

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 19
4 2009

Содержание

<i>ТРОИЦКАЯ Е.П., ЧАБАНЕНКО В.В., ГОРБЕНКО Е.Е.</i> Теплоемкость сжатого кристаллического неона	7
<i>CHRONEOS A.I., BUSKER G., GOULATIS I.L., VOVK R.V., ZAVGORODNIY A.A., OBOLENSKII M.A., PETRENKO A.G., PINTO SIMOES V.M., SAMOILOV A.V.</i> Atomistic studies of Li^+ Migration in Y_2O_3 and the structure of related oxides	18
<i>ХЕЙФЕЦ О.Л., МЕЛЬНИКОВА Н.В., МОЛЛАЕВ А.Ю., САЙПУЛАЕВА Л.А., КАЛЛАЕВ С.Н., ФЕРЗАЛИЕВ Р.М., АЛИБЕКОВ А.Г., БАБУШКИН А.Н.</i> Влияние высоких давлений на электрические свойства сегнетоэлектриков AgPbSbSe_3 , CuSnAsSe_3 , CuSnSbSe_3 , AgSnSbSe_3 и CuSnSbS_3	26
<i>ДЬЯЧЕНКО А.И., БОЙЧЕНКО Д.И., ТАРЕНКОВ В.Ю.</i> Гистерезис вольт-амперных характеристик в наноконтактах с манганитами	36
<i>NAMLYEYEVA YU.V., TARANETS R.M., YURCHENKO V.M.</i> Finite speed of the electromagnetic-field propagations in nonlinear isotropic dispersive media	44

<i>МЕТЛОВ Л.С., МЫШЛЯЕВ М.М. Общие термодинамические механизмы ИПД и сверхпластичности</i>	<i>57</i>
<i><u>ВОЛОШИН В.А.</u>, КУЗНЕЦОВА В.В., ШЕВЦОВА Т.Н. Условия возникновения высокотемпературной сверхпроводимости в $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$</i>	<i>70</i>
<i>САМОЙЛОВ О.И., ПОКЛАД В.А., БУРЛАКОВ И.А., ЛАТЫШ В.В. Роль высоких давлений в формировании структуры жаропрочных никелевых сплавов</i>	<i>76</i>
<i>СПУСКАНЮК В.З., ГАНГАЛО А.Н., ДАВИДЕНКО А.А. Анализ процесса равноканального углового прессования заготовки при наличии застойной зоны</i>	<i>82</i>
<i>КОВАЛЕНКО И.М., СТАРОЛАТ М.П., ВАСИЛЬЕВ А.А., МАКАРЕНКО В.В., КОВТУН К.В. Влияние термообработки на свойства и структуру гидроэкструдированного гафния</i>	<i>91</i>
<i>ПОДРЕЗОВ Ю.Н., РУДЫК Н.Д., ДАНИЛЕНКО В.И., КУЛАГИН Р.Ю., РЕШЕТОВ А.В., БЕЙГЕЛЬЗИМЕР Я.Е. Твердость деформированного титана, полученного разными схемами деформации</i>	<i>101</i>
<i>ГОХМАН А.Р., ВОЛЧОК Н.А. Изучение ориентационной зависимости коэффициента повреждаемости прокатанных листов технического титана ВТ1-0</i>	<i>111</i>
<i>АЛЕКСЕЕВ А.Д., ВАСИЛЕНКО Т.А., КИРИЛЛОВ А.К., МОЛЧАНОВ А.Н., ТРОИЦКИЙ Г.А. Использование методов ЯМР при исследовании подвижности метана в объеме пор ископаемого угля</i>	<i>118</i>
<i>АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ЗА 2009 ГОД</i>	<i>129</i>

Contents

<i>TROITSKAYA E.P., CHABANENKO V.V., GORBENKO E.E.</i> Heat capacity of the compressed crystalline neon	7
<i>CHRONEOS A.I., BUSKER G., GOULATIS I.L., VOVK R.V., ZAVGORODNIY A.A., OBOLENSKII M.A., PETRENKO A.G., PINTO SIMOES V.M., SAMOILOV A.V.</i> Atomistic studies of Li^+ migration in Y_2O_3 and the structure of related oxides	18
<i>KHEIFETS O.L., MELNIKOVA N.V., MOLLAEV A.YU., SAIPULLAEVA L.A., KALLAEV S.N., FERZALIEV R.M., ALIBEKOV A.G., BABUSHKIN A.N.</i> Effects of high pressures on electrical properties of ferroelectrics AgPbSbSe_3 , CuSnAsSe_3 , CuSnSbSe_3 , AgSnSbSe_3 and CuSnSbS_3	26
<i>DYACHENKO A.I., BOYCHENKO D.I., TARENKOV V.YU.</i> Hysteresis of the current-voltage characteristics in nanojunctions with manganites	36
<i>NAMLYEYeva YU.V., TARANETS R.M., YURCHENKO V.M.</i> Finite speed of the electromagnetic-field propagations in nonlinear isotropic dispersive media	44

<i>METLOV L.S., MYSHLYAEV M.M.</i> Thermodynamic mechanisms common for severe plastic deformation and superplasticity	57
<i>VOLOSHIN V.A., KUZNETSOVA V.V., SHEVTSOVA T.N.</i> Conditions for origination of high-temperature superconductivity in $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$	70
<i>SAMOILOV O.I., POKLAD V.A., BURLAKOV I.A., LATYSH V.V.</i> The importance of high pressure for high resistant nickel alloy structure formation	76
<i>SPUSKANYUK V.Z., GANGALO A.N., DAVIDENKO A.A.</i> Analysis of equal-channel angular extrusion process in view of dead zone formation	82
<i>KOVALENKO I.M., STAROLAT M.P., VASIL'EV A.A., MAKARENKO V.V., KOVTUN K.V.</i> Influence of heat treatment on properties and structure of hydrostatically extruded hafnium	91
<i>PODREZOV YU.N., RUDYK N.D., DANILENKO V.I., KULAGIN R.YU., RESHETOV A.V., BEYGELZIMER YA.E.</i> Hardness of deformed titanium produced by different deformation schemes	101
<i>GOKHMAN A.R., VOLCHOK N.A.</i> Study of the orientation dependence for damage coefficient of commercial titanium BT1-0 rolled sheets	111
<i>ALEXEEV A.D., VASILENKO T.A., KIRILLOV A.K., MOLCHANOV A.N., TROITSKY G.A.</i> Using the NMR methods to investigate methane mobility in volume of fossil coal pores	118
<i>AUTHOR'S INDEX 2009</i>	129

Зміст

<i>ТРОЙЦЬКА О.П., ЧАБАНЕНКО В.В., ГОРБЕНКО Є.Є.</i> Теплоємність стисненого кристалічного неону	7
<i>CHRUNEOS A.I., BUSKER G., GOULATIS I.L., VOVK R.V., ZAVGORODNIY A.A., OBOLENSKII M.A., PETRENKO A.G., PINTO SIMOES V.M., SAMOILOV A.V.</i> Atomistic studies of Li^+ Migration in Y_2O_3 and the structure of related oxides	18
<i>ХЕЙФЕЦ О.Л., МЕЛЬНИКОВА Н.В., МОЛАЄВ А.Ю., САЙПУЛАЄВА Л.А., КАЛАЄВ С.Н., ФЕРЗАЛІЄВ Р.М., АЛІБЕКОВ А.Г., БАБУШКІН О.М.</i> Вплив високого тиску на електричні властивості сегнетоелектриків AgPbSbSe_3 , CuSnAsSe_3 , CuSnSbSe_3 , AgSnSbSe_3 і CuSnSbS_3	26
<i>Д'ЯЧЕНКО О.І., БОЙЧЕНКО Д.І., ТАРЕНКОВ В.Ю.</i> Гістерезис вольт-амперних характеристик в наноконтактах з манганітами	36
<i>NAMLYEYEV YU.V., TARANETS R.M., YURCHENKO V.M.</i> Finite speed of the electromagnetic-field propagations in nonlinear isotropic dispersive media	44

МЕТЛОВ Л.С., МИШЛЯЄВ М.М. Загальні термодинамічні механізми ІПД і надпластичності	57
<u>ВОЛОШИН В.А.</u> , КУЗНЄЦОВА В.В., ШЕВЦОВА Т.М. Умови виникнення високотемпературної надпровідності в $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$	70
САМОЙЛОВ О.І., ПОКЛАД В.А., БУРЛАКОВ І.А., ЛАТИШ В.В. Роль високих тисків у формуванні структури жароміцних нікелевих сплавів	76
СПУСКАНЮК В.З., ГАНГАЛО О.М., ДАВИДЕНКО О.А. Аналіз процесу рівноканального кутового пресування заготовки за наявністю застійної зони	82
КОВАЛЕНКО І.М., СТАРОЛАТ М.П., ВАСИЛЬЄВ А.О., МАКАРЕНКО В.В., КОВТУН К.В. Вплив термообробки на властивості та структуру гідроекструдованого гафнію	91
ПОДРЕЗОВ Ю.М., РУДИК Н.Д., ДАНИЛЕНКО В.І., КУЛАГІН Р.Ю., РЕШЕТОВ О.В., БЕЙГЕЛЬЗИМЕР Я.Ю. Твердість деформованого титану, отриманого різними деформаційними схемами	101
ГОХМАН О.Р., ВОЛЧОК Н.А. Вивчення орієнтаційної залежності коефіцієнту ушкодження прокатаних листів технічного титану ВТ1-0	111
АЛЕКСЄЄВ А.Д., ВАСИЛЕНКО Т.А., КІРІЛОВ А.К., МОЛЧАНОВ О.М., ТРОЇЦЬКИЙ Г.А. Використання методів ЯМР при дослідженні рухливості метану в об'ємі пор вкопного вугілля	118
АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК ЗА 2009 РІК	129

PACS: 62.50.-p, 64.10.+h, 64.30.+t

Е.П. Троицкая¹, В.В. Чабаненко¹, Е.Е. Горбенко²

ТЕПЛОЕМКОСТЬ СЖАТОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НЕОНА

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

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

Статья поступила в редакцию 16 июля 2008 года

Представлены теоретические ab initio исследования термодинамики сжатого кристалла неона в модели К.Б. Толпыго, явно учитывающей деформацию электронных оболочек. С помощью динамической матрицы на основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания и интегрирования по точкам главного значения в зоне Бриллюэна (BZ) рассчитана удельная теплоемкость сжатого Ne в гармоническом приближении. Полученные температурные зависимости удельной теплоемкости и температуры Дебая находятся в хорошем согласии с имеющимся экспериментом при нулевом давлении.

Ключевые слова: кристаллы инертных газов, решеточная теплоемкость, энергия нулевых колебаний, температура Дебая, электрон-фононное взаимодействие, высокое давление

1. Введение

Настоящая работа продолжает цикл работ в рамках *ab initio* исследования динамики и термодинамики кристаллов инертных газов (КИГ) под давлением [1,2] и посвящена сжатому неону.

Неон, так же как аргон и криптон, при нормальном давлении имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру, стабильную до 100 GPa [3].

В отличие от других КИГ кристаллический Ne сохраняет ГЦК-структуру вплоть до сжатия металлизации $u = 0.77$ (см. [4–6] и ссылки там).

В работе [7] в рамках модели К.Б. Толпыго с помощью динамической матрицы, построенной на основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания, рассчитаны фононные частоты сжатых ГЦК-Ne–Xe с учетом электрон-фононного взаимодействия в точках главного значения Чади–Коэна. Проведено исследование энергии нулевых колебаний E_{zp} и температурной зависимости C_V для Kr и Xe при различных давлениях [1,2,8].

Целью настоящей работы является количественное описание на основе рассчитанных частот для 10 точек главного значения термодинамических свойств, в частности температурных зависимостей удельной теплоемкости C_V и температуры Дебая θ_D в кристалле Ne при различных давлениях.

2. Основные формулы и приближения

Решеточная теплоемкость C_V в гармоническом приближении описывается известными формулами:

$$C_V = \frac{R\Omega}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda} \int d^3(k) \left[\left(\frac{\hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k})}{k_B T} \right)^2 n_{\lambda}(\mathbf{k})(n_{\lambda}(\mathbf{k})+1) \right],$$

$$n_{\lambda}(\mathbf{k}) = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k})}{k_B T} \right) - 1 \right]^{-1},$$
(1)

где $k_B = 1.3806662 \cdot 10^{-23}$ J/K – постоянная Больцмана, N_A – число Авогадро, $R = k_B N_A$, $\Omega = 2a^3$ – объем элементарной ячейки для КИГ в ГЦК-фазе.

При низких ($T \ll \theta_D$) температурах (θ_D – температура Дебая при $T = 0$) значение C_V очень мало и пропорционально значению T^3 . Поэтому для сравнения теории с экспериментом удобнее рассчитывать величину

$$\theta(T) = \left(\frac{12\pi^4}{5} \right)^{1/3} T \left(\frac{R}{C_V} \right)^{1/3}.$$
(2)

Нетрудно заметить, что при $T = 0$ $\theta(0) = \theta_D$.

Для вычисления интегралов по BZ используем метод Чади–Коэна [9]. Его сущность состоит в замене интеграла по BZ суммой значений подынтегральной функции в точках главного значения, найденных теоретико-групповыми методами [10].

В работе [11] были найдены координаты точки главного значения $\mathbf{k}^* = [0.6223; 0.2953; 0]$ для ГЦК-решетки.

Вообще говоря, чтобы получить необходимую точность в расчетах, нужно знать величины искомой функции $f(\mathbf{k})$ в большом числе тт. \mathbf{k} . В работе [9] авторы предложили метод генерирования этих точек на основе двух точек главного значения \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 для определения $f(\mathbf{k})$ в кристалле:

$$f(\mathbf{k}) = \frac{1}{4} [3f(\mathbf{k}_1) + f(\mathbf{k}_2)], \quad \mathbf{k}_1 = \left[\frac{3}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \right], \quad \mathbf{k}_2 = \left[\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \right].$$
(3)

Точки \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 используются в [9] для генерирования десяти устойчивых точек главного значения, по которым среднее $f(\mathbf{k})$ по зоне определяется с высокой степенью точности.

В табл. 1 приведены рассчитанные в моделях МЗ и МЗа частоты $\hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k}_i)$ для Ne при сжатиях $u = \Delta V/V_0$ ($\Delta V = V_0 - V$, где V_0 , V – объем соответственно

Таблица 1
Частоты $\hbar\omega$ [meV] для Ne, рассчитанные в моделях М3 и М3а при различных сжатиях и в модели М5 при $p = 0$
для 10 точек главного значения Чэди–Куэна k_i

$\Delta V/V_0$	k_1 [7/8; 3/8; 1/8]	k_2 [7/8; 1/8; 1/8]	k_3 [5/8; 5/8; 1/8]	k_4 [5/8; 3/8; 3/8]	k_5 [5/8; 3/8; 1/8]	k_6 [5/8; 1/8; 1/8]	k_7 [3/8; 3/8; 3/8]	k_8 [3/8; 3/8; 1/8]	k_9 [3/8; 1/8; 1/8]	k_{10} [1/8; 1/8; 1/8]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
М3										
0.0	6.5188	4.6959	4.2174	4.1743	4.1668	3.9640	3.3809	3.0772	2.7385	1.4046
	5.6301	5.0682	5.3982	3.8563	4.7996	4.1713	3.3809	3.5754	2.7217	1.4046
	4.7896	6.8856	6.6839	7.1159	6.9338	6.2187	6.7324	5.8174	4.6984	2.7203
0.1	8.7370	6.2132	5.5206	5.4846	5.4293	5.2419	4.3962	3.9833	3.5947	1.8252
	7.5065	6.7304	7.1963	5.0372	6.3370	5.5246	4.3962	4.7349	3.5891	1.8252
	6.3176	9.2460	8.9616	9.5703	9.1754	8.3583	9.0732	7.8408	6.3384	3.6912
0.2	11.8777	8.3545	7.3277	7.3087	7.1714	7.0491	5.7926	5.2132	4.7892	2.4038
	10.1603	9.0787	9.7394	6.6731	8.5156	7.4351	5.7926	6.3766	4.8158	2.4038
	8.4538	12.5881	12.1762	13.0340	12.3479	11.368	12.3745	10.6877	8.6374	5.0585
0.3	16.5190	11.5175	10.0874	10.0931	9.82170	9.7208	7.9718	7.1650	6.6049	3.3066
	14.0868	12.5470	13.5100	9.18810	11.7474	10.2694	7.9718	8.8169	6.6411	3.3066
	11.6668	17.5207	16.9603	18.1953	17.0897	15.8643	17.2993	14.9467	12.0944	7.0971
0.4	21.906	15.15046	13.193	13.234	12.788	12.781	10.383	9.308	8.652	4.305
	18.624	16.54476	17.859	12	15.457	13.52	10.383	11.606	8.717	4.305
	15.329	23.25802	22.503	24.183	22.566	21.075	23.015	19.883	16.096	9.467
0.5	29.833	20.46951	17.755	17.853	17.148	17.258	13.929	12.469	11.658	5.774
	25.289	22.40731	24.251	16.129	20.904	18.284	13.929	15.692	11.754	5.774
	20.711	31.70306	30.673	33.018	30.658	28.762	31.451	27.17	22.006	12.962
0.6	55.759	37.9263	32.824	33.072	31.615	31.936	25.665	22.988	21.557	10.637
	47.119	41.6301	45.177	29.766	38.783	33.908	25.665	29.068	21.705	10.637
	38.428	59.3173	57.412	61.91	57.269	53.922	59.023	50.994	41.338	24.359
0.7	95.925	64.53042	55.929	56.443	53.783	54.197	43.598	39.223	36.672	18.067
	80.746	71.08438	77.39	50.588	66.115	57.755	43.598	49.376	36.715	18.067
	65.679	102.18662	99.036	107.026	98.725	93.258	102.144	88.284	71.693	42.199

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
M3a										
0.0	4.7881 5.6211 6.4981	4.6939 5.0640 6.8589	4.2173 5.3901 6.6612	3.8563 4.1738 7.0837	4.1662 4.7954 6.9013	3.9629 4.1695 6.2003	3.3809 3.3809 6.7036	3.0771 3.5742 5.8002	2.7383 2.7215 4.6899	1.4046 1.4046 2.7183
0.1	6.3131 7.4793 8.6769	6.2071 6.7176 9.1698	5.5203 7.1720 8.8964	5.0371 5.4832 9.4804	5.4281 6.3245 9.1150	5.2383 5.5190 8.3066	4.3962 4.3962 8.9939	3.9828 4.7310 7.7932	3.5941 3.5883 6.3150	1.8252 1.8252 3.6856
0.2	8.4387 10.0701 11.6892	8.3339 9.0355 12.3551	7.3269 9.6588 11.9747	6.6730 7.3038 12.7677	7.1687 8.4731 12.1628	7.0367 7.4159 11.2136	5.7922 5.7922 12.1436	5.2112 6.3631 10.5482	4.7875 4.8128 8.5689	2.4038 2.4038 5.0425
0.3	11.6090 13.7577 15.8891	11.4370 12.3811 16.7706	10.0849 13.2128 16.3066	9.1880 10.0749 17.3783	9.8143 11.5831 16.5026	9.6708 10.1922 15.3865	7.9690 7.9690 16.6082	7.1538 8.7611 14.5247	6.5984 6.6286 11.8877	3.3064 3.3064 7.0505
0.4	15.289 18.356 21.443	15.088 16.406 22.73	13.192 17.615 22.036	11.996 13.225 23.63	12.785 15.31 22.156	12.739 13.451 20.749	10.362 10.362 22.556	9.262 11.551 19.596	8.649 8.707 15.949	4.303 4.303 9.436
0.5	27.618 23.311 18.142	29.456 20.28 15.509	17.794 22.323 28.642	16.13 18.71 30.947	17.133 18.482 28.966	18.745 27.016 52.564	13.954 13.954 29.782	12.55 17.09 26.375	11.695 11.864 21.617	5.775 5.775 12.854
0.6	39.0963 46.9731 31.9547	50.8679 48.9783 38.9736	32.8498 49.6829 26.3246	29.8417 33.1351 54.318	31.6543 44.5981 51.81	32.3487 34.876 49.4871	25.8606 25.8606 53.0977	23.3109 47.5276 29.6159	21.545 21.7553 39.8202	10.6492 10.6492 23.9902
0.7	66.4115 53.8185 130.0632i	64.7742 65.7209 79.5285	56.4425 66.1353 291.3418i	56.4435 51.3393 75.0814	54.1664 73.0534 76.0445	54.6751 59.1787 75.4689	44.7985 44.7985 77.9421	40.8324 74.4409 50.2566	36.5606 36.7488 65.8246	18.1437 18.1437 40.7979
M5										
0.0	4.6796 5.4949 6.3640	4.5765 4.9430 6.7227	4.1200 5.2691 6.5352	3.7654 4.0810 6.9618	4.0754 4.6887 6.8035	3.8617 4.0685 6.0917	3.3019 3.3019 6.5934	3.0092 3.4861 5.7036	2.6743 2.6513 4.6142	1.3720 1.3720 2.6729

Примечание. Жирным шрифтом выделены мнимые частоты (см. подробнее в [8]).

при $p = 0$ и $p \neq 0$) от 0 до 0.7, необходимые для вычисления термодинамических свойств и энергии нулевых колебаний по десятиточечной ($i = 1-10$) схеме Чади–Коэна. В моделях М3 и М3а использовалось приближение вторых соседей, в моделях М5 и М3а, кроме того, учитывалось электрон-фононное взаимодействие.

3. Решеточная теплоемкость и температура Дебая

На рис. 1,а приведены экспериментальные зависимости теплоемкости C_V от T для Ne при нулевом давлении, пересчитанные по значениям C_p . Кроме того, представлены наши результаты, полученные по формуле (1) (значения $\hbar\omega_\lambda(\mathbf{k}_i)$ взяты из табл. 1), а также теоретические результаты других авторов [15].

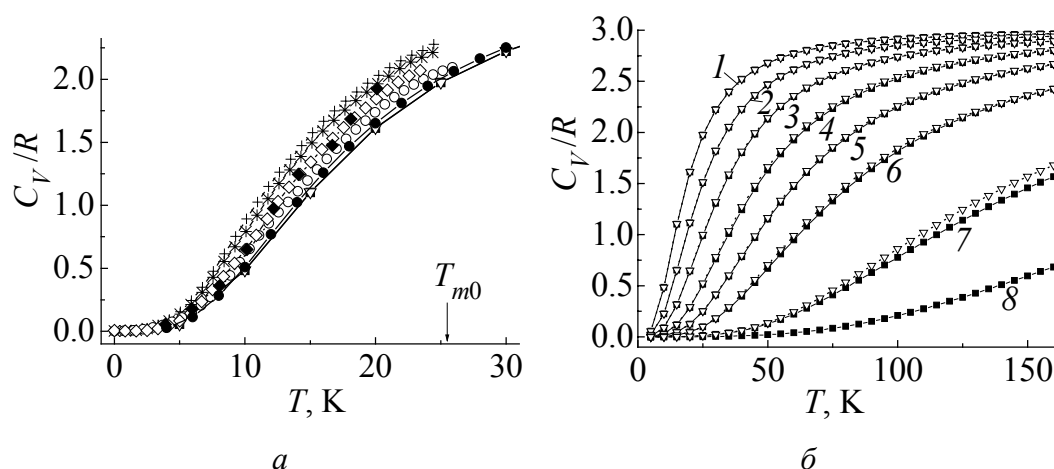


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости C_V неона: а – при давлении $p = u = 0$, б – при различных сжатиях u : 1 – 0, 2 – 0.1, 3 – 0.2, 4 – 0.3, 5 – 0.4, 6 – 0.5, 7 – 0.6, 8 – 0.7. Символы \blacksquare , ∇ и \bullet – наши расчеты соответственно в моделях М3 (без электрон-фононного взаимодействия, $V_{sr} \sim S^2$), М3а (с учетом электрон-фононного взаимодействия) и М5 ($V_{sr} \sim S^n$); \blacklozenge и \diamond – эксперимент соответственно в [12], [13]; \circ – расчеты [14]; $+$ и $*$ – расчеты [15] соответственно с потенциалами Леннарда–Джонса (LJ) и расширенным (extended) потенциалом LJ (ELJ). Температура плавления $T_{m0} = 24.6$ К (при $p = 0$) показана стрелкой

Из этого рисунка видно, что до $T \approx 10$ К все теоретические расчеты близки между собой и хорошо согласуются с экспериментом [12,13]. В области температур от 10 К до температуры плавления T_{m0} наилучшее согласие с экспериментом дают расчеты в модели М1 с параметрами из [14,15] на основе расширенных *ab initio* двухчастичных потенциалов Леннарда–Джонса (ELJ) [16].

Поскольку $C_V(T)$ однозначно определяется фононным спектром во всей ВЗ, ясно, что лучшее согласие с экспериментом по теплоемкости должны давать теории, наиболее точно описывающие фононный спектр. В работе [14] показано, что классическая версия теории К.Б. Толпыго (модель М1), параметры которой определялись из минимума среднеквадратичного откло-

нения для $\omega_{\lambda k}$ (в симметричных направлениях), приводит и к лучшему согласию для $C_V(T)$ по сравнению с теорией [17], в которой использовался потенциал Леннарда–Джонса с параметрами, определенными только по значениям энергии связи и постоянной решетки. Этого явно недостаточно для хорошего воспроизведения фононных частот. Мы не приводим ни наших теоретических результатов для $C_V(T)$, ни полученных в работе [18], в которой использовалась оболочечная модель кристалла, поскольку эти результаты еще хуже согласуются с экспериментом (по-видимому, неудачен был выбор параметров теории или метод расчета).

Как видно из наших расчетов (рис. 1,а), величина $C_V(T)/R$ в модели М5 ближе к экспериментальным значениям по сравнению с расчетами в М3 и М3а. Частоты в моделях М3 и М3а рассчитаны на основе неэмпирического короткодействующего потенциала V_{sr} , пропорционального S^2 , а в модели М5 – на основе потенциала V_{sr} , включающего весь ряд по парным интегралам перекрытия $S(V_{sr} \sim S^n)$ (см. подробнее в [19,20]).

На рис. 1,б и в табл. 2 представлена удельная теплоемкость Ne при $p \neq 0$ в зависимости от температуры. Как видно из рисунка, при увеличении давления значения C_V уменьшаются в соответствующих температурных интервалах, они не достигают предельного значения $3R$, и изменяется вид кривой. В работе [21] была измерена удельная теплоемкость He в закрытом сосуде в температурном интервале от 110 до 223 К, давление при этом увеличилось до 1.7 kbar. Автор нашел, что значение C_V выросло от $2.9R$ при 110 К до классической величины Дюлонга–Пти в $3R$ при 200 К.

Таблица 2

Теплоемкость решетки Ne $C_V(T)/R$, рассчитанная в модели М3а в зависимости от температуры T при различных сжатиях $\Delta V/V_0$

$\Delta V/V_0$ T, K	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7
1	2	3	4	5	6	7	8
5	0.03896	0.01574	0.0054	0.00112	1.683E-4	0	0
10	0.34557	0.15258	0.06018	0.0224	0.00927	0.00268	0
15	0.87006	0.47556	0.21784	0.0841	0.0374	0.01421	0
20	1.3655	0.87601	0.47241	0.20771	0.10005	0.03626	0.0001
25	1.75026	1.25469	0.76907	0.38595	0.20686	0.07506	0.0006
30	2.03191	1.57367	1.06297	0.59625	0.35068	0.1356	0.0021
35	2.23632	1.82959	1.33037	0.81705	0.51759	0.21836	0.0048
40	2.38622	2.03139	1.56286	1.03308	0.69435	0.32037	0.0091
45	2.49803	2.19019	1.76026	1.23533	0.87105	0.43695	0.0152
50	2.58299	2.31581	1.92604	1.41948	1.04116	0.56307	0.0231
55	2.64874	2.41606	2.06474	1.58425	1.20087	0.69412	0.0333
60	2.70047	2.49687	2.18087	1.73012	1.34833	0.82627	0.0457
65	2.74181	2.56268	2.27841	1.85851	1.48294	0.95653	0.0607
70	2.77531	2.61683	2.36072	1.97119	1.60494	1.08277	0.0781

Продолжение табл. 2

75	2.80279	2.66182	2.43053	2.07	1.71499	1.20353	0.0982
80	2.8256	2.69954	2.49009	2.15672	1.81402	1.31791	0.1210
85	2.84471	2.73143	2.5412	2.23295	1.90304	1.42544	0.1464
90	2.86089	2.75861	2.58529	2.30012	1.98306	1.52599	0.1744
95	2.87468	2.78194	2.62355	2.35945	2.05504	1.61961	0.2048
100	2.88654	2.8021	2.65691	2.41203	2.11989	1.70653	0.2375
105	2.89681	2.81963	2.68616	2.45875	2.17842	1.78707	0.2724
110	2.90576	2.83496	2.71192	2.5004	2.23136	1.8616	0.3092
115	2.9136	2.84845	2.73471	2.53764	2.27936	1.9305	0.3477
120	2.9205	2.86036	2.75496	2.57105	2.32297	1.99419	0.3877
125	2.92662	2.87094	2.77302	2.6011	2.36271	2.05306	0.4290
130	2.93206	2.88038	2.78919	2.62821	2.399	2.1075	0.4714
135	2.93692	2.88882	2.80372	2.65275	2.43224	2.15785	0.5145
140	2.94128	2.89641	2.81683	2.675	2.46275	2.20447	0.5583
145	2.9452	2.90325	2.82869	2.69525	2.49083	2.24766	0.6025
150	2.94874	2.90945	2.83944	2.71371	2.51672	2.28771	0.6469
155	2.95196	2.91507	2.84923	2.73058	2.54066	2.32488	0.6914
160	2.95488	2.92019	2.85816	2.74604	2.56284	2.35942	0.7358
200	2.9710	2.9485	2.9080	2.8334	2.69387	2.5638	1.07395
300	2.9871	2.9770	2.9586	2.9241	2.84617	2.7932	1.69009
400	2.9927	2.9870	2.9766	2.9570	2.90849	2.8809	2.03883
500	2.9953	2.9917	2.9850	2.9723	2.93971	2.9229	2.24719
600	2.9968	2.9942	2.9896	2.9807	2.95742	2.9462	2.38499
700	2.9976	2.9957	2.9923	2.9858	2.96839	2.9603	2.48455
800	2.9982	2.9967	2.9941	2.9891	2.97563	2.9695	2.56102
900	2.9986	2.9974	2.9954	2.9914	2.98065	2.9759	2.62200
1000	2.9988	2.9979	2.9962	2.9931	2.98427	2.9804	2.67173
1100	—	—	—	—	2.98697	2.9838	2.71288
1200	—	—	—	—	—	2.9864	2.74726
1300	—	—	—	—	—	—	2.77623
1400	—	—	—	—	—	—	2.80079

В наших расчетах для Ne мы также увеличили температурный интервал (см. рис. 1,б) по сравнению с температурой плавления при $p = 0$. С ростом сжатия для Ne получилось, что $C_V = 2.99R$ при $T > 900$ К, если $u = 0.4$ ($p = 5.91$ GPa [22]); при $T > 1200$ К, если $u = 0.5$ ($p = 15.64$ GPa); при $T > 3500$ К, если $u = 0.6$ ($p = 47.05$ GPa).

Вклад электрон-фононного взаимодействия в Ne меньше, чем в Ag, но больше, чем в Kr, и заметен при сжатии $u = 0.6$, причем в том температурном интервале, пока C_V еще не подошло к значению $2.9R$.

Для удобства сравнения при низких температурах на рис. 2 приведены значения $\theta(T)$, полученные по формуле (2). Сопоставление расчетных значений $\theta(T)$ при нулевом давлении с экспериментальными [12] показывает правильность общего хода данной величины в достаточно широком температурном интервале 0–20 К. Это свидетельствует о том, что теория правильно передает значения $\omega_{\lambda,k}$ в начальном участке кривых, в первую очередь для поперечных

(низких) частот. Предельные значения $\theta(0) = \theta_D$ при $p = 0$ в нашей теории и в модели М1 [14] совпадают с рассчитанными по упругим постоянным C_{ijkl} .

4. Заключение

В настоящее время пока мало экспериментальных и теоретических данных по динамике решетки КИГ при высоких давлениях. Неэмпирические расчеты $C_V(T)$ при $p = 0.5, 1$ и 4 ГПа проводились в рамках DFT в приближении LDA (см. [23,24] и ссылки там) только для Хе. В [1,2,22] проведено детальное сравнение наших исследований по динамике решетки для Хе и упругим свойствам для всех КИГ с расчетами в DFT [23,24] и сделан вывод, что, как и в случае упругих свойств этих кристаллов под давлением, согласие наших результатов температурной зависимости C_V с расчетами [24] для Хе при $p \neq 0$ лучше, чем для фононного спектра в симметричных направлениях при всех давлениях [1,2]. При $p = 0$ для Не, так же, как и для Кг [2], мы провели всестороннее сравнение эксперимента и различных теоретических расчетов, в том числе и недавних [15] (см. рис. 1,а).

Для нас крайне важно сравнить результаты расчетов на всех этапах в модели К.Б. Толпыго в классической (модель М1) и неэмпирической (модели

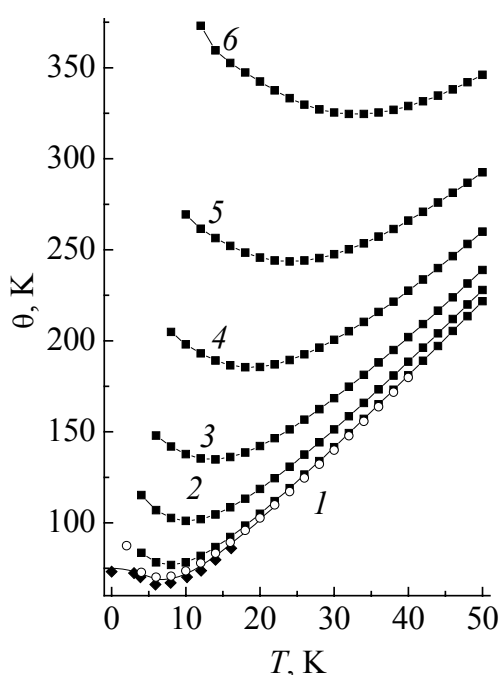


Рис. 2. Температурная зависимость θ (см. (2)) Не при разных давлениях, ГПа: 1 – 0 ($u = 0$), 2 – 0.396 ($u = 0.1$), 3 – 0.998 ($u = 0.2$), 4 – 2.402 ($u = 0.3$), 5 – 5.911 ($u = 0.4$), 6 – 15.644 ($u = 0.5$); ■ – наши расчеты в модели М3а; ♦ – эксперимент [12], ○ – расчеты [14]

М3, М3а и М5) версиях. Близость результатов расчетов в этих версиях фононных частот [19,20], энергии нулевых колебаний [8] и удельной теплоемкости $C_V(T)$ (см. [2] и настоящие расчеты, рис. 1,а и 2) свидетельствует, что вклад неучтенных нами в неэмпирической версии многочастичных взаимодействий, квадрупольных эффектов и др. при $p = 0$ незначителен в Аг, Кг и Хе в отличие от Не.

В табл. 3 приведены экспериментальные и рассчитанные значения $\theta(T)$ и погрешность γ_i . Как видно, расчет $\theta(T)$ в модели М5 несколько улучшает согласие с экспериментом. Вероятно, в Не относительная роль трехчастичного взаимодействия больше, чем в других КИГ. Кроме того, следует принимать во внимание, что в Не квантовые эффекты сравнительно велики, а модель Дебая (2), хорошо описывающая свойства в классических кристаллах, недостаточна.

Таблица 3

Температурная зависимость θ и относительная погрешность γ

T, K	θ, K				$\gamma_i, \%$		
	эксп. [12]	M1 [14]	M3a	M5	γ_1	γ_3	γ_5
0	73.16	—	—	—	—	—	—
3.01	72.393	75.1280	89.0282	86.3067	3.7780	22.979	19.2197
3.87	70.201	73.0383	83.9979	81.7012	4.0417	19.6534	16.3818
5.891	66.146	70.2652	78.5295	76.4830	6.2274	18.7215	15.6276
7.955	67.132	70.6546	76.8198	75.1056	5.2473	14.4310	11.8775
10.148	70.201	73.8817	78.5929	77.1761	5.2431	11.9541	9.9359
12.04	73.708	78.0914	81.9962	80.7699	5.9470	11.2446	9.5809
14.018	79.736	83.3992	86.7203	85.6457	4.5942	8.7593	7.4116
16.125	85.983	89.7562	92.6303	91.6806	4.3881	7.7307	6.6262

Примечание. $\gamma_i = \frac{|\theta_i - \theta_{\text{exp}}|}{\theta_{\text{exp}}} \cdot 100\%$, $i = 1 - \theta$ в модели M1; $i = 3 -$ в M3a; $i = 5 -$ в M5.

При ненулевых давлениях вклад электрон-фононного взаимодействия в $C_V(T)$ невелик для тяжелых КИГ и Ne, наиболее значителен этот вклад для Ag.

Таким образом, представленные результаты показывают, что расчеты в динамике решетки для Ne, Ar, Kr и Xe [1,2] при $p \neq 0$, выполненные в рамках метода Хартри–Фока на основе теории, учитывающей деформацию электронных оболочек (неэмпирическая версия модели К.Б. Толпыго), позволяют количественно исследовать фононы, упругие свойства и термодинамические характеристики КИГ в широком интервале давлений с хорошей точностью.

1. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой, ФТВД **17**, № 4, 7 (2007).
2. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой, ФТТ **50**, 696 (2008).
3. D. Young, Phase Diagrams of Elements, University of California Press, Berkeley (1991).
4. N.H. March, in: Advances in high pressure research, Vol. 3, R.S. Bradley (ed.), Academic Press, N.Y. (1969), P. 241.
5. Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФТТ **30**, 2367 (1988).
6. Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФТТ **44**, 1309 (2002).
7. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТТ **49**, 2055 (2007).
8. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой, ФТВД **17**, № 3, 14 (2007).
9. D.J. Chadi, M.L. Cohen, Phys. Rev. **B8**, 5747 (1973).
10. A. Baldereschi, Phys. Rev. **B7**, 5212 (1973).

11. A. Baldereschi, Bull. Am. Phys. Soc. **17**, 237 (1972).
12. D.N. Batchelder, D.L. Losee, R.O. Simmons, Phys. Rev. **B162**, 767 (1967).
13. H. Fenichel, B. Serin, Phys. Rev. **142**, 490 (1966).
14. Е.В. Зароченцев, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФНТ **5**, 1324 (1979).
15. G.E. Moyano, P. Schwerdtfeger, K. Rosciszewsk, Phys. Rev. **B75**, 4101 (2007).
16. P. Schwerdtfeger, N. Gaston, R.P. Krawczyk, R. Tonner, G.E. Moyano, Phys. Rev. **B73**, 4112 (2006).
17. J.W. Leech, J.A. Reassland, J. Phys. **C3**, 975 (1970).
18. S.K. Jain, G.P. Srivastava, Canad. J. Phys. **56**, 849 (1978).
19. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТТ **47**, 1683 (2005).
20. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТТ **48**, 695 (2006).
21. K. Gamper, J. Low Temp. Phys. **6**, 35 (1972).
22. E.V. Zarochentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Val. V. Chabanenko, E.E. Horbenko, Phys. Status Solidi **B243**, 2672 (2006).
23. T. Tsuchiya, K. Kawamura, J. Chem. Phys. **117**, 5859 (2002).
24. J.K. Dewhurst, R. Ahuja, S. Li, B. Johansson, Phys. Rev. Lett. **88**, 5504 (2002).

О.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко

ТЕПЛОЄМНІСТЬ СТИСНЕНОГО КРИСТАЛІЧНОГО НЕОНУ

Представлено теоретичні *ab initio* дослідження термодинаміки стисненого кристалу неону в моделі К.Б. Толпиго, яка явно враховує деформацію електронних оболонок. За допомогою динамічної матриці на основі неемпіричного короткодіючого потенціалу відштовхування та інтегрування за точками головного значення в зоні Бриллюєна (BZ) розраховано питому теплоємність стисненого Ne у гармонічному наближенні. Отримані температурні залежності питомої теплоємності та температури Дебая добре узгоджуються з наявним експериментом при нульовому тиску.

Ключові слова: кристали інертних газів, ґраткова теплоємність, енергія нульових коливань, температура Дебая, електрон-фононна взаємодія, високий тиск

E.P. Troitskaya, V.V. Chabanenko, E.E. Gorbenko

HEAT CAPACITY OF THE COMPRESSED CRYSTALLINE NEON

Theoretical *ab initio* studies of thermodynamics of compressed neon crystal by using K.B. Tolpygo's model explicitly taking the deformation of electron shells into account are represented. Specific heat of compressed neon has been calculated in harmonic approximation using a dynamic matrix based on nonempirical short-range repulsion potential and integration by points of the principal value in the Brillouine zone (BZ). The resulted temperature dependences of specific heat and Debye temperature are in a good agreement with the experiment at zero pressure.

Keywords: rare-gas crystals, lattice heat capacity, energy of zeroing vibrations, Debye temperature, electron-phonon interaction, high pressure

Fig. 1. Temperature dependence of the heat capacity C_V of neon: a – at a pressure $p = u = 0$, \bar{b} – at various compressions u : 1 – 0, 2 – 0.1, 3 – 0.2, 4 – 0.3, 5 – 0.4, 6 – 0.5, 7 – 0.6, 8 – 0.7. Symbols ■, ▽ and ● – present calculations within models M3 (no electron-phonon interaction, $V_{sr} \sim S^2$), M3a (with electron-phonon interaction) and M5 ($V_{sr} \sim S^n$), respectively; ♦ and ◇ – experiment [12], [13], respectively; ○ – calculations [14]; + and * – calculations [15] with the Lennard–Jones (LJ) and extended LJ (ELJ) potentials, respectively. The melting temperature $T_{m0} = 24.6$ K ($p = 0$) is shown by arrow

Fig. 2. Temperature dependence of θ (see (2)) for neon at various pressures, GPa: 1 – 0 ($u = 0$), 2 – 0.396 ($u = 0.1$), 3 – 0.998 ($u = 0.2$), 4 – 2.402 ($u = 0.3$), 5 – 5.911 ($u = 0.4$), 6 – 15.644 ($u = 0.5$); ■ – present calculations within model M3a; ♦ – experiment [12], ○ – calculations [14]

PACS: 71.20.Ad

A.I. Chroneos¹, G. Busker¹, I.L. Goulatis², R.V. Vovk², A.A. Zavgorodniy²,
M.A. Obolenskii², A.G. Petrenko³, V.M. Pinto Simoes^{4,5}, A.V. Samoilov²

ATOMISTIC STUDIES OF Li⁺ MIGRATION IN Y₂O₃ AND THE STRUCTURE OF RELATED OXIDES

¹Department of Materials, Imperial College
London SW7 2BP, United Kingdom
E-mail: chroneos@imel.demokritos.gr

²Kharkov National University
4 Svoboda Sq., 61077 Kharkov, Ukraine

³Donetsk National University
24 University St., 83055 Donetsk, Ukraine

⁴IPA_ Instituto Superior Autónomo de Estudos Politécnicos
Rua de Xabregas, 20, 1º 1900-440 Lisboa, Portugal

⁵Instituto Superior Dom Afonso III
Convento Espirito Santo, 8100-641 Loule, Portugal

Received September 2, 2009

Atomistic computer simulation techniques based on energy minimization have been employed to predict the equilibrium lattice parameters and volumes of a series of rare-earth sesquioxides and their polymorphs. The results have been found in agreement with experimental data and ab initio studies given in the literature. To demonstrate the applicability of the computational methodology the migration of lithium ions (Li⁺) in yttria (Y₂O₃) has been considered.

Keywords: atomistic simulation, crystal structure, lithium migration, rare-earth compounds

1. Introduction

The material properties of rare-earth oxides have been studied extensively because of their wide range of possible applications. For instance, recent experimental studies report the doping of thallium-based cuprate superconductors with rare-earth oxides [1], the beneficial addition of a mixture of rare-earth oxides into molybdenum which enhances the emission properties of cathodes [2] and the unique combination of mechanical, chemical and optical properties of glasses based on rare-earth oxides and alumina [3]. Notably, rare-earth oxides have been

under investigation as potential scintillator materials since they undergo thermoluminescence [4]. Many experimental structural determinations of the rare-earth oxides in the lanthanide series have been carried out for the three distinct polymorphic forms: *A*-type hexagonal (space group $P\bar{3}m1$) [5–9], *B*-type monoclinic (space group $C2/m$) [5,10–12] and *C*-type cubic (space group $Ia3$) [5,13–17]. Density functional theory calculations have also been employed to determine the lattice parameters of a number of rare-earth sesquioxides [18]. The hexagonal *A*-type rare-earth sesquioxides have been initially studied by Zachariasen [19] but the space group $P\bar{3}m1$ has been determined by Pauling [20]. The monoclinic *B*-type has been presented by Cromer [21] as an intermediate form between the low-temperature cubic and high-temperature hexagonal phases.

The purpose of this study is to systematically model these materials using a set of transferable interatomic potentials and compare the resulting structures to the existing experimental [5–17] and theoretical [18] data. The atomistic simulation techniques used here have proved to produce reliable results in previous studies of Y_2O_3 sesquioxide [22–24] and a range of bixbyite materials [25] and indeed many other systems (for example hydroxides [26,27]) beyond the scope of this study. The migration of lithium Li^+ ions in yttria (Y_2O_3) has been considered to illustrate the applicability of the potential models to problems of technological interest.

2. Theoretical methodology

2.1. Simulation technique

The atomistic simulation package GULP [28] was used throughout this study. The simulation technique is based upon a description of the lattice in terms of effective potentials. The Coulomb forces are summed using Ewald's method [29], whereas the short-range forces were modeled using parameterized pair potentials described later. The simulation commences with a perfect lattice calculation where the total energy of the lattice is minimized with respect to the unit cell lattice vectors and the positions of the ions within the unit cell.

This study is based on the classical Born model description of the lattice. The short-range energy terms $S(r_{ij})$ are approximated by a parameterized pair potential of the Buckingham form

$$S(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$$

where r_{ij} is the separation between ions i and j , A_{ij} , ρ_{ij} and C_{ij} are the potential parameters specific to ions i and j . The parameters used in this study were fitted empirically to the experimental lattice parameters and atomic positions of a range of oxide compounds. Essential to this atomistic simulation methodology are parameterized short-range potentials. The potentials used for this study are presented in Table 1 and were derived using the multi-structure fitting procedure described elsewhere [22–25]. The oxygen ions are treated as polarisable by virtue of the

Dick and Overhauser shell model [30]. The O^{2-} ions have a shell charge of $-2.04 |e|$, a core charge of $0.04 |e|$ and a force constant $6.3 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$.

Table 1

Short-range interatomic potential parameters

Interaction	$A, \text{ eV}$	$\rho, \text{ \AA}$	$C, \text{ eV} \cdot \text{\AA}^6$
$O^{2-}-O^{2-}$	9547.96	0.2192	32.0
$La^{3+}-O^{2-}$	2078.5	0.3467	15.55
$Ce^{3+}-O^{2-}$	2015.3	0.3437	15.9
$Pr^{3+}-O^{2-}$	2004.6	0.3415	14.2
$Nd^{3+}-O^{2-}$	1975.2	0.3404	13.8
$Sm^{3+}-O^{2-}$	1941.9	0.34	12.55
$Eu^{3+}-O^{2-}$	1888.6	0.34	12.2
$Gd^{3+}-O^{2-}$	1855.9	0.339	11.9
$Tb^{3+}-O^{2-}$	1838.2	0.3385	14.5

In order to simulate the effect of a defect, the lattice is subsequently partitioned into concentric spherical regions according to the Mott–Littleton procedure [31]. The lattice is relaxed around the defect as energy minimization proceeds. It is important to select large enough region sizes so as no significant change in defect formation energy occurs if the region sizes are increased further. In these calculations region I had a radius of 10 \AA (456 species) and region IIa extends the radius to 31 \AA (13000 species).

2.2. Migration Enthalpy Calculation

The static atomistic simulation code was applied to predict defect enthalpies of intermediate steps in migration mechanisms. In Y_2O_3 activated migration mechanisms consist of sequential jumps of the migrating ions between interstitial sites. Y_2O_3 exhibits the cubic C -type rare-earth sesquioxides (bixbyite structure, space group $Ia3$) with a lattice parameter of 10.604 \AA [32]. The bixbyite structure can accommodate interstitial ions at three distinct sites: the $8b$ position, the $16c$ ($x = 1/8$) position and the $24d$ ($x = -1/4$) position. The activation enthalpy for migration is the difference between the enthalpy of the system when the migrating ion is at the saddle point and the enthalpy of the ion at equilibrium. The saddle point enthalpy is calculated by introducing a fixed lithium ion at the saddle point location and then relaxing the surrounding lattice. The evaluation of the potential energy surface both parallel and perpendicular to the diffusion path is necessary to identify the configuration of the diffusion path.

3. Results and Discussion

3.1. Basic Lattice Properties

Before simulating the effect of defects in the rare-earth oxides it is necessary to simulate the structural properties and compare them to the corresponding experi-

mental data. The experimental [10–12] structural parameters of the *B*-type rare-earth sesquioxides are presented in Table 2 and compared with the atomistic simulation data shown in Table 3. The energy minimized volumes of *B*-type monoclinic Sm_2O_3 , Eu_2O_3 and Tb_2O_3 are overestimated by less than 1.4%. To elucidate trends, the volume per molecule (stoichiometric formula unit) of *A*-type and *C*-type rare-earth sesquioxides were compared in Fig. 1 and Fig. 2, respectively. The atomic scale simulations results for the *A*-type rare-earth sesquioxides are significantly closer to the experimental results than the *ab initio* data, apart from the case of La_2O_3 , which is overestimated by 1.4%.

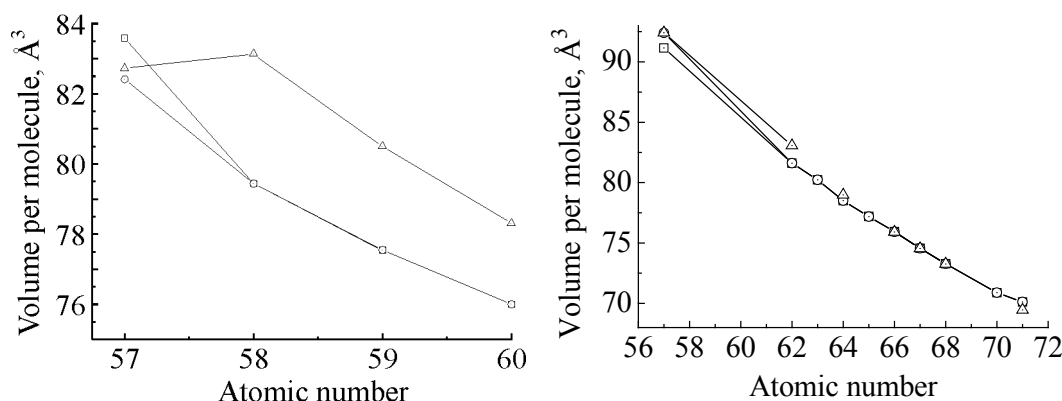


Fig. 1. Volume per molecule as a function of atomic number for *A*-type rare-earth sesquioxides calculated from atomic scale models: —□— — this study, —○— — experiment [5–9], —△— — *ab initio* [18]

Fig. 2. Volume per molecule as a function of atomic number for *C*-type rare-earth sesquioxides calculated from atomic scale models: —□— — this study, —○— — experiment [5,13–17], —△— — *ab initio* [18]

Table 2

Experimental data [10–12] for volumes, lattice parameters and angles of the *B*-type rare-earth sesquioxides

Parameters	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Tb_2O_3
$V, \text{\AA}^3$	149.722	146.945	141.917
$a, \text{\AA}$	14.198	14.110	14.030
$b, \text{\AA}$	3.627	3.602	3.536
$c, \text{\AA}$	8.856	8.808	8.717
β, grad	99.986	100.037	100.100

For the *C*-type rare-earth sesquioxides there is complete agreement between the results of this study and the DFT and the experimental data. It is evident from Fig. 2 and Table 3 that the potential model reproduces accurately the crystal structure of both the *B*-type and *C*-type polymorphs, thus indicating the transferability of the model. For several *C*-type sesquioxides the DFT method employed by Hirosaki et al. [18] did not converge or was not feasible due to the absence of suitable pseudopotentials. Energy minimization techniques can bridge this gap by providing

Table 3

Atomistic computer simulation data for volumes, lattice parameters and angles of the *B*-type rare-earth sesquioxides

Parameters	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃
$V, \text{\AA}^3$	151.520	149.066	143.557
$a, \text{\AA}$	14.383	14.311	14.143
$b, \text{\AA}$	3.613	3.593	3.547
$c, \text{\AA}$	8.898	8.848	8.737
β, grad	100.587	100.647	100.720

crystal structure data comparable to the experimental studies. It is evident from the results that the volume per molecule of the rare-earth oxides decreases with increasing atomic number regardless of their crystal structure. This is explained by the reduction of the rare-earth ionic radius with respect to the increase in atomic number (lanthanide contraction [33]).

3.2. Li^+ Migration in Y_2O_3

The interstitial sites in the bixbyite structure form two paths. The $8b$ to $16c$ path was found to be more energetically favourable than the $16c$ to $24d$ path for the migration of lithium ions in Y_2O_3 . To verify that the lithium ion follows a straight-line path from $8b$ to $16c$ a contour plot was generated representing the plane passing through the saddle point, perpendicular to the migration

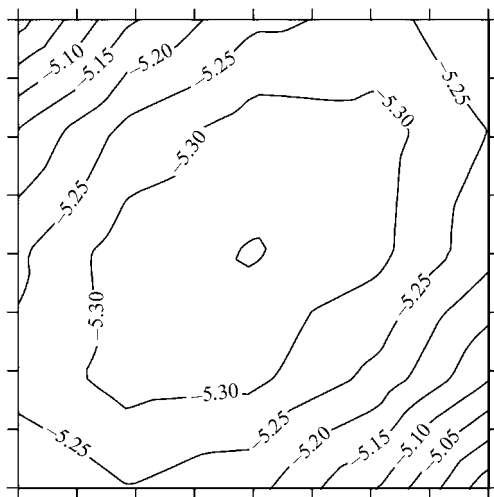


Fig. 3. Contour plot of the energy surface for a plane passing through the saddle point perpendicular to the migration vector containing the $16c$ – $8b$ interstitial sites in Y_2O_3 . The contour plot was obtained from positioning the lithium interstitial in 25 mesh points. The contour interval is 0.05 eV

vector (Fig. 3.). Fig. 3 is based on 25 calculations as the Li^+ was positioned in an equidistant 5×5 grid in Y_2O_3 . The lowest enthalpy point lies in the middle of the contour plot indicating that the lithium ion followed a straight-line path from interstitial site $8b$ to $16c$.

Fig. 4 is a contour plot of the migration of Li^+ interstitial in Y_2O_3 , parallel to the migration vector containing the $16c$ – $8b$ – $16c$ interstitial site sequence. In this contour plot the Li^+ was placed in a 21×21 grid and the $16c$ – $8b$ – $16c$ interstitial sites lie in the diagonal of the plot. The VI coordinate Li^+ ion has an ionic radius of 0.76 Å whereas Y^{3+} has an ionic radius of 0.9 Å [34]. The lowest enthalpy sites are the interstitial sites and the lowest enthalpy path is the straight line connecting the $16c$ – $8b$ – $16c$ interstitial sites.

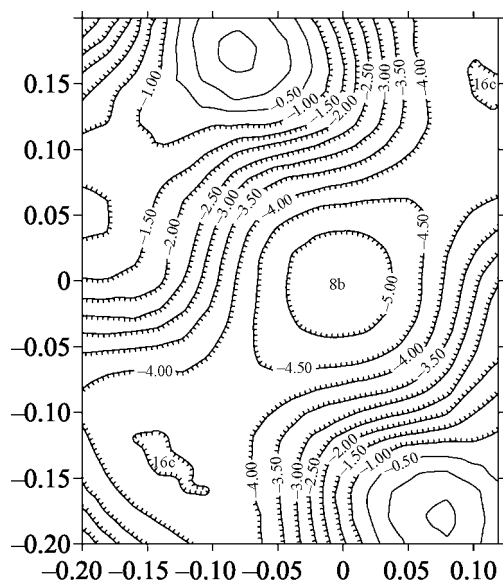


Fig. 4. Contour plot of the energy surface for a plane parallel to the migration vector containing the 16c–8b–16c interstitial site sequence in Y_2O_3 . The contour plot was obtained from positioning the lithium interstitial in 441 mesh points. The contour interval is 0.5 eV

As a fully ionic model was used and the calculations correspond to the dilute limit, the defect enthalpies will be overestimated. Nevertheless, relative enthalpies are very reliable.

4. Conclusion

Atomic scale simulations adequately reproduce the 17 rare-earth oxides considered. This study provides a framework for further computational and structural studies. The derived short-range interatomic potential parameters can be used to systematically investigate the complex behaviour and defect chemistry of these materials at the atomic level. As such, we hope that the data presented here will encourage others to apply this model and develop new trends for rare-earth oxides and related compounds.

The authors gratefully acknowledge Prof. Robin Grimes and Dr Mark Levy of Imperial College London for useful conversations and Prof. Julian Gale of Curtin University for providing the GULP code.

1. M.H. Eder, G. Gritzner, *Supercond. Sci. Tech.* **18**, 87 (2005).
2. J.S. Wang, H.Y. Li, S. Yang, Y.Q. Liu, M.L. Zhou, *J. Alloys Comp.* **385**, 288 (2004).
3. R. Weber, J.A. Tangerman, P.C. Nordine, R.N. Schennemann, K.J. Hiera, C.S. Ray, *J. Non-cryst. Solids* **345–346**, 359 (2004).
4. L.A. Kappers, R.H. Bartram, D.S. Hamilton, C. Brecher, A. Lempicki, *Nucl. Instr. Meth.* **A537**, 443 (2005).
5. H.R. Hoekstra, K.A. Gingerich, *Science* **146**, 1163 (1964).
6. O. Greis, R. Ziel, B. Breidenstein, A. Haase, T. Petzel, *J. Alloys Comp.* **216**, 255 (1994).
7. M. Faucher, J. Pannetier, Y. Charreire, P. Caro, *Acta Cryst.* **B38**, 344 (1982).
8. T. Atou, K. Kusaba, Y. Tsuchida, W. Utsumi, T. Yagi, Y. Suono, *J. Solid State Chem.* **38**, 288 (1981).
9. H. Baernighausen, G. Schiller, *Phase Transit.* **38**, 127 (1992).
10. H.L. Yakel, *Acta Cryst.* **B35**, 564 (1979).
11. T. Schleid, G. Meyer, *J. Less-Common Metals* **149**, 73 (1989).
12. E. Hubbert-Paletta, H. Mueller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **363**, 145 (1968).
13. A. Bartos, K.P. Lieb, M. Uhrmacher, D. Wiarda, *Acta Cryst.* **B49**, 165 (1993).

14. Z.K. Heiba, Y. Akin, W. Sigmund, Y.S. Hascicek, J. Appl. Cryst. **36**, 1411 (2003).
15. A. Saiki, N. Ishizawa, N. Mizutani, M. Kato, Acta Cryst. **B40**, 76 (1984).
16. E.N. Maslen, V.A. Strel'tsov, N. Ishizawa, Acta Cryst. **B52**, 414 (1996).
17. Z. Heiba, H. Okuyucu, Y.S. Hascicek, J. Appl. Cryst. **35**, 577 (2002).
18. N. Hirotsaki, S. Ogata, C. Kocer, J. Alloys Comp. **351**, 31 (2003).
19. W.H. Zachariasen, Z. Phys. Chem. **123**, 134 (1926).
20. L. Pauling, Z. Kristallogr. **A69**, 415 (1928).
21. D.T. Cromer, J. Phys. Chem. **61**, 753 (1957).
22. G. Busker, A. Chroneos, R.W. Grimes, I.W. Chen, J. Am. Ceram. Soc. **82**, 1553 (1999).
23. R.W. Grimes, G. Busker, M.A. McCoy, A. Chroneos, J.A. Kilner, S.P. Chen, Ber. Bunsen. Phys. Chem. **101**, 1204 (1997).
24. R.W. Grimes, J. Alloys Comp. **279**, 75 (1998).
25. A. Chroneos, M.R. Levy, R.W. Grimes, C.R. Stanek, K.J. McClellan, Phys. Status Solidi C (in press).
26. A. Chroneos, K. Desai, S.E. Redfern, M.O. Zacate, R.W. Grimes, J. Mater. Sci. **41**, 675 (2006).
27. A. Chroneos, N. Ashley, K. Desai, J. F. Maguire, R.W. Grimes, J. Mater. Sci. (in press).
28. J.D. Gale, Faraday Trans. **93**, 629 (1997).
29. P.P. Ewald, Ann. Phys. **64**, 253 (1921).
30. B.G. Dick, A.W. Overhauser, Phys. Rev. **112**, 90 (1958).
31. N.F. Mott, M.J. Littleton, Trans. Faraday Soc. **34**, 485 (1938).
32. R.W.G. Wychoff, Crystal Structures, Interscience, New York (1964).
33. A.V. Prokofiev, A.I. Shelykh, B.T. Melekh, J. Alloys Comp. **242**, 41 (1996).
34. R.D. Shannon, Acta Cryst. **32**, 751 (1976).

A.I. Хронеос, Г. Баскер, І.Л. Гулатіс, Р.В. Вовк, А.А. Завгородній, М.О. Оболенський, О.Г. Петренко, В.М. Пінто Сімоес, О.В. Самойлов

АТОМІСТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ МІГРАЦІЇ Li^+ В Y_2O_3 І СТРУКТУРА СУПУТНІХ ОКСИДІВ

Атомістичні методи комп'ютерного моделювання, ґрунтовані на принципі мінімізації енергії, використані для прогнозування рівноважних параметрів і об'єма кристалічної ґратки ряду рідкоземельних оксидів та їх поліморф. Результати моделювання знаходяться в доброму узгодженні з експериментальними і літературними даними. Для демонстрації запропонованої обчислювальної методики розглянуто міграцію іонів літія (Li^+) в оксиді ітрія (Y_2O_3).

Ключові слова: атомістичне моделювання, кристалічна структура, міграція літія, рідкоземельні сполуки

*А.И. Хронеос, Г. Баскер, И.Л. Гулатис, Р.В. Вовк, А.А. Завгородний,
М.А. Оболенский, А.Г. Петренко, В.М. Пинто Симоэс, А.В. Самойлов*

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МИГРАЦИИ Li^+ В Y_2O_3 И СТРУКТУРА СОПУТСТВУЮЩИХ ОКСИДОВ

Атомистические методы компьютерного моделирования, основанные на принципе минимизации энергии, использованы для предсказания равновесных параметров и объема кристаллической решетки ряда редкоземельных оксидов и их полиморф. Результаты моделирования находятся в хорошем согласии с экспериментальными и литературными данными. Для демонстрации применимости предложенной вычислительной методики рассмотрена миграция ионов лития (Li^+) в оксиде иттрия (Y_2O_3).

Ключевые слова: атомистическое моделирование, кристаллическая структура, миграция лития, редкоземельные соединения

PACS: 62.50.+p, 72.20.-i

О.Л. Хейфец¹, Н.В. Мельникова¹, А.Ю. Моллаев², Л.А. Сайпулаева²,
С.Н. Каллаев², Р.М. Ферзалиев², А.Г. Алибеков², А.Н. Бабушкин¹

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ AgPbSbSe_3 , CuSnAsSe_3 , CuSnSbSe_3 ,
 AgSnSbSe_3 и CuSnSbS_3

¹Уральский государственный университет
пр. Ленина, 51, г. Екатеринбург, 620083, Россия

²Институт физики Дагестанского научного центра РАН
ул. М. Ярагского, 94, г. Махачкала, 367003, Россия
E-mail: olga.kobeleva@usu.ru и alex.home@r66.ru

Статья поступила в редакцию 16 сентября 2008 года

Исследованы электрические свойства под давлением 15–45 GPa кристаллических халькогенидов AgPbSbSe_3 , CuSnAsSe_3 , CuSnSbSe_3 , AgSnSbSe_3 и CuSnSbS_3 . Обнаружены области существования в соединениях фазовых переходов. Проведено сравнение свойств исследованных соединений со свойствами аналогичных материалов.

Ключевые слова: кристаллические халькогениды, фазовые переходы, электрические свойства, химическая связь, электронная структура, сегнетоэлектрики

Исследования изменений физических свойств твердых электролитов, полупроводников, диэлектриков и сегнетоэлектриков под действием высоких давлений являются одной из интересных и сложных задач современной физики и химии твердого тела. Изучение этих вопросов важно для предсказания изменений электронной структуры (и определяемых ею свойств), открывает новые направления для создания материалов с новыми физическими характеристиками, аккумуляторов с высокими удельными характеристиками, высокоемких электролитических конденсаторов, датчиков физических параметров, различных приборов, управляемых давлением.

Объектами исследования являются, в частности, многокомпонентные кристаллические и аморфные халькогениды серебра и меди с общей формулой $(\text{AB})_{1-x}(\text{CDB}_2)_x$, где $\text{A} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{In}$; $\text{B} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{C} = \text{Ag}, \text{Cu}$; $\text{D} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$, $x = 0.1\text{--}1.0$ (при $x = 0.5$ формула имеет вид CADB_3 , например CuGeAsS_3 , AgPbSbS_3 и др.). Среди соединений этой системы обнаружены ионные проводники (с проводимостью по ионам серебра и меди), полупроводники, смешанные электронно-ионные проводники, материалы, проявляющие пи-

ро- и сегнетоэлектрические свойства [1–6]. Однако свойства таких материалов при высоких давлениях практически не исследованы.

Целью настоящей работы является исследование электрических свойств халькогенидов из указанной выше системы (при значении $x = 0.5$): AgPbSbSe_3 , CuSnAsSe_3 , CuSnSbSe_3 , AgSnSbSe_3 и CuSnSbS_3 при давлениях до 45 ГПа и сравнение свойств этих соединений и аналогичных материалов.

Материалы и методы исследования

Синтезированные нами поликристаллические соединения являются рентгенографически однофазными и индицируются в сингониях с параметрами элементарных ячеек, представленных в таблице [3].

Таблица

Структурные данные синтезированных соединений

Соединение	Сингония	a	b	c	α	β	γ
		nm			grad		
AgSnSbSe_3	Кубическая	0.580	–	–	–	–	–
AgPbSbSe_3		0.592	–	–	–	–	–
CuSnSbSe_3	Моноклинная	1.169	0.849	0.748	–	90.84	–
CuSnAsSe_3		0.510	0.862	0.714	–	94.13	–
CuSnSbS_3	Триклинная	0.940	0.926	0.680	91.84	92.43	87.91

При нормальном давлении материалы являются сегнетоэлектриками – полупроводниками [3], как и некоторые природные минералы с аналогичными химическими формулами (маррит AgPbAsS_3 , фрейеслебенин AgPbSbS_3 , бертонит CuPbSbS_3 , зелигманит CuPbAsS_3) [7], CuSnAsSe_3 является одновременно ионным проводником с проводимостью по ионам меди.

Для всех исследуемых соединений характерно типичное поведение диэлектрической проницаемости – четкие или размытые максимумы в

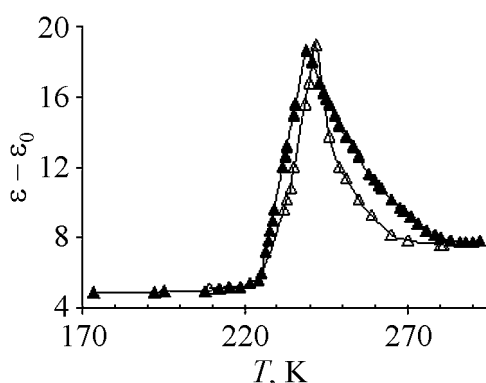


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости AgSnSbSe_3 : 1 – охлаждение, 2 – нагрев

окрестности температуры Кюри. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ($\epsilon - \epsilon_0$) для AgSnSbSe_3 при частоте 1 МГц приведена на рис. 1. Здесь ϵ – измеряемая в эксперименте величина, ϵ_0 – значение диэлектрической проницаемости, которая была постоянной при приближении к температуре T_C , $\epsilon_0 \approx 2000$ на частоте 1 МГц в окрестности T_C . Наименьшая температура Кюри для пяти исследуемых соединений наблюдается у AgPbSbSe_3 и составляет 120 К [3].

Электрические свойства образцов в области давлений 15–45 GPa изучали методом импедансной спектроскопии с помощью измерителя-анализатора импеданса RLC-2000 в области частот 100 Hz–200 kHz. Исследования проводили при температуре 300 K. Погрешность измерения электрических характеристик составляла 0.025%. При этом напряжение на образце изменяли в пределах от 0.03 до 50 mV в зависимости от диапазона измерений.

Гидростатические давления до 0.7 GPa были получены в камере из термообработанной бериллиевой бронзы. В качестве среды, передающей давление, использовали смесь керосин–масло–пентан. Высоких гидростатических давлений до 7 GPa достигали в камере типа плоской наковальни с лункой, при этом образец помещали во фторопластовую капсулу, заполненную смесью этанола с метанолом [8].

Для генерации давлений до 45 GPa использовали камеру высокого давления (КВД) с наковальнями типа «закругленный конус–плоскость» из искусственных поликристаллических алмазов «карбонадо», которые являются хорошими проводниками электрического тока, что позволяет исследовать электрические свойства образцов, помещенных в КВД [9].

Результаты и их обсуждение

В результате анализа полученных барических зависимостей годографов импеданса, сопротивления и тангенса угла диэлектрических потерь во всех материалах были обнаружены области существенных изменений электрических свойств и гистерезис электрических характеристик при постепенном снятии нагрузки с образца. С ростом давления во всех исследованных соединениях наблюдали снижение электросопротивления с локальными особенностями в областях предполагаемых фазовых переходов. В экспериментах, проводимых в области гидростатических давлений, сопротивление возвращалось к исходным значениям. При давлениях 15–45 GPa во всех материалах, за исключением CuSnSbS_3 , наблюдали снижение значения сопротивления после снятия нагрузки по сравнению с его значением до повышения давления.

Барические зависимости удельного сопротивления AgSnSbSe_3 при давлениях до 7 GPa, измеренные на постоянном токе при температуре 300 K, приведены на рис. 2,а. Из зависимостей видно, что сопротивление убывает с ростом давления со скоростью, зависящей от интервала давлений. Самая высокая скорость убывания сопротивления с ростом давления наблюдается в окрестности 3 GPa. При снятии нагрузки с образца значение сопротивления возвращается к исходной величине, однако наблюдается гистерезис (скорость возрастания сопротивления с уменьшением давления становится намного больше в области ~ 2 GPa). Наличие гистерезиса может быть связано с существованием фазового перехода первого рода в окрестности давлений 2.5–3 GPa (область перехода определяли как среднее между областями изменений при нагружении и снятии нагрузки). Аналогичную картину в области давлений 1.5–2 GPa наблюдали в сегнетоэлектрике AgPbAsSe_3 [10].

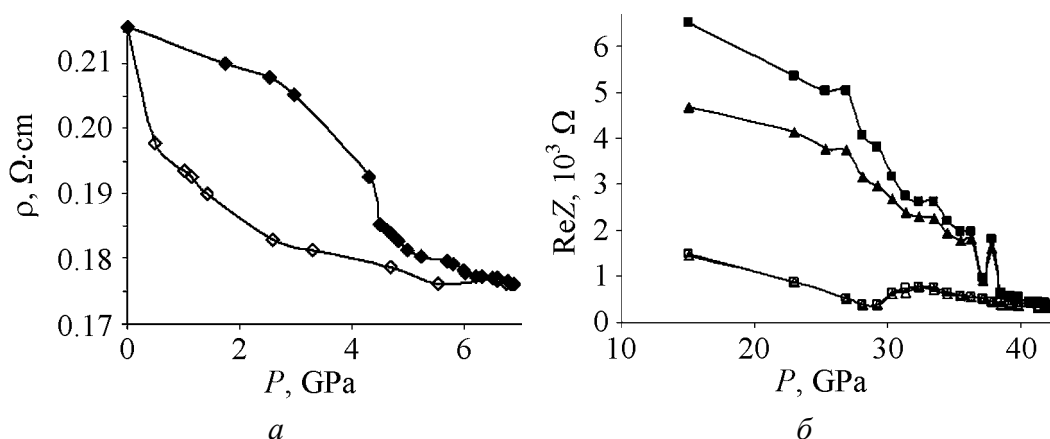


Рис. 2. Барические зависимости сопротивления AgSnSbSe_3 при давлениях до 7 GPa (а) и 15–45 GPa (б): зачерненные символы – нагружение, светлые – снятие нагрузки; ■, □ – 41.6 kHz, ▲, △ – 200 kHz

С ростом давления от 15 до 42 GPa вещественная часть комплексного сопротивления AgSnSbSe_3 убывает (см. рис. 2, б), в областях 27–33 и 37–39 GPa наблюдаются локальные максимумы (чем ниже частота, тем более четко выражены максимумы). При снятии нагрузки некоторая особенность на кривой $\text{Re}Z(P)$ отмечается в области давлений 28–30 GPa. Величина сопротивления после снятия нагрузки в несколько раз меньше, чем при нагружении, что может быть связано с остаточными деформациями и релаксационными процессами.

На рис. 3 приведены годографы импеданса AgPbSbSe_3 , CuSnSbS_3 и CuSnAsSe_3 при нагружении и снятии нагрузки с образца. Годографы, полученные при нагружении AgPbSbSe и CuSnSbS_3 , в области высоких и средних

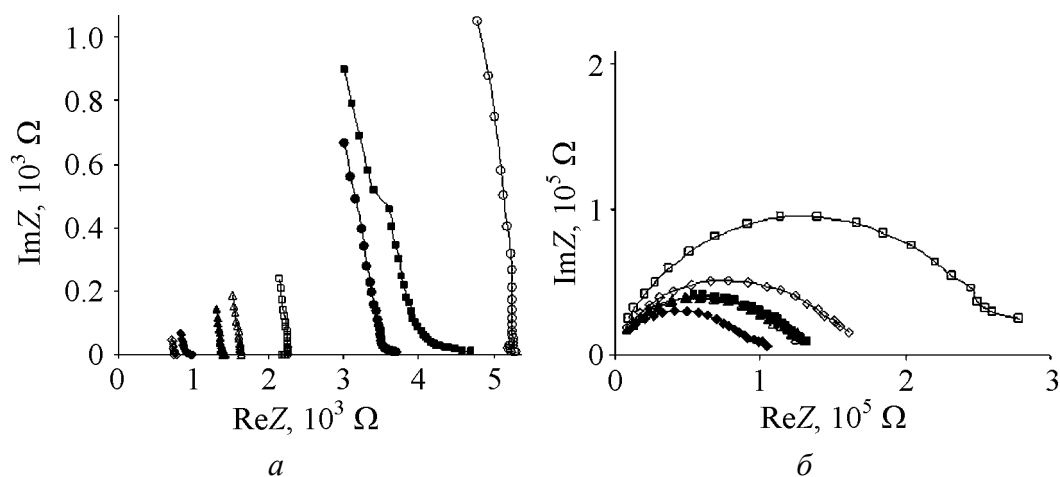


Рис. 3. Годографы импеданса сегнетоэлектриков при разных давлениях, GPa:

а – AgPbSbSe_3 : ■, □ – 23, ◆, ◇ – 39.9; CuSnSbS_3 : ●, ○ – 25.3, ▲, △ – 39.9;

б – CuSnAsSe_3 : ■, □ – 23, ◆, ◇ – 35.5, ▲, △ – 41.3.

Зачерненные символы – нагружение, светлые – снятие нагрузки

частот можно интерпретировать как участки дуг окружностей (с радиусами примерно 60–80 и 80–100 kΩ для AgPbSbSe_3 и CuSnSbS_3 соответственно) с центрами, лежащими ниже оси абсцисс. При снятии нагрузки годографы обоих соединений имеют вид практически прямых линий. Годографы импеданса CuSnAsSe_3 также являются дугами окружностей с центрами ниже оси абсцисс. После снятия нагрузки образец имеет вдвое большую величину сопротивления. При повышении нагружения наблюдаются множественные изменения характера зависимости импеданса от давления (действительная и мнимая части годографа сначала возрастают с ростом давления, затем убывают, снова возрастают и т.д.). При снятии нагрузки изменения наблюдаются в обратном порядке.

При нормальном давлении годографы импеданса исследованных соединений также аппроксимируются дугами полуокружностей с центрами, расположенными ниже оси абсцисс [3]. В эквивалентной электрической схеме, описывающей поведение ячейки с образцом, это приводит к появлению элемента постоянной фазы (ЭПФ). Наличие ЭПФ может быть связано с шероховатостями и неоднородностями поверхности электродов и границ зерен, с межзеренными процессами и т.п. При высоких давлениях происходит изменение вида годографов, изменяется величина показателя степени ЭПФ. При этом вещественная часть импеданса ячейки фактически не зависит от частоты (годографы практически вертикальные, прямые, рис. 3,а), а мнимая относительно вещественной – невелика, что может свидетельствовать в пользу роста числа носителей, уменьшения ширины запрещенной зоны, а также снижения влияния эффектов, связанных с сопротивлением по границам зерен.

На рис. 4 приведены барические зависимости вещественной части импеданса CuSnSbS_3 , CuSnSbSe_3 и AgPbSbSe_3 . Сопротивление CuSnSbSe_3 слабо

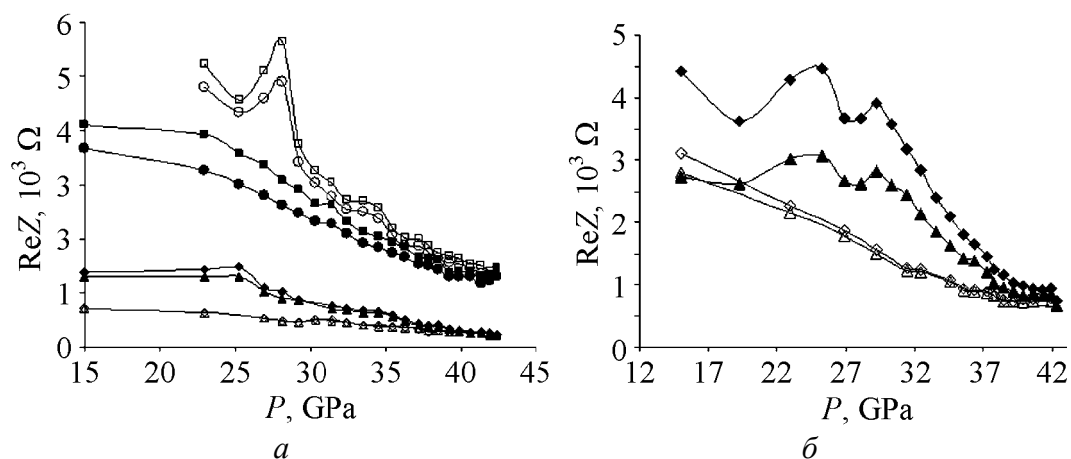


Рис. 4. Барические зависимости реальной части импеданса сегнетоэлектриков при разных частотах, kHz:

а – CuSnSbSe_3 : \blacklozenge, \diamond – 1.4, $\blacktriangle, \triangle$ – 200; CuSnSbS_3 : \blacksquare, \square – 1.4, \bullet, \circ – 200;

б – AgPbSbSe_3 : \blacklozenge, \diamond – 1.2, $\blacktriangle, \triangle$ – 200.

Зачерненные символы – нагружение, светлые – снятие нагрузки

растет до 25 GPa, затем убывает, проявляя малые локальные максимумы в областях 28–30 и 37–38 GPa. При снятии нагрузки сопротивление возрастает практически монотонно, при этом малые пики в указанных областях также присутствуют, однако особенности поведения сопротивления в окрестности точки 25 GPa не наблюдаются. Из графиков видно, что как при нагружении, так и при снятии нагрузки, вещественная часть импеданса практически не зависит от частоты. На барической зависимости сопротивления CuSnSbSe_3 при увеличении давления локальные максимумы наблюдаются в области 39–41 GPa. При снятии нагрузки на барической зависимости сопротивления виден четкий максимум сопротивления в области 28 GPa. На барической зависимости сопротивления AgPbSbSe_3 при увеличении давления явно выраженные локальные минимумы наблюдаются в областях 19–21 и 27–28 GPa. Сопротивление при уменьшении давления возрастает практически монотонно, достигая после полного снятия нагрузки того же порядка величины, каким оно было до повышения давления. Величина сопротивления мало зависит от частоты.

Области давлений, в которых наблюдаются существенные изменения в поведении импеданса, совпадают с областями, оцененными из исследования барических зависимостей тангенса угла потерь.

Практически для всех изученных соединений наблюдается общая закономерность – рост величины тангенса угла диэлектрических потерь с повышением давления. Это согласуется с трактовкой, что при увеличении давления растут число носителей и проводимость, падает сопротивление, причем активное, а значит, увеличиваются потери энергии.

Барические зависимости тангенса угла диэлектрических потерь AgPbSbSe_3 , AgSnSbSe_3 и CuSnSbSe_3 представлены на рис. 5. Резкое увеличение тангенса угла диэлектрических потерь в AgPbSbSe_3 наблюдается после давления 32 GPa, а в AgSnSbSe_3 – после 37 GPa. Зависимости имеют качественно одинаковый вид при низких и высоких частотах. При снятии нагрузки с AgSnSbSe_3 на кривых $\text{tg}\delta(P)$ наблюдаются скачки в областях 37–38 и 27–28 GPa. При нагружении образца CuSnSbSe_3 тангенс угла диэлектрических потерь уменьшается до давления 25 GPa (при низких частотах сильнее, чем при высоких), а затем немонотонно начинает возрастать, не имея при этом ярко выраженных максимумов или минимумов. При снятии нагрузки происходит немонотонное убывание с хорошо выраженными максимумами в областях 28–30 и 37–38 GPa.

Поскольку описанные изменения в поведении электрических характеристик для пяти образцов наблюдаются при всех частотах, они не являются резонансными. Поэтому они были интерпретированы как проявления фазовых переходов.

Таким образом, в результате исследований было обнаружено:

1. В изученных соединениях имеются: в AgPbSbSe_3 и CuSnAsSe_3 – частично обратимые фазовые переходы в областях давлений соответственно

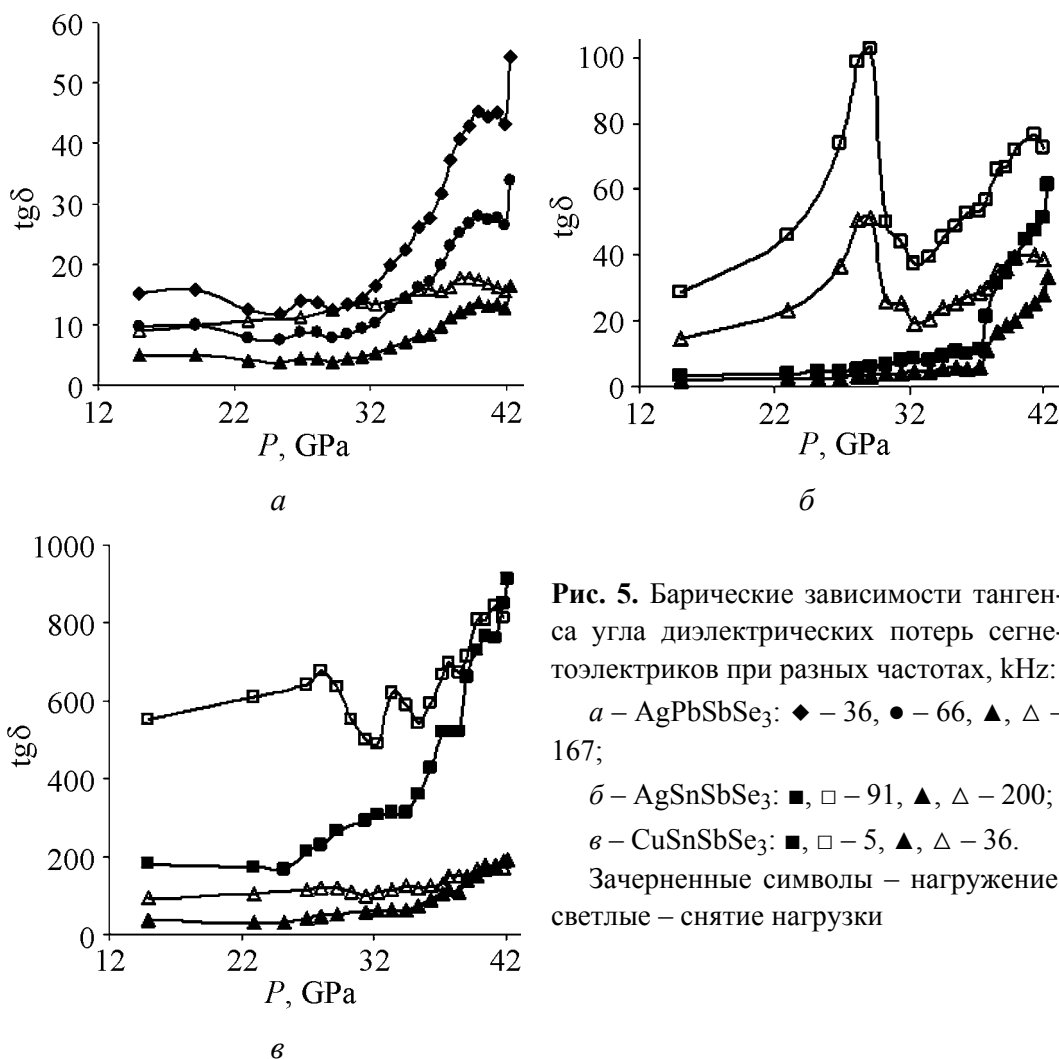


Рис. 5. Барические зависимости тангенса угла диэлектрических потерь сегнетоэлектриков при разных частотах, kHz:
 а – AgPbSbSe_3 : \blacklozenge – 36, \bullet – 66, \blacktriangle , \triangle – 167;
 б – AgSnSbSe_3 : \blacksquare , \square – 91, \blacktriangle , \triangle – 200;
 в – CuSnSbSe_3 : \blacksquare , \square – 5, \blacktriangle , \triangle – 36.
 Зачерненные символы – нагружение, светлые – снятие нагрузки

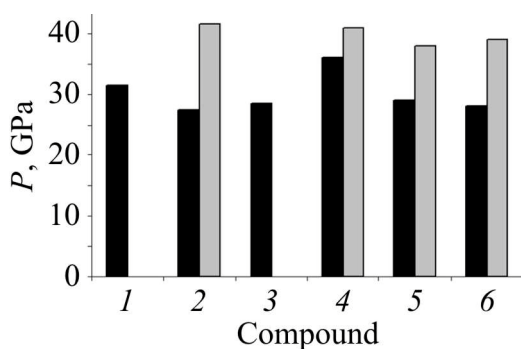


Рис. 6. Величины давлений фазовых переходов в многокомпонентных халькогенидах серебра и меди: 1 – AgPbAsSe_3 , 2 – AgPbSbSe_3 , 3 – AgSnSbSe_3 , 4 – CuSnAsSe_3 , 5 – CuSnSbSe_3 , 6 – CuSnSbS_3

27–28, 41–42 GPa и 35–37, 39–41 GPa; в CuSnSbSe_3 – обратимые фазовые переходы в областях давлений 28–30 и 37–38 GPa; в AgSnSbSe_3 – обратимый фазовый переход при давлениях 2.5–3 GPa и частично обратимый фазовый переход при 28–29 GPa; в CuSnSbS_3 – частично обратимый фазовый переход в области давлений 39–41 GPa и возможно наличие фазового перехода в области 27–29 GPa. Области существования фазовых переходов при давлениях 15–45 GPa в исследованных соединениях показаны на рис. 6.

2. Как видно из рис. 6, в соединении AgPbSbSe_3 замена Pb на Sn приводит к смещению фазового перехода из области 27–28 GPa в область 28–29 GPa, переход при 41–42 GPa, возможно, также смещается в сторону более высоких давлений (при которых не проводились измерения). Предположение связано с различиями значений радиусов атомов Sn и Pb. Чем меньше атом (радиус атома Sn меньше, чем атома Pb), тем при больших давлениях наблюдаются искажения решетки и возможные фазовые переходы. В AgSnSbSe замена Se на S приводит к увеличению давления, при котором возникают изменения свойств, связанные с фазовыми переходами [11]. В AgPbSbSe_3 замена Sb на As вызывает рост давления, при котором наблюдается фазовый переход [10], что можно объяснить также размерами радиусов ионов (у атома Sb радиус больше, чем у атома As). Этой же причиной объясняется увеличение области возникновения фазового перехода при замене Sb на As в соединении CuSnSbSe_3 . В AgSnSbSe_3 замена Ag на Cu приводит к небольшому увеличению области возникновения фазового перехода и к появлению дополнительного фазового перехода.

В образце CuSnSbSe_3 замена Se на S не меняет области возникновения фазовых переходов.

Выводы

Во всех исследованных соединениях при воздействии высоких давлений наблюдаются один или два фазовых перехода. Давления, при которых происходит переход, зависят от радиусов ионов, химической связи и электронной структуры.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке CRDF (Ek-005-00 [X1]) и гранта РФФИ № 06-02-16492-а.

1. Н.В. Мельникова, В.Б. Злоказов, Л.Я. Кобелев, Письма в ЖТФ **21**, 9 (1995).
2. E.R. Baranova, V.L. Kobelev, O.L. Kobeleva, N.V. Melnikova, V.B. Zlokazov, L.Ya. Kobelev, M.V. Perfilov, Solid State Ionics **124**, 255 (1999).
3. О.Л. Хейфец, Л.Я. Кобелев, Н.В. Мельникова, ЖТФ **77**, вып. 1, 90 (2007).
4. Е.Р. Баранова, В.Б. Злоказов, Л.Я. Кобелев, Н.В. Мельникова, Л.Л. Нугаева, С.М. Толкачев, Патент РФ № 1779192, кл. Н 01С 7/00 (1995).
5. Е.Р. Баранова, В.Б. Злоказов, Л.Я. Кобелев, Н.В. Мельникова, Л.Л. Нугаева, А.Л. Воробьев, Патент РФ № 2066076, кл. Н 01С 7/00 (1996).
6. Е.Р. Баранова, В.Б. Злоказов, Л.Я. Кобелев, Л.Л. Нугаева, Перфильев, Патент РФ № 1664062, кл. Н 01С 7/00 (1996).
7. Physical Properties of Ore Minerals, Ore Minerals – 29 JAN 1997, http://www.zongec.com/ferro/proper_1.htm.
8. L.G. Khvostantsev, V.A. Sidorov, Phys. Status Solidi **A46**, 305 (1978).

9. Л.Ф. Вережагин, Е.Н. Яковлев, Г.Н. Степанов, К.Х. Бибаев, Б.В. Виноградов, Письма в ЖЭТФ **16**, 240 (1972).
10. O. Kheifets, N. Melnikova, L. Saipulaeva, A.G. Alibekov, A. Mollaev, A. Babushkin, G. Tikhomirova, High Pressure Research **29**, 261 (2009).
11. О.Л. Кобелева-Хейфец, А.Н. Бабушкин, Изв. РАН. Сер. физ. **68**, 668 (2004).

О.Л. Хейфец, Н.В. Мельникова, А.Ю. Молаєв, Л.А. Сайпулаєва, С.Н. Калаєв,
Р.М. Ферзалієв, А.Г. Алібеков, О.М. Бабушкін

ВПЛИВ ВИСОКОГО ТИСКУ НА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ AgPbSbSe_3 , CuSnAsSe_3 , CuSnSbSe_3 , AgSnSbSe_3 і CuSnSbS_3

Досліджено електричні властивості під тиском 15–45 ГПа кристалічних халькогенідів AgPbSbSe_3 , CuSnAsSe_3 , CuSnSbSe_3 , AgSnSbSe_3 і CuSnSbS_3 . Виявлено області існування в сполученнях фазових переходів. Проведено порівняння властивостей досліджених сполучень з властивостями аналогічних матеріалів.

Ключові слова: кристалічні халькогеніди, фазові переходи, електричні властивості, хімічний зв'язок, електронна структура, сегнетоелектрики

O.L. Kheifets, N.V. Melnikova, A.Yu. Mollaev, L.A. Saipullaeva, S.N. Kallaev, R.M. Ferzaliyev, A.G. Alibekov, A.N. Babushkin

EFFECTS OF HIGH PRESSURES ON ELECTRICAL PROPERTIES OF FERROELECTRICS AgPbSbSe_3 , CuSnAsSe_3 , CuSnSbSe_3 , AgSnSbSe_3 and CuSnSbS_3

The researches of electrical properties at pressure 15–45 GPa of crystal chalcogenides AgPbSbSe_3 , CuSnAsSe_3 , CuSnSbSe_3 , AgSnSbSe_3 and CuSnSbS_3 have been performed. The regions of existence of phase transitions in the compounds have been found. Comparison of properties of the studied compounds with properties of similar compounds have been performed.

Keywords: crystalline chalcogenides, phase transitions, electrical properties, chemical bond, electronic structure, ferroelectrics

Fig. 1. The temperature dependence of permittivity of AgSnSbSe_3 : 1 – cooling, 2 – heating

Fig. 2. Baric dependences of resistivity of AgSnSbSe_3 at pressure up to 7 GPa (a) and 15–45 GPa (b): shaded symbols – loading, open symbols – load removal; ■, □ – 41.6 kHz, ▲, △ – 200 kHz

Fig. 3. Hodographs of impedance of ferroelectrics at different pressures, GPa:

a – AgPbSbSe_3 : ■, □ – 23, ◆, ◇ – 39.9; CuSnSbS_3 : ●, ○ – 25.3, ▲, △ – 39.9;

b – CuSnAsSe_3 : ■, □ – 23, ◆, ◇ – 35.5, ▲, △ – 41.3.

Shaded symbols – loading, open symbols – load removal

Fig. 4. Baric dependences of real part of impedance for ferroelectrics at different frequencies, kHz:

a – CuSnSbSe_3 : \blacklozenge, \diamond – 1.4, $\blacktriangle, \triangle$ – 200; CuSnSbS_3 : \blacksquare, \square – 1.4, \bullet, \circ – 200;

\bar{b} – AgPbSbSe_3 : \blacklozenge, \diamond – 1.2, $\blacktriangle, \triangle$ – 200.

Shaded symbols – loading, open symbols – load removal

Fig. 5. Baric dependences of tangent of loss angle for ferroelectrics at different frequencies, kHz:

a – AgPbSbSe_3 : \blacklozenge – 36, \bullet – 66, $\blacktriangle, \triangle$ – 167;

\bar{b} – AgSnSbSe_3 : \blacksquare, \square – 91, $\blacktriangle, \triangle$ – 200;

\bar{e} – CuSnSbSe_3 : \blacksquare, \square – 5, $\blacktriangle, \triangle$ – 36.

Shaded symbols – loading, open symbols – load removal

Fig. 6. Pressure values of phase transitions in complex silver and copper chalcogenides:
1 – AgPbAsSe_3 , 2 – AgPbSbSe_3 , 3 – AgSnSbSe_3 , 4 – CuSnAsSe_3 , 5 – CuSnSbSe_3 , 6 – CuSnSbS_3

PACS: 81.30.Kf, 71.27.+a, 71.38.+1, 75.50.Cc

А.И. Дьяченко, Д.И. Бойченко, В.Ю. Таренков

ГИСТЕРЕЗИС ВОЛЬТ-АМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК В НАНОКОНТАКТАХ С МАНГАНИТАМИ

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

Статья поступила в редакцию 9 августа 2009 года

Приведены экспериментальные данные, доказывающие активационный характер гистерезиса вольт-амперных характеристик (ВАХ) в туннельных контактах с манганитами. Полученные результаты объясняются спецификой оксидных барьеров, образованных на поверхности манганитов.

Ключевые слова: манганиты, туннельный контакт, гистерезис ВАХ, энергия активации

Введение

В туннельных контактах обычного металла с манганитами и другими системами со структурой перовскитов наблюдается переключение ВАХ между двумя устойчивыми состояниями, причем сопротивление контакта в этих состояниях может отличаться в десятки раз [1], а время переключения составляет $\sim 10^{-7}$ с [2]. Такой нанокontakt может служить ячейкой оперативной памяти для энергонезависимого хранения данных [3], что стимулирует исследования физических процессов в подобных системах.

В большинстве работ, посвященных этой проблеме, предполагается, что причиной изменения сопротивления контакта металл–манганит является подвижка ионов кислорода, стимулированная электрическим полем (и/или током), сконцентрированным в приконтактной области. Перемещение иона кислорода становится принципиально возможным при наличии кислородных вакансий δ в самом контакте и на его поверхности. Вакансии уменьшают долю ионов Mn^{4+} , порождающих в манганите подвижные дырки. Например, для состава $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ концентрация ионов Mn^{4+} равна $x - 2\delta$, поэтому при дефиците анионов ($\delta = x/2$) ионы Mn^{4+} отсутствуют, т.е. манганит становится диэлектриком [4]. И, наоборот, удаление вакансий кислорода из приконтактной области ($\delta \rightarrow 0$) восстанавливает металлическую проводимость этой области. Иными словами,

диффузия кислородных вакансий в принципе позволяет объяснить значительные изменения сопротивления туннельных контактов типа Ag/LCMO при подаче на них импульсов тока. Однако характерные времена переключения сопротивления контактов $\tau \sim 10^{-7}$ s на шесть порядков меньше, чем можно было ожидать для обычной (тепловой) диффузии кислородных вакансий [2].

Возможен термический вариант объяснения эффекта переключения, когда ток через нанокontakt разогревает приконтактную область, индуцируя в ней переход в аморфное состояние с большой плотностью кислородных вакансий. Результат такого разогрева – резкий рост сопротивления контакта. При обратной полярности потенциала на контакте аналогичный разогрев вызывает удаление вакансий кислорода из приконтактной области, что приводит к рекристаллизации, сопровождаемой резким падением сопротивления контакта. Направление такого процесса задается направлением электрического поля (и тока [5]) в наноконтакте и его ближайшей окрестности. Альтернативный (не тепловой) механизм активирования диффузии вакансий кислорода в манганитах предложен в работе [6].

С целью выяснения природы процессов, приводящих к неоднозначности ВАХ в контактах с манганитами, в настоящей работе проделаны тщательные измерения начального этапа появления гистерезиса ВАХ, когда еще нет резкого изменения сопротивления контакта, свидетельствующего о фазовом переходе. Эксперимент показал, что независимо от выделяемой на контакте мощности (т.е. степени локального разогрева контакта) подвижка ионов кислорода, приводящая к гистерезису ВАХ, начинается с определенного потенциала на контакте $|V| \geq V_{\min}$, соответствующего энергии активации E_a диффузии ионов кислорода в манганите ($eV_{\min} \approx E_a \approx 0.4\text{--}0.45$ eV).

Эксперимент

Исследовали туннельные контакты $\text{Ag-La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (Ag-LCMO) при $x = 0.3\text{--}0.35$, напряжение V сканировали в интервале $\pm V_{\max}$ (методика приготовления таких контактов изложена в работе [6]). Основной результат представлен на рис. 1, на вставке которого показана зависимость ширины петли гистерезиса ВАХ от величины V_{\max} . Как видим, при $V_{\max} < 400$ mV = V_{\min} гистерезис ВАХ отсутствует, затем при $V_{\max} \geq V_{\min}$ ширина dI петли гистерезиса монотонно возрастает с увеличением V_{\max} , причем при $V_{\max} > 500$ mV этот рост приобретает линейный характер. Аналогичный результат был получен на контактах, отличающихся (на порядок) по сопротивлению. То есть начальный этап появления гистерезиса ВАХ в контактах с манганитами имеет пороговый характер, причем величина порогового напряжения $eV_{\min} \approx E_a$, где e – заряд электрона, E_a – энергия активации для анионов кислорода (значение $E_a \approx 0.4$ eV приведено в работе [2]).

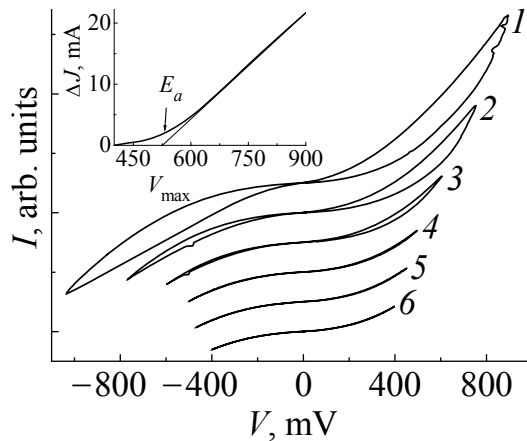


Рис. 1. ВАХ контакта Ag/LCMO, записанные при разной величине максимального напряжения развертки V_{\max} , mV: 1 – 900, 2 – 750, 3 – 600, 4 – 500, 5 – 450, 6 – 400. На вставке показана зависимость максимальной ширины ΔI петли гистерезиса ВАХ от V_{\max} . Отмечена верхняя граница для энергии активации E_a ионов кислорода. $T = 77$ К

Наличие порога для смещения анионов кислорода подтверждается также анализом нелинейного характера нижней ветви ВАХ (рис. 1), которой соответствует большее сопротивление контакта и, следовательно, повышенное содержание вакансий кислорода на его поверхности. Как известно, туннельные барьеры, образованные на поверхности манганитов при дефиците кислорода, представляют собой аморфные диэлектрики с большой плотностью локализованных состояний. ВАХ таких контактов отличается от типичной $I(V)$ -зависимости обычных туннельных переходов: $I(V) = \alpha V + \beta V^3$ и имеет нелинейную форму: $I(V) = \alpha V + \beta |I|^\gamma$, где дробный показатель γ находится в интервале $2.2 < \gamma < 2.8$ и зависит от температуры [7,8].

Такая нелинейность $I(V)$ -зависимости в контактах с манганитами объясняется неупругим туннелированием электронов через систему локализованных состояний [7–9]. Аналогичная нелинейность наблюдается и в нашем случае для начального участка нижней ветви ВАХ (рис. 1). При $0 < V < V_{\min} \approx 400$ mV эта ветвь хорошо аппроксимируется выражением $I(V) = I_0(V) = \alpha V + \beta |I|^\gamma$, где показатель $\gamma = 2.7\text{--}2.8$ совпадает с данными, приведенными в работах [7,9] (при температуре $T = 77$ К). Это совпадение дает основание предполагать, что начальный участок нижней ветви ВАХ (рис. 1) обусловлен туннелированием электронов через систему одиночных локализованных уровней.

Однако при $V > V_{\min}$ наблюдается резкое отклонение $\Delta I = I(V) - I_0(V)$ полного тока через контакт $I(V)$ от зависимости $I_0(V)$ (рис. 2), причем пороговое значение V_c возрастает с увеличением максимальной амплитуды V_{\max} потенциала на контакте (рис. 2). Появление дополнительного тока ΔI при $V > V_c$ естественно интерпретировать как открытие дополнительного канала для туннелирования электронов через систему примесных состояний в туннельном барьере, а то, что этот процесс начинается со значений $eV_c \approx 400$ meV, указывает на связь дополнительного канала с энергией активации диффузии ионов кислорода ($E_a \approx 400$ meV [2]). Оба явления – пороговый характер гистерезиса ВАХ (рис. 1) и пороговое появление избыточного тока ΔI (рис. 2) – находят объяснение в модели туннельного ускорения диффузии ионов кислорода [6], краткое изложение которой приведено ниже.

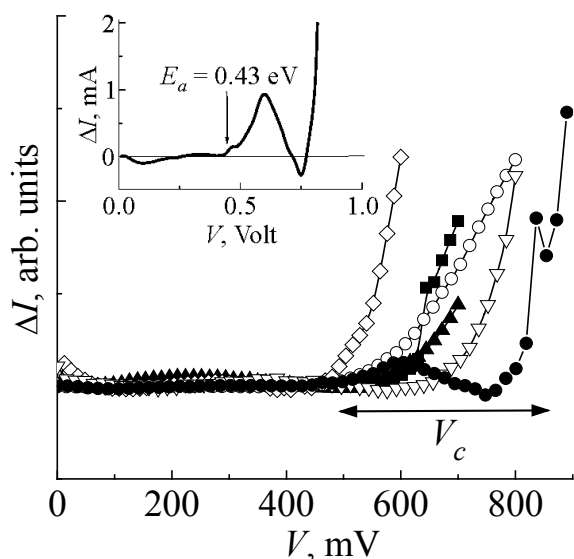


Рис. 2. Зависимость разности токов $\Delta I = I(V) - I_0(V)$ от напряжения V при разных значениях напряжения развертки V_{\max} , mV: \bullet – 900, ∇ – 750, \blacktriangle – 600, \blacksquare – 500, \circ – 450, \diamond – 400. V_c – напряжение, при котором существенно возрастает величина ΔI . На вставке – значение ΔI для $V_{\max} = 0.9$ V

Обсуждение

Исходим из того, что на атомарном уровне процесс перескока ионов на вакансию напоминает химическую реакцию, где основной вклад вносит группа атомов, ближайшая к вакансии, – так называемый «активированный комплекс» [10]. Эта группа атомов определяет высоту потенциального барьера E_a для диффузии иона в конфигурационном пространстве энергии $E(q, q_a)$ (рис. 3,а), где координата q характеризует колебательные степени свободы комплекса. Для перескока иона из «оболочки» комплекса на вакансию необходимо, чтобы накопленная в объеме Ω активированного комплекса упругая энергия решетки $\Delta E \geq E_a$ проявилась в направлении «координаты реакции» q_a . В этом направлении энергия активированного комплекса $E(q, q_a)$ имеет седловую точку, в других направлениях q конфигурационного пространства система сохраняет колебательные степени свободы. Согласно [10] система (активированный комплекс) всегда найдет возможность для реализации скачка иона вдоль направления q_a , если в объеме Ω предварительно обеспечена локализация упругой энергии $\Delta E \geq E_a$. При термической активации процесса энергия ΔE набирается в результате наложения случайных колебаний атомов, поэтому вероятность W преодоления барьера E_a характеризуется малым показателем Аррениуса $W \propto \exp(-E_a/k_B T)$, поэтому коэффициент диффузии $D = D_0 \exp(-E_a/k_B T)$, где D_0 определяется колебаниями атомов.

Иная ситуация реализуется при захвате туннелирующего электрона на верхний (β) уровень F -центра, который возникает на вакансии кислорода в диэлектрике (полупроводнике) [11] (рис. 3,а). Такие центры можно характеризовать основным (α) и возбужденным (β) электронными состояниями. Изображенные на рис. 3 энергии являются потенциальными энергиями для движения ядер. При безызлучательной релаксации возбужденного состояния F -центра система без потери энергии $\Delta E = E_\beta - E_\alpha$ переходит из состояния β в состояние α (рис. 3,а). В результате в электронном состоянии α активированный

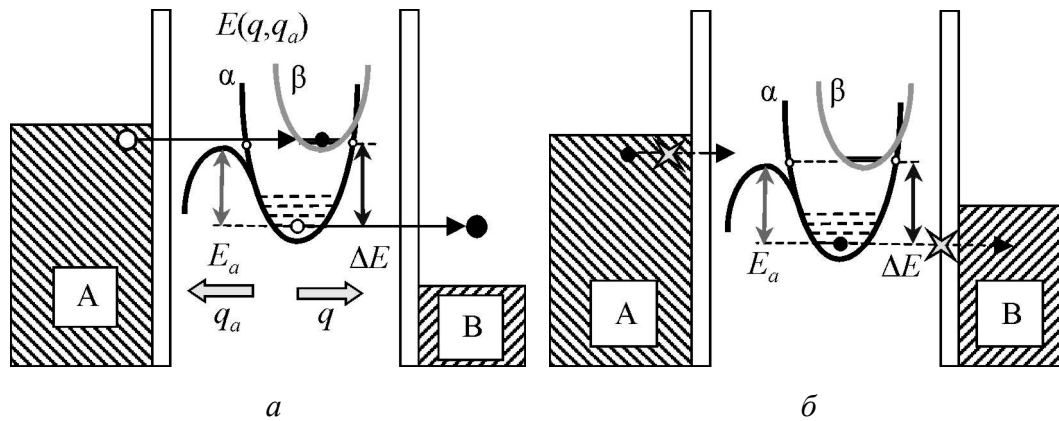


Рис. 3. Двухступенчатый характер переноса заряда через F -центры: a – минимумы энергии для состояний α - и β -центров расположены в энергетическом интервале eV между уровнями Ферми металлов А и В; b – минимум энергии для основного состояния β размещается ниже уровня Ферми металла В. Штриховые линии – соответствующие колебательные уровни энергии

комплекс (вакансия + ее ближайшее окружение ионов) «мгновенно» приобретает ту избыточную колебательную энергию ΔE , которая при обычной диффузии набиралась мелкими ($\sim k_B T$) порциями из теплового резервуара (отсюда и возникал малый множитель $\exp(-E_a/k_B T)$). Далее упругая энергия ΔE комплекса в состоянии α может либо рассосаться при рассеянии на фоновых, либо локализоваться на одном из ионов кислорода комплекса по тому же сценарию, что и при обычной диффузии. Поэтому предэкспоненциальный множитель D_0 для коэффициента диффузии активированного иона кислорода сохраняется. Но теперь множитель Аррениуса $\exp(-E_a/k_B T)$ отсутствует, в результате эффективный коэффициент диффузии иона кислорода $D_{\text{eff}} \sim D_0$.

Коэффициент «туннельно-ускоренной» диффузии D_{eff} анионов слабо (как фактор D_0) зависит от температуры и при комнатной температуре превышает обычный коэффициент диффузии $D = D_0 \exp(-E_a/k_B T)$ в миллион (и более) раз. Примерно во столько же раз ускоряется и время τ переключения сопротивления контакта. Например, для контакта Ag/LCMO с высотой барьера $\phi \approx 1$ eV при увеличении толщины диэлектрического слоя на $L = 5$ Å сопротивление контакта $R \sim \exp(L\phi^{1.2})$ изменяется в сто раз. Для манганита $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ диэлектризация подобного слоя достигается при накоплении в нем незначительного ($\delta = (x - x_0)/2$) количества вакансий кислорода, где пороговое значение $x_0 \approx 0.22$. При оценке величины τ используем значения фактора D_0 , приведенные в работе [2]: $D_0 = 1.1 \cdot 10^{-8} - 2.6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Для слоя толщиной $L = 5$ Å и $D_{\text{eff}} = D_0 = 1.1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ время диффузии вакансий $\tau = L^2/4D_0 = 5.6 \cdot 10^{-8} \text{ s}$, а при $D_{\text{eff}} = 2.6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ $\tau \approx 2.4 \cdot 10^{-9} \text{ s}$.

Иными словами, туннельный механизм активации диффузии анионов объясняет парадоксально быстрые переключения сопротивления контактов, наблюдаемые в работе [2]. Заметим, что это только оценки скорости пере-

ключения τ «сверху», так как благодаря направляющему воздействию электрического поля и тока в контакте время τ перескока кислорода на вакансию может быть еще на порядок меньше.

При «туннельном» механизме ускорения диффузии вакансий кислорода гистерезис ВАХ наноконтактов с манганитами обязан появляться только тогда, когда максимальная энергия инжектируемых электронов $E = e|V| > E_a$. Это требование соблюдалось в экспериментах, выполненных на контактах разного сопротивления. Типичная для таких контактов ВАХ представлена на рис. 1, согласно которому параметр $E_a = 0.4\text{--}0.45\text{ eV}$, что соответствует величине энергии активации ионов кислорода (см. [2] и приведенные в ней ссылки).

Как видим, механизм, объясняющий гистерезис ВАХ контактов с манганитами (рис. 1), имеет ярко выраженный активационный характер. Туннелирование электронов через F -центры (рис. 3) объясняет также резкое отклонение ΔI (см. рис. 2) полного тока $I(V)$ от зависимости $I_0(V) = \alpha V + \beta |V|^\gamma$, характерной для туннелирования через одиночные примесные состояния в барьере [7–9]. При $eV > E_a$ к таким процессам добавляются двухступенчатые переходы электронов через квантовые уровни, расположенные на вакансиях кислорода (F -центры). Максимальной вероятностью обладают переходы на β -состояние F -центра, для которого искажения решетки меньше [11]. Поэтому преобладающим процессом двухступенчатого туннелирования через F -центр (рис. 3,а) будет захват электрона из металла А на состояние β ($A \rightarrow \beta$) с последующей релаксацией возбужденного состояния центра на состояние α . В дальнейшем электрон туннелирует из состояния α в металл В ($\alpha \rightarrow B$). Случайные кулоновские поля в аморфном диэлектрике разбрасывают начальные уровни E_α F -центров в широком энергетическом интервале, величина которого ограничена только полушириной запрещенной зоны диэлектрика. Для LaMnO_3 $E_{\text{gap}}/2 \approx 1.3\text{ eV}$ [12]. В результате с ростом потенциала $|V|$, приложенного к контакту, возникает больше возможностей для реализации двухступенчатого туннелирования, что приводит к уширению петли гистерезиса ВАХ (см. вставку на рис. 1).

Однако на вероятность туннелирования через F -центр накладывается ограничение, сущность которого поясняет рис. 3,б, где показана ситуация, когда основное (α) состояние центра размещается ниже уровня Ферми металла В и поэтому всегда заполнено. Захвату другого электрона на этот центр мешает большой потенциал U кулоновского отталкивания между электронами (аналогичный потенциалу Хаббарда, в манганитах $U = 2\text{--}5\text{ eV}$ [12]). Поэтому для варианта рис. 3,б переход по схеме $A \rightarrow \beta \rightarrow \alpha \rightarrow B$ практически запрещен. Запрет полностью снимается в случае, приведенном на рис. 3,а, когда нижнее состояние E_α центра расположено *выше* уровня Ферми металла В, тогда как верхнее состояние центра E_β расположено *ниже* уровня Ферми металла А. Тогда α - и β -состояния центра одновременно попадают в интервал энергий $e|V|$, т.е. выполняются условия $\Delta E = E_\beta - E_\alpha < e|V|$. Только в та-

кой ситуации становится возможным неупругий перенос электрона по схеме $A \rightarrow \beta \rightarrow \alpha \rightarrow B$, что и объясняет резкое возрастание ΔI при $eV > V_c$ (см. рис. 2).

Таким образом, наблюдаемое резкое отклонение тока ΔI от зависимости $I_0(V) = \alpha V + \beta |V|^\gamma$ (рис. 2) можно интерпретировать как открытие нового канала туннелирования – процесса двухступенчатого прохождения электрона через квантовые состояния F -центров (рис. 3,а). В таком случае найденные (см. рис. 2) значения параметра $E_c = 0.4\text{--}0.85$ eV соответствуют флуктуациям энергетического интервала $\Delta E = E_\beta - E_\alpha$, отделяющего α - и β -состояния F -центра. С ростом напряжения V_{\max} момент появления тока ΔI в среднем возрастал (рис. 2), что, естественно, объясняется увеличением вероятности подключения в процесс F -центров с большими значениями энергии ΔE . Нижний порог значений E_c обусловлен, видимо, тем, что только F -центры с величиной $\Delta E \geq E_c = 400\text{--}456$ meV способны инициировать диффузию ионов кислорода, что дает начальное приращение тока ΔI . Но, как видно из вставки на рис. 2, при $E_c \approx 840 \pm 30$ meV наблюдается также дополнительное возрастание ΔI . Это значение E_c близко к энергии E_{JT} дисторсии решетки при эффекте Яна–Теллера. Согласно [12] для зонного диэлектрика LaMnO_3 энергия $E_{JT} \approx 900$ meV.

Заключение

В данной работе приведены экспериментальные результаты, подтверждающие механизм гигантского ускорения диффузии ионов кислорода в контактах с перовскитами. Диффузия ионов начинается со смещений $e|V| \geq E_a$, где E_a совпадает с энергией активации ионов кислорода в манганите [2]. Двухступенчатый процесс туннелирования электронов через F -центры, возникающие на вакансиях кислорода, усиливает нелинейность ВАХ и вызывает смещение ионов кислорода при выполнении условия $e|V| > \Delta E = E_\beta - E_\alpha > E_a$. Для контактов $\text{Ag-La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \approx 1/3$) минимальное расстояние ΔE между основным (α) и возбужденным (β) состояниями F -центра находится в интервале $\Delta E = 0.4\text{--}0.85$ eV. Максимальное значение упругой энергии, накопленной на F -центре при захвате туннелирующего электрона $\Delta E \approx 0.85$ eV, оказалось близким к энергии Яна–Теллера в диэлектрике LaMnO_3 [12].

1. Н.А. Тулина, УФН **177**, 1231 (2007).
2. Y.B. Nian, J. Strozier, N.J. Wu, X. Chen, A. Ignatiev, Phys. Rev. Lett. **98**, 146403 (2007).
3. R. Waser, M. Aeppli, Nature materials **6**, 833 (2007).
4. С.В. Труханов, И.О. Троянчук, А.В. Труханов, И.М. Фита, А.Н. Васильев, А. Maigani, H. Szymczak, Письма в ЖЭТФ **83**, 36 (2006).
5. В.В. Фикс, Ионная проводимость в металлах и полупроводниках. (Электроперенос), Наука, Москва (1969).
6. А.И. Дьяченко, Д.И. Бойченко, В.Ю. Таренков, ФТВД **18**, № 1, 25 (2008).
7. K.B. Chashka, B. Fisher, J. Genossar, L. Patlagan, G.M. Reisner, Phys. Rev. **B63**, 0644403 (2001).

8. *M. Paranjape, J. Mitra, A.K. Raychaudhuri, N.K. Todd, N.D. Mathur, M.G. Blamire*, Phys. Rev. **B68**, 144409 (2003).
9. *R. Gross, L. Alff, B. Büchner, D.H. Freitag, V. Höfener, J. Klein, Lu Yafeng, W. Mader, J.B. Philipp, M.S.R. Rao, P. Reutler, S. Ritter, S. Thienhaus, S. Uhlenbruck, B. Wiedenhorst*, JMMM **211**, 150 (2000).
10. *Б.С. Бокутейн, С.З. Бокутейн, А.А. Жуховицкий*, Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах, Металлургия, Москва (1974).
11. *Дж. Займан*, Принципы теории твердого тела, Мир, Москва (1974).
12. *Wei-Guo Yin, D. Volja, Wei Ku*, Phys. Rev. Lett. **96**, 116405 (2006).

О.І. Д'яченко, Д.І. Бойченко, В.Ю. Таренков

ГІСТЕРЕЗИС ВОЛЬТ-АМПЕРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК В НАНОКОНТАКТАХ З МАНГАНІТАМИ

Наведено експериментальні дані, що доводять активаційний характер гістерезису вольт-амперних характеристик (ВАХ) в тунельних контактах з манганітами. Отримані результати пояснюються за допомогою специфіки оксидних бар'єрів, які утворюються на поверхні манганітів.

Ключові слова: манганіти, тунельний контакт, гістерезис ВАХ, енергія активації

A.I. Dyachenko, D.I. Boychenko, V.Yu. Tarenkov

HYSTERESIS OF THE CURRENT-VOLTAGE CHARACTERISTICS IN NANOFUNCTIONS WITH MANGANITES

Experimental evidence is given for the activation character of the current-voltage characteristics (CVC) hysteresis in tunnel junctions with manganites. The obtained results are explained by specific oxide barriers formed on the surface of manganites

Keywords: manganite, tunnel junction, hysteresis of current-voltage characteristic, activation energy

Fig. 1. CVC of Ag/LCMO junction recordered for different values of the maximum scan voltage V_{\max} , mV: 1 – 900, 2 – 750, 3 – 600, 4 – 500, 5 – 450, 6 – 400. The insert shows the dependence of the maximum width ΔI of the CVC hysteresis loop on V_{\max} . The upper boundary for the activation energy E_a of oxygen ions is noted for $T = 77$ K

Fig. 2. Dependence of the current difference $\Delta I = I(V) - I_0(V)$ on voltage for different values of scan voltage V_{\max} , mV: ● – 900, ▽ – 750, ▲ – 600, ■ – 500, ○ – 450, ◇ – 400. V_c – voltage with which ΔI value increases significantly. In the insert – ΔI value for $V_{\max} = 0.9$ V

Fig. 3. Two stage character of charge transfer through F -centres: a – the energy minima for the α - and β -centre states are in eV range between Fermi levels of metal A and B; b – the energy minimum for the ground state β is below the Fermi level of metal B. Dash lines correspond to vibrational energy levels

PACS: 02.30.Jr, 02.90.+p, 41.20.Jb, 13.40.Hq

Yu.V. Namlyeyeva¹, R.M. Taranets¹, V.M. Yurchenko²

FINITE SPEED OF THE ELECTROMAGNETIC-FIELD PROPAGATIONS IN NONLINEAR ISOTROPIC DISPERSIVE MEDIA

¹Institute of Applied Mathematics and Mechanics, NAS of Ukraine
74, R. Luxemburg Str., Donetsk, 83114, Ukraine

²Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O.O. Galkin NAS of Ukraine
72, R. Luxemburg Str., Donetsk, 83114, Ukraine

Received June 11, 2009

A modification of Maxwell's equations is proposed to describe media with electric and magnetic properties changing essentially under electromagnetic field. It is shown that for such media the electromagnetic waves have finite speed of propagations property for a time depending on the initial energy of electromagnetic field and nonlinear parameters of the medium.

Keywords: Maxwell's equations, nonlinear dispersive medium, finite speed of propagations, asymptotic behavior

1. Introduction

We consider a classical Maxwell system in the SI (see [12]):

$$(M_0) \quad \begin{cases} \mathbf{D}_t + \mathbf{J} = \text{curl } \mathbf{H}, & (1.1) \\ \mathbf{B}_t + \text{curl } \mathbf{E} = 0, & (1.2) \\ \text{div } \mathbf{D} = \rho, \text{div } \mathbf{B} = 0, & (1.3) \end{cases}$$

where \mathbf{E} and \mathbf{H} are electric and magnetic fields; \mathbf{D} and \mathbf{B} are electric and magnetic inductions; ρ is the charge density. The current density \mathbf{J} satisfies the Ohm's law:

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}, \quad (1.4)$$

where σ is the electric conductivity.

We consider isotropic media in which permittivity $\varepsilon = \varepsilon(x, t)$ and magnetic $\mu = \mu(x, t)$ conductivity are functions of space and time. In this situation, equations of state have the following simple form (see [12]):

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}, \quad \mathbf{B} = \mu \mathbf{H}. \quad (1.5)$$

Substituting (1.5) into equations (1.1) and (1.2) we obtain equations for $\tilde{\mathbf{E}} = \mathbf{E}/E_0$ and $\tilde{\mathbf{H}} = \mathbf{H}/H_0$ for an isotropic medium in the following dimensionless form:

$$(\tilde{M}_0) \quad \begin{cases} \tilde{\mathbf{E}}_{\tilde{t}} + \tilde{a}_1 \tilde{\mathbf{E}} - \tilde{b}_1 \text{curl} \tilde{\mathbf{H}} = 0, \\ \tilde{\mathbf{H}}_{\tilde{t}} + \tilde{a}_2 \tilde{\mathbf{H}} + \tilde{b}_2 \text{curl} \tilde{\mathbf{E}} = 0, \end{cases} \quad (1.6)$$

$$(1.7)$$

where $\tilde{t} = \frac{t}{t_0}$, $\tilde{x}_i = \frac{x_i}{x_0}$, $\tilde{\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$, $\tilde{\mu} = \frac{\mu}{\mu_0}$, $\tilde{\sigma} = \frac{\sigma}{\sigma_0}$, and

$$\tilde{a}_1 = \frac{1}{\tilde{\varepsilon}} \left(\frac{d\tilde{\varepsilon}}{d\tilde{t}} + \frac{\sigma_0 t_0}{\varepsilon_0} \tilde{\sigma} \right), \quad a_2 = \frac{1}{\tilde{\mu}} \frac{d\tilde{\mu}}{d\tilde{t}}, \quad b_1 = \frac{t_0 H_0}{x_0 \varepsilon_0 E_0} \frac{1}{\tilde{\varepsilon}}, \quad b_2 = \frac{t_0 E_0}{x_0 \mu_0 H_0} \frac{1}{\tilde{\mu}}. \quad (1.8)$$

Here the subscript 0 denotes the corresponding values for vacuum. Further, we suppose that

$$\frac{\sigma_0 t_0}{\varepsilon_0} = 1, \quad \frac{t_0 H_0}{x_0 \varepsilon_0 E_0} = 1, \quad \frac{t_0 E_0}{x_0 \mu_0 H_0} = 1,$$

whence we find that

$$\frac{H_0}{E_0} = c \varepsilon_0, \quad t_0 = \frac{\varepsilon_0}{\sigma_0}, \quad x_0 = \frac{c \varepsilon_0}{\sigma_0}, \quad (1.9)$$

where $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}}$ is the velocity of light. In view of (1.9), omitting '□', we obtain the following system:

$$(M_1) \quad \begin{cases} \mathbf{E}_t + a_1 \mathbf{E} - b_1 \text{curl} \mathbf{H} = 0, \\ \mathbf{H}_t + a_2 \mathbf{H} + b_2 \text{curl} \mathbf{E} = 0, \end{cases} \quad (1.10)$$

$$(1.11)$$

where

$$a_1 = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{d\varepsilon}{dt} + \sigma \right), \quad a_2 = \frac{1}{\mu} \frac{d\mu}{dt}, \quad b_1 = \frac{1}{\varepsilon}, \quad b_2 = \frac{1}{\mu}. \quad (1.12)$$

Hyperbolic systems as (M_1) are well investigated (see, e.g., [21]). For example, if $\sigma = 0$, and

$$\mathbf{D} = \varepsilon(\mathbf{E}, \mathbf{H}) \mathbf{E}, \quad \mathbf{B} = \mu(\mathbf{E}, \mathbf{H}) \mathbf{H}, \quad (1.13)$$

then the system (M_0) , (1.13) is that considered in [6]. In particular, the authors have shown that this system is Poincaré-invariant if and only if $\varepsilon(\mathbf{E}, \mathbf{H}) \mu(\mathbf{E}, \mathbf{H}) = c^2$, and they found its various invariants.

Note, the system (M_1) can be reduced to the following equation relative to \mathbf{E} :

$$\mathbf{E}_{tt} + a_3 \mathbf{E}_t + a_4 \mathbf{E} + b_1 (b_2 \nabla \text{div} \mathbf{E} - b_2 \Delta \mathbf{E} + \nabla b_2 \times \text{curl} \mathbf{E} + \nabla a_2 \times \mathbf{H}) = 0, \quad (1.14)$$

where

$$a_3 = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{d\varepsilon}{dt} + \sigma \right) + \frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dt} + \frac{1}{\mu} \frac{d\mu}{dt}, \quad a_4 = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{d\varepsilon}{dt} + \sigma \right) \right) + \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{d\varepsilon}{dt} + \sigma \right) \left(\frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dt} + \frac{1}{\mu} \frac{d\mu}{dt} \right).$$

Now, we consider the special case when $\varepsilon = \varepsilon(t)$, $\mu = \mu(t)$ such that $\varepsilon(t)\mu(t) = v^2$ is a constant. In this case, due to (1.13), the equation (1.14) has the form:

$$\mathbf{E}_{tt} + (a_5 \mathbf{E})_t - v^{-2} \Delta \mathbf{E} = 0, \quad (1.15)$$

where $a_5 = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{d\varepsilon}{dt} + \sigma \right)$. For example, if a_5 is a constant, i.e. $\varepsilon(t) = e^{a_5 t} \left(\varepsilon(0) - \int_0^t \sigma(\tau) e^{-a_5 \tau} d\tau \right)$, then (1.15) has the following solution $\mathbf{E}_w = \{E_{w,j}\} = \left\{ e^{i k_j x + \omega_j t} \right\}_{j=1}^N$, where $k_j \in R^N$, and $\omega_j = \frac{-a_5 \pm \sqrt{a_5^2 - 4v^{-2} |k_j|^2}}{2}$. As a consequence, this solution has spatiotemporal oscillations if $a_5 - 4v^{-2} |k_j|^2 < 0$, and spatial oscillations only if $a_5 - 4v^{-2} |k_j|^2 \geq 0$.

In a more general situation, electric and magnetic inductions depend on electric and magnetic fields (see [12]), i.e.

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}(\mathbf{E}, \mathbf{H}), \quad \mathbf{B} = \mathbf{B}(\mathbf{E}, \mathbf{H}). \quad (1.16)$$

Below, we consider the simplest case of the equations of state (1.16) when permittivity and magnetic conductivity are some functions of space and time depending on electric E and magnetic H fields and its gradients, precisely, of the energy density w and ∇w . In the case, we arrive at the system (M_1) , i.e. equations for \mathbf{E} and \mathbf{H} in an isotropic nonlinear medium, where $a_i = a_i(x, t, w, \nabla w)$ and $b_i = b_i(x, t, w, \nabla w)$ ($i = 1, 2$) satisfy relations (1.12). We will study media in which nonlinear functions a_i and b_i satisfy the following conditions:

$$a_i(x, t, w, \nabla w) \geq d_1 w^{m-1} |\nabla w|^p, \quad 0 < d_1 < \infty, \quad i = 1, 2, \quad (1.17)$$

$$b_1(x, t, w, \nabla w) = b_2(x, t, w, \nabla w), \quad (1.18)$$

$$|b_i(x, t, w, \nabla w)| \leq d_2 w^{n-1}, \quad 0 < d_2 < \infty, \quad i = 1, 2, \quad (1.19)$$

$$|\nabla b_i(x, t, w, \nabla w)| \leq d_3 w^{n-2} |\nabla w|, \quad 0 < d_3 < \infty, \quad i = 1, 2, \quad (1.20)$$

where $w = w(x, t) = E^2 + H^2$ is the dimensionless energy density corresponding to isotropic media with constant permittivity and magnetic conductivity;

$$m \in R^1, \quad p > 0 \text{ and } n > 0 \quad (1.21)$$

are parameters of medium. The special choice of structure conditions on a_i and b_i allows us to apply methods from the theory of parabolic equations to the hyperbolic system (M_1) . Conditions (1.17)–(1.20) result in the following restrictions on ε and μ :

$$\varepsilon = \mu \geq d_2^{-1} w^{1-n}, \quad \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{d\varepsilon}{dt} + \sigma \right) \geq d_1 w^{m-1} |\nabla w|^p, \quad \frac{1}{\mu} \frac{d\mu}{dt} \geq d_1 w^{m-1} |\nabla w|^p,$$

whence we deduce that

$$\varepsilon = \mu \geq \max \left\{ d_2^{-1} w^{1-n}, \quad \varepsilon|_{t=0} \exp \left(d_1 \int_0^t w^{m-1} |\nabla w|^p d\tau \right) \right\}.$$

The equations like (M_1) describe media in which permittivity and magnetic conductivity are some nonlinear functions. The media have same structure to have to appear in the simulation of various processes in laser optics and weakly ionized plasma theory, where properties of medium are strongly dependent on energy density of electromagnetic field, for example, ferroelectric, piezoelectric, multiferroic, etc.

In this paper, we study the propagation properties of solutions to Cauchy problem for Maxwell's equations in the following dimensionless form

$$(M) \quad \begin{cases} \mathbf{E}_t + a_1 \mathbf{E} - b_1 \operatorname{curl} \mathbf{H} = 0 \text{ in } Q_T, & (1.22) \\ \mathbf{H}_t + a_2 \mathbf{H} + b_2 \operatorname{curl} \mathbf{E} = 0 \text{ in } Q_T, & (1.23) \\ \mathbf{E}(0, x) = \mathbf{E}_0(x), \quad \mathbf{H}(0, x) = \mathbf{H}_0(x), & (1.24) \end{cases}$$

where $Q_T = (0, T) \times R^N$, $N = 2, 3$, $0 < T < \infty$, and the functions $a_i = a_i(x, t, E, H, \nabla E, \nabla H)$, $b_i = b_i(x, t, E, H, \nabla E, \nabla H)$ ($i = 1, 2$) satisfy conditions (1.17)–(1.20). The unknown functions are electric \mathbf{E} and magnetic \mathbf{H} fields, which depend on the time t and the space-variable x . Moreover, we suppose that the initial electromagnetic field is located in half-space $R_-^N := \{x = (x', x_N) \in R^N : x_N < 0\}$, i.e.

$$\operatorname{supp} w(., 0) \subset R_-^N, \quad (1.25)$$

where $w(x, t) = E^2 + H^2$.

Remark 1.1. If $a_1 = a_2$, $b_1 = b_2$, and $\operatorname{div}(\mathbf{E} \times \mathbf{H}) = 0$ then from (M) we find that $w(x, t) = w(x, 0) \exp \left(-2 \int_0^t a_1 d\tau \right)$, i.e. the energy density w decays in time.

Thus, the presented system (M) is obtained from the classical Maxwell's system (M_0) taking into account the equations of state (1.16) for isotropic nonlinear medium and the Ohm's law for current density (1.4). Media are described to possess the finite speed propagations property. There are many papers in which energy decay was obtained for different problems concerning Maxwell's equations. Well-posedness and asymptotic stability results and decay of solutions are proved making use of different techniques. Below, we mention some results concerning energy decay and asymptotic of solutions.

Some linear evolution problems arise in the theory of hereditary electromagnetism. Many authors studied the influence of dissipation due to the memory on

the asymptotic behavior of the solutions (see [2,4,5,7,13,14,20]). The polynomial decay of the solutions when the memory kernel decays exponentially or polynomially was shown in [15]. It is studied the asymptotic behavior of the solution of the linear problem describing the evolution of the electromagnetic field inside a rigid conducting material, whose constitutive equations contain memory terms expressed by convolution integrals. These models were proposed in [19] where it was shown that the exponential decay of the memory kernel is able to produce a uniform rate decay of the energy in rigid conductors with electric memory.

The exact boundary controllability and stabilization of Maxwell's equations have been studied by many authors (see [17] and references therein). In [17] the internal stabilization of Maxwell's equations with the Ohm's law for space variable coefficients is studied. The authors give sufficient conditions on parameters of the medium which guarantee the exponential decay of the energy of the system. The result is based on observability estimate, obtained in some particular cases by the multiplier method, a duality argument and a weakening of norm argument, and argument used in internal stabilization of scalar wave equations.

The energy decay of solutions of the scalar wave equation with nonlinear damping in bounded domains has been shown in [3,11,16,23–26]. In the case when there is no damping term in the equation for the dielectric polarization, the long-time asymptotic behavior of the solution of Maxwell's equations involving generally nonlinear polarization and conductivity is studied in [8].

The propagation of electromagnetic waves in gas of quantum mechanical system with two energy levels is considered in [10]. The decay of the polarization field in a Maxwell–Bloch system for $t \rightarrow \infty$ was shown.

The transient Landau–Lifschitz equations describing ferromagnetic media without exchange interaction coupled with Maxwell's equations is considered in [9]. The asymptotic behavior of the solution of this mathematical model for micromagnetism is studied. It is shown the strong convergence of the electromagnetic field with respect to the energy norm for $t \rightarrow \infty$ on bounded sets of nonvanishing electrical conductivity.

Following the dominant trend in the literature, we can conclude that study of the system (M) is not only of theoretical interest but is useful for applied researches. Since these authors are not specialists in electromagnetism, we apologize in advance for the omissions and inaccuracies. We hope that there is an interdisciplinary audience which may find this useful, whether we do not know any concrete media with the proposed properties.

The present paper is organized as follows. In Section 2 we formulate our main result. In Sections 3 we prove the finite speed propagations property to some time which depends on the parameters of the problem and the initial electromagnetic field. The method of proof is connected with nonhomogeneous variants of Stampacchia lemma, in fact, it is an adaptation of local energy or Saint–Venant principle like estimates method. Appendix A contains necessary interpolation inequalities and important properties of nonhomogeneous functional inequalities.

2. Main results

We introduce the following concept of generalized solution of the system (M):

Definition 2.1. Let $n > 1$, $p > 1$, $-p < m < p(n-1)$ and $w = E^2 + H^2$. A pair $(\mathbf{E}(x, t), \mathbf{H}(x, t))$ such that

$$w \in C(0, T; L^1(R^N)), w^{\frac{m+p}{p}} \in L^p(0, T; W^{1,p}(R^N)), w_t \in L^1(Q_T)$$

is called a solution of problem (M) if for a.e. $t > 0$ the integral identities

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_{R^N} E^2(t, x) \eta(t, x) dx - \frac{1}{2} \iint_{Q_T} E^2(t, x) \eta_t(t, x) dx dt + \iint_{Q_T} a_1 E^2(t, x) \eta(t, x) dx dt - \\ - \iint_{Q_T} b_1 \mathbf{E} \operatorname{curl} \mathbf{H} dx dt = \frac{1}{2} \int_{R^N} E^2(0, x) \eta(0, x) dx, \end{aligned} \quad (2.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_{R^N} H^2(t, x) \eta(t, x) dx - \frac{1}{2} \iint_{Q_T} H^2(t, x) \eta_t(t, x) dx dt + \iint_{Q_T} a_2 H^2(t, x) \eta(t, x) dx dt + \\ + \iint_{Q_T} b_2 \mathbf{H} \operatorname{curl} \mathbf{E} dx dt = \frac{1}{2} \int_{R^N} H^2(0, x) \eta(0, x) dx \end{aligned} \quad (2.2)$$

are satisfied for every $\eta \in C^1(Q_T)$.

The main result is the following.

Theorem 1. Let the pair $(\mathbf{E}(x, t), \mathbf{H}(x, t))$ be a solution of the problem (M), in the sense of Definition 2.1. Let $p > 1$, $n > 1$ (and $n < 1 + \frac{(p-1)(p+N)}{pN(2-p)}$ if $p < 2$), and

$$\max \left\{ -p, -p \left(1 + \frac{1}{N} - \frac{n}{p} \right), -p \left(1 + \frac{1}{N} - \frac{n-1}{p-1} \right) \right\} < m < p(n-2) + 1.$$

Then there exists a time $T^* > 0$, depending on the known parameters only (in particular, $\|w(x, 0)\|_{L^1(R^N)}$), and a function $\Gamma(t) \in C[0, T]$, $\Gamma(0) = 0$ such that

$$\Gamma(t) = K \max \left\{ t^{\frac{p+N(m+p-n)}{p+N(m+p-1)}}, t^\kappa \right\} = K \begin{cases} t^\kappa & \text{for } t \leq 1, \\ t^{\frac{p+N(m+p-n)}{p+N(m+p-1)}} & \text{for } t > 1, \end{cases} \quad (2.3)$$

where

$$\kappa = \frac{p(p-1+N(m+p-n))[np+N(m+p-1)]}{(p+N(m+p-1))[p(p(n-1)-m)+N(p-1)(m+p-1)]},$$

and

$$\operatorname{supp} w(t, \cdot) \subset \{x = (x', x_N) \in R^N : x_N < \Gamma(t)\} \quad \forall 0 < t < T^*, \quad (2.4)$$

i.e. $\mathbf{E}(x, t) = \mathbf{H}(x, t) = 0$ for all $x \in \{x = (x', x_N) \in R^N : x_N < \Gamma(t)\}$. Here $K = K(n, m, p, N, \|w(0, x)\|_{L_1(R^N)})$ is a positive constant.

Remark 2.1. The statement of Theorem 1 stays true if we consider the problem for system (M) in some bounded domain. Then, instead of (1.25), we suppose that a support of initial energy of electromagnetic field is contained in some ball into the domain.

3. Proof of finite speed of propagations

Summing (2.1) and (2.2), in view of conditions (1.17) and (1.18), we find that

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_{R^N} w(t, x) \eta(t, x) dx - \frac{1}{2} \iint_{Q_T} w(t, x) \eta_t(t, x) dx dt + d_1 \iint_{Q_T} w^m |\nabla w|^p \eta(t, x) dx dt + \\ + \iint_{Q_T} b_1 \operatorname{div}(\mathbf{E} \times \mathbf{H}) \eta(x, t) dx dt \leq \frac{1}{2} \int_{R^N} w(0, x) \eta(0, x) dx. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Above we used the following relation:

$$\operatorname{div}(\mathbf{E} \times \mathbf{H}) = \mathbf{H} \operatorname{curl} \mathbf{E} - \mathbf{E} \operatorname{curl} \mathbf{H}. \quad (3.2)$$

From (3.1), (1.19) and (1.20) we get

$$\begin{aligned} \int_{R^N} w(x, T) \eta(x, T) dx - \iint_{Q_T} w(x, t) \eta_t(x, t) dx dt + c \iint_{Q_T} |\nabla w|^{\frac{m+p}{p}} |\eta(x, t)|^p dx dt \leq \\ \leq \int_{R^N} w(x, 0) \eta(x, 0) dx + 2d_2 \iint_{Q_T} w^{n-1} |\mathbf{E} \times \mathbf{H}| |\nabla \eta(x, t)| dx dt + \\ + 2d_3 \iint_{Q_T} w^{n-2} |\nabla w| |\mathbf{E} \times \mathbf{H}| \eta(x, t) dx dt \leq \int_{R^N} w(x, 0) \eta(x, 0) dx + \\ + \varepsilon \iint_{Q_T} |\nabla w|^{\frac{m+p}{p}} |\eta(x, t)|^p dx dt + c(\varepsilon) \iint_{Q_T} w^{\frac{p(n-1)-m}{p-1}} \eta(x, t) dx dt + \\ + c \iint_{Q_T} w^n |\nabla \eta(x, t)| dx dt \end{aligned} \quad (3.3)$$

for every nonnegative function $\eta(x, t) \in C^1(Q_T)$, where $\varepsilon > 0$, $p > 1$, $n > 1$, $-p < m < p(n-2)+1$ (i.e. $\frac{p(n-1)-m}{p-1} > 1$).

For an arbitrary $s \in R^1$ and $\delta > 0$ we consider the families of sets

$$\begin{aligned} \Omega(s) = \{x = (x', x_N) \in R^N : x_N \geq s\}, \quad Q_T(s) = (0, T) \times \Omega(s), \\ K(s, \delta) = \Omega(s) \setminus \Omega(s + \delta), \quad K_T(s, \delta) = (0, T) \times K(s, \delta). \end{aligned}$$

Next we introduce our main cut-off functions $\eta_{s,\delta}(x) \in C^1(R^N)$ such that $0 \leq \eta_{s,\delta}(x) \leq 1 \forall x \in R^N$ and possess the following properties:

$$\eta_{s,\delta}(x) = \begin{cases} 0, & x \in R^N \setminus \Omega(s), \\ 1, & x \in \Omega(s+\delta), \end{cases} \quad |\nabla \eta_{s,\delta}| \leq \frac{c}{\delta} \quad \forall x \in K(s, \delta).$$

Choosing $\varepsilon > 0$ sufficiently small and

$$\eta(x, t) = \eta_{s,\delta}(x) \exp(-tT^{-1}) \quad \forall T > 0 \quad (3.4)$$

in integral inequality (3.3), we find

$$\begin{aligned} & \sup_{t \in (0, T)} \int_{\Omega(s+\delta)} w(x, t) dx + \frac{1}{T} \iint_{Q_T(s+\delta)} w(x, t) dx dt + c \iint_{Q_T(s+\delta)} |\nabla w|^{\frac{m+p}{p}} dx dt \leq \\ & \leq \int_{\Omega(s)} w(x, 0) dx + \frac{c}{\delta} \iint_{K_T(s, \delta)} w^n dx dt + c \iint_{Q_T(s)} w^{\frac{p(n-1)-m}{p-1}} dx dt =: R_T(s, \delta), \end{aligned} \quad (3.5)$$

where $s \in R^1, \delta > 0, T > 0$. Owing to (1.25), we have

$$\int_{\Omega(s)} w(x, 0) dx \equiv 0 \quad \forall s \geq 0. \quad (3.6)$$

We introduce the functions related to $w(x, t)$:

$$A_T(s) := \iint_{Q_T(s)} w^n dx dt, \quad B_T(s) := \iint_{Q_T(s)} w^{\frac{p(n-1)-m}{p-1}} dx dt.$$

Applying the interpolation inequality of Lemma A.2 in the domain $\Omega(s+\delta)$ to the function $v = w^{\frac{m+p}{p}}$ for $a = \frac{np}{m+p}, d = p, b = \frac{p}{m+p}, i = 0, j = 1$, and integrating the result with respect to time from 0 to T , we obtain

$$A_T(s+\delta) \leq c T^{1-k_1} R_T^{1+\beta_1}(s, \delta), \quad (3.7)$$

where $k_1 = \frac{N(n-1)}{p+N(m+p-1)} < 1, \beta_1 = \frac{p(n-1)}{p+N(m+p-1)}, m > n - p\left(1 + \frac{1}{N}\right)$. Similarly, applying the interpolation inequality of Lemma A.2 in the domain $\Omega(s+\delta)$ to the function $v = w^{\frac{m+p}{p}}$ for $a = \frac{p(p(n-1)-m)}{(p-1)(m+p)}, d = p, b = \frac{p}{m+p}, i = 0, j = 1$, and integrating the result with respect to time, we find that

$$B_T(s+\delta) \leq c T^{1-k_2} R_T^{1+\beta_2}(s, \delta), \quad (3.8)$$

where $k_2 = \frac{N(p(n-2)-m+1)}{(p-1)(p+N(m+p-1))} < 1$, $\beta_2 = \frac{p(p(n-2)-m+1)}{(p-1)(p+N(m+p-1))}$, $m > \frac{p(n-1)}{p-1} - p\left(1 + \frac{1}{N}\right)$. Next we define the function

$$C_T(s) := (A_T(s))^{1+\beta_2} + (B_T(s))^{1+\beta_1}.$$

Then

$$C_T(s+\delta) \leq c F(T) [\delta^{-\beta} C_T^{1+\beta_1}(s) + C_T^{1+\beta_2}(s)], \quad (3.9)$$

where

$$\beta = (1+\beta_1)(1+\beta_2), \quad F(T) = \max \left\{ T^{(1-k_1)(1+\beta_2)}, T^{(1-k_2)(1+\beta_1)} \right\}.$$

Below, we find some estimate L^1 -norm of $w(x, t)$ by L^1 -norm of $w(x, 0)$, which will be used in the next consideration.

Lemma 3.1. There exists some constant $c > 0$, depending on known parameters of the problem, such that the following estimate

$$\int_{R^N} w(x, t) dx \leq c \int_{R^N} w(x, 0) dx \quad \forall t \leq T_1, \quad (3.10)$$

is valid. Here T_1 depends on m, p, n, N and $\square w(x, 0) \square_{L^1(R^N)}$.

Proof. We set $s = -2\delta$, $\delta = s' > 0$ in (3.5) and pass to the limit as $s' \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} \sup_{t \in (0, T)} \int_{R^N} w(x, t) dx + \frac{1}{T} \iint_{Q_T} w(x, t) dx dt + c \iint_{Q_T} |\nabla w^{\frac{m+p}{p}}|^p dx dt &\leq \\ &\leq \int_{R^N} w(x, 0) dx + \iint_{Q_T} w^{\frac{p(n-1)-m}{p-1}} dx dt. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Applying the interpolation inequality of Lemma A.2 in R^N to the function $v = w^{\frac{m+p}{p}}$ for $a = \frac{p(p(n-1)-m)}{(m+p)(p-1)}$, $d = p$, $b = \frac{p}{m+p}$, $i = 0, j = 1$, and Young's inequality, we find that

$$\begin{aligned} \int_{R^N} w^{\frac{p(n-1)-m}{p-1}} dx &\leq c \left(\int_{R^N} |\nabla w^{\frac{m+p}{p}}|^p dx \right)^{\frac{a\theta}{p}} \left(\int_{R^N} w dx \right)^{\frac{a(1-\theta)}{b}} \leq \\ &\leq \varepsilon \int_{R^N} |\nabla w^{\frac{m+p}{p}}|^p dx + c(\varepsilon) \left(\int_{R^N} w dx \right)^{\frac{ap(1-\theta)}{b(p-a\theta)}} \quad \forall \varepsilon > 0, \end{aligned}$$

where $\theta = \frac{N(m+n)(p(n-2)-m+1)}{(N(m+p-1)+p)(p(n-1)-m)}$. Integrating this inequality with respect to time from 0 to T , we obtain

$$\iint_{Q_T} w^{\frac{p(n-1)-m}{p-1}} dx dt \leq \varepsilon \iint_{Q_T} |\nabla w^{\frac{m+p}{p}}|^p dx + c(\varepsilon) \int_0^T \left(\int_{R^N} w dx \right)^{\frac{ap(1-\theta)}{b(p-a\theta)}} dt. \quad (3.12)$$

Choosing $\varepsilon > 0$ sufficiently small, from (3.11), (3.12) we have

$$\begin{aligned} \sup_{t \in (0, T)} \int_{R^N} w(x, t) dx + \frac{1}{T} \iint_{Q_T} w(x, t) dx dt + c \iint_{Q_T} |\nabla w^{\frac{m+p}{p}}|^p dx dt \leq \\ \leq \int_{R^N} w(x, 0) dx + c \int_0^T \left(\int_{R^N} w dx \right)^{\frac{ap(1-\theta)}{b(p-a\theta)}} dt. \end{aligned} \quad (3.13)$$

From the last inequality we deduce that for every $t: 0 < t < T$ the following inequality is valid

$$\int_{R^N} w(x, t) dx \leq \int_{R^N} w(x, 0) dx + c \int_0^t \left(\int_{R^N} w(x, \tau) dx \right)^\gamma d\tau,$$

where $\gamma = \frac{(N-1)(p(n-1)-m) + N(p-1)(m+p)}{p(p-1+N(m+p-n))}$. Applying Lemma A.3 from

Appendix A we obtain (3.10) with

$$T_1 := \begin{cases} \left(\frac{2}{1-\gamma} \int_{R^N} w(x, 0) dx \right)^{1-\gamma} & \text{if } \gamma < 1, \\ \frac{1}{2(\gamma-1)} \left(\int_{R^N} w(x, 0) dx \right)^{\gamma-1} & \text{if } \gamma > 1, \end{cases} \quad (3.14)$$

and $T_1 \rightarrow 0$ as $\square w(x, 0) \square_{L^1(R^N)} \rightarrow 0$.

Further, using the definition of the functions $C_T(s)$ and (3.10), we get

$$C_T(s_0) \leq K_0 F(T) \quad \forall T \leq T_1, \quad (3.15)$$

where the positive constant K_0 depends on n, m, p, N and $\square w(x, 0) \square_{L^1(R^N)}$.

Now we choose the parameter $\delta > 0$ which was arbitrary up to now:

$$\delta_T(s) := \left[\frac{2c}{1-H_T(s_0)} F(T) C_T^{\beta_1}(s) \right]^{\frac{1}{\beta}},$$

where the function $H_T(s) = cF(T)C_T^{\beta_2}(s)$ is such that $H_T(s_0) < 1$ at some point $s_0 \geq 0$, whence we obtain

$$T \leq T_2 = c \min \left\{ K_0^{-\frac{\beta_2}{(1-k_1)(1+\beta_2)^2}}, K_0^{-\frac{\beta_2}{(1-k_2)(1+\beta_1)(1+\beta_2)}} \right\}, \quad (3.16)$$

and $T_2 \rightarrow \infty$ as $\|w(x, 0)\|_{L_1(R^N)} \rightarrow 0$.

We obtain the following main functional relation for the function $\delta_T(s)$:

$$\delta_T(s + \delta_T(s)) \leq \varepsilon \delta_T(s) \quad \forall s \geq s_0 \geq 0, \quad 0 < \varepsilon = \left(\frac{1 + H_T(s_0)}{2} \right)^{\frac{\beta_1}{\beta}} < 1 \quad (3.17)$$

$\forall 0 < T < T^* := \min\{T_1, T_2\}$, with T_1 of (3.14) and T_2 of (3.16). Now we apply Lemma A.1 to the function $\delta_T(s)$ of (3.17). As a result, we obtain

$$\delta_T(s) \equiv 0 \quad \forall s \geq s_0 + \frac{1}{1-\varepsilon} \delta_T(s_0). \quad (3.18)$$

Then, in view of (3.15), we find

$$\delta_T(s_0) \leq c \left[C_T^{\beta_1}(s_0) F(T) \right]^{\frac{1}{\beta}} \leq c [F^{1+\beta_1}(T)]^{\frac{1}{\beta}} \leq c (F(T))^{\frac{1}{1+\beta_2}} = c \max \left\{ T^{1-k_1}, T^{\frac{(1-k_2)(1+\beta_1)}{1+\beta_2}} \right\}$$

$\forall 0 < T < T^*$. Choosing in (3.18) $s_0 = 0$ and

$$s = \Gamma(T) = c \max \left\{ T^{\frac{p+N(m+p-n)}{p+N(m+p-1)}}, T^\kappa \right\} = c \begin{cases} T^\kappa & \text{for } T < 1, \\ T^{\frac{p+N(m+p-n)}{p+N(m+p-1)}} & \text{for } T > 1 \end{cases}$$

$$\forall 0 < T < T^*, \quad \kappa = \frac{p(p-1+N(m+p-n))[np+N(m+p-1)]}{(p+N(m+p-1))[p(p(n-1)-m)+N(p-1)(m+p-1)]}. \quad \text{Thus}$$

$w(T, x) \equiv 0$ for all $x \in \{x = (x', x_N) \in R^N : x_N \geq \Gamma(t)\}$. And Theorem 1 is proved completely.

Roman Taranets acknowledges financial support from the INTAS under the project Ref. No: 05-1000008-7921.

Appendix A

Lemma A.1. [22] Let the nonnegative continuous nonincreasing function $f(s): [s_0, \infty) \rightarrow R^1$ satisfy the following functional relation:

$$f(s + f(s)) \leq \varepsilon f(s) \quad \forall s \geq s_0, \quad 0 < \varepsilon < 1.$$

Then $f(s) \equiv 0 \forall s \geq s_0 + (1-\varepsilon)^{-1} f(s_0)$.

Lemma A.2. [18] If $\Omega \subset R^N$ is a bounded domain with piecewise-smooth boundary, $a > 1$, $b \in (0, a)$, $d > 1$, and $0 \leq i < j$, $i, j \in N$, then there exist positive constants d_1 and d_2 ($d_2 = 0$ if the domain Ω is unbounded) that depend only on Ω , d , j , b , and N and are such that, for any function $v(x) \in W_d^j(\Omega) \cap L^b(\Omega)$, the following inequality is true:

$$\|D^i v\|_{L^a(\Omega)} \leq d_1 \|D^j v\|_{L^d(\Omega)}^\theta \|v\|_{L^b(\Omega)}^{1-\theta} + d_2 \|v\|_{L^b(\Omega)}$$

where $\theta = \frac{\frac{1}{b} + \frac{i}{N} - \frac{1}{a}}{\frac{1}{b} + \frac{j}{N} - \frac{1}{d}} \in \left[\frac{i}{j}, 1\right)$.

Lemma A.3. [1] Suppose that $v(t)$ is a nonnegative summable function on $[0, T]$ that, for almost all $t \in [0, T]$, satisfies the integral inequality

$$v(t) \leq k + m \int_0^t h(\tau) g(v(\tau)) d\tau,$$

where $k \geq 0$, $m \geq 0$, $h(\tau)$ is summable on $[0, T]$, and $g(\tau)$ is a positive function for $\tau > 0$. Then

$$v(t) \leq G^{-1} \left(G(k) + m \int_0^t h(\tau) d\tau \right)$$

for almost all $t \in [0, T]$. Here $G(v) = \int_{v_0}^v \frac{d\tau}{g(\tau)}$, $v > v_0 > 0$.

1. I. Bihari, Acta Math. Hung. **7**, 81 (1956).
2. F. Bloom, Ill-posed Problems for Integro-differential Equations in Mechanics and Electromagnetic Theory, Society for Industrial and Applied Mathematics (SIAM), Philadelphia, PA (1981).
3. C.M. Dafermos, in: Nonlinear Evolution Equations, Academic Press, New York (1978), P. 103–123.
4. M. Fabrizio, A. Morro, Archive for Rational Mechanics and Analysis **136**, 359 (1996).
5. M. Fabrizio, A. Morro, Math. Models Methods Appl. Sci. **10**, 217 (2000).
6. V.I. Fushchich, I.M. Tsifra, Theor. Mat. Fiz. **64**, 41 (1985).
7. G. Gentili, Int. J. Eng. Sci. **33**, 1561 (1995).
8. F. Jochmann, J. Differential Equations **203**, 232 (2004).
9. F. Jochmann, SIAM J. Math. Anal. **37**, 276 (2005).
10. F. Jochmann, Discrete and Continuous Dynam. Syst. **9**, 663 (2003).
11. A. Haraux, J. Differential Equations **59**, 145 (1985).
12. L. Landau, E. Lifshitz, Electrodynamics of Continuous Media, Pergamon Press, Oxford (1960).

13. *B. Lazzari, R. Nibbi*, Math. Methods Appl. Sci. **22**, 1375 (1999).
14. *B. Lazzari, E. Vuk*, Unione Matematica Italiana Bolletino. B. Serie VII **4**, 155 (1990).
15. *J.E. Minoz Rivera, M.G. Naso, E. Vuk*, Math. Methods Appl. Sci. **27**, 819 (2004).
16. *N. Nakao*, Math. Ann. **305**, 403 (1996).
17. *S. Nicaise, C. Pignotti*, Abstr. Appl. Anal. **7**, 791 (2005).
18. *L. Nirenberg*, Ann. Scuola Norm. Sup. Pisa **20**, 733 (1966).
19. *M.G. Naso, E. Vuk*, Int. Math. J. **1**, 575 (2002).
20. *R. Picard*, J. Math. Anal. Appl. **328**, 655 (2007).
21. *S. Mizohata*, The theory of partial differential equations. Translated from the Japanese by Katsumi Miyahara, Cambridge University Press, New York (1973).
22. *A. Shishkov, A. Shchelkov*, Izvestiya RAN. Ser. Math. **62**, 601 (1998).
23. *M. Slemrod*, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **A113**, 87 (1989).
24. *L.R. Tcheugoue Tebou*, J. Differential Equations **145**, 502 (1998).
25. *E. Zuazua*, Asymptotic Anal. **1**, 161 (1988).
26. *E. Zuazua*, Comm. Partial Differential Equations **15**, 205 (1990).

Ю.В. Намлєєва, Р.М. Таранець, В.М. Юрченко

СКІНЧЕНА ШВИДКІСТЬ ПОШИРЕННЯ ЗБУРЕНЬ ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ПОЛЯ У НЕЛІНІЙНИХ ІЗОТРОПНИХ ДИСПЕРСНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Запропоновано модифікацію рівнянь Максвелла, що описує середовища, в яких електричні та магнітні властивості суттєво змінюються під впливом зовнішнього електромагнітного поля. Для таких середовищ встановлено, що електромагнітні хвилі розповсюджуються зі скінченною швидкістю на протязі часу, який, в свою чергу, залежить від початкової енергії електромагнітного поля та нелінійних параметрів середовища.

Ключові слова: рівняння Максвелла, нелінійне дисперсне середовище, скінченна швидкість поширення збурень, асимптотична поведінка

Ю.В. Намлєєва, Р.М. Таранец, В.М. Юрченко

КОНЕЧНАЯ СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ В НЕЛИНЕЙНЫХ ИЗОТРОПНЫХ ДИСПЕРСИОННЫХ СРЕДАХ

Предложена модификация уравнений Максвелла, описывающая среды, в которых электрические и магнитные свойства существенно изменяются под воздействием внешнего электромагнитного поля. Для таких сред установлено, что электромагнитные волны распространяются с конечной скоростью в течение времени, зависящего от начальной энергии электромагнитного поля и нелинейных параметров среды.

Ключевые слова: уравнения Максвелла, нелинейная дисперсная среда, конечная скорость распространения возмущений, асимптотическое поведение

PACS: 05.70.Ce, 05.70.Ln, 62.20.Mk

Л.С. Метлов¹, М.М. Мышляев²

ОБЩИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ИПД И СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: metlov@mail.donbass.com

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
Ленинский проспект, 49, г. Москва, 119911, Россия

Статья поступила в редакцию 28 августа 2009 года

В рамках теории фазовых переходов Ландау предложена двухуровневая термодинамическая модель формирования структуры и субструктуры металлов в процессе обработки их методами интенсивной пластической деформации (ИПД). Показано, что в зависимости от соотношения между параметрами модели она может описывать процессы преимущественного формирования структуры зерен или субзерен. Указаны особенности, связанные с взаимодействием элементов структуры и субструктуры в процессе их формирования.

Ключевые слова: сверхпластичность, интенсивная пластическая деформация, структура, субструктура, динамическая рекристаллизация, структурная перестройка

Введение

Существует два типа релаксационных механизмов. Для первого ведущую роль играют флуктуационные явления, связанные с потерей симметрии относительно направления воздействия при вычислении средних термодинамических величин. Это так называемые вязкие механизмы [1–3]. Второй тип механизмов связан с динамическими процессами, протекающими при генерации, аннигиляции и движении дефектов. Например, при рождении дислокации происходит перескок системы из одного устойчивого состояния в другое, который сопровождается динамическими переходными процессами в виде акустической эмиссии.

Термодинамика внутренних переменных состояния имеет длительную историю. В 1928 г. Гэрзфельд и Райс при определении дисперсии и затухания звука предложили важную идею учета изменения внутренней структуры многоатомного газа путем введения дополнительной переменной [4]. За время изучения проблемы было рассмотрено большое количество видов кинетических уравне-

ний, описывающих изменение внутренней структуры в неравновесных процессах. Особо следует выделить работы школы Ландау [5–7], которая развивала одно из наиболее физических направлений теории неравновесных процессов, представленное в современной науке теорией фазовых полей [8–11].

Теория сверхпластичности развивалась многими школами России, Украины и за рубежом. В одном из подходов рассматривается роликовый механизм сверхпластичности, когда зерна в процессе деформирования вращаются, подобно роликам, все в одном и том же направлении [12,13]. Такая модель имеет ряд противоречий, связанных с тем, что направление вращения не определено симметрией задачи. Кроме того, движение материала в соседних зернах на границе контакта осуществляется в противоположных направлениях, в связи с чем относительная взаимная скорость движения на границе зерна оказывается равной удвоенной линейной скорости вращений в каждом отдельном зерне.

В работах О.А. Кайбышева с соавторами изложена концептуальная основа модели сверхпластической деформации (СПД), базирующейся на представлениях о полосах кооперированного зернограницного проскальзывания (КЗГП) [14,15]. Модель удовлетворяет стандартному набору требований, предъявляемых к физическим моделям сверхпластичности, и позволяет осуществлять анализ проблемы на макроуровне. Однако в ней не выписываются кинетические уравнения, связывающие все макропараметры теории, кроме кинетического соотношения между скоростью деформирования и средним числом полос КЗГП, зависящих от действующих напряжений (см. формулу (1) в [14]).

В.Н. Перевезенцев с соавторами то же самое соотношение трактуют, исходя из механизма зернограницного проскальзывания, основанного на представлениях о локальном плавлении границ зерен (см. соотношение (22) в [16]). Для алюминиевых сплавов, обладающих высокоскоростной сверхпластичностью, эффект локального плавления связывается с сегрегацией на межкристаллитных и межфазных границах магния, кремния и некоторых других элементов, что приводит к смещению точки солидуса. Сдвиговое плавление развивается при высоких скоростях проскальзывания, т.е. при высоких скоростях деформирования, что и отмечается в [16,17]. Эта концепция может быть естественным образом дополнена концепцией сдвигового плавления, развиваемой авторами [18–20].

Наиболее продвинутой термодинамической теорией, предложенная Я.И. Рудаевым с соавторами, базируется на кинетическом уравнении [21–23]. В основу подхода положена «потенциальная» функция, по виду совпадающая с функционалом свободной энергии в теории фазовых переходов 2-го рода. При этом уравнение состояния записано в конечной форме и дополнено кинетическими уравнениями для управляющего параметра и внутренних параметров состояния. Природа внутренних процессов, связанная с модификацией дефектных подсистем, не конкретизируется.

Теория сверхпластичности, основанная на концепции кооперативного движения дефектов и перестраиваемого потенциального рельефа, предложена

на А.И. Олемским с соавторами [24]. Теория базируется на синергетических представлениях. Главное внимание в ней уделяется структурному аспекту, однако вопрос о производстве теплоты и энтропии внутренними источниками не рассматривается.

На примере деформирования прутков алюминий-литиевых сплавов методами равноканального углового (РКУ) прессования [25] установлено, что в процессе ИПД могут формироваться развитая субструктура и мелкая структура зерен. При низких температурах формируются более мелкое зерно, но менее развитая субструктура; при высоких температурах, наоборот, – крупные зерна, но развитая субструктура. Причем большую способность к СПД демонстрируют как раз образцы с более развитой субструктурой. Образцы с мелким зерном, в отличие от общепринятого мнения, демонстрируют меньшую способность к СПД – для них деформация до разрушения оказалась незначительной. В других экспериментах методами полевой ионной микроскопии установлено, что нанозерна не являются идеальными бездефектными объектами, как это полагалось раньше, но также обладают развитой субструктурой [26].

К числу основных проблем сверхпластичности относится определение ее механизмов. Одним из таких механизмов может служить явление «ударной» динамической рекристаллизации, когда субграница может быстро, фактически по сценарию ударной волны перемещаться в объеме зерна. В пользу такого механизма релаксации упругой энергии в условиях ИПД и СПД могут быть приведены экспериментальные и теоретические результаты, полученные моделированием методами молекулярной динамики.

Анализ экспериментальных результатов

В статье [27] представлено исследование реорганизации в процессе сверхпластического течения структуры Al–Li-сплава, обладающего сочетанием уникальных свойств – высокими значениями упругих модулей и прочности, а также малой плотностью материалов. На первой стадии диаграммы растяжения в терминах истинных напряжений и деформаций σ – ϵ происходит повсеместная непрерывная реорганизация структуры в условиях преобладания процессов деформационного упрочнения над процессами динамического возврата и активного внутризеренного скольжения. В результате зерна становятся вытянутыми в направлении деформации. Сформированные таким образом зерна характерны для конца первой стадии (упрочнения) и начального участка второй стадии (разупрочнения) этой диаграммы. В процессе деформации в начале стадии разупрочнения вытянутость зерен уменьшается, они становятся практически равноосными.

Авторы обращают внимание на характерное для обеих стадий наличие в зернах многочисленных мелких частиц Al_2LiMg наряду с их присутствием на границах зерен. Подобное распределение частиц отличается от характерного для исходных образцов. Важен также факт, что частицы Al_2LiMg в зернах не-

редко образуют цепочки, расположенные приблизительно параллельно профилям границ зерен (рис. 1). Такое расположение не может быть абсолютно случайным и связано со скачкообразным движением границ зерен в процессе «ударной» динамической рекристаллизации. Можно предположить, что на участках, свободных от включений частиц Al_2LiMg , граница зерна перемещалась очень быстро, фактически скачком или по сценарию ударных волн и поэтому не успела оставить своих следов в форме указанных включений. В местах, где такие включения образовались, граница зерна имела длительную остановку. В дальнейшем она была сорвана локальными напряжениями и передвинулась.

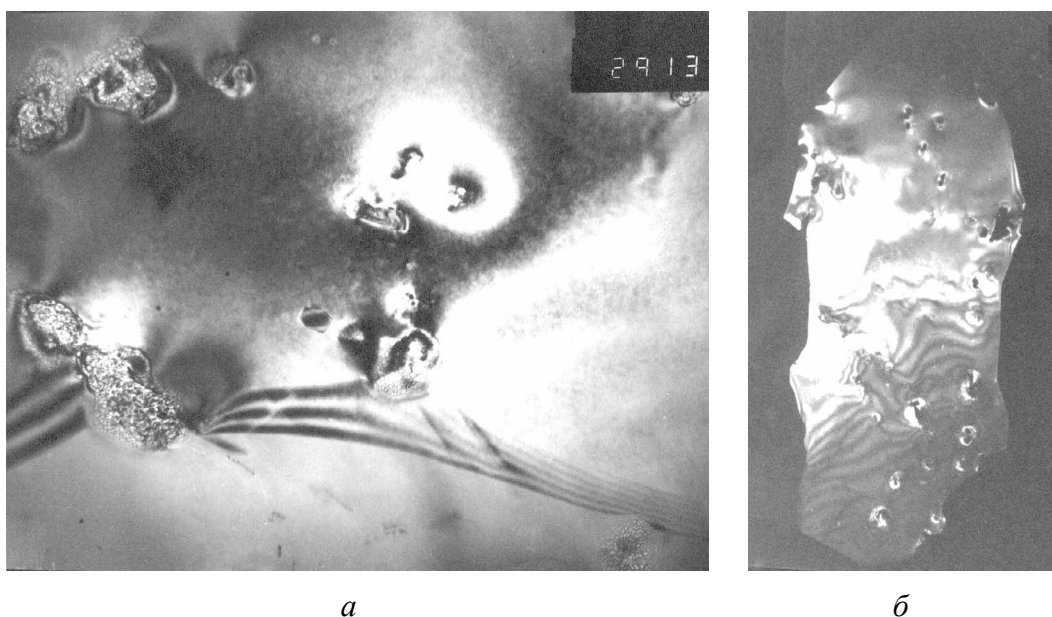


Рис. 1. Характерное расположение частиц Al_2LiMg : *а* – светлпольное, *б* – темнопольное изображения зерен. Видны частицы на границах и внутри зерен

Эти результаты еще не позволяют абсолютно точно утверждать, что существует еще один механизм быстрой перестройки зеренной структуры металлов и сплавов, протекающий по сценарию ударных волн, но их вполне достаточно, чтобы планировать новые целенаправленные эксперименты по выявлению и систематическому исследованию таких механизмов. По крайней мере, наличие подобного механизма во многом могло бы объяснить процессы быстрой перестройки структуры материала на более глубоком структурном уровне, которые важны на поздних стадиях протекания СПД, когда достигается мелкая зеренная структура. Этот же механизм смог бы многое объяснить в плане быстрой адаптации формы зерен в процессе СПД.

Компьютерное моделирование «ударной» рекристаллизации

Для подтверждения принципиальной возможности скачкообразного движения границ зерен по описанному выше сценарию был проведен компьютерный эксперимент с привлечением методов молекулярной динамики. В

силу ограниченности вычислительных ресурсов рассматривали 3D-модель кристалла меди, состоящую из 600 атомов. Положение атомов элементарной ячейки соответствует ГЦК-структуре (рис. 2). Для создания эффекта бесконечного кристалла задавали периодические граничные условия с периодом двух постоянных решетки в направлении оси Z и периодом 10 постоянных решетки в направлении оси Y . В направлении оси X периодические граничные условия не накладывались, так что кристалл имел в этом направлении конечную толщину со свободными границами (пленка). По толщине пленки содержалось 30 атомов, расстояние между которыми равно $\sqrt{2}$ от постоянной решетки (отрезок OQ).

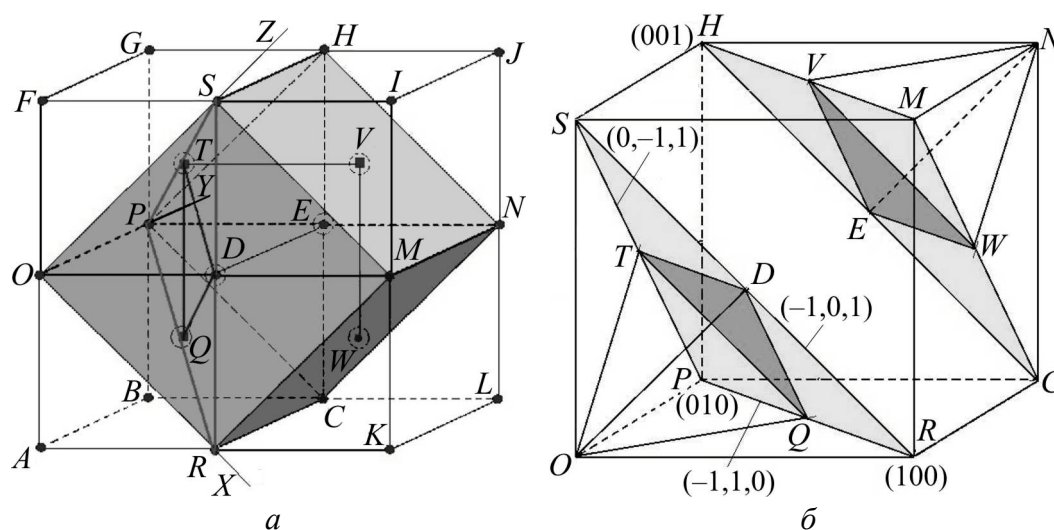


Рис. 2. Элементарная ячейка ГЦК-структуры: *а* – в системе координат, принятой в статье; *б* – в собственной системе координат кубической ячейки

В начальном состоянии путем сдвига межатомарных плоскостей в пленку вводили дислокационную стенку, состоящую из двух дислокаций в пределах одного периода в граничных условиях (рис. 3). Вектор Бюргерса дислокаций направлен параллельно оси X , дислокационная линия – вдоль оси Z . Дислокационная стенка представляет собой малоугловую границу, параллельную свободным границам системы и разделяющую пленку на два бесконечных субзерна. За счет увеличения периода граничных условий в направлении оси Y пленку растягивали с постоянной скоростью (см. рис. 1).

Следует отметить, что введенные в силу ограниченности вычислительных ресурсов периодические граничные условия с периодом двух постоянных решетки, конечно, существенно понижают ценность проведенного эксперимента, так как фактически вводят запрет на движение дислокаций в некоторых плоскостях максимальной упаковки. В силу этого в некоторых ситуациях искусственно активизируются другие плоскости скольжения. Можно надеяться, что качественное согласие с поведением реальных ГЦК-кристаллов сохранится.

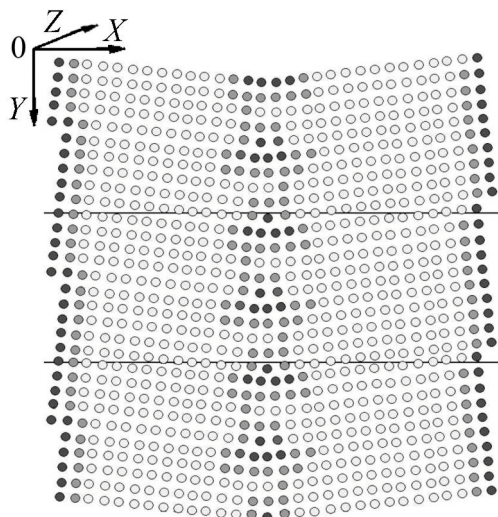


Рис. 3. Начальное положение дислокационной стенки по толщине пленки. Более темные градации серого цвета соответствуют более высоким значениям потенциальной энергии частиц

В процессе растяжения дислокационная стенка разрушается, порождая новые дислокации и неоднородности. В большинстве проведенных авторами компьютерных экспериментов образование и перемещение дефектов осуществлялось индивидуально в результате дислокационных реакций и не носило коллективного характера. Только в одном из экспериментов удалось наблюдать коллективное согласованное движение дефектов. На определенной стадии растяжения пленки в правой части ее сечения была сформирована цепочка разуплотнений (светлая вертикальная полоска на рис. 4,а), которая разделяла две сильно разориентированные области в сечении пленки (угол разориентации

порядка 16°). Фактически она является высокоугловой границей между двумя бесконечными в плоскости пленки зернами, которые в направлении X имеют наноразмер. Граница перемещалась как целое в поперечном сечении слева направо со скоростью порядка 0.45 скорости звука (рис. 4). В результате ее перемещения весь кристалл оказывался развернутым на некоторый угол относительно начального направления его осей симметрии (сравни рис. 3 и рис. 4,в). Такое перемещение границы можно рассматривать как движение фронта ударной волны. Слева и справа от него материал находится в

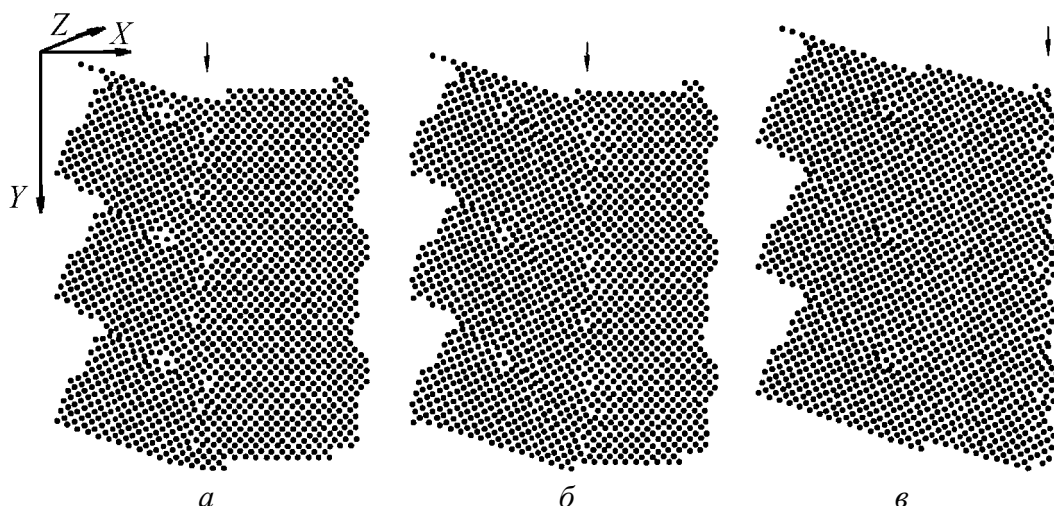


Рис. 4. Перемещение границы зерна по сечению слева направо: а – начальная стадия движения, б – промежуточная, в – завершающая. Стрелка указывает положение границы в сечении

различных структурных и термодинамических состояниях, что можно трактовать как скачки свойств на фронте ударной волны. Отсюда следует предлагаемый авторами термин «ударная рекристаллизация», который отражает особенности данного механизма релаксации материала.

Эксперимент показывает принципиальную возможность движения границ зерен по сценарию ударных волн, что согласуется с экспериментальными доказательствами такой возможности. В силу ограниченности вычислительных ресурсов для исследований была выбрана простейшая конфигурация кристаллита со свободными боковыми границами. В реальном кристалле большая часть границ находится вдали от свободных поверхностей, и движение границ должно быть согласованным.

Термодинамика ИПД с учетом субструктуры

Как было сказано выше, для того чтобы материал после ИПД обладал свойством сверхпластичности, важно сформировать в нем развитую субструктуру. Ранее для моделирования эволюции зеренной структуры в процессе ИПД авторы рассматривали феноменологическую одноуровневую модель с одним видом структурного дефекта – границей зерна [28–32]. Формирование субструктуры не рассматривали. В рамках этой модели вводили пару сопряженных термодинамических переменных: φ_g – поверхностную плотность энергии межзеренных границ и h_g – объемную плотность общей поверхности межзеренных границ. Большие значения переменной h_g соответствуют более мелкому зерну. Для описания одновременного формирования структуры и субструктуры необходимо ввести две пары таких термодинамических переменных (двухуровневая модель), одна из которых φ_g и h_g по-прежнему характеризует состояние границ зерен, а вторая φ_s и h_s – состояние границ субзерен. Формирование этих двух видов дефектов находится в конкурентных отношениях. Диссипация энергии, поступившей в систему за счет внешней работы, будет разветвляться по этим двум каналам.

Термодинамическое тождество для внутренней энергии в данном случае может быть записано в виде

$$du = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e + Tds + \varphi_g dh_g + \varphi_s dh_s, \quad (1)$$

где u – плотность внутренней энергии, σ_{ij} – тензор напряжений, ε_{ij}^e – упругая часть тензора деформаций, T – температура, s – колебательная (чисто тепловая) энтропия. Роль конфигурационной (дефектной) энтропии при таком рассмотрении играют плотности дефектов h_g и h_s . Переменные φ_g и φ_s имеют ту же природу, что и эффективная температура T_e [33] или фиктивная T_f [34–37]. Эти переменные в случае неравновесных состояний отличаются между собой и от равновесной температуры T .

Энергия, полученная от внешних источников, может пойти на формирование либо зеренной, либо субзеренной структуры. При низких температу-

рах она идет в основном на формирование высокоугловых межзеренных границ, при высоких температурах – на формирование малоугловых внутризеренных границ. Формирование предельного размера зерна и субзерна определяется динамическим равновесием процессов измельчения структуры и процессов ее регенерации, рекристаллизации, в которых важную роль могут сыграть те же механизмы, что и при СПД.

Внутренняя энергия является функцией собственных аргументов $u = u(\varepsilon_{ij}^e, s, h_g, h_s)$. Совершая преобразование Лежандра по различным парам термодинамических переменных, получим различные варианты термодинамических потенциалов. В частности, преобразование Лежандра по переменным T и s приводит к свободной энергии вида

$$F = u - Ts, \quad (2)$$

собственными аргументами которой будут переменные: $\varepsilon_{ij}^e, T, h_g, h_s$. Представление свободной энергии в виде полинома четвертой степени по этим переменным имеет вид

$$f(h_g, h_s) = f_0 + \sum_{m=g,s} \left(\varphi_{0m} h_m - \frac{1}{2} \varphi_{1m} h_m^2 + \frac{1}{3} \varphi_{2m} h_m^3 - \frac{1}{4} \varphi_{3m} h_m^4 \right) + \varphi_{gs} h_g h_s, \quad (3)$$

где f_0, φ_{km} ($k = 0, 1, 2, 3$), φ_{gs} – коэффициенты разложения, зависящие от температуры T и упругой части тензора деформаций ε_{ij}^e как от управляющих параметров:

$$\begin{aligned} \varphi_{0m} = \varphi_{0m}^* - g_m \varepsilon_{ii}^e + \left(\frac{1}{2} \bar{\lambda}_m (\varepsilon_{ii}^e)^2 + \bar{\mu}_m (\varepsilon_{ij}^e)^2 \right) + \varepsilon_{ii}^e \left(\frac{1}{2} \bar{\lambda}_m (\varepsilon_{ii}^e)^2 + \bar{\mu}_m (\varepsilon_{ij}^e)^2 \right) + \\ + A_m \varepsilon_{ij}^e \varepsilon_{jl}^e \varepsilon_{li}^e + \alpha_m T + \alpha_{gm} T \varepsilon_{ii}^e, \end{aligned} \quad (4a)$$

$$\varphi_{1m} = \varphi_{1m}^* - 2e_m \varepsilon_{ii}^e - 2 \left(\frac{1}{2} \tilde{\lambda}_m (\varepsilon_{ii}^e)^2 - \tilde{\mu}_m (\varepsilon_{ij}^e)^2 \right), \quad (4б)$$

$$\varphi_{2m} = \varphi_{2m}^* + f_m \varepsilon_{ii}^e, \quad (4в)$$

$$\varphi_{gs} = \varphi_{gs}^* + g_m \varepsilon_{ij}^e. \quad (4г)$$

Слагаемые в скобках уравнения (3) описывают каждый вид дефектообразования так, если бы они протекали независимо, последнее слагаемое описывает взаимодействие дефектов, т.е. влияние одного вида дефекта на образование другого вида.

При отсутствии взаимодействия каждый из процессов дефектообразования протекает независимо. Набор параметров по каждому виду дефекта предопределяет индивидуальные особенности дефектов этого вида. На рис. 5 приведены графики плотности свободной энергии, взятой с противоположным знаком $f = -f(h_g, h_s)$, по каждому виду дефекта отдельно, для которых

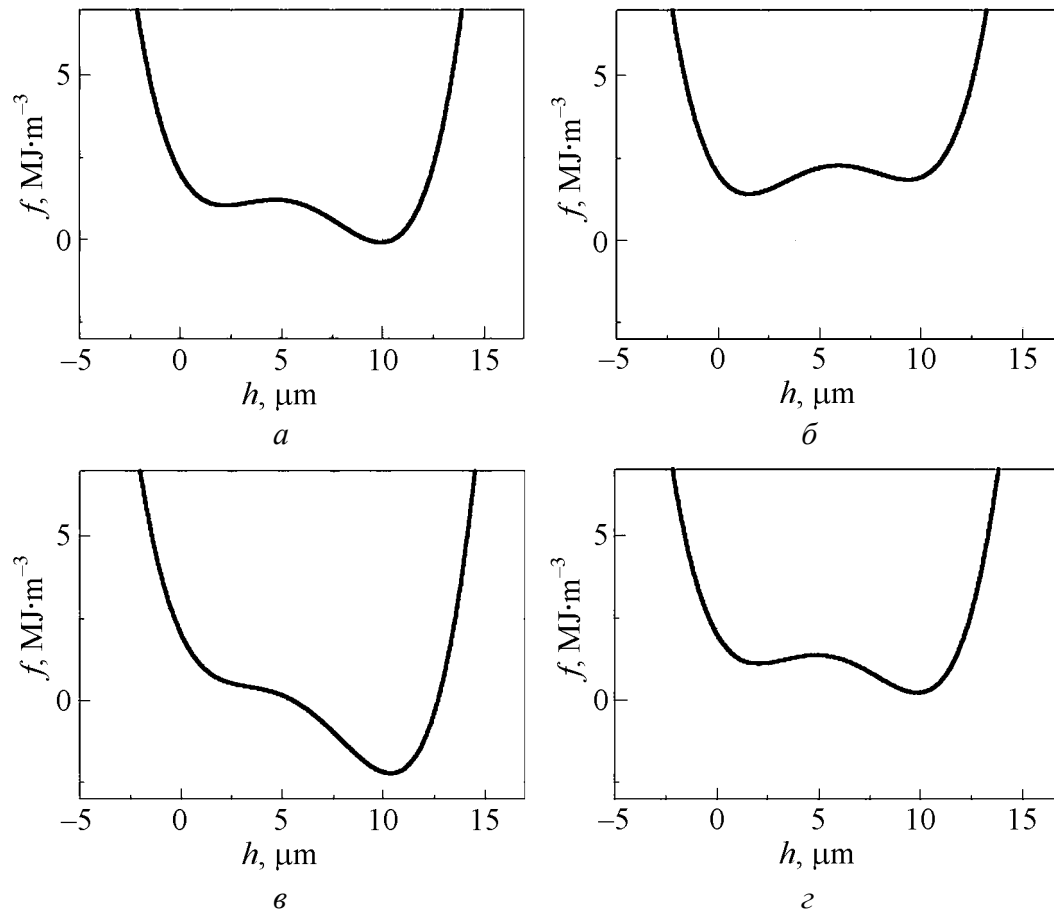


Рис. 5. Графики свободной энергии: *а, б* – $\varepsilon_{ij}^e = -0.002$; *в, г* – $\varepsilon_{ij}^e = -0.0022$; *а, в* – $\bar{\mu}_g = -25 \text{ MJ/m}^2$; *б, г* – $\bar{\mu}_g = -20 \text{ MJ/m}^2$.

соответствующие постоянные теории выбраны одинаковыми и равными: $\phi_0^* = 8 \text{ J/m}^2$, $\phi_1^* = 0.7 \cdot 10^{-4} \text{ J·m}$, $\phi_2^* = 0.18 \cdot 10^{-10} \text{ J·m}$, $\phi_3^* = 0.107 \cdot 10^{-17} \text{ J·m}$, $g = 0.12 \cdot 10^4 \text{ J/m}^2$, $e = 0.36 \cdot 10^{-2} \text{ J·m}$, $\varepsilon_{ij}^e = -0.107$ (остальные параметры равны нулю, индекс, обозначающий тип дефекта, опущен). Исключение составляет параметр $\bar{\mu}$, который для границ зерен и субзерен выбран различным: $\bar{\mu}_g = -25 \text{ MJ/m}^2$, $\bar{\mu}_s = -20 \text{ MJ/m}^2$, т.е. $\bar{\mu}_g < \bar{\mu}_s$. Величина этого коэффициента определяет чувствительность данного типа дефектообразования к сдвиговым напряжениям.

Из рис. 5, *а, б* видно, что при малых значениях напряжений свободная энергия и границ, и субграниц имеет два минимума. Левый минимум соответствует формированию в процессе ИПД более крупных зерен или субзерен, правый – более мелких. Эти состояния отделены потенциальным барьером, благодаря которому система остается в том из минимумов, в который она попала в силу начальных условий. Как правило, обработке ИПД подвергаются образцы с крупным размером зерна, поэтому в процессе эволюции

система попадает в левый минимум. В силу обратной зависимости между средним размером зерна и параметром порядка h_m в область левого минимума попадают зерна с очень большим разбросом по размеру. Это приводит к тому, что фактически размер зерна будет меняться мало (он и так уже приближается к минимуму). Поэтому левый минимум свободной энергии соответствует обычной пластичности, а структуру, которая при этом формируется, можно считать первой стационарной или предельной [30].

При увеличении напряжений левый минимум исчезает (рис. 5,в). Причем раньше он исчезает для дефектов того типа, для которого выше значение параметра $\bar{\mu}$, т.е. в данном случае – для границ зерен. Когда напряжение достигает критического значения (исчезает левый минимум), система относительно быстро эволюционирует к правому минимуму. Именно такой переход по сценарию фазового перехода первого рода соответствует деформированию материала в режиме ИПД. Размер субструктуры останется на прежнем уровне, поскольку для нее в этот момент сохраняется ненулевой потенциальный барьер, отделяющий систему от состояний с более мелким субзерном (рис. 5,г). Чтобы возникла развитая (более мелкая) субструктура, необходимо еще больше увеличить внешние напряжения (скорость деформирования), чтобы система перешла в правый минимум и по второму параметру порядка h_s . Как правило, все установки ИПД работают при одной скорости деформирования, поэтому такой переход не может быть осуществлен.

Если между параметрами $\bar{\mu}$ выполняется противоположное соотношение, а именно $\bar{\mu}_g > \bar{\mu}_s$, то с ростом внешних напряжений вначале будет формироваться более мелкая субструктура, и только с дальнейшим ростом напряжения – зернистая структура. Если внешнее напряжение оставить на том уровне, на котором произошел переход в более мелкое состояние субструктуры, то структура сохранит крупнозернистое строение.

Реально система за один цикл ИПД не успевает попасть в точку минимума свободной энергии. За один цикл система проходит только часть этого пути. После нескольких циклов ИПД она достигает минимума свободной энергии, после чего размер зерен и субзерен перестает меняться, сколько бы циклов ни повторялось. После достижения стационарного (предельного) состояния увеличение суммарной (накопленной) деформации не приводит к существенным качественным изменениям, кроме некоторого выделенного тепла. В этом плане система качественно ведет себя так же, как при сверхпластичности – при постоянном внешнем напряжении система может деформироваться (удлиниться при классической сверхпластичности) сколь угодно много. Можно положить, что для ИПД в стационарном состоянии действуют те же механизмы деформирования, что и в случае сверхпластичности, в том числе связанные с межзеренным проскальзыванием и с «ударной» рекристаллизацией (см. рис. 4). Именно эти механизмы препятствуют бесконечно большому измельчению зерен и субзерен в процессе ИПД.

Заключение

Таким образом, в реальном и численном эксперименте показана принципиальная возможность движения границ зерен с высокой скоростью. Предложена термодинамическая модель формирования структуры и субструктуры в процессе ИПД. Проанализированы очередность преобразования структуры и субструктуры и ее зависимость от параметров модели и приложенного внешнего напряжения.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственных фондов фундаментальных исследований Украины и России (договор Ф28/443-2009).

1. *T. Yamada, K. Kawasaki*, Prog. Theor. Phys. **38**, 1031 (1967).
2. *H.B. Callen, T.A. Welton*, Phys. Rev. **83**, 34 (1951).
3. *Ch. Jarzynski*, Phys. Rev. Lett. **78**, 2690 (1997).
4. *K.F. Herzfeld, F.O. Rice*, Phys. Rev. **31**, 691 (1928).
5. *Л.Д. Ландау, И.М. Халатников*, ДАН СССР **96**, 459 (1954).
6. *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц*, Теоретическая физика, Т. 5. Статистическая физика, Ч. 1, Наука, Москва (1976).
7. *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц*, Теоретическая физика, Т. 9. Статистическая физика, Ч. 2. Теория конденсированного состояния, Наука, Москва (1978).
8. *I.S. Aranson, V.A. Kalatsky, V.M. Vinokur*, Phys. Rev. Lett. **85**, 118 (2000).
9. *L.O. Eastgate, J.P. Sethna, M. Rauscher, T. Cretegny*, Phys. Rev. **E65**, 036117 (2002).
10. *J.C. Ramirez, C. Beckermann, A. Karma, H.-J. Diepers*, Phys. Rev. **E69**, 051607 (2004).
11. *J. Rosam, P.K. Jimack, A.M. Mullis*, Phys. Rev. **E79**, 030601 (2009).
12. *V. Paidar, S. Takeuchi*, J. Phys. III **1**, 957 (1991).
13. *J.C. Tan, M.J. Tan*, Scr. Mater. **47**, 101 (2002).
14. *А.И. Пишеничнюк, О.А. Кайбышев, В.В. Астанин*, ФТТ **39**, 2179 (1997).
15. *О.А. Кайбышев, А.И. Пишеничнюк*, Вестник УГАТУ № 1, 53 (2000).
16. *В.Н. Перевезенцев, Ю.В. Свирина*, ЖТФ **68**, вып. 12, 38 (1998).
17. *В.Н. Перевезенцев, Ю.В. Свирина, А.Ю. Угольников*, ЖТФ **72**, вып. 4, 11 (2002).
18. *А.В. Хоменко, Я.А. Ляшенко*, ЖТФ **75**, вып. 11, 17 (2005).
19. *Л.С. Метлов, А.В. Хоменко, Я.А. Ляшенко*, Сборник научных трудов международной научной конференции «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур» (ФММН-2008), Харьков, Украина (2008), с. 206.
20. *L.S. Metlov, A.V. Khomenko, I.A. Lyashenko*, Preprint: № 0903.5031, New York, ArXiv (cond-mat), 2009 (<http://arxiv.org/abs/cond-mat/0903.5031>).
21. *Я.И. Рудаев, Д.А. Китаева*, Вестник СумГУ, естественнонаучная серия № 3, 72 (2005).
22. *Д.А. Китаева, Я.И. Рудаев*, Математическое моделирование систем и процессов **13**, 115 (2005).
23. *Г.М. Аманбаева, Д.А. Китаева, Я.И. Рудаев*, Математическое моделирование систем и процессов **14**, 6 (2006).

24. А.И. Олемской, А.В. Хоменко, Успехи физики металлов **2**, 189 (2001).
25. М.М. Мышляев, Е.В. Коновалова, М.М. Мышляева, А.С. Медведев, Тезисы 4-й международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях», Жуковка, АР Крым, Украина (2006), с. 200.
26. V. Varyukhin, B. Efros, V. Ivchenko, N. Efros, E. Popova, Rev. Adv. Mater. Sci. **10**, 422 (2005).
27. М.М. Myshlyaev, M.M. Kamalov, M.M. Myshlyaeva, in: Nanomaterials by Severe Plastic Deformation, M. Zehetbauer, R.Z. Valiev (eds.), Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2005), P. 717.
28. Л.С. Метлов, Деформация и разрушение материалов № 2, 40 (2007).
29. Л.С. Метлов, Вісник Донецького університету, Сер. А: Природничі науки, вип. 1, 269 (2006).
30. Л.С. Метлов, Вісник Донецького університету, Сер. А: Природничі науки, вип. 2, 169 (2006).
31. Л.С. Метлов, Вісник Донецького університету, Сер. А: Природничі науки, вип. 1, 196 (2007).
32. Л.С. Метлов, Вісник Донецького університету, Сер. А: Природничі науки, вип. 2, 108 (2007).
33. J.S. Langer, Phys. Rev. **E77**, 021502 (2008).
34. P.G. Wolynes, PNAS **106**, 1353 (2009).
35. A.Q. Tool, J. Am. Ceram. Soc. **29**, 240 (1946).
36. O.S. Narayanaswamy, J. Am. Ceram. Soc. **54**, 491 (1971).
37. C.T. Moynihan, A.J. Easteal, M.A. Debolt, J. Tucker, J. Am. Ceram. Soc. **59**, 12 (1976).

Л.С. Метлов, М.М. Мышляев

ЗАГАЛЬНІ ТЕРМОДИНАМІЧНІ МЕХАНІЗМИ ІПД І НАДПЛАСТИЧНОСТІ

В межах теорії фазових переходів Ландау запропонована двухрівнева термодинамічна модель формування структури і субструктури металів в процесі обробки їх методами інтенсивної пластичної деформації (ІПД). Показано, що в залежності від співвідношення між параметрами моделі вона може описувати процеси формування переважно структури зерен або субзерен. Указано особливості, які пов'язані із взаємодією елементів структури і субструктури в процесі їх формування.

Ключові слова: надпластичність, інтенсивна пластична деформація, структура, субструктура, динамічна рекристалізація, структурна перебудова

L.S. Metlov, M.M. Myshlyaev

THERMODYNAMIC MECHANISMS COMMON FOR SEVERE PLASTIC DEFORMATION AND SUPERPLASTICITY

Within the framework of Landau phase-transition theory a two-layer thermodynamic model is proposed for the formation of structure and substructure of metals processed by

severe plastic deformation (SPD). It is shown that the model can describe processes of preferential formation of grain or subgrain structure depending on the relationship between model parameters. Features of structure and substructure elements interaction are noted.

Keywords: superplasticity, severe plastic deformation, structure, substructure, dynamic recrystallization, rearrangement of structure

Fig. 1. Typical location of Al_2LiMg particles: a – light-field, b – dark-field images of grains. Particles at grain boundaries and inside the grains are visible

Fig. 2. Unit cell of fcc-structure: a – in the coordinate system adopted in this paper; b – in the coordinate system of cubic cell

Fig. 3. Initial position of dislocation wall in film thickness. More dark gradations of the grey color correspond to higher values of the potential energy of particles

Fig. 4. Grain-boundary displacement in the section from left to right: a – initial stage of travel, b – intermediate, c – final. Position of the boundary in section is shown by arrow

Fig. 5. Free energy graphs: a, b – $\varepsilon_{ij}^e = -0.002$; c, d – $\varepsilon_{ij}^e = -0.0022$; a, c – $\bar{\mu}_g = -25 \text{ MJ/m}^2$; b, d – $\bar{\mu}_s = -20 \text{ MJ/m}^2$

PACS: 74.25.Fy, 74.20.De, 74.72.Jt

В.А. Волошин, В.В. Кузнецова, Т.Н. Шевцова

УСЛОВИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ В $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$

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

Статья поступила в редакцию 24 ноября 2008 года

Предложен механизм, описывающий переход в сверхпроводящее состояние кристаллов $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$, основанный на изменении соотношения полупроводниковой и металлической проводимостей в веществе.

Ключевые слова: высокотемпературная сверхпроводимость, полупроводниковая проводимость, металлическая проводимость, $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$

Введение

В 1998 г. на кристаллах $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$, синтезированных радиационным методом, был обнаружен переход в сверхпроводящее состояние [1]. В ходе эксперимента были зарегистрированы температурные зависимости электросопротивления ρ при различных давлениях. В работах [2] и [3] уже делалась попытка объяснить полученные в [1] результаты с помощью эмпирической зависимости

$$\rho(T) = \frac{\rho_0 + \alpha T}{1 - n \left[1 - \exp\left(\frac{-\Delta E}{2kT}\right) \right]} - \frac{\beta T_c}{T - T_c},$$

где первое слагаемое описывает металлический или полупроводниковый температурный ход сопротивления, а второе, предложенное авторами [4], учитывает возникновение локальных сверхпроводящих областей, флуктуационно образующихся при температуре выше температуры перехода. На основании анализа этой формулы в статье [3] впервые была высказана гипотеза о том, что переход системы в сверхпроводящее состояние происходит при изменении проводимости от полупроводниковой к металлической.

Целью настоящей работы является желание показать, что механизм высокотемпературной сверхпроводимости, в отличие от низкотемпературной,

может быть описан через взаимодействие металлической σ_1 и полупроводниковой σ_2 проводимостей, взятых в определенном соотношении, или, что более общее, через равновесную конфигурацию $4f^2$ состояния, когда $4f$ -электроны взаимодействуют с окружением слабо (металл) и сильно (полупроводник).

Результаты и обсуждение

Для объяснения экспериментальных данных, характеризующих кристалл $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ [1], вводим температурную зависимость металлической σ_1 и полупроводниковой σ_2 проводимостей:

$$\begin{aligned}\sigma_1(T) &= \frac{1-n}{\rho_0 + \alpha T}, \\ \sigma_2(T) &= \frac{n}{(\rho_0 + \alpha T) \exp\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right)},\end{aligned}\quad (1)$$

где параметр n – доля полупроводниковой проводимости в веществе, ρ_0 – остаточное сопротивление, α – температурный коэффициент, ΔE – ширина энергетической щели. Параметр n может меняться от 0 до 1. При $n = 0$ $\sigma_2(T) = 0$, т.е. вещество обладает только металлической проводимостью, а при $n = 1$ $\sigma_1(T) = 0$ – только полупроводниковой.

При анализе металлических и полупроводниковых свойств редкоземельного иона обнаруживается фундаментальный признак высокотемпературных сверхпроводников: величины $\sigma_1(T)$ и $\sigma_2(T)$ в некоторой точке T имеют равные значения, т.е. их графики должны пересекаться [2]. Причем при высокой температуре преобладает полупроводниковая проводимость, а при низкой – металлическая. При этом возникает особое резонансное взаимодействие проводимостей, при котором формально проводимость вещества можно представить как сумму этих величин.

С учетом вышесказанного экспериментальную зависимость $\rho_{\text{exp}}(T)$ можно описать выражением

$$\rho(T) = \frac{1}{\sigma_1(T) + \sigma_2(T)} = \frac{\rho_0 + \alpha T}{(1-n) + n \exp\left(\frac{-\Delta E}{2kT}\right)}. \quad (2)$$

Значения подгоночных коэффициентов ρ_0 , α , n , $\Delta E/2k$ рассчитывали с помощью компьютерной программы методом подбора, исходя из условия, что при определенном их наборе значение уравнения (2) с определенной степенью точности совпадает с соответствующим по температуре значением эксперимента $\rho_{\text{exp}}(T)$ [1].

Для каждой температуры получился свой набор коэффициентов (вертикальные линии 1–4 на рис. 1). Из-за того, что все вычисления проведены с определенной точностью, одной точке экспериментальной кривой может удов-

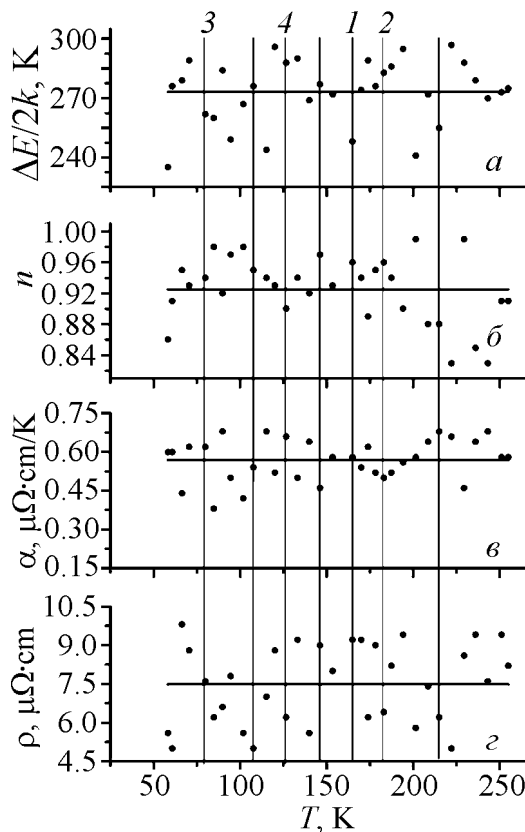


Рис. 1. Подгоночные коэффициенты (•) для уравнения (2): *a* – $\Delta E/2k(T)$, *б* – $n(T)$, *в* – $\alpha(T)$, *г* – $\rho_0(T)$. Горизонтальные линии – сглаживание, вертикальные линии соединяют точки, принадлежащие одному произвольно выбранному набору

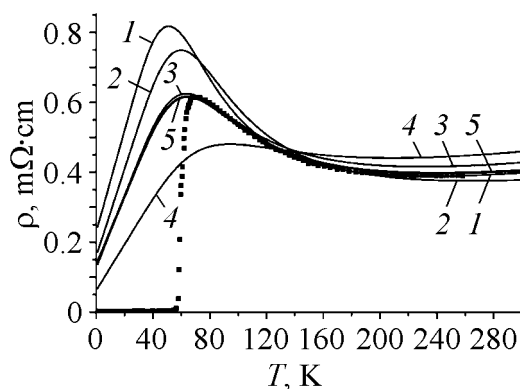


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности: 1–5 – ρ_{theor} (табл. 1); ■ – ρ_{exp}

летворять множество наборов, из которых произвольно выбирается любой. На рис. 2 показаны кривые, которые получаются из уравнения (2) с использованием соответствующих наборов 1–4 (см. рис. 1). Как видно на рис. 1, подгоночные коэффициенты ρ_0 , α , n , $\Delta E/2k$ имеют достаточно большой разброс значений. Но если рассматривать некоторые средние значения, то их можно считать постоянными во всем диапазоне температур.

После проведения анализа полученных данных было найдено среднее значение подгоночных коэффициентов (рис. 2, кривая 5), с которыми уравнение (2) при температуре до T_c достаточно точно описывает экспериментальную кривую: $n = 0.942$, $\rho_0 = 0.0078 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$, $\alpha = 0.00057 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm/K}$, $\Delta E/2k = 270 \text{ K}$ [2]. Однако при температуре ниже $T_c = 56 \text{ K}$ теоретическая кривая 5 плавно спадает до 0, не обнаружив переход в сверхпроводящее состояние.

Если же построить согласно (1) графики зависимостей $\sigma_1(T)$ и $\sigma_2(T)$ (рис. 3,а), рассчитанные с использованием уже отобранных коэффициентов, то можно заметить, что они пересекаются при температуре $T = 100 \text{ K}$, которая не совпадает с T_c эксперимента. Если увеличить $\sigma_2(T)$ и соответственно уменьшить $\sigma_1(T)$ в одинаковое количество раз для того, чтобы оставаться в области изменения n , то точка их пересечения сместится (табл. 2).

Таким образом, при $0.364\sigma_1(T)$ и $2.75\sigma_2(T)$ получаем пересечение графиков в точке $T_c = 56 \text{ K}$ (рис. 3,б).

Таким образом, при $0.364\sigma_1(T)$ и $2.75\sigma_2(T)$ получаем пересечение графиков в точке $T_c = 56 \text{ K}$ (рис. 3,б).

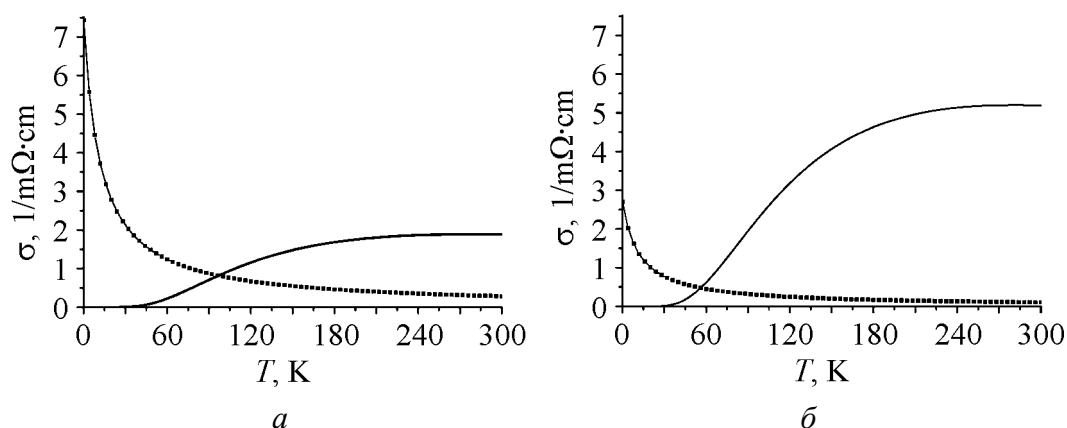


Рис. 3. Температурные зависимости металлической σ_1 (—■—) и полупроводниковой σ_2 (—) проводимостей: *a* – без поправки, *б* – с поправками 0.364 для σ_1 и 2.75 – для σ_2

Таблица 1

Варианты значений подгоночных коэффициентов для уравнения (2)

№ кривой $\rho_{\text{theor}}(T)$ (рис. 2)	n	$\rho_0, 10^{-3} \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$	$\alpha, 10^{-4} \text{ m}\Omega\cdot\text{cm/K}$	$\Delta E/2k, \text{ K}$
1	0.960	9.2	5.8	248
2		6.4	5.0	283
3	0.940	7.6	6.2	262
4	0.900	6.2	6.6	288

Таблица 2

Варианты множителей, смещающих точку пересечения проводимостей σ_1 и σ_2

Множитель для проводимостей		Температура, при которой $\sigma_1 = \sigma_2, \text{ K}$
σ_1	σ_2	
1.000	1.0	100.0
0.667	1.5	74.0
0.500	2.0	64.5
0.400	2.5	58.3
0.364	2.75	56.0

В точке пересечения $\sigma_1(T)$ и $\sigma_2(T)$ равны. Это означает, что кристалл $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ в данной точке в одинаковой степени проявляет свойства как полупроводника, так и металла. Переход в сверхпроводящее состояние происходит, если металлическая проводимость $\sigma_1(T)$ подавляет полупроводниковую $\sigma_2(T)$. Тогда уравнение (2) с поправкой для проводимостей, с учетом условия перехода в сверхпроводящее состояние запишется в следующем виде:

$$\rho(T) = \frac{1}{0.364\sigma_1 + 2.75\sigma_2} - \frac{1}{0.364\sigma_1 - 2.75\sigma_2}. \quad (3)$$

На рис. 4 представлен график $\rho_{\text{theor}}(T)$, полученный с помощью уравнения (3), который согласуется с экспериментальной зависимостью [1].

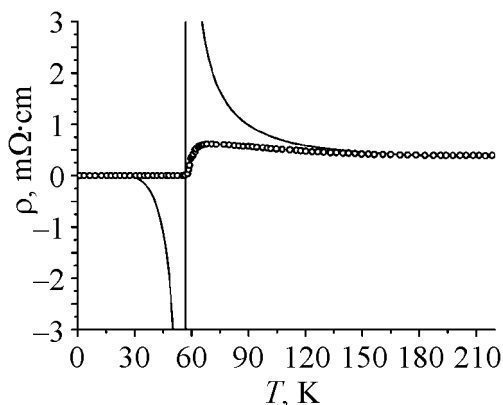


Рис. 4. Температурная зависимость электросопротивления с переходом в сверхпроводящее состояние: — — ρ_{theor} (уравнение (3)); \circ — ρ_{exp} для $P = 0$

Выводы

Итогом данной работы явилось нахождение такого сочетания величин проводимостей $0.364\sigma_1(T)$ и $2.75\sigma_2(T)$ (и только этих проводимостей), которое описывает всю совокупность рассматриваемых экспериментальных результатов, в том числе и сверхпроводящий переход. Следовательно, переход вещества в сверхпроводящее состояние можно связывать с изменением соотношения проводимостей в кристалле, что можно считать аналогом возникновения куперовских пар в низкотемпературном сверхпроводнике.

1. Z. Zou, J. Ye., K. Oka, Y. Nishihara, Phys. Rev. Lett. **80**, 1074 (1998).
2. V.A. Voloshin, I.C. Abalesheva, G.Yu. Bochkovaya, F.A. Boiko, N.A. Doroshenko, N.A. Doroshenko, Ya.I. Yuzhelevsky, Phys. Solid State **38**, 855 (1996).
3. Ф.А. Бойко, Г.В. Букин, В.А. Волошин, А.А. Гусев, ФНТ **28**, 138 (2002).
4. L.G. Aslamazov, A.I. Larkin, Phys. Lett. **A26**, 238 (1968).

V.A. Voloshin, V.V. Кузнецова, Т.М. Шевцова

УМОВИ ВИНИКНЕННЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ НАДПРОВІДНОСТІ В $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$

Запропоновано механізм, який описує перехід в надпровідниковий стан кристалів $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$, заснований на зміні співвідношення напівпровідникової та металічної провідностей у речовині.

Ключові слова: високотемпературна надпровідність, напівпровідникова провідність, металічна провідність, $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$

V.A. Voloshin, V.V. Kuznetsova, T.N. Shevtsova

CONDITIONS FOR ORIGINATION OF HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTIVITY IN $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$

A mechanism is proposed that describes the transition of $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ crystals to a superconducting state based on a change in the ratio of semiconductor and metallic conductivities in the material.

Keywords: high-temperature superconductivity, semiconductor conductivity, metallic conductivity, $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$

Fig. 1. Adjustable coefficients (•) for equation (2): $a - \Delta E/2k(T)$, $\bar{b} - n(T)$, $\bar{c} - \alpha(T)$, $\bar{z} - \rho_0(T)$. Horizontal lines – smoothing, the vertical lines connect points belonging to the same arbitrarily selected set

Fig. 2. Temperature dependence of electrical resistance: $I-5 - \rho_{\text{theor}}$ (Table 1); ■ – ρ_{exp}

Fig. 3. Temperature dependences of metallic σ_1 (—■—) and semiconductor σ_2 (—) conductivities: a – no correction, \bar{b} – with corrections 0.364 for σ_1 and 2.75 for σ_2

Fig. 4. Temperature dependence of electrical resistance with the transition to a superconducting state: — – ρ_{theor} (equation (3)); ○ – ρ_{exp} for $P = 0$

PACS: 81.40.-z

О.И. Самойлов¹, В.А. Поклад¹, И.А. Бурлаков¹, В.В. Латыш²

РОЛЬ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

¹ФГУП ММП «Салют»

пр. Буденного, 16, г. Москва, 105118, Россия

E-mail: burlakov@salut.ru

²ИНТЦ «Искра»

ул. Пушкина, 81, г. Уфа, 450000, Россия

Статья поступила в редакцию 16 октября 2008 года

Предложен способ повышения служебных характеристик деталей газотурбинных двигателей (ГТД) из порошковых (гранульных) заготовок. Метод включает в себя горячую изостатическую деформацию при высоком давлении, жидкофазное спекание и деформацию заготовок деталей. При этом достигается значительная (до 50%) экономия дорогостоящих материалов. Приведена технологическая схема изготовления заготовок дисков из гранульного никелевого сплава ЭП741НП.

Ключевые слова: порошковые заготовки, горячее изостатическое прессование, жидкофазное спекание, изотермическая раскатка, диски газотурбинных двигателей

Отечественный и зарубежный опыт показывает, что в характерном для авиационного двигателестроения мелкосерийном производстве в условиях резкого повышения стоимости материалов и энергоресурсов основные усилия специалистов должны быть направлены на снижение материалоемкости производства. Это достигается за счет повышения точности заготовок, совершенствования методов их получения. Порошковые заготовки, подвергнутые газоизостатическому прессованию при высоком давлении, жидкофазному спеканию и изотермической осадке с последующей изотермической раскаткой, позволяют избежать основного недостатка монолитных заготовок – наследственной анизотропии свойств, являющейся следствием неоднородного химического состава исходного материала.

В Научно-исследовательском институте технологии и организации производства двигателей (НИИД), который входит в состав ФГУП ММП «Салют», разработан процесс, улучшающий служебные характеристики ГТД за счет применения жидкофазного спекания и деформации заготовок дисков, в том числе при их производстве (рис. 1). При этом достигается значительная (до 50%) экономия дорогостоящих материалов.

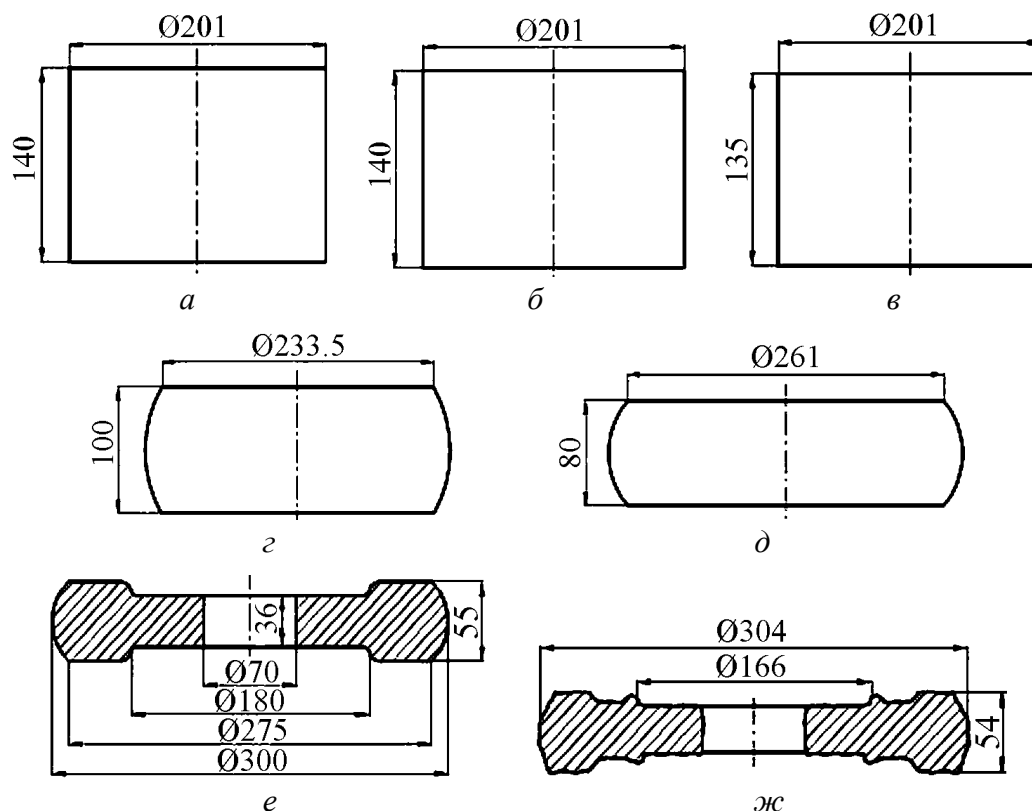


Рис. 1. Технологическая схема изготовления заготовок дисков из гранульного никелевого сплава ЭП741НП: *а* – газоиостатическое прессование; *б* – жидкофазное спекание; *в* – механическая обработка; *г* – осадка, 1-я операция; *д* – осадка, 2-я операция; *е*, *ж* – заготовка соответственно перед раскаткой и после нее

Для исследований были выбраны следующие объекты:

1. Фрагменты дисков авиационного двигателя «99» из сплава ЭП741НП, прошедшие операции горячего изостатического прессования и термообработку.
2. Герметичные капсулы из стали 20, наполненные гранулами ЭП741НП с гранулометрическим составом около 315 μm .

В первом случае жидкофазному спеканию подвергали скомпактированный материал, имеющий в структуре единичные границы гранул. С помощью жидкофазного спекания при температуре выше температуры солидуса T_S (в нашем случае – выше 1240°C) предполагалось удалить остатки границ гранул и создать структуру металла, годную для деформации без бокового подпора. В данном случае необходимо было удалить из структуры полученную при термообработке γ' -фазу, поскольку жидкофазное спекание такой структуры искажает ход процесса (жидкость выделяется не только на поверхности гранулы, но и внутри нее). Для этого применяли стандартный отжиг, который осуществляли при температуре выше температуры полного растворения γ' -фазы в γ -фазе.

После жидкофазного спекания образцы были подвергнуты:

- 1) термообработке в соответствии с ТУ 1.809.530.04;

2) уплотнению при комнатной температуре и термообработке в соответствии с ТУ 1.809.530.04;

3) деформации (свободная осадка при комнатной температуре со степенью деформации до 25%) и термообработке в соответствии с ТУ 1.809.530.04.

В табл. 1 приведены механические свойства материала полученных заготовок.

Таблица 1

Механические свойства заготовок, полученных по различным технологиям

Тип заготовок	Механические характеристики						
	σ_s	σ_b	δ	ψ	$D_{отп}$	KCU, J/cm ²	Длительная прочность, h (при $T = 650^\circ\text{C}$, $\sigma_s = 100 \text{ kgf/mm}^2$)
Серийный диск	114.8	142.4	13.3	16.9	1.52	43	≥ 100
Группа № 1 (без отжига)	122.9	151.8	13.0	13.9	1.50	41	334
Группа № 1 (с предварительным отжигом)	106.4	144.9	16.7	20.0	1.56	54	≥ 120
Группа № 2	117.7	149.0	13.7	18.9	1.57	68	≥ 100
Группа № 3	114.3	153.9	16.1	22.7	1.52	66	≥ 120 (сняты без разрушения)
Требования ТУ 1.809.530.04	≥ 95	≥ 140	≥ 13	≥ 15.0	1.5–1.70	≥ 40	≥ 100

Перспективным является процесс изотермической раскатки заготовок деталей типа «диски ГТД» как из монолитного металла, так и из порошков за счет создания высоких контактных давлений в очаге локального приложения деформирующей нагрузки. Изотермическую раскатку осуществляли на линии АЛРД-800 (рис. 2). Обработку производили по схеме, обеспечивающей получение высоких механических характеристик (рис. 3).

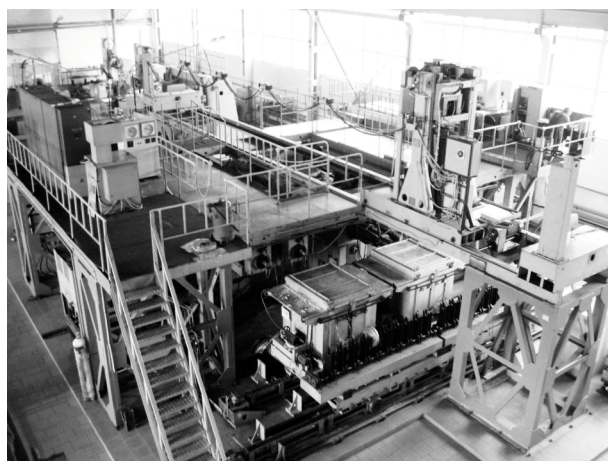


Рис. 2. Стан для изотермической раскатки дисков АЛРД-800

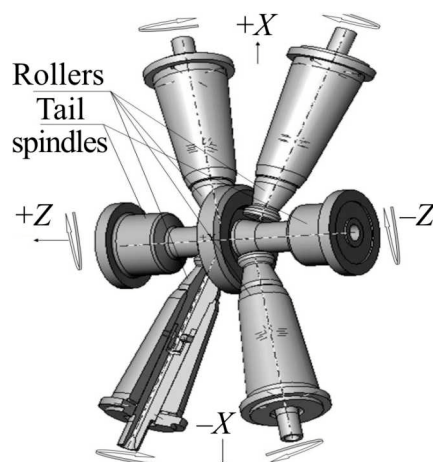


Рис. 3. Схема изотермической раскатки

Расчеты показывают, что при использовании технологии жидкофазного спекания и изотермической раскатки цилиндрической капсулы с гранулами коэффициент использования материала возрастает до 40%.

Результаты исследований статических свойств и длительной прочности указывают на существенное (10–20%) повышение механических характеристик металла, подвергнутого изотермической раскатке (табл. 2).

Таблица 2

Результаты исследований статических свойств и длительной прочности

Место вырезки образцов	Механические свойства при $T = 20^{\circ}\text{C}$						Длительная прочность, h ($T = 650^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 1000 \text{ MPa}$)
	σ_b	σ_s	δ	ψ	$D_{\text{отп}}$, mm	A_k , $\text{kgf}\cdot\text{m}/\text{cm}^2$	
	MPa		%				
Нераскатанная зона	1392	1003	16.2	20.0	1.60	46	—
Раскатанная зона	1463	988	25.0	26.2	1.60	51	148 h 55 min
	1495	1083	20.4	22.7	1.57	47	100*
	1491	1082	20.0	24.6	1.53	47	
	1516	1128	21.6	25.6	1.58	45	
По ТУ 1.809.530.04	≥ 1400	≥ 950	≥ 13.0	≥ 15.0	1.50–1.75	≥ 40	≥ 100

* Данные получены без разрушения образца.

В процессе исследований было установлено, что вопреки установившейся практике рассматриваемый процесс позволяет осуществлять деформацию заготовок до степеней выше 75–80%. При этом в случае многостадийной горячей свободной осадки на последней ее ступени деформация протекает в режиме сверхпластичности. На рис. 4 показана структура заготовок, которая характеризуется полным отсутствием границ гранул и мелкими выделениями карбидов, являющимися элементами упрочнения металла. Суммарная деформация гранульной заготовки составила 72%

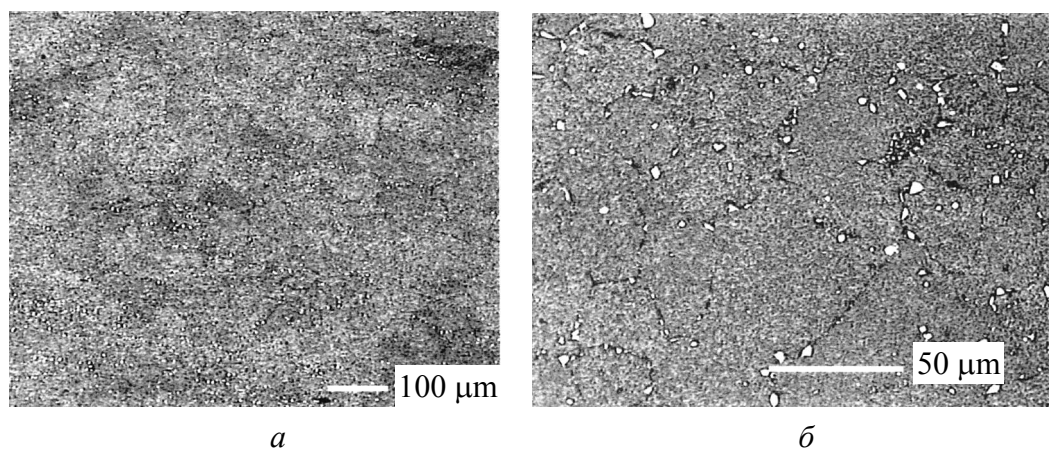


Рис. 4. Микроструктура заготовок после жидкофазного спекания и пластической деформации ~ 80%

Необходимо отметить, что до настоящего времени ни зарубежных, ни отечественных публикаций по данному вопросу не было. Полученные результаты являются основой новой промышленной технологии изготовления дисков ГТД из гранульных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками (на 10–20% – по прочностным свойствам и до 50% – по пластическим). Разработанная технология позволяет существенно (до 2 раз) экономить металл. Она защищена патентами и широко освещена в печати.

Выводы

1. Жидкофазное спекание в сочетании с деформацией повышает свойства порошковых заготовок дисков ГТД до 15–20%.
2. При использовании указанной выше технологической схемы отпадает необходимость в конструировании и изготовлении крупногабаритной специальной оснастки.
3. Применение жидкофазного спекания и деформации заготовок на раскатном стане АЛРД-800 в режиме сверхпластичности не требует использования тяжелого прессового оборудования. При этом экономия дорогостоящих металлов достигает 40–50%.

1. *А.Г. Братухин*, Современные авиационные материалы. Технологические и функциональные особенности, АвиаТехИнформ, Москва (2001).
2. *В.А. Поклад, О.И. Самойлов, И.А. Бурлаков*, 5-я международная конференция «Авиация и космонавтика – 2006», Москва (2006).
3. *В.А. Поклад, О.И. Самойлов, И.А. Бурлаков*, ФТВД **17**, № 2, 119 (2007).

О.И. Самойлов, В.А. Поклад, И.А. Бурлаков, В.В. Латиш

РОЛЬ ВИСОКИХ ТИСКІВ У ФОРМУВАННІ СТРУКТУРИ ЖАРОМІЦНИХ НІКЕЛЕВИХ СПЛАВІВ

Запропоновано спосіб підвищення службових характеристик деталей газотурбінних двигунів (ГТД) з порошкових (гранульних) заготовок. Метод включає гарячу ізостатичну деформацію при високому тиску, рідиннофазне спікання і деформацію заготовок деталей. При цьому досягається значна (до 50%) економія дорогих матеріалів. Наведено технологічну схему виготовлення заготовок дисків з гранульного нікелевого сплаву ЭП741НП.

Ключові слова: порошкові заготовки, гаряче ізостатичне пресування, рідиннофазне спікання, ізотермічна розкатка, диски газотурбінних двигунів

O.I. Samoilov, V.A. Poklad, I.A. Burlakov, V.V. Latysh

THE IMPORTANCE OF HIGH PRESSURE FOR HIGH RESISTANT NICKEL ALLOY STRUCTURE FORMATION

A method of increasing the operation characteristics of jet engine parts made of powder (granular) preforms has been proposed. The method includes the hot isostatic deformation under high pressure, the liquid-phase sintering and deformation of preforms. A considerable (to 50%) saving in expensive materials is reached. A technological scheme of making preforms for discs from the granular nickel alloy ЭП74НП is given.

Keywords: powder preforms, hot isostatic pressure, liquid-phase sintering, jet engine disks

Fig. 1. Technological scheme of making preforms for discs from the granular nickel alloy ЭП74НП: *a* – gas-isostatic compaction; *б* – liquid-phase sintering; *в* – machining; *г* – upsetting, 1st operation; *д* – upsetting, 2nd operation; *е, ж* – preform before and after expansion, respectively

Fig. 2. Mill for isothermal expansion of discs АЛРД-800

Fig. 3. The isothermal expansion scheme

Fig. 4. Microstructure of preforms after liquid-phase sintering and plastic deformation ~ 80%

PACS: 81.40.Lm, 81.40.Pq

В.З. Спусканюк, А.Н. Гангало, А.А. Давиденко

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ ЗАГОТОВКИ ПРИ НАЛИЧИИ ЗАСТОЙНОЙ ЗОНЫ

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

Статья поступила в редакцию 28 апреля 2009 года

Методом верхней оценки выполнен анализ процесса равноканального углового прессования (РКУП) заготовки при образовании в матрице застойной зоны. Учтено влияние геометрической характеристики матрицы, трения и упрочнения материала по мере его прохождения через очаг пластической деформации. Минимальное значение верхней оценки получается методом численного решения задачи при заданной кривой упрочнения материала. Приведен пример такого решения для случая РКУП заготовок из сплава АД33.

Ключевые слова: равноканальное угловое прессование, угловая гидроэкструзия, деформация, давление, скорость, мощность

Перспективным направлением современного материаловедения является создание материалов с субмикроструктурой и высоким уровнем функциональных свойств, устойчивых к различным физическим воздействиям [1]. Такие материалы создаются, в частности, с использованием новых методов интенсивной пластической деформации (ИПД). Одним из наиболее развитых методов ИПД является РКУП [2]. Метод широко используется при исследовании эффектов, достигаемых в результате ИПД разнообразных металлов и сплавов. В ряде случаев очевидной становится возможность и целесообразность практического использования этих эффектов, разработки технологий производства изделий, у которых значительно повышается уровень их физико-механических свойств и появляются качественно новые свойства.

Выходу разработок РКУП из лабораторных в производственные условия препятствует ряд причин, главная из которых – нетехнологичность этого метода. При РКУП с увеличением длины заготовок силы трения их о стенки рабочего канала являются причиной значительного повышения давления прессования. Этот недостаток преодолевается при использовании разрабатываемого нами метода угловой гидроэкструзии (УГЭ), согласно которому заготовка выдавливается из рабочего канала через угловую матрицу жидкостью, сжатой до высокого давления [3,4].

Для повышения эффективности преобразования структуры обрабатываемых заготовок необходимо обеспечить наиболее рациональные условия и режимы деформирования. В связи с этим до настоящего времени остается актуальным исследование механики процесса РКУП. В большинстве случаев в известных публикациях анализ процессов бокового выдавливания РКУП методом верхней оценки производился с учетом влияния одного либо двух факторов процесса, таких как трение, угол матрицы, наличие застойной зоны и т.д. [см., напр., 5–9].

Влияние комплекса основных факторов этого процесса на достигаемую деформацию и давление РКУП рассмотрено в [10]. При этом, однако, не лучшим образом учтено трение и упрочнение материала. При анализе процесса РКУП, сопоставлении результатов моделирования и эксперимента использовано усредненное для всего интервала деформаций значение напряжения сдвига материала, принят одинаковый фактор трения на всех участках контакта заготовки с инструментом. Но ведь известно, что напряжение трения на различных участках канала существенно отличается, во всяком случае трение в выходном канале вне зоны деформации при РКУП без противодействия значительно ниже, чем в зоне деформации.

Целью работы является анализ процесса РКУП методом верхней оценки с учетом комплексного влияния геометрических характеристик матрицы, различных условий трения во входном и выходном каналах, упрочнения материала по мере его прохождения через канал. В [11] такой анализ выполнен для случая деформации в матрице с внешним закруглением, в данной работе – для случая деформации в матрице без внешнего угла закругления с образованием при прессовании застойной зоны.

Деформационная модель

Анализ процесса РКУП выполнен с использованием простой деформационной модели, введенной авторами [6] и в последующем использованной в работах [7,10,11]. В этой модели матрица разделена на четыре участка, как показано на рис. 1. На участке I материал в жестком состоянии движется вниз со скоростью V_0 . В деформационной зоне (участок II) материал подвергается непрерывной пластической деформации. Предполагается, что здесь материал движется по концентрическим линиям с постоянным радиусом с центром в точке O . В застойной зоне (участок III) материал неподвижен. На участке IV материал, вышедший из деформационной зоны, движется без какой-либо дополнительной деформации. Участок II отделен от участка I входной поверхностью деформационной зоны Γ_0 , от участка III – поверхностью деформационной зоны Γ_m , а от участка IV – выходной поверхностью деформационной зоны Γ_f . Началом системы прямоугольных координат является точка O , ось x направлена влево, а ось y – вниз. Используется также цилиндрическая система координат (r, θ, z) с началом в точке O . Одинаковыми приняты углы между входной поверхностью Γ_0 и направлением скорости V_0 на

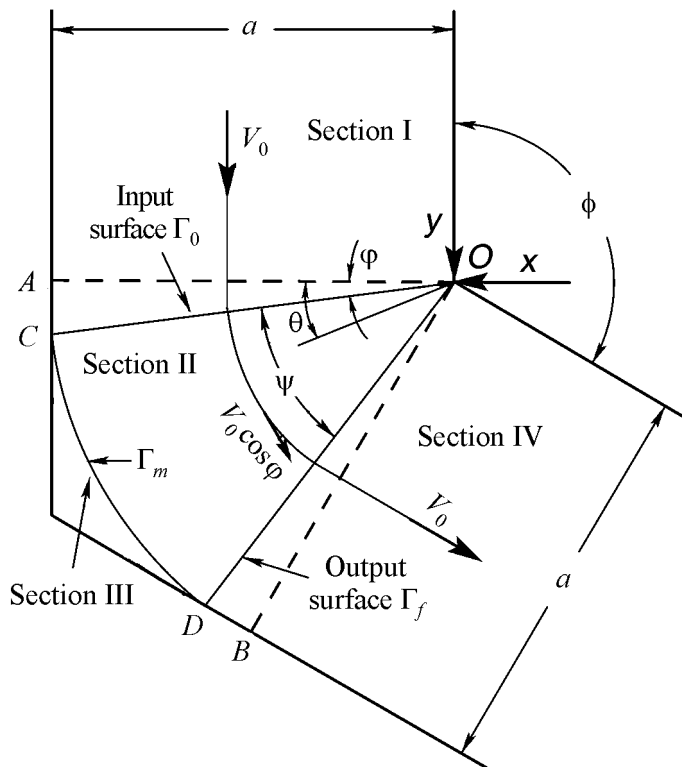


Рис. 1. Деформационная модель

участке I, а также выходной поверхностью Γ_f и направлением скорости V_0 на участке IV, причем они задаются с использованием угла φ .

Материал в деформационной зоне движется с постоянной скоростью, равной $V_0 \cos \varphi$. Поле скоростей в системе цилиндрических координат представлено как

$$v_r = 0, \quad v_\theta = V_0 \cos \varphi, \quad v_z = 0, \quad (1)$$

где v_i ($i = r, \theta, z$) – компоненты поля скоростей в деформационной зоне, z – ось цилиндрической системы координат. На поверхностях входа и выхода скорость претерпевает разрывы, равные

$$|v_0| = |v_f| = V_0 \sin \varphi, \quad (2)$$

где $|v_0|$ – разрыв скорости на входной поверхности, а $|v_f|$ – на выходной поверхности деформационной зоны.

Компонента скорости деформации

$$\dot{\epsilon}_{r\theta} = -\frac{1}{2} \frac{V_0 \cos \varphi}{r}, \quad (3)$$

а другие компоненты равны нулю.

Напряжение трения материала заготовки по поверхности инструмента выражается в виде $\tau_f = m\tau$, где m – фактор трения, τ – напряжение сдвига.

Интенсивности деформаций на входной и выходной поверхностях определяются по зависимостям [6]:

$$\varepsilon_{\Gamma_0} = \varepsilon_{\Gamma_f} = \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{ctg} \left(\frac{\phi + \psi}{2} \right), \quad (4)$$

а в деформационной зоне – по зависимости

$$\varepsilon_m = \frac{\psi}{\sqrt{3}}. \quad (5)$$

Суммарная деформация равна

$$\varepsilon_{\text{tot}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[2 \operatorname{ctg} \left(\frac{\phi + \psi}{2} \right) + \psi \right], \quad (6)$$

где ψ – угол деформационной зоны.

Анализ процесса

Мощность деформации выражена как

$$J = FV_0 = Pa^2V_0, \quad (7)$$

где F и P – соответственно сила и давление прессования, a – ширина канала.

Мощность, рассеиваемая в процессе РКУП, определяется аналогично выражению из [10]:

$$\dot{W}_{\text{tot}} = \dot{W}_d + \dot{W}_0 + \dot{W}_f + \dot{W}_m + \dot{W}_{W(AC)} + \dot{W}_{W(BD)} + \dot{W}_{l(0)} + \dot{W}_{l(f)}. \quad (8)$$

Здесь

\dot{W}_d – мощность, рассеиваемая в деформационной зоне:

$$\dot{W}_d = a^2V_0\tau_{sm}\psi, \quad (9)$$

где τ_{sm} – среднее в зоне деформации напряжение сдвига с учетом упрочнения материала. В данной работе оно определяется как $\tau_{sm} = \sqrt{\tau_0\tau_m}$, где τ_0 – напряжение сдвига исходного материала; τ_m – напряжение сдвига материала после пересечения входной поверхности Γ_0 и деформационной зоны;

\dot{W}_0 – мощность диссипации на входной поверхности Γ_0 :

$$\dot{W}_0 = a^2V_0\tau_0 \operatorname{ctg} \left(\frac{\phi + \psi}{2} \right); \quad (10)$$

\dot{W}_f – мощность диссипации на выходной поверхности Γ_f :

$$\dot{W}_f = a^2V_0\tau_m \operatorname{ctg} \left(\frac{\phi + \psi}{2} \right); \quad (11)$$

\dot{W}_m – мощность, рассеиваемая на поверхности контакта между деформационной зоной и застойной зоной материала:

$$\dot{W}_m = a^2V_0\tau_{sm}\psi; \quad (12)$$

$\dot{W}_{W(AC)}$ – мощность, рассеиваемая на поверхности AC :

$$\dot{W}_{W(AC)} = m_1 a^2 V_0 \tau_0 \operatorname{ctg} \left(\frac{\phi + \psi}{2} \right); \quad (13)$$

$\dot{W}_{W(BD)}$ – мощность, рассеиваемая на поверхности BD :

$$\dot{W}_{W(BD)} = m_1 a^2 V_0 \tau_d \operatorname{ctg} \left(\frac{\phi + \psi}{2} \right), \quad (14)$$

где τ_d – напряжение сдвига материала после выхода из деформационной зоны;

$\dot{W}_{l(0)}$, $\dot{W}_{l(f)}$ – мощности, рассеиваемые на поверхностях входного и выходного каналов соответственно:

$$\dot{W}_{l(0)} = 4m_1 a \tau_0 V_0 l_0, \quad (15)$$

$$\dot{W}_{l(f)} = 4m_2 a \tau_d V_0 l_f. \quad (16)$$

Выражения (9)–(16) ряда составляющих уравнения (8) использованы аналогично [10]. Однако в отличие от [10] в данной модели учитывается постепенное упрочнение материала по мере его прохождения через входную границу, пластическую зону и выходную границу этой зоны. Кроме того, приняты различные значения факторов трения, а именно: m_1 – для границ участка I и части участка IV на протяжении DB , m_2 – для оставшейся части границ участка IV. На границе участка II принято $m = 1$.

После подстановки выражений (9)–(16) в (8) получаем

$$\begin{aligned} \dot{W}_{\text{tot}} = & a^2 V_0 \tau_{sm} \psi + a^2 V_0 \tau_0 \operatorname{ctg} \left(\frac{\phi + \psi}{2} \right) + a^2 V_0 \tau_m \operatorname{ctg} \left(\frac{\phi + \psi}{2} \right) + a^2 V_0 \tau_{sm} \psi + \\ & + m_1 a^2 V_0 \tau_0 \operatorname{ctg} \left(\frac{\phi + \psi}{2} \right) + m_1 a^2 V_0 \tau_d \operatorname{ctg} \left(\frac{\phi + \psi}{2} \right) + 4m_1 a \tau_0 V_0 l_0 + 4m_2 a \tau_d V_0 l_f. \end{aligned} \quad (17)$$

Если $\bar{l}_0 = \frac{l_0}{a}$ и $\bar{l}_f = \frac{l_f}{a}$, то с учетом (7) давление прессования равно

$$P = [\tau_0(1 + m_1) + \tau_m + m_1 \tau_d] \operatorname{ctg} \left(\frac{\phi + \psi}{2} \right) + 2\tau_{sm} \psi + 4(m_1 \tau_0 \bar{l}_0 + m_2 \tau_d \bar{l}_f). \quad (18)$$

Минимальное значение верхней оценки может быть получено численным методом для процесса РКУП конкретного материала.

Для примера исследован процесс РКУП алюминиевого сплава АД33, кривая упрочнения которого описывается выражением $\sigma = 32 + 218\varepsilon^{0.25}$. В уравнении (18) величины \bar{l}_0 и \bar{l}_f приняты равными 0, поскольку мощности, рассеиваемые на поверхностях входного и выходного каналов, не оказывают влияния на результат минимизации верхней оценки. Минимальные значения полученного решения при различных величинах фактора трения в случае

РКУП с углом $\phi = 90^\circ$ определяли путем исследования функции $f(x) = P' / \tau_0$ (рис. 2), представленной в виде

$$\frac{P'}{\tau_0} = \left[(1 + m_1) + \frac{\tau_m}{\tau_0} + m_1 \frac{\tau_d}{\tau_0} \right] \operatorname{ctg} \left(\frac{\phi + \psi}{2} \right) + 2 \frac{\tau_{sm}}{\tau_0} \psi, \quad (19)$$

где $x = \psi \in [0; 90]$. Оптимальное значение угла деформационной зоны ψ соответствует минимуму значения функции $f(x) = P' / \tau_0$ при заданной величине фактора трения.

Полученная таким образом зависимость величины угла ψ от фактора трения m_1 для идеально пластичного материала и алюминиевого сплава АД33 представлена на рис. 3,а. С использованием этой зависимости определены величины суммарной деформации ε_{tot} и компоненты давления прессования P' / τ_0 . Зависимости величин ε_{tot} и P' / τ_0 от фактора трения m_1 приведены на рис. 3,б,в.

В случае РКУП упрочняемого материала размеры деформационной зоны больше, чем при обработке идеально пластичного материала. Этот эффект соответствует известным результатам исследования процессов прямого и углового прессования [12,13].

Полученные зависимости обеспечивают более точное представление о закономерностях процесса, позволяют правильно учесть влияние комплекса факторов при верхней оценке деформации и давления РКУП упрочняемого материала. Так, например, неправильная оценка степени упрочнения материала в деформационной зоне приводит к ошибочным представлениям о ее размерах. Если усредненное по деформационной зоне напряжение сдвига τ_{sm} определять как среднеквадратичное ($\tau_{sm} = \sqrt{0.5(\tau_0^2 + \tau_m^2)}$), то размеры деформационной зоны упрочняемого материала оказываются меньшими, чем идеально пластичного.

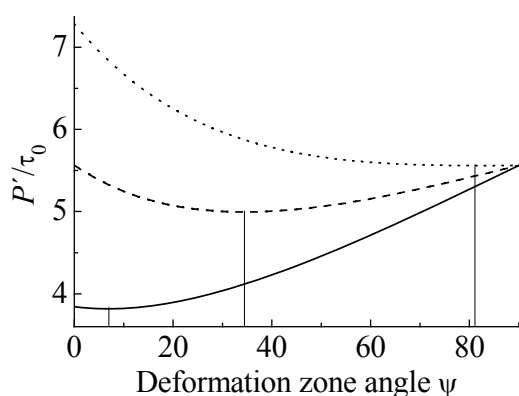


Рис. 2. Характер изменения уровня компоненты давления P' / τ_0 в зависимости от фактора трения m_1 и угла деформационной зоны ψ : — — $m_1 = 0$, --- — $m_1 = 0.4$, - - - — $m_1 = 0.8$

Относительное давление РКУП P / τ_0 определяется при добавлении к величине P' / τ_0 компоненты P'' / τ_0 , соответствующей диссипации энергии на поверхностях входного (выше точки *A*, рис. 1) и выходного (ниже точки *B*) каналов:

$$\frac{P''}{\tau_0} = 4 \left(m_1 \bar{l}_0 + m_2 \frac{\tau_d}{\tau_0} \bar{l}_f \right). \quad (20)$$

При расчетах давления прессования фактор трения m_2 на участке выходного канала ниже точки *B* (см. рис. 1) принимается значительно меньшим, чем m_1 .

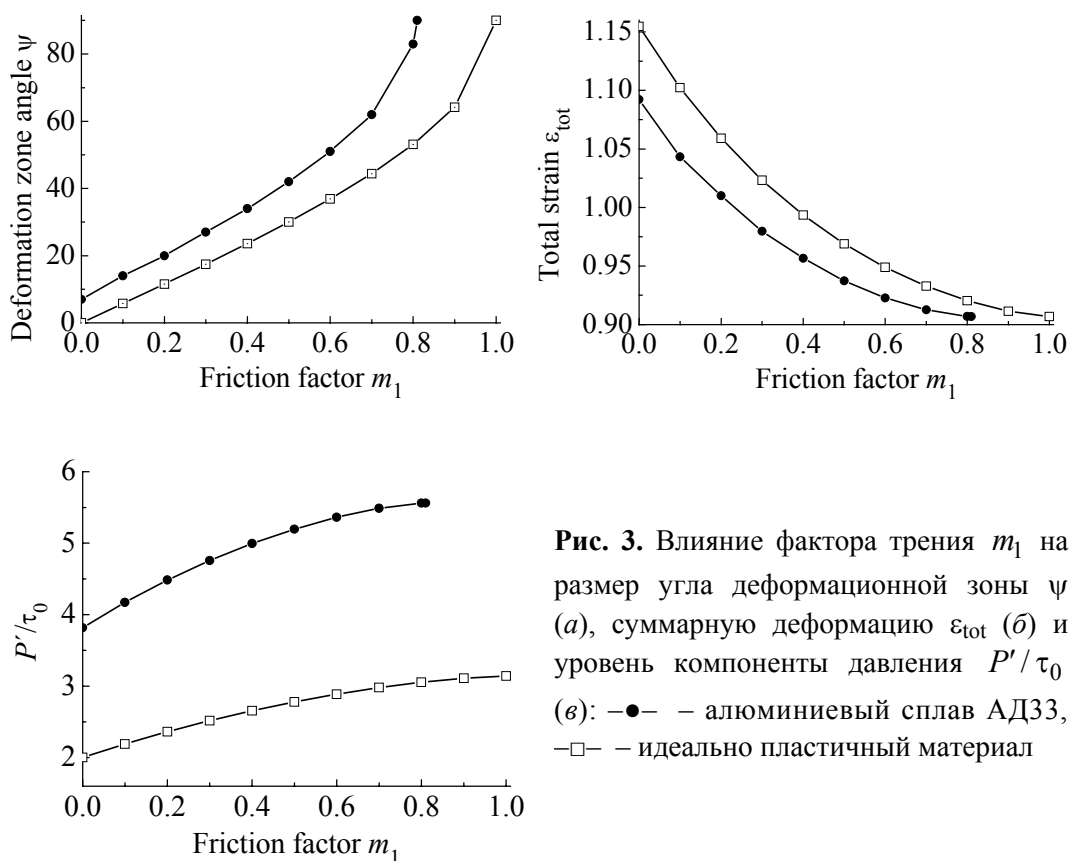


Рис. 3. Влияние фактора трения m_1 на размер угла деформационной зоны ψ (а), суммарную деформацию ϵ_{tot} (б) и уровень компоненты давления P'/τ_0 (в): —●— — алюминиевый сплав АД33, —□— — идеально пластичный материал

Выводы

1. Получена верхняя оценка параметров процесса РКУП заготовки с образованием застойной зоны, учитывающая комплексное влияние трения, геометрической характеристики матрицы, постепенного упрочнения материала по мере его прохождения через очаг пластической деформации.
2. Показана возможность определения минимальной верхней оценки параметров процесса конкретного материала путем численного решения задачи.
3. Полученное решение обеспечивает более корректный, чем в известных работах, учет степени упрочнения материала на различных участках канала, что важно для правильной оценки параметров деформационной зоны, силового режима процесса и эффективности изменения структуры материала при РКУП.

1. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства, ИКЦ «Академкнига», Москва (2007).
2. В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов, Д.А. Павлик, В.Ф. Малышев, Процессы пластического структурообразования металлов, Наука и техника, Минск (1994).

3. В.З. Спусканюк, Т.Е. Константинова, А.А. Давиденко и др., в сб.: Удосконалення процесів і обладнання обробки тиском в металургії і машинобудуванні, ДДМА, Краматорськ (2007), с. 37–42.
4. V. Spuskanyuk, A. Spuskanyuk, V. Varyukhin, J. Mater. Proc. Tech. **203**, 305 (2008).
5. П.Д. Чудаков, А.В. Кузнецов, КШП № 3, 3 (1971).
6. J. Alkorta, J.G. Sevillano, J. Mater. Proc. Tech. **141**, 313 (2003).
7. B.S. Altan, G. Purcek, I. Miskioglu, J. Mater. Proc. Tech. **168**, 137 (2005).
8. А.М. Лантев, Е.Ю. Валь, А.В. Периг, в сб.: Удосконалення процесів і обладнання обробки тиском в металургії і машинобудуванні, ДДМА, Краматорськ (2006), с. 316–322.
9. M. Reihanian, R. Ebrahimi, M.M. Moshksar, Mater. and Design **30**, 28 (2009).
10. A.R. Eivani, A. Karimi Taheri, Comp. Mater. Sci. **42**, 14 (2008).
11. В.З. Спусканюк, А.Н. Гангало, А.А. Давиденко, И.М. Коваленко, в сб.: Обработка материалов давлением, ДДМА, Краматорск (2009), с. 50–56.
12. И.Л. Перлин, Л.Х. Райтбарг, Теория прессования металлов, Металлургия, Москва (1976).
13. А.В. Периг, А.М. Лантев, С.В. Подлесный, в сб.: Вісник Донбаської державної машинобудівної академії, ДДМА, Краматорськ (2008), № 1, с. 128.

В.З. Спусканюк, О.М. Гангало, О.А. Давиденко

АНАЛІЗ ПРОЦЕСУ РІВНОКАНАЛЬНОГО КУТОВОГО ПРЕСУВАННЯ ЗАГОТОВКИ ЗА НАЯВНІСТЮ ЗАСТІЙНОЇ ЗОНИ

Методом верхньої оцінки виконано аналіз процесу рівноканального кутового пресування (РККП) заготовки при утворенні в матриці застійної зони. Враховано вплив геометричної характеристики матриці, тертя й зміцнення матеріалу в міру його проходження через вогнище пластичної деформації. Мінімальне значення верхньої оцінки одержане методом чисельного рішення завдання при заданій кривій зміцнення матеріалу. Наведено приклад такого рішення для випадку РККП заготовок зі сплаву АД33.

Ключові слова: рівноканальне кутове пресування, кутова гідроекструзія, деформація, тиск, швидкість, потужність

V.Z. Spuskanyuk, A.N. Gangalo, A.A. Davidenko

ANALYSIS OF EQUAL-CHANNEL ANGULAR EXTRUSION PROCESS IN VIEW OF DEAD ZONE FORMATION

The equal-channel angular extrusion process analysis by an upper bound method was performed with respect to dead metal zone. The effects of die geometry, friction and material strain hardening during passing over deformation zone were considered. Numeric calculation with given stress-strain hardening curve leads to upper bound solution extremum. The example of such solution for equal-channel angular extrusion of aluminum alloy AD33 billet was given.

Keywords: equal-channel angular extrusion, angular hydroextrusion, strain, pressure, velocity, power

Fig. 1. The deformation model

Fig. 2. Character of pressure component P'/τ_0 change versus friction factor m_1 and deformation zone angle ψ : — — $m_1 = 0$, --- — $m_1 = 0.4$, - - - — $m_1 = 0.8$

Fig. 3. The effect of friction factor m_1 on deformation zone angle ψ (a), total strain ε_{tot} (b) and pressure component P'/τ_0 (c): —●— — aluminum alloy AD33, —□— — perfectly plastic material

PACS: 62.20.-x

И.М. Коваленко¹, М.П. Старолат², А.А. Васильев², В.В. Макаренко²,
К.В. Ковтун²

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ГИДРОЭКСТРУДИРОВАННОГО ГАФНИЯ

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

²Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
НАН Украины
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина
E-mail: kkovtun@kipt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 31 марта 2009 года

Показана возможность получения прутков гафния методом гидроэкструзии. При степени деформации 40% прочность прутков гафния достигает 1000 МПа, а относительное удлинение снижается до 6%. Плотность дислокаций в таком материале составляет $7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Исследовано влияние температуры отжига на структуру и механические свойства гидроэкструдированного металла. Изучены характер поверхности разрушения образцов после испытаний на растяжение, а также изменение относительного сопротивления при термообработке. Установлено, что отжиг гидроэкструдированного гафния приводит к возврату его механических свойств и электросопротивления, изменению характера поверхности разрушения при механических испытаниях. Существенные изменения наблюдаются при температурах отжига выше 873 К. Начальная стадия рекристаллизации характеризуется неоднородностью по объему деформированного металла.

Ключевые слова: гафний, гидроэкструзия, термообработка, структура, механические свойства, электросопротивление

Введение

Гафний как конструкционный материал, который находит широкое применение в ядерной энергетике, еще недостаточно изучен с точки зрения изменения его свойств на различных стадиях механической и термической обработки при изготовлении из него необходимых изделий. Изменение свойств материала заготовок при обработке существенно зависит от содержания примесей. Так, имеется возможность загрязнения металла газовыми примесями при нагреве и проведении пластической деформации (ковке, прокатке, прессовании и т.д.) на воздухе без использования защитных оболочек. Поэтому представляет интерес изучение возможности изготовления прутковых изделий из гаф-

ния методом гидроэкструзии при комнатной температуре. Этот метод [1] позволяет деформировать труднообрабатываемые материалы для получения изделий с различной формой поперечного сечения. Гафний относится к труднообрабатываемым материалам, поэтому получение таких изделий методом гидроэкструзии представляется весьма перспективным.

Целью данных исследований было изучение возможности изготовления прутковых изделий из гафния методом гидроэкструзии, а также свойств и структуры полученных прутков после термообработки.

Материал и методики исследований

В качестве исходного материала использовали слитки гафния марки ГФЭ-1 после электронно-лучевого переплава [2]. Из слитков, помещенных в чехлы из малоуглеродистой стали, горячей ковкой и последующим горячим прессованием были получены прутки, с которых химическим травлением удаляли стальную оболочку [3]. Полученные прутки гафния затем подвергали гидроэкструзии (рис. 1)*.

Проведенные эксперименты показали, что исходный пруток гафния диаметром 9 мм можно гидроэкструдировать за один проход со степенью де-

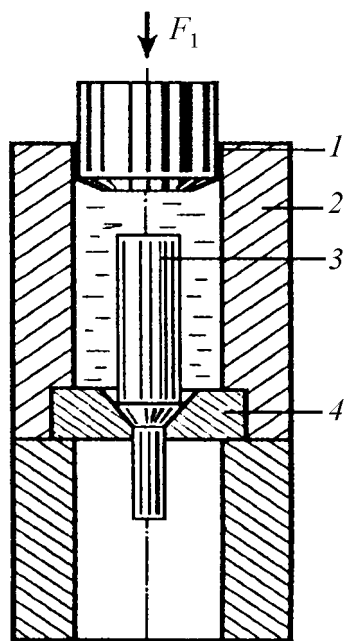


Рис. 1. Схема гидроэкструзии: 1 – пуансон, 2 – контейнер с рабочей жидкостью, 3 – заготовка, 4 – матрица

формации 40%. При этом возникают значительные внутренние напряжения, что приводит к появлению продольных трещин в прутках. Чтобы исключить образование трещин, исходные прутки перед гидроэкструзией предварительно отжигали при 1273 К в течение 1 h.

Механические свойства исследовали на образцах, вырезанных из прутков вдоль направления экструзии. При комнатной температуре изучали изменение микротвердости, прочности, относительного удлинения в зависимости от температуры отжига вплоть до температуры 1073 К. Значения прочностных характеристик и относительного удлинения получали при испытаниях на растяжение. Также были проведены исследования: возврата электросопротивления; микроструктуры методом оптической микроскопии; изменения структуры поверхности разрушения методом растровой электронной микроскопии, а дислокационной структуры – методом просвечивающей электронной микроскопии.

* Эксперименты по гидроэкструзии проводили в Донецком ФТИ им. А.А. Галкина НАН Украины.

Образцы для механических испытаний вырезали на электроискровом станке. Затем образцы шлифовали на наждачной бумаге и подвергали химической полировке в растворе, состоящем из H_2O , HNO_3 , HCl (по 10 ml) и HF (5 ml). Последующее травление таких образцов в растворе, состоящем из H_2O , HNO_3 (по 45 ml) и HF (10 ml), позволило выявлять микроструктуру образцов гафния при исследовании с помощью оптического микроскопа.

Образцы для испытаний на растяжение имели поперечное сечение $2 \times 0.7 \text{ mm}$ и рабочую длину 10 mm. Скорость деформации при растяжении составляла $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Зависимость нагрузки от удлинения исследуемых образцов записывали на двухкоординатном самописце. Из полученных кривых растяжения находили пределы пропорциональности и прочности, а также относительное удлинение. Структуру поверхности разрушения на образцах (после деформации растяжением до разрушения) исследовали методом растровой микроскопии на микроскопе РЭММА-202М.

Для изучения влияния термообработки на структуру и свойства материала образцы отжигали в вакуумной печи сопротивления при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ при различных температурах в течение 1 h. Для исключения влияния пленки оксинитридных соединений, образующихся на поверхности образцов, поверхностный слой толщиной около 10 μm удаляли шлифовкой на наждачной бумаге, а слой толщиной около 20 μm – химической полировкой.

Микротвердость образцов после механической и химической полировки измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке на алмазной пирамидке 100 g.

Электросопротивление измеряли при комнатной температуре и при температуре жидкого азота на образцах, предназначенных для испытаний на растяжение, после предварительной химической полировки. Из полученных значений электрических сопротивлений при 300 и 77 K находили их отношение, которое указывало на изменение содержания дефектов кристаллической решетки гафния при отжиге.

Для изучения дислокационной структуры образцов гафния методом просвечивающей электронной микроскопии использовали электронный микроскоп TESLA-BS-613 при ускоряющем напряжении 100 kV. Утонение образцов гафния для этих исследований предварительно проводили в растворе для химической полировки (состав указан выше), а заключительную электрополировку – в растворе, содержащем 5 ml хлорной кислоты в 100 ml этилового спирта при температуре -70°C и напряжении 30 V.

Результаты исследований

Изменение характеристик прочности и пластичности в гидрозэкструдированных прутках после отжига представлено на рис. 2. Из графика видно, что в результате обработки прочность гафния достигает 1000 МПа, предел пропорциональности – 870 МПа, а относительное удлинение снижается до 6%. С повышением температуры отжига пластичность возрастает до 20%, а предел пропорциональности снижается более существенно, чем предел прочности.

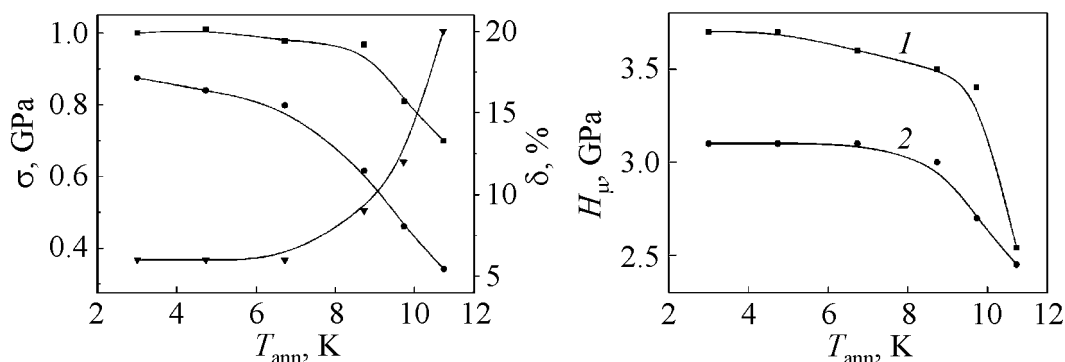


Рис. 2. Зависимость прочностных характеристик и относительного удлинения экструдированного гафния от температуры отжига: —■— — σ_b , —●— — σ_{ys} , —▼— — δ

Рис. 3. Зависимость микротвердости экструдированного гафния от температуры отжига: 1 — на боковой продольной поверхности, 2 — на торцевой поверхности прутка

Зависимость микротвердости от температуры отжига приведена на рис. 3. В деформированном состоянии микротвердость на боковой поверхности составляет 3700 МПа. Следует отметить, что микротвердость на торцевой поверхности цилиндрических экструдированных заготовок ниже, чем на боковой, и составляет 3100 МПа. При этом существенное снижение микротвердости наблюдается после отжига свыше 873 К, а различие в твердости экструдированного прутка на боковой и торцевой поверхностях становится незначительным.

Исследование микроструктуры боковой и торцевой поверхностей заготовок на оптическом микроскопе показало, что в результате гидроэкструзии исходные зерна, наблюдаемые на боковой поверхности, претерпевают значительные изменения за счет их удлинения и фрагментации (рис. 4). Если в исходной заготовке размер зерна на боковой поверхности составлял около 120 μm , то после гидроэкструзии наблюдаются фрагменты шириной 10–15 μm и длиной около 30 μm . На торцевой поверхности полученных прутков обнаружены только отдельные фрагменты этих зерен размером около 10 μm .

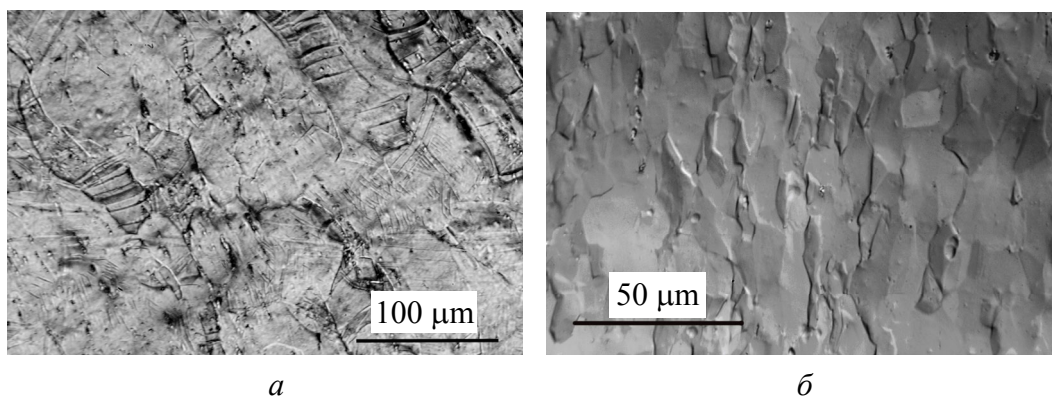


Рис. 4. Структура торцевой (а) и боковой (б) поверхностей гидроэкструдированного прутка гафния

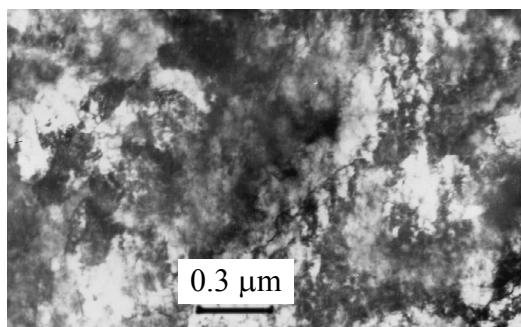


Рис. 5. Дислокационная структура гидроэкструдированного гафния до проведения термообработок

кристаллографических плоскостей представляют точечные рефлексы как от монокристаллического образца.

Из зависимостей механических свойств гидроэкструдированного гафния от температуры отжига видно, что такие характеристики, как микротвердость, прочность и пластичность, изменяются незначительно при повышении температуры отжига до 873 К, и только отжиг при более высоких температурах приводит к резкому снижению микротвердости, прочности и увеличению относительного удлинения. Предел пропорциональности более чувствителен к повышению температуры отжига и более заметно снижается при температурах отжига выше 673 К.

Изменение отношения электрического сопротивления ρ_{300}/ρ_{77} в зависимости от температуры отжига показано на рис. 6. При температуре отжига выше 873 К наблюдается резкий рост величины этого отношения.

Как видно из поведения механических свойств и электросопротивления, процессы возврата этих характеристик в зависимости от температуры отжига в гидроэкструдированном гафнии начинаются при нагреве выше 873 К. Поэтому исследования дислокационной структуры проводили на образцах, отожженных при 973 К. Структура, наблюдаемая в электронном микроскопе (рис. 7), соответствует начальной стадии рекристаллизации. Следует отметить,

Дислокационная структура гидроэкструдированного гафния, наблюдаемая в базисных плоскостях, представляет собой сплетение дислокаций с множественными ступеньками (рис. 5). Плотность дислокаций достигает приблизительно $7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, фрагментация зерен на отдельные разориентированные блоки не наблюдается. Электронограмма от таких участков не становится кольцевой, а наблюдаемые отражения от

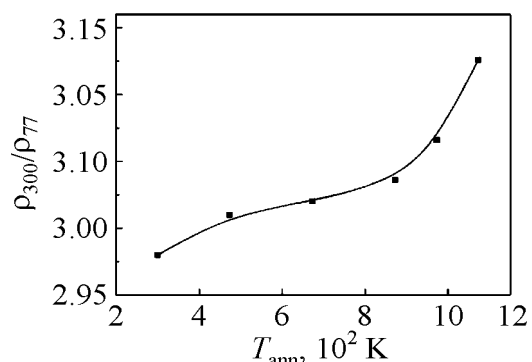


Рис. 6. Зависимость величины относительного сопротивления от температуры отжига

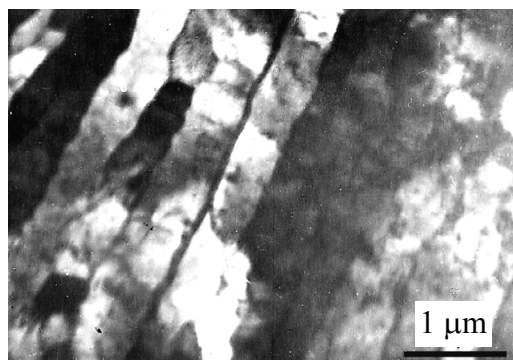


Рис. 7. Структура гидроэкструдированного гафния после отжига при температуре 973 К в течение 1 h

что этот процесс протекает неравномерно по объему образца. Наблюдаются отдельные рекристаллизованные зерна размером несколько микрон, которые соседствуют с полигонизованными блоками шириной $\sim 0.1 \mu\text{m}$ и длиной $\sim 1 \mu\text{m}$. На других участках изученного образца наблюдаются полигонизованные блоки шириной $\sim 0.4 \mu\text{m}$ и длиной несколько микрон.

Поверхности разрушения гидроэкструдированного неотожженного гафния после деформации растяжением при комнатной температуре в зависимости от температуры отжига, наблюдаемые в растровом электронном микроскопе, представлены на рис. 8. Их характерной особенностью является волокнистый вид структуры разрыва. Реализацию подобного характера проявления поверхности разрушения можно представить так, что зерна и их блоки в процессе деформации гидроэкструзией вытягиваются в виде нитевидных кристаллов, которые при растяжении деформируются, как псевдонитевидный материал. С повышением температуры отжига до 673 К вид поверхности разрушения становится типичным для мелкозернистых материалов с размером кристаллов 10–20 μm , а наблюдаемые при большом увеличении ступеньки сколов свидетельствуют о протекании процесса хрупкого разрушения.

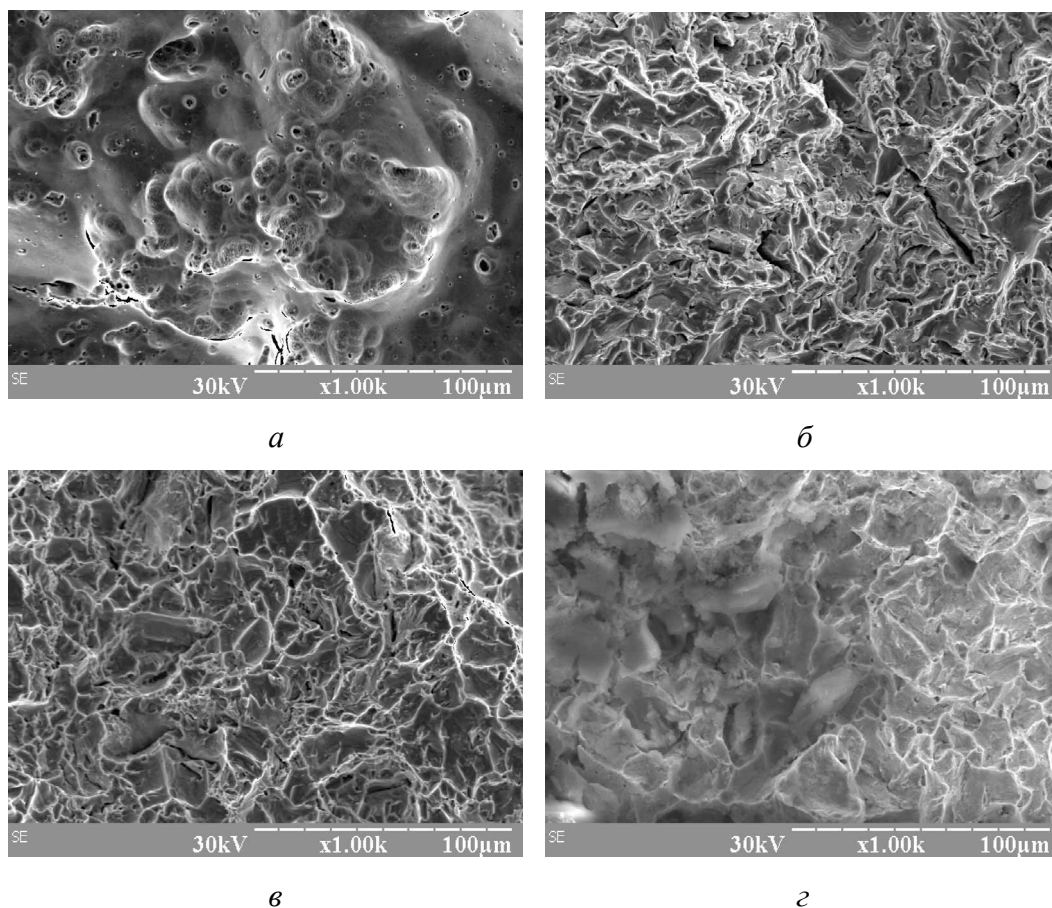


Рис. 8. Поверхности разрушения гидроэкструдированного гафния после деформации растяжением при комнатной температуре без отжига (*a*) и с отжигом (К) в течение 1 h: *б* – 673, *в* – 973, *з* – 1073

Как показал метод просвечивающей электронной микроскопии, после отжига при 973 К выявляется начальная стадия рекристаллизации. Размер отдельных блоков увеличивается до нескольких десятков микрон, а ступенек скола на поверхности отрыва этих блоков не наблюдается, что свидетельствует о переходе к вязкому разрушению. Отжиг при 1073 К приводит к рекристаллизации с образованием зерен величиной 10–30 μm . Однако этот процесс протекает неравномерно по сечению образцов, о чем свидетельствуют большой разброс размеров зерен и структура поверхности разрушения при растяжении, характеризующаяся большим разбросом размеров зерен (рис. 8).

Обсуждение результатов

Холодная пластическая деформация гафния приводит к сильному наклепу материала (что проявляется в резком увеличении прочности) и снижению пластичности. При прокатке наибольшая степень деформации без растрескивания заготовки составляет $\sim 30\%$, а в нашем случае при гидроэкструзии – 40% . Прочность гафния сорта ГФЭ-1 после прокатки на 30% при комнатной температуре достигает 950 МПа, а относительное удлинение снижается до 5% [4]. Деформация гидроэкструзией на 40% приводит к подобным значениям механических свойств, возврат которых при последующих отжигах должен быть соответственно подобным. Так, существенное снижение микротвердости, прочности и повышение пластичности в обоих случаях начинается после отжига при температурах выше 873 К. Изменение предела пропорциональности в зависимости от температуры отжига холоднокатаного и гидроэкструдированного гафния имеет подобные зависимости, т.е. существенное снижение этой величины начинается при температуре отжига выше 673 К.

Несколько отличается изменение отношения электросопротивлений ρ_{300}/ρ_{77} с повышением температуры отжига. В прокатанном гафнии наблюдается более существенное повышение этой величины при температуре отжига 873 К по сравнению с гидроэкструдированным материалом. В этом интервале температур возврат электросопротивления обычно связывают с уходом атомов внедрения и вакансий к местам стоков или их взаимной аннигиляции [5]. Незначительное уменьшение электросопротивления при отжиге при температуре около 800 К в гидроэкструдированном гафнии можно связать с существенным нагревом материала в процессе гидроэкструзии. Так, по данным [1], нагрев труднодеформируемого металла способен достигать 250°C . Локальный разогрев в плоскостях скольжения дислокаций бывает значительно выше, что может существенно снизить концентрацию точечных дефектов по сравнению с деформацией прокаткой с небольшими степенями обжатия между проходами. Снижение предела пропорциональности при температуре отжига до 800 К может быть связано со стоком точечных дефектов к дислокациям, приводящим к увеличению расстояния между точками закрепления дислокаций.

При температурах отжига немного выше 800 К, как видно из зависимости ρ_{300}/ρ_{77} от температуры отжига, начинается процесс аннигиляции дислокаций, приводящий к снижению их плотности, что сопровождается уменьшением микротвердости, прочности и увеличением пластичности. Дальнейшее повышение температуры отжига сопровождается образованием блоков, свободных от дислокаций, и последующей рекристаллизацией. В этом случае прочностные характеристики металла определяются размером зерен и снижаются по закону Холла–Петча.

Как следует из электронно-микроскопических исследований, рекристаллизация в изученном материале протекает неравномерно по объему металла, что свидетельствует о неравномерном распределении остаточных напряжений по объему образца. Это, в свою очередь, можно объяснить различной ориентацией зерен в исходной заготовке по отношению к деформирующим напряжениям, что особенно существенно для металлов с ГПУ-решеткой.

Выводы

1. Показана возможность изготовления прутков гафния гидроэкструзией при комнатной температуре. При испытаниях максимальная деформация заготовки достигала 40%.
2. Обнаружено, что прочность гафния при испытаниях на растяжение образцов, вырезанных вдоль направления экструзии, достигает 1000 МПа, а относительное удлинение снижается до 6%.
3. Установлено, что при отжиге гидроэкструдированного гафния его разупрочнение и возврат механических свойств происходят при температурах выше 873 К.
4. Изучена микроструктура и структура поверхности разрушения гидроэкструдированного гафния.

1. В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, В.З. Спусканюк, Теория и практика гидроэкструзии, Наукова думка, Киев (2007).
2. И.М. Неклюдов, В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, К.В. Ковтун, М.П. Коцарь, А.П. Мухачов, Научные ведомости, Сер. Физика, Белгородский государственный университет, № 1, 127 (2001).
3. В.М. Ажажа, К.В. Ковтун, П.Н. Вьюгов, З.Г. Карлина, ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение» вып. № 3, (1998); там же № 4, (1998).
4. Р.В. Ажажа, А.А. Васильев, К.В. Ковтун, М.П. Старолат, Труды XVIII международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, 8–13 сентября 2008 г., Алушта, Крым (2008), с. 178.
5. Ван Бюрен, Дефекты в кристаллах, Изд-во иностр. лит., Москва (1962).

І.М. Коваленко, М.П. Старолат, А.О. Васильєв, В.В. Макаренко, К.В. Ковтун

ВПЛИВ ТЕРМООБРОБКИ НА ВЛАСТИВОСТІ ТА СТРУКТУРУ ГІДРОЕКСТРУДОВАНОГО ГАФНІЮ

Показано можливість отримання прутків гафнію методом гідроекструзії. При деформації на 40% міцність прутків гафнію досягає 1000 МПа, а відносне подовження знижується до 6%. Щільність дислокацій в такому матеріалі складає $7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Досліджено вплив температури відпалу на структуру та механічні властивості гідроекструдованого металу. Вивчено характер поверхні руйнування зразків після випробувань на розтягування, а також зміну відносного електроопору при термообробці. Відпал гідроекструдованого гафнію призводить до повернення його механічних властивостей, електроопору, зміни характеру поверхні руйнування при механічних випробуваннях. Істотні зміни спостерігаються при температурах відпалу вище 873 К. Початкова стадія рекристалізації характеризується неоднорідністю по об'єму деформованого металу.

Ключові слова: гафній, гідроекструзія, термообробка, структура, механічні властивості, електроопір

І.М. Kovalenko, M.P. Starolat, A.A. Vasil'ev, V.V. Makarenko, K.V. Kovtun

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON PROPERTIES AND STRUCTURE OF HYDROSTATICALLY EXTRUDED HAFNIUM

A possibility of making hafnium bars by means of hydrostatic extrusion has been demonstrated. At a 40% deformation the strength characteristics of hafnium bars amounts to 1000 MPa, while the relative elongation decreases to 6%. Dislocation density in such a material makes $7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Influence of the annealing temperature on structure and mechanical properties of hydroextruded metal has been studied. Surface of failure of the strain-tested samples has been also investigated as well as changes in resistance ratio at heat treatment. The annealing of hydroextruded hafnium results in the recovery of mechanical properties and electrical resistance, as well as in changes of the surface of failure during mechanical tests. Significant variations are observed at annealing temperatures exceeding 873 K. The initial stage of recrystallization is characterized by volume inhomogeneity of deformed metal.

Keywords: hafnium, hydroextrusion, annealing, structure, mechanical properties, electrical resistance

Fig. 1. The scheme of hydroextrusion procedure: 1 – punch, 2 – container with oil, 3 – billet, 4 – die

Fig. 2. Dependence of strength characteristics and relative elongation of extruded hafnium on the annealing temperature : —■— — σ_b , —○— — σ_{ys} , —▼— — δ

Fig. 3. Dependence of microhardness of extruded hafnium on the annealing temperature: 1 – on the lateral surface, 2 – on the frontal surface of the bar

Fig. 4. Structure of the frontal (a) and lateral (b) surface of the hydroextruded hafnium bar

Fig. 5. Dislocation structure of hydroextruded hafnium before heat treatment

Fig. 6. Dependence of the resistance ratio on the annealing temperature

Fig. 7. Structure of hydroextruded hafnium after annealing at a temperature of 973 K for 1 h

Fig. 8. Surface of failure of hydroextruded hafnium after tensile deformation at room temperature without annealing (*a*) and with annealing (K) for 1 h: *б* – 673, *в* – 973, *г* – 1073

PACS: 62.20.Fe

Ю.Н. Подрезов¹, Н.Д. Рудык¹, В.И. Даниленко¹, Р.Ю. Кулагин²,
А.В. Решетов², Я.Е. Бейгельзимер²

ТВЕРДОСТЬ ДЕФОРМИРОВАННОГО ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОГО РАЗНЫМИ СХЕМАМИ ДЕФОРМАЦИИ

¹Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03680, Украина
E-mail: podrezov@materials.keiv.ua

²Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: a_reshetov@yahoo.com

Статья поступила в редакцию 22 апреля 2009 года

Разработана методика анализа влияния температуры и степени одноосной деформации на твердость, основанная на измерении твердости в продольном сечении образца, испытанного на одноосное растяжение. Проведен комплекс исследований на титане технической чистоты в рекристаллизованном состоянии и после различных деформационных обработок. Изучено влияние температуры одноосного растяжения и степени деформации на значение твердости образцов, находящихся в различных структурных состояниях.

Ключевые слова: твердость, одноосное растяжение, винтовая экструзия, степень деформации, термостабильность

Измерение твердости – один из наиболее простых и широко распространенных методов определения механических свойств материалов. Благодаря своей простоте этот метод широко используется для первичной проверки качества металла на различных этапах получения и термомеханической обработки. В более прецизионных экспериментах он применяется для установления температур устойчивой работы изделия, когда твердость измеряется после высокотемпературной обработки материала (например, при определении теплостойкости режущего инструмента) либо непосредственно при повышенной температуре (так называемая горячая твердость).

Исследования твердости особенно важны в тех случаях, когда невозможно использовать другие методы механических испытаний. Примером таких экспериментов является определение параметров упрочнения керамики, а также изучение свойств покрытий и поверхностно-упрочненных градиентных материалов. При этом важно правильно сопоставить параметры твердо-

сти с другими механическими свойствами. Разработано несколько теорий, устанавливающих соотношения между значениями твердости и напряжением течения материала. Наиболее глубоко эти вопросы рассмотрены в работах [1–3] для случая конического четырехгранного индентора Виккерса или такого же индентора, используемого при испытаниях на микротвердость. Согласно этим теориям при стандартном угле заточки индентора 136° твердость по Виккерсу HV равна утроенному значению напряжения течения при 8% деформации σ_8 при испытании на одноосное растяжение или сжатие:

$$HV/\sigma_8 = 3. \quad (1)$$

Подобное соотношение соблюдается для испытаний на микроиндентирование. В этом случае пределы текучести ставятся в соответствие с микротвердостью. Для однофазных материалов достаточно хорошо выполняется соотношение $H_\mu/\sigma_8 = 3$, где H_μ – микротвердость материала.

Приведенные соотношения неоднократно проверялись экспериментально и хорошо работают для подавляющего большинства исследованных материалов. Очевидно, что соотношение между твердостью и пределом текучести не столь однозначно и зависит от скорости упрочнения на начальных стадиях деформации (от 0 до 8%). Коэффициент пропорциональности может изменяться от 4–6 для рекристаллизованных материалов до 3.2–3.8 – для деформированных.

При изменении угла заточки индентора экспериментально определенное значение твердости будет соответствовать утроенному напряжению течения, но при другой степени деформации, величина которой определяется из соотношения

$$e = \ln \sin \gamma, \quad (2)$$

где e – деформация, γ – угол заточки индентора.

Это выражение было использовано Ю.В. Мильманом с сотрудниками [3] для построения обобщенной кривой упрочнения, полученной путем объединения в одну зависимость значений твердости, найденных для инденторов разной остроты. Таким образом, исследования твердости позволяют получить полезную информацию о механическом поведении материалов, а правильная интерпретация результатов дает возможность вплотную приблизиться к оценке стандартных механических характеристик.

В работах [4,5] такой метод был использован для исследования механического поведения деформированного титана. Авторами [4] изучено влияние степени предварительной деформации на твердость и предел текучести прокатанного титана (рис. 1).

Из рисунка видно, что отношение твердости к пределу текучести для материала с малой деформацией (до $e = 0.5$) значительно превосходит теоретическое соотношение теории твердости (1) из-за большой разницы между пределом текучести и напряжением σ_8 . Однако при увеличении степени

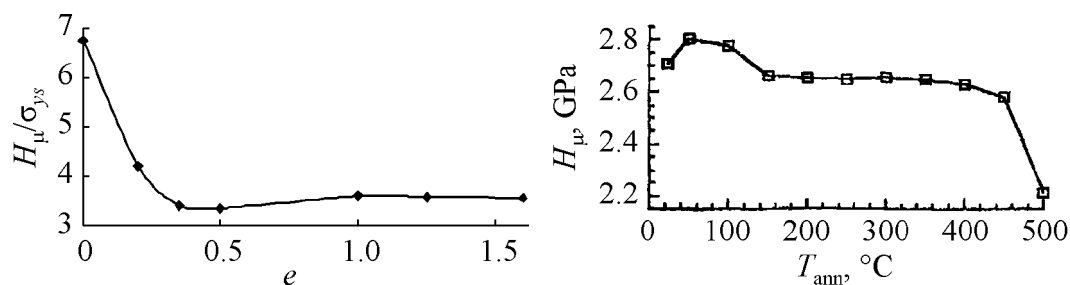


Рис. 1. Параметры H_{μ}/σ_{ys} для случая восстановленной твердости

Рис. 2. Температурная зависимость твердости титана, продеформированного по схеме Виккерса [5]

предварительной деформации эта величина приближается к теоретическому значению, поскольку предел текучести деформированного материала приближается к напряжению течения при 8%. Этот результат полезен для оценки величины предела текучести по значениям твердости в сильнодеформированных материалах.

В работе Р.З. Валиева с сотр. [5] исследовалось влияние предварительного нагрева на твердость образцов титана, подвергнутого равноканальному угловому (РКУ) прессованию. Представленные на рис. 2 результаты свидетельствуют о том, что изменение температуры отжига от комнатной до 400°C практически не влияет на твердость, но при последующем повышении температуры до 500°C микротвердость уменьшается. Этот результат важен с научной точки зрения для определения пределов устойчивости деформационной субструктуры и с практической – для нахождения оптимальных условий термомеханической обработки. Согласно данным [5] предел текучести исследованного РКУ-прессованного титана $\sigma_{0.2} = 720$ МПа. Тогда искомое отношение между пределом текучести и твердостью составляет $H_{\mu}/\sigma_{0.2} = 2680/720 = 3.7$.

В настоящей статье предлагается дальнейшее развитие этих представлений с использованием оригинальной методики испытания на твердость образцов, предварительно продеформированных по схеме одноосного растяжения. В этом случае на разных участках образца возникает разная степень деформации: в головке образец не деформирован, в области равномерного формоизменения образца деформация мала, в области шейки она резко возрастает. Таким образом, в пределах одного образца можно изучать влияние температуры и степени деформации на твердость и, как следствие, на особенности структурных перестроек материала.

Материал и методика

Материалом для исследования служил сплав титана технической чистоты ВТ1-0, из которого изготавливали цилиндрические образцы на одноосное растяжение: диаметр 3 mm, длина рабочей части 20 mm. После испытания образцы разрезали вдоль оси растяжения, на них в продольном сечении го-

товили шлиф, после чего методом фотометрирования определяли деформацию в каждом сечении. Измерение проводили в восьми выбранных поперечных сечениях, находящихся на разных расстояниях от центра шейки. Для каждого сечения была рассчитана величина истинной деформации

$$e = \ln(S_0/S_k) = 2\ln(d_0/d_k), \quad (3)$$

где d_0 – начальный диаметр образца, d_k – диаметр образца в данном сечении после испытания. В выбранных сечениях от центра образца к краю с помощью прибора ПМТ-3 был нанесен ряд уколов. Чтобы поля от соседних уколов не перекрывались, расстояние между уколами составляло не менее 5 размеров отпечатков. Микротвердость измеряли при нагрузке 20 г, размер отпечатков составлял 10–20 μm . Поэтому расстояние между уколами составляло примерно 120 μm , а количество уколов в каждом сечении – от 9 до 17 (в зависимости от диаметра исследуемого сечения).

Результаты экспериментов

Данные о распределении микротвердости по сечениям исследованного образца, предварительно испытанного на одноосное растяжение, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Распределение микротвердости по сечениям образца, исследованного после испытаний на одноосное растяжение

d_k	E	H_{μ}, GPa																
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	max	average
1.56	1.78	2.7	2.3	2.6	2.5	2.3	2.8	2.7	2.6	2.9	–	–	–	–	–	–	2.9	2.7
1.63	1.68	2.7	3.0	2.9	2.8	2.8	2.9	2.4	2.5	2.5	–	–	–	–	–	–	3.0	2.7
1.65	1.6	3.3	2.7	2.6	2.7	2.7	2.6	2.7	2.4	2.3	–	–	–	–	–	–	3.3	2.7
1.68	1.5	2.6	2.8	2.5	2.4	2.4	2.8	2.6	2.5	2.3	2.1	–	–	–	–	–	2.8	2.6
1.86	1.1	2.5	2.8	2.4	2.9	2.9	2.3	2.6	2.7	2.9	2.4	2.6	1.8	–	–	–	2.9	2.5
2.7	0.5	2.5	2.1	2.1	2.4	2.4	2.7	2.4	2.3	2.4	2.7	2.4	2.6	2.3	2.3	2.2	2.7	2.3
2.85	0.25	2.1	2.3	2.1	2.3	2.3	2.3	2.3	2.0	2.0	2.0	1.9	2.1	1.9	2.0	1.9	2.3	2.2
3	0	2.1	2.3	2.1	2.3	2.3	2.3	2.3	2.0	2.0	2.0	2.9	2.1	1.9	2.0	1.9	2.3	2.1

По средним значениям построен график изменения микротвердости от степени деформации (рис. 3). График представляет собой восходящую кривую за исключением последней точки, где твердость измерялась на участке предразрушения. Рост твердости с повышением степени деформации связан с деформационным упрочнением материала, а уменьшение значения твердости в последней точке можно объяснить увеличением пористости, которая предшествует формированию ямочного излома в титане при одноосном растяжении.

По такой же методике была исследована твердость в образцах титана, испытанных на одноосное растяжение при более высоких (100–200°C) температурах. Результаты этих экспериментов представлены на рис. 4 в виде зависимости

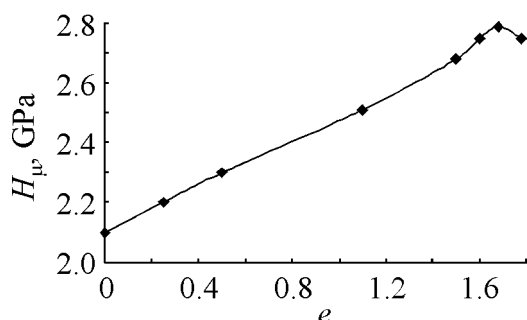


Рис. 3. Зависимость микротвердости от степени деформации

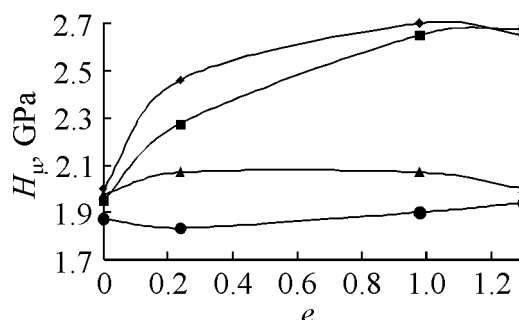


Рис. 4. Зависимость микротвердости от степени деформации для образцов, испытанных на растяжение при разных температурах, °C: \blacklozenge – 20, \blacktriangle – 100, \bullet – 200, \blacksquare – образец, испытанный при комнатной температуре и отожженный после испытания при 200°C

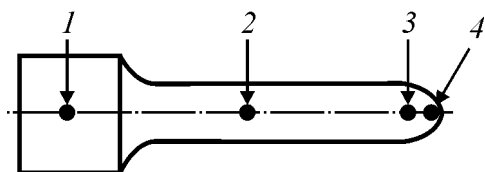


Рис. 5. Характерные точки образца: 1 – в его головке; 2 – на участке равномерной деформации; 3 – в области шейки; 4 – в области шейки на участке предразрушения

твердости от деформации. Для простоты на графике приведены значения твердости в наиболее характерных точках (см. рис. 5): в головке образца (1), где деформация отсутствует; на участке равномерной деформации (2), где деформация 0.25; в области шейки (3), где деформация 0.9; в области шейки на участке предразрушения (4), где деформация 1.35.

Из полученных данных следует, что незначительное повышение температуры деформации до 100 и 200°C практически полностью нивелирует процесс упрочнения (т.е. зависимость твердости от степени деформации практически отсутствует). По-видимому, одноосное растяжение при этих температурах сопровождается процессами интенсивного динамического возврата деформационной структуры. Особо отметим, что данный эффект имеет динамическую природу, т.е. релаксация наступает в результате взаимодействия подвижных дислокаций. В пользу этого вывода свидетельствуют результаты испытания образца, растянутого при комнатной температуре и дополнительно нагретого до 200°C. Как видно из графика, в этом случае зависимость твердости от степени деформации практически совпадает с зависимостью, полученной на образце, испытанном при комнатной температуре. Такое совпадение свидетельствует об отсутствии статического возврата при нагреве деформированного образца на 200°C.

Подобный эксперимент был проведен нами на предварительно деформированных образцах титана. В первом случае исследовали образцы, подвергнутые винтовой экструзии (ВЭ) по схеме 4 прохода при 400°C и один при комнатной температуре, во втором – образцы, прокатанные до большой степени деформации ($e = 1.7$) при комнатной температуре. Из деформирован-

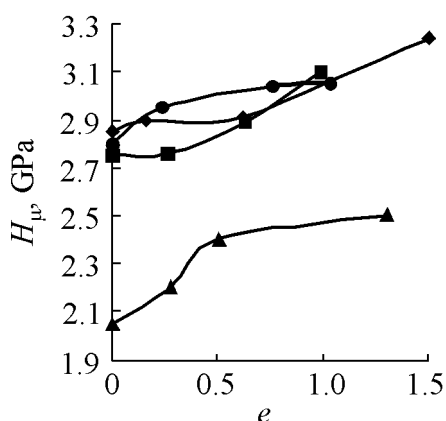


Рис. 6. Влияние деформации растяжения на микротвердость титана, предварительно деформированного методом ВЭ при разных температурах, °C: ● – 20, ◆ – 200, ■ – 400, ▲ – 500

ных заготовок вырезали образцы на одноосное растяжение, материалы испытывали в диапазоне 20–500°C, после чего проводили испытания на твердость по вышеописанной методике.

Результаты испытаний образцов после ВЭ приведены на рис. 6.

Поскольку испытания на растяжение были проведены в широком диапазоне температур, возникла возможность не только проанализировать влияние деформации растяжения на свойства предварительно продеформированных образцов, но и оценить влияние температуры испытаний на процессы, которые происходят в разных участках образцов: в зоне захвата (т.е. там, где происходит статический возврат) и в рабочей части образца (где идет динамический возврат).

Из приведенных данных видно, что в районе шейки образцы существенно упрочняются. Их твердость растет приблизительно на 20%. Эти результаты подтверждают известные положения теории интенсивной пластической деформации о положительной роли одноосных схем нагружения при повторной деформации. Из данных, представленных на рис. 6, следует, что приложение нагрузки по одноосной схеме (одноосное растяжение) ведет к увеличению упрочнения аналогично тому, как это имеет место в экспериментах при прокатке образцов, предварительно деформированных методом РКУ-прессования [6]. Численные значения предела текучести можно оценить по значению твердости из соотношения $\sigma_{0.2} \sim H_v/3.7$. Значение предела текучести в области больших деформаций в районе шейки можно оценить величиной 900 МПа, тогда как в области захватов, где пластическая деформация отсутствует, предел текучести приблизительно равен 700 МПа.

На рис. 7 показано влияние температуры испытания (методом растяжения) на твердость на разных участках образца. При температурах от комнатной до 400°C включительно твердость образцов как в области захвата, так и в области шейки практически не изменяется с повышением температуры испытания. Лишь при температуре 500°C твердость уменьшается, причем одинаково как в районе шейки, так и в районе захвата.

Полученные данные важны с точки зрения анализа влияния повторной деформации на свойства образцов, продеформированных ВЭ. Отсутствие разупрочнения в образцах, продеформированных при высоких (300–400°C) температурах, свидетельствует о стабильности деформационной

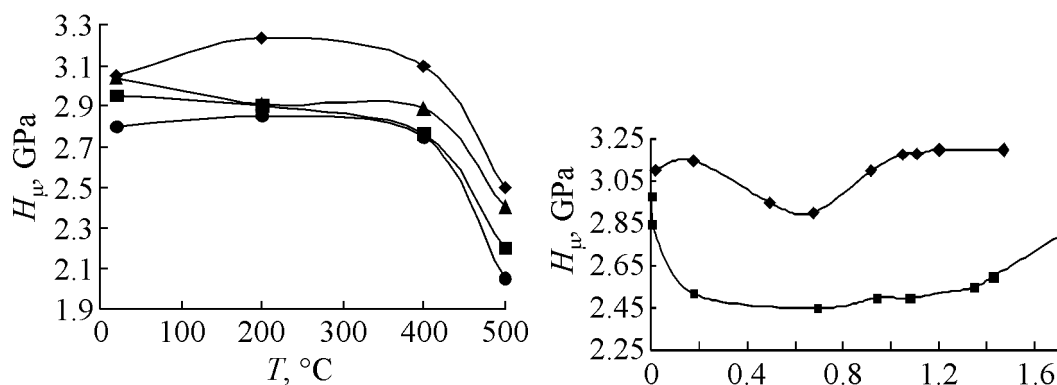


Рис. 7. Влияние температуры на микротвердость титана, предварительно продеформированного методом ВЭ при растяжении ϵ : \bullet – 0, \blacksquare – 0.15–0.25, \blacktriangle – 0.40–0.50, \blacklozenge – 0.63–0.78

Рис. 8. Влияние деформации растяжения на микротвердость титана, предварительно продеформированного прокаткой при 300 (\blacklozenge) и 500°C (\blacksquare)

наноструктуры не только к статическому, но и динамическому возврату. Разупрочнение образца при 500°C одинаково как в зоне его головки, где идет статический возврат, так и в зоне шейки, где идет динамический возврат. Это может свидетельствовать о том, что влияние температуры весомее, чем влияние последующей деформации на релаксацию структуры образцов, полученных методом ВЭ.

В образцах, предварительно продеформированных прокаткой, проанализирована твердость после испытания на растяжение при 300 и 500°C (рис. 8). Отличительной чертой зависимостей твердости от степени деформации материалов, продеформированных по схеме прокатка + одноосное растяжение, является снижение твердости в области средних деформаций на растяжение. По-видимому, взаимодействие деформационной субструктуры, сформированной прокаткой, с дислокациями, формирующимися при одноосном растяжении, приводит к аннигиляции дефектов на ранних и средних стадиях деформаций. Однако при больших степенях деформации преобладающим становится процесс деформационного упрочнения.

Абсолютные значения твердости образцов, продеформированных ВЭ (см. рис. 6) и прокаткой (рис. 8), соизмеримы. В обоих случаях разупрочнение наблюдается только при 500°C. В этом смысле деформированные состояния сильно отличаются от рекристаллизованных, где, как было показано на рис. 4, процесс динамического возврата интенсивно протекает уже при температурах 100 и 200°C.

Как отмечалось ранее, исследование твердости приобретает особое значение при изучении градиентных деформационных структур, где деформация изменяется постепенно от поверхности в глубь образца. В этом смысле особый интерес представляют данные об изменении твердости в сечении

образца, подвергнутого ВЭ. При такой схеме деформации в приповерхностном слое происходит наложение двух схем интенсивной пластической деформации: на схему объемной ВЭ, действующей во всем объеме заготовки, накладывается схема сдвиговой деформации, возникающая у поверхности прессовки вследствие взаимодействия инструмента пресс-формы с приповерхностной частью образца. Таким образом, реализуется особый вид интенсивной деформации, при котором сдвиг формируется одновременно по двум различным направлениям.

Для анализа изменения твердости по направлению от поверхности в глубь образца, продеформированного методом ВЭ, был изготовлен шлиф в плоскости, перпендикулярной оси прессования. Испытания на твердость проводили аналогично эксперименту, описанному выше. В эксперименте определяли твердость в приповерхностной зоне заготовок, продеформированных ВЭ, и глубину слоя с повышенной твердостью.

В табл. 2 приведены значения твердости в областях боковой поверхности и примыкающей к ребру образца, а также в объеме титановой заготовки после ВЭ по режиму: 4 прохода при 400°C и 1 проход при 20°C. Как видно из таблицы, суперпозиция двух схем интенсивной пластической деформации позволяет существенно повысить твердость деформированного материала: если в объеме заготовки твердость находится на уровне 2700 МПа, то на боковой грани она повышается до 3500 МПа, а в области ребра – до 3750 МПа. Глубина залегания слоя с повышенной твердостью до 1 мм. По аналогии с предыдущим случаем величину предела текучести и напряжения течения при деформации на 8% для разных участков прессовки можно оценить по найденным значениям твердости (табл. 2). Из полученных результатов следует, что приповерхностная интенсивная пластическая деформация титанового образца, подвергаемого ВЭ, приводит к его дополнительному упрочнению до значения 1000 МПа на пределе текучести и 1250 МПа при деформации на 8%.

Таблица 2

**Механические характеристики титановой заготовки после ВЭ по режиму:
4 прохода при 400°C и 1 проход при 20°C**

Участок заготовки	Механические характеристики				
	глубина слоя, μm	значение твердости	разброс значений твердости	$\sigma_{0.2}$	σ_8
		МПа			
Область боковой поверхности	660	3500	3200–3950	946*	1166*
Область, примы- кающая к ребру	1000	3750	3200–4850	1000*	1250*
Объем	–	2500	2400–2900	750	850

* Расчетные значения.

Выводы

1. Разработана методика анализа влияния температуры и степени одноосной деформации на твердость. Для реализации этой методики образцы, испытанные на одноосное растяжение, разрезаются вдоль оси растяжения, на них в продольном сечении готовится шлиф, и методом фотометрирования определяется деформация в каждом сечении. В нескольких поперечных сечениях шлифа измеряется твердость и устанавливается соответствие между твердостью и степенью деформации.

2. В образцах рекристаллизованного титана, испытанных на растяжение при комнатной температуре, твердость монотонно возрастает со степенью деформации, за исключением области, соответствующей предразрушению образца, где твердость несколько падает из-за наличия пор деформационного происхождения.

3. Повышение температуры испытания рекристаллизованного титана до 100–200°C приводит к резкому понижению значения твердости на участке равномерной деформации и в области шейки образца. Наблюдаемое падение твердости связано с протеканием эффекта динамического возврата деформационной субструктуры.

4. Деформационная субструктура, сформированная методом ВЭ, сохраняет свою устойчивость после дальнейшего одноосного растяжения при температурах от 20 до 400°C, что проявляется в неизменности значения твердости в области равномерной деформации и некотором ее повышении в области шейки. При 500°C наблюдается явление возврата, при этом роль температуры (статический возврат) преобладает над деформационными процессами (динамический возврат).

5. Анализ изменения твердости на приповерхностных участках заготовок, подвергнутых ВЭ, показал, что суперпозиция двух одновременно действующих схем интенсивной пластической деформации позволяет значительно повысить параметры упрочнения деформированного титана.

1. В.К. Григорович, Твердость и микротвердость металлов, Наука, Москва (1976).
2. М.М. Хрущев, Е.С. Беркович, Микротвердость, определяемая методом вдавливания, Наука, Москва (1951).
3. Ю.В. Мильман, Новые методики микромеханических испытаний материалов методом локального нагружения жестким индентором, Наукова думка, Киев (1999), стр. 637–656.
4. Е.М. Борисовская, Ю.Н. Подрезов, В.Ф. Горбань, В.Б. Воропаев, К.А. Гогаев, С.А. Фирстов, Электронная микроскопия и прочность материалов № 13, 87 (2006).
5. V. Stolyarov, Y. Zhu, R. Valiev, Mat. Sci. Eng. **A299**, 59 (2001).
6. Е.М. Борисовская, Д.Г. Вербило, В.А. Писаренко, Ю.Н. Подрезов, В.А. Назаренко, Я.И. Евич, В.И. Копылов, ФТВД **17**, № 2, 110 (2007).

Ю.М. Подрезов, Н.Д. Рудик, В.І. Даниленко, Р.Ю. Кулагін, О.В. Решетов,
Я.Ю. Бейгельзімер

ТВЕРДІСТЬ ДЕФОРМОВАНОГО ТИТАНУ, ОТРИМАНОГО РІЗНИМИ ДЕФОРМАЦІЙНИМИ СХЕМАМИ

Розроблено методику аналізу впливу температури і ступеня одновісної деформації на твердість. Методика заснована на вимірюванні твердості в подовжньому перетині зразка після його випробування на одновісне розтягування. Проведено комплекс досліджень на титані технічної чистоти в рекристалізованому стані і після різних деформаційних обробок. Досліджено вплив температури одновісного розтягування і ступеня деформації на значення твердості зразків, які знаходяться в різних структурних станах.

Ключові слова: твердість, одновісне розтягування, гвинтова екструзія, ступінь деформації, термічна стабільність

*Yu.N. Podrezov, N.D. Rudyk, V.I. Danilenko, R.Yu. Kulagin, A.V. Reshetov,
Ya.E. Beygelzimer*

HARDNESS OF DEFORMED TITANIUM PRODUCED BY DIFFERENT DEFORMATION SCHEMES

A technique of analysis of uniaxial deformation level and temperature influence on hardness is developed. The technique is based on hardness measuring in longitudinal cross-section of specimen previously subjected to uniaxial tension. A series of investigations of commercially pure titanium both in recrystallized state and after various deformation treatments were carried out. Both temperature of uniaxial tension and deformation level influence on hardness value of specimens in different structural states were investigated.

Keywords: hardness, uniaxial tension, twist extrusion, deformation degree, thermostability

Fig. 1. Characteristic H_{μ}/σ_{ys} for restored hardness case

Fig. 2. Temperature dependence of titanium hardness after Vickers deformation [5]

Fig. 3. Microhardness dependence on deformation ratio

Fig. 4. Microhardness dependence on deformation ratio for billets after uniaxial tension test at different temperatures, °C: ♦ – 20, ▲ – 100, ● – 200, ■ – specimen tested at room temperature and annealed after test at 200°C

Fig. 5. Characteristic points of the specimen: 1 – end; 2 – homogeneous strain zone; 3 – neck zone; 4 – neck zone in the region of predamage beginning

Fig. 6. Influence of tensile deformation on microhardness of titanium previously exposed to twist extrusion at different temperatures, °C: ● – 20, ♦ – 200, ■ – 400, ▲ – 500

Fig. 7. Influence of temperature on microhardness of titanium specimen previously exposed to twist extrusion at tension ϵ : ● – 0, ■ – 0.15–0.25, ▲ – 0.40–0.50, ♦ – 0.63–0.78

Fig. 8. Influence of tensile deformation on microhardness of titanium specimen previously exposed to rolling at 300 (♦) and 500°C (■)

PACS: 81.40.E, 77.84.D, 62.20.F

А.Р. Гохман, Н.А. Волчок

ИЗУЧЕНИЕ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ПОВРЕЖДАЕМОСТИ ПРОКАТАННЫХ ЛИСТОВ ТЕХНИЧЕСКОГО ТИТАНА ВТ1-0

Южноукраинский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского
ул. Старопортофранковская, 26, г. Одесса, 65020, Украина
E-mail: nata.volchok@rambler.ru

Статья поступила в редакцию 12 февраля 2009 года

Изучена анизотропия коэффициента повреждаемости текстурованных листов α -титана для различных напряжений по результатам измерений динамического и статического модулей Юнга. Наилучшее совпадение с экспериментальной анизотропией дает представление коэффициента повреждаемости тензором 6-го ранга, удовлетворительное совпадение – тензором 2-го ранга. По данным текстурного анализа листов и анизотропии коэффициента повреждаемости в приближении второй тензорной размерности рассчитаны монокристалльные характеристики коэффициента повреждаемости титана ВТ1-0 в отожженном состоянии и найдено значение его в нормальном к листу направлении.

Ключевые слова: коэффициент повреждаемости, титан, дифференциальный модуль Юнга, текстура, анизотропия, тензор

Повреждаемость материала обусловлена формированием и развитием в его объеме трещин и пустот. Количественный параметр повреждаемости D определяется как отношение площади поперечного сечения образца, заполненного дефектами, к его общей площади. Строго говоря, величина D должна рассчитываться по результатам фрактографических исследований. Трудоемкость таких методов стимулировала развитие не прямых методов определения коэффициента повреждаемости по данным изменения дифференциального модуля Юнга E_D , удельного электросопротивления, границ текучести и др. [1]. Эти методы основаны на измерении изменений физических и механических свойств, обусловленных повреждаемостью материала. Изучение изменений дифференциального модуля Юнга дает наилучшую точность в определении величины D как отожженных, так и деформированных материалов [1].

Модуль Юнга является обратной величиной компоненты тензора податливости s_{1111} [2], которая зависит от направления измерения в текстурованных объектах. Поэтому в случае гексагональных титановых сплавов, которые обладают

высокой монокристалльной анизотропией упругих свойств [3], следует ожидать и значительной ориентационной зависимости коэффициента повреждаемости.

Целью работы явилось изучение анизотропии коэффициента повреждаемости в отожженных и деформированных листах технического титана BT1-0.

Листы титана в условиях поставки (вакуумный отжиг) прокатывали при комнатной температуре до 20 и 40% обжатия по толщине на стане с диаметром валков 150 mm без реверса, малыми (не больше 5%) за один проход обжатиями. Для рентгенодифрактометрических исследований из каждого листа, включая исходный, вырезали дискообразные и прямоугольные образцы под различными к направлению прокатки углами (через каждые 15°).

Кривые полюсной плотности снимали в $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении для плоскости (0002) на дифрактометре ДРОН-3М «на отражение» по методу Шульца [4]. По данным съемки строили прямые полюсные фигуры для углов наклона образца к оси гониометра 0–70°. Периферийная область таких фигур для титана не была заполнена, поэтому ее обнуляли. Представленные на рис. 1 экспериментальные полюсные фигуры имеют вид, типичный для гексагональных металлов с межосевым отношением c/a меньше идеального [4]. Отличия носят только количественный характер.

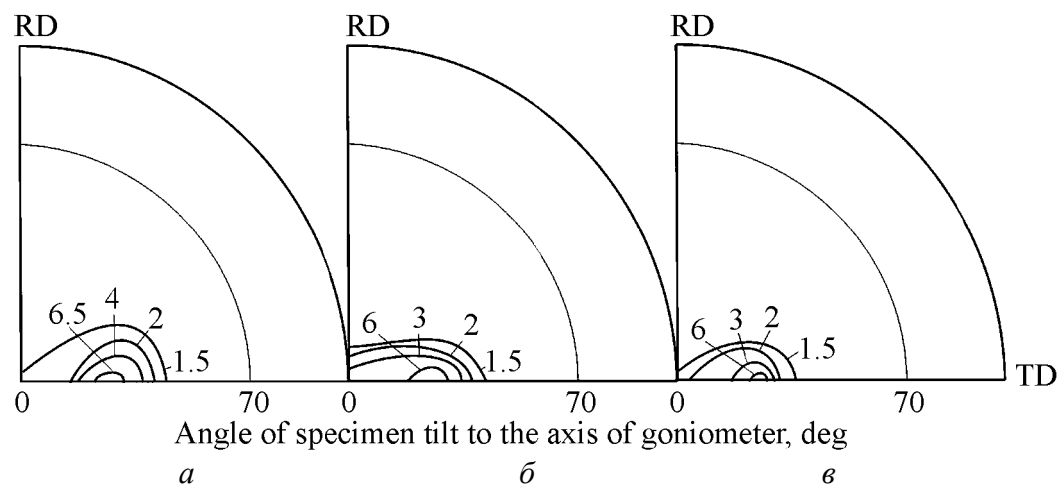


Рис. 1. Полюсные фигуры 1–6 для плоскости (0002) листов титана BT1-0 после вакуумного отжига (а) и последующей холодной прокатки до 20 (б) и 40% (в) обжатия; RD – направление прокатки, TD – поперечное направление

Так как плоскость (0001) в гексагональном кристалле изотропна в отношении тензорных свойств [5], для расчета анизотропии последних достаточно знать распределение нормали [0001] на сфере проекций. При оценке анизотропии тензорных свойств можно использовать так называемые интегральные характеристики текстуры (ИХТ), которые представляют собой усреднения комбинаций направляющих косинусов нормали [0001] по отношению к системе координат образца [6]. ИХТ могут быть рассчитаны из кривых полюсной плотности для плоскости (0002) путем усреднения направле-

ния нормали к изотропной плоскости кристалла по функции $P_{(0002)}(\alpha, \beta)$ [6]. Для гексагонально-ортотомбических поликристаллов (текстурованные листы) количество независимых ИХТ равно пяти, а модуль Юнга в произвольном направлении в плоскости текстурованного листа составляет

$$E^{-1}(\varphi) s_{11} + 2 \left(s_{13} - s_{11} + \frac{1}{2} s_{44} \right) \psi_2^T(\varphi) + (s_{33} + s_{11} - 2s_{13} - s_{44}) \psi_4^T(\varphi),$$

$$\text{где } \psi_2^T(\varphi) = I_1 \cos^4 \varphi + I_2 \sin^4 \varphi + \frac{1}{4} (I_1 + I_2) \sin^2 2\varphi; \quad \psi_4^T(\varphi) = I_6 \cos^4 \varphi + I_4 \sin^4 \varphi + 1.5 I_5 \sin^2 2\varphi; \quad I_i = \frac{1}{4\pi\Omega} \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \alpha_{i3}^n(\alpha, \beta) P_{(0002)}(\alpha, \beta) \sin \alpha d\alpha d\beta \quad - \text{ ИХТ}; \quad \Omega = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} P_{(0002)}(\alpha, \beta) \sin \alpha d\alpha d\beta \text{ обеспечивает нормировку полюсной плотности}$$

сти в уровнях средней полюсной плотности; s_{ik} – компоненты тензора податливости монокристалла; $P_{(0002)}(\alpha, \beta)$ – полюсная плотность, угол φ отсчитывается от направления прокатки; α_{i3} – косинусы направления $[0001]$ в сферических координатах.

В нашем случае первые три ИХТ составили

для исходных листов: $I_1 = 0.13417, \quad I_2 = 0.41262, \quad I_3 = 0.45321;$

для деформированных листов

до 20% обжатия: $I_1 = 0.16038, \quad I_2 = 0.35951, \quad I_3 = 0.48010;$

до 40%: $I_1 = 0.22443, \quad I_2 = 0.45679, \quad I_3 = 0.41083.$

Первые и третьи ИХТ растут, вторая – вначале падает, а затем растет. Такое поведение ИХТ согласуется с данными [6].

После вакуумного отжига листы рекристаллизовались и текстура была достаточно острой, базисного типа с отклонением гексагональной оси в поперечном направлении. Начальные стадии прокатки привели к рассеянию текстуры, что отразилось на значениях ИХТ. В дальнейшем количество активных систем деформации уменьшилось и текстура стала несколько острее.

Текстуру гексагонально-ортотомбических поликристаллов часто описывают углом наклона α гексагональной призмы к плоскости листа. Угол α легко найти из выражения $\sin^2 \alpha = I_2^{(h)} - I_1^{(h)}$.

Таким образом, для описания анизотропии свойств второй тензорной размерности достаточно первых двух ИХТ:

$$e(\varphi) = e_1^{(M)} + \left(e_3^{(M)} - e_1^{(M)} \right) I_2^{(h)} + \left(e_3^{(M)} - e_1^{(M)} \right) \left(I_1^{(h)} - I_2^{(h)} \right) \cos^2 \varphi,$$

где $e_i^{(M)}$ – монокристалльные характеристики свойства второй тензорной размерности в плоскости (0001) и направлении оси c .

Угол α в плоскости НН–ПН (где НН – нормальное к плоскости листа направление, ПН – поперечное направление в плоскости листа) в рекристаллизованных листах составил 32°. После прокатки до 20% угол α призмы уменьшил-

ся до 26° , а затем вырос до 28° . Такое изменение углов наклона гексагональной призмы объяснимо с точки зрения классического механизма пластической деформации гексагональных кристаллов [4]. Эти углы не описывают полностью текстуру и являются в определенном смысле эффективными, поскольку в текстуре присутствуют и другие ориентировки. Однако они позволяют оценить реальную анизотропию свойств второй и четвертой тензорных размерностей.

Плоские прямоугольные образцы использовали для определения динамического и дифференциальных модулей Юнга (рис. 2). Динамический модуль Юнга определяли по частоте собственных поперечных колебаний образца [7]. Анизотропия динамического модуля Юнга носит типичный для ГПУ-металлов и сплавов характер с межосевым соотношением c/d меньше идеального [8].

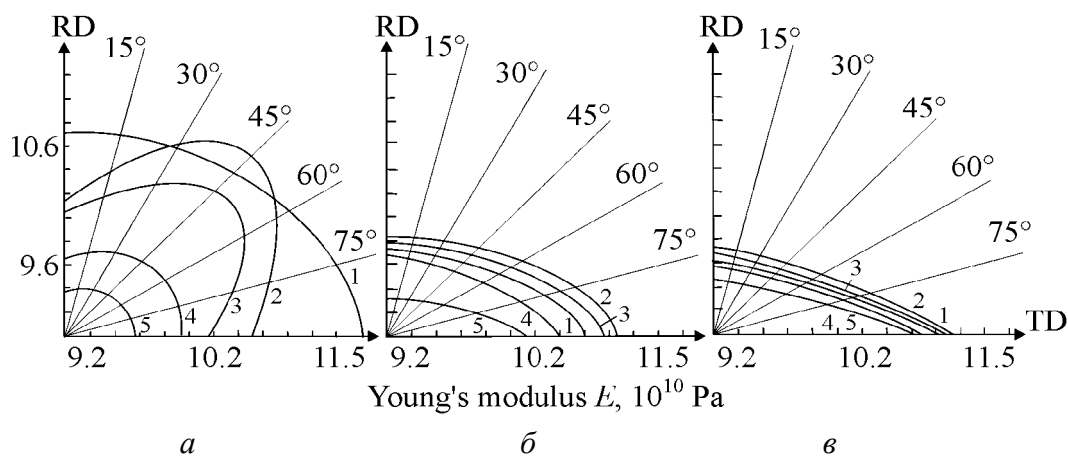


Рис. 2. Анизотропия динамического (1) и дифференциальных (2–5) модулей Юнга листов титана ВТ1-0 в исходном состоянии (а) и деформированных холодной прокаткой до 20 (б) и 40% (в) для напряжений, Па: 2 – 2; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15

Анизотропию статических модулей Юнга определяли из кривых испытаний плоских образцов «на изгиб» по методу [9]. Образец, помещенный на две призмы, нагружали в средней части и измеряли стрелу прогиба. Напряжение находили по формуле $\sigma = \frac{3Pl}{2bd}$, а деформацию – по формуле $\varepsilon = \frac{6df}{l^2}$, где P – нагрузка, l – расстояние между опорами, f – стрела прогиба образца, b и d – ширина и толщина образца соответственно. В точках, соответствующих напряжениям $\sigma = (2, 5, 10, 15) \cdot 10^7$ Па, проводили касательные к кривым и рассчитывали модуль Юнга обычным способом как $E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon}$.

Учитывая склонность титана к ползучести при комнатных температурах [3], измерения проводили через одинаковые промежутки времени (30 s) после нагружения.

Дифференциальные модули Юнга находили из кривых изгиба под нагрузками, соответствующими различным напряжениям: $\sigma = (2, 5, 10, 15) \cdot 10^7$ Па (рис. 2). После нагружения $\sigma = 2 \cdot 10^7$ Па характер анизотропии дифференциального модуля Юнга меняется, что свидетельствует об ориентационном перераспределении дефектов.

Зависимость дифференциальных модулей Юнга от напряжения для всех листов удовлетворительно описывается следующей зависимостью:

$$E_D = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4c(a - c)}}{2c},$$

где a , b , c – параметры, найденные методом наименьших квадратов.

Интерполяция к $\sigma = 0$ показала, что значения дифференциальных модулей E_0 для всех направлений близки к таковым, полученным динамическим методом для ненагруженных образцов.

Коэффициенты повреждаемости D рассчитывали по формуле [1]:

$$D = \left(\frac{E_D}{E_0} - 1 \right).$$

Для всех листов получили значительную анизотропию коэффициента повреждаемости D , который в зависимости от обработки менялся в пределах от 0.5 до 0.78.

Анизотропию D представляли в виде ряда Фурье с коэффициентами, рассчитанными методом наименьших квадратов в модели ортотропного квази-монокристалла [8]. На рис. 3 приведены результаты разложения анизотропии коэффициента повреждаемости для исходных и деформированных листов α -титана для нагрузки, соответствующей напряжению $\sigma = 10 \cdot 10^7$ Па.

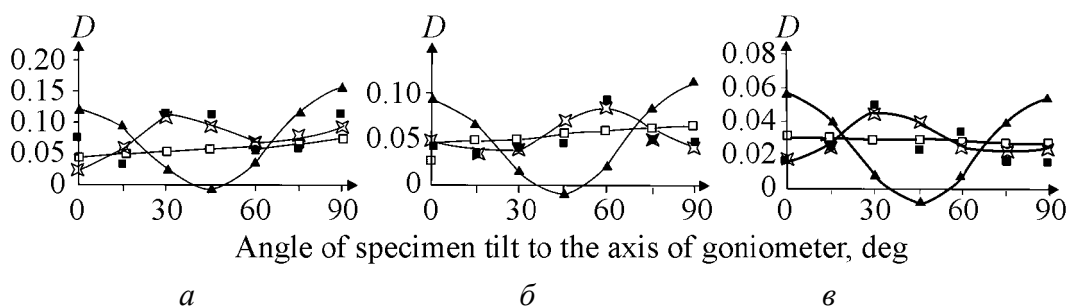


Рис. 3. Анизотропия коэффициента повреждаемости листов α -титана в исходном состоянии (а) и деформированных холодной прокаткой до 20 (б) и 40% (в) в представлении ее в виде рядов Фурье с различным количеством гармоник: \square – 2, \blacktriangle – 4, \boxtimes – 6; \blacksquare – экспериментальные точки

Наилучшее приближение к эксперименту дает представление анизотропии D шестью гармониками ряда. Удовлетворительный результат получается при описании с помощью двух четных гармоник. Увеличение числа гармоник до восьми не вносит существенного изменения в результаты. Поэтому можно считать, что коэффициент повреждаемости исследованных листов с удовлетворительной точностью может быть описан тензором второго ранга. Тогда на основании [10] анизотропия ортотропного поликристалла может быть представлена в виде [8]:

$$D(\varphi) = D_1^{(T)} + \left(D_1^{(T)} - D_2^{(T)} \right) \cos^2 \varphi,$$

где $D_1^{(T)} = d_1^{(M)} + \left(d_2^{(M)} - d_1^{(M)} \right) I_1^{(h)}$; $D_2^{(T)} = d_2^{(M)} + \left(d_2^{(M)} - d_1^{(M)} \right) I_2^{(h)}$; $d_1^{(M)}$, $d_2^{(M)}$ – компоненты тензора коэффициента повреждаемости монокристалла, $I_i^{(h)}$ – интегральные характеристики; $D_1^{(T)} = D(0^\circ)$, $D_2^{(T)} = D(90^\circ)$.

Компоненты $d_i^{(M)}$ рассчитали для исходных листов, которые составили 0.015 и 0.079. Затем аналогично [11] определили значение коэффициента повреждаемости для НН $D_{\text{НН}}^{(T)} = d_1^{(M)} + \left(d_2^{(M)} - d_1^{(M)} \right) I_3^{(h)}$, которое для напряжения $\sigma = 10 \cdot 10^7$ Па составило 0.04382.

Выводы

1. Предложен метод расчета коэффициента повреждаемости в нормальном направлении к плоскости листового текстурованного поликристалла, в котором используются интегральные характеристики текстуры и описание анизотропии коэффициента повреждаемости как свойства кристалла второй тензорной размерности.

2. Отожженные и деформированные холодной прокаткой листы титана ВТ1-0 обладают существенной анизотропией коэффициента повреждаемости.

3. Тензор 6-го ранга обеспечивает наилучшее описание ориентационной зависимости коэффициента повреждаемости отожженных и деформированных листов α -титана. Показано, что использование тензора 2-го ранга незначительно ухудшает совпадение расчетных и экспериментальных значений коэффициента повреждаемости.

1. *J. Lemaitre*, A course on damage mechanics, Springer, Berlin (1996).
2. *Дж. Най*, Физические свойства кристаллов, Изд-во иностр. лит., Москва (1960).
3. *Цвиккер*, Титан и его сплавы, Металлургия, Москва (1979).
4. *Г. Вассерман, И. Гревен*, Текстуры металлических материалов, Металлургия, Москва (1969).
5. *А.А. Брюханов*, Изв. вузов. Физика № 4, 153 (1974).
6. *А.А. Брюханов, А.Р. Гохман*, Изв. АН СССР, Металлы № 5, 145 (1985).
7. *А.О. Брюханов*, УФЖ **10**, № 1, 104 (1965).
8. *Я.Д. Вишняков, А.А. Бабарэко и др.*, Теория образования текстур в металлах и сплавах, Наука, Москва (1969).
9. *А.Ф. Войтенко, Ю.Д. Скрипник, Н.Г. Соловьева, Г.Н. Надеждин*, Проблемы прочности № 11, 83 (1982).
10. *А.А. Брюханов, А.Р. Гохман, Ю.Г. Михайлевский, В.М. Цмоць*, ФММ № 5, 175 (1991).
11. *A. Gokhman*, International Union of crystallography congress, 4–13 August, Glasgow, England (1999).

О.Р. Гохман, Н.А. Волчок

ВИВЧЕННЯ ОРІЄНТАЦІЙНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ КОЕФІЦІЄНТУ УШКОДЖЕННЯ ПРОКАТАНИХ ЛИСТІВ ТЕХНІЧНОГО ТИТАНУ BT1-0

Вивчено анізотропію коефіцієнта ушкодження текстурованих листів α -титана для різних напруг за результатами вимірів динамічного і статичного модулів Юнга. Найкращий збіг з експериментальною анізотропією дає представлення коефіцієнта ушкодження тензором 6-го рангу, задовільний збіг – тензором 2-го рангу. За даними текстурного аналізу листів і анізотропії коефіцієнта ушкодження в наближенні другої тензорної розмірності розраховано монокристалні характеристики коефіцієнта ушкодження титану BT1-0 у відпаленому стані і знайдено значення його в нормальному до листа напрямку.

Ключові слова: коефіцієнт ушкодження, титан, диференційний модуль Юнга, текстура, анізотропія, тензор

A.R. Gokhman, N.A. Volchok

STUDY OF THE ORIENTATION DEPENDENCE FOR DAMAGE COEFFICIENT OF COMMERCIAL TITANIUM BT1-0 ROLLED SHEETS

The anisotropy of damage coefficient of textured α -titanium sheets for different stresses was investigated by using the results of measurements of dynamic and static Young's modulus. The best coincidence with experimental anisotropy provides representation of damage coefficient by a tensor of 6 and satisfactory coincidence – of 2 rank. With the texture analysis data of sheets and the anisotropies of damage coefficient, in approximation of the second tensor dimension, the monocrystals characteristics of damage coefficient of α -titanium in an annealed state were calculated, coefficient value in direction normal to the sheet was determined.

Keywords: damage coefficient, titanium, a differential Young's modulus, texture, anisotropy, tensor

Fig. 1. Pole figures 1–6 for the (0002) plane of titanium BT1-0 sheets after vacuum annealing (a) and subsequent cold rolling to 20 (b) and 40% (c) reduction; RD – rolling direction, TD – transverse direction

Fig. 2. Anisotropy of the dynamic (1) and differential (2–5) Young's moduli for titanium BT1-0 sheets in initial state (a) and deformed by cold rolling to 20 (b) and 40% (c) for stresses, Pa: 2 – 2; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15

Fig. 3. Anisotropy of damage coefficient for sheets of α -titanium in initial state (a) and deformed by cold rolling to 20 (b) and 40% (c) as represented in the form of Fourier series with different quantity of harmonics: \square – 2, \blacktriangle – 4, \boxtimes – 6; \blacksquare – experimental points

PACS: 82.56.Ub, 81.05.Rm

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

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ЯМР ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПОДВИЖНОСТИ МЕТАНА В ОБЪЕМЕ ПОР ИСКОПАЕМОГО УГЛЯ

Институт физики горных процессов Национальной академии наук Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 17 марта 2009 года

Представлены результаты измерений коэффициентов самодиффузии метана в пористой структуре газонасыщенных при большом давлении ископаемых углей. Получено удовлетворительное соответствие значений времени спин-спиновой релаксации протонов сорбата по измерениям импульсного спектрометра и ширины линии сорбата по данным автодинного метода. Коэффициенты диффузии соответствуют кнудсеновскому механизму переноса метана. На начальной стадии десорбции существен вклад свободной диффузии метана в объеме закрытых пор. Транспортный коэффициент диффузии метана, измеренный по изменению амплитуды ЯМР-сигнала, приводит к значению энергии активации массопереноса в системе пор антрацита $E \approx 30$ kJ/mol.

Ключевые слова: ископаемый уголь, ЯМР, пористость, метан, диффузия, сорбция, фазовое состояние, энергия активации

Методы ЯМР служат эффективным средством исследования структуры пористых сорбентов. Импульсные спектрометры, позволяющие измерять времена релаксации спинов протонов водородсодержащих сорбатов, являются чувствительным инструментом для измерения распределения пор по размерам и подвижности молекул сорбата в объеме пор. Хорошо разработаны методика экспериментов и теория для жидких сорбатов [1–4]. Исследования времен релаксации метана проводили при различных температурах и давлениях [5] с целью определения спин-спинового и спин-решеточного времен релаксации и коэффициента самодиффузии для газообразной, жидкой и твердой фаз [6,7]. В свободном объеме сосуда эти величины не зависят от процессов взаимодействия флюида со стенками сосуда.

Иная картина наблюдается, когда регистрируют сигнал спин-эхо от ядер водорода ^1H , входящих в состав газа в объеме пор, имеющих размеры на уровне микро- и нанометров. В этом случае подвижность метана в значительной степени определяется взаимодействием молекул с поверхностью пор. Наличие закрытой пористости [8] и структуры вещества с пустотами,

сравнимыми с диаметром молекул газа, существенно изменяет характерные величины времен релаксации и коэффициента самодиффузии метана. Импульсный спектрометр регистрирует интегральный сигнал от ядер водорода ^1H , которые входят в состав угольного вещества и молекул метана, расположенных в системе пор, имеющих сложное распределение по размерам.

Целью настоящего исследования является определение подвижности молекул метана с помощью импульсного ЯМР-спектрометра и сравнение коэффициентов самодиффузии с данными, полученными автодинным методом ЯМР и в ходе экспериментов по десорбции метана, выполненных по традиционной методике на образцах, насыщенных метаном при высоком давлении [9,10].

Исследование десорбции метана из угля марки Д

При изучении выхода метана из поровой структуры угля сигнал спин-эхо в последовательности импульсов Карра–Парселла аппроксимировали формулой в общем виде

$$I(\tau) = a \exp(-2\tau/T_{2c}) + b \exp(-2\tau/T_{2m}) \exp\left\{-\frac{D}{3}(G_0\gamma)^2(2\tau)^3\right\}, \quad (1)$$

где $G_0 = 0.146 \text{ Т/м}$ – градиент магнитного поля в зазоре магнита спектрометра, γ – гиромагнитное отношение для протона, 2τ – задержка эхо-сигнала относительно первого импульса. Первое слагаемое отождествляется с сигналом от спинов ядер водорода, входящих в структуру угля, T_{2c} – их время спин-спиновой релаксации. Экспоненциальный множитель второго слагаемого с характерным временем релаксации T_{2m} описывает пристеночный эффект и может быть важен при наличии влаги в поровой системе. Собственно подвижность молекул в объеме пор описывает множитель с коэффициентом самодиффузии метана D .

При измерении подвижности молекул метана в порах метанонасыщенных образцов угля марки Д параметр T_{2c} в экспоненциальной зависимости был определен на конечной стадии процесса десорбции метана, и в дальнейшей процедуре обработки принято $T_{2c} = 34 \text{ мкс}$ для угля. Удовлетворительную аппроксимацию релаксации сигнала спин-эхо получили, полагая, что экспоненциальный множитель, содержащий параметр T_{2m} , отсутствует в выражении (1). Изменение со временем отношения величин амплитуд b и a в ЯМР-сигнале для ^1H протонов угольного вещества $A = b/a$ дает представление о характере изменения количества резонирующих атомов водорода, входящих в состав молекулы метана. Удалось ее аппроксимировать степенной (скейлинговой) зависимостью вида

$$A = a_0 t^{-a_1}, \quad (2)$$

где $a_1 = 1.186$ при коэффициенте корреляции $R = 0.98$ (рис. 1).

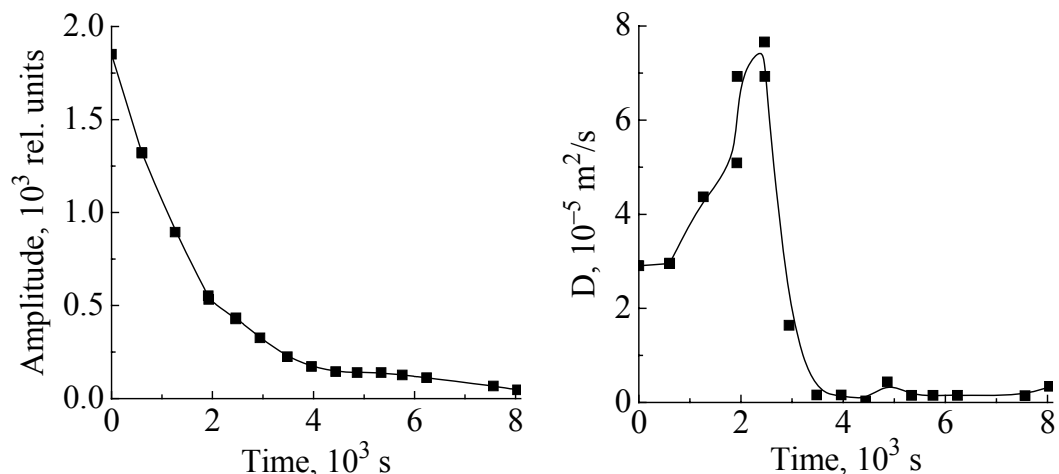


Рис. 1. Отношение амплитуд $A = b/a$ в формуле (1)

Рис. 2. Экспериментальные точки измерений коэффициента самодиффузии метана в угле марки Д

В процессе выхода метана из порового пространства изменялся эффективный размер пор, содержащих основную долю газа. Действительно, из выражения (1) получено максимальное значение коэффициента $D = (7.17 \pm 0.02) \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (рис. 2). Для первого этапа десорбции метана $D = 2.94 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$; на наиболее протяженном по времени отрезке времени, включающем девять измерений, $D = (1.90 \pm 0.41) 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.

В условиях ограниченной геометрии порового пространства перенос молекул происходит в режиме кнудсеновской диффузии, когда размер пор меньше длины свободного пробега молекулы ($d < \lambda$). Поэтому для метана справедлива формула

$$D_k = \frac{d}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad (3)$$

где d – диаметр поры. Из (3) можно определить характерный размер пор на каждом этапе десорбции газа из образца. Средняя скорость молекул метана при температуре 40°C равна 643 м/с, что дает из приведенных выше значений коэффициентов D диаметры пор $d = 334$, 13.7 и 8.9 нм соответственно.

Отметим, что уголь марки Д имеет высокую пористость $\approx 10\%$ объема. В основном это открытая пористость. Наиболее крупные поры хорошо видны на изображении поверхности, полученном с помощью растрового электронного микроскопа (рис. 3).

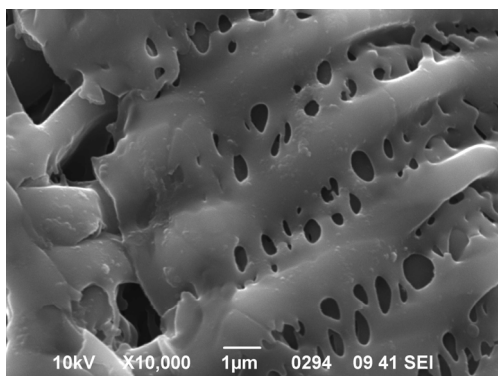


Рис. 3. Изображение поверхности угля марки Д с характерными размерами пор

Если связать уменьшение со временем амплитуды второго слагаемого в (1) с изменением количества молекул метана в поровом пространстве и аппроксимировать его зависимостью

$$A = A_0 \exp(-\alpha t), \quad (4)$$

то так же, как в сорбционных экспериментах, параметр α будет определять эффективный коэффициент диффузии метана: $D_{\text{eff}} = \alpha R^2$, где R – средний радиус блока угля во фракции. В наших экспериментах мы использовали образцы с фракцией 2–2.5 mm, поэтому $R = 1.125$ mm. Для кривой изменения амплитуды имеем $\alpha = 4.55 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ и $D_{\text{eff}} = 5.76 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. На начальной стадии выхода метана $\alpha = 5.89 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ и $D_{\text{eff}} = 7.45 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

Исследование десорбции метана из антрацита

Антрациты являются сорбентами, имеющими гораздо более развитую систему как открытых, так и закрытых микропор. В отличие от угля марки Д они теряют метан гораздо медленнее. Этот процесс может наблюдаться с помощью ЯМР-спектрометра в течение нескольких суток.

В наших экспериментах по исследованию десорбции метана использовали антрацит, предварительно просушенный при температуре 120°C и насыщенный метаном при 9 МПа. Размер фракции 2–2.5 mm. С помощью спектрометра измеряли затухание сигнала спин-эхо с целью определения времени релаксации T_{2c} ядер ^1H , входящих непосредственно в структуру угольного вещества. Одновременно измеряли массу образца на влагомере при температуре 40°C и объем метана, вышедшего из образца в закрытую емкость при комнатной температуре. Методика измерения выхода метана в закрытую емкость изложена в [9]. Образцы, находящиеся в зазоре электромагнита ЯМР-установки и на влагомере, набирали массу за счет атмосферной влаги за временные интервалы между измерениями при уменьшении температуры до комнатной. На рис. 4 показано изменение со временем массы фракции, находящейся на чашке влагомера. Кривая построена при совмещении данных, полученных на влагомере в течение трех суток.

Аппроксимацию кинетической кривой десорбции метана в закрытую емкость (рис. 5) проводили согласно уравнению

$$\frac{N(t)}{N_k} = a_0 \ln(t + a_1) + a_2, \quad (5)$$

где $a_0 = 0.192$, $a_1 = 1.605 \cdot 10^3$, $a_2 = -1.337$; N_k – количество молекул метана, поступивших в емкость в конце эксперимента; t – время, s.

Время релаксации T_{2m} спинов водородсодержащих молекул, сорбированных на поверхности пор, в первый день проведения эксперимента изменялось по линейному закону:

$$T_{2m} = 2.086 \cdot 10^{-3} - 2.18 \cdot 10^{-8} t. \quad (6)$$

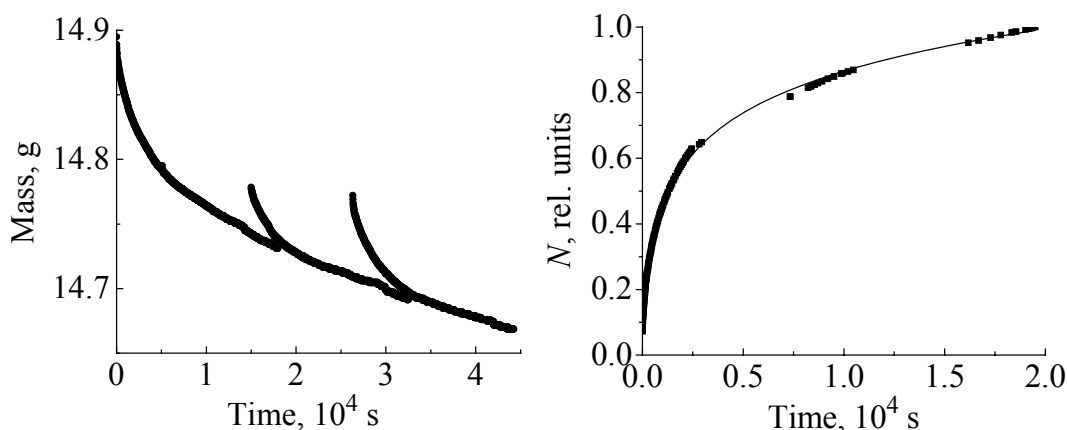


Рис. 4. Изменение массы метанонасыщенного антрацита на влагомере (313 K)

Рис. 5. Изменение количества молекул метана, вышедших в закрытую емкость

Во все дни эксперимента, кроме первого, кривые релаксации сигнала спин-эхо удовлетворительно описывались выражением

$$I(\tau) = a \exp(-2\tau / T_{2c}) + b \exp\left\{-\frac{D}{3}(G_0\gamma)^2(2\tau)^3\right\}, \quad (7)$$

где D – коэффициент самодиффузии, учитывающий отклонение зависимости сигнала спин-эхо от экспоненциальной. Это означает, что параметр T_{2c} в первом слагаемом включает время спин-спиновой релаксации от протонов ^1H как угля, так и воды, сорбированной на поверхности пор за время проведения эксперимента. Только на конечном этапе просушивания в ходе эксперимента величина T_{2c} уменьшилась до $\sim 80 \mu\text{s}$. Исключение из рассмотрения первого множителя при b в (1) вполне оправдано, поскольку характерное время спин-спиновой релаксации для свободного метана таково ($T_{2m} > 2 \text{ s}$), что дает для $\exp(-2\tau/T_{2m}) \sim 1$. Поэтому данный сомножитель можно считать постоянной величиной за время одного цикла измерений серии импульсов Карра–Парселла.

Мы не имеем возможности определить скорость поверхностной релаксации согласно методике, развитой для жидких сорбатов [1,4], поскольку при исследовании выхода метана методом спин-эхо массу образцов в течение эксперимента не измеряли. Однако можно попытаться связать изменение параметра T_{2m} , который фактически является временем спин-спиновой релаксации сорбированных молекул метана (или воды), с изменением амплитуды сигнала спин-эхо. Для этого сравним временные зависимости T_{2m} и амплитуды сигнала спин-эхо при измерениях.

На первом этапе, когда уменьшение параметра T_{2m} из (1) согласно (6) можно связать с уменьшением сорбированного на поверхности пор метана, возможна аппроксимация зависимости T_{2m} от количества сорбированных молекул метана (или амплитуды сигнала второго слагаемого) линейным уравнением

$$T_{2m} = a_0 + a_1 A, \quad (8)$$

где $A = b/a$ – отношение амплитуд в выражении (1). В выражении (8) $a_0 = 1.364 \cdot 10^{-3}$ s, $a_1 = 4.531 \cdot 10^{-4}$. Таким образом, время спин-спиновой релаксации сорбированного метана пропорционально общему его количеству, содержащемуся в угольном веществе и объеме пор.

Представляет интерес временная зависимость коэффициента D , полученного из выражений (1) и (7):

$$D = (100.8 + 3.810^3 t) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Однако при вычислении D из тангенса угла наклона релаксационной кривой в координатах $\ln A - t^3$ на конечной стадии этой зависимости получены его значения, которые согласуются с эффективными размерами пор, вычисляемых из коэффициента Кнудсена D_k (3), и длиной свободного пробега молекул метана для данного газового давления. Согласно [11] связь длины свободного пробега λ , вязкости η и плотности ρ определяется равенством, которое следует из теории Чепмена–Энскога для жестких шаров:

$$\eta = 0.499 \rho \bar{v} \lambda.$$

Здесь средняя скорость

$$\bar{v} = \frac{4}{\sqrt{6\pi}} v_S,$$

где v_S – средняя квадратичная скорость, $v_S = \sqrt{kT/m}$. Другие обозначения общепринятые.

Для метана, имеющего вязкость $1.077 \cdot 10^{-5}$ Pa·s при температуре 15°C и атмосферном давлении P_a , длина свободного пробега молекулы $\lambda_0 = 51.6$ nm. Тогда в соответствии с уравнением состояния идеального газа справедливо равенство

$$\lambda \approx \lambda_0 \frac{P_a}{P} \frac{\eta}{\eta_a}.$$

Поэтому для начальных значений давлений $P_0 = 7$ и 9 МПа имеем соответственно $\lambda = 0.85$ и 0.72 nm. Если подставить значения коэффициента D , полученные из измерений спин-эхо, в выражение для кнудсеновского коэффициента D_k , то найдем длины пробега, сравнимые с приведенными выше значениями λ . При уменьшении давления в поровом пространстве реализуется неравенство $d < \lambda$. Полученные для антрацита на начальной стадии из (3) значения $d \approx 1.4$ nm указывают на характерный размер пор, который значительно меньше, чем в угле марки Д (таблица).

Величина P_0 – максимальное давление в начальный момент измерений, достигнутое при насыщении образцов в камере высокого давления. Первые три значения для d_k указывают на то, что полученные размеры пор сравнимы с длиной пробега молекул при свободной диффузии при давлениях газа в порах 9–5 МПа. Приведенные здесь данные не являются реальными размерами пор, а соответствуют длине свободного пробега молекул при высоком

Таблица

Данные по измерению коэффициентов самодиффузии для антрацита

№ образца	$D, 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$	$d_k, \text{ nm}$	P/P_0	$\eta, 10^{-8} \text{ Pa}\cdot\text{s}, (308 \text{ K})$
1	1.09	0.51	1	1306
2	1.13	0.53	0.85	1279
3	1.18	0.55	0.74	1259
4	1.84	0.86	0.60	1234
5	2.95	1.38	0.078	1140
6	2.28	1.35	0.064	1138
7	2.94	1.37	0.014	1138

давлении. Действительно, на первых этапах выхода метана из антрацита кривая релаксации намагниченности спинов протонов удовлетворительно описывается формулой Хана, справедливой для режима свободной диффузии. Эти коэффициенты являются коэффициентами самодиффузии молекул метана в объеме закрытых пор, имеющих достаточно большие размеры, в которых пристеночные эффекты незначительны. При уменьшении концентрации молекул метана в порах начинают преобладать столкновения молекул газа с поверхностью пор, и диффузия происходит в режиме кнудсеновской.

Чтобы характеризовать транспортные свойства метана в структуре антрацита, содержащей систему пор, необходимо рассмотреть темп уменьшения количества метана со временем, что описывается амплитудой сигнала спин-эхо. Эта процедура уже была изложена выше для угля марки Д. Поэтому приведем результаты для антрацита. Получены параметры десорбции α , равные $3.0 \cdot 10^{-5}$ и $7.3 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, и соответствующие им коэффициенты диффузии $D_{\text{eff}} - 3.8 \cdot 10^{-11}$ и $9.2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$. Если сравнить их с данными, полученными для угля Д, то становится понятным, что характерное время диффузии $\tau = 1/\alpha$ для угля Д гораздо меньше, чем для антрацита. В первом случае уменьшение количества метана в порах угля Д происходило за $\tau \approx 0.6 \text{ h}$, в то время как для антрацита $\tau \approx 9 \text{ h}$.

Сравнение с автодинным методом

Запись спектров резонансных линий поглощения ^1H на спектрометре широких линий проводили в течение трех суток.

Линии поглощения представляют собой суперпозицию широкой и узкой линий. Широкая образована протонами водородсодержащей компоненты угольного вещества, в то время как узкая линия относится к протонам флюидов, наполняющих поровое пространство сорбента. Запись спектров при измерении профиля узкой линии проводили с амплитудой модуляции 0.1 Ое, при определении параметров широкой линии – с амплитудой 0.4 Ое. Подробно методика измерений содержится в [10].

Обработка спектров заключалась в восстановлении амплитуды и ширины линии по записям ее производной. Широкая линия аппроксимиро-

валась гауссианой. Для узкой линии наилучшим приближением является лоренцевый профиль. Во втором приближении с учетом аппаратных погрешностей было принято одно значение ширины широкой линии $\Delta B_w = 5.66$ Gs и вновь определена ширина узкой линии. Из равенства, связывающего ширину линии и время спин-спиновой релаксации, $1/T_2 = \gamma \Delta B$ (где γ – гиромагнитное отношение для протона), этому значению ΔB соответствует $T_2 = 58.7$ μ s для угольного вещества, что практически совпадает с величиной $T_2 = 56$ μ s, полученной непосредственно из измерений импульсным спектрометром.

Изменение со временем амплитуды и ширины узкой линии показано на рис. 6. В первый день амплитуда узкой линии $A_{th}(t)$ уменьшалась по экспоненциальному закону, а ширина ΔB_{th} возрастала по линейному закону. Поскольку имеется обратная зависимость времени спин-спиновой релаксации T_2 и ширины линии, то увеличение ΔB_{th} со временем означает уменьшение T_2 , что наблюдалось при измерениях на импульсном спектрометре. Различная скорость процессов определяется разностью температур на двух ЯМР-спектрометрах.

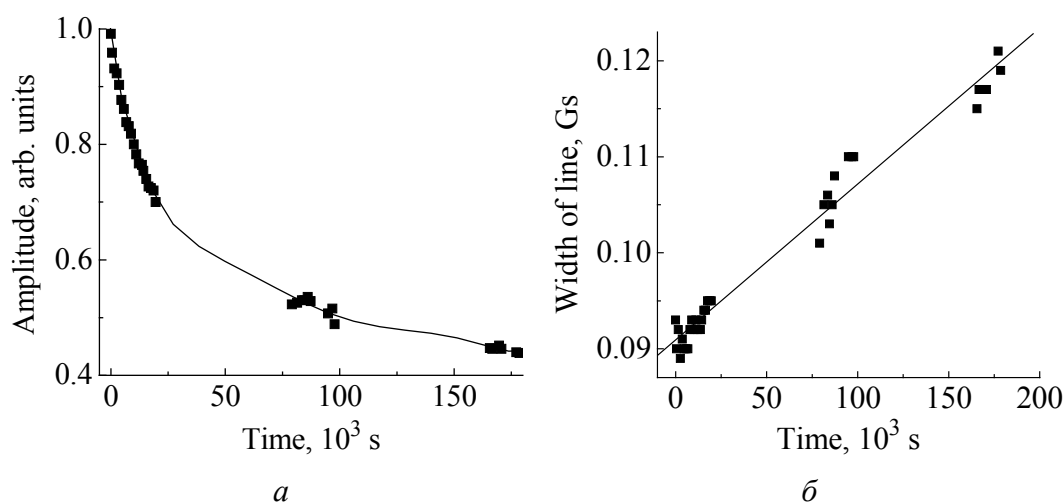


Рис. 6. Изменение со временем амплитуды (а) и ширины (б) узкой линии (величина $\Delta B_w = 5.66$ Gs фиксирована)

Если принять, что $A_{th}(t)$ определяется количеством резонирующих спинов протонов, входящих в состав флюида, то тангенс угла наклона этой зависимости, выраженной в полупологарифмических координатах, позволяет определить коэффициент диффузии, который в этом случае равен $1.75 \cdot 10^{-11}$ m^2/s и соответствует температуре образца 293 К. Выше отмечено, что транспортный коэффициент диффузии, полученный при температуре 313 К в экспериментах спин-эхо, равен $3.8 \cdot 10^{-11}$ m^2/s и отличается от первого почти в два (2.2) раза. Считая, что эти коэффициенты соответствуют твердотельной диффузии метана из закрытых пор через угольное вещество, можно определить энергию активации из выражения [14]:

$$E = R \ln(D_2/D_1)/(1/T_1 - 1/T_2),$$

где R – универсальная газовая постоянная; индексы «1» и «2» относятся к величинам D и температурам, полученным для условий экспериментов спин-эхо и автодинного ЯМР-спектрометра соответственно. При подстановке значений температур и коэффициентов диффузии имеем $E = 29.55$ kJ/mol.

В свою очередь, полученные профили узкой линии поглощения были аппроксимированы двумя гауссианами. Первая (с шириной $\Delta B_s = 0.35\text{--}0.5$ Gs) принадлежит более связанной сорбированной компоненте метана, вторая ($\Delta B_f \sim 0.1$ Gs) соответствует метану с большей подвижностью, находящемуся в объеме закрытых пор и фильтрационных транспортных каналах. Изменение количества молекул каждой составляющей происходило со временем по степенному закону (2) со своими показателями степени. Также изменялось отношение количества менее связанного метана к количеству более связанного.

Заключение

Мы считаем, что полученные значения коэффициентов диффузии метана находятся в соответствии с представлениями о переходе кнудсеновского режима массопереноса к объемной диффузии при увеличении давления метана в поровом пространстве [12]. В нашем случае происходит обратный процесс: при большом давлении коэффициент диффузии определяется длиной пробега молекул при их взаимных столкновениях. При уменьшении давления молекулы преимущественно сталкиваются с поверхностью пор, и длина пробега, полученная из выражения для кнудсеновского коэффициента диффузии, характеризует поперечный размер порового пространства, в котором находятся молекулы метана.

Согласно [13] следует различать коэффициент самодиффузии, который характеризует подвижность отдельной молекулы и зависит от свойств газа и размеров канала порового пространства, и коэффициент транспортной диффузии, входящий в закон Фика для потока частиц и являющийся коэффициентом пропорциональности между плотностью потока и градиентом концентрации (или в общем случае – градиентом химического потенциала). Спектрометр спин-эхо позволяет непосредственно измерять подвижность молекул в данном локальном месте с учетом усреднения по объему порового пространства сорбента. Однако при проведении длительного по времени эксперимента изменение амплитуды сигнала релаксации спинов ^1H , входящих в молекулу метана, позволяет измерять транспортный коэффициент диффузии D_{eff} , который определяет перенос метана в системе пор и включает оба механизма переноса: фильтрацию метана в поровом пространстве углей и твердотельную диффузию. Из наших данных следует, что эти параметры могут различаться на несколько порядков. Тем не менее коэффициенты диффузии D_{eff} , характеризующие скорость выхода метана из микропор и

полученные в настоящей статье из ЯМР-экспериментов, подтверждают выводы, следующие из экспериментов по десорбции метана для углей различной степени метаморфизма [14,15].

1. *F. D'Orazio, J.C. Tarczoz, W.P. Halperin*, J. Appl. Phys. **65**, 742 (1989).
2. *F. D'Orazio, S. Bhattacharja, W.P. Halperin, R. Gerhardt*, Phys. Rev. **B42**, 6503 (1990).
3. *F. D'Orazio, S. Bhattacharja, W.P. Halperin, K. Eguchi, T. Mizusaki*, Phys. Rev. **B42**, 9810 (1990).
4. *Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, Г.А. Троицкий, А.Н. Молчанов, Г.П. Стариков*, ФТВД **18**, № 2, 128 (2008).
5. *K.R. Harris*, Physica **A94**, 448 (1978).
6. *S.W. Lo*, Ph. D. dissertation, Rice University, Houston, Texas (1999).
7. *K. Tomita*, Phys. Rev. **89**, 429 (1953).
8. *A.D. Alexeev, T.A. Vasilenko, E.V. Ulyanova*, Fuel **78**, 635 (1999).
9. *А.Д. Алексеев, А.К. Кириллов, А.Г. Мнухин, А.М. Брюханов*, в сб.: Физико-технические проблемы горного производства, ИФГП НАНУ, Донецк (2006), вып. 9, с. 5–19.
10. *А.Д. Алексеев, Е.В. Ульянова, Т.А. Василенко*, в сб.: Физико-технические проблемы горного производства, ИФГП НАНУ, Донецк (2004), вып. 7, с. 5–40.
11. *Д. Кэй, Т. Лэби*, Справочник физика-экспериментатора, Изд-во иностр. лит., Москва (1949).
12. *J.S. Andrade, Jr., H.F. da Silva, M. Baquil, B. Sapoval*, Phys. Rev. **E68**, 041608 (2003).
13. *K. Malek, M.-O. Coppensa*, J. Chem. Phys. **119**, 2801 (2003).
14. *А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, Н.И. Волошина*, в сб.: Геотехническая механика, Ин-т геотехнической механики НАНУ, Днепропетровск (2003), вып. 42, с. 186–198.
15. *Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, Я.В. Шажко, Н.И. Волошина*, ФТВД **17**, № 4, 91 (2007).

А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, А.К. Кірілов, О.М. Молчанов, Г.А. Троїцький

ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДІВ ЯМР ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ РУХЛИВОСТІ МЕТАНУ В ОБ'ЄМІ ПОР ВИКОПНОГО ВУГІЛЛЯ

Представлено результати вимірів коефіцієнтів самодифузії метану в пористій структурі газонасиченого при великому тиску викопному вугіллі. Отримана задовільна відповідність значень часу спін-спінової релаксації протонів сорбату за вимірами імпульсного спектрометра й ширини лінії сорбату за даними автодинного методу. Коефіцієнти дифузії відповідають кнудсеновському механізму переносу метану. На початковій стадії десорбції має місце істотний внесок вільної дифузії метану в об'ємі закритих пор. Транспортний коефіцієнт дифузії метану, що вимірюється по зміні амплітуди ЯМР-сигналу, призводить до значення енергії активації масопереносу в системі пор антрациту $E \approx 30$ kJ/mol.

Ключові слова: викопне вугілля, ЯМР, пористість, метан, дифузія, сорбція, фазовий стан, енергія активації

A.D. Alexeev, T.A. Vasilenko, A.K. Kirillov, A.N. Molchanov, G.A. Troitsky

USING THE NMR METHODS TO INVESTIGATE METHANE MOBILITY IN VOLUME OF FOSSIL COAL PORES

Data on self-diffusion coefficients of methane in porous structure gas saturated fossil coals at high pressure are submitted. Satisfactory conformity of values of the spin-spin relaxation time for sorbate protons measured by pulse mass spectrometer with constant field gradient and values of the width of sorbate resonance line by the autodyne method data is received. Coefficients of diffusion correspond to the Knudsen mechanism of methane transport. The contribution of the free diffusion of methane molecules to volume of the closed pores is essential at the initial stage of desorption. The transport diffusion of methane measured by a change of NMR signal amplitude gives the value of the mass transport activation energy in the system of anthracite pores $E \approx 30$ kJ/mol.

Keywords: fossil coal, NMR, porosity, methane, diffusion, sorption, phase state, activation energy

Fig. 1. The ratio of amplitudes $A = b/a$ in equation (1)

Fig. 2. Experimental measurement points for coefficient of methane self-diffusion in coal of rank D

Fig. 3. Surface of D -rank coal with characteristic pore sizes

Fig. 4. Changes in methane-saturated anthracite mass at moisture meter (313 K)

Fig. 5. Changes in the quantity of methane molecules escaped to a sealed reservoir

Fig. 6. Changes in amplitude (a) and width (σ) of narrow line in time (ΔB_w value of 5.66 Gs is fixed)

Авторский указатель за 2009 год

Bak-Misiuk J., Romanowski P., Domagala J., Misiuk A., Dynowska E., Lusakowska E., Barcz A., Sadowski J., Caliebe W. Ferromagnetic nanoclusters in Si:Mn and GaMnAs annealed at high temperature–pressure.....	2	32
Barcz A. (см. Bak-Misiuk J.).....	2	32
Busker G. (см. Chroneos A.I.).....	4	18
Caliebe W. (см. Bak-Misiuk J.).....	2	32
Chroneos A.I., Busker G., Goulatis I.L., Vovk R.V., Zavgorodniy A.A., Obolenskii M.A., Petrenko A.G., Pinto Simoes V.M., Samoilov A.V. Atomistic studies of Li^+ migration in Y_2O_3 and the structure of related oxides.....	4	18
Chroneos A.I., Goulatis I.L., Vovk R.V., Zavgorodniy A.A., Obolenskii M.A., Petrenko A.G., Samoilov A.V. Atomistic models for $\text{R}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}$ and lanthanides) and related oxides.....	2	7
Domagala J. (см. Bak-Misiuk J.).....	2	32
Dynowska E. (см. Bak-Misiuk J.).....	2	32
Goulatis I.L. (см. Chroneos A.I.).....	2	7
Goulatis I.L. (см. Chroneos A.I.).....	4	18
Lusakowska E. (см. Bak-Misiuk J.).....	2	32
Misiuk A. (см. Bak-Misiuk J.).....	2	32
Namlyeyeva Yu.V., Taranets R.M., Yurchenko V.M. Finite speed of the electromagnetic-field propagations in nonlinear isotropic dispersive media.....	4	44
Obolenskii M.A. (см. Chroneos A.I.).....	2	7
Obolenskii M.A. (см. Chroneos A.I.).....	4	18
Petrenko A.G. (см. Chroneos A.I.).....	2	7
Petrenko A.G. (см. Chroneos A.I.).....	4	18
Pinto Simoes V.M. (см. Chroneos A.I.).....	4	18
Romanowski P. (см. Bak-Misiuk J.).....	2	32
Sadowski J. (см. Bak-Misiuk J.).....	2	32
Samoilov A.V. (см. Chroneos A.I.).....	2	7
Samoilov A.V. (см. Chroneos A.I.).....	4	18
Taranets R.M. (см. Namlyeyeva Yu.V.).....	4	44
Vovk R.V. (см. Chroneos A.I.).....	2	7
Vovk R.V. (см. Chroneos A.I.).....	4	18
Yurchenko V.M. (см. Namlyeyeva Yu.V.).....	4	44
Zavgorodniy A.A. (см. Chroneos A.I.).....	2	7

Zavgorodniy A.A. (см. Chronеos A.I.)	4	18
Акимов Г.Я. (см. Барбашов В.И.).....	3	55
Александров И.В., Ситдигов В.Д., Бонарски Я.Т. Эволюция кристаллографической текстуры в меди, подвергнутой интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением	2	110
Алексеев А.Д., Василенко Т.А., Кириллов А.К., Молчанов А.Н., Троицкий Г.А. Использование методов ЯМР при исследовании подвижности метана в объеме пор ископаемого угля.....	4	118
Алибеков А.Г. (см. Хейфец О.Л.).....	4	26
Андриевская Н.Ф. (см. Великодный А.Н.)	1	78
Андриевская Н.Ф. (см. Габелков С.В.)	3	94
Андриевская Н.Ф., Оковит В.С., Рудичева Т.Ю., Старолат М.П., Сторожилов Г.Е., Тихоновский М.А., Хаймович П.А., Шаповал И.Н. Эволюция структуры и свойств сплава НТ-50 при больших пластических деформациях	2	136
Арсланов Р.К. (см. Моллаев А.Ю.).....	2	88
Арсланов Р.К. (см. Моллаев А.Ю.).....	2	99
Арсланов Р.К. (см. Моллаев А.Ю.).....	3	111
Арсланов Р.К. (см. Моллаев А.Ю.).....	3	116
Арсланов Т.Р. (см. Моллаев А.Ю.).....	2	99
Арсланов Т.Р. (см. Моллаев А.Ю.).....	3	111
Арсланов Т.Р. (см. Моллаев А.Ю.).....	3	116
Артемов А.Н. (см. Прохоров В.Г.)	3	60
Артемов А.Н. Слоистый сверхпроводник как система кулоновских частиц двух типов	3	79
Бабушкин А.Н. (см. Мельникова Н.В.)	1	63
Бабушкин А.Н. (см. Мельникова Н.В.)	2	54
Бабушкин А.Н. (см. Савина О.В.).....	1	55
Бабушкин А.Н. (см. Хейфец О.Л.).....	4	26
Барбашов В.И., Акимов Г.Я., Тимченко В.М., Барбашова Л.Я., Несова Е.В. Барические аспекты ионной проводимости в керамике состава $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$	3	55
Барбашова Л.Я. (см. Барбашов В.И.).....	3	55
Баронин Г.С., Столин А.М., Пугачев Д.В., Завражин Д.О., Кобзев Д.Е., Козлукова Ю.О., Разинин А.К. Молекулярно-релаксационные и структурно-механические характеристики композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученных жидко- и твердофазной экструзией	2	146
Бахтеева Н.Д., Попова Е.В. Особенности нанокристаллизации аморфных алюминиевых сплавов при интенсивной пластической деформации.....	1	45

Беженар Н.П., Гарбуз Т.А., Божко С.А., Белявина Н.Н., Маркив В.Я., Олейник Г.С. Фазовый состав и структура композитов $c\text{BN-TiB}_2\text{-Al}$, полученных спеканием при высоком давлении	1	102
Беженар Н.П., Коновал С.М., Божко С.А., Белявина Н.Н., Маркив В.Я. Релаксационное взаимодействие в системе $c\text{BN-Al}$ при высоком давлении	2	41
Бейгельзимер Я.Е. (см. Подрезов Ю.Н.)	4	101
Бейгельзимер Я.Е., Штерн М.Б., Епифанцева Т.А., Сынков А.С. Получение неспеченных гетерогенных композиционных материалов методом винтовой экструзии.....	3	120
Белошенко В.А., Матросов Н.И., Чишко В.В., Дьяконов В.П., Сенникова Л.Ф., Миронова О.Н., Медведская Э.А., Шевченко Б.А. Равноканальное многоугловое прессование многоволокнутого сверхпроводящего композита	2	129
Белявина Н.Н. (см. Беженар Н.П.)	1	102
Белявина Н.Н. (см. Беженар Н.П.)	2	41
Белятинская И.В., Фельдман В.И., Милявский В.В., Бородина Т.И. Ударный метаморфизм породообразующих минералов полосчатого амфиболита	1	182
Билоченко В.А. (см. Богатырева Г.П.)	1	116
Богатырева Г.П. (см. Новиков Н.В.).....	2	48
Богатырева Г.П., Ильницкая Г.Д., Маринич М.А., Невструев Г.Ф., Панова А.Н., Билоченко В.А., Лещенко О.В. Взаимосвязь физико-химических и физико-механических свойств порошков синтетического алмаза	1	116
Богданов Р.К. (см. Новиков Н.В.).....	2	48
Божко С.А. (см. Беженар Н.П.)	1	102
Божко С.А. (см. Беженар Н.П.)	2	41
Бойченко Д.И. (см. Дьяченко А.И.).....	4	36
Бонарски Я.Т. (см. Александров И.В.)	2	110
Борзенко А.П. (см. Касатка Н.Г.).....	3	132
Бородина Т.И. (см. Белятинская И.В.)	1	182
Бочечка А.А. (см. Назарчук С.Н.).....	3	7
Бочковая Г.Ю. (см. Довгий В.Т.).....	3	46
Бурлаков И.А. (см. Самойлов О.И.).....	4	76
Бурховецкий В.В. (см. Пащенко В.П.).....	3	24
Бутько В.Г. Электронное строение одномерных наноструктур лития и калия.....	2	20
Вальков В.И. (см. Варюхин Д.В.).....	1	157
Вальков В.И., Грибанов И.Ф., Дворников Е.А., Сиваченко А.П., Тодрис Б.М., Головчан А.В., Митюк В.И. Низкотемпературные переходы порядок–порядок в некоторых марганец-кобальтовых силицидах с орторомбической кристаллической структурой типа Co_2P ...	3	36

Варюхин Д.В., Таренков В.Ю., Дьяченко А.И., Вальков В.И., Головчан А.В., Подлесный А.В. Резистивные аномалии и токовая стимуляция фазового перехода в контактах Nb–Mn _{2-x} Fe _x P _{0.5} As _{0.5}	1	157
Василенко Т.А. (см. Алексеев А.Д.)	4	118
Васильев А.А. (см. Коваленко И.М.)	4	91
Великодный А.Н., Хаймович П.А., Тихоновский М.А., Андриевская Н.Ф., Старолат М.П., Тихоновская Т.М. Низкотемпературная квазигидроэкструзия сильнодеформированного циркония	1	78
Возняк А.В. (см. Касатка Н.Г.)	3	132
Возняк Ю.В. (см. Касатка Н.Г.)	3	132
Волошин В.А., Кузнецова В.В., Шевцова Т.Н. Условия возникновения высокотемпературной сверхпроводимости в PrBa ₂ Cu ₃ O _{6.6}	4	70
Волчок Н.А. (см. Гохман А.Р.)	4	101
Габелков С.В., Тарасов Р.В., Миронова А.Г., Старолат М.П., Андриевская Н.Ф. Эволюция структурной организации наноразмерного ксерогеля гидроокиси циркония при размоле и прессовании ..	3	94
Габибов С.Ф. (см. Даунов М.И.)	1	164
Гангало А.Н. (см. Спусканюк В.З.)	4	82
Гарбуз Т.А. (см. Беженар Н.П.)	1	102
Головчан А.В. (см. Вальков В.И.)	3	36
Головчан А.В. (см. Варюхин Д.В.)	1	157
Гомоннай А.А., Гуранич П.П., Сливка А.Г., Риган М.Ю., Роман И.Ю. Барическое поведение пироэлектрического коэффициента в слоистых кристаллах TlInS ₂ и TlGaSe ₂	1	151
Гончаров В.С. (см. Рыжковский В.М.)	1	145
Горбенко Е.Е. (см. Троицкая Е.П.)	3	69
Горбенко Е.Е. (см. Троицкая Е.П.)	4	7
Гохман А.Р., Волчок Н.А. Изучение ориентационной зависимости коэффициента повреждаемости прокатных листов технического титана VT1-О	4	101
Грибанов И.Ф. (см. Вальков В.И.)	3	36
Грибанов И.Ф. Магнитные свойства сплавов Mn _{1-t} Cr _t As (0.1 < t < 0.3) под давлением	2	59
Гуранич П.П. (см. Гомоннай А.А.)	1	151
Давиденко А.А. (см. Спусканюк В.З.)	4	82
Давыдейко Н.В. (см. Довгий В.Т.)	3	46
Даниленко В.И. (см. Подрезов Ю.Н.)	3	12
Даниленко В.И. (см. Подрезов Ю.Н.)	4	101
Даунов М.И., Камилов И.К., Габибов С.Ф. Использование всестороннего давления для оценки степени влияния флуктуационного потенциала на энергетический спектр носителей заряда в кристаллических полупроводниках	1	164
Дворников Е.А. (см. Вальков В.И.)	3	36

Довгий В.Т., Линник А.И., Каменев В.И., Прокопенко В.К., Михайлов В.И., Давыдейко Н.В., Линник Т.А., Спиридонов В.Н., Бочковая Г.Ю. Особенности магнитно-неоднородного состояния монокристалла манганита $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. Эффекты давления	3	46
Дымонт В.П. (см. Рыжковский В.М.)	1	145
Дьяконов В.П. (см. Белошенко В.А.)	2	129
Дьяченко А.И. (см. Варюхин Д.В.)	1	157
Дьяченко А.И., Бойченко Д.И., Таренков В.Ю. Гистерезис вольт-амперных характеристик в наноконтактах с манганитами	4	36
Евич Я.И. (см. Подрезов Ю.Н.)	3	12
Елифанцева Т.А. (см. Бейгельзимер Я.Е.)	3	120
Завражин Д.О. (см. Баронин Г.С.)	2	146
Зайнулин Ю.Г. (см. Мельникова Н.В.)	2	54
Зайцева И.Н. (см. Новиков Н.В.)	2	48
Загора А.П. (см. Новиков Н.В.)	2	48
Залибеков У.З. (см. Моллаев А.Ю.)	2	88
Залибеков У.З. (см. Моллаев А.Ю.)	2	99
Залибеков У.З. (см. Моллаев А.Ю.)	3	111
Залибеков У.З. (см. Моллаев А.Ю.)	3	116
Ильницкая Г.Д. (см. Богатырева Г.П.)	1	116
Ильницкая Г.Д. (см. Новиков Н.В.)	2	48
Исонкин А.М. (см. Новиков Н.В.)	2	48
Кадырова Н.И. (см. Мельникова Н.В.)	2	54
Каллаев С.Н. (см. Хейфец О.Л.)	4	26
Каменев В.И. (см. Довгий В.Т.)	3	46
Камилов И.К. (см. Даунов М.И.)	1	164
Камилов И.К. (см. Моллаев А.Ю.)	2	88
Камилов И.К. (см. Моллаев А.Ю.)	2	99
Камилов И.К. (см. Моллаев А.Ю.)	3	111
Камилов И.К. (см. Моллаев А.Ю.)	3	116
Касатка Н.Г., Борзенко А.П., Возняк А.В., Возняк Ю.В., Пилипенко А.Н. Гидравлический пресс для обработки полимерных материалов при высоких давлениях	3	132
Кириллов А.К. (см. Алексеев А.Д.)	4	118
Кисель Н.Г. (см. Пашенко В.П.)	3	24
Кобзев Д.Е. (см. Баронин Г.С.)	2	146
Коваленко И.М., Старолат М.П., Васильев А.А., Макаренко В.В., Ковтун К.В. Влияние термообработки на свойства и структуру гидроэкструдированного гафния	4	91
Ковтун К.В. (см. Коваленко И.М.)	4	91
Козленко Д.П. (см. Труханов С.В.)	2	25
Козлукова Ю.О. (см. Баронин Г.С.)	2	146
Комаров В.П. (см. Пашенко В.П.)	3	24

Коновал С.М. (см. Беженар Н.П.)	2	41
Константинова Т.Е. Эволюция дислокационной структуры металлических систем в условиях высоких давлений	1	7
Коржов В.П. Спеченные порошковые заготовки электроконтактно-го сплава Cu–30% Сг, плакированные литым сплавом того же состава	1	97
Косицына И.И. (см. Мальцева Л.А.)	1	83
Кравец О.Л. (см. Лысенко А.Б.)	1	134
Кузнецова В.В. (см. Волошин В.А.)	4	70
Кузовой Н.В. (см. Троицкая Е.П.)	3	69
Кулагин Р.Ю. (см. Подрезов Ю.Н.)	4	101
Лаптев А.В. (см. Подрезов Ю.Н.)	3	12
Лаптев А.М., Периг А.В., Подлесный С.В. Механика равнона- льного углового прессования материала с деформационным уп- рочнением	2	118
Латыш В.В. (см. Самойлов О.И.)	4	76
Левина А.В. (см. Мальцева Л.А.)	1	83
Левченко Г.Г. (см. Прохоров В.Г.)	3	60
Лещенко О.В. (см. Богатырева Г.П.)	1	116
Линник А.И. (см. Довгий В.Т.)	3	46
Линник Т.А. (см. Довгий В.Т.)	3	46
Лысенко А.А. (см. Лысенко А.Б.)	1	134
Лысенко А.Б., Кравец О.Л., Лысенко А.А. Механизм и кинетика формирования метастабильной модификации неодима в условиях закалки из жидкого состояния	1	134
Макаренко В.В. (см. Коваленко И.М.)	4	91
Максимов В.В. (см. Попов В.В.)	2	76
Мальцева Л.А., Носкова Н.И., Мальцева Т.В., Косицына И.И., Озерец Н.Н., Мисарь А.В., Левина А.В. Эволюция структуры и фазовых превращений в метастабильной аустенитной стали при ин- тенсивной пластической деформации	1	83
Мальцева Т.В. (см. Мальцева Л.А.)	1	83
Маренкин С.Ф. (см. Моллаев А.Ю.)	2	88
Маренкин С.Ф. (см. Моллаев А.Ю.)	2	99
Маренкин С.Ф. (см. Моллаев А.Ю.)	3	111
Маренкин С.Ф. (см. Моллаев А.Ю.)	3	116
Маринич М.А. (см. Богатырева Г.П.)	1	116
Маркив В.Я. (см. Беженар Н.П.)	1	102
Маркив В.Я. (см. Беженар Н.П.)	2	41
Маслов В.В. (см. Попов В.В.)	2	76
Матросов Н.И. (см. Белошенко В.А.)	2	129
Мац А.В., Хаймович П.А. Барокриодеформирование стали X18H10T	1	69
Медведская Э.А. (см. Белошенко В.А.)	2	129

Мельникова Н.В. (см. Хейфец О.Л.)	4	26
Мельникова Н.В., Бабушкин А.Н., Савина О.В. Барическая зависимость термоэдс аморфных халькогенидов меди	1	63
Мельникова Н.В., Кадырова Н.И., Устинова И.С., Зайнулин Ю.Г., Бабушкин А.Н. Синтез и электрические свойства фаз высокого давления $\text{Er}_x\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$	2	54
Метлов Л.С. Вопросы неравновесной термодинамики дефектов	2	14
Метлов Л.С., Мышляев М.М. Общие термодинамические механизмы ИПД и сверхпластичности	4	57
Милявский В.В. (см. Белятинская И.В.)	1	182
Миронова А.Г. (см. Габелков С.В.)	3	94
Миронова О.Н. (см. Белошенко В.А.)	2	129
Мирошниченко С.В. Численно-экспериментальная методика исследования напряженно-деформированного состояния моделей штампа	3	125
Мисарь А.В. (см. Мальцева Л.А.)	1	83
Митюк В.И. (см. Вальков В.И.)	3	36
Митюк В.И. (см. Рыжковский В.М.)	1	145
Митюк В.И., Рыжковский В.М., Ткаченко Т.М. Влияние термобарической обработки на растворимость меди и цинка в антимониде марганца со структурой типа NiAs	2	94
Михайлов В.И. (см. Довгий В.Т.)	3	46
Моллаев А.Ю. (см. Хейфец О.Л.)	4	26
Моллаев А.Ю. Комплексное исследование допированных ферромагнитных полупроводников при высоком давлении	1	171
Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Арсланов Р.К., Залибеков У.З., Арсланов Т.Р., Новоторцев В.М., Маренкин С.Ф. Отрицательное магнитосопротивление в $p\text{-InAs:Mn}$ и $p\text{-CdGeAs}_2\text{:Mn}$, индуцированное высоким давлением	2	99
Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Арсланов Р.К., Залибеков У.З., Арсланов Т.Р., Новоторцев В.М., Маренкин С.Ф. Барические, температурные и магнитополевые зависимости кинетических коэффициентов в ферромагнитном полупроводнике $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{GeAs}_2$	3	111
Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Арсланов Р.К., Залибеков У.З., Арсланов Т.Р., Новоторцев В.М., Маренкин С.Ф. Кинетические эффекты в ориентированных монокристаллах $p\text{-Cd}_{94.7}\text{Mn}_{5.3}\text{GeAs}_2$	3	116
Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Арсланов Р.К., Залибеков У.З., Новоторцев В.М., Маренкин С.Ф. Влияние процентного содержания марганца на характеристические точки и параметры фазового перехода на шкале высоких давлений в $p\text{-CdGeAs}_2\text{:Mn}$	2	88
Молчанов А.Н. (см. Алексеев А.Д.)	4	118
Мышляев М.М. (см. Метлов Л.С.)	4	57
Назаренко В.А. (см. Подрезов Ю.Н.)	3	12

Назарчук С.Н., Бочечка А.А., Петасюк Г.А. Уплотнение алмазных порошков под воздействием высокого давления.....	3	7
Невструев Г.Ф. (см. Богатырева Г.П.).....	1	116
Невструев Г.Ф. (см. Новиков Н.В.).....	2	48
Несова Е.В. (см. Барбашов В.И.).....	3	55
Новиков Н.В., Богатырева Г.П., Ильницкая Г.Д., Невструев Г.Ф., Петасюк Г.А., Ткач В.Н., Богданов Р.К., Исонкин А.М., Загора А.П., Зайцева И.Н. Включения в кристаллах синтетических алмазных высокопрочных порошков.....	2	48
Новоторцев В.М. (см. Моллаев А.Ю.).....	2	88
Новоторцев В.М. (см. Моллаев А.Ю.).....	2	99
Новоторцев В.М. (см. Моллаев А.Ю.).....	3	111
Новоторцев В.М. (см. Моллаев А.Ю.).....	3	116
Носенко В.К. (см. Попов В.В.).....	2	76
Носкова Н.И. (см. Мальцева Л.А.).....	1	83
Озерец Н.Н. (см. Мальцева Л.А.).....	1	83
Оковит В.С. (см. Андриевская Н.Ф.).....	2	136
Олейник Г.С. (см. Беженар Н.П.).....	1	102
Панова А.Н. (см. Богатырева Г.П.).....	1	116
Папилов И.И., Шокуров В.С., Пикалов А.И., Сивцов С.В., Шкурпатенко В.А. Ультрамелкозернистые магниевый сплав и тантал, полученные интенсивной пластической деформацией.....	2	124
Пашенко А.В. (см. Пашенко В.П.).....	3	24
Пашенко В.П., Пашенко А.В., Сильчева А.Г., Прокопенко В.К., Ревенко Ю.Ф., Сычева В.Я., Кисель Н.Г., Бурховецкий В.В., Комаров В.П. Дефектность кластеризованной наноструктуры, фазовые переходы и магниторезистивные свойства нестехиометрических манганит-лантановых перовскитов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$	3	24
Периг А.В. (см. Лаптев А.М.).....	2	118
Петасюк Г.А. (см. Назарчук С.Н.).....	3	7
Петасюк Г.А. (см. Новиков Н.В.).....	2	48
Петренко А.Г. (см. Попов В.В.).....	2	76
Пикалов А.И. (см. Папилов И.И.).....	2	124
Пилипенко А.Н. (см. Касатка Н.Г.).....	3	132
Письменова Н.Е. (см. Прохоров В.Г.).....	3	60
Подлесный А.В. (см. Варюхин Д.В.).....	1	157
Подлесный С.В. (см. Лаптев А.М.).....	2	118
Подрезов Ю.Н. Механизмы структурообразования и особенности механического поведения наноматериалов деформационного происхождения.....	1	31
Подрезов Ю.Н., Назаренко В.А., Лаптев А.В., Даниленко В.И., Евич Я.И. Закономерности контактообразования в порошковом титане при горячей деформации.....	3	12

Подрезов Ю.Н., Рудык Н.Д., Даниленко В.И., Кулагин Р.Ю., Решетов А.В., Бейгельзимер Я.Е. Твердость деформированного титана, полученного разными схемами деформации	4	101
Поклад В.А. (см. Самойлов О.И.)	4	76
Попов В.В., Рассолов С.Г., Ткач В.И., Маслов В.В., Максимов В.В., Носенко В.К., Петренко А.Г. Влияние частичной замены никеля кобальтом на термическую устойчивость аморфных и нанокompозитных структур в сплавах $Al_{86}(Ni,Co)_8Gd_6$	2	76
Попова Е.В. (см. Бахтеева Н.Д.)	1	45
Проданов Н.В. (см. Хоменко А.В.)	1	123
Прокопенко В.К. (см. Довгий В.Т.)	3	46
Прокопенко В.К. (см. Пашенко В.П.)	3	24
Прохоров А.Ю. (см. Прохоров В.Г.)	3	60
Прохоров В.Г., Хохлов В.А., Прохоров А.Ю., Артемов А.Н., Письменова Н.Е., Левченко Г.Г. Магнитно-полевые зависимости критического тока в поликристаллических образцах MgB_2 , допированных наночастицами TiO_2 и SiC	3	60
Пугачев Д.В. (см. Баронин Г.С.)	2	146
Разинин А.К. (см. Баронин Г.С.)	2	146
Рассолов С.Г. (см. Попов В.В.)	2	76
Ревенко Ю.Ф. (см. Пашенко В.П.)	3	24
Решетов А.В. (см. Подрезов Ю.Н.)	4	101
Риган М.Ю. (см. Гомоннай А.А.)	1	151
Роман И.Ю. (см. Гомоннай А.А.)	1	151
Рудичева Т.Ю. (см. Андриевская Н.Ф.)	2	136
Рудык Н.Д. (см. Подрезов Ю.Н.)	4	101
Рыжковский В.М. (см. Митюк В.И.)	2	94
Рыжковский В.М., Гончаров В.С., Дымонт В.П., Митюк В.И. Структурные превращения в цинксодержащих сплавах на основе антимонида Mn_2Sb при термобарических воздействиях	1	145
Рябцев С.И. Особенности фазообразования и свойства неравновесно закристаллизованных сплавов с высокой положительной энергией смещения	2	66
Савина О.В. (см. Мельникова Н.В.)	1	63
Савина О.В., Бабушкин А.Н., Суханов И.В., Суханова Г.В. Термоэлектрические свойства чистых металлов при высоких пластических деформациях	1	55
Сайпулаева Л.А. (см. Хейфец О.Л.)	4	26
Самойлов О.И., Поклад В.А., Бурлаков И.А., Латыш В.В. Роль высоких давлений в формировании структуры жаропрочных никелевых сплавов	4	76
Сенникова Л.Ф. (см. Белошенко В.А.)	2	129
Сиваченко А.П. (см. Вальков В.И.)	3	36

Сивцов С.В. (см. Папилов И.И.).....	2	124
Сильчева А.Г. (см. Пашенко В.П.)	3	24
Ситдиков В.Д. (см. Александров И.В.).....	2	110
Сливка А.Г. (см. Гомоннай А.А.).....	1	151
Спиридонов В.Н. (см. Довгий В.Т.).....	3	46
Спусканюк В.З., Гангало А.Н., Давиденко А.А. Анализ процесса равноканального углового прессования заготовки при наличии за- стойной зоны	4	82
Старолат М.П. (см. Андриевская Н.Ф.)	2	136
Старолат М.П. (см. Великодний А.Н.)	1	78
Старолат М.П. (см. Габелков С.В.).....	3	94
Старолат М.П. (см. Коваленко И.М.).....	4	91
Столин А.М. (см. Баронин Г.С.).....	2	146
Столяров В.В., Угурчиев У.Х. Влияние импульсного тока на де- формационное поведение наноструктурного сплава с памятью фор- мы TiNi.....	1	92
Сторожилов Г.Е. (см. Андриевская Н.Ф.).....	2	136
Суханов И.В. (см. Савина О.В.).....	1	55
Суханова Г.В. (см. Савина О.В.)	1	55
Сынков А.С. (см. Бейгельзимер Я.Е.).....	3	120
Сычева В.Я. (см. Пашенко В.П.).....	3	24
Тарасов Р.В. (см. Габелков С.В.).....	3	94
Таренков В.Ю. (см. Варюхин Д.В.)	1	157
Таренков В.Ю. (см. Дьяченко А.И.)	4	36
Тимченко В.М. (см. Барбашов В.И.).....	3	55
Тихоновская Т.М. (см. Великодний А.Н.)	1	78
Тихоновский М.А. (см. Андриевская Н.Ф.).....	2	136
Тихоновский М.А. (см. Великодний А.Н.).....	1	78
Ткач В.И. (см. Попов В.В.)	2	76
Ткач В.Н. (см. Новиков Н.В.)	2	48
Ткаченко Т.М. (см. Митюк В.И.).....	2	94
Тодрис Б.М. (см. Вальков В.И.).....	3	36
Троицкая Е.П., Чабаненко В.В., Горбенко Е.Е. Теплоемкость сжатого кристаллического неона	4	7
Троицкая Е.П., Чабаненко В.В., Горбенко Е.Е., Кузовой Н.В., Штаерман Э.Я. Теплоемкость ГКЦ-Аг под давлением	3	69
Троицкий Г.А. (см. Алексеев А.Д.)	4	118
Труханов А.В. (см. Труханов С.В.)	2	25
Труханов С.В., Козленко Д.П., Труханов А.В. Кристаллическая и маг- нитная структуры анион-дефицитного манганита $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.85}$ под действием высокого давления	2	25
Угурчиев У.Х. (см. Столяров В.В.).....	1	92
Устинова И.С. (см. Мельникова Н.В.).....	2	54

Фельдман В.И. (см. Белятинская И.В.)	1	182
Ферзалиев Р.М. (см. Хейфец О.Л.)	4	26
Хаймович П.А. (см. Андриевская Н.Ф.)	2	136
Хаймович П.А. (см. Великодний А.Н.)	1	78
Хаймович П.А. (см. Мац А.В.)	1	69
Хейфец О.Л., Мельникова Н.В., Моллаев А.Ю., Сайпулаева Л.А., Каллаев С.Н., Ферзалиев Р.М., Алибеков А.Г., Бабушкин А.Н. Влияние высоких давлений на электрические свойства сегнетоэлек- триков AgPbSbSe_3 , CuSnAsSe_3 , CuSnSbSe_3 , AgSnSbSe_3 и CuSnSbS_3	4	26
Хоменко А.В., Проданов Н.В. Влияние шероховатости алмазных поверхностей на поведение ультратонкой пленки воды, заключен- ной между ними	1	123
Хохлов В.А. (см. Прохоров В.Г.)	3	60
Цисар М.О., Шмигера Р.С. Вплив функціонального шару на шорсткість поверхні	2	143
Чабаненко В.В. (см. Троицкая Е.П.)	3	69
Чабаненко В.В. (см. Троицкая Е.П.)	4	7
Чишко В.В. (см. Белошенко В.А.)	2	129
Шаповал И.Н. (см. Андриевская Н.Ф.)	2	136
Шаповалов В.А. Магнитные центры с исходной высокой симметрией ближайшего окружения и высоким порядком симметрии структуры	2	103
Шевцова Т.Н. (см. Волошин В.А.)	4	70
Шевченко Б.А. (см. Белошенко В.А.)	2	129
Шкуропатенко В.А. (см. Папилов И.И.)	2	124
Шмигера Р.С. (см. Цисар М.О.)	2	143
Шокуров В.С. (см. Папилов И.И.)	2	124
Штаерман Э.Я. (см. Троицкая Е.П.)	3	69
Штерн М.Б. (см. Бейгельзимер Я.Е.)	3	120

**ЖУРНАЛ
«ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»
ОБЪЯВЛЯЕТ О ПОДПИСКЕ
НА 2010 ГОД**

В журнале публикуются работы в области физики, механики и техники, вскрывающие роль высокого давления как инструмента для изучения и формирования физических и механических свойств материалов. Особый интерес представляют фундаментальные исследования, устанавливающие взаимосвязи микро- и макросвойств, а также основанные на этом прикладные разработки по применению высоких давлений для создания материалов с заданными характеристиками.

Статьи, направляемые в редакцию, не должны быть опубликованы или предназначены для опубликования в других издательствах.

Тематика журнала

- Электронные и кинетические свойства твердых тел.
- Физика магнитных явлений.
- Фазовые переходы.
- Спектроскопия твердых тел.
- Физика прочности и пластичности.
- Физическое материаловедение.
- Обработка материалов давлением, интенсивные пластические деформации.
- Аппаратура высокого давления, техника эксперимента, технологическое оборудование.

Кроме работ по физике и технике высоких давлений журнал публикует результаты исследований из смежных областей при том условии, что они могут быть использованы в профилирующей области.

**Правила оформления рукописей для авторов журнала
«ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»**

Редакция журнала просит авторов при подготовке статей руководствоваться изложенными ниже правилами. Материалы, оформленные без соблюдения последних, к рассмотрению не принимаются.

В журнале публикуются статьи на русском, украинском и английском языках.

В редакцию направляются 2 экземпляра рукописи (включая все ее элементы), набранной в программе Word 97-й версии шрифтом типа Times размером 14 п.т. через 1,5 интервала на одной стороне листа формата А4.

Поля: левое – не менее 3, верхнее и нижнее – 2, правое – 1,5 см. Все страницы необходимо пронумеровать.

Рукопись должна быть вычитана и подписана автором (соавторами).

Необходимо предоставление электронной версии статьи на дискете, компакт-диске либо передача электронной почтой по адресу:

E-mail: pashinska@mail.ru.

Комплектность рукописи

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

1. Текст статьи. На первой странице указываются:

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

Название статьи должно быть кратким, но информативным. Не допустимо применение в нем сокращений, кроме самых общепринятых (ВТСП, ГЦК, ЯМР и др.). Используемые авторами аббревиатуры необходимо расшифровать при первом их упоминании.

Размерности физических величин (в системе СИ) по всей рукописи должны быть на английском языке. В десятичных числах перед десятичными следует ставить точку.

2. Таблицы должны быть напечатаны на отдельных страницах и иметь заголовки. Обязательно указание единиц измерения величин.

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

4. Иллюстрации должны быть изготовлены аккуратно на белой бумаге или кальке. Фотоснимки принимаются только четкие и контрастные. На обороте рисунка следует указать (мягким карандашом) его номер, фамилии авторов и название статьи, при необходимости пометить «верх» и «низ». В электронной версии все рисунки требуется предоставить в черно-белом варианте, отдельными файлами в следующих форматах: BMP, PCX, TIF, JPG, Origin, Corel Draw, Corel PhotoPaint, Adobe PhotoShop. Рисунок, помещаемый на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на ½ страницы – 7 см. Для рисунков в растровых (bitmap) форматах, т.е. BMP, PCX, TIF, JPG, Corel PhotoPaint, Adobe PhotoShop, допустимое разрешение – не менее 300 dpi. При этом в файле размер изображения по горизонтали, включая подписи по осям, должен быть не менее 800 пикселей для рисунка на ½ ширины страницы и 1600 пикселей – на всю ширину. Все надписи на рисунках должны быть на английском языке, а их число сведено к минимуму.

5. Аннотация (не более 15 строк) должна содержать цель работы, метод ее достижения, основные результаты. В редакцию представляется текст аннотации (с указанием авторов и названия статьи) на русском, украинском и английском языках (на отдельных страницах).

6. Ключевые слова (не более 10 терминов) на русском, украинском и английском языках должны отражать суть статьи. Не допускается использование аббревиатур.

7. Список литературы приводится в конце статьи в порядке упоминания в тексте. В библиографическом описании указываются инициалы и фамилии всех авторов, а далее:

а) для книги – названия книги, издательства и города, год издания (в круглых скобках):

А.Ф. Иоффе, Физика кристаллов, ГИЗ, Москва (1929).

б) для статьи в журнале – название, том, номер журнала, номер первой страницы статьи, год издания (в круглых скобках):

V.V. Kabanov, J. Demsar, B. Podobnik, D. Mihailvic, Phys. Rev. **B59**, 1497 (1999).

8. Подписуточные подписи так же, как и аннотации, представляются на русском, английском, украинском (для граждан Украины) языках и должны содержать объясняющий рисунок текст.

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

- полные имя, отчество и фамилия авторов;
- их служебные и домашние адреса и телефоны;
- E-mail и адрес Internet.

Следует указать, с кем из авторов предпочтительно поддерживать связь при работе над статьей.

Совокупность названия статьи, аннотации, рисунков и подписуточных подписей должна давать ясное представление о сути работы.

Обращаем внимание авторов на то, что, начиная с 2002 г., журнал ФТВД реферируется и индексируется реферативным журналом Chemical Abstracts, Украинским Агентством по защите авторских прав, Украинским электронным журналом «Джерело». Полная версия журнала размещена на сайте: <http://www.donphti.ac.donetsk.ua/zhurnal.htm>.

**ИНФОРМАЦИЯ О ПОДПИСКЕ
НА ЖУРНАЛ «ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»**

Журнал «Физика и техника высоких давлений» включен в Каталог периодических изданий Украины на 2010 год (подписной индекс 74528). Кроме того, подписаться на журнал можно непосредственно в редакции журнала.

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

Стоимость подписки (без учета стоимости пересылки), грн.:

- | | |
|-----------------------|---------------------|
| – для физических лиц | на 3 месяца – 20 |
| | на 6 месяцев – 40 |
| | на 12 месяцев – 80 |
| – для юридических лиц | на 3 месяца – 40 |
| | на 6 месяцев – 80 |
| | на 12 месяцев – 160 |

Для оформления подписки в редакции необходимо в ее адрес выслать письмо-заказ на подписку с указанием банковских реквизитов и точного адреса.

Адрес редакции журнала:

Украина, 83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

За дополнительной информацией следует обращаться по телефону 0 (62) 311–22–02.

ПЕРЕДПЛАТА - 2010

Передплату на наш журнал можна оформити через передплатне агентство «УКРІНФОРМНАУКА». Для оформлення передплати необхідно заповнити бланк-замовлення і відправити його поштою на адресу: вул. Володимирська, 54, кімн. 141, м. Київ-30, 01601, або електронною поштою: innovation@nas.gov.ua.

Під час заповнення бланку-замовлення просимо уважно заповнювати всі його пункти друкованими літерами.

Бланк-замовлення на передплату

ПЕРЕДПЛАТА – 2010	
Платник:	
Свідоцтво платника податків:	
Поштова адреса доставки:	Поштовий індекс _____ Область, місто _____ Вул. _____, буд. _____, кв. _____ Тел. (з кодом міста) _____ E-mail: _____
Отримувач:	

Журнал	Кільк. примір.	2010 рік, перше півріччя					
		1	2	3	4	5	6