой порошок с размерами гранул $d = 5\text{--}10\ \mu\text{m}$, а $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ – нанопорошок, средний размер частиц которого $d = 8\text{--}10\ \text{nm}$.

Однородный состав композита получаем смешиванием компонент в спирте с последующей сушкой и дополнительным механическим перемешиванием. Из полученной смеси под давлением $P = 40\text{--}60\ \text{kbar}$ прессовали пластинки с размерами $0.2 \times 1 \times 10\ \text{mm}$. Токовые и потенциальные измерительные контакты приготавливали при прессовании пластинок с добавлением мелкодисперсного серебра в область предполагаемого контакта. Переходное сопротивление контактных площадок R составляло $10^{-3}\ \Omega$ и практически не зависело от состава композита. В качестве критериев однородного распределения компонент по объему образца приняты равенство сопротивлений различных пластинок одного состава и линейная зависимость сопротивления от длины участка пластинки, полученная с помощью шести потенциальных контактов. Образцы не подвергали спеканию во избежание взаимодиффузии и химических реакций компонент.

Таким образом, композит представляет собой механическую смесь компонент. Электрическая проводимость образца определяется характером перколяционного кластера. Выбор MgB_2 в качестве матрицы обусловлен тем,

что проводимость спрессованного порошка MgB_2 высока и имеет металлический характер. Кроме того, критическая температура сверхпроводящего перехода MgB_2 составляет $T_c = 39$ К, что позволяет исследовать характеристики композита в широком температурном интервале [7].

На рис. 1 приведена зависимость удельного сопротивления композита MgB_2 –LSMO от объемного содержания LSMO при температуре $T = 300$ К. Быстрое изменение удельного сопротивления образца происходит в районе 20%-ной объемной концентрации LSMO. Температурный ход сопротивления для чистого MgB_2 и композита MgB_2 –LSMO (10 и 26% объемного содержания LSMO) представлен на вставке рис. 1. На рисунке видно, что 10%-ная добавка LSMO существенно уширяет резистивный сверхпроводящий $R(T)$ -переход композита по сравнению с образцом чистого MgB_2 . Сопротивление образца с 26% нанопорошка LSMO в MgB_2 остается конечным во всем исследуемом интервале температур, хотя начало $R(T)$ -перехода совпадает с началом перехода чистого MgB_2 . Отметим, что температурные зависимости сопротивления снимали при величинах транспортных токов, не влияющих на форму $R(T)$ -перехода.

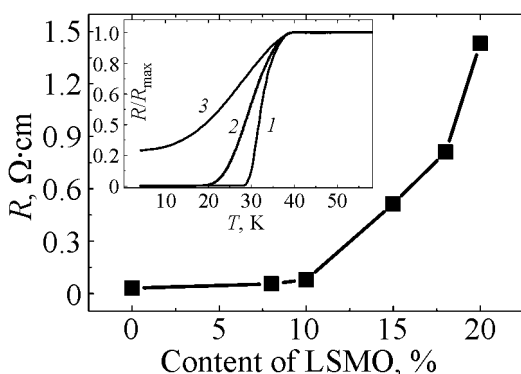


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления композита от объемного содержания LSMO. На вставке показаны температурные зависимости сопротивлений: 1 – MgB_2 ; 2 – MgB_2 –LSMO (10% LSMO); 3 – MgB_2 –LSMO (26% LSMO)

Исходя из обычной перколяционной модели [9,10] малые добавки нормальной фазы LSMO не могут повлиять на образование бесконечного кластера по MgB_2 , поскольку его образование согласно теории перколяции достигается уже при 20% диборида магния. Образование перколяционного пути по MgB_2 нарушается из-за существенного различия размеров частиц MgB_2 и LSMO (5–10 μm и 8–10 nm соответственно). В этом случае в результате перемешивания и под действием высоких давлений реализуется обволакивание наночастицами манганита микрокристаллов диборида магния. Оценка толщины прослоек манганита в зависимости от его объемного содержания в композите при характерных размерах кристаллов диборида магния $5 \times 2 \times 1 \mu\text{m}$ показывает, что при однородном распределении достаточно 18 vol.% LSMO для получения толщины прослойки $d = 100$ nm. Это приводит к тому, что уже при малых концентрациях все гранулы MgB_2 могут оказаться покрытыми наночастицами LSMO. В результате прямой контакт гранул MgB_2 исключается, а сопротивление композита определяется протеканием тока по цепочкам LSMO– MgB_2 –LSMO– MgB_2 и т.д., что и приводит к значительно-

му уширению кривой $R(T)$ сверхпроводящего перехода. На снимках, полученных с помощью электронного сканирующего микроскопа, наблюдается крупнозернистая структура MgB_2 с прослойками LSMO. Для диборида магния аналогичная электронная фотография демонстрирует однородный фон (рис. 2).

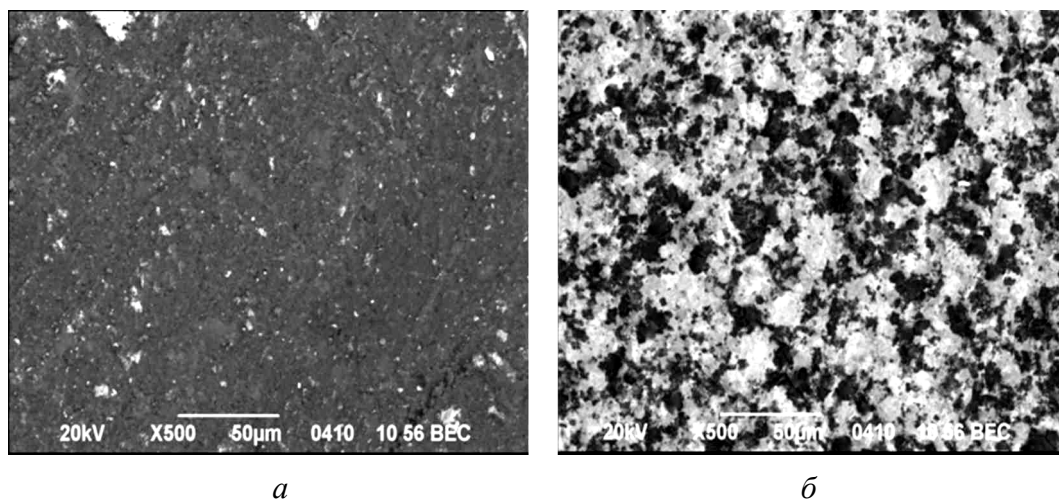


Рис. 2. Фотографии пластинок MgB_2 (а) и MgB_2 –LSMO (26% LSMO) (б), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа

В принципе, размытие сверхпроводящего перехода MgB_2 , т.е. уширение кривой $R(T)$, может быть обусловлено и влиянием магнитного поля манганита. Для проверки такой возможности были выполнены дополнительные эксперименты, где в качестве магнитной добавки использовали порошок ферромагнитного диэлектрика Fe_3O_4 с размерами частиц $d = 1\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$. Композиты $\text{MgB}_2\text{--Fe}_3\text{O}_4$ были приготовлены таким же образом, как и $\text{MgB}_2\text{--LSMO}$. Рис. 3 демонстрирует изменение удельного сопротивления композита $\text{MgB}_2\text{--Fe}_3\text{O}_4$ с ростом концентрации Fe_3O_4 . На рисунке видно, что резкий скачок удельного сопротивления композита наступает при концентрации 30 vol.% Fe_3O_4 . С учетом пористости композита, достигающей в данном случае 10%, и квазидвумерного характера протекания тока в тонких пластинках происходит эффективный разрыв перколяционного кластера по высокопроводящим гранулам MgB_2 .

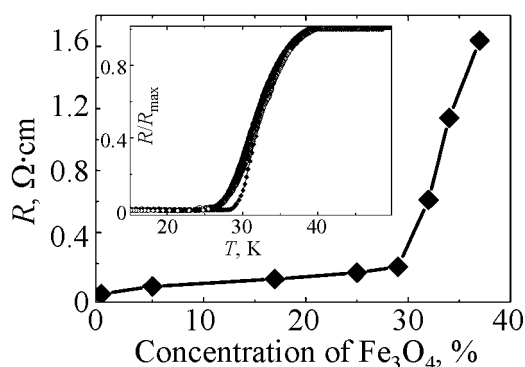


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления композита $\text{MgB}_2\text{--Fe}_3\text{O}_4$ от концентрации Fe_3O_4 . На вставке $R(T)$ сверхпроводящий переход для MgB_2 (♦) и $\text{MgB}_2\text{--Fe}_3\text{O}_4$ с содержанием Fe_3O_4 17% (□), 29% (○) и 32% (◇)

Как видим, перколяционный порог MgB_2 для композита $\text{MgB}_2\text{--Fe}_3\text{O}_4$ значительно выше, чем для композита $\text{MgB}_2\text{--LSMO}$, и приближается к расчетным значениям теории перколяций [10]. Для композита $\text{MgB}_2\text{--LSMO}$ такой эффект не возникал, поскольку при высоких давлениях более пластичная составляющая $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ растекалась, заполняя поры в композите.

Измерения $R(T)$ -переходов $\text{MgB}_2\text{--Fe}_3\text{O}_4$ показали (вставка на рис. 3), что даже при большом объемном содержании ферромагнитных частиц Fe_3O_4 в MgB_2 не происходит значительного изменения кривой $R(T)$ сверхпроводящего перехода композита: начало перехода всегда соответствует критической температуре MgB_2 . Исключением является незначительное размытие конца $R(T)$ -перехода, которое обусловлено магнитным полем, создаваемым включениями Fe_3O_4 . Это подтверждается наблюдением аналогичного уширения кривой перехода при включении внешнего магнитного поля $H = 0.1$ Т.

Таким образом, нельзя ожидать значительного размытия сверхпроводящего перехода в композитах $\text{MgB}_2\text{--LSMO}$ за счет влияния магнитного поля ферромагнитных частиц, которое для LSMO составляет единицы килоэрстед.

Существенно различными оказались и формы вольт-амперные характеристик (ВАХ) композитов $\text{MgB}_2\text{--LSMO}$ и $\text{MgB}_2\text{--Fe}_3\text{O}_4$. ВАХ композита $\text{MgB}_2\text{--Fe}_3\text{O}_4$, как и MgB_2 (рис. 4), демонстрирует поведение, характерное для сверхпроводника второго рода с критическим током и выходом ВАХ в область динамического течения вихрей Абрикосова. Величина критического тока композита оказалась обратно пропорциональна его нормальному сопротивлению, что и следует ожидать при протекании тока по цепочкам MgB_2 . Иная ситуация наблюдается для 26% LSMO. На рис. 5 показаны ВАХ образцов $\text{MgB}_2\text{--LSMO}$ (10 и 26% LSMO). Если при 10% LSMO наблюдается критический ток, то для 26% LSMO ВАХ его не демонстрирует и имеет форму, характерную для среды из слабосвязанных контактов с избыточным током, т.е. наблюдается превышение тока в сверхпроводящем состоянии над

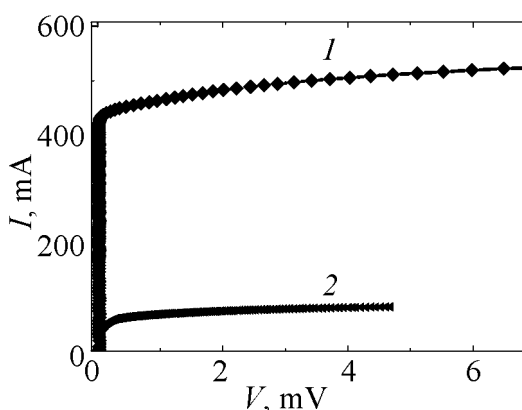


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики MgB_2 (1) и $\text{MgB}_2\text{--Fe}_3\text{O}_4$ (25%) (2)

током в нормальном состоянии. Такую ситуацию можно промоделировать на структуре большого числа джозефсоновских $S\text{--}N\text{--}S$ -контактов.

Парадоксальным является то обстоятельство, что в данном случае нормальным металлом является ферромагнетик, у которого на поверхности Ферми присутствуют электроны с одним направлением спина, т.е. половинный металл. В таком случае куперовская пара с s -волновой симметрией параметра порядка (спины в куперовской паре

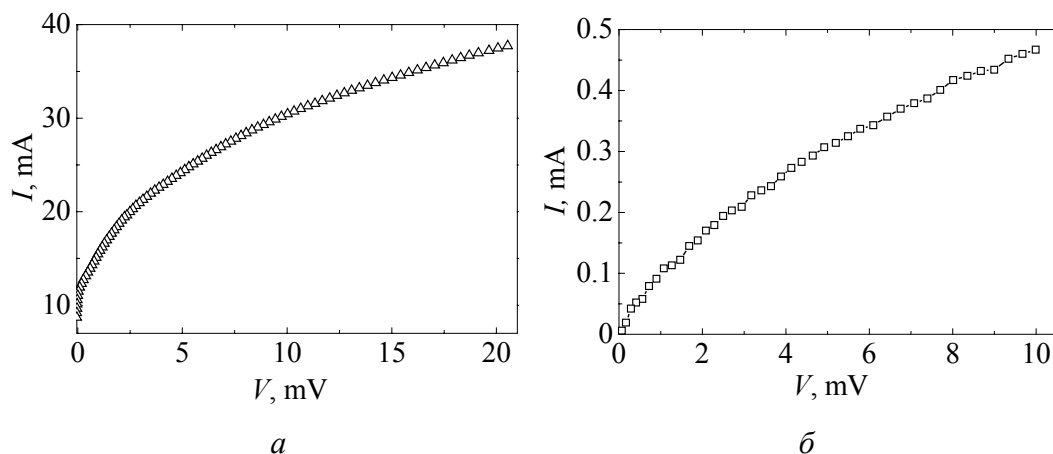


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики композитов MgB_2 –LSMO с содержанием LSMO 10% (а) и 26% (б)

противоположны) не может беспрепятственно проникнуть через ферромагнетик $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ без разрушения пары. Однако ситуация складывается иначе, если интерфейс между MgB_2 –LSMO представляет собой спин-активную границу. В таком случае, как обсуждалось в работах [3–5], имеется возможность трансформации куперовских пар с s -волновой симметрией параметра порядка в пары с p -волновой симметрией, для которых спины обоих электронов направлены по оси квантования (по магнитному моменту). Тогда такие пары будут свободно проходить через половинный металл, как если бы это был обычный парамагнитный металл. Известный эффект Ларкина–Овчинникова [2] не вполне подходит для анализа наблюдаемого явления, поскольку эта теория построена для ферромагнетиков, у которых на поверхности Ферми имеются электроны как со спином вверх, так и со спином вниз.

Таким образом, приведенные эксперименты показывают, что в композитах MgB_2 –LSMO реализуется режим протекания сверхтекучей компоненты тока через половинный металл $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, у которого на поверхности Ферми имеются электроны с одним направлением спина. Это доказывает, что интерфейс между MgB_2 –LSMO представляет собой спин-активную область [3–5], при прохождении через которую куперовские пары с s -волновой симметрией параметра порядка приобретают триплетные корреляции, обеспечивающие протекание сверхтока через ферромагнитный половинный металл.

1. *V.L. Berezinskii*, JETP Lett. **20**, 287 (1974).
2. *F.S. Bergeret, A.F. Volkov, K.B. Efetov*, Rev. Mod. Phys. **77**, 1321 (2005).
3. *J. Linder, A. Sudbø, T. Yokoyama, R. Grein, M. Eschrig*, Phys. Rev. **B81**, 214504 (2010).
4. *Y. Tanaka, M. Sato, N. Nagaosa*, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 011013 (2012).

5. F. Hübler, M.J. Wolf, T. Scherer, D. Wang, D. Beckmann, H.V. Löhneysen, Phys. Rev. Lett. **109**, 087004 (2012).
6. M. Kasai, Y. Kanke, T. Ohno, Y. Kozono, J. Appl. Phys. **72**, 11 (1992).
7. C. Buzea, T. Yamashita, Science & Technology **14**, № 11, R115 (2001).
8. J.M.D. Coey, A.E. Berkowitz, L. Balcells, F.F. Putris, and A. Barry, Phys. Rev. Lett. **80**, 3815 (1998).
9. A. Bunde, W. Dieterich, J. Electroceram. **5**, 81 (2000).
10. Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, Электронные свойства легированных полупроводников, Наука, Москва (1979).

V.V. Kononenko, V.Yu. Tarenkov, A.I. Dyachenko, V.N. Varyukhin

PERCOLATION EFFECTS IN THE COMPOSITE OF SUPERCONDUCTOR AND HALF-METAL

Transport characteristics of the composite of the MgB_2 superconductor and nanopowder of manganite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) with varied content of magnetic impurity are investigated. A differential peculiarity of the composite is substantially varied granule size of MgB_2 ($d = 5\text{--}8\ \mu\text{m}$) and LSMO ($d = 8\text{--}10\ \mu\text{m}$). It is demonstrated that mixing and high pressure at the sample formation result in effect of coating of larger grains of magnesium diboride by manganite nanoparticles. This fact is accompanied by breakdown of percolation routes of magnesium diboride even at the concentrations below 20% of magnetic doping. As a result, superconducting transition of MgB_2 becomes substantially wider and a grid of weakly-bound contacts through ferromagnetic inclusions is formed. The form of current-voltage characteristics indicates weakly bound character of the tested structure, too. The obtained result makes possible realization of spin-active surface at the interface of superconductor and manganite. In this case, Cooper's pairs with s-wave symmetry of the order parameter can be transformed into pairs with p-symmetry where the spins of both electrons are directed along the quantization axis. These pairs will have a clear passage through the half-metal.

Keywords: composite, superconductor, manganite composite, percolation cluster, the spin-activated area

Fig. 1. Dependence of the resistivity of the composite with varied volume content of LSMO. The inset shows the temperature dependence of the resistivity: 1 – MgB_2 ; 2 – $\text{MgB}_2\text{--LSMO}$ (10% LSMO); 3 – $\text{MgB}_2\text{--LSMO}$ (26% LSMO)

Fig. 2. Photos of the MgB_2 (a) and $\text{MgB}_2\text{--LSMO}$ (26% LSMO) (b) plates obtained with a scanning electron microscope

Fig. 3. The resistivity of the $\text{MgB}_2\text{--Fe}_3\text{O}_4$ composite vs concentration of Fe_3O_4 . The inset $R(T)$ illustrates the superconducting transition for MgB_2 (♦) and $\text{MgB}_2\text{--Fe}_3\text{O}_4$ with 17% (□), 29% (○) and 32% (◇) of the content of Fe_3O_4

Fig. 4. Current-voltage characteristics of MgB_2 (1) and $\text{MgB}_2\text{--Fe}_3\text{O}_4$ (25% Fe_3O_4) (2)

Fig. 5. Current-voltage characteristics of the $\text{MgB}_2\text{--LSMO}$ composites with 10% (a) and 26% (b)

PACS: 88.30.rd, 66.30.J-, 66.30.-h, 05.70.Ln

К.В. Гуменник¹, В.В. Румянцев¹, В.М. Юрченко¹, М.К. Галинский²

КИНЕТИКА АБСОРБЦИИ ВОДОРОДА МЕТАЛЛАМИ ВБЛИЗИ ГРАНИЦЫ НАСЫЩЕНИЯ

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

²Донецкий национальный университет
ул. Университетская, 24, г. Донецк, 83001, Украина

Статья поступила в редакцию 25 сентября 2012 года

С феноменологических позиций исследован вопрос влияния притягивающего водород-водородного взаимодействия на кинетику поглощения водорода металлами при сохраняющейся однородности формирующегося раствора внедрения. Предсказан ряд возможных эффектов вследствие этого взаимодействия вблизи линии насыщения со стороны однофазной области. Численное решение полученного диффузионного уравнения указывает на возможность поэтапной абсорбции водорода. Приведены экспериментальные данные, косвенно подтверждающие теоретические выводы.

Ключевые слова: абсорбция водорода металлом, неидеальный раствор, граница насыщения, замедление абсорбции

З феноменологічних позицій досліджено питання впливу притягальної водень-водневої взаємодії на кінетику поглинання водню металами за збереження однорідності утворюваного розчину проникнення. Передбачено низку можливих ефектів внаслідок зазначеної взаємодії поблизу лінії насичення з боку однофазної області. Чисельне рішення отриманого дифузійного рівняння вказує на можливість поетапної абсорбції водню. Наведено експериментальні дані, що побічно підтверджують отримані теоретичні висновки.

Ключові слова: абсорбція водню металом, неідеальний розчин, границя насичення, уповільнення абсорбції

Введение

Водород в качестве источника энергии обладает рядом ценных качеств, таких как экологическая чистота, возобновляемость, низкая масса, высокое энергосодержание и пр. Одним из ключевых вопросов водородной энергетики является усовершенствование способов хранения водорода. Как известно, жидкофазный способ весьма проблематичен главным образом с точки

зрения безопасности. Основной технической альтернативой ожигению водорода является его хранение и транспортировка в виде твердых гидридов [1].

Многие металлы и металлические сплавы, будучи помещенными в H_2 -атмосферу, абсорбируют значительное количество водорода [2]. Имеется множество экспериментальных работ, посвященных способам улучшения кинетики поглощения водорода. Наряду с абсорбционными свойствами монокристаллических [3] и пленочных образцов [4,5] активно исследуются возможности увеличения поглощающей поверхности путем размола [6] и монодисперсии [7], изучаются адсорбционные свойства отдельных кристаллографических плоскостей [8]. Многие материалы, способные вмещать значительный относительный объем водорода, являются плохими абсорбентами из-за высокого энергетического барьера поверхностной диссоциации и/или формирования поверхностного гидрида [9]. В этой связи весьма перспективна технология покрытия основного абсорбента тонкой пленкой катализатора диссоциации водорода [10,11]. Наиболее пригоден для этой цели палладий [12].

В монокристаллических образцах при низких (порядка 1% при нормальных условиях) концентрациях атомы водорода входят в металлическую матрицу в виде невзаимодействующих примесей внедрения (α -фаза). При повышении концентрации растворенные атомы начинают взаимодействовать (притягиваться), сохраняя при этом гомогенное распределение в объеме сплава. Во многих случаях существует некоторая критическая концентрация, выше которой водородный раствор становится пересыщенным, и происходит выпадение β -фазы, обогащенной водородом (гидридной). Фазы α и β сосуществуют в широких концентрационных пределах; при концентрациях, близких к единице, весь раствор переходит в гидридную фазу [2].

Одним из наблюдаемых критических явлений вблизи фазового перехода $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ является возникновение сильной зависимости диффузионного коэффициента от концентрации, связанное с отклонением от поведения идеального раствора [2]. В абсорбционных экспериментах это обстоятельство проявляется в виде замедления поглощения водорода при приближении границы растворимости и резкого ускорения абсорбции при переходе в двухфазную область [13,14].

В настоящей работе неидеальность твердого раствора водорода в металле учитывается путем введения феноменологической константы взаимодействия растворенных атомов. На этой основе рассматривается кинетическая задача насыщения водородом изначально чистого монокристаллического образца до концентрации, близкой к единице. Температура образца предполагается достаточно высокой, так что формирующийся раствор внедрения все время остается в однофазном состоянии. При этом предположении переход к равновесию сопровождается непрерывным понижением термодинамического потенциала системы (не связан с преодолением энергетических барьеров) и потому может быть описан диффузионным уравнением. Отметим, что

применительно к рассматриваемым явлениям первый закон Фика в его стандартной форме становится некорректным и должен быть заменен выражением диффузионного потока примесей внедрения через градиент их химического потенциала. Главный интерес в полученных результатах представляет аномальная кинетика абсорбции вблизи границы растворимости.

Модель и основные уравнения

Рассмотрим массивный монокристаллический образец, который в некоторый момент времени приводится в контакт с водородной атмосферой. Будем предполагать склонность материала образца к абсорбции водорода (что справедливо, например, в отношении многих палладиевых сплавов). В феноменологической модели это обстоятельство должно отражаться в наличии энергетической константы $u < 0$, абсолютная величина которой есть энергетическое преимущество пребывания атома водорода в виде примеси внедрения в кристалле по сравнению со свободным атомарным состоянием.

Неидеальность раствора водорода в металле, а именно наличие притягивающего Н–Н-взаимодействия, учтем в приближении среднего поля и ближайших соседей, введя соответствующую энергетическую константу $w < 0$. Наконец, для вычисления конфигурационной энтропии водородной подсистемы примем модель регулярного раствора. В пренебрежении дилатацией абсорбирующей решетки термодинамический потенциал рассматриваемой системы совпадает (с точностью до константы) с ее свободной энергией. $F = E - TS$. При указанных предположениях объемная плотность свободной энергии F/V как функция концентрации $c = N_H/N$ имеет вид

$$f(c) = -n|u|c - \frac{z}{2}n|w|c^2 + nT[c \ln c + (1-c) \ln (1-c)], \quad (1)$$

где $n = N/V$ – объемная плотность междоузлий внедрения, N_H – число атомов водорода в рассматриваемом объеме, z – координационное число, T – температура, выраженная в энергетических единицах. Мы оставили за рамками рассмотрения такие факторы, как собственный объем атомов водорода (см., напр., [15]), возникновение индуцированных вакансий на узлах металла-растворителя при высоких концентрациях абсорбата [16] и пр. Помимо стремления к разумной простоте модели сделанные упрощения оправдываются тем, что вблизи критической точки соответствующие вклады в свободную энергию (1) в действительности относительно малы и ими можно пренебречь.

Из выражения для свободной энергии (1) диффузионное уравнение, описывающее пространственно-временную эволюцию концентрации водорода внутри образца, получается согласно следующим известным [2,15–20] рассуждениям. Поскольку достижение термодинамического равновесия в системе происходит путем массопереноса, можно утверждать, что в каждый момент времени система неравновесна в меру пространственной неоднород-

ности химического потенциала, который получается из (1) дифференцированием по концентрации. Иными словами, диффузионный поток в каждой точке пропорционален градиенту химического потенциала, а в коэффициенте пропорциональности необходимо учесть связь подвижности атомов водорода с коэффициентом диффузии – соотношение Эйнштейна. С другой стороны, для концентрации как для сохраняющегося параметра порядка справедливо дифференциальное уравнение непрерывности. Учет обоих этих обстоятельств приводит к нелинейному диффузионному уравнению

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla \left\{ \left[1 - \frac{z|w|c(1-c)}{T} \right] \nabla c \right\}, \quad (2)$$

где D – коэффициент диффузии. Обезразмерим уравнение (2), введя нормированные координаты $\mathbf{p} = \mathbf{r}/L_0$, нормированную температуру $\theta = T/T_c$ и безразмерное время $\tau = (D/L_0^2)t$. Здесь L_0 – характерный размер образца, а $T_c = z|w|/4$ – критическая температура, ниже которой уравнение (2) становится некорректным (выражение в квадратных скобках принимает отрицательные значения для значений концентрации в окрестности 1/2-й). Термодинамический смысл критической температуры – граница устойчивости 50%-го раствора, ниже которой химический потенциал становится немонотонной функцией концентрации и возможно концентрационное расслоение раствора. В итоге имеем:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \nabla \left\{ \left[1 - \frac{4c(1-c)}{\theta} \right] \nabla c \right\}, \quad (3)$$

где операторы Гамильтона безразмерные.

Полученное уравнение параболического типа (3) необходимо снабдить начальным и граничным условиями, а также задать геометрию области V , внутри которой ищется решение. Соответствующая информация должна, разумеется, содержаться в физической постановке задачи. Изначально чистый образец соответствует нулевому значению концентрации внутри области V в начальный момент времени:

$$c|_{\mathbf{p} \in V, \tau=0} = 0. \quad (4)$$

На границе области ∂V концентрация в течение всего процесса остается равной некоторой константе c_b , определяемой химическим потенциалом водородной атмосферы, который, в свою очередь, есть функция давления и температуры. (Обычно речь идет о высоких давлениях, при которых газ неидеален.) Итак,

$$c|_{\mathbf{p} \in \partial V} = c_b. \quad (5)$$

Наконец, будем считать, что имеем дело со сферическим образцом, радиус которого, в соответствии с принятой нормировкой координат, равен единице.

Численное решение диффузионной задачи и основные результаты

Диффузионное уравнение (3) с начальным и граничным условиями (4) и (5) решалось численно в условиях сферической симметрии для значений температур, приближающихся *сверху* к критической точке $\theta = 1$. На рис. 1 показана временная эволюция радиального распределения концентрации в сферическом образце для $\theta = 1.1$ и $\theta = 1.0001$. На рис. 2 представлены кривые суммарной абсорбции водорода при различных температурах.

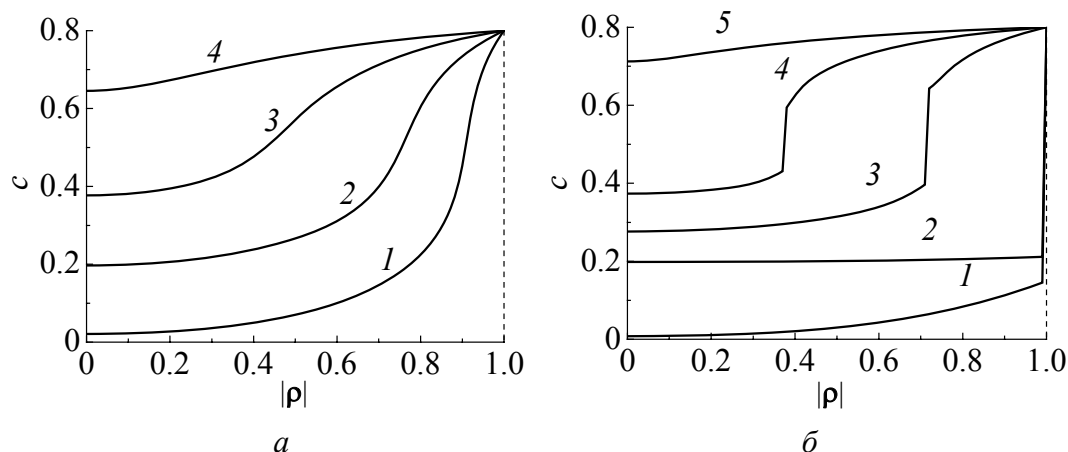


Рис. 1. Эволюция радиального распределения концентрации абсорбированного водорода в цилиндрическом образце при значениях безразмерной температуры $\theta = 1.1$ (а) и $\theta = 1.0001$ (б): а: 1 – $\tau = 0.06$, 2 – 0.26, 3 – 0.66, 4 – 1.06; б: 1 – $\tau = 0.06$, 2 – 1.73, 3 – 2.4, 4 – 3.33, 5 – 4

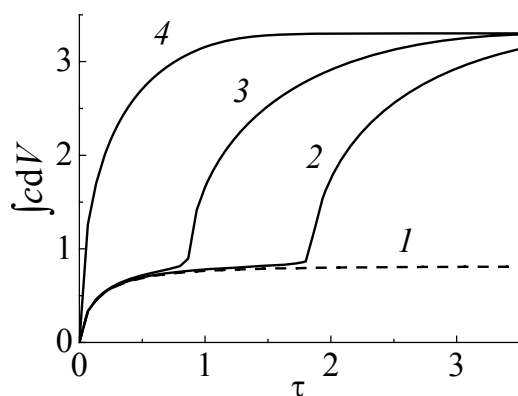


Рис. 2. Кривые суммарной абсорбции водорода для значений безразмерной температуры θ : 1 – 1, 2 – 1.0001, 3 – 1.0004, 4 – 1.1

Результаты численного решения позволяют сделать следующие выводы. Вдали от критической температуры абсорбция происходит за безразмерные времена порядка единицы и по всем признакам качественно не отличается от стандартной фиковской диффузии (концентрационные профили на рис. 1, а, кривая абсорбции для $\theta = 1.1$ на рис. 2). Эффекты неидеальности раствора проявляются в непосредственной близости от критической температуры, при значениях θ , отличных от единицы на величины порядка десятых тысяч. Кинетика абсорбции приобретает при этом специфический

двухэтапный характер. На первом этапе происходит почти равномерное насыщение образца до концентрации, примерно равной $1 - c_b$ (профили для $\tau = 0.06$ и $\tau = 1.73$ на рис. 1,б). Скорость суммарной абсорбции при этом вначале максимальна и постепенно снижается почти до нуля (участки кривых для $\theta = 1.0001$ и $\theta = 1.0004$ до точки излома, рис. 2). Второй этап начинается «отрывом» резко выраженного диффузионного фронта от границы образца (профиль для $\tau = 2.4$ на рис. 1,б). Абсорбционная кривая проходит при этом точку излома, и скорость абсорбции резко возрастает (рис. 2). Затем следует равномерное насыщение образца до равновесной концентрации c_b при постепенном снижении скорости абсорбции (профили для $\tau = 3.33$ и $\tau = 4$ на рис. 1,б, участки кривых для $\theta = 1.0001$ и $\theta = 1.0004$ после точки излома, рис. 2). Формально при $\theta \rightarrow 1$ время полной абсорбции возрастает до бесконечности, а при $\theta = 1$ второй этап вообще не наступает (кривая 1 на рис. 2). Время десорбции в соответствии с предсказаниями построенной модели остается конечным при любых температурах. В некоторых случаях это не соответствует действительности [21]. Устранение данного противоречия требует, по-видимому, учета дополнительных механизмов критического замедления диффузии [22,23].

Насколько нам известно, прямых наблюдений двухэтапной абсорбции при сохраняющейся однофазности раствора в литературе не описано. Связано это, по-видимому, с трудностью достижения необходимых температурно-давленческих областей. В то же время хорошо известен поэтапный характер поглощения водорода, ассоциированный с переходом в двухфазную область [13,14]. Можно надеяться поэтому, что по мере усовершенствования экспериментальной техники выводы настоящей статьи найдут более непосредственное подтверждение.

Выводы

В статье построена феноменологическая теория кинетики абсорбции водорода монокристаллическим металлическим образцом. Учет притягивающего взаимодействия между водородными примесями внедрения приводит к диффузионному уравнению с зависящим от концентрации коэффициентом диффузии. Предполагается, что фазовая траектория формирующегося раствора внедрения проходит выше, но в непосредственной близости от купола двухфазной области в координатах T – c (купола бинодали). Расчет показывает отклонение от поведения идеального раствора при приближении к границе двухфазной области (границе насыщения). В частности, абсорбция приобретает выраженный двухэтапный характер, скорость абсорбции меняется немонотонно, а время полной абсорбции неограниченно возрастает. Наблюдается явление отрыва резко выраженного диффузионного фронта от границы образца. Имеются экспериментальные данные, косвенно подтверждающие полученные выводы.

1. Michael Hirscher (ed.), Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage, Wiley-VCH, Weinheim (2010).
2. Г. Алефельд, И. Фелькль (ред.), Водород в металлах 1: Основные свойства 2: Прикладные аспекты. Мир, Москва (1981).
3. W.C. Chen, B.J. Heuser, J. All. Comp. **312**, 176 (2000).
4. M. Pasturel, M. Slaman, H. Schreuders, J.H. Rector, D.M. Borsa, B. Dam, R. Griessen, J. Appl. Phys. **100**, 023515 (2006).
5. Y. Yamada, K. Tajima, S. Bao, M. Okada, K. Yoshimura, Sol. Energ. Mat. Sol. Cells **93**, 2143 (2009).
6. B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrimb, M. Hirscher, Int. J. Hydr. Energy **32**, 1121 (2007).
7. S. Rather, R. Zacharia, S.W. Hwang, M. Naik, K.S. Nahm, Chem. Phys. Lett. **438**, 78 (2007).
8. B.D. Kay, C.H.F. Peden, D.W. Goodman, Phys. Rev. **B34**, № 2, 817 (1986).
9. J. Rydén, B. Hjörvarsson, T. Ericsson, E. Karlsson, A. Krozer, B. Kasemo, J. Less Common Met. **152**, 295 (1989).
10. E.M.B. Heller, A.M. Vredenberg, D.O. Boerma, Appl. Surf. Sci. **253**, 771 (2006).
11. A.S. Pratt, D.B. Willey, I.R. Harris, Plat. Met. Rev. **43**, № 2, 50 (1999).
12. K. Nakamura, H. Uchida, E. Fromm, J. Less Common Met. **80**, 19 (1981).
13. A. Krozer, B. Kasemo, J. Phys.: Cond. Matt. **1**, 1533 (1989).
14. A. Krozer, B. Kasemo, J. Less Common Met. **160**, 323 (1990).
15. Л.И. Смирнов, Металлофиз. Новейшие Технол. **30**, 147 (2008).
16. Л.И. Смирнов, Металлофиз. Новейшие Технол. **30**, 1583 (2008).
17. Б.Я. Любов, Кинетическая теория фазовых превращений, Металлургия, Москва (1969).
18. Б.Я. Любов, Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах, Наука, Москва (1981).
19. А.А. Смирнов, Теория сплавов внедрения, Наука, Москва (1979).
20. А.А. Смирнов, Теория диффузии в сплавах внедрения, Наукова думка, Киев (1982).
21. М.В. Гольцова, Ю.А. Артеменко, В.И. Зайцев, ФММ **84**, 140 (1997).
22. М.В. Гольцова, Ю.А. Артеменко, Л.И. Смирнов, ФММ **89**, 71 (2000).
23. А.И. Олемской, А.А. Кацнельсон, Синергетика конденсированной среды, Едиториал УРСС, Москва (2003).

K.V. Gumennyk, V.V. Rumyantsev, V.M. Yurchenko, M.K. Galinskiy

NEAR-SOLVUS KINETICS OF HYDROGEN ABSORPTION IN METALS

Solid state hydrogen storage is currently the main alternative to the expensive and hazardous liquefaction technologies. Palladium-based alloys have long been known to absorb prodigious amounts of hydrogen and to possess the necessary catalytic properties. While there is an exhaustive and repeatable data on *thermodynamic* properties of various metal hydrides, certain aspects of absorption *kinetics* remain unclear. The way the attractive H–H interaction and the presence of a two-phase region in the hydride phase diagram affect various kinetic scenarios of hydrogenation has not yet been fully investigated. Mathematical description of hydrogenation accompanied by the first-order phase transition involves insurmountable fundamental difficulties connected with the non-monotonic

decrease of thermodynamic potential and hence with inability to write down the governing differential equation for concentration. On the contrary kinetic paths which lie within the single phase region allow application of the standard mathematical tools of the theory of diffusion. In the present work we adopt phenomenological approach to address the effect of attractive hydrogen-hydrogen interaction on hydrogen absorption kinetics in metals under preserved homogeneity of the interstitial solid solution thus formed. A number of peculiar near-solvus kinetic effects are predicted. Numerical solution of the obtained diffusion equation is indicative of a possible multi-stage course of absorption. Hydrogenation rate is shown to slow down in the vicinity of the two-phase region boundary. Predictions of the model are corroborated by the experimental literature data.

Keywords: hydrogen absorption in metals, non-ideal solution, solubility limit, absorption slowdown

Fig. 1. Temporal evolution of radial distribution of absorbed hydrogen concentration in a spherical monocrystalline sample under the reduced temperature value $\theta = 1.1$ (a) and $\theta = 1.0001$ (b): a: 1 – $\tau = 0.06$, 2 – 0.26, 3 – 0.66, 4 – 1.06; b: 1 – $\tau = 0.06$, 2 – 1.73, 3 – 2.4, 4 – 3.33, 5 – 4

Fig. 2. Cumulative absorption curves for the reduced temperature values θ : 1 – 1, 2 – 1.0001, 3 – 1.0004, 4 – 1.1

PACS: 81.40.Vw, 05.45.Df, 61.43.Hv, 62.20.F–, 61.72.Ff

V.S. Abramov

INVERSE STRUCTURAL STATES OF THE STOCHASTIC DEFORMATION FIELD OF FRACTAL DISLOCATION

Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin,
National Academy of Sciences of Ukraine
72 R. Luxemburg St., Donetsk, 83114, Ukraine

Received April 4, 2012

Исследуются новые структурные состояния фрактальной дислокации на основе теории дробного исчисления и операторов Гамильтона. В рамках статистического подхода для описания поведения стохастического поля деформации фрактальной дислокации вводятся усредненные комплексные функции. Выполнено численное моделирование поведения комплексного поля деформации на прямоугольной дискретной решетке. Показано, что для инверсных (с отрицательным фрактальным индексом) структурных состояний фрактальной дислокации существует интервал изменения этого индекса с аномальным поведением поля деформации: внутри интервала отсутствует эффективное затухание. Введенные усредненные функции позволяют выявить наличие квантовых и необычных статистических свойств поля деформации.

Ключевые слова: фрактальная дислокация, стохастическое поле деформации, численное моделирование, статистические свойства, инверсные структурные состояния

Досліджуються нові структурні стани фрактальної дислокації на основі теорії дробового обчислення й операторів Гамільтона. У рамках статистичного підходу для опису поведінки стохастичного поля деформації фрактальної дислокації вводяться усереднені комплексні функції. Виконано чисельне моделювання поведінки комплексного поля деформації на прямокутній дискретній решітці. Показано, що для інверсних (з негативним фрактальним індексом) структурних станів фрактальної дислокації існує інтервал зміни цього індексу з аномальною поведінкою поля деформації: всередині інтервалу відсутнє ефективне затухання. Введені усереднені функції дозволяють виявити наявність квантових і незвичайних статистичних властивостей поля деформації.

Ключові слова: фрактальна дислокація, стохастичне поле деформації, чисельне моделювання, статистичні властивості, інверсні структурні стани

1. Introduction

Last time many actively try to explain different experimental anomalous properties of a physical object on the basis of the definition of the fractal [1]. An adequate description of anomalous behavior of physical parameters near phase transitions, real structure of the lattice in real samples of magnets, ferroelectrics, high-temperature superconductors, amorphous alloys [2] requires a model of a nonlinear lattice with the spontaneous deformation to be further developed on the basis of qualitatively new representations of the nature of fractal and stochastic properties of the lattice. Among the real nanomaterials, active nanostructural elements are clusters, pore, quantum dots, wells, corrals, surface superlattices (see [3,4]). Active nanostructural elements can find their application in quantum nanoelectronics [5], quantum informations, quantum optics [6]. The fractal dislocation [7,8] is one of non-classical active nanostructural objects. For the theoretical descriptions of fractal objects, the theory of fractional calculations [12] has been proposed [9–11]. The fractal string model has been proposed. The equations with fractional space-time derivatives have been introduced in order to describe plastic subsystem of a fractal string. To solve the basic dynamic equation in fractional derivatives, two approaches have been suggested: reduction to a system of equations and the use of composition formulas for fractional derivative operators. The obtained results have been generalized to the solution of the Cauchy problem in the matrix form. The fractal string model was used in order to construct a model of a fractal dislocation [13–16]. The inverse structural states of fractal dislocation are investigated in this paper.

2. The model and simulations

Plasticity of materials is determined by the motion of an ensemble of dislocations. In article [13] the dynamic equations for the anisotropic plastic subsystem of a fractal medium are obtained explicitly on the basis of the fractional calculus model. For the special case of isotropic fractal medium [9–11], the original equation for the fractal string is

$$D_t^\nu (\rho_\nu D_t^\nu \Phi_\alpha) = D_z^\alpha (\mu_\alpha D_z^\alpha \Phi_\alpha), \quad (1)$$

where the function $\Phi_\alpha(t, z)$ depends only on the dimensionless variables of time t and coordinates z ; ν, α are fractal indices of partial fractional derivatives of Riemann–Liouville D_t^ν, D_z^α on t, z , respectively; ρ_ν and μ_α are dimensionless effective parameters that are associated with the mass density and power characteristics of a fractal medium. Fractal indices ν, α have the meaning of fractal dimension along the axes Ot, Oz . If $\rho_\nu(z)$ and $\mu_\alpha(t)$ are functions of z and t , respectively, then (1) reduces to a system of equations for an unknown function $\Phi_\alpha(t, z)$ with varying eigenvalues $\lambda_\alpha(t), \lambda_\nu(z)$:

$$D_t^\nu D_t^\nu \Phi_\alpha - w^2 D_z^\alpha D_z^\alpha \Phi_\alpha = 0, \quad w^2(t, z) = \mu_\alpha(t) / \rho_\nu(z), \quad (2)$$

$$D_z^\alpha \Phi_\alpha = \lambda_\alpha(t) \Phi_\alpha, \quad D_t^\nu \Phi_\alpha = \lambda_\nu(z) \Phi_\alpha, \quad \lambda_\nu^2(z) = w^2 \lambda_\alpha^2(t). \quad (3)$$

We will choose D_z^α , D_t^ν , I_z^α in the following form

$$D_z^\alpha \Phi_\alpha = \partial_z \int_{z_c}^z \Phi_\alpha(t, \xi) |z - \xi|^{-\alpha} d\xi / \Gamma(1 - \alpha), \quad (4)$$

$$D_t^\nu \Phi_\alpha = \partial_t \int_{t_a}^t \Phi_\alpha(\tau, z) |t - \tau|^{-\nu} d\tau / \Gamma(1 - \nu), \quad (5)$$

$$I_z^\alpha \Phi_\alpha = \int_{z_c}^z \Phi_\alpha(t, \xi) |z - \xi|^{\alpha-1} d\xi / \Gamma(\alpha), \quad (6)$$

where ∂_z , ∂_t are the operators of the usual partial derivatives; Γ is the gamma function. When $z > \xi$, the operator D_z^α coincides with the operator of the left-sided $D_{z_c+}^\alpha$ and when $z < \xi$ it coincides with the operator of the right-sided $D_{z_c-}^\alpha$ that are fractional derivatives of Riemann–Liouville [12]. Using these operators allows to describe the behavior of the function Φ_α when passing through the value $z = z_c$.

Next, we find the functions Φ_α as solutions of equations (3) for the Cauchy-problem [11] in two representations

$$\Phi_\alpha = h_1(t_\alpha, z) |t - t_a|^{\nu-1} E_{\nu, \nu}(\psi_\nu), \quad \psi_\nu = \lambda_\nu(z) |t - t_a|^\nu, \quad (7)$$

$$\Phi_\alpha = h_2(t, z_c) |z - z_c|^{\alpha-1} E_{\alpha, \alpha}(\psi_\alpha), \quad \psi_\alpha = \lambda_\alpha(t) |z - z_c|^\alpha, \quad (8)$$

$$h_1(t, z) = I_t^{1-\nu} \Phi_\alpha, \quad h_2(t, z) = I_z^{1-\alpha} \Phi_\alpha, \quad (9)$$

where $E_{\nu, \nu}(\psi_\nu)$, $E_{\alpha, \alpha}(\psi_\alpha)$ are the Mittag–Leffler functions [12].

To find the eigenvalues λ_α (or λ_ν), we use the Hamilton operator \hat{H} of [8,14,15] for the energy spectrum of the fractal dislocation

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_b, \quad \hat{H}_0 = \varepsilon_2 (\hat{n}_1 + \hat{n}_2) + \varepsilon_3 \hat{n}_3, \quad \hat{H}_b = \varepsilon_3 n_0 \hat{b}_3, \quad (10)$$

$$\hat{b}_3 = (1 - \alpha) I_z^\alpha = [D_z^{1-\alpha}, \hat{z}], \quad n_0 = 1 - 2sn^2(u_\alpha, k), \quad u_\alpha = u - u_0. \quad (11)$$

Here k , $u - u_0$ are the module and the argument of the elliptic sine; \hat{n}_1 , \hat{n}_2 , \hat{n}_3 are operators of occupation numbers of states of the dislocation with the dimensionless self-energy $\varepsilon_1 = \varepsilon_2, \varepsilon_3$; \hat{z} is the coordinate operator. Variable u is the dimensionless displacement of the deformation field, which is related to the dimensionless stress field λ_α on Hooke's law $u = \lambda_\alpha / \lambda_0$, where λ_0 is the force parameter.

Note that the operators (10), (11) allow to describe inverse ($\alpha < 0$) states. This is due to the fact that in the theory of fractional calculus [12] for the values $\alpha \in$

$[-1, 0]$, it is possible to have a transition from operators D_z^α, I_z^α to operators $D_z^{(-\alpha)} = I_z^{-\alpha}, I_z^{(-\alpha)} = D_z^{-\alpha}$. In regards to such a transition, the commutator from (11) retains its form. In this case, the old physical interpretation of the fractal dimension is preserved for the module $|\alpha|$. Operators \hat{H}_0, \hat{H}_b do not depend explicitly on time.

Let us consider the state of fractal dislocations at $t = t_c$. The function describing this state $\Phi(z) = \Phi_\varepsilon \Phi_{\alpha c}(z)$ depends only on z . Here Φ_ε is the eigenfunction of the operator \hat{H}_0 in the diagonal representation of the population numbers n_1, n_2, n_3 ; $\Phi_{\alpha c}(z) = \Phi_\alpha(t_c, z)$ is a function obtained from (8) at $t = t_c$. Further, we find the total energy E of fractal dislocation

$$\hat{H}\Phi = E\Phi, \quad \hat{b}_3\Phi_{\alpha c}(z) = \chi_{\alpha c}\Phi_{\alpha c}(z), \quad (12)$$

$$E = E_\varepsilon + \varepsilon_3 n_0 \chi_{\alpha c}; \quad E_\varepsilon = \varepsilon_2 (n_1 + n_2) + \varepsilon_3 n_3. \quad (13)$$

From (13), (2), (12) we receive the system of the nonlinear equations for $g_1, \lambda_{\alpha c}$

$$g_1 = (1 - \alpha) / \chi_{\alpha c} = (1 - \alpha) \varepsilon_3 n_0 / (E - E_\varepsilon), \quad (14)$$

$$\lambda_{\alpha c}^2 = \lambda_v^2(z) / w^2(t_c, z) = g_1^2, \quad (15)$$

$$|g_1| = |z - z_c|^{-\alpha} E_{\alpha, \alpha}(\psi_{\alpha c}) / E_{\alpha, 2\alpha}(\psi_{\varepsilon c}), \quad \psi_{\alpha c} = \lambda_{\alpha c} |z - z_c|^\alpha. \quad (16)$$

Modeling the behavior of the deformation field is made on a rectangular lattice with discrete sizes. $N_1 \times N_2$ Deviation of the sites of this lattice from the state with $u = 0$ is described by the operator of displacement \hat{u} . This operator is assigned to a rectangular matrix with the elements u_{nm} , where $n = \overline{1, N_1}, m = \overline{1, N_2}$. Four nonlinear model equations for $u(z, \alpha) = \lambda_{\alpha c} / \lambda_0 = u_{\varepsilon i}(z, \alpha)$ ($i = 1, 2, 3, 4$) are obtained from (16)

$$2u_{\varepsilon 1} = g_1 - g_2 + g_4, \quad 2u_{\varepsilon 2} = g_1 - g_2 - g_4, \quad (17)$$

$$2u_{\varepsilon 3} = -g_1 - g_2 + g_5, \quad 2u_{\varepsilon 4} = -g_1 - g_2 - g_5, \quad (18)$$

$$g_4 = \left[(g_2 + g_1)^2 - g_3 \right]^{1/2}, \quad g_5 = \left[(g_2 + g_1)^2 - g_3 \right]^{1/2}. \quad (19)$$

These elements u_{nm} are found by solving nonlinear equations (17), (18) by the iteration method. An iterative procedure itself simulates a stochastic process on a rectangular discrete lattice. In general case, elements $u_{nm}(z, \alpha)$ are random complex functions of two real variables z and α , and they also depend on a number of other internal and external governing parameters. Functions g_1, g_2, g_3 for numerical simulation are in the form

$$g_1(u, \alpha) = (1 - \alpha) \left(1 - 2sn^2(u - u_0, k) \right) / (p_0 - p_1 n - p_2 m - p_3 j), \quad (20)$$

$$g_2(z, \alpha) = 2^{-2\alpha} 3^{3\alpha-1/2} |z - z_c|^{-\alpha} \gamma_\alpha / \sqrt{\pi} \Gamma(\alpha + 1/2), \quad (21)$$

$$g_3(z, \alpha) = 3^{3\alpha-1/2} 2 |z - z_c|^{-2\alpha} \gamma_\alpha / \pi, \quad \gamma_\alpha = \Gamma(\alpha + 1/3) \Gamma(\alpha + 2/3), \quad (22)$$

where z_c is the critical value of the dimensionless coordinate z ; p_0, p_1, p_2, p_3 are the governing parameters. A distinctive feature of the behavior of the displacement field of fractal dislocation for inverse states is the existence of an interval of fractal dimension, where the imaginary parts $u_{ei}(z, \alpha)$ approach zero, which indicates the absence of effective damping. Within this interval, there are singular points (attractors [17]) with the values $\alpha = -1/3$ and $\alpha = -2/3$. When going through these singular points, the displacement field shows a different behavior. As an example, we give the dependency of the function u_{e1} from the lattice nodes indices n, m for values $\alpha = -0.5, z_c = 2.7531, z = 1.753$ (Fig. 1), received by iterations method by an index m . In the modeling we have assumed that: $k = 0.5, j = 1, u_0 = 29.537, p_0 = 0.01, p_2 = p_3 = 0$; the initial condition is $u_{1,1} = 0, n = \overline{1;30}, m = \overline{1;40}$. Filling in the matrix was carried out by rows. Changing the governing parameter results in different states of fractal dislocation with stochastic behavior of the deformation field (Fig. 1).

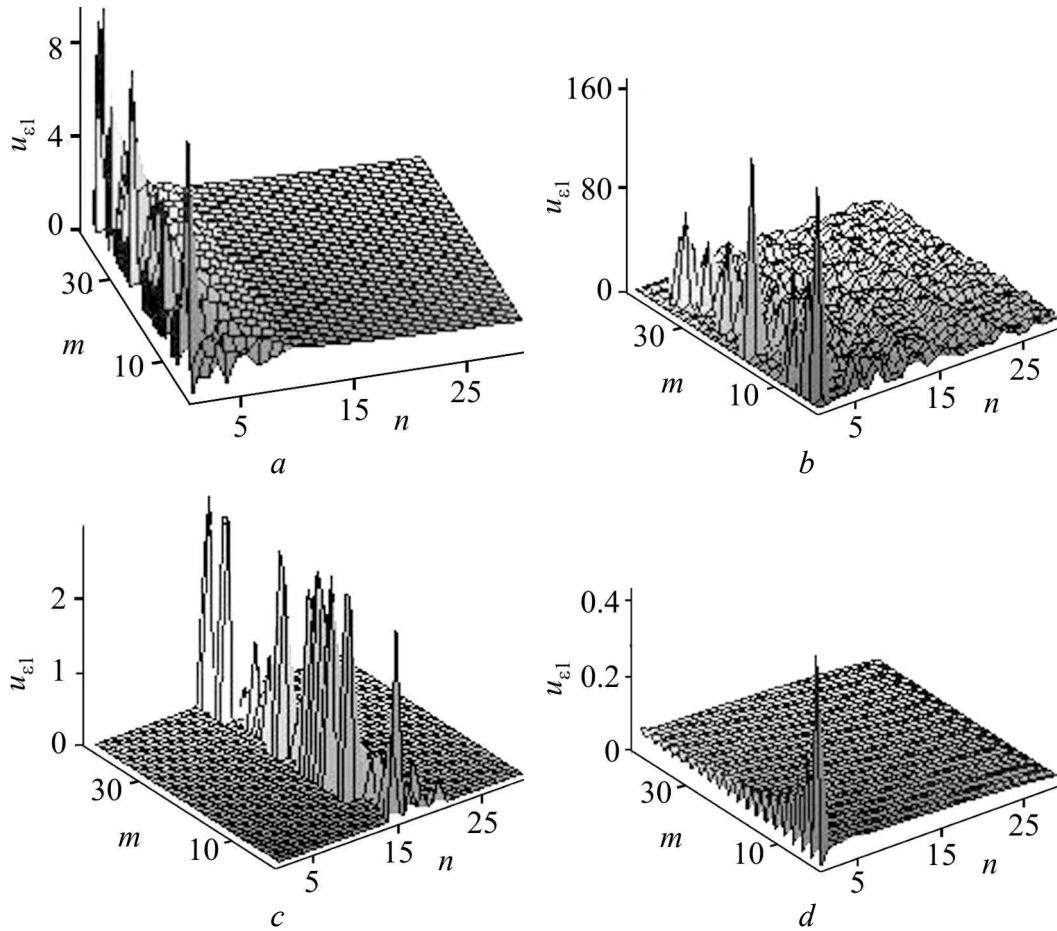


Fig. 1. The behavior of the function u_{e1} depending on n, m for the fractal dislocation

On Fig. 1,*a*, the dislocation is located near the lower boundary ($n = 1$). The localization region of the dislocation is limited to the value $n < 13$. When $n > 13$ the surface $u_{\varepsilon 1}(n, m)$ is close to a smooth one. Plane singularities of the dislocation are located at $n_c = p_0/p_1 = 0.06579$ and go out of the lower boundary. Decrease in the parameter p_1 (Fig. 1,*b,c*) results in an increase in value n_c , which is accompanied by a shift of fractal dislocation parallel to the axis m . In this case, a regular deviation of the rectangular lattice nodes with $u_{\varepsilon 1} \neq 0$ starts to appear at the lower boundary, and the range of the randomization applies to all other nodes in the lattice (Fig. 1,*b*). For the lattice nodes with $n < 13$, the regular behavior is characteristic, and for $n > 13$, the stochastic behavior is observed (Fig. 1,*c*). In this case there are deviations at the boundary sites ($n = 1$) of the damping amplitude wave type. With further decrease in p_1 , the plane of the singular points of the dislocation comes out of the specified region of the lattice (Fig. 1,*d*). Moreover, for all the lattice sites, the regular behavior with $u_{\varepsilon 1} \neq 0$ is characteristic. The presence of the sites, with the deviations type wave with damping amplitude along the axis m is clearly expressed at the lower boundary.

The analysis of the behavior of the deformation field in the various nodal planes $z = z_j$ is convenient to be made in terms of averaged functions M_i with the operator of the density of states $\hat{\rho}$ and matrix elements p_{nm}

$$M_i(z, \alpha) = Sp(\hat{\rho} \hat{u}_{\varepsilon i}), \quad \hat{\rho} = \hat{\xi}_{N_2}^T \hat{\xi}_{N_1} / N_2 N_1, \quad \sum_{m=1}^{N_2} \sum_{n=1}^{N_1} \rho_{mn} = 1, \quad (23)$$

where Sp , T are the operations of calculating the trace of square matrix, transposition; $\hat{\xi}_{N_1}$, $\hat{\xi}_{N_2}$ are the row-vectors of dimension $1 \times N_1$, $1 \times N_2$, respectively, and the elements equal to unity. The averaging is performed over the nodes of a discrete rectangular lattice (n, m) , and in directions perpendicular to the plane of the lattice, the averaging is absent. This makes it possible to obtain the dependency of the averaged functions from z and identify their clearly expressed stochastic behavior for all four branches of the dimensionless displacement function $u_{\varepsilon i}$ (Fig. 2). The presence of the step-type behavior of a lattice is closely connected with the occurrence of quantum properties and quantum chaos [3] at average functions of fractal dislocation. In modeling, we assumed that $z = z_j = 0.053 + 0.1(j - 1)$, where $j = \overline{1; 67}$. Values z were varied in the interval $[0.053; 6.653]$ with the step $z_h = 0.1$.

When $z = z_1$ the values M_3 , M_2 (Fig. 2,*a*) and M_1 , M_4 (Fig. 2,*c*) are zero. Near $z = z_{28}$ the features of the global local minima and maxima type with a nonzero gap between the curves 2, 4 (Fig. 2,*d*) and 1, 4 (Fig. 2,*f*) are observed. The effect of mixing-up curves is observed when changing z . The behavior of the functions M (of soft mode type) at $z = z_1$ and near $z = z_{28}$ agrees with the behavior of fractal dislocation displacements (Fig. 1).

3. Conclusions

A model of fractal dislocation is constructed on the basis of the coupled system of the following equations: the dynamics for fractal strings with the operators of fractional derivatives, the Hamiltonian operator for the energy spectrum of fractal dislocation and Hooke's law, which describes the connection between stress and strain of a fractal dislocation. Within the framework of this model, the simulation of the deformation field of dislocation has been executed. For the inverse of the structural states of the fractal dislocation, the soft-mode type behavior is observed. The stochastic behavior, the change of the states of the dislocation, the absence of the effective damping and unusual quantum properties are observed near singular points (attractors).

Some material of this paper was reported at the 4-th Chaotic Modeling and Simulation International Conference (CHAOS 2011), May 31–June 3, 2011, Agios Nikolaos, Crete, Greece.

1. *B.B. Mandelbrot*, The Fractal Geometry of Nature, Freeman, New York (1982).
2. *V.N. Varyukhin, T.T. Moroz, V.S. Abramov*, Fiz. Tekh. Vysok. Davl. **20**, No. 1, 82 (2010) (in Russian).
3. *H.-J. Stokmann*, Quantum Chaos: An Introduction, Cambridge University Press (2000).
4. *M.F. Crommie, C.P. Lutz, D.M. Eigler, and E.J. Heller*, Physica **D83**, 98 (1995).
5. *K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, and A.A. Firsov*, Science **306**, 666 (2004).
6. *M.O. Scully and M.S. Zubairy*, Quantum Optics, Cambridge University Press (1997).
7. *Y.S. Chen, W. Choi, S. Papanikolaou, and J.P. Sethna*, Phys. Rev. Lett. **105**, 501 (2010).
8. *V.S. Abramov*, Metallofiz. Noveishie Tekhnol. **33**, 247 (2011) (in Russian).
9. *V.S. Abramov and O.P. Abramova*, Journal of Electrotechnics and Mathematics No. 1, 1 (1996).
10. *V.S. Abramov*, Fiz. Tekh. Vysok. Davl. **7**, No. 1, 28 (1997).
11. *V.S. Abramov and O.P. Abramova*, Journal of Mathematical Sciences **90**, No. 1, 1891 (1998).
12. *S.G. Samko, A.A. Kilbas, and O.I. Marichev*, Integrals and Derivatives of Fractional Order and Some of Their Applications, Science and Technology, Minsk (1987).
13. *V.S. Abramov, O.P. Abramova, and N.O. Efimenko*, Journal of Mathematical Sciences **107**, No. 6, 4370 (2001).
14. *O.P. Abramova and S.V. Abramov*, Bulletin of Donetsk University, Series A No. 1, 119 (2005).
15. *O.P. Abramova and V.S. Abramov*, Bulletin of Donetsk University, Series A No. 1, 189 (2008).
16. *V.S. Abramov*, Bulletin of Donetsk University, Series A No. 2, 23 (2011).
17. *C.H. Skiadas and C. Skiadas*, Chaotic Modeling and Simulation: Analysis of Chaotic Models, Attractors and Forms, Taylor and Francis/CRC, London (2009).

V.S. Abramov

INVERSE STRUCTURAL STATES OF THE STOCHASTIC DEFORMATION FIELD OF FRACTAL DISLOCATION

New structural states of fractal dislocation are investigated on the basis of fractional calculation theory and Hamilton operators. In order to describe the behaviour of the stochastic deformation field of a fractal dislocation within the framework of the statistical approach, average complex functions are introduced. Numerical modelling of the complex deformation field behaviour is fulfilled on a rectangular discrete lattice. It is shown that for inverse (with a negative fractal index) states of a fractal dislocation, there is an interval of change of this index with anomalous behaviour of the deformation field: there is no effective attenuation within the interval. The introduced functions allow to educe the presence of quantum and unusual statistical properties of the deformation field.

Keywords: fractal dislocation, stochastic deformation field, numerical modeling, statistical properties, inverse structural states

PACS: 62.40.+i, 64.70.K-, 61.05.cp

В.Н. Варюхин¹, А.В. Леонтьева¹, Г.А. Маринин¹, А.Ю. Прохоров¹,
А.И. Эренбург²

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ АНОМАЛИИ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ В ОКСИДНЫХ КЕРАМИКАХ

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

²Ben-Gurion University, Beer-Sheva, Israel

Статья поступила в редакцию 14 декабря 2012 года

Представлены данные исследований акустических спектров внутреннего трения (ВТ) ряда поликристаллических образцов оксидных керамик $La-Sr-Cu-O$ и $Y-Ba-Cu-O$, а также чистого кристаллического кислорода в широком интервале температур. Показано, что низкотемпературные аномалии этих спектров скорее всего обусловлены наличием в порах указанных образцов свободного кислорода и фазовыми превращениями в криокристалле O_2 . Установлено, что криокристаллы являются незаменимыми индикаторами для исследований состояния твердых тел, насыщенных газами. По пикам ВТ в изучаемых объектах при низких температурах можно однозначно установить газовую среду, в которой они находились, а также размеры пористости в них.

Ключевые слова: внутреннее трение, кристаллический кислород, фазовые превращения

Представлено дані досліджень акустичних спектрів внутрішнього тертя (ВТ) ряду полікристалічних зразків оксидних керамік $La-Sr-Cu-O$ та $Y-Ba-Cu-O$, а також чистого кристалічного кисню в широкому інтервалі температур. Показано, що низькотемпературні аномалії цих спектрів швидше за все обумовлені наявністю в порах вказаних зразків вільного кисню й фазовими перетвореннями в кристалічному O_2 (кріокристал кисню). Установлено, що кріокристали є незамінними індикаторами для досліджень стану твердих тіл, насичених газами. По піках ВТ в об'єктах, що вивчаються, при низьких температурах можна однозначно встановити газове середовище, де вони знаходилися, а також розміри пористості в них.

Ключові слова: внутрішнє тертя, кристалічний кисень, фазові перетворення

Введение

В последние годы интерес к оксидным керамикам не только не снизился, а даже возрос в связи с активным исследованием ряда их интересных физических свойств, в частности проявления в них гигантского магниторезистивного эф-

фекта, явления фазовой сепарации, ферроэлектрических свойств (см., напр., [1–3]). Все эти свойства в большой мере зависят от степени насыщенности керамик кислородом, что было установлено впервые при исследовании керамических высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). В этой связи интересны работы по изучению внутреннего трения ВТСП-образцов оксидной группы (LaSrCuO , YBaCuO и др.) в широком интервале температур. В них было показано, что в спектрах этих материалов как высокочастотного (60–100 кГц) внутреннего трения (ВЧВТ) [4,5], так и низкочастотного (10–20 Гц) (НЧВТ) [6] вблизи температур 24, 44 и 54 К наблюдаются аномалии – незначительные пики [6] или разброс точек [4,5]. Следует заметить, что природа таких низкотемпературных аномалий в работах [4,5] не обсуждалась, тем не менее значение этих исследований трудно переоценить. В них впервые были получены аномалии ВТ в оксидных керамиках, позволившие выявить роль криокристаллов кислорода и в научном, и в прикладном направлениях.

В настоящей работе проведен анализ аномалий акустических спектров оксидных керамик и установлена их связь с наличием свободного кислорода в порах этих образцов.

Методика эксперимента

Представленные на рис. 1 данные по исследованию температурной зависимости ВЧВТ-спектров были получены [4,5] резонансным методом составного пьезоэлектрического вибратора. Для регистрации декремента затухания δ , амплитуды колебаний, резонансной частоты и электросопротивления образца использовали оснащенную компьютером установку. Амплитуда деформации составляла 10^{-6} . Погрешность измерений δ не превышала 5%.

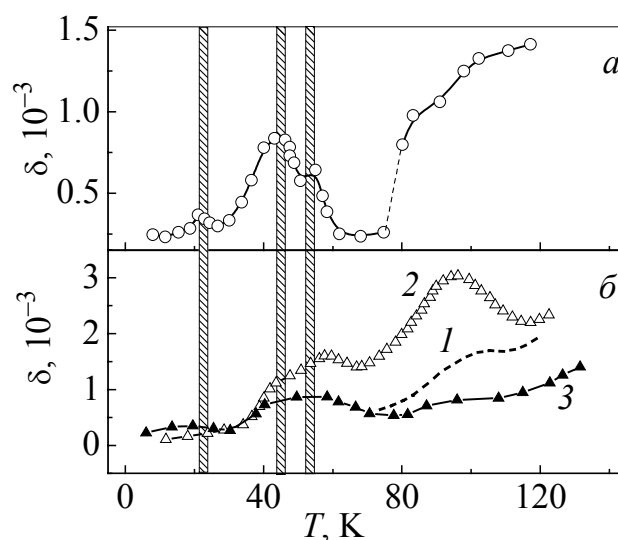


Рис. 1. Температурные зависимости внутреннего трения в образцах ВТСП-керамики $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ (а) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (б), полученные на частоте 60 кГц (а) [4] и 100 кГц (б) [5]. Кривые 1–3 на рис. б соответствуют трем типам образцов, изготовленным по различным технологиям (1, 2 – «сухая», 3 – «мокрая» технология)

На всех графиках рис. 1 хорошо видны аномалии вблизи температур 24, 44 и 54 К.

Эксперименты по изучению НЧВТ металлооксидных ВТСП-керамик проводили на специально изготовленных в соответствии с требованиями методики [7] образцах, которые должны были представлять собой «проволоку» диаметром менее 1 мм. Исследования осуществляли методом обратного крутильного маятника по схеме, описанной ранее для кристаллов [7], при амплитудах деформации 10^{-4} – 10^{-5} и частоте крутильных колебаний ~ 20 Hz. Погрешность измерений НЧВТ не превышала 5%.

Температурный НЧВТ-спектр керамического образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [6] приведен на рис. 2.

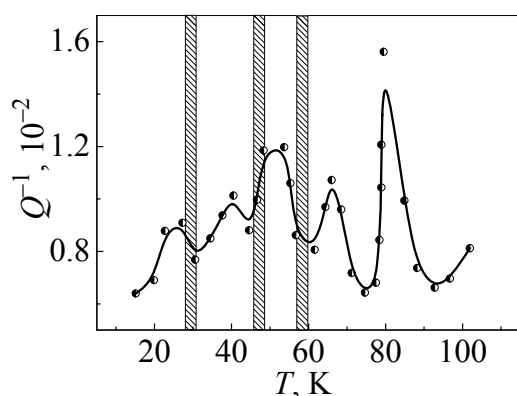


Рис. 2. Температурная зависимость НЧВТ керамического образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ при частоте 20 Hz [6]

Обсуждение результатов

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что температуры пиков при разных частотах практически не изменяются, что свидетельствует в пользу того, что данные аномалии ВТ (см. рис. 1) обусловлены именно фазовыми переходами. Но существует только один объект, у которого имеются фазовые переходы именно при указанных температурах (вблизи 24 и 44 К), – это кристаллический кислород O_2 . Кроме отмеченных фазовых переходов в твердом кислороде, в приведенных выше работах наблюдаются также пики вблизи температуры 54 К, которая является температурой плавления кислорода.

Необходимо отметить, что в работе [4] пики при 24, 44 и 54 К весьма незначительны (выпадение 2–5 точек), но они повторяются от эксперимента к эксперименту и совпадают с реперами кристаллического кислорода. Поэтому «случайными» их назвать нельзя. Тем не менее мы провели собственные исследования НЧВТ-спектров уже на другой частоте, а главное, на образцах чистого кристаллического кислорода, и получили эти же пики, соответствующие его реперным точкам, термодинамическую природу которых рассмотрим подробнее.

Как показали исследования теплоемкости [8,9], в твердом кислороде при равновесном давлении пара наблюдаются два фазовых перехода: при $T = 23.88$ и 43.78 К. Температура $T = 54.36$ К соответствует тройной точке.

Наиболее подробное изучение структуры, теплового расширения и особенностей фазовых превращений в твердом кислороде проведено в рентгеновских исследованиях [10,11].

Как следует из рентгеновских данных, в низкотемпературной моноклинной α -фазе (пространственная группа $C2/m$) наблюдается дальнейшее ориентационное и квазидвумерное антиферромагнитное упорядочение молекул в решетке. При переходе в среднюю β -фазу (пространственная группа $R-3m$) сохраняется лишь дальний ориентационный порядок молекул в решетке. В высокотемпературной γ -фазе (пространственная группа $Pm3n$) происходит изменение координационной и ориентационной структур кристалла, в результате чего образуется восьмимолекулярная кубическая ячейка, в которой две молекулы полностью ориентационно разупорядочены, а шесть оставшихся совершают плоское вращение вокруг оси, перпендикулярной к оси молекул. Полное ориентационное разупорядочение молекул кислорода происходит лишь в жидкой и газообразной фазах.

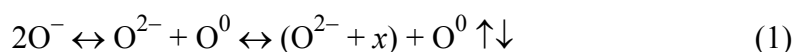
Влияние фазовых переходов в твердом кислороде на аномалии спектров ВТ твердого кислорода было подробно проанализировано нами в [12].

Но откуда берется свободный кислород в оксидных керамиках, причем в значительных количествах, достаточных для образования конденсированного O_2 , наличие которого начинает проявляться в виде пиков в спектрах ВТ? Подробно этот процесс анализировался в работах Б.Я. Сухаревского с сотр. [6,13,14].

Как следует из этих работ, помимо общеизвестного факта потери кислорода при нагреве в воздушной среде при температурах выше 450°C , завершающейся переходом в тетрагональную фазу с $x \sim 6$, в указанных керамиках имеет место также выделение кислорода в интервале $T = 200\text{--}330^\circ\text{C}$ [13]. В керамических (пористых) образцах этот процесс происходит достаточно быстро: за несколько часов в указанном интервале температур кислородный индекс уменьшается от $x \cong 7$ до $x \cong 6.75$, что указывает на слабую связь кислорода с решеткой и на его высокую подвижность.

Мессбауэровские исследования [14] показали, что при $x \cong 7$ кислород в базальной плоскости представлен равными количествами ионов O^{2-} и O^- . Это обстоятельство позволило авторам работы [13] предложить следующие каналы выделения (поглощения) кислорода.

1. По «реакции»



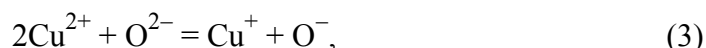
уход кислорода из базальной плоскости (плоскости цепочек) обеспечивается подвижным, слабо связанным ван-дер-ваальсовыми силами нейтральным кислородом. «Запаса» ионов O^- достаточно для изменения кислородного индекса в интервале $6.75 < x < 7$.

Поскольку концентрация носителей заряда n_0 должна отвечать условию электронейтральности кристалла

$$\sum Z_i + n_0 = 0, \quad (2)$$

при изменении содержания кислорода по каналу (1) $n_0 = \text{const}$ и, следовательно, $T_Q = \text{const}$ (в (2) n_0 – число носителей на формульную единицу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\sum Z_i$ – сумма зарядов ионов в формульной единице). Этот канал реализуется при $x > 6.75$ в условиях «мягкого» режима термообработки, например при нагреве до температуры в интервале 200–300°C в воздушной среде.

2. При $x < 6.75$ потеря кислорода происходит путем нейтрализации ионов O^{2-} . Это возможно либо вследствие изменения заряда ионов меди



либо за счет уменьшения концентрации носителей заряда (дырок) в соответствии с (2). Этот канал может реализоваться при более «жесткой» термообработке: нагрев до $T > 440^\circ\text{C}$ в вакууме или инертном газе. Концентрация носителей и критическая температура при этом уменьшаются. Технология приготовления «хороших» (высокие критические температуры и объем сверхпроводящей фазы) образцов такова, что в основном реализуется первый канал, и в процессе медленного охлаждения образца, т.е. длительного его пребывания при $200 < T < 300^\circ\text{C}$, кислородный индекс уменьшается от $x \sim 7$ до $x \sim 6.75$. По нашим оценкам, этого достаточно, чтобы наличие кислорода проявилось на спектре ВТ.

Существенным доказательством концепции о заполнении внутренних пор в керамических образцах кислородом являются результаты экспериментов по изучению ВТ монокристаллов YBCO . На рис. 3 приведен спектр затухания ультразвука для монокристаллического образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [15]. Как видно из графика, пики при всех реперных точках криокристалла кислорода отсутствуют (очевидно, по причине отсутствия пористости в монокристаллах).

Подтверждением гипотезы о природе низкотемпературных пиков в спектрах ВТ в иттрий-бариевой и лантан-стронциевой керамиках явились наши эксперименты по изучению ВТ кристаллического кислорода [12,16]. НЧВТ в твердом кислороде исследовали методом обратного крутильного маятника при частотах 4–8 Hz и амплитуде колебания $\sim 10^{-5}$ по схеме, описанной ранее [7]. Свободные образцы кислорода имели длину 30 mm, диаметр 6 mm, чистота исходного газа составляла 99.9%. Исследования проводили в режимах нагрева и охлаждения.

На рис. 4 представлена температурная зависимость НЧВТ кристаллического кислорода в интервале температур 7–52 K. Видно, что вблизи фазовых переходов $T_{\alpha\beta}$ и $T_{\beta\gamma}$ имеются ВТ-пики Q^{-1} , резко отличающиеся по степени релаксации ($Q_{\alpha\beta}^{-1} \sim 10^{-2}$ и $Q_{\beta\gamma}^{-1} \sim 3 \cdot 10^{-2}$). При прямом и обратном нагреве обнаружен незначительный (3–4 K) гистерезис, что типично для фазовых переходов. Указанное различие в величине НЧВТ-пиков при $\alpha\beta$ - и $\beta\gamma$ -переходах объясняется с позиций отмеченных выше термодинамических особенностей этих переходов.

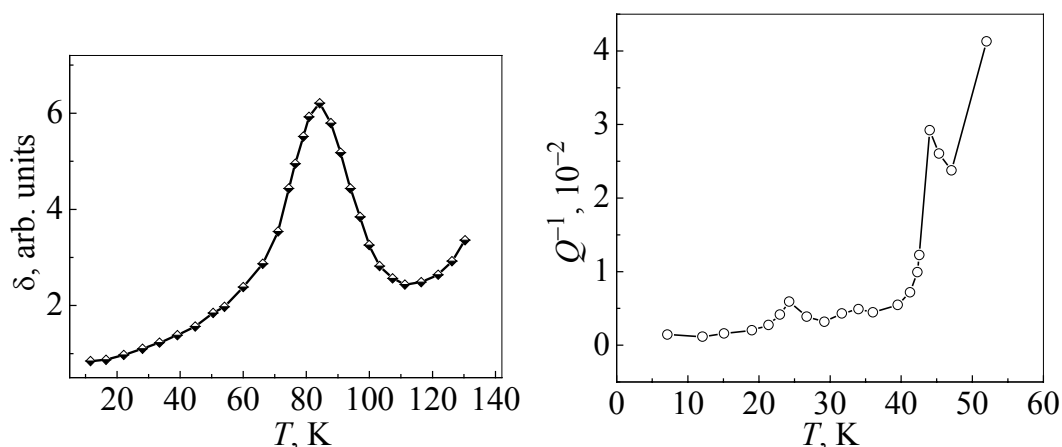


Рис. 3. Спектр затухания ультразвука для монокристаллического образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [15]

Рис. 4. Температурная зависимость НЧВТ кристаллического кислорода, полученная при частоте 4–8 Hz [12,16]

Результаты исследования НЧВТ кристаллического кислорода в чистом виде являются прямым доказательством гипотезы о роли кислорода во ВТ оксидных керамик, высказанной впервые при анализе «незначительных аномалий» работы [4].

Помимо факта объемного насыщения керамики за счет падения кислородного индекса, представляет интерес работа [20], в которой исследовалась кинетика НЧВТ образцов иттрий-бариевой керамики, выдерживаемых в атмосфере кислорода. Было показано, что эта кинетика обусловлена процессом адсорбции кислорода на поверхности открытых пор, экспоненциально зависит от времени и достигает насыщения через 72 h. Полученные данные позволяют оценить не только время адсорбции кислорода поверхностью открытых пор, но и долю замкнутых пор в образцах (примерно 30% общей величины пористости).

Проведенные в [20] эксперименты показали, что метод НЧВТ является уникальным инструментом для исследования состояния активной поверхности керамики при адсорбции и десорбции газов, в среде которых находится изучаемый образец.

То, что твердые газы (криокристаллы) в матрице твердых тел являются незаменимыми информаторами их состояния, подтверждается также и работой Гольтера с сотр. [21], которые наводороживали железо и охлаждали его до гелиевых температур. Водород переходил в кристаллическое состояние и «сигнализировал» об этом пиком ВТ при температуре 14 K (температура кристаллизации водорода). По размеру этого пика в спектре ВТ при температуре тройной точки H_2 можно было определить также пористость и объем несплошностей в матрице железа.

Выводы

Сравнение аномалий ВТ, наблюдавшихся в наших экспериментах с чистым кислородом и отмеченных в литературе для образцов оксидных керамик, позволяет сделать следующие выводы:

1. Экспериментально наблюдается наличие пиков в спектрах ВТ в образцах ВТСП из иттрий-бариевой и лантан-стронциевой керамик при различных частотах. Температуры аномалий совпадают с пиками ВТ в чистом кислороде.

2. Абсолютное значение степени релаксации в чистом кислороде ($\delta \sim 10^{-2}$, рис. 3) существенно превышает аналогичную характеристику образцов ВТСП ($\delta \sim 10^{-3}$); высота релаксационных пиков НЧВТ максимальна в случае чистого кислорода и может быть мерой степени насыщения образца керамикой кислородом, т.е. величины пористости.

3. Соотношение пиков НЧВТ в O_2 при $T = 24$ и 44 К составляет 1:4. Из рис. 1 видно, что подобное соотношение сохраняется и для образцов $La-Sr-Cu-O$ (1:3) [4], $Y-Ba-Cu-O$ (1:3) [5], что также свидетельствует в пользу высказанной впервые в [17] идеи о возможной роли кислорода в особенностях внутреннего трения в оксидных керамиках при низких температурах.

С технологической точки зрения важно, что давление газообразного кислорода в замкнутых порах может быть причиной «деградации» керамик во времени, т.е. снижения критического тока вследствие нарушения контактов между гранулами.

Полученная в [6] оценка максимального давления кислорода в замкнутых порах по порядку величины совпадает с пределом прочности керамических образцов YBa_2Cu_3O [18,19]. Это может означать, что прочность керамических образцов в существенной мере определяется давлением кислорода в замкнутых порах и прочность монокристаллических (беспористых) образцов должна быть значительно выше.

Отметим, что для методики определения наличия кислорода в исследуемых образцах, по-видимому, достаточно и относительно малого содержания кислорода в замкнутых порах. Это связано с тем, что свободный кислород может конденсироваться в межгранульном пространстве и изменять механические свойства образца в целом.

Важно то, что аномалии ВТ криокристаллов кислорода в матрице керамики и водорода в матрице железа позволяют считать этот эффект весьма удобным методом контроля насыщения твердых тел газами с помощью таблицы реперных точек твердых газов (криокристаллов). Полученные результаты позволяют рекомендовать метод низкотемпературного внутреннего трения в качестве экспресс-анализа при изучении астероидов, метеоритов и других твердых тел, побывавших в недоступных для нас условиях, например на дне океанов, в земной коре, космосе и т.д.

Данные результаты важны также для использования оксидных керамик, имеющих нестехиометрический состав по кислороду, в современных исследованиях, например, гигантского магниторезистивного эффекта (LaSrMnO), фазовой сепарации (LaSrMnO , NdSrMnO), ферроэлектриков (BiFeO_3 , BaTiO_3 , BiMnO_3 и др.). Все указанные материалы, как и оксидные керамики ВТСП, изготавливаются, как правило, в атмосфере кислорода [1–3], от достаточного количества которого в существенной степени зависят и их свойства. Эти материалы также характеризуются наличием пор и избыточным кислородом за счет падения кислородного индекса в процессе их изготовления и термообработки.

Авторы глубоко признательны М.И. Каганову и Л.П. Межову-Деглину за замечания и ценные советы.

1. L. Bi, A.R. Taussig, H.-S. Kim, L. Wang, G.F. Dionne, D. Bono, K. Persson, G. Ceder, and C.A. Ross, *Phys. Rev.* **B78**, 104106 (2008).
2. Y. Zhang, C. Deng, J. Ma, Y. Lin, and C.-W. Nan, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 062911 (2008).
3. T. Wu, M.A. Zurbuchen, S. Saha, R.-V. Wang, S.K. Streiffer, and J.F. Mitchell, *Phys. Rev.* **B73**, 134416 (2006).
4. В.Н. Варюхин, А.В. Резников, О.В. Григуть, *Письма в ЖЭТФ* **46**, 158 (1987).
5. Ю.А. Буренков, В.И. Иванов, А.В. Лебедев, Б.Л. Баскин, Б.К. Кардашев, С.П. Никаноров, Ю.П. Степанов, В.Г. Флейшер, В.Н. Варюхин, О.И. Дацко, А.В. Резников, *ФТТ* **30**, 3188 (1988).
6. А.В. Леонтьева, Г.А. Маринин, А.Ю. Прохоров, В.М. Свистунов, Л.В. Степанчук, Б.Я. Сухаревский, *ФНТ* **18**, 705 (1992).
7. Г.А. Маринин, А.В. Леонтьева, Б.Я. Сухаревский, Т.Н. Анисимова, А.Ю. Прохоров, *ФНТ* **11**, 823 (1985).
8. А.С. Боровик-Романов, М.П. Орлова, П.Г. Стрелков, *ДАН СССР* **99**, 699 (1954).
9. C. Fagerstroem, H. Holls, and A.C. Hallet, *Low. Temp. Phys.* **1**, 3 (1969).
10. И.А. Бухарович, И.Н. Крупский, А.И. Прохвятилов, Ю.А. Фрейман, А.И. Эренбург, *Письма в ЖЭТФ* **25**, 37 (1977).
11. И.Н. Крупский, А.И. Прохвятилов, Ю.А. Фрейман, А.И. Эренбург, *ФНТ* **5**, 271 (1979).
12. A.I. Erenburg, A.V. Leont'eva, V.N. Varyukhin, G.A. Marinin, and A.Yu. Prokhorov, *ФНТ* **37**, 539 (2011).
13. Б.Я. Сухаревский, И.В. Жихарев, С.И. Хохлова, Г.Е. Шаталова, А.Я. Дука, Е.О. Цыбульский, П.Н. Михеенко, *ФНТ* **17**, 971 (1991).
14. И.В. Вилкова, Ю.В. Дадали, Л.А. Ивченко, В.Г. Ксенофонтов, П.Н. Михеенко, И.В. Рубан, Б.Я. Сухаревский, А.В. Христов, *СФХТ* **4**, 1300 (1991).
15. S. Hoep, L.C. Bourne, M. Kim Choom, and A. Zezzl, *Phys. Rev.* **B38**, 11949 (1988).
16. Г.А. Маринин, А.В. Леонтьева, В.М. Свистунов, Б.Я. Сухаревский, Л.В. Степанчук, *Тез. докл. 26-го Всесоюз. совещ. по физике низ. температур, Донецк* (1990), ч. 1, с. 275.
17. А.В. Леонтьева, Г.А. Маринин, В.М. Свистунов, Б.Я. Сухаревский, *ФНТ* **15**, 992 (1989).

18. О.И. Троицкий, Ю.В. Никитенко, А.Л. Костышев, В.А. Москаленко, В.П. Солдатов, В.И. Еремин, СФХТ **4**, 976 (1991).
19. В.В. Сагарадзе, В.И. Зельдович, В.Г. Путин, С.В. Руишц, Ю.И. Филиппов, Д.А. Мирзаев, О.С. Ринкович, Л.И. Юрченко, В.А. Завалишин, Т.С. Бояришкова, Н.В. Николаева, В.П. Кетова, СФХТ **3**, 1309 (1990).
20. А.В. Леонтьева, Г.А. Маринин, А.Ю. Прохоров, В.Ю. Таренков, Б.Я. Сухаревский, О.И. Черняк, СФХТ **7**, 824 (1994).
21. А.Э. Гольтер, В.И. Саррак, В.Б. Шепилов, ФХММ **19**, 102 (1983).

V.M. Varyukhin, A.V. Leont'eva, A.Yu. Prokhorov, A.I. Erenburg

LOW TEMPERATURE ANOMALIES OF INTERNAL FRICTION IN OXIDE CERAMICS

The paper contains the experimental results for acoustic spectra of internal friction for a series of polycrystalline samples of oxide ceramics La–Sr–Cu–O and Y–Ba–Cu–O and also for pure solid oxygen in a wide temperature interval.

Comparison of the internal friction spectra of the studied samples prepared under different conditions and measured at various frequencies reveals that three peaks exist at the temperatures of 20–55 K for all samples including pure solid oxygen. In the last case, these peaks are due to well known phase transitions in solid oxygen at temperatures $T_{\alpha\beta} = 23.88$ K, $T_{\beta\gamma} = 43.78$ K and T_{tr} (triple point temperature) = 54.36 K. Nature of these low-temperature anomalies in ceramics was not discussed by authors. Therefore, we can conclude on the base of comparative analysis of these results that the peaks are caused by both condensed oxygen in closed pores of the ceramics and oxygen absorbed by the surface of open pores and accumulated in structure defects, i.e. grain boundaries. Such a conclusion is supported by internal friction spectrum for single crystal of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, which does not reveal any peaks at the temperatures below 90 K. Detailed calculations of oxygen amount that can be released by the sample during its heat treatment are presented.

The analysis shows that solidified gases (i.e. oxygen, hydrogen, methane etc.) are very good indicators for study of gas-saturated solids. Presence of low temperature internal friction anomalies at the temperatures of phase transitions of the given solidified gas allows both to determine a gaseous medium contained by the studied objects and to define qualitatively the value of their porosity.

Keywords: internal friction, crystalline oxygen, phase transitions

Fig. 1. Temperature dependences of internal friction in the HTSC ceramics $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$ (a) and $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (б) obtained at the frequency of 60 kHz (a) [4] and 100 kHz (б) [5]. Curves 1–3 correspond to three types of the samples prepared by different technologies (1, 2 – «dry» technology, 3 – «wet» technology)

Fig. 2. Temperature dependence of LTIF of the $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ceramic sample at the frequency of 20 Hz [6]

Fig. 3. Ultrasound attenuation spectrum for single-crystal $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [15]

Fig. 4. Temperature dependence of LTIF of crystal oxygen obtained at the frequency of 4–8 Hz [12,16]

PACS: 81.40.Ef, 81.40.Gh

А.С. Булатов, А.Н. Великодный, В.Ф. Долженко, В.С. Клочко,
А.В. Корниец, М.А. Тихоновский

ОСОБЕННОСТИ АКУСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО ЦИРКОНИЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

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

Статья поступила в редакцию 27 сентября 2012 года

В интервале температур 78–300 К изучена температурная зависимость скорости V_l и коэффициента поглощения α_l продольного ультразвука частотой 50 МГц в поликристаллическом крупнозернистом и ультрамелкозернистом (УМЗ) цирконии. УМЗ-состояние со средним размером структурных элементов (зерен, субзерен) ~ 270 нм достигалось при помощи интенсивной пластической деформации (ИПД). Показано, что в УМЗ-цирконии V_l на $\sim 7\%$ выше, чем в изотропном крупнозернистом вследствие образования текстуры деформации. На температурной зависимости α_l выявлен невоспроизводимый пик внутреннего трения с температурой локализации ~ 170 К. Оценка активационных параметров указывает на то, что он обусловлен термоактивированным процессом возврата структуры после наклепа.

Ключевые слова: интенсивная пластическая деформация, скорость и поглощение ультразвука, неравновесная зернограницная фаза

В інтервалі температур 78–300 К вивчено температурну залежність швидкості V_l і коефіцієнта поглинання α_l поздовжнього ультразвуку частотою 50 МГц в полікристалічному грубозернистому й ультрадрібнозернистому (УДЗ) цирконії. УДЗ-стан із середнім розміром структурних елементів (зерен, субзерен) ~ 270 нм досягався за допомогою інтенсивної пластичної деформації (ПД). Показано, що в УДЗ-цирконії V_l на $\sim 7\%$ більше, ніж в ізотропному грубозернистому внаслідок впливу текстури, сформованої після деформації. На температурній залежності α_l виявлено невідтворюваний пік внутрішнього тертя з температурою локалізації ~ 170 К. Оцінка активаційних параметрів вказує на те, що він обумовлений термоактивованим процесом повернення структури після наклепування.

Ключові слова: інтенсивна пластична деформація, швидкість і поглинання ультразвуку, нерівноважна зернограницна фаза

Введение

Материалы, полученные методом ИПД [1,2], привлекают большое внимание исследователей благодаря сочетанию уникальных физико-механических свойств [3–5]. Вследствие эффекта зернограницного упрочнения ($\sigma \sim d^{-1/2}$, σ – напряжение, d – размер зерна) они обладают высокой прочностью при низких температурах и в то же время хорошими технологическими свойствами при повышенных температурах в результате зернограницного разупрочнения. Особые свойства таких материалов связаны не только с малым размером зерен (субзерен), но и с особенностями их дефектной структуры. В отличие от крупнозернистых поликристаллов УМЗ-материалы обладают большей протяженностью и, вследствие высокой плотности зернограницных дислокаций, неравновесностью границ зерен, в то время как в теле зерна плотность их незначительна.

Как известно [6], неравновесность границ зерен характеризуется их повышенным относительно обычных равновесных границ свободным объемом вследствие попадания в границу различных дефектов: примесных атомов, вакансий и их комплексов, дислокаций и т.п. Аккумулирующиеся на границе и в стыках дефекты влияют на подвижность границ и таким образом изменяют характер их миграции. Наличие избыточного свободного объема приводит также к снижению величины упругих модулей, поскольку большие искажения структуры ослабляют межатомные связи.

Характерной особенностью и одной из проблем УМЗ-материалов является нестабильность их структуры [7]. После завершения деформации в зернограницной области остается некоторая избыточная плотность «неусвоенных» границами дислокаций и продуктов их делокализации. С течением времени в УМЗ-структуре происходят процессы возврата и соответственно снижение уровня неравновесности границ зерен. На развитие процессов возврата и рекристаллизации существенным образом влияет «исходная» неравновесность. С ней, в частности, связан аномальный рост зерна при комнатной температуре, наблюдаемый в некоторых материалах, подвергшихся ИПД. По этой причине в таких структурах наблюдается относительно низкая температура пороговой рекристаллизации [8]. Закономерность этих процессов во многом неясна, и тем самым УМЗ-материалы вызывают интерес к изучению их при помощи различных структурно-чувствительных методов.

Методы внутреннего трения являются одним из таких эффективных инструментов изучения процессов, связанных со структурной перестройкой. Известно несколько работ (см. [9]), посвященных внутреннему трению в УМЗ- и нанокристаллических металлах, однако результаты их достаточно противоречивы. В работе [10] при частотах килогерцового диапазона исследованы низкотемпературные акустические свойства в крупнозернистом, УМЗ- и нанокристаллическом цирконии, полученном методом ИПД «осадка–выдавливание». На температурном спектре внутреннего трения изучаемого материала выявлены пики, связанные с термоактивированными релак-

сационными процессами типа Бордони и Хазигути, при этом модуль Юнга во фрагментированном цирконии, как и ожидалось, оказался ниже, чем в исходном крупнозернистом поликристалле. Результаты работы [11] показали, что при частоте 0.6 Hz в нанокристаллическом Zr (размер зерен ~ 100 nm), полученном ИПД (прокаткой), наблюдается максимум при температуре 150 K, обусловленный относительно стабильными конфигурациями дислокационной структуры и не исчезающий после отжига (в течение часа) при температуре 573 K.

Настоящая работа посвящена исследованию низкотемпературных (78–300 K) акустических свойств в крупнокристаллическом и УМЗ-цирконии с целью установления влияния ИПД на упругие и неупругие характеристики при воздействии на материал высокочастотным полем малой амплитуды.

Материалы и методы исследования

Материалом для экспериментальных исследований служил иодидный цирконий. Исходный слиток получили двойным электронно-лучевым переплавом, интегральная чистота материала характеризовалась величиной остаточного сопротивления $\rho_{293}/\rho_{4.2} \approx 40$. Размер зерен исходного поликристалла составлял 1–3 mm. Для измерения акустических свойств из заготовки электроискровым способом вырезали образец Zr01 в форме параллелепипеда размером $5.5 \times 5.5 \times 10$ mm. Оставшуюся часть слитка подвергали ИПД методом осадки–выдавливания сначала при температуре 500–550°C (величина истинной тепловой деформации $\epsilon_{\text{warm}} \approx 1.2$), а затем при комнатной температуре (величина истинной холодной деформации $\epsilon_{\text{cool}} \approx 3.7$). Значение истинной пластической деформации определялось выражением $\epsilon = \ln \left(\frac{S_{\text{in}}}{S_{\text{fin}}} \right)$

(S_{in} и S_{fin} – соответственно начальная и конечная площади поперечного сечения деформируемого материала). Из центра (образец Zr02) и края (образец Zr03) полученной заготовки при помощи электроискровой резки извлекали образцы в форме параллелепипеда с размерами соответственно $5.6 \times 5.6 \times 5.3$ и $6.0 \times 5.6 \times 5.4$ mm. Торцы исследуемых образцов притирали при помощи абразивных материалов до достижения ими необходимой степени плоскопараллельности и гладкости поверхности. Структурное состояние материала изучали при помощи метода рентгенографии в $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении.

Акустические исследования проводили методом импульсного акустического моста в схеме на прохождение, что позволяло одновременно измерять две акустические характеристики: скорость распространения и коэффициент поглощения продольного ультразвука. Возбуждение продольных волн в образцах осуществляли при помощи пьезопреобразователей из ниобата лития с собственной резонансной частотой 50 МГц. Для создания высокоэффективного акустического контакта в месте сопряжения образца и пьезопреобразователя использовали силиконовое масло. Измерения выполняли в режиме

нагрева со скоростью 40 К/ч и температурным шагом 1 К. Скорость нагрева контролировали прецизионным терморегулятором РИФ 101. Измерения выполняли в амплитудно-независимой области внутреннего трения при амплитуде ультразвуковой деформации $\epsilon \sim 10^{-7}$.

Результаты и обсуждение

В процессе пластической деформации, как известно, часть необходимой для деформации энергии рассеивается в окружающую среду, а часть ее поглощается деформированным материалом в виде запасенной внутренней энергии. Эта накопленная энергия ассоциируется с изменениями структуры материала. Такими характерными структурными изменениями в ИПД-материалах является фрагментация исходной крупнокристаллической структуры с образованием неравновесной зернограницной области, насыщенной различного рода дефектами структуры. При экспериментальных исследованиях неравновесность границ зерен проявляется в размытом дифракционном контрасте на электронно-микроскопическом изображении, в наличии внутренних напряжений и изменении объема самого материала.

По данным рентгеновской дифрактометрии, в исследуемом УМЗ-цирконии обнаружена преимущественная ориентация. Анализ дифрактограмм указал на наличие аксиальной текстуры типа $\langle 001 \rangle$, ориентированной под углом 60° к направлению деформации. Ранее полученные результаты просвечивающей электронной микроскопии данного материала указывают на то, что его структура имеет однородное распределение по размерам (~ 270 nm) и большую разориентацию друг относительно друга областей, окруженных размытыми границами. Сформировавшаяся таким образом УМЗ-структура имеет большую ($\sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) плотность дислокаций, и тело зерна при этом практически свободно от них.

Данные акустических исследований в исходном крупнокристаллическом Zr01 и в свежedefормированном УМЗ Zr02 образцах представлены на рис. 1. Рис. 1,а демонстрирует температурную зависимость скорости распространения продольного ультразвука частотой 50 МГц в исходном крупнозернистом образце Zr01 (кривая 1) и в УМЗ-образце Zr02 параллельно (кривая 2) и перпендикулярно направлению деформации (кривая 3). Как видно из представленных данных, во всех рассмотренных случаях скорость имеет отрицательный температурный коэффициент. Такой ход температурной зависимости V_l связан с уменьшением упругих модулей в исследуемом материале вследствие теплового расширения. Пластическая деформация, как известно [12], приводит к снижению упругих модулей, а следовательно, и значения скорости звука ($V_l \sim E^{1/2}$, E – модуль Юнга), ввиду ослабления межатомных связей в результате искажения кристаллической структуры. Кроме того, высвобождение дополнительных неупругих механизмов внутреннего трения, связанных с дефектностью структуры, также вносит вклад в уменьшение упругих характеристик деформированных материалов.

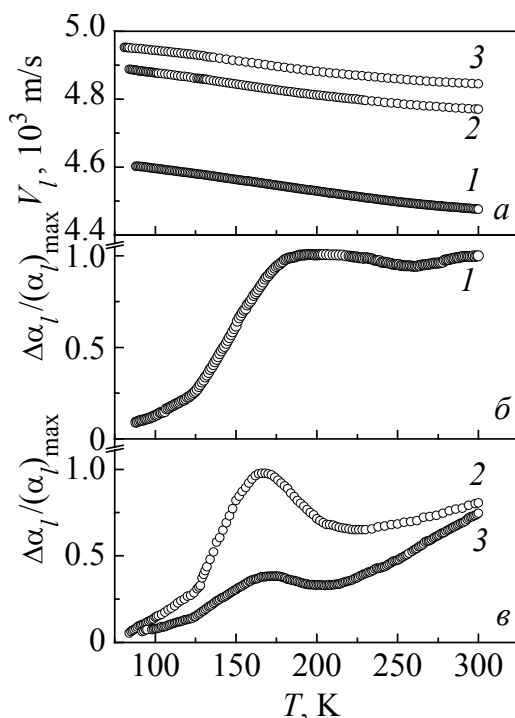


Рис. 1. Температурные зависимости скорости (а) и изменения коэффициента поглощения (б, в) продольного ультразвука частотой 50 МГц в цирконии: 1 – в исходном крупнозернистом поликристаллическом образце Zr01; 2, 3 – при распространении ультразвука соответственно параллельно и перпендикулярно направлению деформации в УМЗ-образце Zr02

Ранее [13] было установлено, что в материалах, подвергшихся ИПД, основной вклад в снижение упругих модулей дает движение зернограницных дислокаций в поле переменных механических напряжений, вызванных ультразвуковой волной. Однако приведенные экспериментальные данные ИПД-Zr показывают обратную картину. Так, значение скорости распространения продольного ультразвука в УМЗ-образце Zr02 в среднем на 7% выше, чем в крупнозернистом Zr01, при этом в УМЗ-материале наблюдается небольшое ($\sim 1.5\%$) различие в значении V_l в зависимости от направления распространения продольного ультразвука относительно направления деформации. Увеличение значения скорости продольного ультразвука в УМЗ-образце Zr02 обусловлено наличием текстуры деформации, а различие в значениях V_l при распространении продольного ультразвука параллельно и перпендикулярно направлению деформации является следствием анизотропии упругих свойств исследуемого материала [14].

Температурные зависимости изменения нормированного коэффициента поглощения продольного ультразвука частотой 50 МГц в крупнозернистом Zr01 и УМЗ Zr02 образцах представлены на рис. 1, б и в соответственно. В случае исходного крупнозернистого образца Zr01 (рис. 1, б) на температурной зависимости коэффициента поглощения проявляется широкий размытый максимум с температурой локализации ~ 185 К. Температурный спектр свежedefормированного УМЗ-образца Zr02 характеризуется ярко выраженным пиком внутреннего трения при температуре ~ 170 К при распространении ультразвука как параллельно (рис. 1, в, кривая 2), так и перпендикулярно направлению деформации (рис. 1, в, кривая 3). Следует отметить при этом, что кривая 2 демонстрирует 1-е измерение (1-й цикл охлаждения-нагрева), а

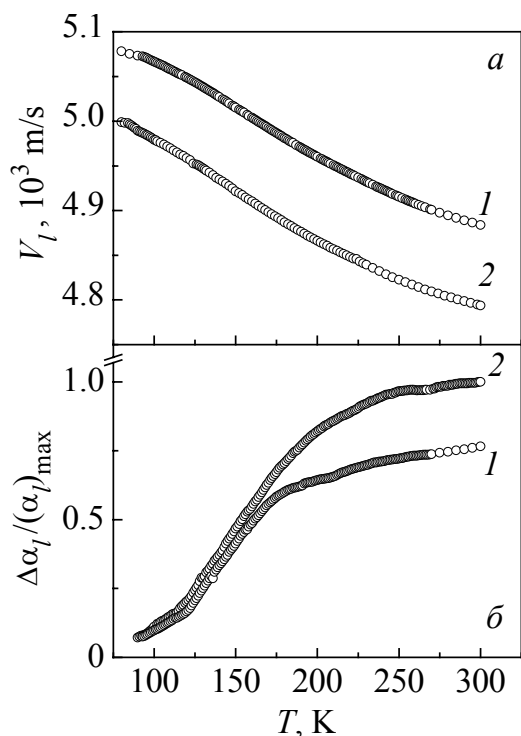


Рис. 2. Температурные зависимости скорости (а) и изменения коэффициента поглощения (б) продольного ультразвука частотой 50 МГц в УМЗ-образце Zr02 (10-й и 11-й циклы нагрева–охлаждения): 1 – распространение ультразвука перпендикулярно и 2 – параллельно направлению деформации

кривая 3 – 6-е. В ходе двух последующих измерений (2-й и 3-й циклы охлаждения–нагрева) коэффициента поглощения продольного ультразвука с ориентацией волнового вектора параллельно направлению деформации наблюдалось уменьшение высоты пика с постепенным вырождением его в плато.

При распространении ультразвука в УМЗ-образце Zr02 перпендикулярно направлению деформации вначале (4-е измерение) температурная зависимость коэффициента поглощения, начиная с $T = 125 \text{ K}$, проявляет крутой ход с характерными (подобно облученным материалам) нерегулярностями, которые при последующих циклах охлаждения–нагрева трансформируются в наблюдаемый пик внутреннего трения (рис. 1, в, кривая 3, 7-й цикл охлаждения–нагрева). Вычисленная согласно [15] энергия активации обнаруженного процесса составила $\sim 0.1 \text{ eV}$.

Рис. 2 демонстрирует 10-е и 11-е измерения в УМЗ-образце Zr02 ис-

следуемых акустических характеристик продольного ультразвука частотой 50 МГц. Как следует из приведенных данных, после выполненной серии измерений наблюдается необратимое изменение изучаемых акустических параметров: пик внутреннего трения вырождается в характерную S-образную зависимость, а скорость продольного ультразвука демонстрирует незначительный ($\sim 2\%$) рост независимо от ориентации волнового вектора ультразвука относительно направления деформации в исследуемом УМЗ-материале.

Необходимо также отметить, что проведенные дополнительные измерения температурной зависимости (8-й, 9-й циклы охлаждения–нагрева) коэффициента поглощения продольного ультразвука в УМЗ-образце Zr02 при частоте 20 МГц не выявили изменения температуры локализации наблюдаемого пика. Такая особенность $\alpha_l(T)$ указывает на нерелаксационный характер обнаруженной аномалии коэффициента поглощения ультразвука в УМЗ-образце Zr02.

Проанализируем вклад различных механизмов поглощения ультразвука в исследуемом интервале температур. Как известно, в кристаллических веще-

ствах поглощение ультразвука хорошо объясняется механизмом Ахиезера. Ультразвуковая волна, проходя через кристалл, нарушает равновесное распределение Планка фононов. Восстановление равновесия в фононном газе требует увеличения энтропии и, следовательно, поглощения ультразвука. При условии, что $\omega\tau \ll 1$, коэффициент поглощения сводится к выражению [16]:

$$\alpha = 1.1 \frac{cT\gamma^2}{2\rho V_l^3} \omega^2 \tau,$$

где c – удельная теплоемкость, T – температура, γ – параметр Грюнайзена, ρ – плотность вещества, V_l – скорость продольного ультразвука, ω – круговая частота, τ – время релаксации тепловых фононов. Время релаксации обычно оценивается исходя из данных теплопроводности:

$$k = \frac{1}{3} c V_l^2 \tau.$$

Этот механизм приводит к квадратичной зависимости коэффициента поглощения α_l от частоты и проявляется в виде S -образной кривой со слабой зависимостью от температуры выше плато теплопроводности. В пластически деформированных материалах основным вкладом в поглощение звука, зависящим от степени деформации, является дислокационное поглощение – потери на трение при движении дислокаций под воздействием приложенного знакопеременного напряжения ультразвуковой волны. В струнной модели Гранато–Люкке [17,18] дислокационное поглощение представлено выражением

$$\alpha = N \left(\frac{\omega^2}{\omega_0^2} \right) F(\omega) d \Lambda L^2,$$

где

$$N = \frac{2(1-\nu)}{V_l \pi^3}, \quad \omega_0 = \frac{1}{L} \left(\frac{2G}{\rho(1-\nu)} \right)^{1/2}, \quad F(\omega) = \left\{ \left[1 - \left(\frac{\omega^2}{\omega_0^2} \right)^2 \right] + \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \left(\frac{d}{\omega_0} \right)^2 \right\}^{-1},$$

$d = \frac{B}{2\pi\rho b^2}$ – величина демпфирования, B – коэффициент динамического

торможения, b – вектор Бюргерса, ρ – плотность, ω – круговая частота, Λ – плотность дислокаций, ω_0 – собственная частота колебаний дислокационных сегментов, L – длина сегментов, G – модуль сдвига, V_l – скорость продольного ультразвука.

Дислокационное трение может привести к резонансным и гистерезисным потерям энергии ультразвуковой волны и проявляться на температурной зависимости в виде резонансных максимумов и нерегулярностей, вызванных взаимодействием колеблющихся дислокационных сегментов с различными стопорами.

Заметный вклад в поглощение ультразвука также могут давать термоактивированные релаксационные процессы. Коэффициент поглощения, обусловленный такими процессами, можно описать в рамках феноменологической модели Дебая:

$$\alpha = \frac{\Delta}{2V_l^3} \int \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} f(\tau) d\tau,$$

где $f(\tau)$ – функция распределения времени релаксации; Δ – параметр, описывающий взаимодействия упругого поля с релаксационными модами; ω – круговая частота; V_l – скорость продольного звука. Потери, вызванные релаксационными процессами, проявляются на температурной зависимости α_l в виде пиков внутреннего трения, характерная особенность которых – смещение значения температуры локализации с увеличением частоты звука.

Таким образом, наблюдаемые нами в УМЗ-цирконии невоспроизводимые пики внутреннего трения являются проявлением его дислокационного механизма и могут быть результатом «лавиновых» процессов, происходящих в интенсивно деформированном материале вследствие интенсификации возврата дефектной структуры в неравновесной зернограничной области. Принимая во внимание, что значение температуры локализации наблюдаемых максимумов ~ 170 К, а энергия активации ~ 0.1 эВ, и учитывая особенности гомологической температуры [8] и активационных параметров в материалах, подвергшихся ИПД, к таким процессам в УМЗ-цирконии можно отнести перераспределение, рекомбинацию и миграцию на стоки точечных дефектов, а также внезапное движение нестабильных дислокаций, возбужденных внешним знакопеременным полем ультразвуковой волны. Такие процессы носят, как известно, диффузионный характер и интенсивно происходят в свежedefормированных материалах, обладающих «исходной» неравновесностью, которая с течением времени снижается.

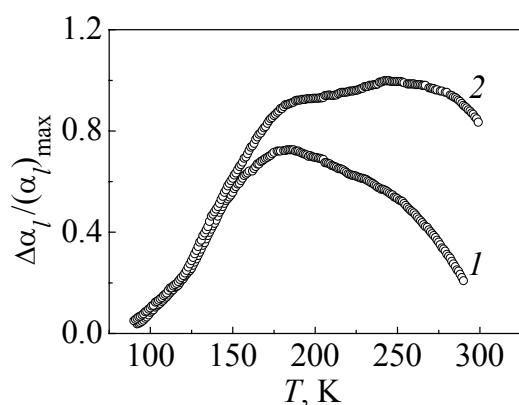


Рис. 3. Зависимость от температуры изменения коэффициента поглощения продольного ультразвука частотой 50 МГц в свежеприготовленном (1) и после вылеживания в течение года при комнатной температуре (2) УМЗ-образце ZrO3

формированных материалах, обладающих «исходной» неравновесностью, которая с течением времени снижается.

На рис. 3 представлены результаты температурной зависимости изменения нормированного коэффициента поглощения продольного ультразвука частотой 50 МГц с волновым вектором, ориентированным параллельно направлению деформации в УМЗ-образце ZrO3, свежedefормированном (кривая 1) и после его вылеживания при комнатной температуре в течение года (кривая 2). Приведенные данные указывают на уменьшение «исходной» неравно-

вещности после вылеживания, однако неравновесная зернограничная область по-прежнему является источником неупругих явлений, высвобождающихся в процессе возврата и проявляющихся на температурной зависимости коэффициента поглощения в виде нерегулярностей. Следует отметить, что переход дефектов структуры в термодинамически равновесное состояние более интенсивно происходит в результате термоциклирования. По-видимому, этому способствуют возникающие в образце микроструктурные напряжения анизотропии термического расширения [19], а также знакопеременные напряжения, возбуждаемые продольной ультразвуковой волной. Уширение пика внутреннего трения, а также наличие сателлитного максимума при температуре ~ 240 К на температурном спектре УМЗ-образца ZrO_3 является следствием суперпозиции различных термоактивируемых структурных процессов, проявляющихся дополнительно в исследуемом образце при воздействии на него знакопеременным полем ультразвуковой волны. Причиной такого различия в температурной зависимости коэффициента поглощения в УМЗ-образцах ZrO_2 и ZrO_3 , вероятнее всего, является неоднородность деформации.

Наблюдаемое незначительное увеличение абсолютного значения скорости продольного ультразвука (рис. 3, кривая 1) после термоциклирования, вероятно, связано с перераспределением дефектов структуры в поле микронапряжений с частичной их рекомбинацией и аннигиляцией. Гладкий ход кривой температурной зависимости скорости свидетельствует об отсутствии реакции упругих модулей на происходящие структурные процессы и тем самым указывает на отсутствие аномального роста зерна, наблюдаемого ранее в материалах, подвергшихся ИПД. Уменьшение изменения скорости продольного ультразвука выше температуры 170 К является следствием повышения значения упругих модулей. Такое поведение есть результат демпфирования или стабилизации колеблющихся дислокационных сегментов точечными дефектами после миграции дефектов к дислокациям в процессе возврата. Более ясную картину эволюции структурных изменений в УМЗ-материалах, полученных методом ИПД, можно увидеть при условии сочетания акустических и структурных исследований.

В заключение хотелось отметить, что впервые упоминание о невоспроизводимых деформационных пиках внутреннего трения в слабдеформированном цирконии было сделано Хасигути и соавторами в работе [20]. На температурном спектре при частоте 1 кГц наблюдались два релаксационных пика при температуре 242 и 258 К (с близкими активационными параметрами), которые легко отжигались при комнатной температуре. По мнению авторов, наблюдаемые невоспроизводимые пики внутреннего трения являются результатом относительно нестабильного релаксационного взаимодействия конфигурации точечных дефектов с дислокациями. В настоящей работе релаксационная составляющая [21] взаимодействия дислокаций с точечными дефектами отсутствует. Наблюдаемое уменьшение коэффициента поглоще-

ния в УМЗ-циркории (нисходящая ветвь выявленного пика), по-видимому, является результатом демпфирования или стабилизации мигрирующими дефектами дислокационных сегментов, движущихся в плоскостях скольжения под действием знакопеременного поля ультразвуковой волны.

Выводы

Результаты экспериментальных исследований низкотемпературных акустических свойств в УМЗ-циркории, полученном методом ИПД «осадка–выдавливание», выявили такие особенности:

1. Вследствие образования аксиальной текстуры деформации значение скорости распространения продольного ультразвука частотой 50 МГц в УМЗ-циркории выше, чем в крупнозернистом поликристалле, и в УМЗ-материале наблюдается небольшое различие (в силу анизотропии упругих свойств) в значении V_l в зависимости от направления распространения ультразвука относительно направления деформации.

2. Деформационное старение УМЗ-циркории при комнатной температуре приводит к увеличению значения скорости ультразвука в результате повышения жесткости исследуемого материала.

3. На температурной зависимости коэффициента поглощения продольного ультразвука наблюдаемый при температуре 170 К невоспроизводимый максимум обусловлен высвобождением неупругих явлений в результате интенсивных процессов возврата структуры в зернограничной области, обладающей «исходной» неравновесностью.

4. Отжиг УМЗ-циркории при комнатной температуре в течение года не устраняет в полной мере неравновесность, в то время как термоциклирование активно способствует переходу дефектов структуры в более термодинамически устойчивое состояние с их частичной рекомбинацией и аннигиляцией. Этому, вероятно, благоприятствуют микронапряжения термической анизотропии.

5. Наблюдаемое уширение пика внутреннего трения, а также наличие спутного пика в УМЗ-образце ZrO₃ при температуре ~ 240 К является следствием проявления суперпозиции различных термоактивируемых структурных процессов.

1. Ф.З. Утяшев, ФТВД **20**, № 1, 7 (2010).
2. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
3. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер, Успехи физических наук **179**, 337 (2009).
4. Г.А. Малыгин, Успехи физических наук **181**, 1129 (2011).
5. В.В. Столяров, Вестник научно-технического развития **3**, 54 (2010).
6. В.Н. Чувальдиев, Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения, Физматлит, Москва (2004).
7. Р.А. Андриевский, Успехи химии **71**, 967 (2002).

8. А.А. Симонова, М.В. Вerezуб, Дж. Каптай, Процеси механічної обробки в машинобудуванні вип. 11, 284 (2011).
9. М.Ю. Грязнов, В.Н. Чувальдиев, А.Н. Сысоев, В.И. Копылов, Вестник Нижегородского университета им. Лобачевского **2**(2), 147 (2010).
10. Е.Н. Ватажук, П.П. Паль-Валь, В.Д. Нацик, Л.Н. Паль-Валь, М.А. Тихоновский, А.Н. Великодний, П.А. Хаймович, ФНТ **37**, 210 (2011).
11. М.Б. Лазарева, В.С. Оковит, Л.А. Чиркина, В.В. Калиновский, И.Ф. Борисова, В.И. Соколенко, К.В. Ковтун, Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники» № 6, 32 (2009).
12. С.А. Головин, А.С. Пушкар, Д.М. Левин, Упругие и демпфирующие свойства конструкционных материалов, Металлургия, Москва (1987).
13. Ю.А. Буренков, С.П. Никоноров, Б.И. Смирнов, В.И. Копылов, ФТТ **45**, 2017 (2003).
14. U.F. Kocks, C.N. Tomé and H.-R. Wenk, Texture and Anisotropy, Cambridge University Press (1998).
15. В.С. Постников, Внутреннее трение в металлах, Металлургия, Москва (1974).
16. У. Мэзон, Физическая акустика. Динамика решетки, Мир, Москва (1968).
17. Л.Г. Меркулова, Ультразвуковые методы исследования дислокаций, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
18. Р. Труэл, Ч. Эльбаум, Б. Чик, Ультразвуковые методы в физике твердого тела, Мир, Москва (1972).
19. В.А. Лухачев, ФТТ **3**, 1827 (1961).
20. R.R. Hasiguti, N. Igata and G. Kamoshita, Acta Metall. **10**, 442 (1962).
21. У. Мэзон, Физическая акустика. Влияние дефектов на свойства твердых тел, Мир, Москва (1969).

A.S. Bulatov, A.N. Velikodniy, V.F. Dolzhenko, V.S. Klochko, A.V. Korniets, M.A. Tihonovskiy

PECULIARITIES OF ACOUSTIC PROPERTIES IN ULTRAFINE ZIRCONIUM AT LOW TEMPERATURES

The paper presents the experimental data of the velocity V_l and attenuation coefficient α_l of longitudinal ultrasound (50 MHz frequency) measurements in the temperature range of 78–300 K in polycrystalline coarse-grained and ultrafine zirconium. Ultrafine state with the average size of structural elements (grains, subgrains) ~ 270 nm was achieved using intensive plastic deformation.

The measurements were carried out using impulse bridge method to determine the influence of intensive plastic deformation on the elastic and non-elastic characteristics when the sample is exposed to high-frequency elastic field of small plastic strain amplitude. Generation and detection of ultrasound waves was carried out with the help of lithium niobate piezoelectric transducer. The acoustic contact was achieved due to the use of silicone oil. The measurements were made when being heated in the amplitude free spot of internal friction. Both the velocity and ultrasound attenuation coefficient were measured in parallel.

The experiments proved that in the temperature range of 78–300 K at 50 MHz frequency in ultrafine zirconium, the longitudinal ultrasound velocity is $\sim 7\%$ higher than in

isotropic coarse-grained zirconium due to the effect of the formatted texture after deformation. The dependence of ultrasound velocity on the ultrasound pointing wave vector direction with regard to the deformation direction, caused by the anisotropy of elastic characteristics in ultrafine zirconium, was found out. The temperature dependence of ultrasound attenuation coefficient shows a wide unplayable internal friction peak at ~ 170 K temperature, caused by the return of the structure at non-equilibrium grain-boundary phase. The comparison of the obtained experimental data after thermal cycling and deformation aging of ultrafine zirconium points to the fact that the intensification of the structural return process after cold hardening is primarily caused by the thermal anisotropy of microstrain.

Keywords: intensive plastic deformation, velocity and attenuation of ultrasound, non-equilibrium grain-boundary phase

Fig. 1. Temperature dependences of the velocity (a) and attenuation change (δ , ϵ) longitudinal ultrasound of 50 MHz frequency for zirconium: 1 – for the initial coarse-grained polycrystalline sample of Zr01; 2, 3 – the propagation of ultrasound is parallel and normal to the direction of deformation in the Zr02 ultrafine sample, respectively

Fig. 2. The temperature dependence of the velocity (a) and attenuation change (δ) longitudinal ultrasound of 50 MHz frequency for the Zr02 ultrafine sample (10-th and 11-th cycle of heating and cooling): 1 – the propagation of ultrasound is normal and 2 – parallel to the direction of deformation

Fig. 3. Temperature dependence of the attenuation change longitudinal ultrasound of 50 MHz frequency for freshly prepared Zr03 ultrafine sample (1) and after deformation aging (one year) at room temperature (2) one

PACS: 62.23.Pq, 62.40.+i

В.А. Белошенко, И.М. Крыгин, А.Н. Пилипенко, В.В. Чишко

ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО КОМПОЗИТА Cu–NbTi ПОСЛЕ КОМБИНИРОВАННОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

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

Статья поступила в редакцию 6 июня 2013 года

Исследованы температурные зависимости внутреннего трения (ТЗВТ) и модуля сдвига в Cu–NbTi-композитах, полученных комбинированной пластической деформацией с использованием равноканального многоугольного прессования (РКМУП). Установлено влияние знакопеременной деформации на протекающие в композите релаксационные процессы и получены количественные оценки их активационных параметров.

Ключевые слова: внутреннее трение, равноканальное многоугольное прессование, композит

Досліджено температурні залежності внутрішнього тертя (ТЗВТ) та модуля зсуву в Cu–NbTi-композитах, отриманих комбінованою пластичною деформацією з використанням рівноканального багатокуткового пресування (РКБКП). Установлено вплив знакозмінної деформації на релаксаційні процеси, що проходять в композиті, та отримано кількісні оцінки їхніх активаційних параметрів.

Ключові слова: внутрішнє тертя, рівноканальне багатокуткове пресування, композит

Введение

Сверхпроводящие композиты Cu–NbTi широко используются в качестве функциональных материалов в приборостроении, энергетике и других областях современной техники. Ранее было показано, что комбинированная пластическая деформация Cu–NbTi-композитов с использованием РКМУП, гидроэкструзии (ГЭ) и волочения в сочетании с термообработкой способствует формированию в сплаве высокооднородной нанокристаллической структуры, благоприятной для повышения функциональных свойств [1]. Известно, что особенности наноструктурных материалов (малый размер зерен, наличие многочисленных поверхностей раздела, остаточные напряжения и др.), обуславливающие значительное повышение физико-механических характеристик, в то же время определяют их неравновесное состояние. При приложении внешних воздействий (температуры, деформации, электромагнитного поля и др.) структур-

ная релаксация таких материалов ведет к значительным изменениям их свойств [2]. Указанные эффекты достаточно хорошо изучены в чистых металлах и сплавах. В меньшей степени это касается волокнистых композитов.

Для исследования релаксационных процессов эффективен метод внутреннего трения (ВТ), являющийся одним из наиболее структурно-чувствительных методов, используемых в физическом материаловедении [3]. Релаксационные свойства сверхпроводящих композитов Cu–NbTi практически не изучены. Имеющиеся в литературе сведения о демпфирующих способностях их компонентов не позволяют спрогнозировать поведение ВТ композита, поскольку они зачастую противоречивы [3], ограничены исследованным температурным интервалом [4] или просто отсутствуют для использованного в настоящей работе метода деформационной обработки. Кроме того, следует учитывать также наличие границ раздела, приводящих к дополнительной диссипации энергии, вклад которых будет зависеть от структурного состояния компонентов композита [5]. Целью данной работы являлось исследование влияния комбинированной пластической деформации с использованием РКМУП на механическую релаксацию Cu–NbTi-композитов в широком интервале температур.

Материалы и методы исследований

В качестве исходных заготовок использовали биметаллические горячепрессованные прутки сплава ниобий–титан (Nb–60 at.% Ti) в медной (М06) матрице диаметром 15 mm. Часть заготовок деформировали ГЭ до диаметра 5.0 mm с единичной степенью деформации $e \leq 1.2$, а затем волочили с частными деформациями $e \leq 0.2$ для получения проволоки диаметром 2.0 mm. Другую часть заготовок подвергали РКМУП с величиной накопленной деформации $e = 9.84$ (12 проходов) и 13.12 (16 проходов), после чего деформировали ГЭ и волочением по указанным выше режимам и маршрутам с суммарной величиной монотонной деформации $e = 4.02$. Подробно методика описана в работе [6].

Для сравнения исследовали образцы меди и сплава NbTi того же состава, что и компоненты композита, полученные ГЭ и волочением с аналогичной величиной деформации.

Измерения ВТ и динамического модуля сдвига G осуществляли на образцах диаметром 2.0 mm и длиной рабочей части 90 mm с помощью автоматизированной системы релаксационной спектроскопии, разработанной в Донецком физико-техническом институте им. А.А. Галкина [7], в интервале температур 100–900 К. О поведении динамического модуля сдвига судили по изменению частоты колебаний f , поскольку $G \sim f^2$. Амплитуда колебаний соответствовала амплитудонезависимой области и составляла $1 \cdot 10^{-5}$, частота – 60 Hz. В состав указанной автоматизированной системы входят: обратный крутильный маятник; системы раскачки маятника и обеспечения работы при вынужденных и свободнозатухающих колебаниях, регистрации деформации образца и вакуумного обеспечения, регулирования и стабилизации температуры образца; компьютерная система управления, сбора и обработки резуль-

татов измерений RTViewer. Разработанная система, обеспечивая удобство в эксплуатации и высокую достоверность получаемых данных, позволяет производить измерения ТЗВТ в интервале 80–1100 К, частотной зависимости ВТ в диапазоне от 10^{-4} до 60 Hz, амплитудной зависимости ВТ в диапазоне относительной деформации 10^{-6} – 10^{-4} при фиксированной температуре, а также температурной зависимости модуля упругости.

Результаты и их обсуждение

В области низких (< 300 К) температур обнаружены пики на ТЗВТ композита, полученного с использованием РКМУП, при 150 и 270 К (рис. 1, I, а). Из сопоставления с ТЗВТ меди и сплава NbTi (рис. 1, I, б) можно сделать вывод, что они обусловлены деформацией на границе раздела композита под действием термоупругих напряжений. Подобная картина наблюдалась для наноламината Cu–Nb в работе [8]. О деформационной природе пиков свидетельствует также их исчезновение при повторном охлаждении после нагрева.

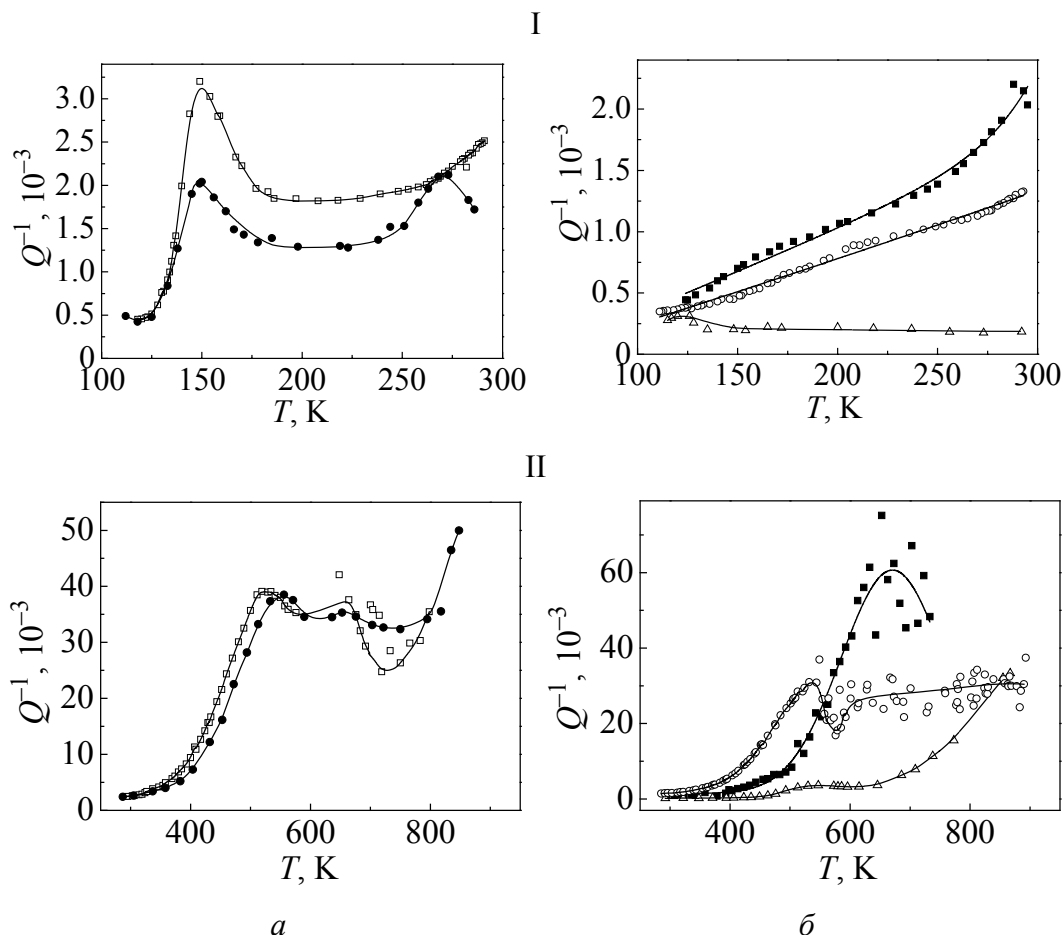


Рис. 1. Низко- (I) и высокотемпературные (II) зависимости ВТ композита Cu–NbTi и составляющих его компонентов: а – РКМУП (\square – $e_{\text{РКМУП}} = 9.84$, \bullet – $e_{\text{РКМУП}} = 13.12$) + ГЭ + волочение; б – ГЭ + волочение (\blacksquare – Cu, \triangle – NbTi, \circ – Cu–NbTi)

Отсутствие низкотемпературных пиков в композите, полученном без применения РКМУП (рис. 1, I, б), и их наличие при включении в схему обработки знакопеременной деформации могут быть обусловлены несколькими причинами: различным уровнем микронапряжений в образцах; сохранением хорошей адгезии между медью и сплавом при осесимметричной деформации ГЭ и волочением в отличие от знакопеременной деформации РКМУП; различиями в линейных коэффициентах температурного расширения (ЛКТР) компонентов композита. Действие первого фактора представляется сомнительным, поскольку для образцов, полученных без применения РКМУП и с таковым ($\epsilon = 13.12$), величина микронапряжений II рода $\Delta a/a$ составляет $1.91 \cdot 10^{-3}$ и $1.96 \cdot 10^{-3}$ соответственно [9].

Различия в ЛКТР компонентов композита при изменении температуры на ΔT приводят к возникновению в нем внутренних напряжений, которые в рамках упругого приближения описываются формулой [10]:

$$\sigma = \frac{V_m E_f E_m \Delta \alpha \Delta T}{V_m E_m + V_f E_f}, \quad (1)$$

где V_m и V_f – коэффициенты объемного содержания материалов матрицы и волокон, E_m и E_f – их модули Юнга, $\Delta \alpha = \alpha_m - \alpha_f$ – разность ЛКТР матрицы и волокна.

Проанализируем физические величины, входящие в формулу (1), применительно к исследуемому композиту: 1) по данным настоящей работы, РКМУП приводит к снижению динамического модуля сдвига, а следовательно, и модуля Юнга на 4–7% в сравнении с образцом, деформированным ГЭ и волочением; 2) в работе [11] показано, что равноканальное угловое прессование более чем в 3 раза повышает ЛКТР меди; 3) коэффициент объемного содержания V для рассматриваемых образцов одинаков. Тогда из формулы (1) следует, что внутренние напряжения в образце, полученном комбинированной пластической деформацией с использованием РКМУП, должны значительно превышать таковые для композита, деформированного только ГЭ и волочением.

Таким образом, можно сделать вывод, что основным фактором, обуславливающим появление низкотемпературных пиков на ТЗВТ композита, обработанного с применением РКМУП, являются внутренние напряжения на границе раздела компонентов.

С ростом температуры от 100 до 900 К величина ВТ повышается на порядок. При этом предварительная деформация РКМУП приводит к увеличению ВТ до 30% в сравнении с композитом, полученным ГЭ и волочением. В области $T > 300$ К пики ВТ исследуемых материалов проявляются при температурах 525–550 и 660–670 К (рис. 1, II). Поскольку процессы, происходящие в данном интервале температур в меди и NbTi-сплаве, являются релаксационными [3, 12], для оценки величины энергии активации H использовали формулу Верта–Маркса:

$$H = RT_{\max} \ln \frac{kT_{\max}}{hf_{\max}}, \quad (2)$$

где R – число Авогадро, h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана, T_{\max} – температура максимума внутреннего трения, f_{\max} – частота собственных колебаний образца, соответствующая максимуму внутреннего трения.

Результаты расчета приведены в таблице. Первый пик в сплаве NbTi и исследуемых композитах обусловлен перераспределением примесных атомов кислорода, располагающихся в октаэдрических пустотах кристаллической решетки титана, под действием внешнего знакопеременного напряжения малой величины [12]. Судя по величине энергии активации и температурному положению, второй пик ВТ композитов, полученных с использованием РКМУП, соответствует наложенным друг на друга рекристаллизационному и зернограничному пикам ВТ медной матрицы (рис. 1, II, a). Возможность формирования зернограничного пика при первом нагреве деформированного материала определяется процессами роста зерен и формирования равновесных границ зерен непосредственно в ходе измерения ТЗВТ при температурах выше начала рекристаллизации [13].

Таблица

Релаксационные параметры

Материал	Состояние образца	Температура пика T_{\max} , К	Энергия активации H , eV	Постоянная времени релаксации τ_0 , s
Cu	ГЭ + волочение, нагрев	670	1.522	$9.12 \cdot 10^{-15}$
Cu–NbTi	РКМУП ($e = 9.84$) + ГЭ + волочение, охлаждение	150	0.323	$4.12 \cdot 10^{-14}$
	РКМУП ($e = 9.84$) + ГЭ + волочение, нагрев	525	1.19	$1.16 \cdot 10^{-14}$
		660	1.527	$9.22 \cdot 10^{-15}$
	РКМУП ($e = 13.12$) + ГЭ + волочение, охлаждение	150	0.323	$4.12 \cdot 10^{-14}$
		270	0.596	$2.28 \cdot 10^{-14}$
	РКМУП ($e = 13.12$) + ГЭ + волочение, нагрев	555	1.26	$1.1 \cdot 10^{-14}$
		655	1.503	$9.3 \cdot 10^{-15}$
NbTi	ГЭ + волочение, нагрев	530	1.204	$1.15 \cdot 10^{-14}$
	ГЭ + волочение, охлаждение	122	0.264	$5.06 \cdot 10^{-14}$
	ГЭ + волочение, нагрев	538	1.23	$1.13 \cdot 10^{-14}$

Малая высота рекристаллизационного пика, а также сдвиг кривой ТЗВТ вправо с увеличением степени деформации РКМУП (рис. 1, II, a), вероятно, обусловлены процессом динамической рекристаллизации. Это предположение подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями [14], согласно которым при повышении степени деформации РКМУП в сплаве

NbTi наблюдались процессы накопления дислокаций, появление структур с плавной разориентацией областей кристаллической решетки в пределах исходных зерен, процессы фрагментации зерен, выделение дисперсной α -фазы и аномальный рост рекристаллизованных зерен. Пик на ТЗВТ композита, полученного ГЭ и волочением, трудно выявить из-за значительного разброса экспериментальных данных (рис. 1, II, б). Необходимо отметить, что после завершения рекристаллизации (при втором нагреве) в данном образце при $T = 660$ К отчетливо проявляется широкий пик, соответствующий зернограничному пику медной матрицы.

Выводы

Обнаружено, что комбинированная пластическая деформация Cu–NbTi-композитов с использованием РКМУП приводит к появлению на низкотемпературной ветви ТЗВТ пиков, обусловленных деформацией на границе раздела композита под действием термоупругих напряжений.

В области высоких температур зависимость ВТ от деформационной предыстории образца проявляется в повышении до 30% величины ВТ композита, полученного с использованием РКМУП, в сравнении с композитом, не подвергавшимся такой обработке.

1. В.А. Белошенко, В.В. Чишко, ФММ **114**, № 9, 98 (2013).
2. Р.А. Андриевский, Успехи химии **70**, 967 (2002).
3. M.S. Blanter, I.S. Golovin, H. Neuhauser, H.-R. Sinning, Internal Friction in Metallic Materials, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin (2007).
4. В.М. Аржавитин, В.Т. Петренко, Г.Е. Сторожилов, М.А. Тихоновский, В.А. Финкель, О.В. Черный, Б.И. Шаповал, Изв. РАН. Сер. физ. **61**, 277 (1997).
5. Л.А. Чиркина, В.С. Оковит, М.А. Тихоновский, О.И. Волчок, М.Б. Лазарева, В.В. Калиновский, И.В. Колодий, Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники» № 6, 141 (2009).
6. В.А. Белошенко, Н.И. Матросов, В.В. Чишко, В.П. Дьяконов, Л.Ф. Сенникова, О.Н. Миронова, Э.А. Медведская, Б.А. Шевченко, ФТВД **19**, № 2, 129 (2009).
7. В.О. Білошенко, А.І. Ізотов, А.М. Пилипенко, М.П. Пилипенко, Установка для виміру внутрішнього тертя в області інфранізьких частот, Патент України, Бюл. № 3 (2006).
8. В.И. Бетехтин, Ю.Р. Колобов, Б.К. Кардашев, Е.В. Голосов, М.В. Нарыкова, А.Г. Кадомцев, Д.Н. Клименко, М.И. Карпов, Письма в ЖТФ **38**, вып. 3, 88 (2012).
9. V.A. Beloshenko, V.P. Dyakonov, V.V. Chishko, N.I. Matrosov, O.N. Mironova, D. Gajda, A.J. Zaleski, R. Puzniak, Functional materials **16**, 174 (2009).
10. В.М. Аржавитин, В.Я. Свердлов, Металлофиз. новейшие технол. **25**, 545 (2003).
11. И.В. Александров, Р.М. Мазитов, А.Р. Кильмаматов, К. Джанг, К. Лу, Р.З. Валиев, ФММ **90**, № 2, 77 (2000).
12. L.H. Almeida, T.C. Niemeyer, K.C.C. Pires, C.R. Grandini, C.A.F. Pintao, O. Florencio, Mater. Sci. Eng. **A370**, 96 (2004).

13. И.С. Головин, ФММ **110**, 424 (2010).
14. Т.Е. Константинова, В.А. Белошенко, В.А. Глазунова, В.В. Чижко, Материалы 51-й Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», 191 (2011).

V.A. Beloshenko, I.M. Krygin, A.N. Pylypenko, V.V. Chishko

INTERNAL FRICTION OF THE Cu–NbTi SUPERCONDUCTING COMPOSITE AFTER COMBINED PLASTIC DEFORMATION

By internal friction (IF), relaxation processes in the Cu–NbTi composite obtained by combined plastic deformation with equal channel multi angle pressing (ECMAP), hydrostatic extrusion (HE) and drawing in a temperature range of 100–900 K were studied. At low temperatures (< 300 K), peaks of the temperature dependence of IF of the composite prepared using ECMAP at 150 and 270 K were detected. From the comparison with the temperature dependence of IF of copper and the NbTi alloy, it can be concluded that they are determined by deformation of the composite at the interface under the influence of thermal stress. The disappearance of the peaks during the second cooling after heating points at their deformation nature. The lack of low-temperature peaks in the composite obtained without of ECMAP, and their presence at applied sign-alternating strain may be related to several reasons: different levels of microstrain in the samples, maintaining of good adhesion between the copper and the alloy with axially symmetric deformation of HE and drawing as opposed to alternating strain of ECMAP, the difference in the coefficients of linear thermal expansion of the composite components. As the temperature increases from 100 to 900 K, the value of IF increases by order. At the same time preliminary deformation by ECMAP increases IF to 30% in comparison with the composite obtained by HE and drawing. At $T > 300$ K, IF peaks of the tested materials are detected at temperatures of 525–550 and 660–670 K. Comparison of the activation energy calculated by the Wert–Marx formula, with the published data allowed suggestion that the first peak is due to the redistribution of impurity atoms of oxygen, which are located at octahedral voids of the titanium lattice under external alternating voltage of small value. The second peak of IF corresponds to superimposed recrystallization and grain boundary peaks of IF of the copper matrix. The quantitative evaluation of the activation parameters of relaxation processes was obtained.

Keywords: internal friction, equal channel multi angle pressing, composite

Fig. 1. Low-temperature (I) and high-temperature (II) IF of the Cu–NbTi composite and its components: a – ECMAP (\square – $e_{\text{ECMAP}} = 9.84$, \bullet – $e_{\text{ECMAP}} = 13.12$) + HE + drawing; b – HE + drawing (\blacksquare – Cu, \triangle – NbTi, \circ – Cu–NbTi)

PACS: 64.70.Kd, 64.60.Bd, 75.60.Ej

Л.С. Метлов^{1,2}, Б.М. Эфрос¹, В.Н. Варюхин^{1,2}

ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В γ/ε -ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ

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

²Донецкий национальный университет
ул. Университетская, 24, г. Донецк, 83001, Украина

Статья поступила в редакцию 25 января 2013 года

Получены результаты исследования фазового состава сплавов на основе твердого Fe–Mn-раствора в зависимости от параметров интенсивной пластической деформации (ИПД) под давлением. Экспериментально и теоретически показано, что формирование нанокристаллического (НК) состояния увеличивает гистерезис барических $\alpha/\varepsilon/\gamma$ -превращений и, следовательно, оказывает существенное влияние на стабильность ГПУ ε -фазы высокого давления в исследованных сплавах в зависимости от величины энергии дефектов упаковки ГЦК γ -фазы.

Ключевые слова: фазовый переход, твердый раствор, сплав, неравновесная термодинамика, дефекты, интенсивная пластическая деформация

Одержано результати досліджень фазового складу сплавів на основі твердого Fe–Mn-розчину в залежності від параметрів інтенсивної пластичної деформації (ИПД) під тиском. Експериментально й теоретично показано, що формування нанокристалічного (НК) стану збільшує гістерезис баричних $\alpha/\varepsilon/\gamma$ -перетворень і, отже, оказує суттєвий вплив на стабільність ГПУ ε -фази високого тиску у сплавах, які досліджуються, у залежності від значення енергії дефектів упаковки ГЦК γ -фази.

Ключові слова: фазовий перехід, твердий розчин, сплав, нерівноважна термодинаміка, інтенсивна пластична деформація

В настоящее время большой интерес представляет изучение $\alpha/\varepsilon/\gamma$ -фазовых переходов мартенситного типа в сталях и сплавах на основе твердого Fe–Mn-раствора. Эти переходы протекают при достаточно низких температурах и сопровождаются относительно большими объемными эффектами превращения, что обуславливает высокую чувствительность данных сталей и сплавов к воздействию давления и пластической деформации [1]. Кроме того, известно, что формирование НК-структуры может оказывать существенное влияние на кинетику и полноту барических сдвиговых (мартенситных) превращений в сталях и сплавах [2].

Объектами исследования служили железо и его сплавы с содержанием марганца C_{Mn} от 3 до 55 mass%, имеющие различную энергию дефектов упаковки и, следовательно, разный фазовый состав в исходном состоянии после обработки на твердый раствор. Выбор данных материалов обусловлен тем, что сплавы на основе твердого Fe–Mn-раствора являются основой для создания высокопрочных, немагнитных, демпфирующих, инварных, элинварных, износостойких, коррозионно-стойких материалов со стабильной и метастабильной ГЦК γ -фазой [3].

Для исследования влияния ИПД и/или давления использовали установки для кручения и трехосного или одноосного сжатия под давлением, в которых реализованы методы с «мягкой» схемой напряженного состояния. Диапазоны давления P и величины деформации e изученных сплавов составляли соответственно 0–(~ 60) GPa и 0–(~ 10) единиц истинной деформации. Структурно-фазовое состояние образцов исследовали методами рентгеноструктурного анализа, просвечивающей электронной микроскопии, мессбауэрографии, магнитометрии и металлографии.

Начальные стадии ($e \leq 4$) ИПД в условиях высоких давлений приводят к появлению структур полосчатого типа, формируемых из двойников и дефектов упаковки, в $(\epsilon + \gamma)$ - и γ -Fe–Mn-сплавах: $(\epsilon + \gamma)$ -Fe₈₀Mn₂₀, $(\epsilon + \gamma)$ -Fe₇₅Mn₂₅, γ -Fe₆₀Mn₄₀, γ -Fe₅₅Mn₄₅, γ -Fe₅₀Mn₅₀, γ -Fe₄₅Mn₅₅ и $(\gamma + \epsilon)$ -Fe₇₈Mn₂₀Si₂. Дальнейшее увеличение величины сдвиговой деформации e от 4 до ~ 10 при ИПД приводит к формированию НК-структуры со средним размером микрокристаллитов $d \approx 60$ –100 nm, которая имеет сильную зависимость от схемы и величин параметров ИПД. Формирование НК-состояния при ИПД под давлением привело к изменению фазового состава всех исследованных сплавов, за исключением ОЦК α -Fe и α -Fe–Mn-сплавов. В ОЦК α -Fe–Mn-сплавах с концентрацией $C_{Mn} < 10\%$ (α -Fe₉₇Mn₃, α -Fe₉₃Mn₇) ИПД с параметрами $e = 6.4$ и $P = 10$ GPa не приводит к стабилизации ГПУ ϵ -фазы высокого давления (рис. 1,а).

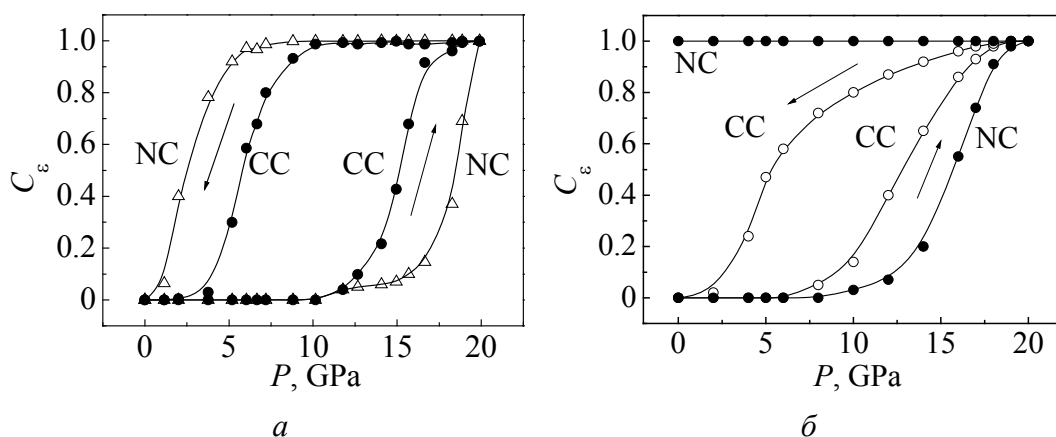


Рис. 1. Зависимость концентрации ϵ -фазы высокого давления C_ϵ в α -Fe (а) и γ -Fe₅₅Mn₄₅ (б) от давления P : CC – крупнокристаллическое ($d \approx 1000 \mu m$) состояние; NC – нанокристаллическое ($d \approx 80 nm$)

ИПД под давлением ($\gamma + \epsilon$)-Fe-Mn-сплавов приводит к дополнительному увеличению ГПУ ϵ -фазы по сравнению с исходным состоянием и другими обработками под давлением (гидроэкструзия, ударные волны и т.д.) (рис. 2).

Характер изменения фазовых составляющих при деформации ($\gamma + \epsilon$)-Fe-Mn-сплавов показывает повышение содержания ГПУ ϵ -фазы и подавление ОЦК α' -фазы деформации с ростом давления P , что подтверждается также исследованием изменения фазового состава сплава ($\epsilon + \gamma$)-Fe₈₀Mn₂₀ при ИПД под давлением. Данная закономерность обусловлена соответствующими величинами удельных объемов γ -, ϵ - и α -фаз [2,3].

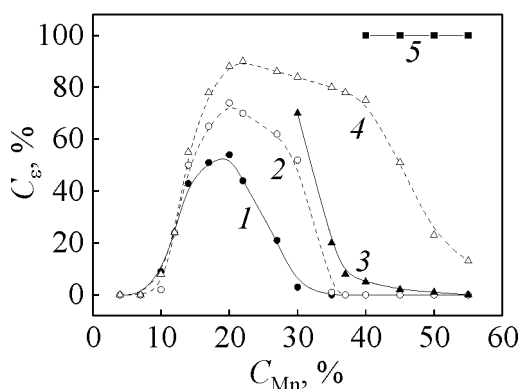


Рис. 2. Влияние различных обработок на стабилизацию ГПУ ϵ -фазы высокого давления в Fe-Mn-сплавах в зависимости от концентрации марганца C_{Mn} : 1 – исходное (закаленное) состояние; 2 – гидроэкструзия ($e \approx 0.5$, $P \approx 1$ GPa); 3 – ударно-волновое нагружение ($P \approx 16$ GPa) [2]; 4, 5 – ИПД методом кручения соответственно при $e \approx 6-7$, $P \approx 10$ GPa и $e \approx 4-5$, $P \approx 20$ GPa

В γ -Fe-Mn-сплавах (γ -Fe₆₀Mn₄₀– γ -Fe₄₅Mn₅₅) ИПД кручением под давлением с параметрами $P \approx 10$ GPa и $e \approx 6.4$ вызывала $\gamma \rightarrow \epsilon$ -превращение с сохранением от 70 до 10% ГПУ ϵ -фазы высокого давления после снятия давления (рис. 2). При этом количество остаточной ГПУ ϵ -фазы высокого давления снижается с ростом энергии дефекта упаковки исходной γ -фазы в Fe-Mn-сплавах (увеличением концентрации C_{Mn}). Повышение P до 19–20 GPa при ИПД кручением с величиной $e \approx 4-5$ вызывало необратимое $\gamma \rightarrow \epsilon$ -превращение с полным сохранением 100% ГПУ ϵ -фазы высокого давления после снятия давления (при атмосферном давлении) (см. рис. 1,б). Необходимо отметить, что трехосное сжатие при $P \approx 19-20$ GPa без пластической деформации и с контролем фазового состава *in situ* вызывает обратимое барическое γ/ϵ -превращение в γ -Fe-Mn-сплавах (γ -Fe₆₀Mn₄₀– γ -Fe₄₅Mn₅₅).

Анализ полученных экспериментальных результатов показал, что возможным механизмом стабилизации ГПУ ϵ -фазы высокого давления при декомпрессии является увеличение гистерезиса прямого и обратного γ/ϵ -превращения и, следовательно, уменьшение величины $P^{\epsilon \rightarrow \gamma}$ ниже величины атмосферного давления вследствие формирования деформационной НК-структуры, которая в данных сплавах характеризуется (3–4)-кратным упрочнением по сравнению с исходным состоянием.

Исследование температурной стабильности ГПУ ϵ -фазы высокого давления в нанокристаллических γ -Fe-Mn-сплавах показало, что нагрев до температуры $T \geq 520$ K инициирует обратное $\epsilon \rightarrow \gamma$ -превращение (для получения однофазного γ -состояния достаточно выдержки при $T = 610-660$ K в течение 5 min).

Известно, что одним из управляющих параметров в случае классических фазовых переходов является гидростатическое давление, в то время как для неравновесных быстропротекающих процессов важны также негидростатические компоненты. Только в небольшом количестве публикаций приводились результаты исследований влияния на протекание фазовых переходов негидростатических напряжений [4–6] и предпринимались некоторые попытки их теоретического обоснования [7–9]. Авторы отмечали, что в условиях негидростатического сжатия наблюдаются смещение точек фазового перехода в область более низких давлений (в два-три раза), возникновение новых фаз, которые отсутствуют в условиях чисто гидростатического сжатия, а также гистерезисные явления.

В работе [2] описаны γ/ϵ -фазовые переходы при увеличении внешнего давления до 20 GPa и обратные им γ/ϵ -переходы при сбросе давления до атмосферного уровня. При этом наблюдались гистерезисные явления – то же значение концентрации ϵ -фазы при обратном ходе (сбросе давления) достигалось при меньших значениях внешнего давления, чем при прямом ходе (возрастании давления).

Качественная картина процессов, которые сопровождают такие переходы, выглядит следующим образом. γ -фаза представляет собой трехслойную плотноупакованную ГЦК-структуру, а ϵ -фаза – двухслойную ГПУ-структуру, которая за счет заполнения тетраэдрических пустот имеет большее количество соседей во второй координационной сфере и, как следствие, более сильное ван-дер-ваальсово притяжение и более высокую плотность вещества. Появление в любой из этих структур дефектов в форме частичных дислокаций, которые обязательно сопровождаются дефектами упаковки, можно рассматривать как зародыши другой фазы. Действительно, дефект упаковки представляет собой локальное нарушение чередования заполнения слоев. Если исходная фаза имела трехслойную ГЦК-структуру, то дефект упаковки будет иметь двухслойное строение, т.е. будет представлять собой элемент или зародыш ГПУ-структуры, и наоборот, если исходная фаза имела двухслойную ГПУ-структуру, то дефект упаковки будет иметь трехслойное строение, т.е. будет представлять собой элемент ГЦК-структуры. При увеличении внешнего давления в γ -фазе будет расти количество частичных дислокаций и сопровождающих их зародышей ϵ -фазы. При достижении определенной плотности таких зародышей они могут объединяться, образуя объемные зародыши ϵ -фазы мезоскопического уровня.

По мере роста дефектности материала на начальной стадии нагружения внутренняя энергия кристалла будет возрастать, причем для описания процесса вполне приемлемо описание в рамках неравновесной эволюционной термодинамики [10]. На этой стадии основной является ГЦК-фаза, а возникающие в ней зародыши ГПУ-фазы можно вполне рассматривать как ее дефекты. Ситуация меняется принципиальным образом, когда концентрация обеих фаз выравнивается и приближается к 50%. В этом случае

нельзя сказать, какую фазу можно считать основной, а какую – ее дефектом, более того, фазы могут быть распределены неоднородно от $\sim 100\%$ до практически 0% . То есть фактически дефектность материала теперь будет ниже, а чистые фазы, распределенные по разным зернам, будут иметь разный уровень равновесной потенциальной энергии, приходящейся на один атом. Причем энергия на один атом в ГПУ-фазе будет ниже. Поэтому общая картина следующая. На начальной стадии идет некоторый рост дефектности ГЦК-фазы в виде флуктуаций в форме дефектов упаковки, и эту часть процесса можно описать в рамках неравновесной эволюционной термодинамики. В тех зернах, в которых флуктуация превысила критический размер, будет сформирована ГПУ-фаза, причем в ней также будут присутствовать дефекты упаковки, но уже как островки или флуктуации ГЦК-фазы. При увеличении давления количество зерен, перешедших в ГПУ-фазу, будет увеличиваться, а количество зерен, еще находящихся в ГЦК-фазе, будет уменьшаться. Уровень дефектности в этой ситуации внутри самих зерен как представителей другой альтернативной фазы будет скорее всего оставаться неизменным и максимальным для данных условий.

Внутренняя энергия для описания этого перехода имеет стандартный вид степенного разложения (см. формулы (18), (19) в [11]):

$$u_0 + \varphi_0 f - \frac{1}{2} \varphi_1 f^2 + \frac{1}{3} \varphi_2 f^3 - \frac{1}{4} \varphi_3 f^4, \quad (1)$$

где в качестве активно изменяющегося дефекта фигурирует свободный избыточный объем f , который здесь понимается в том смысле, насколько текущее значение объема твердого тела превосходит объем идеально кристаллической ε -фазы. Эта величина максимальна для γ -фазы и уменьшается до значения, близкого к нулю, при переходе в ε -фазу. Коэффициенты разложения при старших степенях параметра f будем считать константами, остальные зависят от первого инварианта упругих деформаций ε_{ii}^e и плотности h границ зерен как от управляющих параметров:

$$\begin{aligned} \varphi_0 &= \varphi_0^* + g\varepsilon_{ii}^e - qh, \\ \varphi_1 &= \varphi_1^* - 2e\varepsilon_{ij}^e - Qh. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь упругие деформации связаны с внешним давлением соотношением $P = -K\varepsilon_{ii}^e$, где K – сжимаемость материала. Знак «минус» взят в связи с тем, что сжатию соответствуют отрицательные значения тензора упругих деформаций.

Переменная h имеет тот же смысл, что и для ИПД, а именно плотности границ зерен (см. формулы (15), (16) и определения к ним в [11]). Отметим, что вклады от границ зерен входят здесь с отрицательными знаками, т.е.

имеют релаксационный характер. Это связано с тем, что вклад от границ зерен учитывается только в коэффициентах, которые стоят при степенях избыточного свободного объема. Самостоятельный же вклад от них в «чистом» виде должен быть, как и полагается, положительным (см., напр., [11–13]). Однако поскольку плотность границ зерен в данной постановке задачи не меняется и играет роль одного из управляющих параметров, то этот постоянный вклад опущен.

График внутренней энергии в общем случае имеет два максимума, левый из которых принадлежит ε -фазе, а правый в области большего свободного объема – γ -фазе (рис. 3). Переход ε -фазы в γ -фазу и наоборот осуществляется при изменении рельефа внутренней энергии в результате варьирования управляющего параметра ε_{ii}^e (рис. 3). Отметим, что внутренняя энергия здесь подразумевается в смысле эффективного термодинамического потенциала согласно определениям неравновесной эволюционной термодинамики [10]. При этом максимум такого эффективного потенциала будет соответствовать минимуму свободной (классической) энергии.

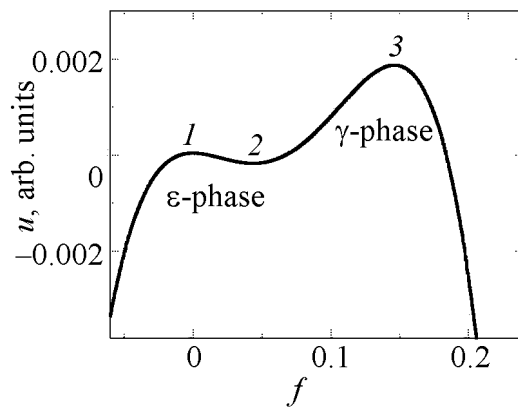


Рис. 3. Схематический график внутренней энергии: 1, 3 – максимумы внутренней энергии; 2 – ее минимум

Увеличивая управляющий параметр ε_{ii}^e (давление), а затем уменьшая его, получим цикл нагрузки–разгрузки. Пример зависимости свободного избыточного объема от управляющего параметра (гистерезисная кривая) приведен на рис. 4.

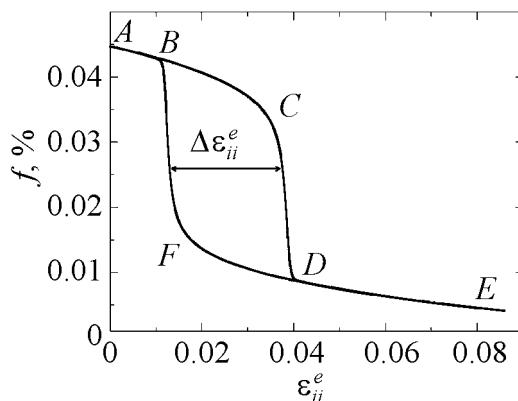


Рис. 4. Гистерезисная кривая для γ/ε -перехода. Стрелкой указана ширина гистерезиса, буквами – последовательность стадий нагружения и разгрузки

Представляет интерес исследовать зависимость параметров кривой гистерезиса от коэффициентов разложения внутренней энергии. Экстремумы внутренней энергии будут определяться из условия

$$\frac{\partial u}{\partial f} = \varphi_0 - \varphi_1 f + \varphi_2 f^2 \varphi_3 f^3 = 0. \quad (3)$$

В общем случае возможны три различных вещественных решения этого уравнения: f_1, f_2, f_3 . При выбранных параметрах задачи первый и третий корни соответствуют максимуму внутренней (эффективной [10]) энергии, второй – ее минимуму. Коэффициенты уравнения можно выразить через эти корни:

$$\begin{aligned} \varphi_0 &= \varphi_3 f_1 f_2 f_3, \\ \varphi_1 &= \varphi_3 (f_1 f_2 + f_1 f_3 + f_2 f_3), \\ \varphi_2 &= \varphi_3 (f_1 + f_2 + f_3). \end{aligned} \quad (4)$$

В начальном состоянии (правый максимум на рис. 3) система находится в γ -фазе (точка A на рис. 4). С ростом управляющего параметра ε_{ii}^e она будет медленно эволюционировать в направлении точки B с уменьшением величины свободного избыточного объема. «Быстрый» переход в ε -фазу начинается с момента слияния правого максимума и минимума внутренней энергии $f_2 = f_3$ (точка C на рис. 4). При этом условии

$$\begin{aligned} \varphi_0 &= \varphi_3 f_1 f_2^2, \\ \varphi_1 &= \varphi_3 f_2 (2f_1 + f_2), \\ \varphi_2 &= \varphi_3 (f_1 + 2f_2). \end{aligned} \quad (5)$$

Из этой системы уравнений нетрудно найти «высоту» гистерезисной кривой как разность свободных избыточных объемов, соответствующих слившимся точкам $f = f_2 = f_3$ и левому максимуму $f = f_1$:

$$CD = f_2 - f_1 = \frac{\sqrt{\varphi_2^2 - 3\varphi_3\varphi_1}}{\varphi_3} \geq 0, \quad (6)$$

а сами корни будут равны

$$\begin{aligned} f_1 &= \frac{\varphi_2}{3\varphi_3} - 2 \frac{\sqrt{\varphi_2^2 - 3\varphi_3\varphi_1}}{3\varphi_3}, \\ f_2 &= \frac{\varphi_2}{3\varphi_3} + \frac{\sqrt{\varphi_2^2 - 3\varphi_3\varphi_1}}{3\varphi_3}. \end{aligned} \quad (7)$$

При переходе в ε -фазу в точке D гистерезисной кривой (рис. 4) система эволюционирует далее в направлении точки E с уменьшением свободного

избыточного объема, что естественно в условиях объемного сжатия. При разгрузке система вначале медленно эволюционирует и, минуя точку D , проходит путь в обратном направлении до точки F . Далее в точке F происходит слияние левого максимума и минимума внутренней энергии $f_1 = f_2$, после чего система «быстро» переходит в γ -фазу. Соответствующие условия слияния имеют вид

$$\begin{aligned}\varphi_0 &= \varphi_3 f_2^2 f_3, \\ \varphi_1 &= \varphi_3 f_2 (f_2 + 2f_3), \\ \varphi_2 &= \varphi_3 (2f_2 + f_3).\end{aligned}\tag{8}$$

Из этой избыточной системы уравнений легко найти f_2 и f_3 , соответствующие этому случаю:

$$\begin{aligned}f_2 &= \frac{\varphi_2}{3\varphi_3} - \frac{\sqrt{\varphi_2^2 - 3\varphi_3\varphi_1}}{3\varphi_3}, \\ f_3 &= \frac{\varphi_2}{3\varphi_3} + 2 \frac{\sqrt{\varphi_2^2 - 3\varphi_3\varphi_1}}{3\varphi_3}.\end{aligned}\tag{9}$$

Нетрудно видеть, что эти решения отличаются от аналогичных решений для случая (7), в то же время выражение для «высоты» гистерезисной кривой $BF = f_3 - f_2$ в точности совпадает с аналогичным выражением для «высоты» CD в предыдущем случае. Здесь реально высоты не будут совпадать, поскольку коэффициент Φ_1 (а также коэффициент Φ_0) зависит от управляющего параметра ε_{ii}^e , который будет различным в этих случаях.

Гистерезисные кривые, построенные при значениях параметров: $\varphi_0^* = 124000$, $\varphi_1^* = 20600000$, $\varphi_2 = 900000000$, $\varphi_3 = 12000000000$, $g = 1000000$, $e = -10000000$, $q = 400000$, $Q = 16000000$, имеют вид вложенных друг в друга кривых (рис. 5). Более мелким зернам (большим значениям h) соответствуют внешние гистерезисные кривые. Большие значения f (верхняя часть графиков) соответствуют состоянию γ -фазы. С ростом внешнего давления в правой части графика значение параметра резко уменьшается, что соответствует фазовому переходу в более плотную ε -фазу. При снятии нагрузки процесс обратного перехода задерживается и протекает при более низких давлениях. Из рисунка видно, что при некотором малом значении размера зерен гистерезисная кривая 3 при обратном переходе заходит в область отрицательных давлений. Это означает, что при атмосферном давлении ε -фаза не может перейти обратно в γ -фазу и остается устойчивой неограниченное время.

Следует отметить, что теоретические гистерезисные кривые, приведенные выше, внешне отличаются от аналогичных экспериментальных кривых (см. рис. 1,б или [14]). Это связано с тем, что в эксперименте за-

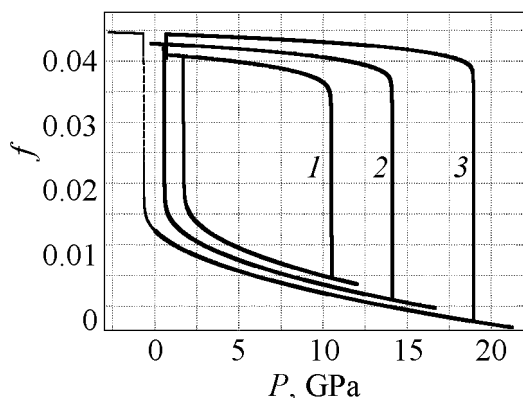


Рис. 5. Гистерезисные кривые γ/ϵ -фазового перехода: 1 – $h = 0.1$, 2 – 1, 3 – 2

строятся в зависимости от давления концентрации новой фазы (ϵ), которая имеет большую плотность, что соответствует меньшему значению f . Поэтому для сопоставимости графики следует инверсировать в вертикальном направлении, тогда тенденция зависимости от давления в них совпадет.

В заключение отметим, что ранее предпринимались попытки описать γ – ϵ -фазовый переход как результат диффузии марганца на границы зерен [1,15]. Учет влияния марганца в рамках неравновесной эволюционной термодинамики можно осуществить, включив энергию марганца в матрице железа во внутреннюю энергию материала. Тогда соотношение (2) можно переписать в виде

$$\begin{aligned}\varphi_0 &= \varphi_0^* + g\epsilon_{ii}^e - qh - q_{Mn}h_{Mn}, \\ \varphi_1 &= \varphi_1^* - 2e\epsilon_{ij}^e - Qh - Q_{Mn}h_{Mn},\end{aligned}\quad (10)$$

где h_{Mn} – плотность марганца в сплаве; q_{Mn} , Q_{Mn} – соответствующие коэффициенты. Отсюда видно, что марганец с энергетической точки зрения играет ту же роль, что и границы зерен, – они находятся в конкурентных отношениях. Отсюда следует, что для стабилизации ϵ -фазы может оказаться недостаточным действие только одного из этих факторов и только одновременное сочетание высокой концентрации марганца и границ зерен позволяет добиться ее стабилизации. Остается открытым вопрос, необходима ли диффузия марганца на границы зерен, как это было заложено в ранее предлагаемые модели [1,15]. Согласно (10) это не обязательно. Марганец будет действовать энергетически в любом месте объема материала, а выход его на границы будет действовать уже как составной эффект.

Таким образом, в рамках неравновесной эволюционной термодинамики оказалось вполне возможным качественно описать типичный фазовый переход и в рамках этого описания объяснить причины устойчивости фаз высокого давления в сплавах железа при атмосферном давлении.

зависимость от давления строится для концентрации ϵ -фазы, которая при больших давлениях выходит на насыщение, одинаковое для всех состояний, в то время как в теории аналогичная зависимость строится для плотности свободного объема, т.е. для относительного свободного объема, который может меняться при больших давлениях вследствие конечной сжимаемости материала. Кроме того, экспериментальные графики традиционно

Выводы

Полученные результаты исследования сплавов на основе твердого Fe–Mn-раствора выявили зависимость их структурно-фазового состояния от параметров ИПД под давлением, а также от исходного фазового и концентрационного состава, что в конечном счете определяет уровень механических и служебных свойств материалов данного класса. ИПД увеличивает полноту превращения при образовании под давлением плотноупакованных фаз с ГПУ-структурой в высокомарганцевых сплавах. Сформировавшаяся при этом НК-структура увеличивает гистерезис барических $\alpha/\epsilon/\gamma$ -превращений и, следовательно, стабилизирует ϵ -фазу высокого давления в исследованных материалах.

Для γ – ϵ -фазовых переходов построены гистерезисные кривые нагрузки–разгрузки, исследованы зависимости параметров этих кривых (ширина гистерезиса по избыточному свободному объему) от коэффициентов разложения внутренней энергии, построены гистерезисные кривые в зависимости от размера зерна (плотности границ зерен). Указано обобщение модели с учетом влияния марганца в сплаве на устойчивость ϵ -фазы при атмосферном (точнее, нулевом) давлении.

1. В.Н. Варюхин, В.П. Пилюгин, Л.И. Стефанович, Б.М. Эфрос, Изв. РАН. Сер. физ. **73**, 1258 (2009).
2. В.П. Пилюгин, Б.М. Эфрос, С.В. Гладковский, А.М. Пацелов, Е.Г. Чернышев, ФТВД **11**, № 2, 78 (2001).
3. М.А. Филиппов, В.С. Литвинов, Ю.Р. Немировский, Стали с метастабильным аустенитом, Металлургия, Москва (1988).
4. В.А. Зильберштейн, Г.И. Носова, Э.И. Эстрин, ФММ **35**, 584 (1973).
5. Д.И. Тупица, В.П. Пилюгин, Р.И. Кузнецов, Г.Г. Талуц, В.А. Теплов, ФММ **61**, 325 (1986).
6. В.В. Каминский, Ш. Лани, ЖТФ **58**, № 3, 53 (1988).
7. В.В. Авилов, Письма в ЖЭТФ **37**, 266 (1983).
8. Ю.Я. Богуславский, ФТТ **27**, 140 (1985).
9. В.В. Авилов, ФТТ **29**, 2774 (1987).
10. L.S. Metlov, Phys. Rev. Lett. **106**, 165506 (2011).
11. Л.С. Метлов, Вісник Донецького університету, Сер. А: природничі науки вип. 1, 250 (2008).
12. Л.С. Метлов, Вісник Донецького університету, Сер. А: природничі науки вип. 2, 209 (2008).
13. Л.С. Метлов, Изв. РАН. Сер. физ. **72**, 1353 (2008).
14. Л.С. Метлов, Б.М. Эфрос, XIX Уральская школа металловедов термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов», Екатеринбург (2008), с. 151.
15. В.Н. Варюхин, Т.Н. Мельник, В.П. Пилюгин, Л.И. Стефанович, Н.Б. Эфрос, Б.М. Эфрос, В.М. Юрченко, ФТВД **18**, № 4, 51 (2008).

L.S. Metlov, B.M. Efros, V.N. Varyukhin

HYSTERESIS PHENOMENA IN γ/ε -PHASE TRANSITION

The obtained results of research of alloys on the basis of the Fe–Mn solid solution have revealed dependence of their structure and phase state on the parameters of SPD under pressure, and also on the initial phase and concentration composition that determine the level of mechanical and operational properties of materials of this class in the end. SPD increases efficiency of transformation at producing of close packed phases with HCP structure in high-manganese alloys under pressure. In this case, formed nanocrystallite structure increases hysteresis of baric $\alpha/\varepsilon/\gamma$ -transformations and, consequently, stabilizes high-pressure ε -phase in the investigated materials. For γ – ε -phase transitions, the hysteresis curves of loadings-unloading are built in the framework of nonequilibrium evolution thermodynamics. The dependences of the parameters of these curves (width of hysteresis versus excess free volume) on the coefficients of internal energy presentation are investigated. Hysteresis curves depending on the average grain size (or density of grain boundaries) are built. Generalization of model is pointed with taking into account the effect of manganese on stability of ε -phase in the alloy at atmospheric (more precisely, zero) pressure.

Keywords: phase transition, solid solution, alloy, nonequilibrium thermodynamics, severe plastic deformation

Fig. 1. Pressure dependence of concentration of high-pressure ε -phase C_ε in α -Fe (*a*) and in γ -Fe₅₅Mn₄₅ (*b*): CC – coarse-grain state ($d \approx 1000 \mu\text{m}$); NC – nanocrystal state ($d \approx 80 \text{ nm}$)

Fig. 2. Effect of processing mode on stabilization of high-pressure ε -phase in Fe–Mn alloys vs manganese concentration C_{Mn} : 1 – the initial (hardened) state; 2 – HE (hydroextrusion) ($e \approx 0.5$, $P \approx 1 \text{ GPa}$); 3 – impact-wave loading ($P \approx 16 \text{ GPa}$) [2]; 4, 5 – SPD by twisting at $e \approx 6$ –7, $P \approx 10 \text{ GPa}$ and $e \approx 4$ –5, $P \approx 20 \text{ GPa}$, respectively

Fig. 3. The scheme of internal energy: 1, 3 – the maximums of the internal energy; 2 – the minimum

Fig. 4. Hysteresis curve of γ/ε transition. The arrow marks the hysteresis width, the letters mark the succession of the stage of loading and unloading

Fig. 5. Hysteresis curve of γ/ε phase transition: 1 – $h = 0.1$, 2 – 1, 3 – 2

PACS: 60.81.05.Bx

В.А. Дзензерский¹, В.Ф. Башев², С.В. Тарасов³, В.А. Полонский²,
В.А. Иванов³

ВЛИЯНИЕ ЗАКАЛКИ ИЗ РАСПЛАВА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АККУМУЛЯТОРНОГО СПЛАВА Pb–Sn–Ca

¹Международная научно-промышленная корпорация «ВЕСТА»
ул. Писаржевского, 5, г. Днепропетровск, 49005, Украина

²Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара
пр. Гагарина, 72, г. Днепропетровск, 49010, Украина

³Институт транспортных систем и технологий НАН Украины
ул. Писаржевского, 5, г. Днепропетровск, 49005, Украина

Статья поступила в редакцию 23 августа 2012 года

Проведены исследования структуры, механических и коррозионных свойств лент свинцового сплава для положительного токоотвода свинцово-кислотного аккумулятора, полученных в соответствии с действующей промышленной технологией прокатки и экспериментальным методом, основанным на закалке из жидкого состояния (ЗЖС). На примерах физико-химических свойств показан положительный эффект микролегирования свинцового сплава барием.

Ключевые слова: аккумуляторный сплав системы Pb–Ca–Sn, легирование барием, закалка из жидкого состояния, структура, механические свойства, коррозионные свойства

Проведено дослідження структури, механічних і корозійних властивостей стрічок свинцевого сплаву для позитивного струмовідводу свинцево-кислотного акумулятора, отриманих у відповідності до діючої промислової технології та експериментальним методом, що базується на гартуванні з рідкого стану (ГРС). На прикладах фізико-хімічних властивостей показано позитивний ефект мікролегуювання свинцевого сплаву барієм.

Ключові слова: акумуляторний сплав системи Pb–Ca–Sn, легування барієм, гартування з рідкого стану, структура, механічні властивості, корозійна стійкість

Введение

Использование на практике методов, связанных с ускоренным охлаждением расплавов (метод ЗЖС), может найти широкое применение в технологии производства аккумуляторных батарей свинцово-кислотной электрохимической системы, особое внимание в которых уделяется эксплуатацион-

ным характеристикам положительного токоотвода (анода), в частности промышленного сплава $\text{PbCa}_{0.05}\text{Sn}_{1.1}$. При производстве современных аккумуляторов возрастающие требования предъявляются к максимальной экономической эффективности технологии и качеству продукции. Кроме этого, для предприятий, занимающихся переработкой (рекуперацией) отработанных аккумуляторов, важна минимизация содержания вредных примесей, которые трудно выводятся из сплавов токоотводов.

Повышенные требования к сплаву положительного токоотвода объясняются механическими нагрузками в процессе работы, связанными с изменением удельного объема активной массы в процессе заряда/разряда (знакопеременные нагрузки), а также многочисленными вибрациями в ходе эксплуатации батарей в автомобильном и железнодорожном транспорте. При эксплуатации анод испытывает большее коррозионное воздействие по сравнению с катодом, что проявляется в образовании диоксида свинца на поверхности положительного токоотвода в процессе формирования батарей и реакциях преобразования $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ в ходе циклов заряд/разряд. Применение метода ЗЖС при производстве лент для токоотводов может позволить повысить прочностные и эксплуатационные характеристики за счет резкого измельчения структуры и увеличения коррозионной стойкости, обусловленных повышением однородности структуры сплава Pb-Sn-Ca . В работе исследовано влияние ЗЖС на структуру и коррозионную стойкость получаемых лент для положительного токоотвода $\text{PbCa}_{0.05}\text{Sn}_{1.1}$, микролегированных барием, а также проведено сравнение их свойств со свойствами лент, получаемых в промышленных условиях и включающих прокатку ленты со степенью деформации 93–95%.

1. Методика эксперимента

В ходе исследований образцы лент из сплавов состава (wt%): Pb-0.05Ca-1.1Sn и с добавками 0.015% Ba получали в соответствии с действующей промышленной технологией, которая включает отливку непрерывной заготовки и ее прокатку в ленту толщиной до 0.85 mm со степенью деформации 93% (промышленная лента), а также методом ЗЖС струи расплава с температурой 700 K между вращающимися в противоположных направлениях со скоростью 120 rev/min массивными стальными валками с зазором 0.5 mm (ЗЖС-лента без бария и ЗЖС-лента + Ba). Выбранный зазор соответствует предельной нижней толщине промышленных образцов. Поскольку сплавы данной системы имеют склонность к дисперсионному твердению, исследование механических свойств (измерение микротвердости) проводили в процессе искусственного старения при температуре 80°C. Указанная температура близка к условиям эксплуатации аккумуляторных батарей в автомобильном транспорте.

Механические испытания (измерение микротвердости) производили на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 20 g. Фотоснимки микроструктуры

были получены на оптическом микроскопе МИМ-6 и растровом электронном микроскопе РЭМ-106И. Размеры зерна в структуре определяли методом секущих. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили в монохроматизированном $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении на дифрактометре ДРОН-2.0.

Коррозионным испытаниям подвергали образцы, прошедшие 48 h искусственного старения при температуре 80°C. Коррозионную устойчивость определяли по убыли массы образцов после их окисления в потенциостатических условиях и удаления с поверхности оксидной пленки. Исследуемые образцы в виде пластин с геометрической поверхностью $2 \times 1.5 \text{ см}$ и соответствующей толщиной 0.85 mm для промышленной и 0.5 mm для ЗЖС-ленты выдерживали при потенциале 2.15 V (приведен относительно нормального водородного электрода сравнения) в трехэлектродной ячейке в 4.8M растворе серной кислоты при 40°C. Время анодной поляризации электродов составляло 10, 30, 60, 120 min. Указанные параметры коррозионных испытаний являются даже более жесткими по сравнению с условиями эксплуатации электродов в реальных аккумуляторах.

2. Результаты и их обсуждение

Скорость охлаждения полученной в работе ЗЖС-ленты, рассчитанная путем решения уравнения теплопроводности [1], оценивается в $\sim 3.8 \cdot 10^5 \text{ K/s}$. Такие скорости охлаждения и достигаемые начальные переохлаждения свинцового расплава ($\sim 100 \text{ K}$) уже могут эффективно воздействовать на параметры кинетики процесса кристаллизации металлического расплава: увеличивать число центров зарождения и скорость роста зародышей, приводить к измельчению зерна в структуре и формированию в материале различных неравновесных состояний, включая получение пересыщенных твердых растворов. Это, в свою очередь, способствует увеличению равномерности распределения и уменьшению размеров фаз, образующихся в ходе дисперсионного твердения [2].

Известно, что кальций (при содержании менее 0.07% в сплаве $\text{Pb-X\% Ca-1.1\% Sn}$) [3] и барий (при содержании менее 0.5% в чистом свинце) [4] не приводят к измельчению конечного зерна в структуре. Большие зерна обладают повышенной склонностью к коррозии [5], поскольку продукты коррозии не в состоянии закрыть всю поверхность металла, включая и межзеренную прослойку, которая непрерывно разрушается, вызывая распространение коррозии в глубь металла. Поскольку при пластической деформации зерна вытягиваются вдоль направления прокатки, а уровень плотности дислокаций и внутренних напряжений при этом растет, происходит уширение коррозионно-опасных межзеренных границ и уменьшение за счет этого коррозионной стойкости материала.

Применение метода ЗЖС является очень эффективным с точки зрения измельчения структуры, получения однородности структуры и повышения степени пересыщения твердого раствора. На рис. 1 приведены фотографии

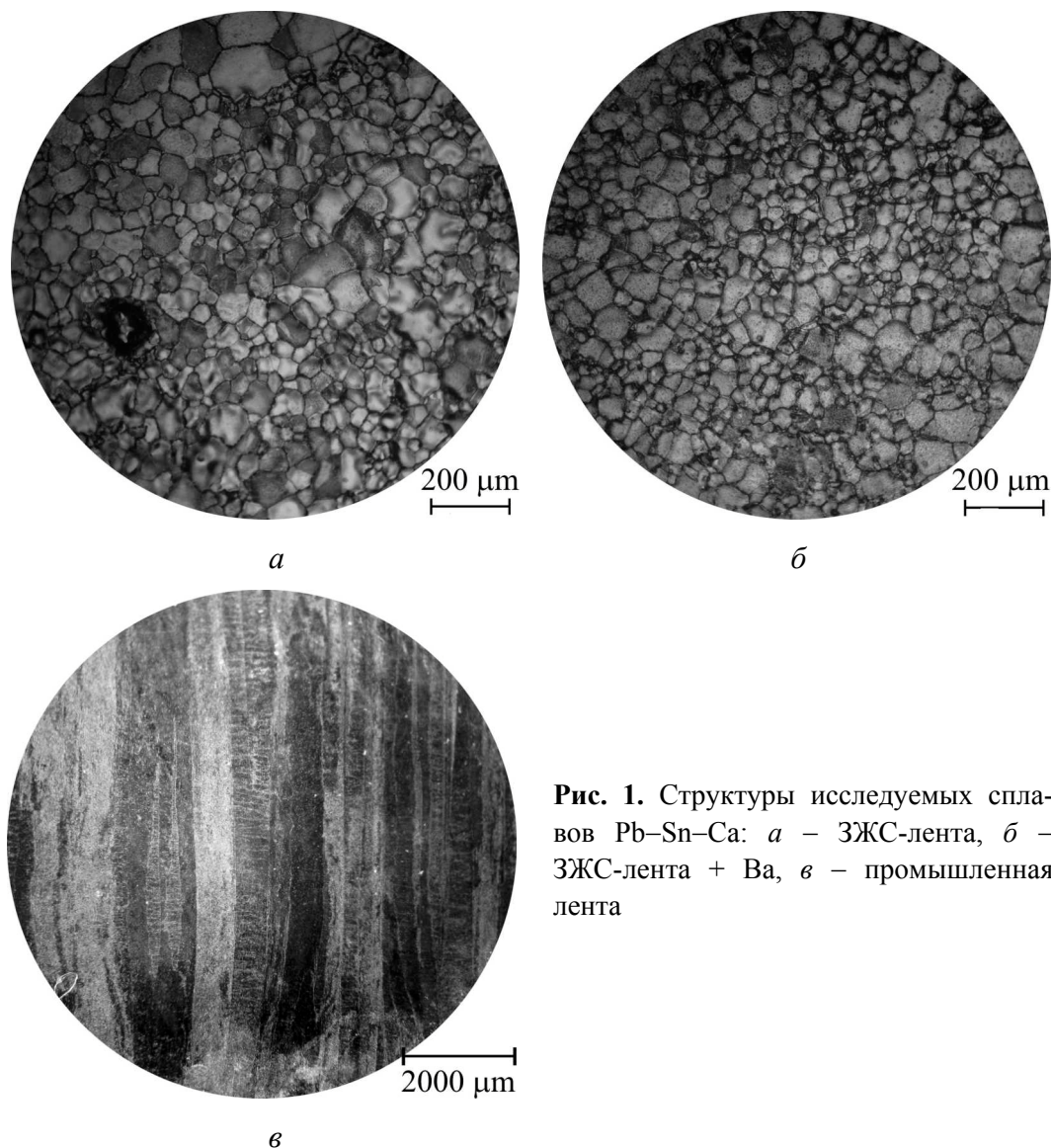


Рис. 1. Структуры исследуемых сплавов Pb–Sn–Ca: *a* – ЗЖС-лента, *б* – ЗЖС-лента + Ва, *в* – промышленная лента

структуры сплавов Pb–Sn–Ca, полученных промышленным способом и методом ЗЖС, из которых видно, что структура жидкозакаленных образцов мелкодисперсная и практически полиэдрическая по сравнению с прокатанными образцами. Кроме этого, РСА показал преимущественное наличие текстуры кристаллизации типа (111) в жидкозакаленных образцах (рис. 2), о чем свидетельствует существенное перераспределение интенсивностей дифракционных кривых за счет преимущественной кристаллизации плоскости (111) параллельно поверхности кристаллизатора. Полученная методом ЗЖС структура должна обладать более высокой коррозионной стойкостью вследствие своей мелкозернистости, тонкости межзеренной прослойки, текстурованности в направлении к поверхности кристаллизации наиболее плотноупакованной плоскости (111), что в соответствии с [5] затрудняет проникновение коррозии в глубь материала, способствует повышению ее равномерности и улучшению антикоррозионных свойств свинца.

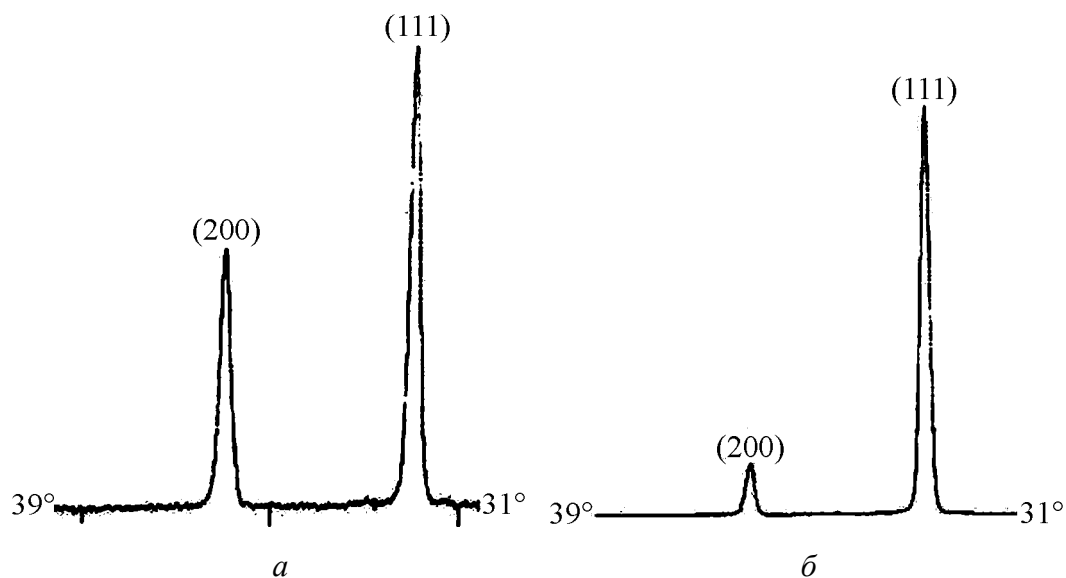


Рис. 2. Дифрактограммы промышленной (а) и ЗЖС-ленты (б)

Сравнение структур ЗЖС-лент (см. рис. 1, а, б) позволяет говорить о небольшом модифицирующем влиянии микролегирования барием на измельчение размеров зерен твердого раствора свинца.

Для сплавов системы Pb–Ca–Sn характерно наличие стадии дисперсионного твердения (старения). Известно также [4], что добавки к свинцу бария вызывают повышение его твердости и сообщают сплавам склонность к естественному старению за счет выделения из твердого раствора мелкодисперсных частиц упрочняющей фазы Pb_3Ba . При этом сведения о растворимости бария и образующихся соединениях в четырехкомпонентных сплавах Pb–Ca–Sn–Ba в литературе отсутствуют.

На рис. 3 приведена зависимость микротвердости H_μ лент из сплава $PbCa_{0.05}Sn_{1.1}$ от времени искусственного старения. Исследования показали,

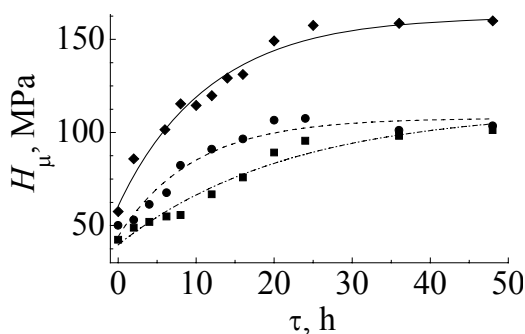


Рис. 3. Зависимость микротвердости сплава $PbCa_{0.05}Sn_{1.1}$ от времени искусственного старения при 80°C: ● – промышленная лента, ■ – ЗЖС-лента, ◆ – ЗЖС-лента + Ва

что на начальной стадии старения промышленная лента по сравнению с ЗЖС-лентой обладает несколько более высокой твердостью и повышение ее происходит более интенсивно. Но уже после 24 h рост значений микротвердости стабилизируется, что свидетельствует о завершении процессов распада пересыщенного твердого раствора свинца. В свою очередь, микротвердость ЗЖС-ленты увеличивается менее интенсивно, но тенденция ее изменения вплоть до 48 h характеризуется ростом значений микротвердости.

Обращает на себя внимание эффект легирования сплава для ЗЖС-ленты барием. Сразу после получения образцов микротвердость ЗЖС-ленты + Ва в 1.35 раза выше, чем ЗЖС-ленты. Через 48 h искусственного старения микротвердость ЗЖС-ленты + Ва в 1.6 раза выше, чем ЗЖС-ленты, и в 1.55 раза выше, чем промышленной.

С одной стороны, эффект воздействия бария на механические свойства сплава может объясняться выделением, вероятно, интерметаллического соединения Pb_3Ba . Однако в силу малого (0.015%) содержания бария в сплаве выявление этого соединения имеющимися рентгенодифракционными методами не представилось возможным. Не обнаружено и изменения периода решетки свинцовых сплавов после введения в них бария. С другой стороны, введение бария может оказывать влияние на параметры тонкой структуры сплава. Проведенные рентгенодифракционные исследования показали, что с увеличением содержания бария в сплаве растут напряжения 2-го рода. О степени накопления дефектов кристаллического строения в процессе прокатки и ЗЖС можно судить по величине напряжений 2-го рода $\Delta a/a$, определяемой по методу аппроксимации в соответствии с формулой

$$\Delta a/a = \beta / 4 \operatorname{tg} \theta,$$

где β – интегральная ширина дифракционной линии, rad , θ – угол отражения.

Оценка величин напряжений 2-го рода, произведенная по линии (511), показала, что в случае прокатки промышленных образцов значение $\Delta a/a = 0.00290$ в ~ 1.4 раза выше, чем в случае ЗЖС ($\Delta a/a = 0.00205$). Это, естественно, отражается на первоначальной величине микротвердости (рис. 3) за счет накопления деформационных дефектов в вытянутых зернах, полученных в процессе прокатки, и, в свою очередь, должно влиять на коррозионную стойкость образцов. В жидкозакаленной ленте ЗЖС + Ва величина $\Delta a/a = 0.0022$, что может объяснять более высокие показатели микротвердости материала в сравнении с образцами ЗЖС-лент.

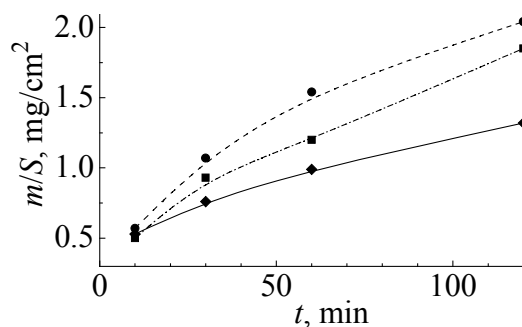


Рис. 4. Зависимость убыли массы электродов из исследуемых сплавов от времени коррозии: ● – промышленная лента, ■ – ЗЖС-лента, ◆ – ЗЖС-лента + Ва

Исследования коррозионных свойств (рис. 4) показали положительный эффект от использования способа ЗЖС для получения лент сплава $PbCa_{0.05}Sn_{1.1}$. Следует также отметить, что введение в сплав бария в количестве 0.015% не только не ухудшает антикоррозионные свойства, но и приводит к ощутимому повышению коррозионной стойкости сплава за счет формирования в процессе ЗЖС мелкодисперсной структуры.

Таким образом, метод ЗЖС может быть с успехом применен при производстве аккумуляторов в плане как улучшения физико-химических характеристик положительных токоотводов, исключения из технологической цепочки многоходовых прокатных операций, так и нейтрализации негативного влияния различного рода постоянно присутствующих примесей за счет перевода их в структуру однородного пересыщенного твердого раствора.

Выводы

По результатам исследований структуры, механических и коррозионных свойств лент для положительного токоотвода аккумуляторных батарей, полученных в соответствии с действующей промышленной технологией и методом ЗЖС, можно сделать следующие выводы.

1. Применение ЗЖС-способа получения лент из сплава $\text{PbCa}_{0.05}\text{Sn}_{1.1}$ позволяет достигать существенного измельчения зерна в структуре материала по сравнению с лентами, полученными промышленным методом прокатки, заметно снизить уровень напряжений второго рода и добиться более высоких антикоррозионных свойств сплава. При этом прочностные свойства (микротвердость) в ходе начальных этапов старения и эксплуатации можно считать сравнимыми.

2. Дополнительное легирование сплава барием в количестве 0.015 wt% для ЗЖС-лент позволяет существенно улучшить их прочностные и антикоррозионные свойства по сравнению с промышленными и ЗЖС-лентами без бария.

3. Эффект влияния бария на механические свойства ЗЖС-лент может быть объяснен более высоким уровнем микронапряжений в сплаве, вызванным выделением мелкодисперсного соединения Pb_3Ba .

1. *О.Х. Фаткуллин, Г.Б. Строганов, А.А. Ильин, А.В. Шульга, В.Н. Мартынов*, Металловедение и технология быстроохлажденных сплавов, МАИ, Москва (2007).
2. *И.С. Мирошниченко*, Закалка из жидкого состояния, Металлургия, Москва (1982).
3. *В.Ф. Башев, Н.Е. Житник, В.А. Иванов, Д.А. Рыбалка, Ю.А. Ткаченко*, Металлы № 1, 100 (2011).
4. *А.Е. Вол*, Строение и свойства двойных металлических систем, Гос. изд-во физ.-мат. лит., Москва (1959).
5. *М.А. Дасоян, В.В. Новодержкин, Ф.Ф. Томашевский*, Производство электрических аккумуляторов, Высшая школа, Москва (1977).

V.A. Dzenzersky, V.F. Bashev, S.V. Tarasov, V.A. Polonsky, V.A. Ivanov

EFFECT OF QUENCHING FROM THE MELT ON PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE Pb–Sn–Ca BATTERY ALLOY

The objects of study are mechanical and corrosion properties of industrial and experimental strips for the positive grid of lead-acid battery of the $\text{PbCa}_{0.05}\text{Sn}_{1.1}$ alloy, including doping of barium.

The purpose of the work is optimization of the structure and properties of the lead alloy strips of $\text{PbCa}_{0.05}\text{Sn}_{1.1}$ by the use of a perspective alloy crystallization process of quenching from the liquid state, as well as micro-alloying with barium.

The method of research is a comparative analysis of experimental data.

A promising method for producing the $\text{PbCa}_{0.05}\text{Sn}_{1.1}$ alloy strips for lead-acid battery grids based on quenching from the liquid state (QLS) is proposed. This paper contains comparison of experimental results for physico-chemical properties of the $\text{PbCa}_{0.05}\text{Sn}_{1.1}$ alloy strips that were obtained according to the industrial technology of rolling with high (93%) degree of deformation and experimental method of QLS. Experimental results demonstrated higher structure dispersibility and microhardness of QLS-strips, also positive effect of barium microalloying 0.015 wt% was detected, that further increased microhardness of QLS-strips by 1.35 times per day and by 1.6 times as a result of 48 hours aging. Besides, higher corrosion resistance of QLS-strips was found.

The investigation results of mechanical and corrosion properties of industrial and experimental strips are largely explained by diffraction studies of the fine structure.

Keywords: battery alloy of the Pb–Ca–Sn system, doping of Ba, quenching from the liquid state, structure, mechanical properties, corrosion resistance

Fig. 1. Structures of the investigated Pb–Sn–Ca alloys: *a* – QLS strip, *b* – QLS strip + Ba, *c* – industrial strip

Fig. 2. Diffraction patterns of industrial (*a*) and QLS strip (*b*)

Fig. 3. Evolution of microhardness of the $\text{PbCa}_{0.05}\text{Sn}_{1.1}$ alloys during artificial aging at 80°C: ● – industrial strip, ■ – QLS strip, ◆ – QLS strip + Ba

Fig. 4. Mass loss of the alloys during corrosion: ● – industrial strip, ■ – QLS strip, ◆ – QLS strip + Ba

PACS: 62.20.-x, 61.43.-j

Б.А. Урюков, Г.В. Ткаченко

МЕТОД РАСЧЕТА УПРОЧНЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ЧАСТИЦЫ ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОМ СОУДАРЕНИИ С МИШЕНЬЮ

Институт проблем материаловедения НАН Украины
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 13142, Украина

Статья поступила в редакцию 3 апреля 2012 года

Рассмотрена физико-математическая модель образования фрагментов и получены выражения для энергии, затрачиваемой на фрагментацию зерен и диссипацию энергии деформации. Метод расчета фрагментации, деформации и упрочнения металлической частицы при ударе о мишень основан на уравнении сохранения энергии с использованием следствий, вытекающих из рассмотренной модели. Показано, в частности, что существует минимальная скорость удара, ниже которой фрагментация отсутствует во всем объеме частицы. Получены алгебраические уравнения для определения зависимости таких характеристик, как максимальное напряжение на контакте, максимальная деформация, минимальный и средний размеры фрагментов, максимальная и средняя величины модуля линейного упрочнения, от скорости удара и свойств материала. Приведены примеры расчетов искомых параметров.

Ключевые слова: объемные наноматериалы, высокоскоростной удар, пластическая деформация, фрагментация зерен металлических материалов, модуль линейного упрочнения, диссипация механической энергии

Розглянуто фізико-математичну модель утворення фрагментів та отримано вирази для енергії, що витрачається на фрагментацію зерен і дисипацію енергії деформації. Метод розрахунку фрагментації, деформації та зміцнення металеві частинки при ударі по мішені заснований на рівнянні збереження енергії з використанням наслідків, що випливають з розглянутої моделі. Показано, зокрема, що існує мінімальна швидкість удару, нижче якої фрагментація відсутня у всьому об'ємі частинки. Отримано алгебраїчні рівняння для визначення залежності таких характеристик, як максимальне напруження на контакті, максимальна деформація, мінімальний і середній розміри фрагментів, максимальна й середня величини модуля лінійного зміцнення, від швидкості удару й властивостей матеріалу. Наведено приклади розрахунку шуканих параметрів.

Ключові слова: об'ємні наноматеріали, високошвидкісний удар, пластична деформація, фрагментація зерен металевих матеріалів, модуль лінійного зміцнення, дисипація механічної енергії

Введение

Высокоскоростной удар металлической частицы о твердую мишень сопровождается не только ее сильной деформацией, достигающей десятков процентов за очень короткое (10^{-6} – 10^{-7} s) время, но и дроблением зерен вплоть до образования наноструктур, что наблюдается в технологическом процессе «холодного» газодинамического напыления [1–4]. Эффект дробления сопровождается упрочнением материала, и его можно использовать для получения объемных наноматериалов. В этом плане представляет интерес оценка степени фрагментации зерен при ударе.

В данной работе предложена модель образования фрагментов зерен металлической частицы, ее деформации и упрочнения при высокоскоростном соударении с твердой мишенью. Модель основана на «элементарной» одномерной теории упругого удара Кильчевского [5], адаптированной в работе [6] к анализу пластической деформации металлической частицы в процессе ее сцепления с твердой основой.

Модель деформации частицы

Как и в работе [6], частицу будем моделировать в виде цилиндра с начальной высотой H_0 , форма которого сохраняется в процессе деформации при ударе о плоскую стенку. Материал подчиняется модели линейно-упрочняемого тела, причем при больших напряжениях сжатия, характерных для высокоскоростного удара, зависимость локальной пластической деформации от напряжения имеет вид, подобный закону Гука:

$$\frac{d\delta_l}{dz} = \frac{\sigma}{E_d}, \quad (1)$$

где $d\delta_l$ – изменение толщины диска с исходной толщиной dz (разность толщин исходного и деформированного дисков); E_d – модуль линейного упрочнения материала; z – координата, направленная от свободного торца частицы к площадке контакта; σ – напряжение сжатия, которое принимается линейно-распределенным по высоте частицы:

$$\sigma = \sigma_c \frac{z}{H}, \quad (2)$$

где H – высота частицы, σ_c – напряжение на контакте.

Процесс деформации частицы при ударе о поверхность мишени изучался в [6] на основе уравнения сохранения энергии. Принималась во внимание только работа деформации, причем в основном пластической, поскольку энергия упругой деформации при высокоскоростном ударе очень мала в сравнении с ней.

Процесс фрагментации зерен при интенсивной деформации также можно рассчитать с помощью уравнения сохранения энергии, но для этого необходимо знать величину работы, затрачиваемой на дробление зерен.

Оценка работы фрагментации зерен при деформации

Пусть зерно в виде кубика со стороной D (рис. 1) при воздействии деформирующего напряжения распадается на N^3 фрагментов в виде кубиков со стороной d_f . Количество вновь образующихся границ между фрагментами составляет $3(N-1)N^2$. Число элементарных кристаллических ячеек на поверхности каждой новой площадки равно отношению d_f^2/a^2 , где a – параметр решетки. Обозначим через Q_a энергию разрушения связи между близлежащими атомами кристаллической решетки, тогда работа образования фрагментов в одном зерне будет равна

$$3(N-1)N^2 n Q_a \frac{d_f^2}{a^2},$$

где n – количество атомов на грани элементарной кристаллической ячейки (для ГЦК-решетки $n = 2$).

Работа образования фрагментов, приходящаяся на единицу объема материала, A_{f1} равна указанной величине, отнесенной к объему зерна D^3 . Таким образом, поскольку $D = Nd_f$, будем иметь

$$A_{f1} = 3 \left(1 - \frac{d_f}{D} \right) \frac{n Q_a}{d_f a^2}. \quad (3)$$

Известна формула Пуарье [7] для размера субзерна в зависимости от местного напряжения сжатия:

$$d_f = K \frac{Gb}{\sigma}, \quad (4)$$

где K – коэффициент, G – модуль упругости, b – вектор Бюргерса.

Воспользуемся уравнением (4) и учтем, что произведение Gb равно энергии nQ_a , отнесенной к площади грани элементарной кристаллической ячейки, т.е. $Gb = nQ_a/a^2$, а вектор Бюргерса численно по порядку величины совпадает с параметром решетки.

Тогда можно получить

$$A_{f1} = \frac{3}{K} \left(1 - \frac{d_f}{D} \right) \sigma. \quad (5)$$

Общая энергия, затраченная на фрагментацию, равна сумме затрат во всем объеме V частицы:

$$A_f = \frac{3}{K} \int_V \left(1 - \frac{d_f}{D} \right) \sigma dV, \quad (6)$$

причем в тех областях, где расчет дает $d_f > D$, следует считать $A_f = 0$.

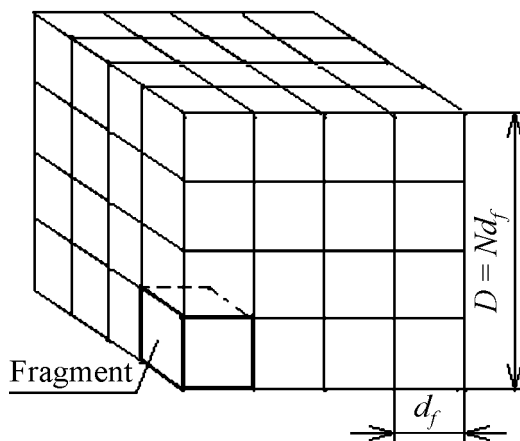


Рис. 1. Модель фрагментации зерна при воздействии деформирующего напряжения

Оценка диссипации энергии деформации

Диссипация энергии (превращение механической энергии в тепло) имеет место при сдвиговой деформации благодаря внутреннему трению. Имеющиеся сведения о возможности расчета диссипации относятся только к упругим телам [8]. В то же время отмечается, что диссипация кинетической энергии как в твердых телах, так и в жидкостях и газах, невелика [8,9].

Для оценки вклада диссипации в общий процесс пластической деформации и фрагментации рассмотрим вариант одноосного сжатия частицы, при котором наблюдается образование слоев, сдвигающихся друг относительно друга. Частицу моделируем в форме цилиндра высотой H и диаметром d . Зависимость скорости движения масс материала при сжатии примем в виде, удовлетворяющем уравнению неразрывности несжимаемой жидкости:

$$u = u_{p0} \left(1 - \frac{z^2}{H^2} \right), \quad v = u_{p0} \frac{z}{H} \frac{r}{H}, \quad (7)$$

где u_{p0} – скорость на свободном торце частицы; v, r – соответственно радиальная скорость и координата; u, z – соответственно вертикальная скорость и координата, отсчитываемая от свободного торца.

При движении слоев друг относительно друга между ними возникает трение, энергия которого переходит в тепло. Принимая, что слои плоские, найдем, что в любой точке i -й плоскости трения мощность трения $\dot{q}_i = k \sigma_i \Delta v_i$, где k – коэффициент трения; σ_i – напряжение сжатия; Δv_i – разность скоростей движения контактирующих слоев. Из уравнения (7) для v следует, что $\Delta v_i = u_{p0} \frac{D_i}{H} \frac{r}{H}$, где D_i – толщина одного слоя. Проинтегрировав по площади поверхности скольжения S , получим тепловую мощность, которая выделяется на ней:

$$\dot{A}_{di} = \frac{k}{3} u_{p0} S \frac{d}{H} \sigma_i \frac{D_i}{H}. \quad (8)$$

Чтобы найти полное количество мощности, необходимо просуммировать мощности по всем площадкам скольжения. Для этого заменим σ_i на $\sigma(z)$, а $\frac{D_i}{H}$ – на $\frac{dz}{H}$ и проинтегрируем по высоте частицы. Тогда в соответствии с (2) получим

$$\frac{dA_d}{dt} = \frac{kV}{6} \frac{\sigma_c u_{p0}}{H},$$

где V – объем частицы.

Поскольку $u_{p0} = \frac{d\delta}{dt}$ (где δ – линейная деформация частицы), для полной диссипативной энергии получаем выражение

$$A_d = \frac{kV}{6} \int_0^{\varepsilon_m} \sigma_c \frac{d\varepsilon}{1-\varepsilon}, \quad (9)$$

где $\varepsilon = \frac{\delta}{H_0}$ и ε_m – соответственно текущая и конечная деформации частицы.

Для оценки интеграла по максимуму воспользуемся результатами работы [6], где рассматривались затраты энергии удара только на деформацию частицы:

$$\varepsilon = \frac{\bar{\sigma}_c}{2 + \bar{\sigma}_c}, \quad \bar{\sigma}_c = \frac{\sigma_c}{E_d}.$$

Отсюда следует

$$A_d = \frac{kV}{3} E_d \left[\frac{\bar{\sigma}_{cm}}{2} - \ln \left(1 + \frac{\bar{\sigma}_{cm}}{2} \right) \right], \quad (10)$$

где $\bar{\sigma}_{cm}$ – значение относительного напряжения на контакте в момент окончания удара.

Оценка отношения A_d к кинетической энергии алюминиевой частицы показала, что в характерных для практики условиях (скорость $\geq \sim 300$ m/s) оно не превышает 2% и уменьшается с ростом скорости удара. Поэтому влияние диссипации на процессы фрагментации и деформации можно не учитывать.

Метод расчета деформации, фрагментации и упрочнения

Модуль линейного упрочнения, характеризующий прочность материала, должен изменяться вместе с изменением его структуры. Примем, что он изменяется аналогично изменению прочности в формуле Холла–Петча, т.е. пропорционально $d_f^{-1/2}$, полагая при этом, что постоянное слагаемое (по идее формулы отвечающее прочности на сдвиг чистого кристалла) при высокоскоростном ударе можно считать небольшим. Тогда

$$\frac{E_d}{E_{d0}} \approx \sqrt{\frac{D}{d_f}}, \quad (11)$$

где E_d, E_{d0} – модули упрочнения материала, соответственно подвергшегося силовому воздействию и исходного.

Уравнение сохранения энергии имеет вид

$$\frac{mu^2}{2} + U + A_f = \frac{mu_0^2}{2}, \quad (12)$$

где m – масса частицы; u_0, u – соответственно начальная и текущая скорости деформируемой частицы; U – работа пластической деформации:

$$U = \int_0^H \sigma S \frac{d\delta_l}{dz} dz, \quad (13)$$

S – площадь поперечного сечения частицы.

Формулы (4) и (11) представим в виде

$$\frac{d_f}{D} = \alpha \frac{E_{d0}}{\sigma}, \quad \frac{E_d}{E_{d0}} = \sqrt{\frac{\sigma}{E_{d0}\alpha}}, \quad \alpha = \frac{KGb}{DE_{d0}}. \quad (14)$$

При определении работ фрагментации и деформации нужно учитывать, что в некоторой области, прилежащей к свободному торцу частицы, фрагментация не происходит вследствие малости напряжения сжатия. Ее границу z_f находим из условия $E_d = E_{d0}$ или $d_f = D$ в соответствии с (11). Тогда из (2) и (14) получаем

$$\zeta_f = \frac{z_f}{H} = \frac{\sigma_f}{\sigma_c} = \alpha \frac{E_{d0}}{\sigma_c}, \quad (15)$$

где σ_f – величина напряжения на искомой границе.

Применив (15) к моменту окончания удара, при котором $u = 0$, $\sigma_c = \sigma_{cm}$, найдем, что существует некоторая минимальная скорость удара, ниже которой фрагментация отсутствует во всем объеме частицы ($z_f = H$, $\zeta_f = 1$). Она соответствует отношению

$$\frac{\sigma_m}{E_{d0}} = \alpha. \quad (16)$$

Поскольку в этом случае энергия удара затрачивается только на деформацию, для определения минимальной скорости удара можно воспользоваться результатами работы [6]. Максимальное напряжение на контакте (в момент остановки частицы) выражается в виде

$$\sigma_{cm} = \sqrt{\frac{3}{2} E_{d0} \rho} u_0 = E_{d0} \frac{u_0}{c_{d0}}, \quad (17)$$

где $c_{d0} = \sqrt{\frac{2}{3} \frac{E_{d0}}{\rho}}$ – скорость распространения волны пластичности по аналогии со звуковой волной, определяемой через модуль упругости.

Таким образом,

$$u_{0\min} = \alpha c_{d0}. \quad (18)$$

Например, для частиц алюминия со средним диаметром зерна $D = 10 \mu\text{m}$, принимая $K = 20$, получим $u_{0\min} \approx 18 \text{ m/s}$. С ростом размера зерна $u_{0\min}$ уменьшается.

Учитывая существование зоны отсутствия фрагментации и принимая во внимание (15), работу пластической деформации можно выразить в виде

$$U = \frac{V\sigma_c^2}{E_{d0}} \left[\frac{1}{3} \zeta_f^3 + \frac{2}{5} \zeta_f^{1/2} (1 - \zeta_f^{5/2}) \right]. \quad (19)$$

Аналогично определяются энергозатраты на фрагментацию:

$$A_f = \frac{3VE_{d0}}{2K} (1 - \zeta_f)^2. \quad (20)$$

При $\zeta_f = 1$ выражение для U совпадает с полученным в [6], а $A_f = 0$.

Полагая $u = \frac{d\delta}{dt}$ (где $\delta = H_0 - H$ – изменение высоты частицы) и подставляя выражения (19) и (20) в (12), получаем уравнение для определения динамики деформации. Это уравнение не имеет аналитического решения, и зависимость $\delta(t)$ или $\sigma_c(t)$ может быть найдена только численно. Поэтому для получения легко обзримых результатов обратимся к конечному моменту удара, когда скорость частицы u становится равной нулю. Тогда получим алгебраические уравнения для определения зависимости таких характеристик, как максимальное (индекс m) напряжение на контакте σ_{cm} , максимальная деформация ε_m и минимальный размер фрагментов d_{fm} , от скорости удара u_0 и свойств материала. Так, для определения параметра ζ_{fm} будем иметь

$$\frac{\alpha^2}{5} \frac{6\zeta_{fm}^{1/2} - \zeta_{fm}^3}{\zeta_{fm}^2} + \frac{9\alpha}{2K} \frac{(1 - \zeta_{fm})^2}{\zeta_{fm}} = P^2, \quad (21)$$

где $P = \sqrt{\frac{3}{2} \frac{\rho}{E_{d0}}} u_0 = \frac{u_0}{c_{d0}}$ – аналог числа Маха в газовой динамике.

Максимальная деформация всей частицы $\varepsilon_m = \frac{\delta_m}{H_0} = 1 - \frac{H_m}{H_0}$ определяется путем интегрирования уравнения (1) в зонах отсутствия и наличия фрагментации с использованием формулы (15) и учетом того, что $H = H_0 - \delta$:

$$\frac{\varepsilon_m}{1 - \varepsilon_m} = \frac{\alpha(4\zeta_{fm}^{1/2} - \zeta_{fm}^2)}{6\zeta_{fm}}. \quad (22)$$

Минимальный относительный размер субзерен, который реализуется на контактной площадке, рассчитывается с помощью формул (14) и (15):

$$\frac{d_{fm}}{D} = \zeta_{fm}. \quad (23)$$

Интересно, что он совпадает с относительным размером зоны отсутствия фрагментации.

Максимальная величина модуля упрочнения достигается на контактной площадке и в момент прекращения удара будет равна

$$\frac{E_{dm}}{E_{d0}} = \frac{1}{\sqrt{\zeta_{fm}}} . \quad (24)$$

Средний по высоте частицы размер субзерна определится как

$$\left(\frac{d_f}{D} \right)_{av} = \frac{1}{H} \int_0^H \frac{d_f}{D} dz = \zeta_f \left(1 + \ln \frac{1}{\zeta_f} \right) . \quad (25)$$

Здесь использованы соотношения (2), (14) и (15).

Аналогичным образом получаем формулу для расчета среднего значения модуля упрочнения

$$\left(\frac{E_d}{E_{d0}} \right)_{av} = \frac{1}{H} \int_0^H \frac{E_d}{E_{d0}} dz = \frac{2 + \zeta_f^{3/2}}{3\zeta_f^{1/2}} . \quad (26)$$

Для материалов, подчиняющихся модели линейно-упрочняемого тела, при больших напряжениях сжатия возникает проблема трактовки процесса деформации, когда напряжение приближается к величине модуля линейного упрочнения, а локальная деформация – к 1. При наличии фрагментации величина модуля упрочнения не постоянна в объеме в соответствии с приложенным напряжением (формула (11)), поэтому впервые этот эффект проявится на контактной площадке в момент прекращения движения частицы ($u = 0$) при определенной «критической» скорости удара, которая находится подстановкой условия

$$\frac{\sigma_{cm}}{E_{dm}} = \frac{\sigma_{cm}}{E_{d0}} \frac{E_{d0}}{E_{dm}} = \frac{\alpha}{\sqrt{\zeta_{sm}}} = 1 \quad (27)$$

в уравнение (21). При получении условия (27) учитывалось, что $\frac{\sigma_{cm}}{E_{d0}} = \frac{\alpha}{\zeta_{fm}}$ и

$$\frac{E_{dm}}{E_{d0}} = \frac{1}{\sqrt{\zeta_{fm}}} .$$

Для вышеприведенного примера с алюминиевыми частицами ($K = 20$) будем иметь $u_{0cr} \approx 1380$ m/s при $\alpha = 0.062$, $\zeta_{sm} = 0.0038$. В этих условиях минимальный размер субзерен составит около 40 nm, а максимальное упрочнение достигнет 16 раз.

Предполагается [6], что при скорости удара, превышающей u_{0cr} , материал приобретает свойства жидкости (сверхтекучесть) там, где напряжение должно быть больше модуля упрочнения, а на границе зоны сверхтекучести напряжение в твердом материале остается постоянным и равным модулю упрочнения. Остается неясным, каковы будут размеры зерен или субзерен при рекристаллизации после сброса нагрузки. Во всяком случае, они не контролируются. Поэтому будем считать скорость u_{0cr} предельной для процесса фрагментации.

Диапазон скоростей удара, в котором возможна фрагментация зерен по рассмотренному механизму, лежит между $u_{0\min}$ и $u_{0\text{cr}}$. Если свойства материала и параметры частицы таковы, что $u_{0\min} > u_{0\text{cr}}$, то, очевидно, фрагментация при ударе вообще не происходит. Приравняв эти скорости, найдем минимальный исходный размер зерен, ниже которого фрагментация не имеет места. Это условие в соответствии с (18) отвечает равенству $P_{\min} = P_{\text{cr}} = \alpha = \alpha_{\max}$, подставляя которое в (21), получим уравнение для определения параметра α_{\max} :

$$\alpha_{\max}^2 = \frac{6 - \alpha_{\max}^5}{5\alpha_{\max}} + \frac{9(1 - \alpha_{\max}^2)}{2K\alpha_{\max}},$$

решение которого, как нетрудно видеть, $\alpha_{\max} = 1$. Таким образом, минимальный в указанном смысле размер зерна находится из соотношения

$$D_{\min} = \frac{KGb}{E_{d0}}.$$

На рис. 2 показаны расчетные зависимости относительного среднего по объему модуля линейного упрочнения $E_{d\text{av}}/E_{d0}$ и относительного среднего размера фрагментов $d_{f\text{av}}/D$ алюминиевой частицы от скорости удара и величины коэффициента K . Исходный размер зерна $D = 10 \text{ мкм}$. Как видно, для увеличения среднего значения модуля упрочнения, например, в 2 раза необходима скорость соударения частицы с мишенью от 130 до 500 м/с в диапазоне K от 20 до 100. При этом средний размер фрагментов становится примерно в 2.5 раза меньше исходного размера зерна независимо от величины K (в соответствии с формулами (25) и (26)).

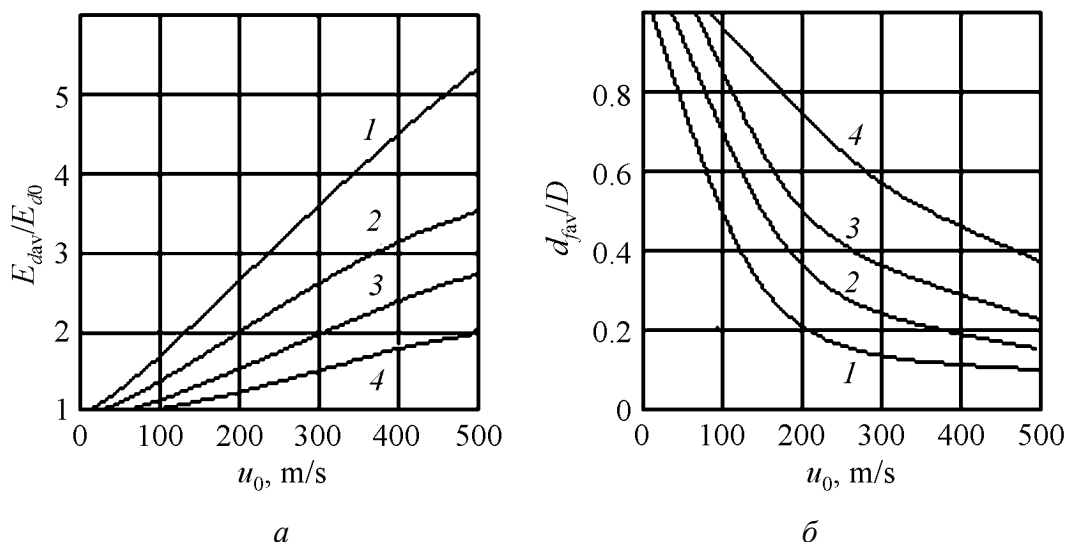


Рис. 2. Влияние скорости удара и коэффициента K на изменение средних по объему модуля упрочнения (а) и размера фрагментов зерен (б) в алюминиевой частице при $D = 10 \text{ мкм}$: 1 – $K = 20$, 2 – 40, 3 – 60, 4 – 100

Коэффициент K в формуле Пуарье (4) существенно зависит от вида материала, способа его получения и обработки и может изменяться от нескольких десятков до нескольких сотен даже для одного и того же материала [7]. Поэтому приведенный метод оценки влияния фрагментации зерен металлов под действием больших сжимающих напряжений на их свойства может преследовать лишь методологическую цель, а не получение количественных результатов.

Заключение

Предложена модель образования фрагментов зерен металлической частицы при высокоскоростном соударении ее с твердой мишенью. Получены выражения для определения удельной энергии, затрачиваемой на фрагментацию зерен и диссипацию механической энергии деформации.

Метод расчета фрагментации, деформации и упрочнения металлической частицы при ударе о мишень основан на уравнении сохранения энергии. Показано, что существует минимальная скорость удара, ниже которой фрагментация отсутствует во всем объеме частицы.

Получены алгебраические уравнения для определения зависимости таких характеристик, как максимальное напряжение на контакте, максимальная деформация, минимальный и средний размеры фрагментов, максимальная и средняя величины модуля линейного упрочнения, от скорости удара и свойств материала.

Расчеты показали существенное влияние коэффициента K в формуле Пуарье на изменение модуля упрочнения в зависимости от скорости удара.

1. А.П. Алхимов, В.Ф. Косарев, А.Н. Папырин, ПМТФ **39**, 182 (1998).
2. T.H. Van Steenkiste, J.R. Smith, R.E Teed, Surface and Coatings Technology **154**, 237 (2002).
3. А.П. Алхимов, В.Ф. Косарев, А.В. Плохов, Научные основы технологии холодного газодинамического напыления (ХГН) и свойства напыленных материалов, НГТУ, Новосибирск (2006).
4. Л.И. Тушинский, А.П. Алхимов, С.В. Клинков, В.Ф. Косарев, А.В. Плохов, Н.С. Мочалина, Е.С. Сидякина, Технология металлов № 3, 19 (2008).
5. Н.А. Кильчевский, Теория соударения твердых тел, Наукова думка, Киев (1969).
6. Б.А. Урюков, Г.В. Ткаченко, Порошковая металлургия № 3/4, 57 (2009).
7. Ж.П. Пуарье, Высокотемпературная пластичность кристаллических тел, Металлургия, Москва (1982).
8. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Теоретическая физика, Т. VII. Теория упругости, Наука, Москва (1987).
9. Г. Шлихтинг, Теория пограничного слоя, Наука, Москва (1969).

B.A. Uryukov, G.V. Tkachenko

A METHOD FOR CALCULATION OF HARDENING OF METAL PARTICLES AT HIGH VELOCITY IMPACT WITH A TARGET

At high-speed collision of metallic particles with a solid surface, breaking (fragmentation) of grains occurs up to the formation of nanoscale structures, which results in increased strength of the material. In this paper, physical and mathematical model of the deformation, formation of fragments and dissipation of impact energy is considered. It is assumed that the material conforms to the model of linear hardening of the ductile body, and at high compressive stresses characteristic to high-speed impact, the stress dependence of local plastic deformation is similar to Hooke's law. A method of calculation of fragmentation, deformation and strengthening of metal particles at impact with a target is developed on the basis of the energy conservation equation

$$\frac{mu^2}{2} + U + A_f = \frac{mu_0^2}{2}. \text{ Here } m, u_0, u \text{ are mass, impact velocity, current velocity; } U, A_f$$

are energies of plastic deformation and fragmentation of particle. The expressions for calculation of these components were obtained. An estimation of dissipative energy demonstrated that it is small in the impact range characteristic to technological processes of hardening. It is shown that there is a minimal impact velocity below which the fragmentation is absent throughout the whole particle volume. Algebraic equations for determination of such characteristics as maximal stress on contact, maximal deformation, minimum and average size of fragments and maximum and average modulus of linear hardening in dependence on impact velocity and material properties were derived. Calculation examples are given. Empirical coefficient used for calculation of subgrain size may significantly vary depending on the type of material, the method of production and processing. Therefore this work pursues a methodological purpose, and not to obtain quantitative results.

Keywords: three-dimensional nanomaterials, high-impact, plastic deformation, fragmentation of grains of metallic materials, modulus of linear hardening, dissipation of mechanical work

Fig. 1. Model of grain fragmentation under deforming strain

Fig. 2. Effect of impact velocity and the coefficient K on the volume average of hardening modulus (a) and the size of grain fragments (δ) in aluminum particle with $D = 10 \mu\text{m}$: 1 – $K = 20$, 2 – 40, 3 – 60, 4 – 100

PACS: 66.30.-h, 67.80.Jd, 68.45.Da

Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, А.Н. Молчанов, Г.А. Троицкий,
А.В. Вишняков, И.Г. Костенко, Т.В. Пичка

ЭМИССИЯ МЕТАНА ИЗ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННОГО ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ

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

Статья поступила в редакцию 14 июня 2013 года

Методами протонного ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и термогравиметрии исследуются эффекты влияния воды на процесс эмиссии метана из пористой структуры угольного вещества. В качестве образца используется длиннопламенный уголь ранней стадии углефикации. Показано, что для увлажненного образца энергия активации эмиссии CH_4 уменьшается по сравнению с сухим углем. Физическим механизмом ускорения эмиссии метана в условиях высоких давлений в угольных шахтах на больших глубинах является активная роль молекул H_2O , которые замещают молекулы CH_4 на активных центрах сорбции поверхности порового пространства угольного вещества.

Ключевые слова: влажность, метан, уголь, энергия активации, ЯМР

Методами протонного ядерного магнітного резонансу (ЯМР) і термогравіметрії досліджуються ефекти впливу води на процес емісії метану з пористої структури вугільної речовини. Як зразок використовується довгополуменеве вугілля ранньої стадії вуглефікації. Показано, що для зволоженого зразка енергія активації емісії CH_4 зменшується в порівнянні з сухим вугіллям. Фізичним механізмом прискорення емісії метану в умовах високих тисків у вугільних шахтах на великих глибинах є активна роль молекул H_2O , які заміщують молекули CH_4 на активних центрах сорбції поверхні порового простору вугільної речовини.

Ключові слова: вологість, метан, вугілля, енергія активації, ЯМР

Введение

Вода в системе газ–уголь может рассматриваться как пассивный компонент, функция которого заключается в блокировании пор и снижении газоемкости угля при высоких давлениях. Как показано в [1], увлажнение угля до 4.6% снижает общую газоемкость на 16%. Однако современный подход при рассмотрении сорбционного равновесия газа в увлажненном угле предполагает активную роль воды в этом процессе при изменении давления [2].

Присутствие воды может заметно изменять термодинамическое равновесие и суммарный химический потенциал при адсорбции газа (CH_4 , CO_2) в пористом угольном веществе. Учет влажности в процессах адсорбции CO_2 был рассмотрен теоретически в [2,3]. Показано, что фазовое состояние воды при большой влажности в основном определяется жидкостью, а при низкой – парообразным состоянием.

Увлажнение угольного пласта при шахтной разработке – необходимое требование, обеспечивающее снижение содержания метана в очистном забое. Последнее гарантирует более безопасные условия добычи угля. Кроме того, изучение влияния естественной влажности на метаноемкость угля является актуальной практической и теоретической задачей. Такой физический параметр, как энергия связи метана с поверхностью пористой структуры углей, в значительной степени будет определять скорость его эмиссии при внезапных выбросах в условиях производства и при хранении угля в течение длительного времени. Поэтому цель настоящего исследования – определение параметров массопереноса метана в предварительно увлажненных образцах угля.

Аппаратура и методика измерений

Методика экспериментов включала насыщение углей, измельченных до фракции с размером частиц 2–2.5 mm, парами воды при температуре 30–35°C с последующим насыщением метаном в камере высокого давления ($P = 8\text{--}10$ МПа) в течение 1–3 месяцев. Измерения эмиссии метана выполнены методом протонного магнитного резонанса с помощью автодинного и спин-эхо спектрометров, а также гравиметрическим способом в широком диапазоне температур (от –155 до 80°C). Заданную температуру от минимальной до комнатной при ЯМР-измерениях поддерживали с точностью ± 1 К с помощью проточного азотного криостата [4]. Для регистрации температуры использовали промышленный микропроцессорный измеритель-регулятор ТРМ-101 УУ. Разделение компонент флюидов (метана и воды) проводили по временам спин-спиновой релаксации T_2 сигнала спин-эхо и по ширинам резонансных линий поглощения ^1H . Эффективный коэффициент диффузии D_{eff} определяли по наклону кинетических кривых ослабления амплитуды ЯМР-сигнала и потери массы образцами гравиметрическим методом при заданной температуре в течение нескольких часов аналогично [5]. Измерения проводили для увлажненных и сухих образцов при равных условиях и температурах, чтобы обеспечить сравнение данных.

Обсуждение результатов

Основным результатом исследования температурной зависимости времени спин-спиновой релаксации T_2 и ширины ΔH резонансной линии поглощения водорода ^1H является разделение полного сигнала на три компоненты – угольное вещество, воду и сорбированный метан (рис. 1).

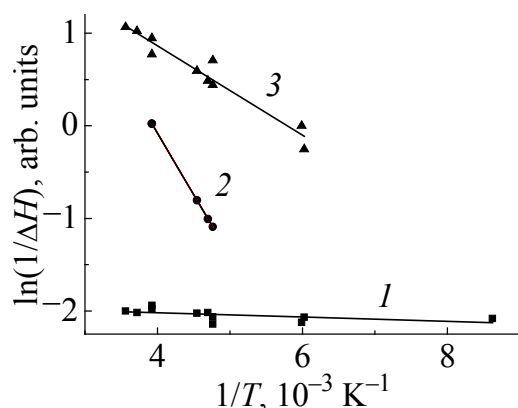


Рис. 1. Аррениусова зависимость времени спин-спиновой релаксации $T_2 \sim 1/\Delta H$ для трех компонент системы уголь (1)–вода (2)–метан (3) для длиннопламенного угля. E_a , kJ/mol: 2 – 11.6, 3 – 4

Графики зависимости $\ln(1/\Delta H)$ от обратной температуры построены с учетом $T_2 \sim 1/\Delta H$. Определение тангенса угла наклона прямых линий, аппроксимирующих экспериментальные точки, позволяет вычислить энергию активации E_a подвижности ядер водорода флюидов (воды и метана). Ширина линии поглощения для твердой матрицы угля практически не изменяется. Для воды получено $E_a = 11.6$ kJ/mol, для метана, обладающего наибольшей подвижностью, – $E_a = 4.0$ kJ/mol. Эти данные являются усредненными по всему объему пор, имеющих размеры в большом диапазоне.

Экспериментальные результаты указывают на снижение энергии активации сорбированного метана для увлажненных образцов по сравнению с данными для сухих образцов. Так, для влажного угля ранней стадии углефикации (длиннопламенного – марки Д) получена энергия активации $E_a = 6$ kJ/mol, а для сухого угля $E_a = 18$ kJ/mol. В условиях длительного увлажнения образцов D_{eff} метана по величине сравним с коэффициентом диффузии метана в воде. При этом в интервале температур от -10 до $+80^\circ\text{C}$ аррениусова зависимость D_{eff} слабо выражена. Этот результат означает, что диффузия метана в предварительно увлажненном угле определяется переносом молекул CH_4 в объеме крупных пор. Создается ситуация, аналогичная для CO_2 и CH_4 , когда инъекция CO_2 в угольный пласт приводит к ускорению десорбции метана [6]. При этом молекулы CO_2 вытесняют молекулы метана, так как они имеют более высокие значения энергии связи. В увлажненных образцах угля молекулы H_2O в результате дипольного взаимодействия с активными центрами поверхности пор снижают общую метаноемкость, приводя к уменьшению энергии активации десорбции CH_4 [3].

Следствием такого влияния является ускорение процесса эмиссии метана из угольных образцов. Пары воды, находящиеся в объеме пор углей, также оказывают существенное влияние на определение коэффициента самодиффузии метана при измерениях методом спин-эхо [7]. На рис. 2 показана зависимость коэффициента самодиффузии H_2O от влажности для угля марки Д. Эти данные получены с помощью измерений на спектрометре спин-эхо при поэтапном просушивании влагонасыщенных образцов. Амплитуда сигнала

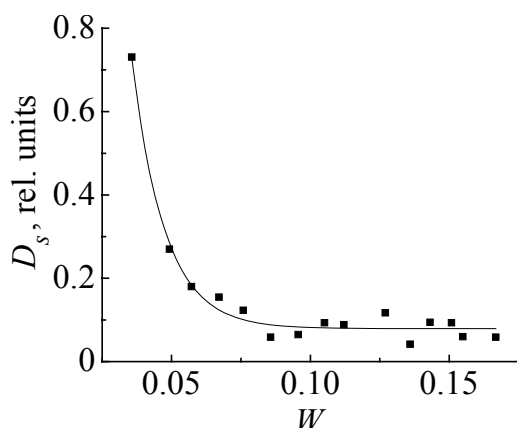


Рис. 2. Зависимость коэффициента самодиффузии воды от влажности в порах длиннопламенного угля

эффицент самодиффузии начинают давать молекулы пара, для которых значение D_s значительно превосходит таковую для жидкой фазы воды. Возрастание D_s при уменьшении влажности, показанное на рис. 2, характерно для пористых сред с крупными порами [7], что соответствует марке угля Д.

представлена в [5] в виде функции, включающей время спин-спиновой релаксации T_2 и коэффициент самодиффузии D_s . Средневзвешенное значение D_s определяется равенством

$$D_s = p_l D_l + p_v D_v,$$

где p_l, p_v – доля ($p_l + p_v = 1$) и D_l, D_v – коэффициенты самодиффузии соответственно жидкой и парообразной составляющих H_2O . При уменьшении влажности образцов все более существенный вклад в ко-

Выводы

На основании проведенного исследования можно утверждать, что на больших (800–1500 m) глубинах в условиях высоких давлений и температур увлажненных угольных пластов создаются условия повышенного газовыделения за счет перераспределения сорбированных флюидов на стенках пор. Уменьшение энергии связи CH_4 кроме других факторов приводит к увеличению эффективного коэффициента диффузии, характеризующего скорость газовыделения.

1. E. Battistutta, A.A. Eftekhari, H. Bruining, and K.-H. Wolf, *Energy Fuels* **26**, 746 (2012).
2. S.A. Mohammad, K.A.M. Gasem, *Energy Fuels* **26**, 557 (2012).
3. S. Day, R. Sakurovs, S. Weir, *Int. J. Coal Geology* **74**, 203 (2008).
4. А.Н. Молчанов, Физико-технические проблемы горного производства. Сб. научн. тр., Ин-т физики горных процессов НАН Украины, Донецк (2011), вып. 14, с. 42.
5. А.Д. Алексеев Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, А.Н. Молчанов, Г.А. Троицкий, А.В. Дончук, *ФТВД* **20**, № 3, 150 (2010).
6. С.В. Слестунов, Г.Г. Каркашадзе, К.С. Коликов, *ГИАБ* **11**, № 12, 414 (2009).
7. R. Valiullin, P. Kortunov, J. Kärger and V. Timoshenko, *J. Chem. Phys.* **120**, 11804 (2004).

*T.A. Vasilenko, A.K. Kirillov, A.N. Molchanov, G.A. Troitsky, A.V. Vishnyakov,
I.G. Kostenko, T.V. Pichka*

METHANE EMISSION FORM FOSSIL COAL UNDER INCREASED MOISTURE CONTENT

Effect of water on methane emission from porous structure of coal is studied by proton NMR and thermo-gravimetric analysis. Watering effect on sorption properties of a porous sorbent, i.e. fossil coal, is considered. The investigation is aimed at evaluation of the change of activation energy of methane desorption with respect to the dry check samples. Long-flame coal of early stage of rank was used for tests. Desorption time dependence of the width of NMR line and mass loss of the methane-saturated sample were measured in the wide temperature range from -155 to 80°C . It was demonstrated that activation energy of the CH_4 emission from a moistened sample was less that of dry coal. Physical mechanism of acceleration of methane emission under high pressure in deep coal mines is active role of H_2O molecules that substitute CH_4 at active sorption centers of the surface of threshold space of coal.

The investigation allows statement that at great depth (800–1500 m), under high pressure and temperature of watered coal beds, conditions of advanced gas release are formed due to redistribution of fluids adsorbed at pore walls. Among other factors, reduction of the binding energy of CH_4 results in increase in the effective diffusion coefficient, that characterizes the rate of gas release.

Keywords: moisture, methane, coal, activation energy, NMR

Fig. 1. Arrhenius plot of the time of spin-spin relaxation $T_2 \sim 1/\Delta H$ for three components of the system of coal (1)–water (2)–methane (3) for long-flame coal. E_a , kJ/mol: 2 – 11.6, 3 – 4

Fig. 2. Moisture dependence of self-diffusion coefficient of water in pores of long-flame coal

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 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 цифровом носителе либо передача электронной почтой по адресу:

E-mail: ftvd@fti.dn.ua.

Комплектность рукописи

Рукопись должна содержать текст статьи, аннотацию, ключевые слова, реферат, список литературы, подрисуночные подписи, комплект рисунков, сведения об авторах.

1. Текст статьи. На первой странице указываются:

- классификационный индекс по системе PACS;
- инициалы и фамилии авторов;
- название статьи;
- полный почтовый адрес учреждения, в котором выполнена работа.

Название статьи должно быть кратким, но информативным. Не допускается 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. Необходимо предоставить перевод таблиц на английский язык.

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

4. Рисунки (иллюстрации) требуется предоставить в черно-белом варианте отдельными файлами. Рисунок, помещаемый на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на ½ страницы – 7 см. Для рисунков в растровых (bitmap) форматах допустимое разрешение – не менее 300 dpi. При этом в файле размер изображения по горизонтали, включая подписи по осям, должен быть не менее 800 пикселей для рисунка на ½ ширины стра-

ницы 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 и украинском (для граждан Украины) 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. Реферат статьи (с указанием авторов и названия) объемом не более одной страницы, размером шрифта 14 п.т. через 1,5 интервала, на русском и английском языках.

8. 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):

С.А. Фирстов, Ю.Н. Подрезов, Н.И. Даниленко, Е.М. Борисовская, Н.В. Минаков, ФТВД **13**, № 3, 36 (2003).

9. Подрисуночные подписи должны содержать текст, объясняющий рисунок; представляются на русском и английском языках. Описание элементов рисунка (иллюстрации) желательно выносить в подрисуночную подпись.

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

- полные имя, отчество и фамилия авторов;
- их служебные адреса и телефоны.

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 реферативным 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 2013 год (подписной индекс 74528). Кроме того, подписаться на журнал можно непосредственно в редакции журнала.

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

Журнал реферируется:

- 1) Украинским реферативным журналом «Джерело»;
- 2) Реферативным журналом Российской Федерации;
- 3) Chemical Abstracts Service (США);
- 4) Научной электронной библиотекой, входит в базу Российского индекса научного цитирования (РИНЦ).

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.