

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

2 том 13
2003

Содержание

| | |
|---|----|
| <i>ВАРЮХИН В.Н., МОРОЗ Т.Т., АБРАМОВ В.С., СЫНКОВ В.Г., КРАВЧЕНКО В.П.</i> Обработка гидростатическим давлением и процесс нанокристаллизации аморфных сплавов на Со-основе... | 7 |
| <i>ВОЛОШИН В.А.</i> Электрон-вибронное динамическое равновесие для веществ с конфигурациями $4f$ или $3d$ | 23 |
| <i>КРИВОШЕЕВ Я.М., ПЕТРЕНКО А.Г., БАЖИН А.И.</i> Модификация свойств перспективных люминофоров при воздействии пучка ионов низких энергий..... | 39 |
| <i>ГАЛУШКО И.М.</i> О возможных причинах структурообразования в сплаве перитектической системы Cu–Ge..... | 46 |

| | |
|---|-----|
| <i>РЫЖИКОВ А.А.</i> О природе хладноломкости металлов..... | 52 |
| <i>ПАШИНСКАЯ Е.Г., СЫНКОВ С.Г., ТКАЧЕНКО В.М., ДОМАРЕВА А.С., ЮДИНА Ю.А.</i> Эволюция микроструктуры и свойств меди при многопереходной деформации путем винтового пресования и прокатки..... | 61 |
| <i>ЖИРОВ Г.И.</i> Отожженный и водородофазонаклепанный гидрид палладия: методики получения и механические свойства..... | 71 |
| <i>АЛЕКСЕЕВ А.Д., КОВРИГА Н.Н., МОЛЧАНОВ А.Н., СЫНКОВ В.Г.</i> Исследование методом ЯМР кинетики структурных изменений в угольном веществе при высоком давлении..... | 83 |
| <i>КРАСЬКО Н.И., НАЗИМКО В.В.</i> Моделирование динамики перераспределения горного давления, сопровождающей обрушение породных слоев кровли в очистном забое..... | 91 |
| <i>ШЕВЧУК С.Н., БЕЛОУСОВ И.С., ИВАХНЕНКО С.А.</i> Измерение температуры при выращивании монокристаллов алмаза на затравке..... | 101 |
| <i>МАЛАШЕНКО В.В.</i> Особенности коллективного взаимодействия точечных дефектов с движущейся парой краевых дислокаций в магнитоупорядоченном кристалле..... | 108 |

Contents

| | |
|--|----|
| <i>VARYUKHIN V.N., MOROZ T.T., ABRAMOV V.S., SYNKOV V.G., KRAVCHENKO V.P.</i> Hydrostatic pressure treatment and nanocrystallization of Co-based amorphous alloys..... | 7 |
| <i>VOLOSHIN V.A.</i> Vibron-electronic dynamic equilibrium for substances of 4 <i>f</i> - or 3 <i>d</i> -configurations..... | 23 |
| <i>KRIVOSHEYEV Y.M., PETRENKO A.G., BAZHIN A.I.</i> Modification of properties of perspective phosphors influenced by low-energy ion beam..... | 39 |
| <i>GALUSHKO I.M.</i> On possible reasons of structure formation in the alloy of peritectic system Cu–Ge..... | 46 |
| <i>RYZHIKOV A.A.</i> On the nature of cold brittleness of metals..... | 52 |

| | |
|--|-----|
| <i>PASHINSKAYA E.G., SYNKOV S.G., TKACHENKO V.M., DOMAREVA A.S., YUDINA YU.A.</i> Evolution of microstructure and properties of copper upon a combined deformation by torsional extrusion and rolling..... | 61 |
| <i>ZHIROV G.I.</i> Annealed and hydrogen-phase-hardened palladium hydride: principles of obtaining and mechanical properties..... | 71 |
| <i>ALEKSEYEV A.D., KOVRIGA N.N., MOLCHANOV A.N., SYNKOV V.G.</i> NMR investigation of the kinetics of structure changes in coal substance under high pressure..... | 83 |
| <i>KRAS'KO N.I., NAZIMKO V.V.</i> Modeling of rock pressure redistribution due to roof caving in vicinity of advancing longwall face..... | 91 |
| <i>SHEVCHUK S.N., BELOUSOV I.S., IVAKHNENKO S.A.</i> Temperature measurements at growing the diamond single crystals on seed..... | 101 |
| <i>MALASHENKO V.V.</i> Features of collective interaction of point defects with a moving pair of edge dislocations in magnetically ordered crystal..... | 108 |

Зміст

| | |
|--|----|
| <i>ВАРЮХІН В.М., МОРОЗ Т.Т., АБРАМОВ В.С., СИНКОВ В.Г., КРАВЧЕНКО В.П.</i> Обробка гідростатичним тиском і процес нанокристалізації аморфних сплавів на Со-основі..... | 7 |
| <i>ВОЛОШИН В.А.</i> Електрон-віброна динамічна рівновага для речовин з конфігураціями $4f$ або $3d$ | 23 |
| <i>КРИВОШЕСВ Я.М., ПЕТРЕНКО О.Г., БАЖИН А.І.</i> Модифікація властивостей перспективних люмінофорів під дією пучка іонів низьких енергій | 39 |
| <i>ГАЛУШКО І.М.</i> Про можливі причини структуроутворення у сплаві перитектичної системи Cu–Ge..... | 46 |
| <i>РИЖИКОВ А.А.</i> Про природу холодноломкості металів..... | 52 |
| <i>ПАШИНСЬКА О.Г., СИНКОВ С.Г., ТКАЧЕНКО В.М., ДОМАРСЬВА А.С., ЮДІНА Ю.А.</i> Еволюція мікроструктури і властивостей міді при багатоперехідній деформації шляхом гвинтово- | |

| | |
|---|-----|
| го пресування та прокатки..... | 61 |
| <i>ЖИРОВ Г.І.</i> Відпалений та водневофазонаклепаний гідрид паладію: методика отримання і механічні властивості..... | 71 |
| <i>АЛЕКСЄЄВ А.Д., КОВРИГА М.М., МОЛЧАНОВ О.М., СИНКОВ В.Г.</i> Дослідження методом ЯМР кінетики структурних змін у вугільній речовині при високому тиску..... | 83 |
| <i>КРАСЬКО Н.І., НАЗИМКО В.В.</i> Моделювання динаміки перерозподілу гірничого тиску, який супроводжує обрушення породних шарів в очисному забої..... | 91 |
| <i>ШЕВЧУК С.Н., БСЛОУСОВ І.С., ІВАХНЕНКО С.А.</i> Вимірювання температури при вирощуванні монокристалів алмазу на за- травці..... | 101 |
| <i>МАЛАШЕНКО В.В.</i> Особливості колективної взаємодії точкових дефектів з рухомою парою крайових дислокацій в магнітоупорядкованому кристалі..... | 108 |

PACS: 81.40.Vw

В.Н. Варюхин, Т.Т. Мороз, В.С. Абрамов,
В.Г. Сынков, В.П. Кравченко

ОБРАБОТКА ГИДРОСТАТИЧЕСКИМ ДАВЛЕНИЕМ И ПРОЦЕСС НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА Co-ОСНОВЕ

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

Статья поступила в редакцию 18 октября 2002 года

Методами резистометрии и рентгеновской дифракции изучено влияние предварительной обработки гидростатическим давлением (ОД) на электросопротивление R , термическую устойчивость и структуру аморфных сплавов (АС) $Co_{70}Fe_5Si_{10}B_{15}$ (А) и $Co_{67}Cr_7Fe_4Si_8B_{14}$ (В) при непрерывном нагреве с постоянной скоростью. ОД выполнено в повторно-статическом режиме с разным числом n циклов нагружения при давлении $P = 0.8-1.0$ ГПа. Установлено, что после ОД с ростом n термическая устойчивость сплава А повышается, а сплава В – понижается. Механизм нанокристаллизации, последовательность выделения и фазовый состав продуктов кристаллизации не изменяются. При этом отмечается тенденция к измельчению частиц равновесных кристаллических фаз. Наблюдаемые после ОД изменения в тонкой структуре исходного состояния и в поведении R при нагреве изучаемых АС объясняются в рамках микроскопической модели структурной релаксации в аморфных сплавах.

Одним из способов получения материалов с нанокристаллической структурой является контролируемая кристаллизация из аморфного состояния при нормальном и высоком давлениях [1]. Среди возможных путей реализации этого способа наиболее изучен тот, при котором нанокристаллическое состояние достигается путем соответствующей термообработки исходного АС. Ярким представителем таких материалов является сплав $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$, впервые полученный японскими исследователями и названный ими FINEMET [2]. Сплавы такого типа приобретают уникальные магнитно-мягкие свойства после отжига при температурах $T = 773-873$ К в атмосфере азота. При этом они находятся в двухфазном аморфно-нанокристаллическом состоянии. Кристаллическая фаза, представляющая собой твердый раствор атомов Si в ОЦК-Fe, имеет структуру типа DO_3 с размером зерна $\sim 10-15$ nm, ее объемная доля составляет от 50 до 80% в зависимости от условий отжига [2,3]. Формирование данной ультрадисперсной структуры объясняется низкой растворимостью атомов Cu и Nb в железе и их тенденцией к сегрегации. Это способствует образованию областей, обога-

щенных, с одной стороны, атомами Fe и Si, а с другой – атомами Cu и Nb. При этом атомы Cu способствуют процессу зарождения кристаллов ОЦК-Fe(Si), а атомы Nb препятствуют их росту. Основным механизмом, объясняющим уникальные магнитно-мягкие свойства сплавов типа FINEMET, состоит в том, что при размере зерна (< 15 nm), меньшем масштаба, на котором действуют силы обменного взаимодействия, при намагничивании происходит усреднение локальной магнитокристаллической анизотропии и одновременно снижение ее величины. Кроме того, сочетание высокого ($\approx 130 \cdot 10^{-8}$ Ω) удельного электросопротивления и малой (≈ 20 μm) толщины обеспечивает благоприятную частотную зависимость магнитной проницаемости и низкие потери на токи Фуко до частот 100 kHz и выше.

Влияние высоких давлений на процесс кристаллизации, в частности нанокристаллизации, АС сводится в основном к изменению температуры начала кристаллизации T_s и последовательности выделения кристаллических фаз, способствуя формированию структур с более плотной упаковкой атомов. Большая часть литературных данных [4–6] свидетельствует о том, что при нагреве АС под давлением значение T_s с ростом давления повышается. Общепринятое объяснение состоит в следующем. Поскольку процесс кристаллизации АС протекает по механизму зарождения и роста, являясь диффузионно-контролируемым процессом, прикладываемое давление может привести к снижению диффузионной подвижности атомов и к затруднению процесса кристаллизации сплава, т.е. к повышению T_s . Однако для некоторых аморфных сплавов ($\text{Ti}_{80}\text{Si}_{20}$, $\text{Al}_{89}\text{La}_6\text{Ni}_5$) T_s снижается с ростом давления, а для аморфных сплавов $\text{Co}_{76.7}\text{Fe}_2\text{Nb}_{14.3}\text{B}_7$, $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ и $\text{Co}_{81}\text{Zr}_{19}$ не обнаружено влияние давления на коэффициент диффузии атомов Co и Fe [7]. Авторы этой работы считают, что при изучении процесса кристаллизации АС под давлением необходимо учитывать не только влияние давления на процесс диффузии атомов. Кроме того, при переходе сплава из аморфного в кристаллическое состояние следует принимать во внимание общее изменение объема, деформационные эффекты и важную роль (особенно на ранних стадиях кристаллизации) формирования поверхности раздела между аморфной и зарождающейся кристаллической фазами. Последнему фактору авторы уделяют особое внимание в предлагаемой термодинамической модели, с помощью которой описывают процесс зародышеобразования при кристаллизации под давлением. Расчеты, выполненные в рамках модели, объясняют как повышение (на примере аморфных Se и $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$), так и понижение (для $\text{Al}_{89}\text{La}_6\text{Ni}_5$) термической устойчивости АС под давлением.

Мы не располагаем данными о влиянии предварительной обработки гидростатическим давлением на поведение АС при последующем нагреве. В работе [8] высказывается мнение, что деформация, за которой следует термическая обработка, не оказывает влияния на процесс кристаллизации АС, поскольку структурные изменения, вызванные деформацией, устраняются при температурах ниже T_s . Однако, например, в работе [9] показано, что в результате предварительной деформации (в виде холодной прокатки до 6% по удлинению) и последующего отжига при 813 K в течение 1 h АС $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ переходит в нанокристаллическое состояние с размером

зерна в 1.5 раза меньшим по сравнению с таковым для сплава, не подвергнутого деформации. Авторы [9] полагают, что предварительная деформация может вызвать дополнительные дефекты и тем самым оказать влияние на дальнейший ход кристаллизации.

Несомненный интерес представляет поведение некоторых АС системы Co–Fe–Cr–Si–B в процессе их кристаллизации. Так, в работе [10] при изучении процесса кристаллизации АС систем Fe–M–B–Si (M = Co, Cr, Mn, Ni) обнаружена особая структура, состоящая, по мнению авторов, из нанокристаллов диаметром 1–3 нм. Образование этой структуры связано с большим экзотермическим эффектом и аномальным поведением электросопротивления в соответствующей области температур.

Цель настоящей работы – изучить влияние предварительной обработки гидростатическим давлением на электросопротивление, термическую устойчивость и структуру аморфных сплавов на Co-основе в процессе их кристаллизации при непрерывном нагреве с постоянной скоростью.

Материал и методика эксперимента

Материалом исследования служили аморфные сплавы составов Co₇₀Fe₅Si₁₀B₁₅ (обозначим его как сплав *A*) и Co₆₇Cr₇Fe₄Si₈B₁₄ (сплав *B*), полученные методом спиннингования расплава в виде ленты шириной 12 мм при толщине 0.03 мм.

Од выполняли при комнатной температуре в повторно-статическом режиме с разным числом циклов нагружения ($n = 1, 3$ и 5) при давлениях $P = 0.8$ и 1.0 ГПа для образцов соответственно сплавов *A* и *B*. Для этого исследуемые образцы размером $0.03 \times 1.5 \times 25$ мм устанавливали в держатель обтюлятора вдоль оси камеры высокого давления, полость камеры заполняли перфтороктаном, опускали плунжер с уплотнениями и фиксирующей его гайкой. Нагружение камеры осуществляли с помощью ручного пресса с последующей фиксацией плунжера гайкой и замыканием осевого усилия корпусом камеры. Скорость набора давления составляла 15 МПа/с, скорость разгрузки – 6 МПа/с, выдержка при давлении 0.8–1.0 ГПа – 180 с, негидростатичность вдоль столба жидкости при $P = 1.0$ ГПа – $4 \cdot 10^{-3}$ ГПа/мм.

В работе использованы методы резистометрии и рентгеновской дифракции. Электросопротивление R (с погрешностью $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ Ω) образцов измеряли 4-зондовым методом на постоянном токе. Падение напряжения на образце (пропорциональное ΔR) и температуру (с точностью ± 1.5 К) при нагреве записывали с помощью 6-канального потенциометра постоянного тока КСП-4. Скорость нагрева образцов поддерживалась постоянной и равной 0.25 К/с. Полученные политермы R исследуемых образцов представлены для анализа в виде зависимостей $R(T)$, нормированных на величину R_0 электросопротивления, измеренного при комнатной температуре перед нагревом каждого образца.

За меру термической устойчивости аморфного состояния исследуемых сплавов принята температура T_s , соответствующая температуре начала резкого падения R на кривых $R(T)/R_0$ и совпадающая с температурой начала кристаллизации.

Рентгеновские данные получены на дифрактометре ДРОН-3 в $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении (для образцов сплава *A*) и фотометодом на установке УРС-55 в камере РКУ в $\text{Co } K_{\alpha}$ -излучении (для образцов сплава *B*). Рентгеноструктурный анализ (РСА) использован для изучения структурных превращений, сопровождающих процесс кристаллизации исследуемых сплавов, оценки объемной доли и эффективного размера частиц выделяющихся кристаллических фаз. Размер частицы L кристаллической фазы определен по полуширине β дифракционной линии соответствующей фазы с использованием формулы Шеррера–Селякова [11]: $\beta = \kappa\lambda / (L_{hkl} \cos \theta)$, где λ – длина волны рентгеновского излучения; L_{hkl} – средний размер частицы в направлении, перпендикулярном отражающей (под углом $90^\circ - \theta$) плоскости (hkl); κ – коэффициент, учитывающий форму частицы и индексы отражения ($\kappa = 0.98-1.39$). Принимая во внимание экспериментальные погрешности определения β ($\pm 0.05^\circ$), величину κ можно принять за 1. Объемная доля δ выделяющейся кристаллической фазы найдена по формуле: $\delta = I_{\text{cr}} / (I_{\text{cr}} + I_{\text{halo}})$, где I_{cr} , I_{halo} – интегральные интенсивности кристаллической и аморфной фаз.

Результаты и их обсуждение

РСА-данные (рис. 1 и 2) указывают, что исходное состояние изучаемых сплавов рентгеноаморфное: дифрактограммы и микрофотограммы образцов представляют собой широкое диффузное гало; пики, соответствующие кристаллическим фазам, отсутствуют.

После предварительной ОД аморфное состояние сохраняется, однако такие характеристики гало, как полуширина β и относительная интегральная интенсивность $\zeta = I_{\text{halo}} / (I_{\text{halo}} + I_{\text{incoh}})$ (где I_{halo} и I_{incoh} – интегральные интенсивности гало и некогерентного рассеяния), претерпевают заметные изменения.

На рис. 3,а,в представлены кривые изменения величины относительного электросопротивления R/R_0 образцов изучаемых сплавов (в отсутствие и после ОД) в зависимости от температуры в процессе непрерывного нагрева с постоянной скоростью. Анализируя конкретный вид этих кривых, отметим следующие особенности.

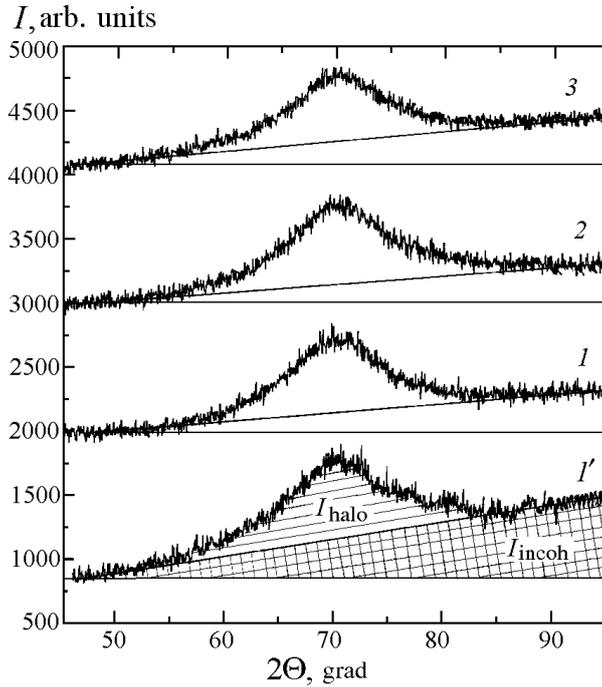


Рис. 1. Дифрактограммы, полученные для образцов сплава $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ без ОД (кривая $1'$ – $\xi = 0.3$, $\beta = 10.9^\circ$) и после ОД: $1 - n = 1$, $\xi = 0.4$, $\beta = 10.5^\circ$; $2 - n = 3$, $\xi = 0.5$, $\beta = 10.2^\circ$; $3 - n = 5$, $\xi = 0.4$, $\beta = 11.0^\circ$

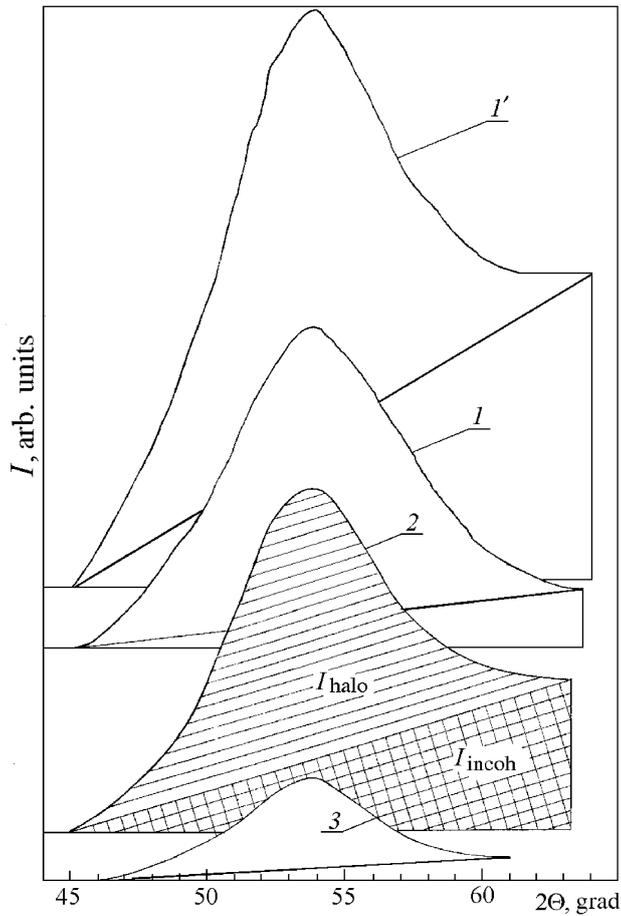


Рис. 2. Микрофотометрические кривые, полученные для образцов сплава $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$ без ОД (кривая $1'$ – $\xi = 0.5$, $\beta = 8.0^\circ$) и после ОД: $1 - n = 1$, $\xi = 0.8$, $\beta = 7.2^\circ$; $2 - n = 3$, $\xi = 0.6$, $\beta = 7.4^\circ$; $3 - n = 5$

Сплав $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$. Рассмотрим сначала кривую R/R_0 (рис. 3, *a*, кривая I') для образцов, не подвергнутых ОД. Вид этой кривой свидетельствует о металлическом характере проводимости изучаемого сплава в аморфном состоянии. Резкое падение R при нагреве образцов выше $T_{s1} = 748$ К и $T_{s2} = 843$ К связано с развитием процесса кристаллизации сплава. Для выяснения природы структурных изменений, происходящих при нагреве сплава, использован метод закалки. Образцы сплава нагревали (со скоростью 0.25 К/с) до интересующих температур, закаливали в воде и проводили рентгеновские исследования.

Из данных РСА (рис. 4) следует, что процесс перехода сплава из аморфного в кристаллическое состояние протекает в две стадии. Указанные выше

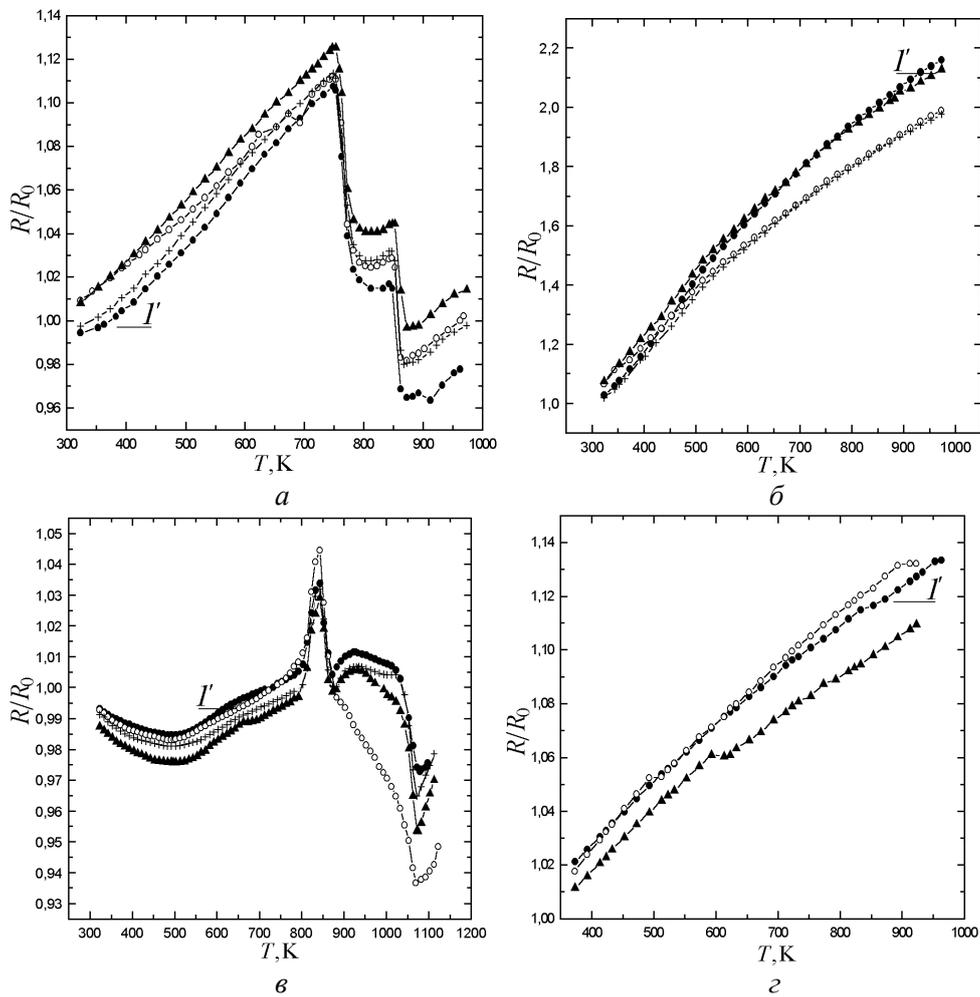


Рис. 3. Температурные зависимости относительного электросопротивления R/R_0 для образцов сплавов $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ (*a*, *b*) и $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$ (*v*, *z*) без (кривые I' , \bullet) и после ОД при $n = 1$ (\circ); 3 ($+$); 5 (\odot) в аморфном (*a*, *v*) и закристаллизованном (*b*, *z*) состояниях

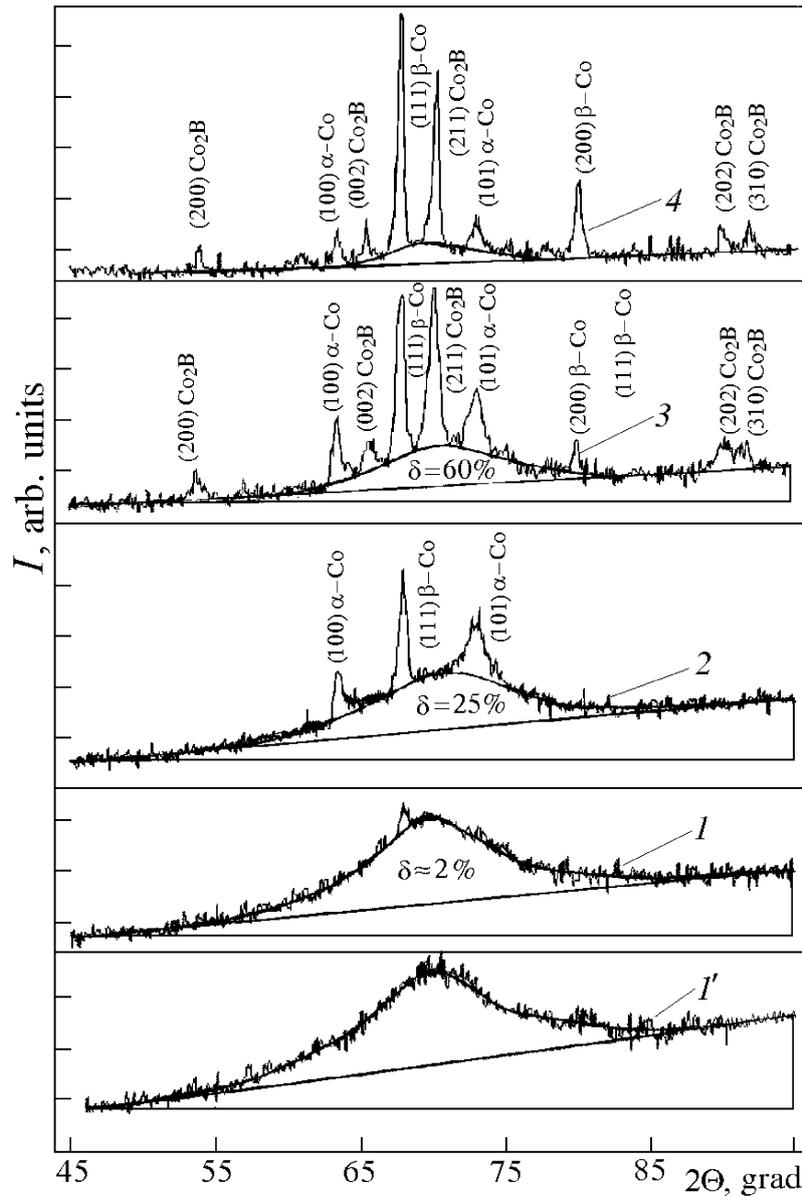


Рис. 4. Дифрактограммы образцов сплава $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ в исходном состоянии (кривая $1'$) и после нагрева и закалки в воду: 1 – нагрев до 758 К, 2 – 811, 3 – 883, 4 – 973

температуры соответствуют температурам начала I и II стадий кристаллизации. I стадия представляет собой первичную кристаллизацию с выделением кристаллов двух твердых растворов на основе α -Co (ГПУ) и β -Co (ГЦК). Размеры частиц этих фаз, полученные для образцов, закаленных от $T_{e1} = 811$ К, соответствующей концу I стадии кристаллизации, составляют $L \approx 9$ и 23 нм соответственно для α -Co и β -Co. Конечный продукт кристаллизации представляет собой смесь твердых растворов на основе трех фаз: α -Co (ГПУ),

β -Со (ГЦК) и тетрагонального ОЦ-борида Co_2B . Размеры частиц фаз в образцах, закаленных от температуры конца II стадии кристаллизации $T_{e2} = 883$ К, составляют $L \approx 14, 28$ и 20 nm соответственно для α -Со, β -Со и Co_2B , т.е., как и после I стадии, относятся к наноразмерному масштабу.

Кривые $R(T)/R_0$, полученные для образцов после ОД, по виду аналогичны кривой I' . Отличительная особенность их, однако, состоит в том, что чем больше число циклов ОД, тем выше располагается соответствующая им кривая относительно кривой I' . Кроме того, с повышением n просматривается явная тенденция к росту T_{s1} и T_{s2} . Так, для $n = 5$ температура T_{s1} увеличивается на 5 К, а T_{s2} – на 10 К по сравнению с кривой I' . Таким образом, можно отметить, что предварительная ОД повышает термическую устойчивость аморфного состояния обсуждаемого сплава. При этом, как следует из данных РСА, механизм кристаллизации, последовательность выделения фаз, фазовый состав продуктов кристаллизации не изменяются.

Поведение R в процессе повторного нагрева до $T = 973$ К показано на рис. 3,б. Основная особенность, вытекающая из анализа этих кривых, состоит в том, что сплав (без и после ОД) в полностью закристаллизованном состоянии характеризуется по крайней мере двумя температурами Кюри T_{c1} и T_{c2} , что подтверждается изменением угла наклона касательных к кривой $R(T)$ при переходе через эти точки. Такое поведение R связывается с изменением механизма рассеяния носителей заряда в области магнитного фазового перехода типа ферромагнетик–парамагнетик. При этом с ростом числа циклов обработки значения указанных температур уменьшаются. Так, для сплава без ОД значения $T_{c1} \approx 573$ К и $T_{c2} \approx 833$ К, а после ОД для $n = 5$ получено $T_{c1} \approx 533$ К и $T_{c2} \approx 773$ К.

Сплав $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$. Полученная для образцов (без ОД) зависимость $R(T)/R_0$ (см. рис. 3,в) имеет довольно сложный вид; на ней можно выделить четыре температурных интервала, К: 300–773; 773–873; 873–1000 и 1000–1123. В первом интервале обращает на себя внимание плавный переход от отрицательного к положительному значениям температурного коэффициента сопротивления с минимумом R при $T_m = 497$ К. Во втором интервале наблюдается резкий рост R с максимумом в окрестности $T_s = 843$ К, сменяемый столь же резким падением R . Для третьего интервала характерно немотонное изменение R с локальным максимумом при $T = 927$ К, а для четвертого – резкое снижение R с минимумом при 1080 К. После этого при повторном нагреве образцов отмеченные особенности отсутствуют (см. рис. 3,г).

Минимум R при температуре $T_m = 497$ К мы связываем со структурным фазовым переходом исходного аморфного состояния в процессе нагрева сплава. Подобная температурная зависимость наблюдается для ряда АС и, как правило, связывается с изменением механизма рассеяния носителей заряда на структурных флуктуациях и сопровождается эффектом Кондо или туннельным эффектом по Андерсону. Если структурные элементы аморфного состояния являются магнитными, то температура структурного фазового перехода может совпадать с температурой магнитного фазового перехода

[12]. Так, в работе [13] из температурной зависимости магнитной восприимчивости АС $\text{Co}_{66.6}\text{Fe}_{3.9}\text{Cr}_{6.9}\text{Si}_{7.6}\text{B}_{15}$, близкого по составу к изучаемому нами сплаву, получено значение температуры магнитного фазового перехода $T_c = 493$ К, которое практически совпадает с температурой наблюдаемого нами структурного фазового перехода при $T_m = 497$ К.

Что касается максимума R при $T_s = 843$ К, то, как следует из рентгеновских данных, после закалки образцов от данной температуры на соответствующей микрофотограмме на фоне гало видны слабые размытые линии (рис. 5). Указанная температура принята за температуру начала кристаллизации сплава. При этом доля кристаллической фазы составляет $\delta \approx 3\%$. Резкое повышение R на кривой $R(T)/R_0$ в окрестности T_s , наблюдаемое для ряда АС на Со-, Ni-, Zr-основах [10,14,15], объясняется в основном двумя причинами. Во-первых, процессом нанокристаллизации, который, по мнению авторов работы [10], протекает гомогенно, в одно и то же время путем концентрационных флуктуаций с длиной волны 10–30 Å. Это вызывает рост R , аналогичный наблюдаемому при старении кристаллических сплавов из-за образования зон Гинье–Престона. Однако в образцах, закаленных от T_s , методом электронной микроскопии кристаллическая фаза не обнаружена, а на электронограммах наблюдалось диффузное гало.

В работе [15] в качестве второй причины выдвинуто предположение об изменении механизма рассеяния электронов проводимости вблизи T_s , считая, что в этом температурном интервале АС существует не в твердом стеклообразном состоянии, а в состоянии переохлажденной жидкости (речь идет об АС $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{25}$, $\Delta T = T_s - T_g = 70$ К, T_g – температура стеклования). Мы также придерживаемся мнения, что в АС с температурой T_g , существенно отличающейся от T_s , возможно повышение R при «размягчении» стеклообразного состояния в интервале $T_g - T_s$. Этому процессу на кривых ДТА соответствует эндотермический эффект и, как показано в работе [15], наблюдается изменение хода кривой $R(T)$. Для изучаемого нами сплава за температуру стеклования принята величина $T_g \approx 800$ К [16], и резкий рост R в интервале 800–843 К на рис. 3,б (кривая I'), по нашему мнению, в основном обусловлен превращением сплава из аморфного в состояние пере-охлажденной жидкости ($R_{843}/R_{800} \approx 1.03$ и близко к скачку сопротивления при температуре плавления чистого Со, равному 1.05). Температура максимума R (при $T = 843$ К) совпадает с температурой начала кристаллизации T_s изучаемого сплава.

Структурные изменения, происходящие при нагреве исследуемого сплава, подробно изучены нами в цитируемой ранее работе [16]. На основании РСА-данных установлено, что процесс кристаллизации сплава протекает по

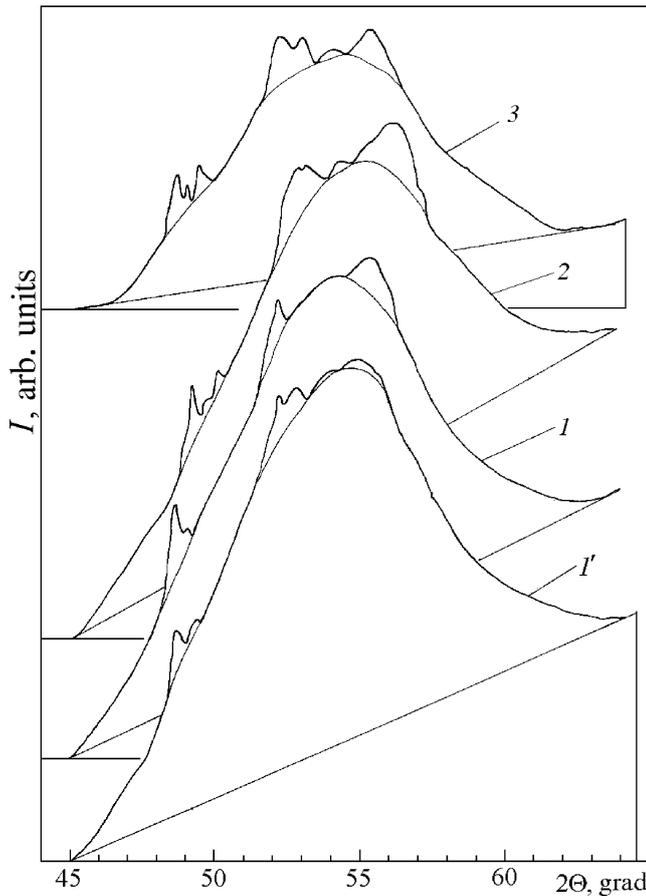


Рис. 5. Микрофотометрические кривые образцов сплава $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$ после нагрева до 843 К и последующей закалки в воду: без ОД (кривая I' , $\delta \approx 2.8\%$) и после ОД при $n = 1$, $\delta \approx 2.9\%$ (кривая I); $n = 3$, $\delta \approx 6.2\%$ (2); $n = 5$, $\delta \approx 6.7\%$ (3)

эвтектическому механизму. Так, после закалки образцов от 873 К (рис. 6, кривая I) на фоне гало видны четкие линии твердых растворов на основе трех фаз: α -Co (ГПУ), β -Co (ГЦК) и метастабильного орторомбического борида Co_3B (доля кристаллической фазы $\delta \approx 47\%$). Эффективный размер частиц кристаллических фаз, рассчитанный по линиям (101) для α -Co, (200) – β -Co и (113) – Co_3B , составляет $L \approx 8$; 20 и 24 nm соответственно. Это смешанное аморфно-нанокристаллическое состояние сохраняется до 970 К. Температурный интервал 1000–1083 К отвечает процессу рекристаллизации сплава: метастабильный борид Co_3B превращается в равновесный ОЦТ Co_2B (рис. 6, кривая 2). Конечный продукт кристаллизации (кривая 3) представляет собой смесь твердых растворов на основе трех фаз: α -Co (ГПУ), β -Co (ГЦК) и Co_2B (ОЦТ). Размер частиц соответствующих кристаллических фаз в образцах, закаленных от $T_e = 1083$ К, составляет $L \approx 20$; 30 и 35 nm, т.е. в процессе кристаллизации изучаемого сплава реализуется нанокристаллическая структура.

Чем больше число n циклов ОД, тем ниже относительно кривой I' располагаются соответствующие кривые R/R_0 для образцов исследуемого спла-

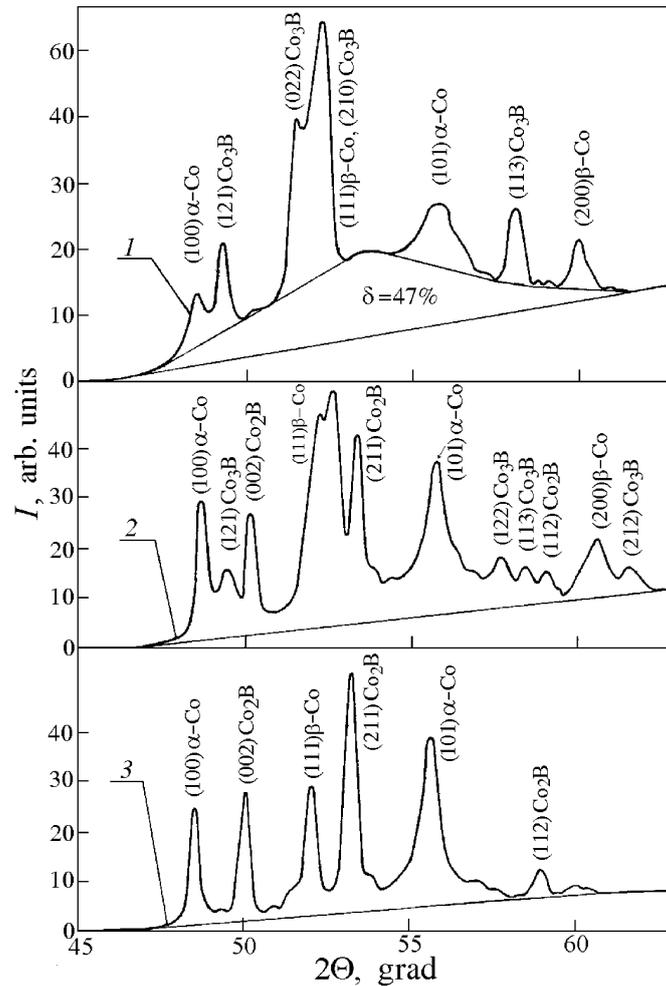


Рис. 6. Микрофотометрические кривые образцов сплава $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$ без ОД после нагрева и последующей закалки в воду: 1 – нагрев до 873 К, 2 – 1053, 3 – 1083

ва. При этом T_s , по данным резистометрии, практически не изменяется. Однако, сравнивая микрофотограммы (см. рис. 5), полученные для образцов после их закалки от $T_s = 843$ К, видно, что при $n = 3$ и 5 доля δ кристаллической фазы в соответствующих образцах в два раза больше по сравнению с образцами без ОД и после ОД при $n = 1$. Это дает основание предполагать, что после ОД ($n = 3$ и 5) термическая устойчивость сплава понижается.

Температура $T_m = 497$ К минимума R изменяется незначительно: для $n = 1$ и 3 $T_m = 497$ К, а для $n = 5$ минимум R растягивается в плато в интервале 497–503 К. Температура рекристаллизации $T_R = 1000$ К изменяется немонотонно: для $n = 3$ $T_R = 1020$ К, а для $n = 5$ $T_R = 1010$ К, т.е. по сравнению с образцами сплава без ОД расширяется температурный интервал существования метастабильного борида Co_3B . Политермы R/R_0 (без ОД и после ОД) в полностью закристаллизованном состоянии приведены на

рис. 3,з. Отличительная особенность этих кривых, как и в случае образцов сплава *A*, – наличие двух изломов при T_{c1} и T_{c2} . Так, для $n = 5$ $T_{c1} = 533$ К, $T_{c2} = 733$ К, тогда как для образцов без ОД $T_{c1} = 613$ К, а $T_{c2} = 823$ К.

На рис. 7 представлены размеры частиц равновесных фаз в образцах изучаемых сплавов в зависимости от числа циклов ОД. Видна явная тенденция к уменьшению величины L с повышением числа n .

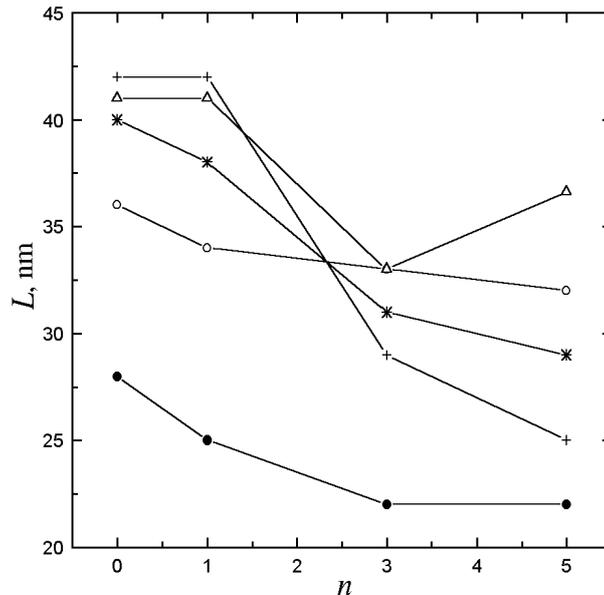


Рис. 7. Эффективный размер L частиц равновесных фаз в образцах в зависимости от числа n циклов ОД: o – β -Co, Δ – Co_2B (сплав $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$); + – β -Co, * – Co_2B , • – α -Co (сплав $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$)

Обобщая полученные данные, мы отмечаем, что после предварительной ОД ($P = 0.8\text{--}1.0$ GPa): 1) аморфное состояние исследуемых сплавов сохраняется, но в дифракционных картинах соответствующих образцов наблюдаются существенные изменения; 2) вид политерм R/R_0 качественно подобен соответствующим кривым I' для образцов без ОД, но чем больше число n , тем выше располагаются упомянутые кривые для образцов сплава *A* и тем ниже – для сплава *B* относительно соответствующих кривых I' ; 3) повышается термическая устойчивость сплава *A* (без Cr) и понижается – для сплава с Cr; 4) с повышением числа n понижается температура Кюри для образцов изучаемых сплавов в полностью закristализованном состоянии; 5) не изменяется механизм кристаллизации, последовательность выделения и фазовый состав конечных продуктов кристаллизации. При этом наблюдается тенденция к измельчению частиц равновесных кристаллических фаз.

Аморфное состояние металлических сплавов термодинамически неустойчивое, поэтому любое внешнее воздействие, в том числе давление, по нашему мнению, будет способствовать развитию процесса структурной релаксации. Результаты рентгеновских исследований показывают, что после ОД в исходной аморфной структуре изучаемых сплавов произошли необратимые изменения: с ростом числа n (до $n = 3$) полуширина β гало уменьшается, при этом величина ξ , являющаяся мерой степени упорядочения аморфной структуры, растет. Если подойти к описанию структуры АС с позиции кластерной

модели, то ее можно представить в виде ансамбля (скопления) кластеров – областей с упорядоченным расположением атомов, удерживаемых более или менее жесткими связями, и межкластерной прослойки. Тогда наблюдаемая дифракционная картина от образцов АС представляет собой результат совместного рассеяния рентгеновских лучей от этих структурных составляющих. При этом межкластерная прослойка дает основной вклад в некогерентное рассеяние.

Чтобы проследить за эволюцией дифракционных картин, полученных от образцов изучаемых сплавов без и после ОД, мы выполнили следующую процедуру. Вычитая из интенсивности $I(2\theta)$ рассеяния рентгеновских лучей, соответствующей углу скольжения 2θ , интенсивность $I_{\text{incoh}}(2\theta)$ некогерентного рассеяния для того же угла 2θ конкретной дифракционной картины, построили кривые $I_1(2\theta) = I(2\theta) - I_{\text{incoh}}(2\theta)$. Полученные кривые $I_1(2\theta)$ в той или иной степени асимметричны. В таблице приведены значения полуширины β_1 и β_2 соответственно для каждой кривой $I_1(2\theta)$ и выделенной из нее симметричной кривой $I_2(2\theta)$. Здесь же указаны значения ξ для изучаемых сплавов.

Таблица

Влияние ОД на тонкую структуру гало изучаемых сплавов

| Число циклов ОД | Co ₇₀ Fe ₅ Si ₁₀ B ₁₅ | | | Co ₆₇ Cr ₇ Fe ₄ Si ₈ B ₁₄ | | |
|-----------------|---|------------------|-------|--|------------------|-------|
| | β_1 , grad | β_2 , grad | ξ | β_1 , grad | β_2 , grad | ξ |
| Без ОД | 10.9 | 10.0 | 0.3 | 8.0 | 6.4 | 0.5 |
| $n = 1$ | 10.5 | 9.8 | 0.4 | 7.2 | – | 0.8 |
| $n = 3$ | 10.2 | 9.6 | 0.5 | 7.4 | 6.3 | 0.6 |
| $n = 5$ | 11.0 | 9.8 | 0.4 | – | – | – |

Анализ полученных данных приводит к выводу о том, что после предварительной ОД (до $n = 3$) β_1 уменьшается, а β_2 практически не изменяется. При этом степень упорядочения ξ растет, свидетельствуя о протекании процесса упорядочения в исходной аморфной структуре изучаемых сплавов. Уменьшение величины β_1 (часто используемой для оценки размера областей когерентного рассеяния) в данном конкретном случае, по нашему мнению, нельзя связать непосредственно с изменением размера областей когерентного рассеяния после ОД. Кажется более вероятным трактовать это уменьшение β_1 (до $n = 3$) как следствие протекания в основном процесса аннигиляции структурных дефектов в рамках микроскопической модели структурной релаксации [17]. После ОД при $n = 5$ преобладают процессы рекомбинации дефектов: β_1 растет, уменьшается и степень ξ упорядочения аморфной структуры.

Мы придерживаемся мнения о том, что необратимая структурная релаксация – процесс, который в основном связан с изменением топологического ближнего порядка атомов в АС и протекает путем рекомбинации или анни-

гиляции дефектов *p*- и *n*-типов. Дефекты *n*-типа подобны диспергированным элементам «свободного» объема. Дефекты *p*-типа представляют собой центры положительных локальных флуктуаций плотности структуры и рассматриваются как антисвободный объем. При нагреве АС перемещение атомов может происходить путем диффузии этих дефектов (эти дефекты участвуют в массопереносе), поэтому рекомбинация их может привести к снижению коэффициента диффузии и тем самым повысить термическую устойчивость сплава (как в случае сплава без Cr).

С другой стороны, рассматривая структурную релаксацию как процесс, при котором структурные дефекты превращаются и перераспределяются в низкоэнергетические конфигурации и потому, вероятнее всего, расщепляются на более мелкие и более стабильные, можно ожидать повышение электросопротивления с ростом температуры для сплавов, в которых основными носителями тока являются свободные электроны (как в случае сплавов без Cr). Напротив, для сплавов, в которых основными носителями тока являются термически возбуждаемые электроны (или заряженные комплексы) – как в случае сплава $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$, – следует ожидать понижение *R* с ростом температуры из-за снижения энергетических барьеров. Кроме того, ОД может способствовать образованию дополнительных дефектов, которые могут влиять на процесс зародышеобразования при последующем нагреве АС и ускорять процесс кристаллизации (как это имеет место для вышеупомянутого сплава).

Выводы

1. Методами резистометрии и рентгеновской дифракции изучены особенности процесса кристаллизации аморфных сплавов $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ (сплав *A*) и $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$ (сплав *B*). Установлено, что процесс кристаллизации сплава *A* протекает в две стадии. Первая стадия – первичная кристаллизация с выделением кристаллов твердых растворов на основе α -Co (ГПУ) и β -Co (ГЦК) с размером частиц 9 и 23 nm соответственно. Конечный продукт кристаллизации представляет собой смесь твердых растворов на основе трех фаз: α -Co, β -Co и ОЦТ-борида Co_2B с размерами частиц 14; 28 и 20 nm соответственно.

Показано, что процесс перехода сплава *B* из аморфного в кристаллическое состояние протекает по эвтектическому механизму с одновременным выделением трех твердых растворов на основе α -Co (ГПУ), β -Co (ГЦК) и орторомбического борида Co_3B с последующим его превращением в равновесный ОЦТ-борид Co_3B . При этом размер частиц соответствующих фаз составляет 20; 30 и 35 nm.

2. Предполагается, что аномалии, обнаруженные на политермах относительного электросопротивления R/R_0 образцов сплава *B* в аморфном состоянии (минимум *R* в окрестности $T = 497$ К и аномальный рост его в интервале 800–843 К), связаны, по-видимому, со структурными фазовыми переходами. Аномалии (типа излома) на политермах R/R_0 образцов в закристаллизованном состоянии при 613 и 823 К обусловлены магнитными фазовыми переходами.

3. Показано, что после предварительной обработки гидростатическим давлением термическая устойчивость сплава *A* повышается, а сплава *B* – понижается.

4. Установлено, что после ОД механизм кристаллизации, последовательность выделения фаз и фазовый состав продуктов кристаллизации не изменяются. При этом отмечена тенденция к измельчению частиц равновесных кристаллических фаз.

1. *P.A. Андриевский, А.М. Глезер*, ФММ **88**, № 1, 50 (1999).
2. *Y.Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi*, J. Appl. Phys. **64**, 6044 (1988).
3. *G. Herzer*, J. Magn. Magn. Mater. **112**, 258 (1992).
4. *W.K. Wang, H. Iwasaki, C. Suryanarayana, T. Masumoto, K. Fukamichi, Y. Syono, T. Goto*, in: Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai (1981), p. 663.
5. *Y. Ogama, K. Nunogaki, S. Endo, M. Kiritani, F. Fujita*, in: Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai (1981), p. 675.
6. *B. Vagra, A. Lovas, F. Ye, X.J. Gu, K. Lu*, J. Mater. Sci. **A286**, 193 (2000).
7. *F. Ye, K. Lu*, Phys. Rev. **B60**, 7018 (1999).
8. *Аморфные металлические сплавы*, Ф.Е. Люборский (ред.), Металлургия, Москва (1987).
9. *Н.И. Носкова, Е.Г. Пономарева, А.А. Глазер, В.А. Лукишина, А.П. Потанов*, ФММ **76**, вып. 5, 171 (1993).
10. *A. Cziraki, B. Fogarassy, I. Szabo, B. Albert*, in: Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai (1981), p. 691.
11. *Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Рассторгуев*, Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия, Металлургия, Москва (1982).
12. *К. Хандрих, С. Кобе*, Аморфные ферро- и ферритмагнетики, Мир, Москва (1982).
13. *J. Degro, P. Vojtanik, J. Filipensky, P. Duhaj*, J. Magn. Magn. Mater. **117**, 251 (1992).
14. *K. Fukamichi, H.M. Kimura, T. Masumoto*, J. Appl. Phys. **52**, 2872 (1981).
15. *O. Haruyama, H.M. Kimura, A. Inoue*, Mater. Sci. Eng. **A226–228**, 209 (1997).
16. *Т.Т. Мороз, В.С. Абрамов, Г.К. Волкова*, Неорганические материалы **38**, 1335 (2002).
17. *T. Egami, V. Vitek, D. Srolovitz*, in: Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai (1981), p. 517.

V.N. Varyukhin, T.T. Moroz, V.S. Abramov, V.G. Synkov, V.P. Kravchenko

HYDROSTATIC PRESSURE TREATMENT AND NANOCRYSTALLIZATION OF Co-BASED AMORPHOUS ALLOYS

The effect of pressure treatment (PT) by means of cycle regime for varied $n = 1-5$ on the electrical resistance, thermal stabilities and structure of the amorphous $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ (*A*) and $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$ (*B*) alloys during constant-rate heating were studied using the resistance measurement and X-ray diffraction. It is found that after PT, with an increase in n , the thermal stability of the *A*-alloy is enhanced, but that of the *B*-alloy is decreased. PT does not alter the crystallization mechanism, the sequence of the crystalline phase formation, and the phase composition of the crystallization products. However, there is a tendency to reducing the crystal dimensions of the stable crystalline phases. After PT the observed variations in the fine structure and the resistance behaviour of

the investigated amorphous alloys during heating are interpreted in terms of the microscopic model of structural relaxation in amorphous alloys.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the investigated $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ alloy without PT (curve I' – $\xi = 0.3$, $\beta = 10.9^\circ$) and after PT: $1 - n = 1$, $\xi = 0.4$, $\beta = 10.5^\circ$; $2 - n = 3$, $\xi = 0.5$, $\beta = 10.2^\circ$; $3 - n = 5$, $\xi = 0.4$, $\beta = 11.0^\circ$

Fig. 2. Microphotograms of the investigated alloy $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$ without PT (curve I' – $\xi = 0.5$, $\beta = 8.0^\circ$) and after PT: $1 - n = 1$, $\xi = 0.8$, $\beta = 7.2^\circ$; $2 - n = 3$, $\xi = 0.6$, $\beta = 7.4^\circ$; $3 - n = 5$

Fig. 3. Temperature dependences of the relative electrical resistance R/R_0 for investigated $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ (a , δ) and $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$ (e , ε) alloys in amorphous (a , e) and crystallized (δ , ε) states without (curves I' , \bullet) and after PT for $n = 1$ (O); 3 (+); 5 (\blacklozenge)

Fig. 4. X-ray diffraction patterns for $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ alloy in the initial state (curve I') and after heating to 758 K (1), 811 K (2), 883 K (3), and 973 K (4) followed by water quenching

Fig. 5. Microphotograms from $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$ alloy after heating to 843 K followed by water quenching: without PT (curve I' , $\delta \approx 2.8\%$) and after PT for $n = 1$, $\delta \approx 2.9\%$ (curve 1); $n = 3$, $\delta \approx 6.2\%$ (2); $n = 5$, $\delta \approx 6.7\%$ (3)

Fig. 6. Microphotograms from $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$ alloy without PT after heating followed by water quenching: 1 – heating to 873 K, 2 – 1053, 3 – 1083

Fig. 7. Dimension L of the stable (α -Co, β -Co and Co_2B) phase crystals as a function of PT cycles quantity n for investigated alloys: O – β -Co, Δ – Co_2B ($\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$); + – β -Co, * – Co_2B , \bullet – α -Co ($\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$)

PACS: 70, 72.80.Ga, 74.25.-q, 81.40.Vw

В.А. Волошин

ЭЛЕКТРОН-ВИБРОННОЕ ДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ ДЛЯ ВЕЩЕСТВ С КОНФИГУРАЦИЯМИ $4f$ ИЛИ $3d$

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

E-mail: voloshin@host.dipt.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 4 июля 2002 года

Предполагается, что $4f$ - или $3d$ -вещества могут находиться в трех состояниях: электронном – связь $4f$ - или $3d$ -иона с его окружением определяется внешними электронами; вибронном – связь определяется $4f$ - или $3d$ -электронами; виброн-электронном динамическом равновесии. Это состояние реализуется, когда энергии первых двух становятся близки, что облегчает переход первого во второе и обратно. Рассматриваются структурные, спектральные и магнитные свойства диэлектриков, металлов, полупроводников и сверхпроводников в рамках данной модели.

1. Введение

A priori ясно, что многие процессы совершаются за время много короче, чем разрешение по времени какого-либо определенного экспериментального метода. Это приводит к тому, что два или больше чередующихся состояний регистрируются как одно среднее. Раздельно такие состояния проявляются тогда, когда время жизни каждого из них превышает разрешение по времени того или иного экспериментального метода. Учет этого обстоятельства позволяет по-иному понять известные данные, а иногда и объяснить противоречивые эксперименты. В настоящей работе рассматриваются два состояния веществ, в состав которых входят ионы с частично заполненными электронными оболочками $3d$ или $4f$, в зависимости от механизма взаимодействия ионов с окружением. Указанные состояния и механизмы определяются различными термодинамическими условиями, в которых находятся исследуемые вещества. Кроме того, предполагается существование третьего, промежуточного состояния в узких термодинамических границах, когда энергии первых двух состояний близки, что облегчает переход первого во второе и обратно, часто за время меньшее, чем разрешение по времени того или иного экспериментального метода.

2. Три состояния системы с $4f$ - или $3d$ -конфигурациями

Электронное состояние

Допустим, что $3d$ - или $4f$ -электроны практически не взаимодействуют с окружением. Не только с электронами и ядрами соседних ионов, но и с электронами ближайших оболочек. Тогда спектр легко интерпретируется [1–4], и локальный магнитный момент легко рассчитывается [5]. Нужно заметить, что спектр изолированной оболочки весьма слаб по интенсивности ввиду запрещения в дипольном приближении. В твердом теле запрет несколько нарушается из-за влияния кристаллического поля.

Вибронное состояние

Электроны $3d$ и $4f$ настолько сильно взаимодействуют с окружением, что само понятие «электронное движение» становится некорректным. Это объясняется тем, что движение электронов частично заполненных оболочек смешивается с ядерным движением соседних ионов, образуя вибронное состояние [6,7], которое и определяет химическую связь между ионами окружения и центральными, содержащими $3d$ - или $4f$ -электроны. Что следует из того, что электрон из изолированной внутренней оболочки включается в химическую связь? Во-первых, химическая связь, определяемая внутренней оболочкой с малым радиусом, должна быть короче связи, определяемой внешними электронами. Во-вторых, хотя происходит сложный процесс перераспределения электронной плотности во всех оболочках взаимодействующих ионов от центрального редкоземельного $4f$ -иона до внешних электронов ионов окружения, но, грубо говоря, либо валентность иона увеличивается на единицу, либо валентность остается постоянной, а внутренний электрон выталкивает внешний в зону проводимости. В-третьих, участие электронов внутренней оболочки в химической связи делает их в равной степени принадлежащими и соседним ионам. Поэтому магнитный момент перестает быть локализованным на $4f$ - или $3d$ -ионах и характеризует весь химический комплекс. В-четвертых, спектр уже не является спектром изолированной оболочки и происходит снятие запрета по четности. Возникающие молекулярные образования с возможными вырожденными основными уровнями подпадают под теорему Яна–Теллера [8–10]. В таком случае спектр определяется не только неразделимым смешением электронов и колебаний, участвующих в образовании вибронного движения, но и механизмом этого смешения.

Теории, позволяющей перейти от интерпретированного спектра изолированной конфигурации к вибронному, пока еще нет. Но можно высказать несколько очевидных положений. Если вибронный образец будет диэлектриком, то его спектр в видимой области будет гораздо более интенсивным, чем спектр изолированной $4f$ -конфигурации. Этот спектр будет определяться и гораздо большим числом состояний благодаря включению в игру электронов как соседних ионов, так и взаимных колебаний ядер. Если же электроны появятся в зоне проводимости, то образец станет непрозрачным и будет характеризоваться определенной электропроводимостью. Вполне вероятно, что переход от более низкой валентности к более высокой и переход электрона в

зону проводимости окажутся последовательными стадиями одного процесса, который можно будет наблюдать при сжатии веществ до определенных давлений.

Распространение магнитного момента на весь молекулярный комплекс резко облегчит магнитные взаимодействия между этими комплексами, что и приведет к магнитному упорядочению. Включение электронов внутренней оболочки в химическую связь, по-видимому, будет происходить последовательно. Поэтому следует предположить, по крайней мере в начальных стадиях, что только часть связей будут вибранными, а остальные – обычными, электронными.

Состояние динамического виброн-электронного равновесия

Настоящая гипотеза [11–13] предполагает, что при изменении термодинамических условий достигается такая промежуточная стадия между электронным и вибранным состояниями, когда внутри одного из них флуктуационно зарождается другое, тут же исчезающее. Если процесс изменения термодинамических условий продолжается в том же направлении, то время жизни зарождающегося состояния растет и, наконец, становится бесконечным. При этом, разумеется, время существования начальной стадии будет изменяться от бесконечности до нуля. Нужно учитывать, что речь идет об одном комплексе, грубо говоря, об одном ионе, который может находиться либо в одном, либо в другом состоянии. И только на отрезке определенного времени, многократно превышающем минимальное время превращения одного состояния в другое, можно говорить, что доля одного состояния n изменяется от 0 до 1, а другого – от 1 до 0. Начальная и конечная стадии характеризуются очень короткими временами жизни одного из состояний, недоступными для регистрации многим экспериментальным методам. Поэтому два состояния регистрируются только тогда, когда для каждого из них время жизни оказывается больше разрешения по времени данного прибора. Тем самым период наблюдения промежуточной стадии значительно укорачивается.

В промежуточной стадии вещество обладает попеременно свойствами то электронного, то вибранным состояния. Например, химическая связь будет то длинной, то короткой, магнитный момент то локальным, а то распространенным на весь молекулярный комплекс, образец будет то диэлектриком, то проводником. Если время жизни отдельной стадии меньше времени, необходимого для регистрации того или иного свойства тем или иным прибором (разрешение данного метода по времени), то характеристики регистрируемого свойства будут величинами аддитивными, пропорциональными временам существования каждой стадии. И, наоборот, прибор зарегистрирует два состояния, если время их жизни больше разрешения по времени данного метода. Теперь следует сравнить несколько фактов с предлагаемой моделью.

3. Сравнение с экспериментом

Электронное и вибронное состояния

Наиболее достоверным доказательством существования «электронного» состояния для веществ, в состав которых входит редкоземельный ион, является интерпретируемый оптический спектр, т.е. совпадение расчетного спектра изолированной оболочки с экспериментальным. А для поиска «вибронного» состояния наиболее перспективен метод параллельной регистрации изменяющихся спектра и длин химической связи редкоземельного иона с ионами ближайшего окружения при сжатии вещества, т.е. резкое сокращение длин некоторых химических связей с одновременным компенсирующим удлинением других и появление в спектре как дополнительных линий, так и резкого усиления интенсивности этого спектра.

Первым примером электронного состояния вещества с $4f$ -ионами может служить этилсульфат празеодима. Отличительной особенностью этого кристалла служит то, что ион редкой земли окружен девятью молекулами кристаллизационной воды, с которой он связан весьма слабо. В какой-то мере его можно считать изолированным от окружения. При этом имеется два вида расстояний между празеодимом и кислородом: 1) три расстояния $R_1 = 2.42 \text{ \AA}$, 2) шесть $R_2 = 2.65 \text{ \AA}$ [14]. Спектр данного соединения, находящегося при температуре от гелиевой до комнатной и при атмосферном давлении [4,15,16], соответствует расчету для конфигурации $4f^2$ с точностью до одного процента (рис. 1,б и табл. 1 [4,15,16]). Расчетные данные получены с учетом шести параметров. Причем параметры электростатического и спин-орбитального взаимодействий были подгоночными, а параметры межконфигурационного взаимодействия и параметр спин-спин принимались такими, как получались при описании «свободного» иона празеодима. Эти расчеты, несомненно, говорят и о том, что приближение изолированной конфигурации достаточно хорошо отражает реальность. При сжатии вещества такой вывод остается справедливым вплоть до давления в 25 kbar. Ни число состояний, определяющее спектр, ни интенсивность спектра не изменились. Несколько изменяется лишь положение линий спектра. На основании анализа изменяющихся при этом параметров кристаллического поля, в которые величина R входит как одна из координат, оценены изменения R в процессе сжатия [17,18]. Такая же оценка произведена и на основании данных по упругим постоянным для этилсульфата лантана [17,19]. Соответствующие результаты приведены в табл. 2 и 3. Начальная стадия перехода вещества в вибронное состояние осуществляется при давлении около 30 kbar и уменьшении хотя бы одной длины химической связи до 2.38 \AA (рис. 1,б [15,16]).

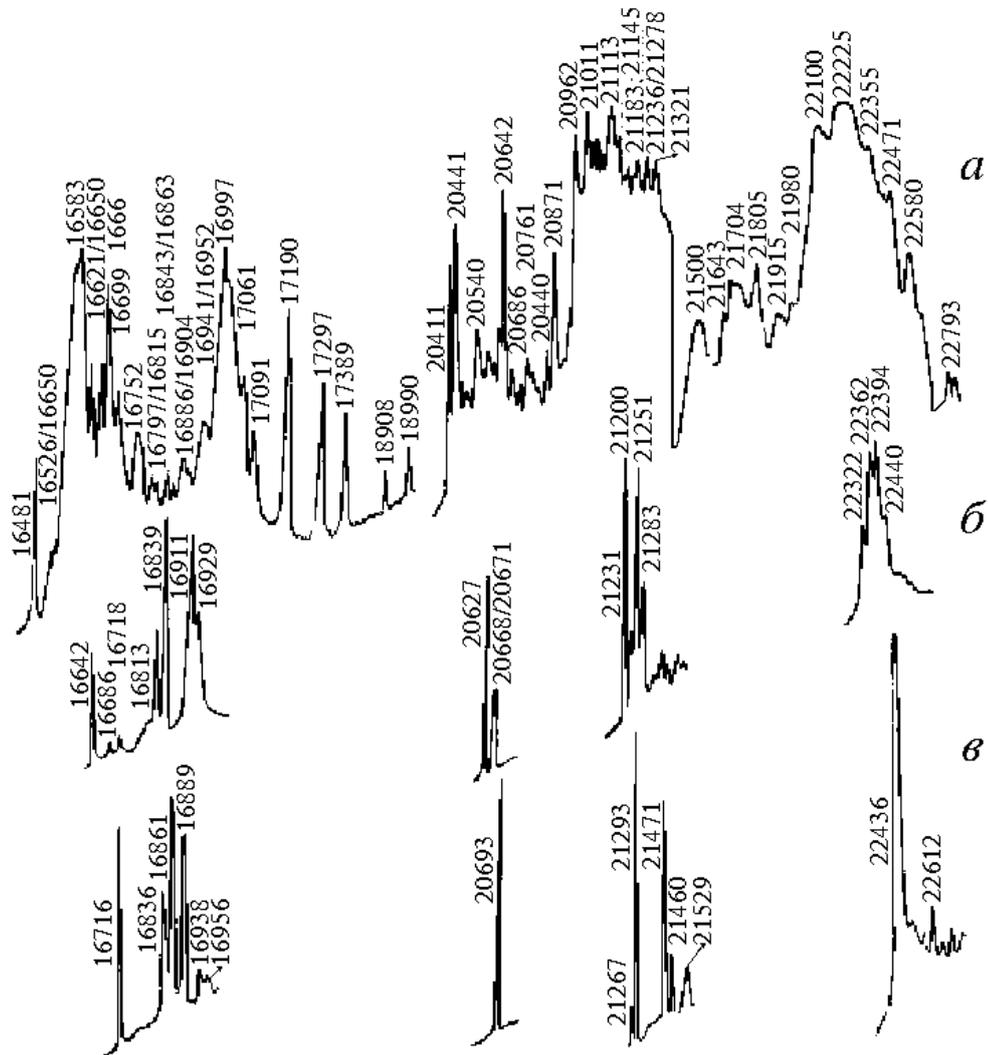


Рис. 1. Спектры двойного молибдата цезия и празеодима (а) и этилсульфата празеодима (б, в) при 4.2 К и давлении, kbar: а, в – 0, б – 30

Таким образом, для пары празеодим–кислород величина 2.38 \AA является критической для определения вибронного состояния. Если хоть одна связь будет характеризоваться этой или меньшей величиной, то вещество находится в вибронном состоянии и в настоящее время точный расчет спектра невозможен. Многие редкоземельные вещества характеризуются вибронным состоянием уже при атмосферном давлении. На рис. 1, а это спектр молибдата цезия и празеодима. У данного соединения четыре связи празеодима с кислородом равны 2.38 \AA и четыре – 2.54 \AA [20], т.е. вибронные связи

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные значения уровней $4f^2$ -конфигурации (в см^{-1})

| Уровень | $E_{\text{эксп}}$ ($P = 0, T = 77 \text{ K}$) | $A_{\text{данный}}$ | ΔE |
|---------|--|---------------------|------------|
| 3P_2 | 22323.9 | 22334.5 | 10.6 |
| 3P_1 | 21166.4 | 21195.6 | 29.2 |
| 1I_6 | 21401.6 | 21437.7 | 36.1 |
| 3P_0 | 20571.0 | 20565.1 | 5.9 |
| 1D_2 | 16751.0 | 16796.6 | 45.6 |
| 1G_4 | 9684.0 | 9633.2 | 51.8 |
| 3F_4 | 6702.3 | 6654.5 | 47.8 |
| 3F_3 | 6216.0 | 6232.7 | 16.7 |
| 3H_4 | 0000.0 | 0000.0 | 00.0 |

Примечания: 1. За нуль принят центр тяжести уровня 3H_4 (119 см^{-1}).

2. Подгонка производилась по двум параметрам ($F_2 = 309.96, \zeta_{4f} = 759.00$) из шести. Остальные четыре соответствовали расчетным для «свободного» иона празеодима (параметры межконфигурационного взаимодействия: $\alpha = 23.786; \beta = -613.27; \gamma = 745.731$ и параметр, описывающий взаимодействие типа спин-спин [4]).

Таблица 2

Структурные данные для этилсульфата празеодима на основании данных о параметрах кристаллического поля [17,18]

| $P, \text{ kbar}$ | $R_1, \text{ \AA}$ | $R_2, \text{ \AA}$ | $\theta, \text{ grad}$ |
|-------------------|--------------------|--------------------|------------------------|
| 0 | 2.47 | 2.65 | 45.17 |
| 8 | 2.45 | 2.61 | 45.02 |
| 15 | 2.43 | 2.58 | 44.50 |
| 20 | 2.41 | 2.56 | 44.10 |

Таблица 3

Структурные данные на основании упругих постоянных для этилсульфата лантана [17, 19]

| $P, \text{ kbar}$ | $R_1, \text{ \AA}$ | $R_2, \text{ \AA}$ |
|-------------------|--------------------|--------------------|
| 0 | 2.47 | 2.59 |
| 25 | 2.34 | 2.46 |
| 50 | 2.21 | 2.32 |

очень сильны. Чем отличается спектр этого соединения от спектра этилсульфата празеодима при атмосферном давлении? Центры тяжести уровней этилсульфата празеодима, определяемые электростатическим и спин-орбитальным взаимодействиями (параметрами Слэтера F_2, F_4 и F_6 , а так же ζ_{4f}), находятся в пределах вибронного спектра цезий-празеодимового молибдата. Однако величина расщепления указанных уровней и интенсивность спектра, т.е. величины, определяемые кристаллическим (а, вернее, молекулярным) полем, а также число подуровней этих уровней резко различны для сравни-

ваемых соединений. Фактически между энергетическими уровнями молибдата нет энергетических разрывов. Резкие изменения в области спектра конфигурации $4f^2$ происходят за счет внешних сил. Расщепление уровней столь велико, что уровни сближаются и между ними происходит перекрытие; наблюдаемый спектр является результатом этого взаимодействия.

Каков же вклад $4f$ -электронов при образовании вибронного состояния празеодима? В работе [21] определялись химические сдвиги таких соединений празеодима, как Pr_2O_3 и PrO_2 , по отношению к PrF_3 , т.е. $\Delta E = E(\text{PrF}_3) - E(\text{Pr}_x\text{O}_y)$ (табл. 4). Как явствует из таблицы, приходится допустить, что на внутренней оболочке празеодима содержится дробное (1.6) число электронов, а 0.4 включилось в химическую связь. В более поздних публикациях [22,23] указывалось, что одновременно с уменьшением заселенности $4f$ -оболочки происходит частичное (до 0.2 электрона) заполнение оболочки $5d$. Авторы [24] оценивали заселенность $4f$ -оболочки в PrO_2 всего в 0.6 электрона. В самой свежей работе [25] эта заселенность оценивалась в единицу. Но что важнее, модель, предлагаемая в [25], уже учитывает вибронное состояние празеодима и динамический эффект Яна–Теллера. Мне не известны данные по электропроводности, которые можно было бы связать со стационарным вибронным состоянием празеодима. Как указывается в [25], PrO_2 является изолятором и парамагнетиком, а при температуре ниже $T_N = 14 \text{ K}$ – антиферромагнетиком с аномально низким моментом упорядочения.

Таблица 4

Химические сдвиги соединений празеодима (meV)

| Линия K | Pr_2O_3 | PrO_2 | Расчет $0.4 (4f^2 \rightarrow 4f^1)$ |
|---------------|-------------------------|----------------|---|
| α_2 | 48 | 320 | 350 |
| α_1 | 5 | 371 | 382 |
| $\beta_{1,3}$ | 11 | 1018 | 923 |
| β_2 | 31 | 416 | 199 |

Электронное состояние для ионов с $3d$ -конфигурацией или близкое к нему наблюдается в лантан-кальциевом манганате при температуре выше 250 К. Об этом свидетельствуют узкая слабоинтенсивная линия ЭПР (рис. 2 [13]), весьма близкие по величине длины связей между марганцем и кислородом (рис. 3 и табл. 5 [26]) и, наконец, парамагнитное состояние (рис. 4 [13]). Аналогичный вывод для $\text{Pr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ можно сделать на основании высокотемпературных ЯМР-данных (рис. 5 [27]).

Явно вибронное состояние для LaCa -образца наблюдается при темпера-

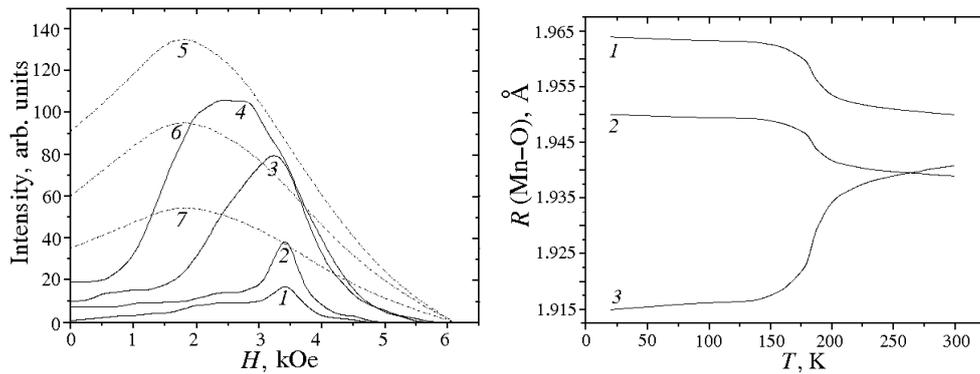


Рис. 2. Эволюция пика поглощения частоты 9446 МГц для $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.54}\text{MnO}_{3+x}$ в зависимости от температуры, К: 1 – 302, 2 – 283, 3 – 265, 4 – 246, 5 – 173, 6 – 100, 7 – 80

Рис. 3. Изменение длин Mn–O-связей в $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.54}\text{MnO}_3$: 1, 2 – в плоскости ac , 3 – в плоскости b

Таблица 5

Длины связей Mn–O в $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

| $R, \text{Å}$ | Направление | $T = 1.54 \text{ K}$ | $T = 300 \text{ K}$ |
|-------------------|------------------|----------------------|---------------------|
| Mn–O ₁ | Вдоль оси b | 1.9150 | 1.9408 |
| Mn–O ₂ | В плоскости ac | 1.950 | 1.939 |
| | | 1.964 | 1.950 |

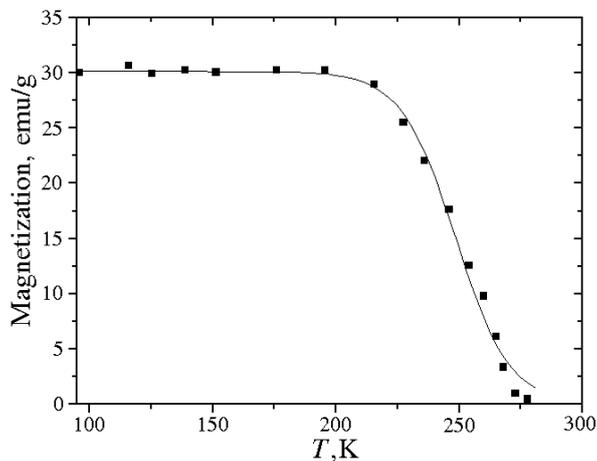


Рис. 4. Переход от парамагнетизма к ферромагнетизму ($H = 0.9 \text{ kOe}$) для $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.54}\text{MnO}_3$

туре ниже 160 К. Это подтверждается, во-первых, широкой интенсивной линией ЭПР, не изменяющей своего положения при дальнейшем понижении температуры (см. рис. 2 [13]). Во-вторых, резким уменьшением длины одних химических связей и компенсирующее удлинение других (табл. 5 [26]), т.е. проявление ян-теллеровского искажения. На основании данных [26] была построена предполагаемая кристаллическая ячейка лантан-кальциевого мanganата и рассчитана его электронная плотность. Следует обратить внимание

на то, что при электрон-вибронном переходе электронная плотность в данном объеме практически не изменяется. В табл. 6 [28] приводятся данные для ионных ячеек лантан-кальциевого манганата для двух температур: 20 и 300 К.

Следует обратить внимание на замечание авторов работы [26] о том, что при низкой температуре два расстояния между марганцем и кислородом становятся короче четырех расстояний в плоскости *ac*. Этот эффект связан с янтеллеровским разупорядочением ионов марганца типа «апикального»

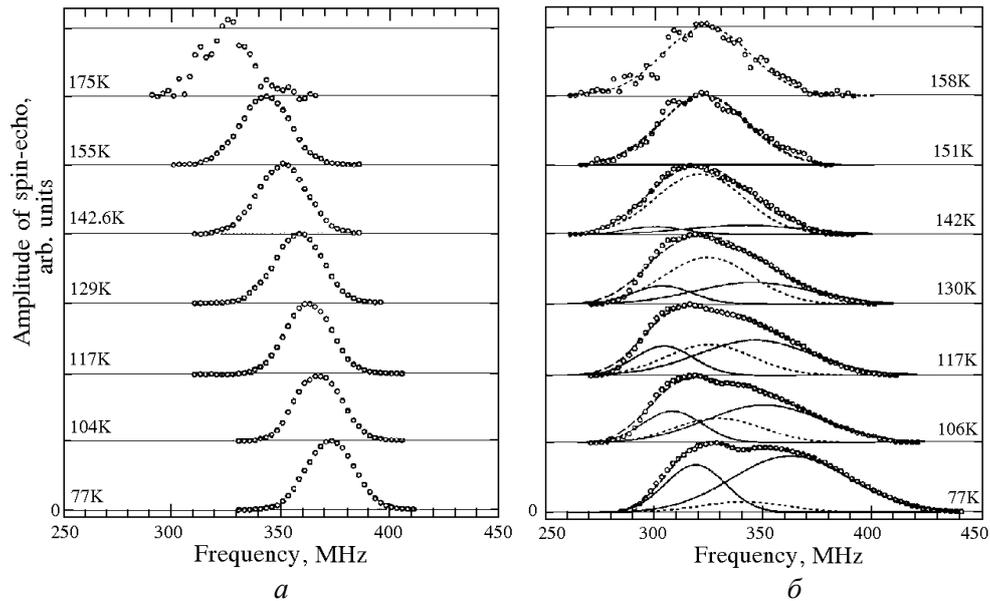


Рис. 5. Температурная зависимость ЯМР-спектра ^{55}Mn в $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ (а) и в $\text{Pr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ (б) [27]

Таблица 6

Характеристики ионных ячеек $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

| Ион | $R, \text{Å}$ | | N | | Q | |
|-----|---------------|-------|------|-------|-------|-------|
| | 20 Ê | 300 Ê | 20 Ê | 300 Ê | 20 Ê | 300 Ê |
| La | 1.400 | 1.416 | 9.33 | 9.25 | +1.67 | +1.75 |
| Ca | 1.611 | 1.612 | 0.92 | 0.95 | +1.08 | +1.05 |
| Mn | 1.235 | 1.229 | 3.97 | 3.90 | +3.03 | +3.10 |
| O | 1.375 | 1.383 | 7.29 | 7.35 | -1.29 | -1.35 |
| O | 1.388 | 1.392 | 7.56 | 7.58 | -1.56 | -1.58 |

Здесь R – радиус сферы, объем которой равен объему ионной ячейки; Q – ионный заряд, т.е. разность между числом электронов атома и числом N электронов ионной ячейки.

сжатия». Однако если изменение локализации, происходящее здесь, является только одной моделью, то случай разупорядочения типа «апикального растяжения» (четыре коротких и две длинных связи) с равной вероятностью также должен быть возможен. В рамках предлагаемой гипотезы эти состоя-

ния не могут быть равновероятными, так как для четырех коротких связей из внутренней оболочки потребуется больше электронов, чем для двух.

Область электрон-вибронного равновесия

Имеются экспериментальные данные для ионов с $4f$ -электронами, которые могут быть связаны с электрон-вибронным динамическим равновесием. Речь идет о структурных исследованиях $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Расстояния $\text{Pr}-\text{O}$, определяемые разными методами, получаются различными. По методу нейтронной дифракции все они равны приблизительно 2.45 \AA [29], по анализу же тонких рентгеновских спектров (XAFS) часть их также равна 2.45 \AA , а другая – 2.27 \AA [30]. При этом все остальные соотношения в ячейке для обоих методов одинаковы. Другими словами, различия касаются только положения иона кислорода. Важно отметить, что расстояние 2.45 \AA больше критического (2.38 \AA), а 2.27 \AA – меньше.

При объяснении различных данных о расстоянии между празеодимом и кислородом в системе YPrBaCuO основным является тот факт, что метод XAFS позволяет определять изменения в структуре со временем 10^{-16} s , а дифракционный метод только до 10^{-13} s . Поэтому можно допустить [11,12], что расстояние между празеодимом и кислородом меняется от 2.27 до 2.63 \AA , причем первый метод определяет два крайних положения кислорода, а второй – одно среднее (2.45 \AA). Отсюда следует, что время жизни наиболее короткоживущего состояния меньше 10^{-13} s (временное разрешение метода нейтронной дифракции), но больше 10^{-16} s (временное разрешение метода XAFS).

Конкретно это выглядит следующим образом (рис. 6). Граница двух ячеек, соседствующих с центральной ячейкой, является средним положением двух подвижных ионов кислорода, отстоящих от каждого из центральных ионов празеодима на расстоянии 2.45 \AA (рис. 6,а). При образовании вибронной связи с ионом празеодима ионы кислорода втягиваются внутрь соседних ячеек (рис. 6,б). Тем самым один ион кислорода приближается к центру каждой ячейки на расстояние 2.27 \AA , а другой – удаляется от центра на расстояние 2.63 \AA , находясь уже в соседней ячейке. Подробные модели для всех ионов этой системы даются в работе [12]. Таким образом, предполагается, что система PrBaCuO находится в некотором электрон-вибронном равновесии со временем жизни вибронного состояния короче 10^{-13} s .

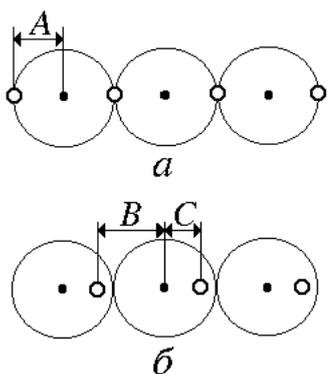


Рис. 6. Схематическое объяснение структурных данных, полученных методами LTND (а) и XAFS (б): $A = 2.45 \text{ \AA}$, $B = 2.63 \text{ \AA}$, $C = 2.27 \text{ \AA}$; ● – ион празеодима, ○ – ион кислорода

Для сверхпроводящей системы $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ [31,32] применение данной гипотезы к эксперименту представлено на рис. 7–9. Экспериментально наблюдаемый ход электросопротив-

ления (рис. 7,*a*) в зависимости от термодинамических параметров, которые характеризуют систему, выражается эмпирической формулой [33]:

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

Второй член формулы (1) описывает переход системы в сверхпроводящее состояние. Исключение этого члена равносильно подавлению сверхпроводимости и получению кривых, представляющих предполагаемый ход электросопротивления вплоть до нуля (рис. 7,*б*).

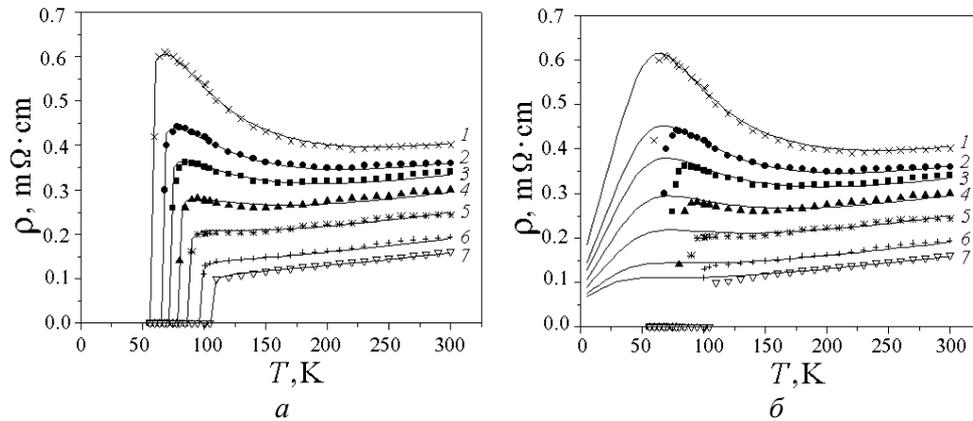


Рис. 7. Температурная зависимость электросопротивления $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ при наличии (*a*) и отсутствии (*б*) сверхпроводимости при различном давлении, кбар: 1 – 0; 2 – 1.2; 3 – 2.0; 4 – 3.0; 5 – 4.0; 6 – 6.0; 7 – 9.3. Точки – эксперимент [31], кривые – расчет по формуле (1)

Анализ формулы (1) показал, что ее можно выразить в виде суммы двух частей – полупроводниковой и металлической:

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

Здесь

$$\begin{aligned} \rho_0 &= \rho_0' + 0.000667p, & \alpha &= \alpha_0 - 0.0000258p, \\ n &= n_0 - 0.0185p, & \Delta E / 2k &= (\Delta E / 2k)_0 - 13.978p, \\ \beta &= \beta_0 - 0.0001p, \end{aligned}$$

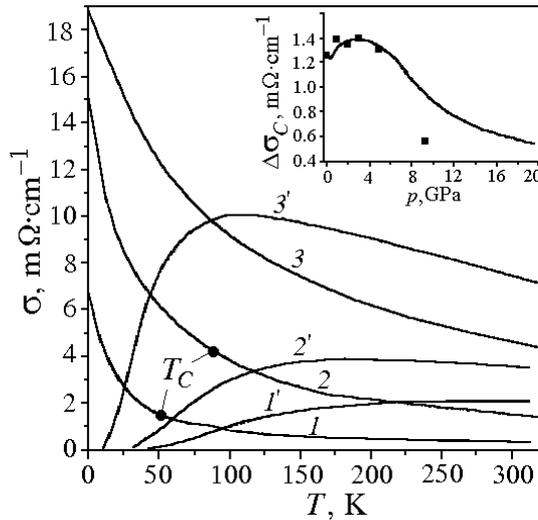


Рис. 8. Раздельные вклады металлической (1, 2, 3) и полупроводниковой (1', 2', 3') проводимостей в общую температурную зависимость проводимости при различных давлениях. 1, 1' – $p = 0$, $T_x = 96.86$; 2, 2' – $p = 7.3$, $T_x = 117.43$; 3, 3' – $p = 15$, $T_x = 88.28$. На вставке показана величина избытка металлической проводимости над полупроводниковой $\Delta\sigma_c = f(p)$ в точке T_c

где p – параметр, по величине приблизительно равный величине давления P ; $\rho_0' = 0.0078$; $\alpha_0 = 0.00057$; $n_0 = 0.942$; $(\Delta E/2k)_0 = 270$; $\beta_0 = 0.00183$.

Предполагается, что вибронное состояние характеризуется металлическим вкладом в общую проводимость, а электронное – полупроводниковым. И в зависимости от температуры и давления вклад (время жизни) того или иного состояния будет меняться.

На рис. 8 [34] приведено разложение каждой из трех кривых, представляющих суммарный ход электросопротивления (см. рис. 7,б), на две кривые, описывающие полупроводниковую и металлическую проводимости. На кривых металлической проводимости точкой T_c указана температура перехода в сверхпроводящее состояние. Случаю, при котором проводимость металлическая равна полупроводниковой (рис. 8), соответствует температура T_x . При этом становится очевидным, что при любом экспериментально достижимом давлении сверхпроводимость наступает только тогда, когда металлическая проводимость начинает преобладать над полупроводниковой ($\Delta\sigma_c$). Если это утверждение остается справедливым и для более высоких давлений, то важным становится вопрос: как ведет себя величина $\Delta\sigma_c$ с изменением давления? Можно утверждать, что, во-первых, область температуры T_c , при которой система переходит в сверхпроводящее состояние, ограничивается кривой T_x (рис. 9). Во-вторых, предполагается, что можно найти определенную функцию $\Delta\sigma_c = f(p)$ для любых давлений. В-третьих, полученные при этом предполагаемые величины T_c должны логически вписываться в экспериментальную зависимость $T_c = f(p)$. Таким образом, можно предсказать любую температуру перехода в сверхпроводящее состояние до 19 kbar (рис. 9). Выше этого давления согласно эмпирическим формулам (1), (2) величина ΔE меняет знак, и при любой температуре полупроводниковая проводимость становится выше металлической.

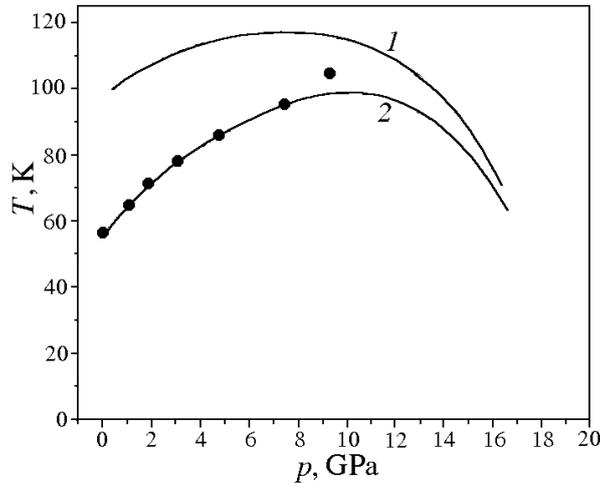


Рис. 9. Изменение температуры T_x (кривая 1) и T_c (кривая 2) от давления. Точки – экспериментальные данные

Переходная область в $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ явно видна из структурных данных, полученных в работе [26] при температурах от 250 до 150 К, когда для объяснения экспериментов требуется допустить сосуществование нескольких фаз. По мнению авторов [26], наиболее драматическим аспектом структурных изменений, происходящих между T_c и T_N , является необычный характер ширины брэгговских пиков. Явление, будучи совершенно воспроизводимо, не может быть приписано ни температурному градиенту по образцу, ни кинетике. В указанном промежуточном районе пики образуют ярко выраженную структуру, которая несовместима с размерами частиц или с действием напряжений. Явление также невозможно объяснить на языке модели сосуществования двух фаз. Эти наблюдения могут быть объяснены только либо непрерывным перераспределением решеточных параметров с несколькими максимумами, которые эволюционируют с температурой, либо набором дискретных фаз, каждая из которых имеет когерентную длину, большую, чем внутренняя когерентная длина рентген-лучей (несколько тысяч ангстрем) при условии, что их относительные пропорции изменяются с изменением температуры. Проверка последней модели, основанной на подгонке брэгговского дублета, показала, что для удовлетворительной подгонки в одной точке фазовой диаграммы (160 К) требуется, по крайней мере, четыре фазы [26].

Эту же область можно проследить и на данных ЭПР в области от 265 до 173 К, когда полоса вибронного спектра все увеличивается по интенсивности и положение ее изменяется, а вклад электронной полосы все уменьшается (см. рис. 4 [13]). Так как временное разрешение для первого метода равно 10^{-13} с, а для второго 10^{-10} с, это означает, что короткоживущее состояние в данных системах существует дольше 10^{-13} и 10^{-10} с соответственно. На рис. 5 [27], по данным ЯМР, видно, что переходная область началась при температуре 130 К и не окончилась при 77 К. Временное разрешение этого метода 10^{-8} с. Полезно было бы методы с различным временным разрешением применить к исследованию одного и того же вещества. Тогда, согласно предлагаемой модели, температурное обнаружение нескольких состояний происходило бы в последовательности, определяемой временным разрешением раз-

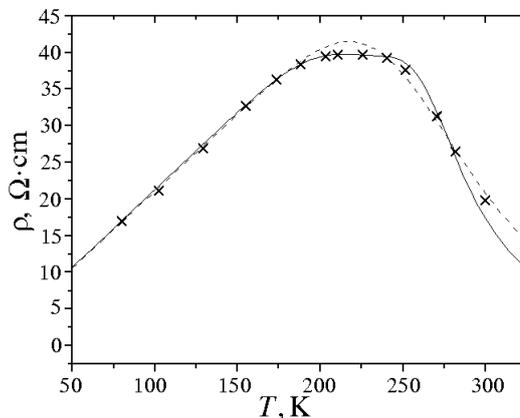


Рис. 10. Переходная область в температурной зависимости электросопротивления манганата. Кривые построены с учетом (—) и без учета (---) вибронного вклада. x – эксперимент

В заключение можно сделать вывод о том, что учет промежуточного состояния, характеризующегося динамическим виброн-электронным равновесием, позволяет лучше описывать наблюдаемые экспериментальные данные, а в некоторых случаях – даже предсказывать характеристики, еще не наблюдаемые. Это видно из анализа влияния давления на величину температуры перехода в сверхпроводящее состояние $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$.

личных экспериментальных методов.

На рис. 10 [13] показано, как согласуются температурные данные по электросопротивлению лантан-кальциевого манганата с предлагаемой моделью в области температур от 240 до 170 К. Принимается, что при температуре выше 240 К система находится в электронном состоянии, ниже 170 К – в вибронном. Переходная область характеризуется неким плато, хорошо описываемым при учете изменяющегося вибронного вклада, который в данном случае определяется как отношение величины намагниченности при данной температуре к величине максимальной (M_T/M_{max}).

1. М.А. Ельяшевич, Спектры редких земель, Гостехтеоретиздат, Москва (1953).
2. B.G. Wybourne, Spectroscopic Properties of Rare Earths, Wiley, New York (1965).
3. А.П. Юцис, А.Ю. Савукина, Математические основы теории атома, Минтис, Вильнюс (1973).
4. В.А. Волошин, Влияние давления на спектры редких земель, Наукова думка, Киев (1979).
5. J. Van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford University Press, London (1932).
6. W. Maffitt, W. Thorson, Phys. Rev. **108**, 1251 (1957).
7. И.Б. Берсукер, В.З. Полингер, Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах, Наука, Москва (1983).
8. H.A. Jahn, E. Teller, Proc. Roy. Soc. London **A161**, 220 (1937).
9. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Теоретическая физика, Т. 3, Наука, Москва (1974).
10. E. Teller, Physica **114**, 14 (1982).
11. В.А. Волошин, А.А. Гусев, А.И. Дьяченко, И.М. Резник, ЖЭТФ **110**, 2135 (1996).
12. V.A. Voloshin, P.N. Mikheenko, A.A. Gusev, Supercond. Sci. Technol. **11**, 1146 (1998).
13. V.A. Voloshin, A.A. Gusev, I.A. Danilenko, L.I. Medvedeva, A.D. Prokhorov, S.I. Khartsev, Phys. Lett. **A271**, 121 (2000).
14. D.R. Fitzwater, R.E. Rundle, Z. Kristallogr. **112**, 362 (1959).
15. В.А. Волошин, ЖЭТФ **90**, 1336 (1986).
16. V.A. Voloshin, Physica **C168**, 506 (1990).

17. В.А. Волошин, Л.А. Ивченко, В.П. Кондратенко, Влияние высокого давления на спектр поглощения этилсульфата празеодима, Препринт ДонФТИ АН УССР 82–42, Донецк (1982).
18. В.А. Волошин, Л.А. Ивченко, И.М. Крыгин, Г.Н. Нейло, А.Д. Прохоров, В.И. Рублинецкий, ФТВД вып. 8, 25 (1982).
19. С.Н. Лукин, Г.Н. Нейло, А.Д. Прохоров, Г.А. Цинцадзе, ФГТ **23**, 3070 (1981).
20. Р.Ф. Клевцова, В.А. Винокуров, П.В. Клевцов, Кристаллография **17**, 284 (1972).
21. P.L. Lee, F. Voehl, P. Vogel, Phys. Rev. **A9**, 614 (1974).
22. О.И. Сумбаев, УФН **124**, 281 (1978).
23. Б.В. Григорьев, А.И. Егоров, Г.И. Каражанова, Ю.П. Смирнов, А.Е. Советнов, А.В. Тюнис, В.А. Шабуров, СФХТ **2**, ¹ 9, 154 (1989).
24. R.C. Karnatak, J.M. Esteva, H. Dexpert, M. Gasgnier, P.E. Caro, L. Albert, Phys. Rev. **B36**, 1745 (1987).
25. A.T. Boothroyd, C.H. Gardiner, S.J.S. Lister, P. Santini, B.D. Rainford, L.D. Noailles, D.B. Currie, R.S. Eccleston, R.I. Bewley, Phys. Rev. Lett. **86**, 2082 (2001).
26. P.G. Radaelli, D.E. Cox, M. Marezio, S.-W. Cheong, P.E. Shiffer, A.P. Ramirez, Phys. Rev. Lett. **75**, 4488 (1995).
27. M.M. Savosta, P. Novak, Z. Jirak et al., Phys. Rev. Lett. **79**, 4278 (1997).
28. В.А. Волошин, А.А. Гусев, И.А. Даниленко, А.Д. Прохоров, И.М. Резник, С.И. Харцев, Кристаллография **44**, 526 (1999).
29. M. Guillaume, P. Allenspach, W. Henggeler, J. Mesot, B. Roessli, U. Staub, P. Fischer, A. Furrer, V. Trouno, J. Phys.: Condens. Matter **6**, 7963 (1994).
30. C.H. Booth, F. Bridges, J.B. Boyce, T. Claeson, Z.X. Zhao, P. Cervantes, Phys. Rev. **B49**, 3432 (1994).
31. Z. Zou, J. Ye, K. Oka, Y. Nishihara, Phys. Rev. Lett. **80**, 1074 (1998).
32. J. Ye, Z. Zou, A. Matsushita, K. Oka, Y. Nishihara, T. Matsumoto, Phys. Rev. **B58**, R619 (1998).
33. В.А. Волошин, А.А. Гусев, Г.Г. Левченко, ФТВД **10**, ¹ 3, 56 (2000).
34. Ф.А. Бойко, Г.В. Букин, В.А. Волошин, А.А. Гусев, ФНТ **28**, 138 (2002).

V.A. Voloshin

VIBRON-ELECTRONIC DYNAMIC EQUILIBRIUM FOR SUBSTANCES OF 4*f*- OR 3*d*-CONFIGURATIONS

4*f*- or 3*d*-substances are assumed to be in three states: the electronic one – the bonding between 4*f*- or 3*d*-ion and the environment is determined by outer electrons; the vibronic one – the bonding is determined by 4*f*- or 3*d*-electrons; vibron-electronic dynamic equilibrium. The energy of the states is of close values, thus making the transition from the first one to the second and vice versa easier. The structural, spectral and magnetic properties of dielectrics, metals, semiconductors and superconductors are studied within this model.

Fig. 1. Spectra of caesium and praseodymium double molybdate (*a*) and of praseodymium ethyl sulphate (*b*, *в*) at 4.2 K and pressure, kbar: *a*, *в* – 0, *b* – 30

Fig. 2. Evolution of the peak of 9446 MHz frequency absorption for La_{0.5}Ca_{0.54}MnO_{3+x} depending on temperature, K: 1 – 302, 2 – 283, 3 – 265, 4 – 246, 5 – 173, 6 – 100, 7 – 80

Fig. 3. Changes in the lengths of Mn–O bonds in La_{0.5}Ca_{0.54}MnO_{3+x}: 1, 2 – in the *ac*-plane, 3 – in the *b*-plane

Fig. 4. Paramagnetic to ferromagnetic phase transition ($H = 0.9$ kOe) for $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.54}\text{MnO}_3$

Fig. 5. Temperature dependence of ^{55}Mn NMR spectrum in $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ (a) and in $\text{Pr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ (b) [27]

Fig. 6. Schematic explanation of structural data obtained by LTND (a) and XAFS (b) methods: $A = 2.45 \text{ \AA}$, $B = 2.63 \text{ \AA}$, $C = 2.27 \text{ \AA}$; ● – praseodymium ion, O – oxygen ion

Fig. 7. Temperature dependence of electrical resistance of $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ in the presence (a) and absence (b) of superconductivity at different pressure, kbar: 1 – 0, 2 – 1.2, 3 – 2.0, 4 – 3.0, 5 – 4.0, 6 – 6.0, 7 – 9.3. Dots – experiment [31], curves – calculation by formula (1)

Fig. 8. Separate contributions of metallic (1, 2, 3) and semiconducting (1', 2', 3') conductivity to total temperature dependence of conductivity at different pressures. In the insert: the value of excessive metallic conductivity as compared to semiconducting one $\Delta\sigma_c = f(p)$ in point T_c

Fig. 9. Change of temperature T_x (curve 1) and T_c (curve 2) as functions of pressure. Dots – experimental data

Fig. 10. Transition region on the temperature dependence of manganate electrical resistance. The curves are constructed with allowance (—) and no allowance (---) for vibronic contribution. × – experiment

PACS: 73.61.Ga, 81.40.-z

Я.М. Кривошеев, А.Г. Петренко, А.И. Бажин

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПУЧКА ИОНОВ НИЗКИХ ЭНЕРГИЙ

Донецкий национальный университет
83055, г. Донецк, ул. Университетская, 24

Статья поступила в редакцию 7 февраля 2003 года

Исследованы спектры отражения, поглощения, термостимулированной люминесценции (ТСЛ) ZnS, ZnO до и после облучения пучком ионов гелия низких энергий. Показано, что к анализу вносимых изменений можно подходить с единых теоретических позиций при рассмотрении соединения типа MeX.

Действие облучения на полупроводниковые материалы проявляется в изменении их электрофизических [1], оптических [2,3], механических [4] и других свойств. Ответственны за эти изменения как первичные процессы образования простейших дефектов (вакансий и междоузельных атомов), так и вторичные, отражающие характер накопления ассоциаций простейших дефектов с примесями и другими несовершенствами кристаллической решетки. Следовательно, результат облучения определяется тем набором радиационных дефектов, которые вводятся в кристалл и устойчивы при данной температуре.

Интерпретация сложных явлений, протекающих при облучении, требует прежде всего изучения механизма образования свободных (раздельных) вакансий и междоузельных атомов, а также процессов, имеющих место при возникающей перестройке энергетической структуры образца.

Облучение твердых тел ионами сопровождается электронным возбуждением мишени и, как следствие, ионolumинесценцией, которая зависит от многих факторов (состояния поверхности, фазового состава, стехиометрии и наличия адсорбированных частиц) и вследствие этого несет информацию о кристалле. В результате ионного облучения на поверхности и в объеме исследуемого образца возникают колебательно-возбужденные состояния [5] вблизи и выше порога диссоциации. Такие состояния могут возникать и на поверхности в результате гетерогенных химических реакций. В данном случае основным каналом аккомодации энергии является фононный, электронный же будет играть существенную роль для образцов с системой мелких электронных ловушек, а процесс облучения будет способствовать появлению мелких акцепторных центров. Концентрация последних достигает предель-

ного значения при увеличении интегрального потока ионов. Изучение радиационных дефектов в бинарных соединениях осложняется по многим причинам. Наиболее влиятельной из них является наличие широкого набора неконтролируемых примесей, энергетический спектр которых разнообразен и недостаточно изучен. Глубокие примесные уровни доступны при облучении (из-за смещения уровня Ферми к середине запрещенной зоны) и могут быть приняты за радиационные дефекты.

Цель данной работы – исследование процессов направленной трансформации оптических свойств перспективных люминофоров (ZnS и ZnO) пучком ионов низких энергий, а также изучение возможностей применения метода ионолюминесценции для преобразования энергетической структуры люминофоров и управляемого изменения стехиометрического состава образца.

Методика исследований

Оптические свойства ZnO и ZnS исследовались на примере изучения ТСЛ, сопоставления полученных данных с результатами по фотолюминесценции (ФЛ), а также исследования спектров отражения и поглощения ZnO и ZnS до и после облучения ионами He⁺ с средней энергией 4 keV и плотностью тока пучка $j = 21 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$. Образцы ZnO и ZnS представляли собой поликристаллические порошки, полученные в НИИ люминофоров и особо чистых веществ (Ставрополь, Россия). Также сравнивались спектры ТСЛ до и после облучения ионами гелия, указанная средняя энергия которых позволяла выбирать режим возбуждения, не вызывающий существенного искажения кристаллической решетки. Спектры отражения исследовались на базе установки, собранной на основе спектрофотометра СФ-4 с приставкой зеркального отражения ПЗО-1. Измерения производились относительно ВеО (эталон), а соответствующие спектры нормировались к спектральной чувствительности установки. Исследование спектров поглощения проводилось на спектрофотометре СФ-4.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлен характер изменения коэффициента поглощения α для ZnS при воздействии облучения пучком ионов He низких энергий. Анализируя зависимости 1 и 2, можно быстро установить, что внедрение ионов He в решетку ZnS даже при небольших энергиях пучка приводит к существенной перестройке энергетической структуры и изменению стехиометрического состава образца. Это подтверждается характером изменения ТСЛ после облучения для тех же образцов (рис. 2), а также хорошим согласием с результатами наших более ранних исследований ФЛ [6]. Аналогичные изменения наблюдались в спектре коэффициента α для ZnO для двух образцов с различной стехиометрией (рис. 3). Обсудим и проанализируем полученные результаты.

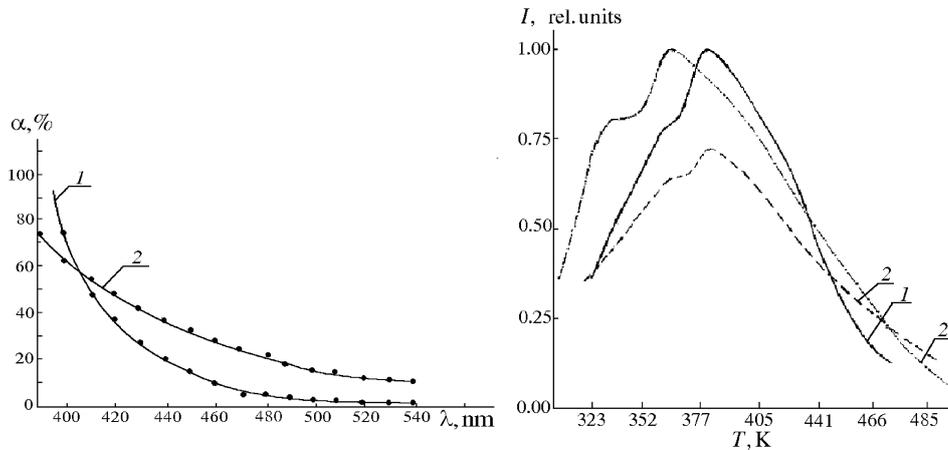


Рис. 1. Спектры поглощения α в зависимости от длины волны λ до (кривая 1) и после (2) облучения ионами гелия

Рис. 2. Кривые ТСЛ двух образцов (кривые 1 и 2) ZnS с различной стехиометрией и условиями приготовления, $\lambda_{\max} = 525$ nm; 2' – образец 2 облучен ионами гелия

Одной из первых работ, посвященных люминесценции сульфида цинка после внедрения ионов, является [7]. Нами же производилось более мягкое возбуждение с указанной выше энергией с целью предотвратить значительное искажение решетки и в то же время внести существенные изменения в дефектную структуру образца и проследить динамику их влияния на стехиометрию и люминесцентные свойства ZnS и ZnO. Так, спектр поглощения для образца ZnS, снятый до облучения, для соответствующей энергии дает значение 2.95 eV ($\lambda_m = 420$ nm), которое при сопоставлении с результатами по ФЛ дает основание предположить, что с этой энергией связан центр свечения. Последний включает в себя вакансию цинка с излучением кванта света согласно реакции

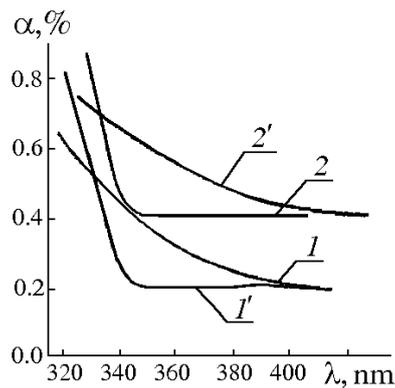
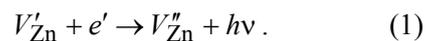


Рис. 3. Спектры зависимостей коэффициента α от длины волны λ для двух образцов ZnO до (кривые 1, 2) и после (1', 2') облучения ионами гелия

Анализ же пика ТСЛ с учетом формул, полученных в [8] (при сопоставлении с ФЛ), показывает, что преобладающим типом дефектов для образца ZnS являются вакансии серы V''_S . Численный расчет формы полосы ФЛ для ZnS максимальной интенсивности подтверждает, что полоса неэлементарна и имеет дуплетную структуру, поэтому спектр ФЛ данного образца исследуем согласно методике [9]. Предположим, что элементарные полосы, составляющие сложный спектр ФЛ, имеют гауссову форму. При проведенном разложении методом Аленцева–Фока перейдем от

функции распределения интенсивностей люминесценции к вероятностной функции распределения значений E_{\max} , что позволяет за счет уменьшения меры неопределенности (значения полуширины) вычислить некоторые (общие для этих двух функций) параметры элементарных полос. Примем значение ширины запрещенной зоны для сульфида цинка $E_g = 3.96$ eV и результаты проведенных расчетов представим в виде таблицы.

Таблица

Анализ спектра ФЛ для ZnS

| Номер полосы | I , rel. units | E_{\max} , eV | λ , nm | $\frac{E_{\max}}{E_g} = \varepsilon$ | ε^2 | δ , eV |
|--------------|---------------------|--------------------|-------------------|--------------------------------------|-----------------|------------------|
| 1 | 0.08 | 3.10 | 400 | 0.78 | 0.61 | 0.20 |
| 2 | 0.10 | 2.90 | 428 | 0.78 | 0.53 | 0.20 |
| 3 | 0.22 | 2.70 | 460 | 0.68 | 0.46 | 0.34 |
| 4 | 1.00 | 2.36 | 525 | 0.60 | 0.36 | 0.23 |
| 5 | 0.22 | 2.07 | 600 | 0.52 | 0.27 | 0.09 |
| 6 | 0.24 | 1.98 | 625 | 0.50 | 0.25 | – |

При анализе результатов, представленных в таблице, была построена зависимость в координатах ε^2 , δ (где δ – ширина полосы излучения на полувысоте), из которой следует, что с достаточной степенью точности расчетные точки ложатся на прямую линию, которая хорошо аппроксимируется уравнением

$$\varepsilon^2 + \frac{\delta}{\delta_\alpha} = 1. \quad (2)$$

При этом величину δ_α определим из тангенса угла наклона прямой к оси δ : $\delta_\alpha = 0.32$ eV. Элементарные соображения позволяют предположить, что физический смысл величины δ_α состоит в двойном расстоянии между полосами дуплета, структуру которого имеют наиболее интенсивные полосы в сложном спектре ФЛ.

Проанализируем далее спектр поглощения для образца ZnS, подвергнутого облучению. В результате получаем значение соответствующей энергии $E = 2.7$ eV ($\lambda = 458$ nm), которое можно сопоставить с внутрицентровым переходом между вакансиями серы и цинка V_{Zn}^\times . Облучение ионами ZnS привело к тому, что максимум полосы ТСЛ (рис. 2, кривая 2') сместился в область более низких температур при той же длине волны $\lambda_{\max} = 525$ nm, давая максимальный вклад в спектр ФЛ после облучения. Это обстоятельство говорит нам о том, что внедрение ионов He в решетку ZnS привело к возрастанию доли внутрицентровых переходов между V_S^\bullet и V_{Zn}^\times . В предположении пропорциональной деформации, производимой внедряющимися ионами, можно сделать вывод об изменении расстояния между полосами дуплетов

соответствующих полос сложного спектра ФЛ облученного ZnS в сторону увеличения. Анализ характера произошедших изменений показывает наличие радиационного улучшения люминесцентных свойств ZnS.

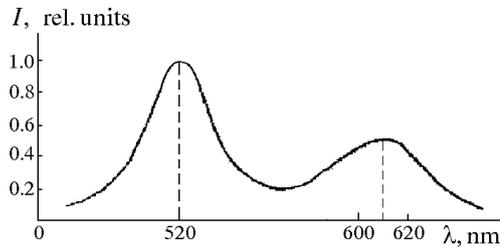


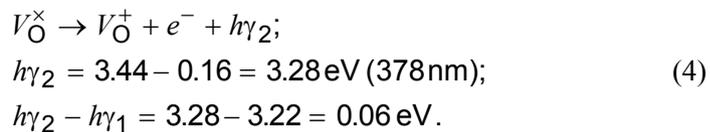
Рис. 4. Спектр фотолуминесценции ZnO образца 1 до облучения

Проведенный анализ спектров поглощения, представленных на рис. 4, позволяет прийти к заключению о наличии в ZnO аналогичной деформации, вносимой ускоренными ионами. При этом мы получаем следующие значения для соответствующей энергии: $E = 3.44$ eV (образцы ZnO до облучения), $E = 3.13$ eV (образец 1 после облучения), $E = 2.78$ eV (образец 2 после облучения). При сопоставлении этих результатов с данными по ФЛ приходим к таким выводам:

1) возникновение полосы 385 nm (УФ) можно связать с ионизацией междоузельного цинка (как это предполагается по литературным данным):



2) возникновение второй полосы в УФ-области объясняется следующим образом:



Величина 0.06 eV согласуется с экспериментальными данными по исследованию кристалла ZnO при низких температурах ($T = 100\text{--}180$ К). Природа возникновения второго пика в УФ-области предлагается нами впервые. При комнатных температурах эти полосы отсутствуют в результате ионизации мелких доноров Zn_i^{\times} , V_{O}^{\times} .

Полоса $h\nu_2$ является внутрицентровой, а переход электрона с уровня V_{O}^{\times} на V_{O}^{+} будет описываться соответствующей энергией:

$$h\nu_2 = 2.16 - 0.16 = 2.0 \text{ eV } (\lambda = 620 \text{ nm}). \quad (5)$$

Полосу $h\nu_1$ мы связываем с переходом электрона с уровня E_C на уровень V_{O}^{2+} (520 nm).

Анализ значений для облученных образцов при учете теоретических расчетов [10] позволяет сделать вывод о накоплении междоузельного цинка и

увеличении доли внутрицентровых переходов по реакции (4) вследствие уменьшения высоты потенциального барьера из-за удаления хемосорбированного кислорода и радиолиза решетки.

Выводы

1. Экспериментальные исследования спектров отражения, поглощения, ТСЛ до и после облучения пучком ионов низких энергий показали возможность использования мягкого режима возбуждения для направленной трансформации оптических свойств перспективных люминофоров, а также возможность описания происходящих при этом процессов с единой теоретической точки зрения.

2. Впервые дана новая трактовка полосы УФ-пика в спектре для ZnO, природа которого является внутрицентральной.

3. Сравнительный анализ характера происходящих изменений в энергетических структурах ZnS и ZnO показывает подобный механизм влияния ускоренных ионов на решетку соединений. Это дает основание сделать вывод о целесообразности исследования оптико-люминесцентных свойств и их изменения под ионным пучком такого материала, как ZnS + ZnO.

1. М.М. Михайлов, Изв. вузов. Физика № 7, 94 (1984).
2. Е.М. Малиненко, Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук, ДонГУ, Донецк (1984).
3. В.С. Вавилов, А.А. Клюев, К.Д. Сушкевич, М.В. Чукичев, Р.Р. Резванов, Е.К. Сушкевич, ФТТ **39**, 1526 (1997).
4. Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, Б.А. Гижевский, А.С. Москвин, Т.А. Белых, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов, ФТТ **40**, 418 (1998).
5. А.И. Бажин, Д.В. Гранкин, Вестник ДонНУ. Сер. А № 1, 249 (2002).
6. А.Г. Милославский, Н.В. Сунцов, ФТВД **7**, № 2, 94 (1997).
7. M.R. Brown, A.F.J. Cox, W.A. Shavel, J.M. Williams, Solid State Commun. **9**, 37 (1971).
8. Я.М. Кривошеев, А.И. Бажин, Н.В. Сунцов, Вестник ДонНУ. Сер. А № 1, 229 (2002).
9. А.В. Бобыль, М.К. Шейнкман, УФЖ **23**, 945 (1978).
10. А.Н. Кислов, В.Г. Мазуренко, ФТТ **40**, 2213 (1998).

Y.M. Krivosheev, A.G. Petrenko, A.I. Bazhin

MODIFICATION OF PROPERTIES OF PERSPECTIVE PHOSPHORS INFLUENCED BY LOW-ENERGY ION BEAM

The spectra of reflection, occluding, thermally stimulated luminescence (TSL) of ZnS, ZnO before and after the irradiation by beam of helium ions of low energies are investigated. It is shown, that it is possible to approach the analysis of happening changes from unified idealized standpoints when considering such compounds as MeX.

Fig. 1. Absorption spectra α depending on wavelength λ before (curve 1) and after (2) irradiation by helium ions

Fig. 2. TSL curves for two samples (curves 1 and 2) of ZnS with different stoichiometry

and conditions of preparation, $\lambda_{\max} = 525$ nm; 2' – the sample 2 is irradiated by helium ions

Fig. 3. Spectra of factor α dependence on wavelength λ for two samples of ZnO before (curves 1, 2) and after (1', 2') irradiation by helium ions

Fig. 4. Spectrum of ZnO photoluminescence, sample 1 before irradiation

PACS: 64.70.Dv, 61.66.Dk, 61.72.Mm

И.М. Галушко

О ВОЗМОЖНЫХ ПРИЧИНАХ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СПЛАВЕ ПЕРИТЕКТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Cu–Ge

Национальная металлургическая академия Украины
49600, г. Днепропетровск, пр. Гагарина, 4

Статья поступила в редакцию 27 ноября 2002 года

С помощью металлографического и рентгеноструктурного анализов медленно охлажденного сплава Cu + 13 ат.% Ge показано, что недорастворившиеся в перитектической реакции метастабильные кристаллы α -твердого раствора германия в меди в результате мартенситного превращения переходят в стабильную ξ -фазу.

В работах, посвященных исследованию метастабильных фаз [1,2], отмечается, что метастабильные модификации могут образовываться при сверхбыстром ($V_{\text{охл}} = 10^5\text{--}10^7$ К/с) охлаждении расплава [1] или в условиях высоких давлений [2]. При этом механизм формирования метастабильных фаз обычно связывается с влиянием внешних факторов – высоких давлений или сверхбольших $V_{\text{охл}}$ расплава [1,2].

В работе [3] проанализировано влияние напряжений, возникающих вследствие упругих искажений кристаллической решетки, на устойчивость метастабильных фаз в перитектических системах сплавов. Высказано предположение о том, что при больших переохлаждениях расплава ниже температуры перитектической горизонтали после образования вокруг первичной фазы сплошной оболочки перитектической фазы метастабильная первичная фаза может переходить в стабильную перитектическую по бездиффузионному (мартенситному) механизму. Если при этом формирующиеся мартенситные кристаллы прорывают оболочку, возникает трехфазный контакт между жидкой, первичной и перитектической фазами, и перитектическая реакция проходит в условиях трехфазного контакта.

Задачей настоящей работы является экспериментальная проверка рассмотренных в [3] возможных механизмов перехода метастабильная первичная–стабильная перитектическая фаза.

Объектом исследования выбрана система Cu–Ge, отличающаяся: 1) относительно высокой ($T_{\text{п}} = 823^\circ\text{C}$) температурой перитектической горизонтали, в связи с чем диффузионные процессы должны проходить быстро; 2) широкой областью гомогенности перитектической фазы в большом температурно-

концентрационном интервале. Последняя особенность строения перитектической диаграммы состояния Cu–Ge-сплавов позволяла при неполном перитектическом превращении, обусловленном формированием сплошной оболочки перитектической фазы вокруг первичных кристаллов, ожидать появления структурных превращений в твердом состоянии, связанных с переходом метастабильная первичная–стабильная перитектическая фазы.

Перитектическая реакция в системе Cu–Ge идет по схеме $\text{Ж} + \alpha \rightarrow \xi$, где α -фаза является твердым раствором германия в меди с ГЦК-решеткой, а ξ -фаза – промежуточным соединением, имеющим гексагональную решетку типа А3 с периодами $a = 0,25845\text{--}0,26035$ нм и $c = 0,42243\text{--}0,42230$ нм [4,5].

Для исследований из электролитической меди и германия полупроводниковой чистоты получили сплав, содержащий по данным химического анализа 13 ат.% Ge (погрешность составляла $\pm 0,5\%$). Сплав перегревали на 100 К выше температуры линии ликвидус и выдерживали 10 мин, а затем медленно охлаждали в печи СНО с контролируемой скоростью $V_{\text{охл}} = 8 \cdot 10^{-3}$ К/с. Из полученных слитков вырезали образцы для металлографического и рентгеноструктурного анализов. Для выявления микроструктуры их травили 20%-ным водным раствором персульфата аммония. Рентгеноструктурный фазовый анализ осуществляли на установке УРС-60 в дебаевских камерах в медном излучении. Количество фазовых составляющих определяли по известной методике [6].

Эксперименты показали, что при кристаллизации сплава Cu + 13 ат.% Ge перитектическая реакция не доходит до конца вследствие образования сплошной оболочки перитектической ξ -фазы вокруг первичных α -кристаллов. Такое экранирование приводит к тому, что перитектическая реакция, начавшаяся в условиях трехфазного контакта жидкой, первичной и перитектической фаз, в дальнейшем подавляется из-за резкого уменьшения скорости диффузии компонентов через твердофазную оболочку ξ -фазы. Дальнейший рост перитектической ξ -фазы осуществляется в процессе ее однофазной (не связанной с растворением первичных кристаллов) кристаллизации.

Количественное соотношение фазовых составляющих оказалось следующим: α -фазы – 22%; ξ -фазы – 76%, пор – 2%. В соответствии с диаграммой состояния в сплаве Cu + 13 ат.% Ge до начала перитектической реакции в равновесии с жидкостью должно находиться 84% первичных кристаллов. В процессе указанной реакции их доля уменьшилась на 62%.

С помощью металлографического анализа обнаружено мартенситное превращение кристаллов α -твердого раствора, недорастворившихся в процессе перитектической реакции, в стабильную ξ -фазу (рис. 1).

Рентгеноструктурный анализ образцов, микроструктура которых приведена на рис. 1, выявил только две фазы, обозначенные на равновесной диаграмме состояния: α -твердый раствор германия в меди (на рис. 1 и 2, a он темный) и ξ -фазу (на рис. 1 и 2, a она светлая). Существенных изменений в топографии линий на рентгенограммах не обнаружено. Результаты фазового анализа приведены в таблице.

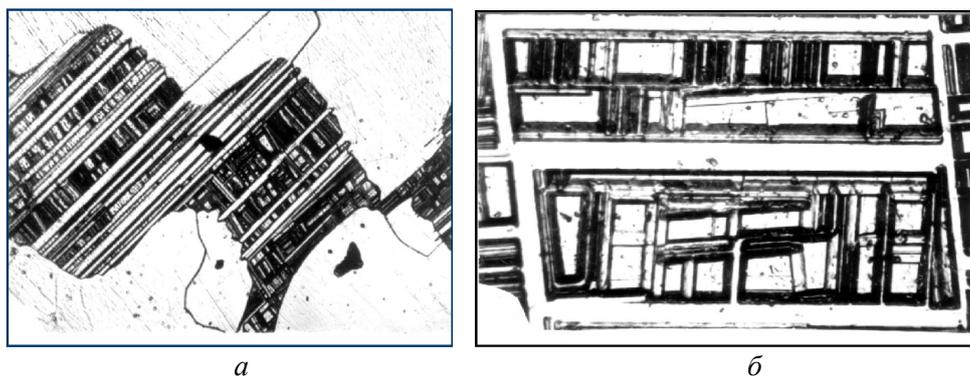


Рис. 1. Микроструктура сплава Cu + 13 ат.% Ge: *a* – общая картина, $\times 100$; *б* – морфологические особенности мартенситной структуры, $\times 500$. На микроснимках: ξ -фаза – белая, α -фаза – темная

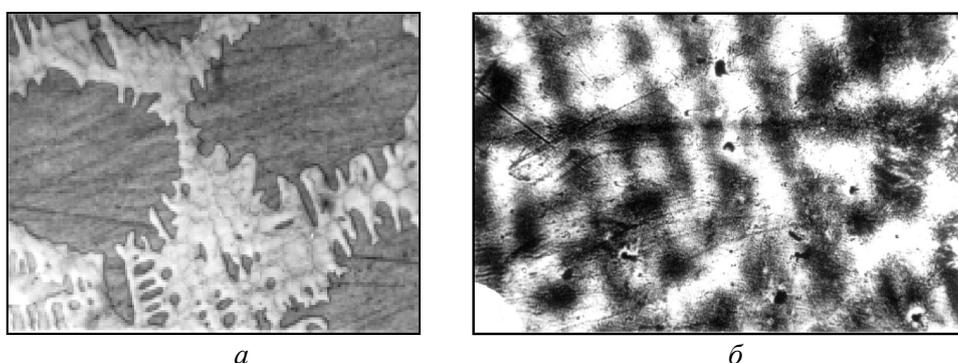


Рис. 2. Микроструктура сплавов: *a* – Cu + 13 ат.% Ge, закаленного из двухфазной области $\text{Ж} + \alpha$, $\times 200$; *б* – Cu + 6 ат.% Ge, $\times 50$

О том, что мартенситное превращение происходило в затвердевших образцах при температурах ниже температуры перитектической горизонтали, свидетельствует рис. 2,*a*. Резкой закалкой после выдержки в двухфазной области (жидкость + α -кристаллы) фиксируется однородная α -фаза. Для сопоставления с исследуемым сплавом Cu + 13 ат.% Ge был выплавлен сплав Cu + 6 ат.% Ge, в котором α -твердый раствор является стабильным и при комнатных температурах. Мартенситных структур в этом сплаве также не обнаружено. На микроснимке (рис. 2,*б*) видна только ликвационная микронеоднородность α -твердого раствора.

Наблюдаемое мартенситное превращение можно объяснить, базирясь на результатах работ [8,9]. В [8] теоретически и экспериментально обоснована возможность бездиффузионного перехода ГЦК-структуры в ГПУ. В [9] с помощью рентгеноструктурного анализа исследован переход α -твердого раствора в ξ -фазу при различных степенях деформации однофазных сплавов меди с 9–11 ат.% Ge. Показано, что при малых (около 2%) степенях деформации образуется дефектная $9R$ -решетка, которая при увеличении степени де-

формации (до 30% по данным [9]) переходит в ГПУ-решетку ξ -фазы. Мартенситные превращения при переходе ГЦК-решетки в ГПУ представлены в статье [9] схемой: ГЦК \rightarrow ПС \rightarrow ГПУ. Механизм подобных перестроек связывается с появлением деформационных дефектов упаковки, приводящих к нарушению плотноупакованных слоев ГЦК-решетки и формированию промежуточных структур (ПС), прежде чем сформируется ГПУ-решетка. Причиной же указанных структурных переходов α -твердого раствора в ξ -фазу является влияние внешнего фактора – деформации исследуемых образцов.

Таблица

Данные рентгеноструктурного анализа сплава Cu + 13 ат.% Ge

| № п/п | $I_{отн}$ | d_{hkl} (эксперимент) | α -твердый раствор, $a = 0,36357$ нм [7] | | ξ -фаза, $a = 0,26035$ нм, $c = 0,42230$ нм [5] | | Фаза |
|-------|---------------|----------------------------|--|-----------|---|-----------|---------------|
| | | | hkl | d_{hkl} | hkl | d_{hkl} | |
| 1 | Слабая | 2,254 | – | – | 100 | 2,254 | ξ |
| 2 | Сильная | 2,103 | 111 | 2,099 | 002 | 2,111 | α, ξ |
| 3 | Очень сильная | 1,997 | – | – | 101 | 1,989 | ξ |
| 4 | Слабая | 1,817 | 200 | 1,817 | – | – | α |
| 5 | Средняя | 1,546 | – | – | 102 | 1,541 | ξ |
| 6 | | 1,296 | 220 | 1,285 | 110 | 1,301 | α, ξ |
| 7 | Слабая | 1,199 | – | – | 103 | 1,194 | ξ |
| 8 | Средняя | 1,106 | – | – | 112 | 1,108 | |
| 9 | Слабая | 1,090 | 311 | 1,096 | 201 | 1,089 | α, ξ |
| 10 | | 1,052 | 222 | 1,049 | 004 | 1,055 | |
| 11 | | 0,995 | – | – | 202 | 0,994 | |
| 12 | Очень слабая | 0,959 | – | – | 104 | 0,956 | ξ |
| 13 | Слабая | 0,880 | – | – | 203 | 0,879 | |
| 14 | | 0,835 | 331 | 0,834 | 211 | 0,835 | α, ξ |
| 15 | | 0,817 | 420 | 0,813 | 114 | 0,820 | |
| 16 | | 0,791 | – | – | 212, 105 | 0,790 | ξ |

В нашем случае кристаллы метастабильного первичного α -твердого раствора окружены сплошной оболочкой перитектической ξ -фазы. Они имеют состав, близкий к составу перитектической ξ -фазы, и стремятся к бездиффузионному переходу в ξ -фазу, вследствие чего в них могут возникать упругие искажения кристаллической решетки, приводящие к появлению дефектов

упаковки. Помимо этого, образованию и развитию дефектов упаковки, вероятно, способствуют термические напряжения, возникающие при охлаждении образцов. Основной причиной наблюдаемого бездиффузионного перехода метастабильного α -твердого раствора в стабильную ξ -фазу является, по-видимому, влияние внутреннего фактора – возникающих напряжений кристаллической решетки α -твердого раствора.

В исследованной системе Cu–Ge первичная фаза обладает округлыми формами роста. Напряжения, обусловленные упругими искажениями ее кристаллической решетки, и возникающие при этом внутренние давления будут примерно одинаковыми вдоль границы раздела кристалла первичной и оболочки перитектической фаз. Прорыв оболочки в системах, где первичная фаза обладает округлыми формами роста, менее вероятен, чем в системах, где она обладает гранными формами роста. Экспериментальные данные настоящей работы подтверждают указанную точку зрения. Первичные кристаллы α -твердого раствора германия в меди обладают округлыми формами роста (рис. 2,а). Прорыва оболочки при их распаде не наблюдается (рис. 1,а). Он будет облегчаться в тех системах, где первичная фаза обладает гранными формами роста. В местах соприкосновения ребер граней кристаллов первичной фазы с оболочкой напряжения, вызываемые упругими искажениями кристаллической решетки, и соответственно внутренние давления будут максимальными, и в этих местах возможен прорыв оболочки.

Приведенные рассуждения подтверждаются экспериментальными данными, полученными при исследовании структурообразования перитектики алюминий-хромистых сплавов [10]. В работе [10] зафиксирован прорыв оболочки перитектической фазы CrAl_7 , осуществляемый первичными кристаллами соединения $\text{Cr}_2\text{Al}_{11}$, обладающими хорошо выраженными гранными формами роста. Разрыв оболочки приводит к последующей ее фрагментации и установлению трехфазного контакта жидкой, первичной и перитектической фаз, в условиях которого скорость перитектической реакции резко возрастает. Таким образом, возможность прорыва оболочки следует связывать не только с появлением напряжений, обусловленных упругими искажениями кристаллической решетки, но и с кристаллогеометрией первичной фазы.

1. *И.С. Мирошниченко*, Закалка из жидкого состояния, Металлургия, Москва (1982).
2. *В.Ф. Башев*, ФТВД **8**, № 1, 93 (1998).
3. *Я.В. Гречный, В.Н. Ипатова*, в сб.: Механизм и кинетика кристаллизации, Наука и техника, Минск (1969).
4. *М. Хансен, К. Андерко*, Структуры двойных сплавов, Metallurgizdat, Москва (1962), т. 2.
5. *Р.П. Эллиот*, Структуры двойных сплавов, Металлургия, Москва (1970).
6. *С.А. Салтыков*, Стереометрическая металлография, Металлургия, Москва (1970).
7. *W.B. Pearson*, Handbook of Lattice Spacings of Metals and Alloys, Pergamon Press, Oxford, v. 1 and 2 (1958 and 1968).

8. Я.С. Уманский, Б.Н. Финкельштейн, М.Е. Блантер и др., Физическое металловедение, Metallurgizdat, Москва (1955).
9. Б.И. Николин, А.И. Устинов, ФММ **44**, 813 (1977).
10. Н.И. Варич, Б.Н. Литвин, П.Ф. Роздайбеда, Изв. АН СССР, Металлы № 4, 145 (1977).

I.M. Galushko

ON POSSIBLE REASONS OF STRUCTURE FORMATION IN THE ALLOY OF PERITECTIC SYSTEM Cu–Ge

With the help the metallographic and roentgenostructural analyses of the slowly cooled Cu + 13 at.% Ge alloy it is shown that not-dissolved in the peritectical reaction metastable crystals of the α -solid solution of germanium in copper pass into a stable ξ -phase as a result of the martensite transformation.

Fig. 1. Microstructure of an alloy Cu + 13 at.% Ge: *a* – general pattern, $\times 100$; *b* – morphological features of the martensite structure, $\times 500$. On the microsnapshots: ξ -phase is white, α -phase is grey

Fig. 2. Microstructure of alloys: *a* – Cu + 13 at.% Ge tempered from biphasе region $L + \alpha$, $\times 200$; *b* – Cu + 6 at.% Ge, $\times 50$

PACS: 62.20.Fe, 81.40.Lm

А.А. Рыжиков

О ПРИРОДЕ ХЛАДНОЛОМКОСТИ МЕТАЛЛОВ

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

Статья поступила в редакцию 1 июля 2002 года

На основе представлений о механическом воздействии на металл как о возбуждении и рассеивании в нем неравновесных колебаний кристаллической решетки (динамических фононов) показано, что хладноломкость является следствием резкого увеличения сил межатомного взаимодействия, обусловленного зависимостью их величины от тепловых и неравновесных колебаний решетки.

Хладноломкость металлов и сплавов – это резкая, порой катастрофическая потеря прочности и пластичности материала, проявляющаяся в его хрупком разрушении и наступающая при понижении температуры T до некоторого критического значения T_x . Это явление наблюдается во всех технических металлах, за исключением имеющих ГЦК-решетку. В отличие от хладостойких, металлы, склонные к низкотемпературному охрупчиванию, имеют высокие значения модуля упругости Юнга, пределов прочности σ_b и текучести σ_T , напряжения течения дислокаций [1–6]. При $T \leq T_x$ отмечается резкое возрастание этих величин, что связывают с особенностями пластической деформации и изменением высоты барьеров Пайерлса при низких температурах [4,5].

Характеристики прочности, как и высота барьеров Пайерлса, определяются силами межатомного взаимодействия. В работах [3–10] показано, что существует определенная связь между низкотемпературным охрупчиванием металлов и изменениями сил межатомного сцепления.

Представляет интерес произвести для различных металлов оценку прочности равновесной межатомной связи и ее изменений при разных температурах.

Для реальных металлов нахождение политерм сил сцепления между атомами является сложной задачей. Чтобы ее упростить и сделать единым подход к вычислению прочности связи для металлов с различным типом решетки, предварительно введем некоторые допущения.

Во-первых, строение кристаллов с ОЦК- или ГЦК-структурой будем представлять в виде набора не элементарных ячеек, а ячеек Вагнера–Зейтца, аппроксимированных в сферы, каждая из которых содержит только одну час-

тицу. Во-вторых, будем использовать одномерную модель твердого тела.

Диаметр сферы составляет

$$d = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi n}} a,$$

где a – параметр кристаллической решетки с числом атомов n (для ОЦК-решетки $n = 2$, для ГЦК – $n = 4$).

В рамках сделанных допущений прочность равновесной межатомной связи можно представить выражением

$$\sigma_{св} = \frac{F}{S} = \frac{1}{S} \frac{d(-E_0 + E_T)}{dx} = \frac{\frac{dE_T}{dT} \frac{dT}{dx}}{\frac{\pi d^2}{4}},$$

где $F = dE/dx$ – сила межатомного взаимодействия; E_0 – энергия межатомного взаимодействия при $T = 0$; E_T – энергия тепловых колебаний; $S = \pi d^2/4$ – площадь поперечного сечения ячейки Вигнера–Зейтца диаметром d .

В этом выражении производная по температуре dE_T/dT является теплоемкостью при постоянном давлении C_p , а dT/dx обратно пропорциональна коэффициенту теплового расширения α (при малых ΔT , когда $\alpha = \text{const}$):

$$\frac{dT}{dx} = \frac{1}{d\alpha}.$$

Для нахождения температурных зависимостей $\sigma_{св}$ будем использовать экспериментальные значения C_p и α . Приводимые в [11–13] значения C_p относятся к одному молю вещества, поэтому, переходя к атомной теплоемкости и учитывая только одно из шести равновозможных направлений теплового смещения атома, необходимо перед C_p ввести множитель $1/(6N_A)$, где N_A – число Авогадро. Кроме этого, следует учесть, что при тепловом воздействии кристаллическая решетка может поглотить только третью часть от максимальной энергии фононов [14].

Тогда после подстановки необходимых физических величин и их численных значений прочность связи можно представить выражением

$$\sigma_{св} = \frac{2C_p}{9\pi d^3 N_A \alpha} = 0,117 \frac{C_p}{d^3 \alpha} \text{ (ГПа)}, \quad (1)$$

где размерности входящих величин следующие: $[C_p] = \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; $[d] = \text{нм}$; $[\alpha] = 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

Полученное соотношение связывает прочностные характеристики металла с его теплоемкостью и коэффициентом теплового расширения. На подобную связь впервые обратил внимание С.Н. Журков в работе [8], изучая роль термофлуктуационного фактора в разрушении твердых тел при высоких температурах.

Построенные температурные зависимости теоретической прочности межатомной связи для разных металлов (рис. 1) смещены в сторону более высоких значений по сравнению с экспериментально измеренным пределом прочности σ_B и превышают его величину в среднем в 10–100 раз. Это можно объяснить примитивностью использованной модели и более значительным влиянием структурных дефектов на механические свойства, чем на теплофизические.

Тем не менее на полученных зависимостях σ_{CB} наблюдается ряд закономерностей, отражающих свойства металлов при различных температурах и коррелирующих с опытными результатами σ_B и σ_T , что следует из сопоставления данных, приведенных на рис. 1, и экспериментальных зависимостей σ_B для некоторых металлов (рис. 2).

Полученные зависимости σ_{CB} от T (см. рис. 1) указывают на то, что особенно чувствительными к низкотемпературной хрупкости являются вольфрам, хром, молибден, так как для них характерно резкое возрастание σ_{CB} , наступающее при температурах на 150–

σ_{CB} , ГПа

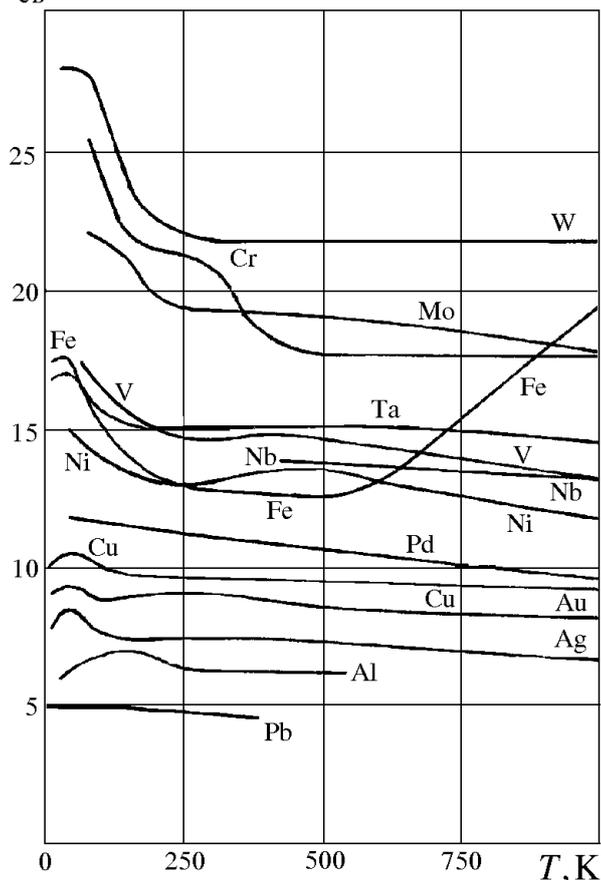


Рис. 1. Температурные зависимости прочности межатомной связи σ_{CB} , рассчитанные по уравнению (1)

250 К выше, чем у остальных металлов с ОЦК-решеткой. Нехладноломкие металлы с ГЦК-решеткой имеют низкие значения прочности межатомных связей и скорости ее температурного изменения, что обуславливает высокую пластичность таких металлов в широком диапазоне температур. Железо, занимая промежуточное положение среди остальных металлов, при $T > 500$ К проявляет необычное возрастание σ_{CB} . Это можно объяснить влиянием на теплоемкость, тепловое расширение и, следовательно, на прочность связи полиморфного α - γ -превращения, а также воздействием магнонов на процессы рассеивания фононов при приближении к температуре Кюри T_C . В соответствии с уве-

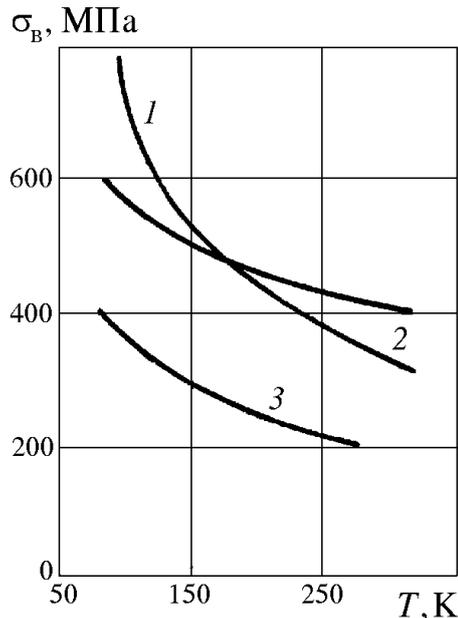


Рис. 2. Изменения предела прочности Fe (1), Ni (2), Cu (3) в зависимости от температуры испытания [4]

личением $\sigma_{св}$ по мере повышения температуры изменяются и механические свойства железа. Падение ударной вязкости при температуре выше 500 К для чистого железа отмечается, в частности, в работе [15].

На вклад магнонов в процессах рассеивания тепловой энергии указывает и то, что в области T_c наблюдается незначительное возрастание $\sigma_{св}$ и в никеле. Переход из пара- в антиферромагнитное состояние при температурах вблизи точки Нееля $T_N = 310$ К в хrome также вызывает изменения в величине прочности связи.

Кроме указанных особенностей, почти у всех металлов после возрастания прочности при понижении температуры наблюдается падение значений $\sigma_{св}$. Такие низкотемпературные аномалии прочности, обнару-

женные экспериментально во многих металлах и сплавах и связанные с особенностями пластической деформации в областях кристаллов с эффективными локальными препятствиями [16], можно объяснить и с позиций теории теплоемкости твердых тел и их термического расширения.

Теплоемкость и термическое расширение являются аддитивными функциями, которые должны рассматриваться как суммы вкладов от рассеивания на кристаллической решетке (фононах), свободных электронах, магнонах и т.п. Для металлов в области низких температур электронный вклад в рассеивание упругой энергии становится сравнимым с решеточным и при $T \ll 0$ является преобладающим. Поскольку C_p и α есть функции свободной энергии кристаллов, то изменения энергии при низких температурах и вызывают аномалии на зависимостях $\sigma_{св}$ от T . Иными словами, при низких температурах внесенная в металл упругая энергия рассеивается не только на фононах, но и на электронах, нарушая строение в электронной подсистеме и тем самым периодичность в расположении атомных островов.

Таким образом, хладноломкость является следствием резкого возрастания при понижении температуры пределов текучести, прочности и высоты барьеров Пайерлса, что обусловлено ростом сил межатомного взаимодействия, особенно в металлах с ОЦК-структурой.

Анализ полученных результатов приводит к выводу о том, что механические характеристики, как и многие другие физические свойства, являются аддитивной функцией, зависящей не только от кристаллического строения и дефектности металлов, но и от динамики решетки, взаимодействия электронов между собой и с полем решетки.

Представления о связи механических свойств с теплофизическими ис-

пользуем для вычисления температур, ниже которых возможно охрупчивание металлов. При этом будем считать, что при диссипации тепловая (равновесная) и подводимая механическая (неравновесная) энергии распространяются в твердом теле в виде упругих волн [17].

При пластической деформации и разрушении твердого тела подводимая энергия расходуется на преодоление атомами потенциальных барьеров и образование межатомных разрывов. В одномерной модели твердого тела разрыв происходит, если растягивающая сила $F_{\max} = f\Delta x_{\max}$, где f – постоянная квазиупругой силы, Δx_{\max} – смещение атомов, при котором связь между ними обрывается.

Согласно [14,18] при температурах намного ниже температуры плавления твердого тела разрыв связи может произойти при Δx_{\max} , равном около 6% межатомного расстояния d . Следовательно, в таком приближении энергия разрыва составляет

$$E_p = \frac{f\Delta x_{\max}^2}{2} = 1,8 \cdot 10^{-3} f d^2.$$

Упругие волны в твердом теле, вне зависимости от способа их возбуждения, являются единичными колебаниями упругого континуума. Поэтому процессы рассеивания упругой энергии, равновесной и неравновесной, будем рассматривать с помощью фононов, предположив, что при механическом воздействии в твердом теле возникают неравновесные (динамические) колебания, которые по своей природе не отличаются от тепловых, но характеризуются большими амплитудами и имеют энергию E_d .

Тогда работа внешних сил при разрыве межатомной связи в результате поглощения упругой энергии не должна быть меньше введенного значения E_p . При этом закон сохранения энергии в процессах рассеивания динамических фононов с энергией E_d и образования разрывов можно представить неравенством $E_d \geq E_p$.

В рассеивании упругой энергии участвуют преимущественно фононы с максимальной энергией E_{\max} , и кристаллическая решетка может поглотить только треть этой энергии [14,19]. Тогда, учитывая, что с точностью до энергии нулевых колебаний решетки энергия фононов, в том числе и динамических, равна [14]:

$$E_d = \frac{1}{3} E_{\max} = \frac{k\theta}{3[\exp(\theta/3T) - 1]},$$

преобразуем выражение для закона сохранения энергии:

$$\frac{k\theta}{3[\exp(\theta/3T) - 1]} \geq 1,8 \cdot 10^{-3} f d^2, \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана; θ – характеристическая температура Дебая; T – температура металла.

Из выражения (2) можно определить температуру, выше которой при внешнем воздействии на твердое тело колебания в нем становятся настолько интенсивными, что в зонах распространения упругих волн атомы способны

преодолеть потенциальные барьеры. При этом выполняются условия для образования, размножения или перемещения межатомных разрывов, т.е. для протекания скольжения, генерирования и движения вакансий и дислокаций.

Очевидно, при этой температуре возможны изменения в характере пластической деформации металла, а также и его разрушения, поскольку именно значительным различием в числе разорванных связей характеризуются микроскопические особенности строения вязких и хрупких изломов.

Как видно из схемы на рис. 3, вследствие различия в температурных зависимостях энергий межатомного разрыва E_p и подводимой E_d только при $T > T_1$ под действием приложенной нагрузки в металле возможно образование большого множества единичных и независимых разрывов и их слияние в микротрещины.

При температурах ниже T_1 подводимой энергии уже недостаточно для образования многочисленных разрывов и они возможны только в искаженных областях кристалла, т.е. в зонах сосредоточения дефектов, где связи ослаблены. При образовании разрывов в дефектных областях смещение атомов вызывает согласованное с ним движение прилегающих атомов совершенного кристалла, где в силу того, что $E_d < E_p$, отсутствуют условия для независимого перемещения атомов и образования разрывов за счет рассеивания упругой энергии. Поэтому при $T < T_1$ атомы дефектной зоны при своем отклонении в некотором направлении увлекают соседние атомы в том же направлении, что способствует распространению трещины, зародившейся в дефектной области. Очевидно, только при $T < T_1$ на поверхности излома металла в заметной мере могут проявляться результаты действия кооперативных эффектов (пакетное движение ансамбля атомов), таких как двойникование, расслоение по плоскостям спайности и скольжения, растрескивание металла в локальных дефектных зонах при незначительной деформации. Ввиду сказанного общее число межатомных разрывов, собственно и формирующих поверхность разрушения, и величина общей затраченной на их образование энергии должны

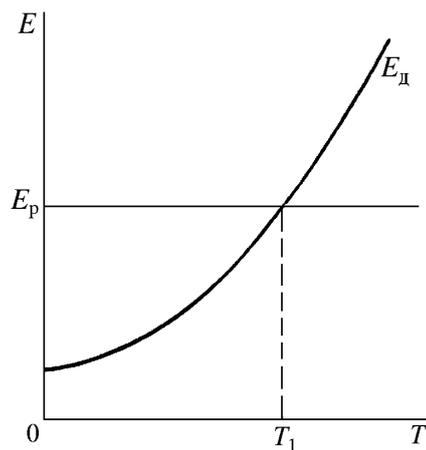


Рис. 3. Схема температурных зависимостей энергии межатомного разрыва E_p и энергии динамических фононов E_d

качественно различаться при температурах выше и ниже T_1 .

Для оценки температур качественного изменения механических свойств в различных металлах будем учитывать акустические колебания, причем только продольные, которые вызывают изменение объема кристалла. Поэтому дисконтинуум будем представлять в виде аппроксимированных в сфере ячеек Вигнера–Зейтца, содержащих только по одной частице.

В этом случае для линейной цепочки частиц с массами M и расстоянием между ними d закон дисперсии имеет вид [19]:

$$\omega = 2 \left(\frac{f}{M} \right)^{1/2} \sin \frac{dq}{2},$$

где волновой вектор нормальных колебаний решетки равен $q = 2\pi/\lambda$ (λ – длина волны).

На границе первой зоны Бриллюэна, для которой $q_{\max} = 2\pi/\lambda_{\min} = \pi/d$, частота максимальна: $\omega_{\max} = 2(f/M)^{1/2}$.

С другой стороны, в твердом теле не существуют фононы с частотой больше, чем $\omega_{\max} = k\theta/\hbar$ (\hbar – постоянная Планка, деленная на 2π). Представив каждую частицу совокупностью трех гармонических осцилляторов, можно найти квазиупругую постоянную на каждую степень свободы из равенства

$$6 \left(\frac{f}{M} \right)^{1/2} = \frac{k\theta}{\hbar}.$$

Подставив численные значения и выразив массу в атомных единицах массы (а.е.м.), получим выражение для постоянной f :

$$f = \frac{\pi^2 k^2 \theta^2 M}{9\hbar^2} = 7,903 \cdot 10^{-7} \theta^2 M \text{ (Н/м)}.$$

Искомую температуру найдем после подстановки f и d в выражение (2) и преобразования его:

$$T_1 \geq \frac{\theta}{3 \ln \left(\frac{325197}{\theta M d^2} + 1 \right)} \text{ (К)}, \quad (3)$$

В выражении (3) межчастичное расстояние (в нм) для решетки ОЦК соответствует значению $d = 0,9847a$, для ГЦК – $d = 0,7816a$. Необходимые данные для расчета T_1 и его результаты приведены в таблице. Там же для различных металлов указаны опытные значения порога хладноломкости T_x и точек перегиба T_{Π} на температурных зависимостях пределов прочности σ_B и текучести σ_T [11].

Таблица

Расчетные и экспериментальные значения температур (в К) аномального изменения механических свойств металлов

| Металл | Тип решетки | M , а.е.м. | θ , К | d , нм | T_1 | T_x | $T_{\Pi\sigma_B}$ | $T_{\Pi\sigma_T}$ |
|--------|-------------|--------------|--------------|----------|-------|-------|-------------------|-------------------|
| W | ОЦК | 183,8 | 400 | 0,3117 | 360 | 470 | 400 | 400 |
| Cr | | 51,996 | 630 | 0,2840 | 260 | 470 | – | 300 |
| Mo | | 95,94 | 450 | 0,3099 | 260 | 470 | 300 | 300 |
| Fe | | 55,85 | 470 | 0,2823 | 170 | 200 | 170 | 180 |
| Ta | | 180,947 | 230 | 0,3255 | 140 | 70 | 70 | 70 |
| V | | 50,9415 | 335 | 0,2993 | 100 | 70 | 120 | 100 |
| Nb | | 92,9064 | 250 | 0,3250 | 100 | 70 | 70 | 120 |
| Ni | | 58,70 | 390 | 0,2754 | 120 | – | 80 | 160 |
| Pd | 106,4 | 270 | 0,3041 | 110 | – | 80 | – | |

| | | | | | | | | |
|----|-----|---------|-----|--------|----|---|----|-----|
| Al | ГЦК | 26,9815 | 380 | 0,3165 | 90 | – | 70 | – |
| Cu | | 63,55 | 310 | 0,2825 | 90 | – | 80 | 120 |
| Ag | | 107,868 | 212 | 0,3194 | 80 | – | 70 | – |
| Au | | 196,966 | 160 | 0,3188 | 80 | – | – | – |
| Pb | | 207,2 | 90 | 0,3869 | 40 | – | 40 | 20 |

Как следует из сопоставления данных, расчетные значения температур возможного изменения в процессах пластической деформации и характере разрушения в различных металлах удовлетворительно согласуются с экспериментальными измерениями T_x , σ_B и σ_T .

Таким образом, представляя механическое воздействие на металл как возбуждение и рассеивание в нем неравновесных колебаний кристаллической решетки (динамических фононов), можно оценить температуры качественного изменения механических свойств различных металлов. Эти расчетные температуры, определяемые через фундаментальные постоянные и характеристики металлов (параметр кристаллической решетки, атомную массу, температуру Дебая), имеют наиболее высокие значения у металлов с ОЦК-решеткой, прежде всего у вольфрама, хрома и молибдена. Удовлетворительное совпадение расчетных результатов с экспериментальными позволяет сделать вывод о том, что хладноломкость является следствием резкого увеличения сил межатомного взаимодействия, обусловленного зависимостью их величины от тепловых и неравновесных колебаний решетки, энергия которых экспоненциально зависит от температуры.

1. *А.Ф. Иоффе*, Избранные труды. Т. 1. Механические и электрические свойства кристаллов, Наука, Ленинград (1974).
2. *Р. Хоникомб*, Пластическая деформация металлов, Мир, Москва (1972).
3. *В.М. Финкель*, Физика разрушения, Металлургия, Москва (1970).
4. *В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман, С.А. Фирстов*, Физические основы прочности тугоплавких металлов, Наукова думка, Киев (1975).
5. *В.И. Владимиров*, Физическая природа разрушения металлов, Металлургия, Москва (1984).
6. *А.А. Пресняков*, Хладноломкость, Наука, Алма-Ата (1967).
7. *В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский*, Кинетическая природа прочности твердых тел, Наука, Москва (1974).
8. *С.И. Журков*, ФТТ **22**, 3344 (1980).
9. *Р.Л. Салганик, А.И. Слуцкер, Х.К. Айдаров*, ДАН СССР **274**, 1362 (1984).
10. *И.Г. Грабар*, Изв. АН СССР, Металлы № 3, 119 (1989).
11. *Свойства элементов*, Справочник, Ч. 1, Металлургия, Москва (1976).
12. *С.И. Новикова*, Тепловое расширение твердых тел, Наука, Москва (1974).
13. *Таблицы физических величин*, Справочник, Атомиздат, Москва (1976).
14. *Г.С. Жданов*, Физика твердого тела, Изд-во МГУ, Москва (1961).
15. *Э. Гудремон*, Специальные стали, Т. 1, Металлургиздат, Москва (1959).
16. *В.И. Доценко, А.И. Ландау, В.В. Пустовалов*, Современные проблемы низкотемпературной пластичности материалов, Наукова думка, Киев (1987).
17. *Ч. Киттель*, Введение в физику твердого тела, Наука, Москва (1972).
18. *Я.И. Френкель*, Введение в теорию металлов, Наука, Ленинград (1971).
19. *Дж. Займан*, Принципы теории твердого тела, Мир, Москва (1974).

A.A. Ryzhikov

ON THE NATURE OF COLD BRITTLENESS OF METALS

Mechanical action on metal is represented as excitation and scattering of dynamic phonons in it. It is established that cold brittleness is a consequence of increasing the interatomic interaction forces. The magnitude of this increasing depends on thermal and non-equilibrium oscillations of the lattice.

Fig. 1. Temperature dependences of interatomic bond strength $\sigma_{\text{н\grave{a}}}$ calculated by eqn (1)

Fig. 2. Changes in the ultimate strength of Fe (1), Ni (2), Cu (3) as a function of testing temperature [4]

Fig. 3. A scheme of temperature dependences for the energy of interatomic rupture E_p and energy of dynamic phonons E_d

PACS: 61.66.-f, 62.20.-x

Е.Г. Пашинская¹, С.Г. Сынков¹, В.М. Ткаченко¹,
А.С. Домарева¹, Ю.А. Юдина²

ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МЕДИ
ПРИ МНОГОПЕРЕХОДНОЙ ДЕФОРМАЦИИ
ПУТЕМ ВИНТОВОГО ПРЕССОВАНИЯ И ПРОКАТКИ

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

²Донецкий национальный технический университет
83000, г. Донецк, ул. Артема, 58

Статья поступила в редакцию 20 марта 2003 года

Проведено изучение взаимосвязи схемы комбинированной пластической деформации при двухкомпонентном нагружении с субмикроструктурными изменениями меди. Осуществлен сравнительный анализ двух типов комбинированной деформации: винтовое прессование (ВП) + прокатка и прокатка + ВП. Показано, что при первой схеме нагружения процессы трансформации структуры под нагрузкой протекают значительно интенсивнее, чем при второй.

В работах [1,2] показано, что наиболее эффективным методом получения субмикроструктурной (СМК) структуры является деформирование материала, включающее одновременно осевой и крутящий компоненты деформации. Предложенный в ДонФТИ им. А.А. Галкина метод ВП [3] позволяет достичь больших пластических деформаций на массивных образцах и сформировать характерную СМК-структуру. В работах [4,5] показано, что степени деформации ($e \approx 2$), накопленной методом ВП, достаточно для начала и развития процесса трансформации зеренной структуры в субмикроструктурную, однородную по всему сечению.

В производственной практике при получении однородной микроструктурной структуры в крупных заготовках предпочтение отдается, как правило, многопереходному разнонаправленному деформированию материала. Степень деформации, необходимая для трансформации микроструктуры, определяется не только температурно-скоростными режимами обработки, но и схемой нагружения. Поэтому представляет интерес проследить поведение СМК-структуры при комбинированной деформации. Настоящая работа посвящена изучению взаимосвязи СМК-изменений меди с особенностями комбинированной (ВП + прокатка и прокатка + ВП) деформации при двухкомпонентном нагружении.

Использовали две группы образцов, одну из которых подвергали ВП и последующей прокатке, другую, наоборот, – прокатке и ВП. В качестве модельного материала для апробирования методов комбинированной деформации применяли медь М1. Контроль свойств осуществляли методами измерения плотности, твердости и микротвердости; исследование структуры образцов деформированной меди проводили на микрошлифах; количественный анализ микроструктур выполняли по фотографиям; статистическую обработку полученных данных осуществляли с привлечением программы Statistika 5.5.

Для изучения перестройки структуры меди в процессе деформации исследовали образцы в исходном состоянии (отжиг: $T = 500^{\circ}\text{C}$; $\tau = 1$ ч; $e = 0$); после одного прохода ВП ($e = 2,7$); после комбинированной пластической деформации, выполненной двумя способами. В первом случае комбинированная деформация (КД1) включала ВП + прокатку ($e = 2,7 + 1,36 = 4,06$), причем ось прокатки совпадала с осью ВП. Во втором случае (КД2) схема деформации состояла из прокатки + ВП ($e = 1,3 + 2,7 = 4,0$). Необходимо отметить, что впоследствии эти образцы подвергли еще двум циклам ВП ($e = 1,3 + 4,7 = 6,0$ и $e = 1,3 + 8,7 = 10,0$). Для оценки развития анизотропии при деформации структуру и свойства образцов исследовали в перпендикулярном и параллельном сечениях.

В исходном состоянии (до КД1) образцы имели плотность $8,90 \text{ г/см}^3$. Дальнейшая их обработка винтовым прессованием привела к уменьшению плотности, что, вероятно, связано с формированием вакансий.

Применение ВП при КД2 привело к увеличению плотности (рис. 1), что может быть связано с уменьшением количества пор, образовавшихся в литом состоянии, под воздействием прокатки и ВП. После достижения $e = 4,0$ наблюдается некоторое уменьшение плотности, при дальнейшем накоплении деформации до $e = 10,0$ плотность практически не изменяется. Небольшая тенденция к росту может быть связана со стоком вакансий в процессе перестройки структуры во время деформации.

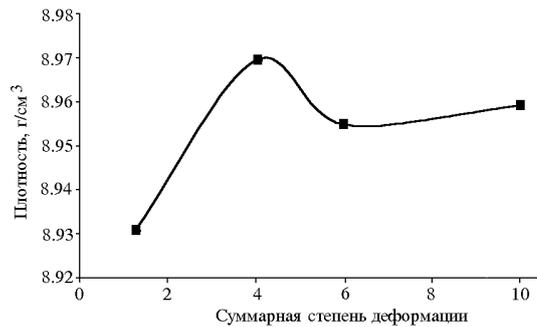
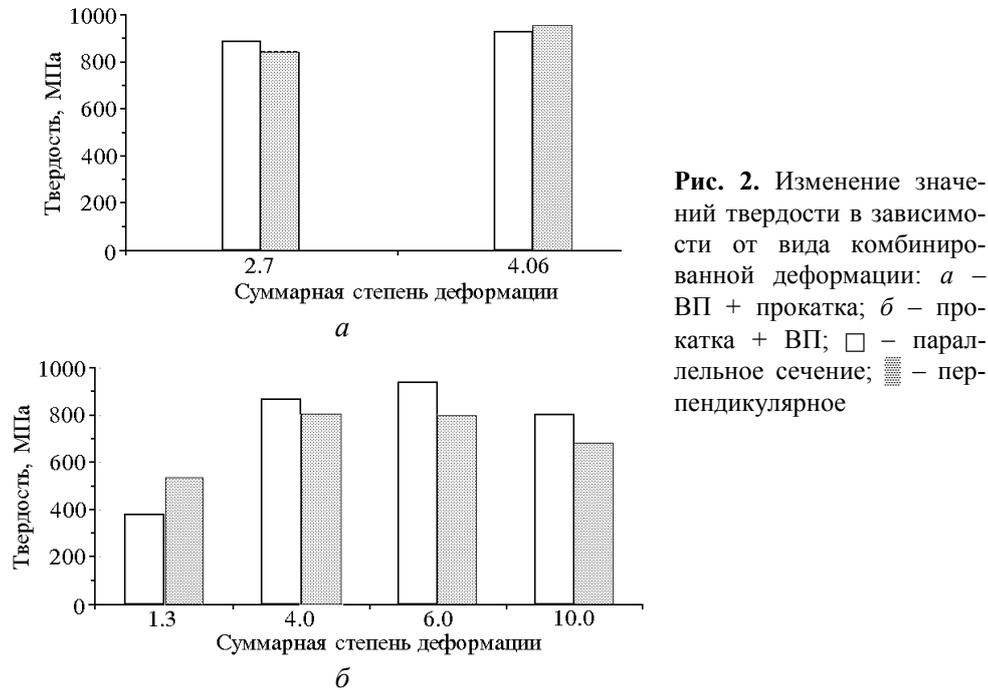


Рис. 1. Изменение плотности меди после КД2

В случае КД1 образцы меди после ВП имели практически одинаковую твердость (рис. 2,а) и микротвердость (рис. 3,а) в продольном и поперечном сечениях относительно оси ВП. Дальнейшая прокатка привела к значительному увеличению последней в обоих сечениях. Такое поведение твердости и микротвердости не является типичным, поскольку обычно после одноосевой деформации отмечается анизотропия свойств и структуры.

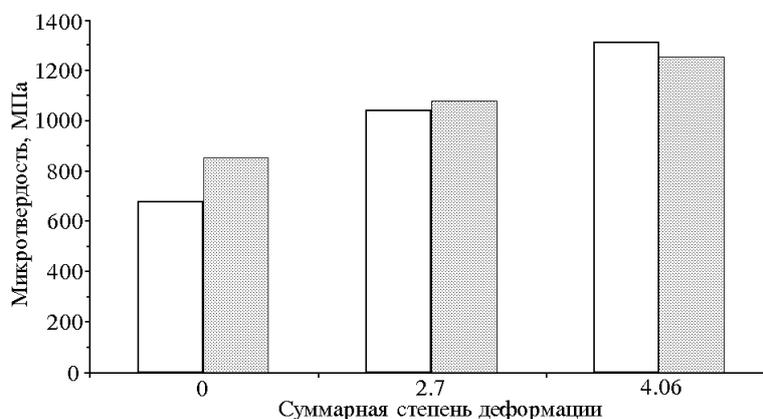


При КД2 диаграммы твердости (рис. 2,б) и микротвердости (рис. 3,б) имеют качественно одинаковые закономерности: в результате прокатки медь в сечении, перпендикулярном оси прокатки, обладала большей твердостью и микротвердостью, чем в параллельном. Дальнейшее ВП привело к тому, что в перпендикулярном сечении твердость и микротвердость имели значения меньшие, чем в параллельном. Такое изменение соотношения твердости в разных сечениях может объясняться изменением текстуры прокатки при дальнейшей обработке ВП. Металлографические исследования показали, что наблюдается изменение направления вытянутости зерен относительно оси деформации: после ВП зерна ориентированы под углом к оси. При ВП по схеме КД2 наблюдается общее увеличение твердости и микротвердости по сравнению с предшествующей прокаткой. ВП до $e = 10,0$ привело к некоторому уменьшению твердости, что связано с развитием процесса рекристаллизации, так как плотность увеличивается, а микротвердость уменьшается.

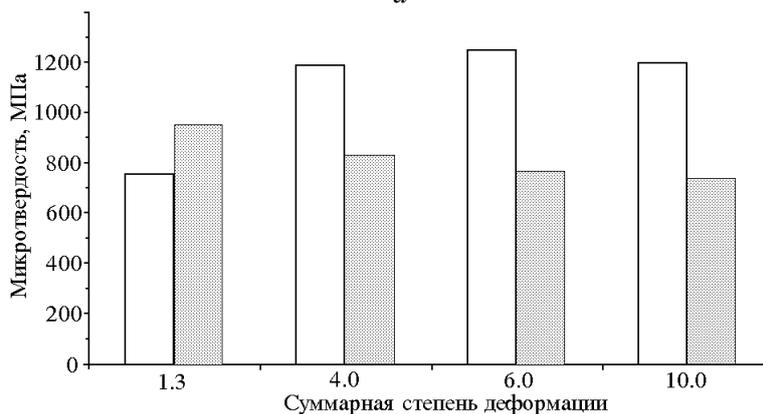
Сравнивая значения микротвердости после разных схем деформации, можно заметить, что для КД1 и КД2 характерно общее увеличение твердости и микротвердости. Однако при КД1 для всех сечений микротвердость выше на 7–9%, чем при КД2, несмотря на то, что суммарная степень деформации при КД2 накапливается значительно большая, чем при КД1 (10,0 и 4,06 соответственно).

Статистическая обработка результатов измерений микротвердости показала, что для всех образцов в обоих сечениях значения распределены близко к нормальному закону, т.е. в выборке одинаково часто встречаются результаты больше и меньше среднего значения. Относительную остроконечность и

сглаженность распределения по сравнению с нормальным законом характеризует эксцесс, значение которого изменяется в пределах 1,2–4,1. Эксцесс 4,1 соответствует КД2 в перпендикулярном сечении после суммарной деформации $e = 6,0$ и свидетельствует о некотором разбросе данных, связанном с увеличением размера зерен вследствие рекристаллизации в процессе деформации (рис. 4). Коэффициент асимметрии (0–1,8) характеризует долготу функции частотного распределения и показывает, что для всех образцов оно вытянуто вправо относительно среднего значения (т.е. преобладающее количество измерений имеют значения, превышающие среднюю величину). Стандартное отклонение измерений колеблется в пределах 3,7–8,5 (таблица). В целом увеличение степени деформации уменьшает стандартное отклонение, что свидетельствует об установившихся процессах и более равномерной деформации.



a



б

Рис. 3. Изменение значений микротвердости в зависимости от вида комбинированной деформации: *a* – ВП + прокатка; *б* – прокатка + ВП; □ – параллельное сечение; ▨ – перпендикулярное

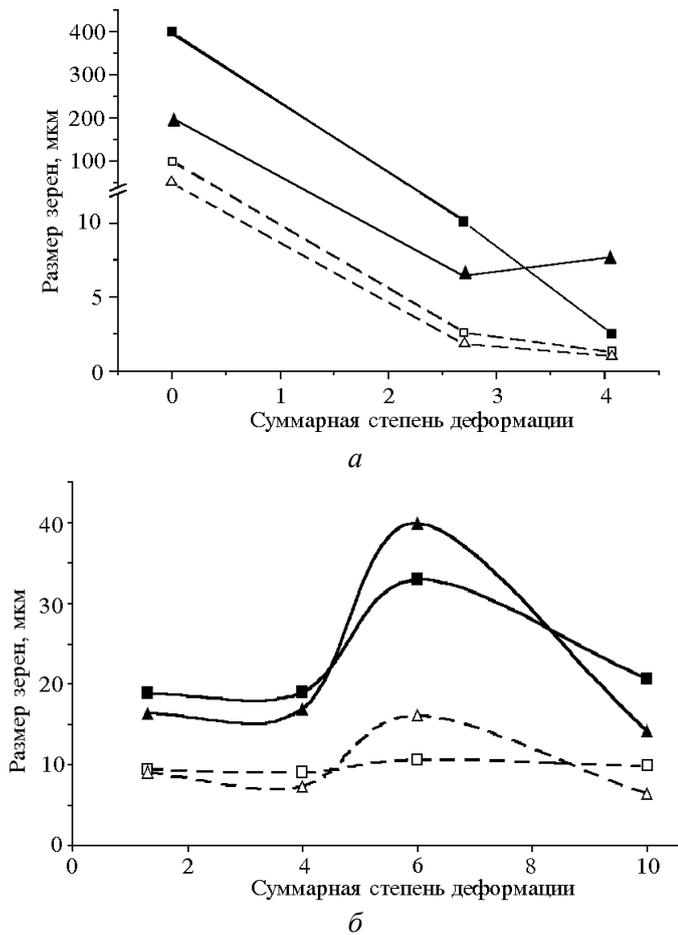


Рис. 4. Изменение размеров зерен в зависимости от вида комбинированной деформации: *a* – ВП + прокатка; *б* – прокатка + ВП; ■, ♦ – максимальные значения соответственно для параллельных и перпендикулярных сечений; □, Δ – минимальные значения соответственно для параллельных и перпендикулярных сечений

Микроструктура образцов, подвергнутых КД1, в плоскости, перпендикулярной оси деформации, характеризуется разнотернистостью, сочетанием равноосных и слабо вытянутых зерен (рис. 4,а). В плоскости, параллельной оси ВП, наблюдаются вытянутые зерна, расположенные под некоторым углом к оси деформации, коэффициент вытянутости $k = 5,6$ (рис. 5,а). Прокатка образцов привела к качественным изменениям структуры. Если до прокатки в плоскости, совпадающей с ее направлением, структура имела сильно вытянутые зерна, то после прокатки фиксировалась равноосная структура. Противоположные изменения структуры произошли и в поперечном сечении: равноосные зерна преобразовались в сильно вытянутые (рис. 6). Нетипичная структура, сформированная прокаткой после ВП, вероятнее всего, связана с тем, что реализуется поворот зерен на некоторый угол под действием напряжений, вызванных прокаткой.

Таблица

Статистическая обработка значений микротвердости и размера зерна

| Состояние | Степень деформации ϵ | Микротвердость H_{μ} , МПа | Средний размер зерна $d_{\text{ср}}$, мкм | Эксцесс | | Асимметрия | | Стандартное отклонение | | |
|-----------|-------------------------------|--------------------------------|--|---------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|------------------------|---------------------|---------------------|
| | | | | H_{μ} | $d_{\text{ср}}$ | H_{μ} | $d_{\text{ср}}$ | H_{μ} | $d_{\text{ср}}$ | |
| КД1 | ВП | 2,7 | $\frac{1040}{1080}$ | $\frac{6,0}{4,5}$ | $\frac{-0,61}{-0,14}$ | $\frac{9,21}{3,82}$ | $\frac{-0,39}{0,21}$ | $\frac{2,07}{1,08}$ | $\frac{5,06}{8,17}$ | $\frac{1,03}{0,48}$ |
| | | 1,36 | $\frac{1310}{1255}$ | $\frac{1,8}{4,5}$ | $\frac{-0,85}{0,37}$ | $\frac{2,32}{1,6}$ | $\frac{0,03}{0,78}$ | $\frac{1,36}{1,07}$ | $\frac{8,19}{7,2}$ | $\frac{1,21}{2,93}$ |
| КД2 | Прокатка | 1,3 | $\frac{757}{953}$ | $\frac{14,3}{25,6}$ | $\frac{1,9}{-1,2}$ | $\frac{2,67}{0,27}$ | $\frac{0,8}{0}$ | $\frac{1,51}{0,76}$ | $\frac{6,3}{3,7}$ | $\frac{1,05}{0,69}$ |
| | | 4,0 | $\frac{1189}{835}$ | $\frac{14,1}{12,2}$ | $\frac{-0,1}{-1,05}$ | $\frac{5,69}{-0,37}$ | $\frac{0,65}{0,25}$ | $\frac{2,0}{0,69}$ | $\frac{5,1}{8,5}$ | $\frac{1,08}{1,26}$ |
| | ВП | 6,0 | $\frac{1249}{770}$ | $\frac{21,9}{28,1}$ | $\frac{0,2}{4,1}$ | $\frac{-0,44}{6,43}$ | $\frac{1,0}{1,8}$ | $\frac{0,52}{1,9}$ | $\frac{5,0}{3,7}$ | $\frac{0,87}{1,08}$ |
| | | 10,0 | $\frac{1201}{740}$ | $\frac{15,3}{10,4}$ | $\frac{-0,6}{2,3}$ | $\frac{8,75}{0,39}$ | $\frac{0,2}{0,9}$ | $\frac{2,46}{1,09}$ | $\frac{3,7}{5,7}$ | $\frac{1,41}{1,09}$ |

Примечание: числитель – значения для параллельного сечения, знаменатель – для перпендикулярного.

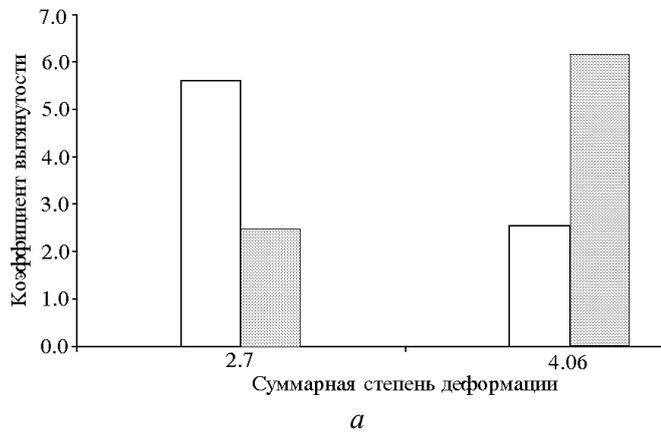
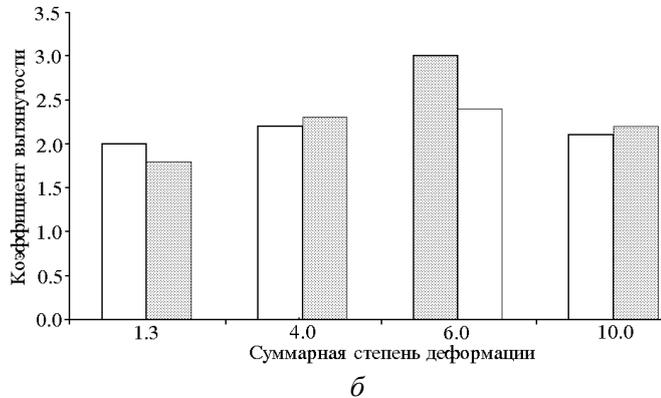


Рис. 5. Изменение значений коэффициента вытянутости зерен в зависимости от вида комбинированной деформации: а – ВП + прокатка; б – прокатка + ВП; □ – параллельное сечение; ▨ – перпендикулярное



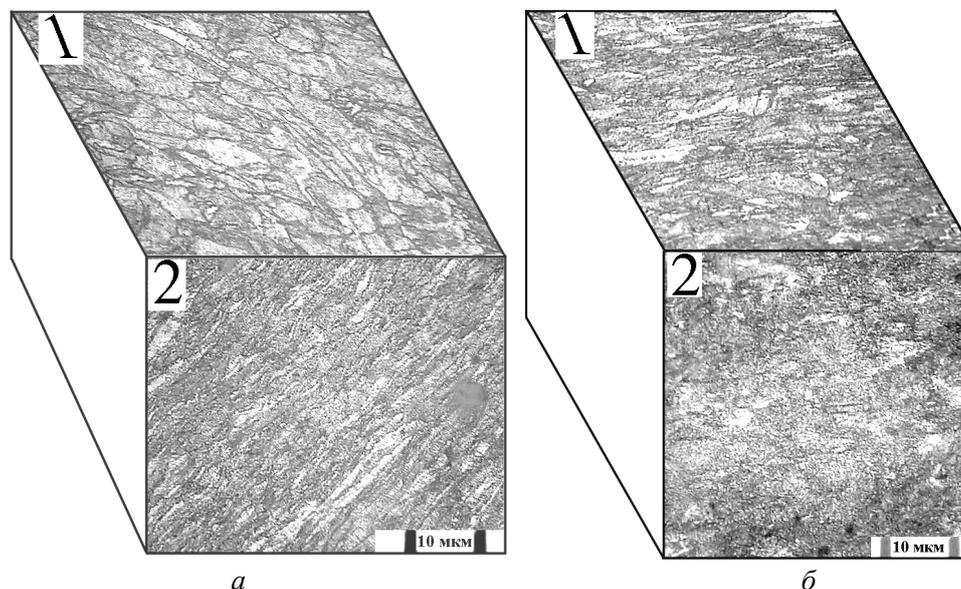


Рис. 6. Микроструктура меди М1, полученная при КД1: *а* – после ВП; *б* – после ВП + прокатка ($e = 4,06$). Сечение \perp оси деформации (1) и \parallel ей (2)

В случае применения КД2 микроструктура характеризуется изменением коэффициента вытянутости в пределах от 1,8 до 3,0 при повышении степени деформации до $e = 6,0$ (рис. 5,б). В параллельном сечении с ростом степени деформации до $e = 6,0$ увеличение коэффициента вытянутости составляет 33%. При дальнейшем росте деформации до $e = 10,0$ коэффициент вытянутости уменьшается до значения, сравнимого с его величиной при $e = 4,0$. В перпендикулярном сечении наблюдается аналогичная картина: при $e = 4,0$ увеличение коэффициента вытянутости составляет 25%. Дальнейший рост e вызывает уменьшение значения k , т.е. зерно становится более равноосным (рис. 7). Действительно, это подтверждается изменением минимального и максимального размеров зерен (см. рис. 4,б): с повышением степени деформации максимальный размер растет, а минимальный – колеблется в пределах значения, полученного после прокатки.

Положительный коэффициент асимметрии обусловлен систематической ошибкой, определяемой методикой обсчета. Коэффициент эксцесса имеет наибольшее значение в параллельном сечении (таблица) при максимальных степенях деформации. Это значит, что размеры зерен локализованы вблизи средней величины, т.е. структура наиболее однородна. Стандартное отклонение во всех случаях невелико, что дополнительно подтверждает наличие довольно узкого диапазона размещения размеров зерен относительно среднего. Наибольшее стандартное отклонение (2,93) зафиксировано при КД1 в перпендикулярном сечении после прокатки, что объясняется наличием крупных вытянутых зерен.

Сравнивая два типа деформации, видим, что при КД1 коэффициент k в сечении, параллельном оси деформации, уменьшается на 53,6%, а в перпендикулярном – увеличивается на 59,7%, что свидетельствует о повороте зерен с

ростом деформации. В случае КД2 при степени деформации в 2–2,6 раза большей, чем при КД1, увеличение k составляет 33 и 25% соответственно в параллельном и перпендикулярном сечениях.

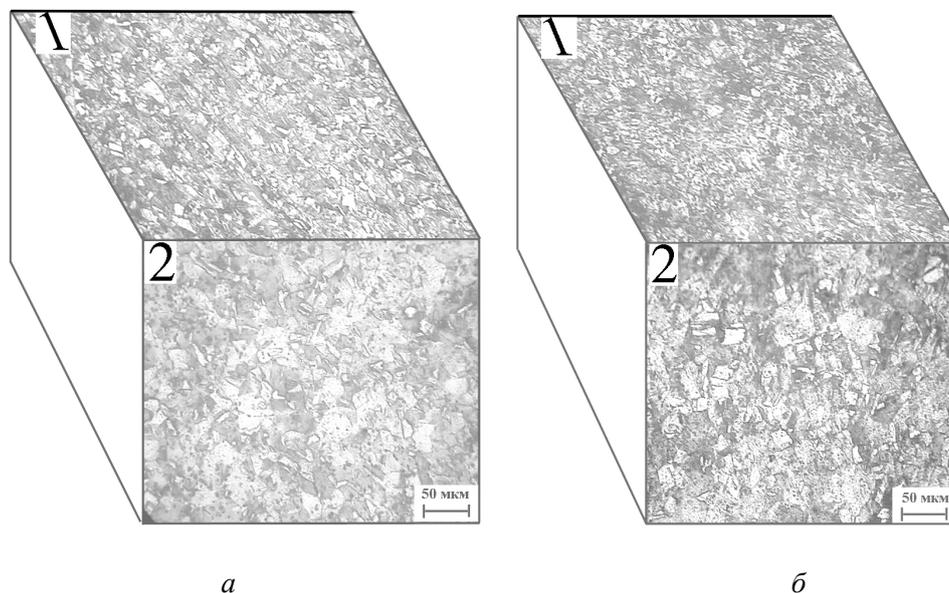


Рис. 7. Микроструктура меди М1, полученная при КД2: *a* – после прокатки; *б* – после прокатки + ВП ($e = 4,0$). Сечение \perp оси деформации (1) и \parallel ей (2)

Следовательно, сочетание ВП + прокатка при меньших степенях деформации приводит к большим изменениям в структуре и свойствах, чем сочетание прокатка + ВП, которое даже при высоких (до 87%) значениях степени деформации остается менее эффективным. При увеличении степени деформации коэффициент вытянутости зерен при КД1 изменяется во взаимно противоположных направлениях в параллельном и перпендикулярном сечениях. Это свидетельствует о провороте зерен в направлении, перпендикулярном оси деформации. При КД2 коэффициент k увеличивается и в параллельном, и в перпендикулярном сечениях, что позволяет судить о формировании вытянутых зерен в плоскости, расположенной под углом к оси деформации.

Выводы

Проведенный сравнительный эксперимент показал, что процессы трансформации структуры происходят при обеих схемах комбинированной пластической деформации. Однако при первой схеме нагружения (КД1) они протекают значительно интенсивней, чем при второй (КД2). Об этом свидетельствует степень изменения структуры и свойств материала. Следовательно, для интенсификации процессов винтового прессования необходимо проводить на материале, свободном от каких-либо напряжений (т.е. отожженном, отпущенном). Это позволяет формировать особенную зеренную и дислокационную структуру, ярко проявляющую свои свойства при дальнейшей деформации. Поэтому для материалов, прошедших ВП, целесообразно при-

менять прокатку, волочение, гидроэкструзию и т.д. Проведение ВП на деформированном металле несущественно меняет полученную структуру и свойства. В этом случае структура имеет значительное количество дефектов, сформированных ранее, и их вклад в свойства материала является определяющим. По-видимому, снижение плотности дефектов за счет отжига позволяет во время ВП сформировать в материале значительное количество границ зерен, субграниц, дислокаций, определяющих в дальнейшем реализацию новых механизмов деформации, нетипичных для данных материалов и схем деформации.

1. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер, ФММ **88**, № 1, 50 (1999).
2. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Москва, Логос (2000).
3. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, В.Г. Сынков, А.Н. Сапронов, С.Г. Сынков, ФТВД **9**, № 3, 109 (1999).
4. В.Н. Варюхин, Е.Г. Пашинская, Л.С. Метлов, А.Ф. Морозов, А.С. Домарева, С.Г. Сынков, В.Г. Сынков, Т.П. Заика, ФТВД **12**, № 1, 29 (2002).
5. В.Н. Варюхин, Е.Г. Пашинская, З.А. Самойленко, В.Г. Сынков, В.В. Пашинский, Я.Е. Бейгельзимер, С.Г. Сынков, Металлы № 3, 79 (2001).

E.G. Pashinskaya, S.G. Synkov, V.M. Tkachenko, A.S. Domareva, Yu.A. Yudina

EVOLUTION OF MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF COPPER UPON A COMBINED DEFORMATION BY TORSIONAL EXTRUSION AND ROLLING

A relationship between the scheme of combined plastic deformation upon two-component loading and submicrostructure changes in copper has been analysed. A comparative analysis of the combined deformation types: torsional extrusion (TE) + rolling and rolling + TE has been realized. It is shown that with first scheme of loading, the processes of structure transformation under load are more intensive than in the case of second one.

Fig. 1. Changes in the density of copper after combined deformation of the second type (CD2)

Fig. 2. Changes in the values of hardness depending on the type of combined deformation: *a* – TE + rolling; *b* – rolling + TE; □ – parallel section; ▤ – perpendicular one

Fig. 3. Changes in microhardness value depending on combined-deformation type: *a* – TE + rolling; *b* – rolling + TE; □ – parallel section; ▤ – perpendicular one

Fig. 4. Changes in grain size depending on combined-deformation type: *a* – TE + rolling; *b* – rolling + TE; ■, ◆ – maximum values for parallel and perpendicular sections, respectively; □, Δ – minimal values for parallel and perpendicular sections, respectively

Fig. 5. Changes in values of the grain elongation factor depending on the type of combined deformation: *a* – TE + rolling; *b* – rolling + TE; □ – parallel section; ▤ – perpendicular one

Fig. 6. Microstructure of copper M1 as a result of CD1: a – after TE; b – after TE + rolling ($e = 4,06$). Cross-section \perp (1) and \parallel (2) to deformation axis

Fig. 7. Microstructure of copper M1 as a result of CD2: a – after rolling; b – after rolling + TE ($e = 4,0$). Cross-section \perp (1) and \parallel (2) to deformation axis

PACS: 64.80.-v, 81.40.-z

Г.И. Жиров

ОТОЖЖЕННЫЙ И ВОДОРОДОФАЗОНАКЛЕПАННЫЙ
ГИДРИД ПАЛЛАДИЯ: МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ
И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

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

E-mail: goltsov@physics.dgtu.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 21 февраля 2003 года

Показано, что отожженный, малодефектный гидрид палладия, полученный путем насыщения палладия водородом «в обход» купола двухфазного состояния, является малопрочным и высокопластичным материалом. При насыщении палладия водородом при температуре ниже критической (292 °C) в системе палладий–водород имеет место развитие гидридного $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения по механизму зарождения и роста. Полученный таким образом гидрид палладия является высокопрочным и малопластичным материалом вследствие того, что в процессе образования гидридной β -фазы претерпевает сильный водородофазовый наклеп в результате развития гидридного $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения.

Введение

Для системы палладий–водород (рис. 1) характерно наличие критической точки ($T_k = 292^\circ\text{C}$, $P_{H2kp} = 1,97$ МПа), выше которой имеет место непрерывный ряд твердых растворов внедрения водорода в палладию [1]. Ниже критической точки T_k наблюдается расслоение твердого раствора внедрения, и на диаграмме состояния существуют области разбавленных твердых растворов водорода в ГЦК-решетке палладия (α -фаза), концентрированных твердых растворов водорода в ГЦК-решетке палладия (β -фаза) и двухфазная ($\alpha+\beta$)-область, граница которой имеет форму купола.

Как видно из рис. 1, β -фаза системы Pd–H, которую по историческим причинам называют гидрид палладия [2], может быть получена при насыщении палладия водородом двумя принципиально различными путями: 1) «в обход» купола двухфазного состояния [3], когда при определенных условиях можно получить хорошо отожженный, малодефектный гидрид палладия; 2) в условиях, когда фигуративная точка сплава PdH_x проходит через двухфазную ($\alpha+\beta$)-область. При этом в сплаве PdH_x развивается прямое гидридное $\alpha \rightarrow \beta$ -фазовое превращение по диффузионно-кооперативному меха-

низму [5]. Из-за разницы удельных объемов превращающихся α - и β -фаз (до 10,59% при 20°C) в сплаве возникает водородофазовый наклеп [4,5]. Соответственно при полном (100%-ном) развитии гидридного фазового превращения имеет место формирование водородофазонаклепанного гидрида палладия.

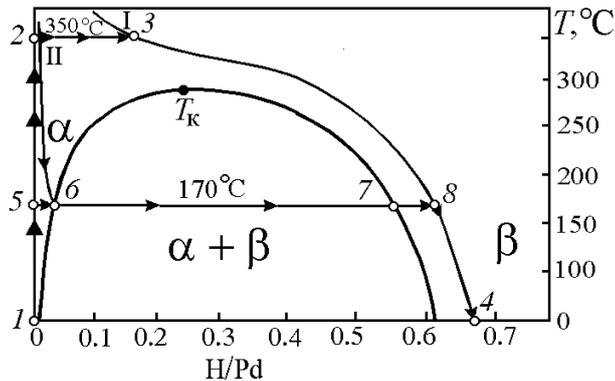


Рис. 1. Равновесная фазовая диаграмма состояния системы Pd-H [1] и схемы насыщения палладия водородом до гидридного состояния «в обход» купола двухфазного состояния ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$) и с развитием гидридного $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения ($1 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 7 \rightarrow 8 \rightarrow 4$). I и II – изобары 0,18 и 2,3 МПа

Изменение механических свойств палладия в результате водородофазового наклепа при многократно повторяющихся $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -фазовых превращениях было изучено ранее и подробно описано в [5]. Однако до настоящего времени оставались неизвестными механические свойства гидрида палладия, полученного путем однократного $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения или без такового «в обход» купола двухфазного состояния. Результаты таких исследований представляют особый интерес с точки зрения использования палладия и его сплавов как функциональных материалов водородной энергетики. В связи с вышесказанным в настоящей работе были поставлены следующие задачи:

1) изучить механические свойства отожженного, малодефектного гидрида палладия, полученного по методике [3], когда палладий насыщается водородом при температурах выше критической точки системы палладий–водород, где не развивается гидридное $\alpha \rightarrow \beta$ -фазовое превращение и, соответственно, не имеет места водородофазовый наклеп;

2) исследовать развитие и структурный механизм прямого гидридного $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения с использованием методики видеозаписи изменений полированной поверхности палладия при его насыщении водородом при 170°C, т.е. при такой температуре, при которой процесс взаимодействия палладия с водородом осуществляется уже достаточно быстро;

3) изучить механические свойства водородофазонаклепанного гидрида палладия, полученного насыщением палладия водородом при 170°C с полным 100%-ным развитием гидридного $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения.

1. Материал и методика эксперимента

Материалом для исследования служил палладий (99,98%) в виде проволоки диаметром 0,5 мм; содержание примесей, %: Pt – 0,009; Rh – 0,002;

Fe – 0,002; Ir, Au, Ni, In, Si – не более 0,0001.

Развитие прямых $\alpha \rightarrow \beta$ -гидридных фазовых превращений в отожженном палладии изучали в водородо-вакуумной установке ВВУ-2 на образцах П-образной формы [3]. Для исследования развития $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения образцы предварительно отжигали при 1000°C в течение 0,5 ч (величина зерна составляла около 150 мкм). Установка ВВУ-2 и методика изучения гидридных фазовых превращений *in situ* с видеозаписью процессов, а также дальнейшим компьютерным анализом микровидеозаписи превращения описаны в работе [6].

Для исследования механических свойств гидрида (β -фазы) палладия использовали его проволоочные образцы (\varnothing 0,5 мм, длина 165 мм). В состоянии поставки (деформация 95%) их отжигали при 750°C в течение 0,5 ч, после чего величина зерна составила \sim 50 мкм. Отожженные образцы насыщали водородом на модернизированной водородо-вакуумной установке ВВУ-3. Установка позволяет осуществлять водородную обработку образцов больших размеров (длиной до 200 мм) при давлениях газообразного водорода до 4 МПа и при температурах до 1100°C. Процесс насыщения водородом в ВВУ-3 контролировали путем измерения электросопротивления образца-свидетеля длиной 45 мм.

Механические свойства образцов определяли на разрывной машине РМУ-0,05–1, предназначенной для проведения испытаний на растяжение и разрыв с усилием до 50 кг. Длина рабочей части образцов составляла 100 мм. Перед проведением механических испытаний на их рабочую часть наносились метки с шагом 5 мм. Растяжение образцов проводили при постоянной скорости перемещения подвижного зажима разрывной машины 10 мм/мин, при пределе шкалы нагрузки, равной 10 кг. По результатам испытаний (не менее трех образцов на эксперимент) определяли механические характеристики палладия и его гидрида: предел прочности σ_B , Н/мм²; предел текучести $\sigma_{0,2}$, Н/мм²; относительное удлинение δ , %.

2. Результаты эксперимента

2.1. Механические свойства палладия

Использованный в работе палладий в нагартованном состоянии (95% деформации) имел следующие механические характеристики: $\sigma_B = 297$ Н/мм²; $\sigma_{0,2} = 224$ Н/мм²; $\delta = 1,1\%$. После отжига при 750°C (0,5 ч) произошли следующие изменения: $\sigma_B = 188$ Н/мм²; $\sigma_{0,2} = 38$ Н/мм²; $\delta = 33\%$.

Эти результаты хорошо согласуются с литературными данными [7] и свидетельствуют о том, что использованный в работе палладий вследствие его высокой чистоты в отожженном состоянии имеет низкие прочностные свойства и весьма высокую пластичность.

2.2. Методика получения и механические свойства отожженного гидрида палладия

Технология получения отожженного, малодефектного гидрида палладия путем насыщения палладия водородом «в обход» купола двухфазной области была разработана в ДонНТУ [8,9].

Было установлено [9], что если скорость повышения давления водорода в водородо-вакуумной установке превышает 1,0 МПа/с, то при 300–350°C имеет место сдвиг зерен палладия. Если же насыщение водородом при этих температурах осуществляется при скоростях подачи водорода менее 0,2 МПа/мин, то полированная поверхность палладия остается неизменной. Это свидетельствует о том, что внутренняя пластическая деформация при таком режиме не развивается и металл после его насыщения водородом остается в исходном отожженном, малодефектном состоянии.

В связи с вышесказанным отожженные (750°C, 0,5 ч) палладиевые проволоочные образцы (\varnothing 0,5 мм, длина 165 мм) обрабатывали в установке ВВУ-3 по нижеописанному режиму. После помещения образцов в рабочую камеру ВВУ-3 (рис. 1, т. 1) и вакуумирования образцы нагревали до температуры 350°C (т. 2), что на 58°C выше T_K . После достижения 350°C в рабочую камеру напускали газообразный водород со скоростью 0,1–0,2 МПа/мин. Фигуративная точка системы соответственно перемещалась от т. 2 к т. 3. После достижения давления $P_{H_2} = 2,3$ МПа при $T = 350^\circ\text{C}$ (т. 3 на изобаре I) делали выдержку (10 мин) с целью выравнивания концентрации водорода по сечению образцов. Затем при постоянном давлении водорода 2,3 МПа образцы охлаждали со скоростью 2–4°C/мин до комнатной температуры (движение по изобаре I от т. 3 к т. 4). Таким образом, двигаясь по изобаре 2,3 МПа, фигуративная точка системы попадала за купол двухфазной области системы Pd–H. Медленная скорость охлаждения обеспечивала отсутствие генерации внутренних термических и водородных концентрационных напряжений. После охлаждения до комнатной температуры (т. 4) водород откачивали из камеры со скоростью 0,05–0,1 МПа/мин и образцы вынимали из установки. В целом разработанная методика насыщения палладия водородом, когда фигуративная точка системы движется «в обход» купола двухфазной области системы Pd–H, позволяет получать *отожженный, малодефектный гидрид палладия*, не претерпевший прямое $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение и не подвергнутый, таким образом, водородофазовому наклепу. Полученные сплавы палладия с водородом в состоянии β -фазы (гидрида) согласно диаграмме состояния [1] имели состав PdH_{0,69} (т.е. на каждые 100 атомов палладия в сплаве приходится 69 атомов водорода).

Механические испытания были выполнены немедленно после извлечения образцов из рабочей камеры ВВУ-3. Контрольные измерения удельного электросопротивления до и после испытаний подтвердили, что *во время испытаний* содержание водорода в сплавах не изменялось. Оказалось, что полученный по вышеописанной технологии отожженный, малодефектный гидрид палладия (PdH_{0,69}) имеет следующие механические свойства: $\sigma_B = 200$ Н/мм²; $\sigma_{0,2} = 31$ Н/мм²; $\delta = 34\%$. Удивительный результат здесь состо-

ит в том, что полученный гидрид палладия является высокопластичным и малопрочным материалом: его механические свойства в целом близки к свойствам чистого отожженного палладия. При этом гидрид палладия по сравнению с чистым палладием имеет предел прочности на 6% выше, условный предел текучести ниже на ~ 22%, а относительное удлинение практически соответствует уровню отожженного палладия. Этот нетривиальный результат (обычно гидриды рассматриваются как высокохрупкие материалы [10]) будет обсужден ниже.

2.3. Гидридное $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение, методика получения и механические свойства водородофазонаклепанного гидрида палладия

При насыщении палладия водородом при температурах ниже $T_k = 292^\circ\text{C}$ (рис. 1) фигуративная точка системы неизбежно проходит через двухфазную ($\alpha + \beta$)-область диаграммы состояния системы Pd-H. Иными словами, в данном случае при насыщении палладия водородом имеет место гидридное $\alpha \rightarrow \beta$ -фазовое превращение, развивающееся путем зарождения и роста зародышей [1-3]. Как известно [4,5], развитие гидридных превращений вызывает развитие водородофазового наклепа палладия.

Водородофазовый наклеп состоит в том, что при насыщении и развитии $\alpha \leftrightarrow \beta$ -гидридных фазовых превращений металлы и сплавы сильно упрочняются и изменяются все их физические свойства [4,5]. Это обусловлено тем, что в процессе $\alpha \leftrightarrow \beta$ -гидридного превращения из-за разности удельных объемов превращающихся фаз и наличия градиентов концентрации водорода имеет место возникновение и релаксация больших внутренних напряжений, развивается внутренняя пластическая деформация, что ведет к росту плотности дислокаций, измельчению и развороту блоков мозаики и т.д. [11].

К настоящему времени уже достаточно хорошо изучено упрочнение палладия в результате водородофазового наклепа с последующей эвакуацией водорода из металла [5]. Подробно исследованы механические свойства двухфазных ($\alpha + \beta$)-сплавов палладия с водородом [5]. Однако остаются не изученными свойства однофазных β -гидридов палладия, полученных путем насыщения металла водородом со 100%-ным развитием $\alpha \rightarrow \beta$ -гидридного фазового превращения. Иными словами, до настоящего времени свойства водородофазонаклепанного гидрида палладия оставались не исследованными. В соответствии с вышесказанным далее для конкретно выбранных условий ($T = 170^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{кр}} = 0,18 \text{ МПа}$) сначала изучали насыщение палладия водородом с развитием прямого $\alpha \rightarrow \beta$ -гидридного фазового превращения до формирования 100%-ного β -гидрида палладия. Затем исследовали механические свойства водородофазонаклепанного гидрида палладия.

2.3.1. Структурный механизм и морфологические особенности прямого $\alpha \rightarrow \beta$ -гидридного фазового превращения. П-образный образец палладия с подготовленным металлографическим шлифом монтировали в установку ВВУ-2 и первоначально нагревали в вакууме до 170°C (рис. 1, т. 5). Далее при этой температуре в рабочую камеру установки напускали водород и по-

степенно повышали его давление со скоростью 0,1–0,2 МПа/мин до критической величины ($P_{H_2_{кр}} = 0,18$ МПа), соответствующей т. б на бинадали системы Pd–H со стороны α -области. Важно, что до этого момента на поверхности шлифа не фиксировались какие-либо изменения и поверхность шлифа оставалась плоской, как это хорошо видно на рис. 2,а.

Как было показано в работах [3,6], для того чтобы далее стало развиваться $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение, необходимо некоторое дополнительное повышение давления водорода для появления термодинамического стимула развития превращения. Поэтому далее медленно (со скоростью 0,1–0,15 МПа/мин) увеличивали давление водорода. Когда оно стало равным 0,3 МПа, т.е. когда превышение критического значения давления для данной температуры (170°C) достигло $\Delta P_{H_2} = 0,12$ МПа, на шлифе образца были замечены первые изменения. Момент появления этих изменений был принят за нулевую точку отсчета времени превращения. Далее давление 0,3 МПа поддерживалось постоянным, и развитие превращения изучали в изотермически–изобарических условиях ($T = 170^\circ\text{C}$, $P_{H_2} = 0,3$ МПа).

Первые изменения на полированной поверхности палладиевого шлифа, вызванные $\alpha \rightarrow \beta$ -превращением, представлены на рис. 2,б. Здесь стрелками 1 показаны выделения β -фазы, уже достаточно хорошо различимые. Другие β -выделения (стрелка 2), зародившиеся, видимо, позже, имеют меньшие размеры. Дальнейшее наблюдение показало, что из выделения 2 (рис. 2,б) по мере того, как оно развивалось, произошел «выброс» гидридного отростка (указан стрелкой 3 на рис. 2,в), который стал очень быстро увеличиваться в направлении выброса и уже по прошествии 8 с приобрел вполне отчетливую вытянутую форму (стрелка 4, рис. 2,г). После этого скорость его роста замедлилась (рис. 3, кривая 2), и по прошествии 11 с произошло полное торможение быстрого роста в направлении первоначального выброса. В последующем этот гидрид увеличивался во всех направлениях со средней скоростью ($\sim 1,2$ мкм/с), характерной для разнонаправленного роста других гидридных выделений (рис. 3, кривая 1).

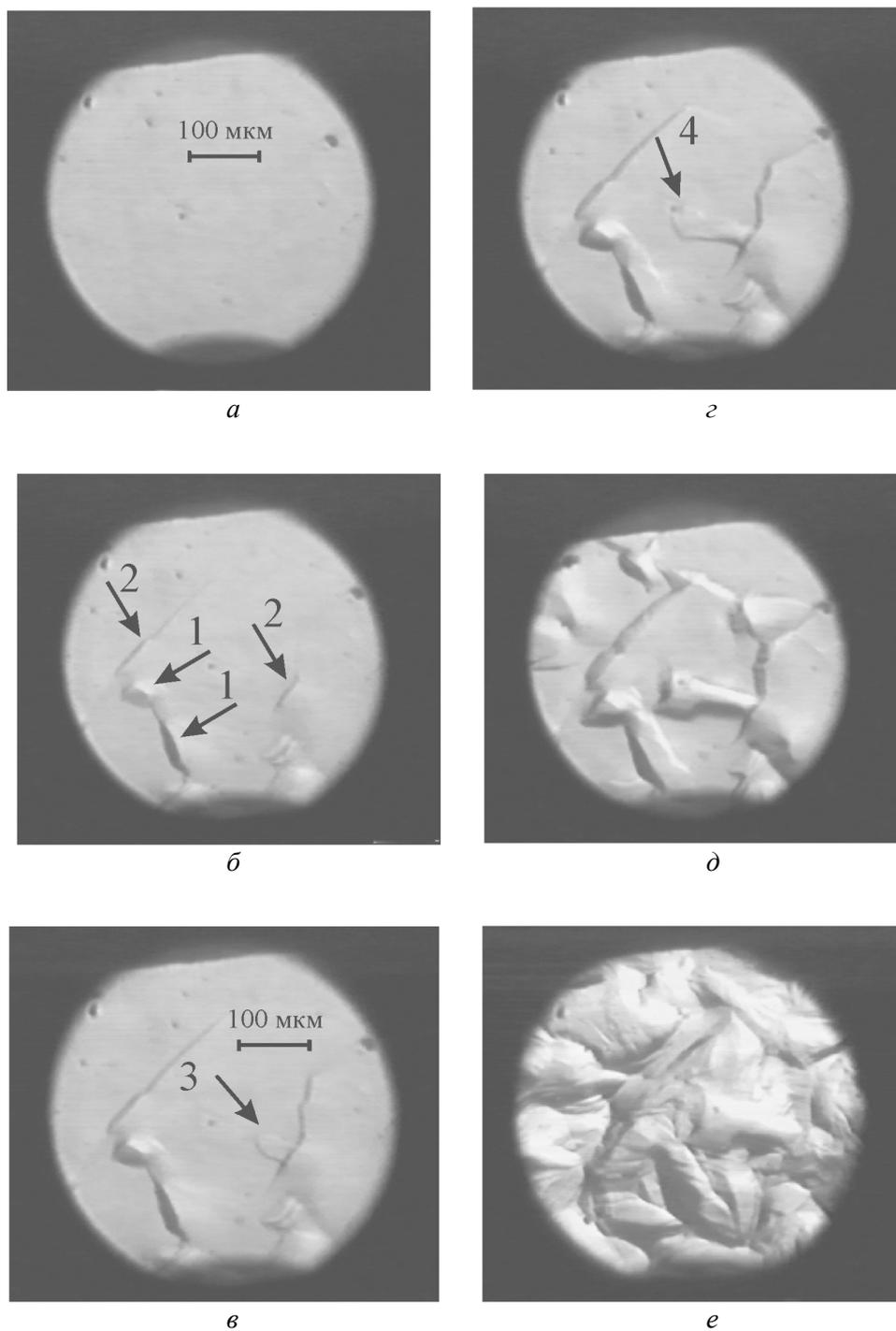


Рис. 2. Развитие $\alpha \rightarrow \beta$ -гидридного фазового превращения в приповерхностных слоях сплавов PdH_x при $T = 170^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{кр}} = 0,18$ МПа во времени, с: *a* – 0, *б* – 10, *в* – 13, *г* – 22, *д* – 55, *е* – 300

На рис. 2,д (55 с от начала превращения) видны уже вполне оформившиеся «большие» гидридные выделения (около 38% превращения), которые далее растут, постепенно увеличиваясь в основном в поперечном направлении. Скорость роста при этом составляет $\sim 1,2$ мкм/с.

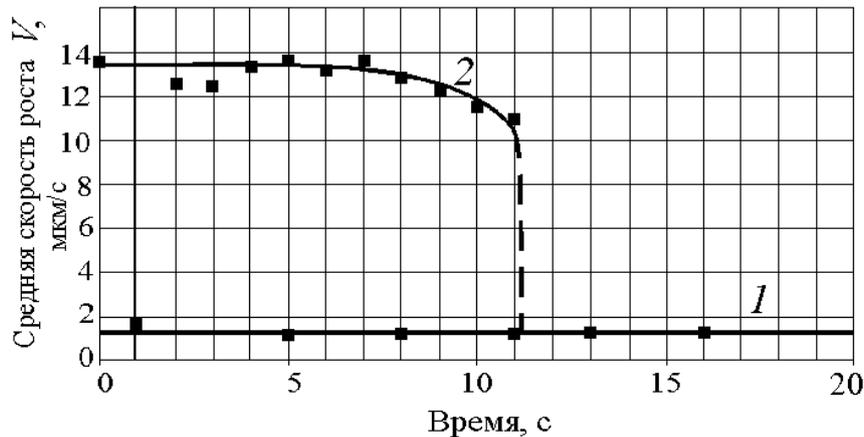


Рис. 3. Скорость роста гидридных выделений в процессе развития $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения при $T = 170^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = \text{const} = 0,3$ МПа: 1 – средняя скорость разнонаправленного роста массивных гидридных выделений; 2 – скорость направленного роста β -гидридного отростка, показанного на рис. 2 стрелками 2, 3, 4

По прошествии 5 мин превращение в приповерхностных слоях металла завершается, и гидридные выделения смыкаются между собой (рис. 2,е). В результате $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения поверхность металла претерпевает необратимую деформацию. Далее в результате продолжающегося в объеме металла превращения до его полного завершения на деформированной поверхности металла появляется система полос скольжения, которая при просмотре видеозаписи различима достаточно отчетливо, а на фотографии (рис. 2,е) слабо различима.

Итак, подведем итог. Как было описано в разд. 2.2, при медленном насыщении палладия водородом выше критической точки системы Pd–H поверхность шлифа остается неизменной, свидетельствуя о сохранении отожженной, малодефектной структуры при получении β -гидрида палладия «в обход» купола двухфазной области. Напротив, если насыщение палладия осуществляется с прохождением через двухфазную ($\alpha + \beta$)-область и развитием прямого $\alpha \rightarrow \beta$ -гидридного фазового превращения, то фиксируются необратимые изменения поверхности шлифа (рис. 2), вызванные зарождением и ростом выделений β -фазы, имеющей больший удельный объем. Совершенно очевидно, что гидрид, получаемый при насыщении палладия водородом с прохождением через двухфазную область и развитием $\alpha \rightarrow \beta$ -гидридного фазового превращения, подвергается при этом водородофазовому наклепу. Представляло интерес далее выяснить, каковы будут при этом механические свойства полученного таким образом гидрида палладия.

2.3.2. *Механические свойства водородофазонаклепанного гидрида палладия.* Проволочные образцы палладия длиной 165 мм помещали в рабочую камеру, которую вакуумировали и затем нагревали до температуры 170°C (см. рис. 1, т. 5). По окончании выдержки в камере медленно (0,1–0,2 МПа/мин) напускали газообразный водород до критического давления $P_{H_2кр} = 0.18$ МПа. После достижения критического давления делали выдержку с целью выравнивания концентрации водорода по сечению образцов, что подтверждалось стабилизацией электросопротивления образца-свидетеля. Для инициации прямого гидридного превращения давление водорода в камере повышали на 0,15 МПа выше $P_{H_2кр}$ (0,18 МПа) со скоростью 0,1–0,15 МПа/мин. Развитие $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения оценивали по изменению удельного электросопротивления образца-свидетеля. По завершении $\alpha \rightarrow \beta$ -гидридного превращения (т. 7), при котором прекращается рост удельного электросопротивления образца-свидетеля, давление водорода медленно повышали до 2,3 МПа (т. 8). Затем напуск водорода прекращали и производили выдержку с целью выравнивания концентрации по сечению образцов. При постоянном давлении водорода, равном 2,3 МПа, вели охлаждение камеры со скоростью 2–4°C/мин (т. 8 \rightarrow т. 4). После охлаждения до комнатной температуры (т. 4) откачивали водород из камеры со скоростью 0,05–0,1 МПа/мин и образцы вынимали из камеры.

Механические испытания образцов, претерпевших 100%-ное фазовое превращение, подтвердили тот факт, что при обработке имел место сильный водородофазовый наклеп и, соответственно, водородофазонаклепанный гидрид палладия характеризовался высокими прочностными свойствами: $\sigma_B = 243$ Н/мм²; $\sigma_{0,2} = 178$ Н/мм² при практически полной потере пластичности $\delta = 1,8\%$.

Таким образом, гидрид палладия, полученный путем насыщения палладия водородом с развитием гидридного $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения и водородофазового наклепа, является высокопрочным и малопластичным материалом. Его механические свойства вполне сопоставимы с вышеприведенными свойствами исходного сильно (95%) деформированного палладия.

3. Обсуждение результатов

Рассмотрим полученные экспериментальные результаты в свете исторического развития представлений о природе гидридов. Термин «гидрид» был введен в химии [12] для химических соединений водорода с металлами, подобно тому как карбид, борид, нитрид – для соединений металлов с углеродом, бором и азотом. Химические соединения обычно имеют точный стехиометрический состав. Поскольку для них характерно преобладание ковалентной (или ионной) связи, они обычно являются высокохрупкими материалами.

Гидриды переходных металлов, и в частности гидрид палладия, не вписываются в эти представления [13]. Прежде всего, гидрид палладия имеет широкую область растворимости водорода. Соответственно, многие исследователи, используя термин «гидрид палладия», рассматривают его как концентрированный твердый раствор внедрения водорода в палладию.

Экспериментальные факты, полученные в настоящей работе, подтвер-

ждают правильность такого вывода. А именно, гидрид палладия по своей физической природе не является химическим соединением металла с водородом, это есть концентрированный твердый раствор внедрения водорода в палладию переменного состава, имеющий все признаки металлического сплава: характерный металлический блеск, высокую (металлическую) электропроводность, которая с ростом температуры уменьшается, и высокую металлическую пластичность. Ясно, что гидрид палладия, будучи металлическим материалом, может быть подвергнут обработкам, характерным для металлов: водородофазовому наклепу, внешней пластической деформации, последующей рекристаллизации и т.д.

В заключение отметим, что водородофазовый наклеп палладия [11] сопровождается сильным ростом плотности дислокаций (вплоть до 10^{11} см⁻²), измельчением блоков мозаики и возникновением больших внутренних напряжений. Очевидно, что эти же факторы ответственны за упрочненное состояние водородофазонаклепанного гидрида палладия, обнаруженное в настоящей работе. И, наконец, необходимо подчеркнуть, что экспериментально установленная высокая пластичность отожженного, малодефектного гидрида палладия, а также возможность упрочнять его путем водородофазового наклепа при гидридных превращениях открывают новые перспективы и направления в практическом использовании этого металлического материала.

Выводы

1. Установлено, что отожженный, малодефектный гидрид палладия (β -фаза палладия), полученный путем насыщения палладия водородом «в обход» купола двухфазного состояния, является высокопластичным металлическим материалом с невысокими прочностными свойствами: $\sigma_B = 200$ Н/мм²; $\sigma_{0,2} = 31$ Н/мм²; $\delta = 34\%$.

2. Подтверждено, что прямое гидридное $\alpha \rightarrow \beta$ -фазовое превращение в системе палладий–водород развивается по механизму зарождения и роста зародышей [3]. β -выделения имеют неравноосную форму и растут по всем направлениям со скоростями 1,1–1,6 мкм/с. Иногда отдельные β -выделения «выбрасывают» гидридные отростки, которые растут первоначально в строго определенном направлении и с весьма большой скоростью – до 13,7 мкм/с.

3. Установлено, что гидрид палладия, полученный путем насыщения палладия водородом с развитием прямого гидридного $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения, претерпевает водородофазовый наклеп, сильно упрочняется, а его пластичность, соответственно, значительно уменьшается: $\sigma_B = 243$ Н/мм²; $\sigma_{0,2} = 178$ Н/мм²; $\delta = 1,8\%$.

4. Подтверждено, что гидрид палладия не является химическим соединением типа карбидов, боридов, нитридов. Он обладает всеми характерными металлическими свойствами: металлическим блеском, высокой металлической электропроводностью, уменьшающейся с ростом температуры, высокой пластичностью. Гидрид палладия может быть подвергнут всем обработкам, характерным для металлических материалов: пластической деформации, водородофазовому наклепу, рекристаллизации и т.д.

1. Э. Вике, Х. Бродовский, в кн.: Водород в металлах, Г. Алефельд, И. Фелькль (ред.), Мир, Москва (1981), т. 2, с. 100.
2. F. Lewis, in: Progress in Hydrogen Treatment of Materials, V.A. Goltsov (ed.), Kassiopeya Ltd, Donetsk (2001), № 147–160.
3. M.V. Goltsova, Yu.A. Artemenko, G.I. Zhiron, in: Progress in Hydrogen Treatment of Materials, V.A. Goltsov (ed.), Kassiopeya Ltd, Donetsk (2001), № 161–184.
4. V.A. Goltsov, Mater. Sci. Eng. **49**, ¹ 2, 109 (1981).
5. В.А. Гольцов, в кн.: Взаимодействие водорода с металлами, А.П. Захаров (ред.), Наука, Москва (1987), гл. 9, с. 264–292.
6. Г.И. Жиров, М.В. Гольцова, ФММ **94**, № 1, 70 (2002).
7. В.А. Гольцов, Н.И. Тимофеев, И.Ю. Мачикина, В.А. Кириллов, В.И. Громов, Ф.Н. Берсенева, С.Х. Курумчина, Журнал физической химии **54**, 2865 (1980).
8. Yu.A. Artemenko, M.V. Goltsova, V.I. Zaitsev, Intern. J. Hydrogen Energy **22**, 343 (1997).
9. М.В. Гольцова, Г.И. Жиров, ФММ **94**, ¹ 3, 66 (2002).
10. Б.А. Колачев, Водородная хрупкость металлов, Metallurgiya, Москва (1985).
11. В.А. Гольцов, Б.А. Лобанов, ДАН СССР **283**, 598 (1985).
12. А.Ф. Жигач, Д.С. Стасиневич, Химия гидридов, Химия, Москва (1969).
13. Х.Дж. Гольдшмидт, Сплавы внедрения, вып. 2, Мир, Москва (1971).

G.I. Zhiron

ANNEALED AND HYDROGEN-PHASE-HARDENED PALLADIUM HYDRIDE: PRINCIPLES OF OBTAINING AND MECHANICAL PROPERTIES

It is shown that annealed low-defective hydride of palladium, which was obtained by the hydrogenation of pure palladium «out» the two-phase state cupola, is the low-durable and high-plastic material. During the hydrogenation of palladium beneath the critical temperature (292°C) there takes place a hydride $\alpha \rightarrow \beta$ phase transformation by the mechanism of nucleation and growth in palladium–hydrogen system. And the palladium hydride obtained by this way is high-durable and low-plastic material as a result of the existence of powerful hydrogen-phase-naklep during the hydride $\alpha \rightarrow \beta$ phase transformation.

Fig. 1. Phase diagram of Pd–H system [1] and schemes of the hydrogenation by the way «out» the two-phase state cupola ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$) and with the hydride $\alpha \rightarrow \beta$ phase transformation evolution ($1 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 7 \rightarrow 8 \rightarrow 4$). I and II – 2,3 and 0,18 MPa isobars

Fig. 2. The evolution of the hydride $\alpha \rightarrow \beta$ phase transformation in the subsurface layers of PdH_x alloys at $T = 170^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{кр}} = 0,18$ МПа in time, s: $\dot{a} - 0$, $\dot{a}' - 10$, $\dot{a} - 13$, $\ddot{a} - 22$, $\ddot{a} - 55$, $\dot{a} - 300$

Fig. 3. The rate of growth of hydride precipitations during the processing of the hydride $\alpha \rightarrow \beta$ phase transformation at $T = 170^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = \text{const} = 0,3$ МПа: 1 – the average rate of undirected growth of hydride precipitations; 2 – the rate of directed growth of β -hydride precipitation that is shown by arrows 2, 3, 4 in Fig. 2

PACS: 81.40.Vw, 81.40.-z, 76.60.-k

А.Д. Алексеев, Н.Н. Коврига, А.Н. Молчанов, В.Г. Сынков

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР
КИНЕТИКИ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ
В УГОЛЬНОМ ВЕЩЕСТВЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

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

Статья поступила в редакцию 23 апреля 2003 года

Экспериментально изучено влияние высокого гидростатического давления на кинетику структурных изменений в органической массе ископаемого угля. Высказано предположение о стимулировании высоким давлением физико-химических реакций деструкции – синтеза в органической массе угля, приводящих к образованию подвижного водородосодержащего флюида.

Ископаемый уголь в природных условиях находится под действием изменяющихся во времени температуры, горного давления и механических напряжений, связанных с протекающими в горном массиве тектоническими процессами. В работе [1] приведены данные о существенном влиянии на углефикацию давления при складкообразовании. Это следует из того, что степень метаморфизма углей часто выше в сильноскладчатых областях, чем в нескладчатых. В результате исследований закономерностей изменения физических, химических и технологических свойств углей, взятых из зон разрывных нарушений угольных пластов, авторы [2] сделали вывод о том, что наряду с региональным метаморфизмом в ряде месторождений проявляется и локальный, так называемый динамометаморфизм. Угли непосредственно из таких зон были «более метаморфизированы», чем аналогичные, находившиеся в тех же пластах вдали от разрывов. Признаки динамометаморфизма сильнее всего были выражены в низкометаморфизованных углях – бурых, газовых, жирных.

Добыча каменного угля и выполняемые при этом сотрясательные взрывные работы приводят к нарушению равновесия угольного пласта, изменению его напряженно-деформированного состояния. Происходит изменение величины внешнего давления на угольное вещество от сотен мегапаскаль до атмосферного. В таком случае возможны процессы деструкции – синтеза в органической массе угля. Подтверждением этого служит тот факт, что часто при выемке угля и, особенно, при выбросах выделяется значительно больше метана, чем дает расчетная метаноемкость разрабатываемого пласта. Повы-

шенный выход метана в этих случаях, как правило, не связан с наличием полостей внутри пласта и в окружающем горном массиве, где газ мог бы накапливаться.

В работе [3] приведены результаты исследований физических свойств угля и показана цикличность изменения исследуемых параметров, связанная с цикличностью нагружения–разгрузки. Наблюдалось лишь постепенное уменьшение интенсивности исследуемых параметров с увеличением числа циклов.

Как показано в [4–6], после опрессовки углей с различным содержанием углерода выделяется различное количество воды, углекислого газа, водорода, метана, снижается выход летучих веществ, повышается растворимость углей. Авторы названных работ приходят к выводу, что в результате воздействия давления на органическую массу угля изменяются химические связи между ее компонентами, возможны процессы деструкции и полимеризации. Большая часть известных работ выполнена в пресс-формах или с применением экструзионной техники. Достоинством механических способов исследования при высоких давлениях является их относительная простота и доступность. Вместе с тем наблюдаются значительные потери на трение, что искажает информацию о напряженно-деформированном состоянии образца и увеличивает неопределенность полученных результатов. Гидростатическое нагружение исследуемого образца позволяет избежать этой неопределенности по сравнению с механическими схемами.

Несмотря на обилие выполненных до настоящего времени исследовательских работ, влияние сжатия на ископаемые угли и особенно на их органическую массу изучено недостаточно полно. Это связано со значительной технической сложностью методик такого рода экспериментов и с затруднениями в интерпретации полученных результатов. Во многих случаях о влиянии сжатия на угольное вещество судят косвенно (изучая, например, изменения растворимости угля) или по изменению выхода летучих веществ из предварительно подвергнутых воздействию давления образцов угля (как это делалось в упоминавшихся выше работах). В таких случаях неминуема потеря важной информации, поскольку изучение исследуемого образца проходит по прошествии некоторого времени и уже после разгрузки, а не в процессе нагружения. С учетом того, что возможно восстановление структуры угля, получаемые результаты не будут точно отражать влияние давления на кинетику и характер преобразований прежде всего в органической массе угля. Для устранения этого недостатка нами использован метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^1H в сочетании с всесторонним гидростатическим сжатием исследуемых образцов. ЯМР с успехом применяется для изучения и контроля состояния и качественно-количественных соотношений воды, метана и органических компонент в каменном угле [7]. Причем в данном случае полно используются преимущества метода ЯМР – высокая точность и возможность проведения неразрушающего экспресс-контроля изучаемого образца. Для выполнения исследований под давлением приемный контур автодинного спектрометра с образцом размещается в камере высокого давления и соединяется через электроввод со входом спектрометра.

Выяснение закономерностей кинетики изменений в структуре угля в зави-

симости от напряженно-деформированного состояния образца на первом этапе исследования, по-видимому, легче всего моделировать гидростатическим ступенчатым нагружением и разгрузкой. В этом случае регламентируются следующие характеристики: геометрические размеры образца ($d = 6-8 \text{ mm}$, $l = 10-15 \text{ mm}$); содержание влаги (0.1–1%); при необходимости – способ его капсюлирования (эластичная оболочка); физико-химические свойства среды, передающей давление (жидкость перфтороктан, не содержащая водород); скорость изменения давления при его росте (0.1–10.0 МПа/с); величина отдельных ступеней повышения давления (1–10 МПа); время выдержки образца под давлением на одной ступени (1–50 h); дрейф давления за время эксперимента (не более 5%); скорость изменения давления при его ступенчатом снижении (0.1–10.0 МПа/с); величина отдельных ступеней при понижении давления (1–10 МПа); время начала регистрации спектра ЯМР после нагружения/разгрузки (3–4 h); однородность поля в объеме образца (не хуже $(2-4) \cdot 10^{-6} \text{ Oe/cm}$).

Для реализации методики с указанными техническими требованиями использовали двухслойную камеру высокого давления (КВД) с автоскрепленным наружным слоем [8–10], представленную на рис. 1. Все силовые элементы камеры изготовлены из бериллиевой бронзы БрБ2, термообработанной на твердость 38–40 HRC, а уплотнительные кольца и крепежные гайки – на твердость 34–36 HRC. Для обеспечения стабильной работы в диапазоне давлений 1–10 МПа использовали уплотнительные кольца из фторопласта и резины.

Спектры ЯМР регистрировали автодинным спектрометром, построенным по схеме Робинсона [11]. КВД соединяли со входом спектрометра жестким коаксиальным фидером. Управление спектрометром осуществляли персональной ЭВМ при помощи специально разработанного программного обеспечения. Сигнал ЯМР после преобразования в цифровую форму отображается на экране монитора компьютера и может быть записан в цифровой файл (что удобно для дальнейшей математической обработки) либо распечатан на принтере.

Спектр ЯМР ^1H в угле состоит из двух составляющих линий – узкой с шириной $\Delta H_1 = 0.1-0.6 \text{ Oe}$ (от более подвижного водорода воды и газа в поровом пространстве и метана, связанного по типу твердого раствора) и широкой с шириной $\Delta H_2 = 5-6 \text{ Oe}$ (от ядер водорода в органической массе угля). На рис. 2 показан типичный спектр ЯМР ^1H в угле, содержащем некоторое количество влаги и метана. Здесь же представлена записываемая на автодинном спектрометре по дифференциальной методике первая производная сигнала поглощения и схематически обозначены параметры линии (амплитуды и ширины компонент, слагающих линию), используемые для анализа. Соотношение и величины амплитуд и ширины узкой и широкой компонент линии характеризуют состояние изучаемого вещества в каждом конкретном случае [7].

Экспериментальные исследования были выполнены на угле марки «К» (шахта им. Скопинского, восточная лава, пласт h_6 Смоляниновский, горизонт 1230 m, выход летучих $V^T = 31.0\%$). Уголь данной марки – один из наиболее

ценных для химической переработки, и, кроме того, в местах его залегания часто проявляются газодинамические явления, уносящие подчас и человеческие жизни. Исследовали угли с естественной влажностью (без какой-либо специальной подготовки к эксперименту) и специально высушенные (с содержанием влаги менее 0.1%). Контроль влажности до начала эксперимента осуществляли как весовым методом, так и по спектрам ЯМР (в спектре ЯМР высушенного угля практически отсутствует узкая составляющая с шириной ΔH_1).

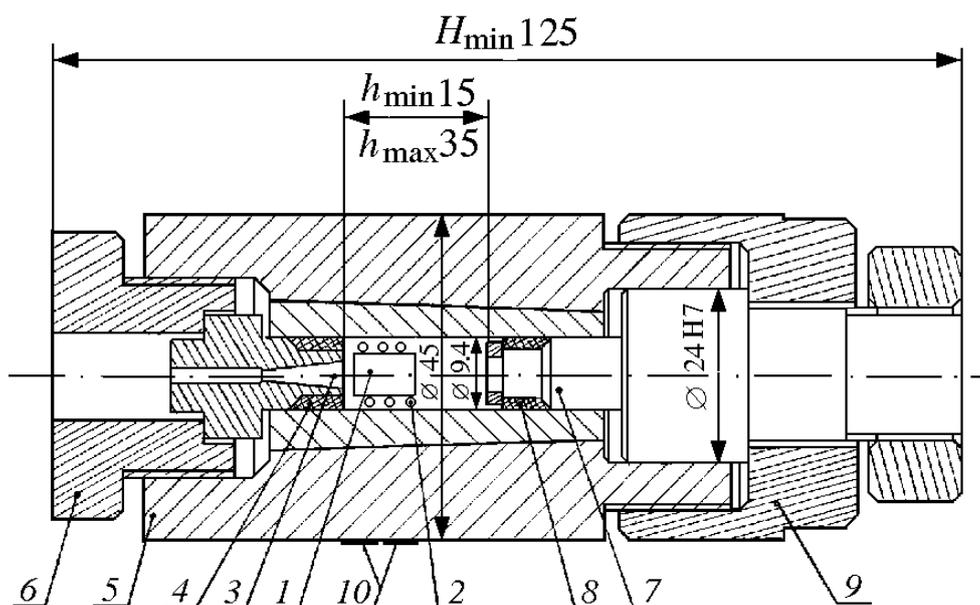


Рис. 1. Камера высокого давления: 1 – исследуемый образец; 2 – приемный контур автодина; 3 – обтюратор; 4 – уплотнительные кольца; 5 – корпус; 6 – гайка; 7 – плунжер; 8 – уплотнительные кольца; 9 – гайка; 10 – тензоманометр

Предварительно было также изучено взаимодействие перфтороктана с углем. Растворение угля в перфтороктане, по крайней мере за время в несколько суток, не наблюдалось. Контролировалась чистота перфтороктана. В нем отсутствовала вода и примеси, содержащие водород в каком-либо виде. Не были также обнаружены изменения в спектре ЯМР ^1H в угле, когда исследуемый образец помещали в приемный контур автодина в пробирке с перфтороктаном. После такой предварительной работы все дальнейшие исследования выполняли по методике, описанной выше.

Обычно соотношение интенсивностей узкой и широкой компонент спектра ЯМР ^1H для углей данной марки с естественным содержанием влаги находится в пределах 1:1–2:1. Можно предположить, что если гидростатическое сжатие образца не вызывает качественных изменений в угольном веще-

стве, то наблюдаются постепенный спад интенсивности сигнала ЯМР и изменение (увеличение) его ширины в целом или какой-то из компонент. Это может быть объяснено растущей плотностью рабочей жидкости и, как следствие, уменьшением подвижности молекул водорода в структуре угля. (Интенсивности компонент сигнала ЯМР при неизменном количестве ядер водорода, вносящих вклад в соответствующую компоненту, прямо зависят от подвижности – степени закрепления ядра в структуре. С ростом плотности при сжатии подвижность ядер водорода падает).

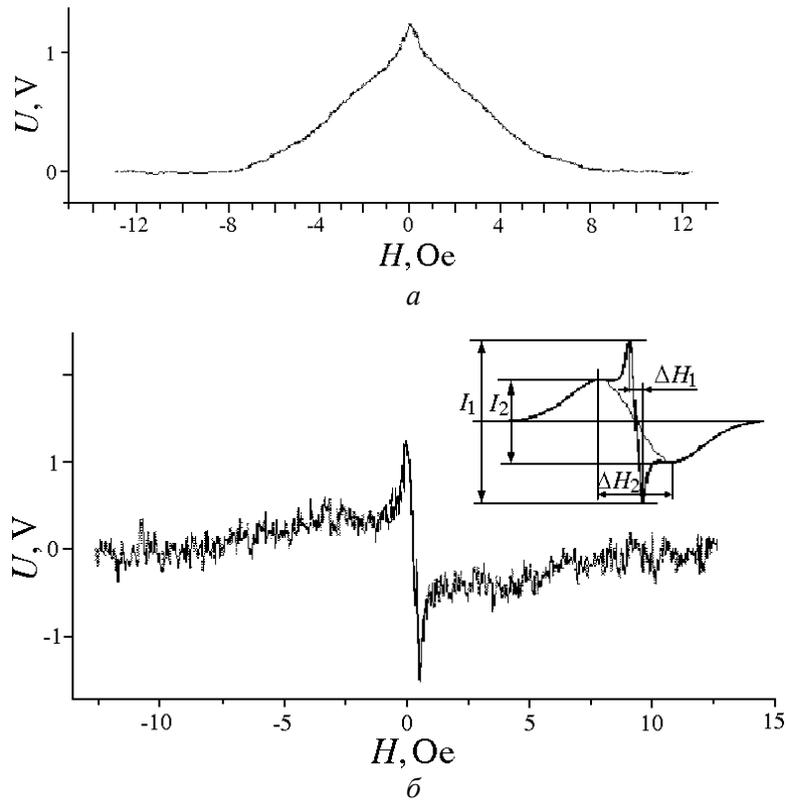


Рис. 2. Линия поглощения ЯМР 1H в угле (а) и ее производная (б) (на вставке схематически показана структура спектра ЯМР, записываемого на автодинном спектрометре)

В выполненных нами экспериментах наблюдалась необычно сильная зависимость интенсивности сигнала ЯМР 1H от величины приложенного гидростатического давления и знака приращения нагрузки. Трансформация спектров наглядно показана на рис. 3. Видно, что при росте давления от 0 до максимального (1000 МПа) значения происходит постепенное уменьшение амплитуды. При отрицательном приращении (снижении) давления, начиная со ступени 500 МПа, наблюдается резкое увеличение интенсивности узкой составляющей полного сигнала ЯМР. Причем интенсивность узкой линии при полной разгрузке намного превосходит интенсивность той же линии до начала увеличения давления (соотношение амплитуд $4.768/0.651 = 7.324$).

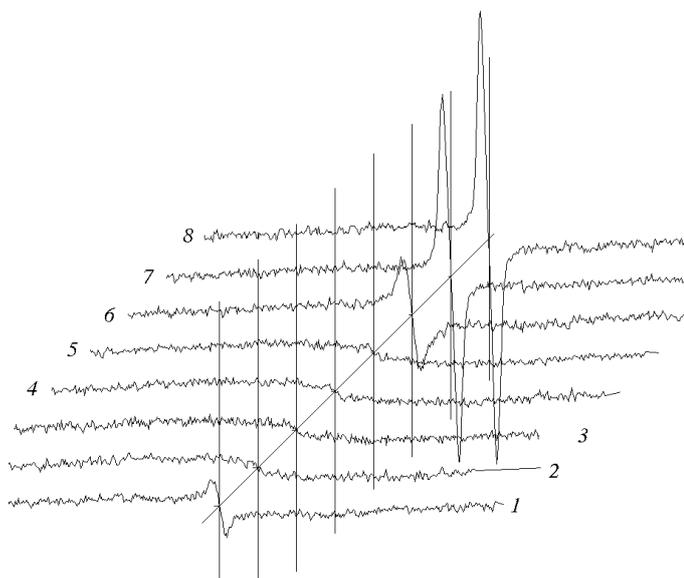


Рис. 3. Последовательность спектров ЯМР ^1H в угле марки «К» за один цикл измерений: при нагружении P , МПа: 1 – 0, 2 – 700, 3 – 1000; при разгрузке: 4 – 700, 5 – 500, 6 – 300, 7 – 100, 8 – 0

Всего было выполнено три серии экспериментов с образцами данной марки угля. Характер зависимости был одним и тем же как для образцов с естественным содержанием ($\sim 1\%$) влаги, так и для высушенных, с содержанием влаги менее 0.1% .

Детальная математическая обработка спектров по методике [12] показала, что изменения в структуре угля начинаются еще в процессе роста давления. Уже при 700 МПа наблюдается относительное увеличение интенсивности узкой линии. При больших давлениях отмеченный эффект маскируется, по видимому, растущей плотностью перфтороктана и исследуемого вещества. При постепенной разгрузке КВД эффект начинает проявляться.

Возникновение в спектре ЯМР интенсивной узкой линии соответствует, по нашему мнению, появлению в структуре образца подвижных протонов. Возможно, это связано с механохимическими реакциями, стимулированными обработкой давлением [13]. В [14] на основе анализа результатов работ по химии углей приводятся данные о том, что в органической массе угля вследствие воздействия различных факторов возможно перераспределение водорода и кислорода. Применительно к нашему случаю таким фактором является высокое давление. В результате действия последнего возможна переориентация структурных элементов органики угля, приводящая при достижении определенных условий к разрыву валентных связей с выделением отдельных радикалов или их ассоциации в новую структуру. В наших экспериментах мы, скорее всего, имеем дело с появлением под действием давления нового водородосодержащего образования или со значительным повышением концентрации уже имеющихся (одной или нескольких) составляющих органической массы угля. В любом случае из органики угольного вещества выделяется подвижный флюид. На это указывает, кроме повышения интенсивности узкой линии, ее малая ширина, сравнимая с шириной линии ЯМР от жидкости или даже газа. Пока с уверенностью можно лишь констатировать тот факт, что выделившееся вещество прочно удерживается внутри образца. За-

метного понижения интенсивности узкой компоненты спектра не удалось достичь продолжительной сушкой (при 100°C) образца после разгрузки. Исследование рабочей жидкости на наличие протонов, проведенное сразу после разборки КВД, дало отрицательный результат. Жидкость осталась чистой, что подтвердило правильность ее выбора для указанного эксперимента.

1. Э. Штах, М.-Т. Маковски, М. Тейхмюллер и др., Петрология углей, Мир, Москва (1978).
2. И.С. Гарбер, В.Е. Григорьев, Ю.Н. Дунак и др., в кн.: Разрывные нарушения угольных пластов (по материалам шахтной геологии), Недра, Ленинград (1979).
3. Ю.Н. Мальшев, К.Н. Трубецкой, А.Т. Айруни, Фундаментально прикладные методы решения проблемы метана угольных пластов, Изд-во Академии горных наук, Москва (2000).
4. В.В. Видовский, Е.И. Проконец, Сборник работ по химии углей, 1929–1931, ОНТВУ «Вугілля, руда», Харьков (1932), с. 38.
5. Д.Т. Забрамный, Труды лаборатории угля АН СССР, Изд-во АН СССР, Москва (1966), вып. VI, с. 83.
6. S. Karaivanov, Z. Petraunova, Fuel **46**, 239 (1967).
7. А.Д. Алексеев, В.Е. Зайденварг, В.В. Синолицкий, Е.В. Ульянова, Радиофизика в угольной промышленности, Недра, Москва (1992).
8. В.Г. Сынков, В.А. Конозенко Е.И. Осыка, А. с. 503701 СССР, МКИ⁴ В 23 Р 11/02, Опул. 25.02.76, Бюл. № 7.
9. П.И. Поляков, В.Г. Сынков, Приборы и техника эксперимента № 1, 223 (1977).
10. В.Г. Сынков, ФТВД **9**, № 4, 46 (1999).
11. Э. Эндрю, Ядерный магнитный резонанс, В.Н. Лазукин (ред.), Изд-во иностр. лит., Москва (1957).
12. А.Д. Алексеев, В.В. Завражин, А.Д. Меляков, Г.А. Троцкий, ФТВД **12**, № 1, 71 (2002).
13. E.U. Franck, G. Wiegand, in: Proc. of the Joint XV AIRAPT and XXXIII EHPRG International Conference, W.A. Trzeciakowski (ed.), World Scientific, Warsaw (1995), p. 809.
14. С.Г. Гагарин, Г.Б. Скрипченко, Химия твердого топлива № 3, 3 (1986).

A.D. Alekseyev, N.N. Kovriga, A.N. Molchanov, V.G. Synkov

NMR INVESTIGATION OF THE KINETICS OF STRUCTURE CHANGES IN COAL SUBSTANCE UNDER HIGH PRESSURE

High hydrostatic pressure effect on kinetics of structure changes in the organic mass of fossil coal has been studied experimentally. It is assumed that high pressure stimulates the physico-chemical reactions of destruction-synthesis in the organic coal mass, thus resulting in the formation of a mobile hydrogen-containing fluid.

Fig. 1. High-pressure chamber: 1 – investigated sample; 2 – autodyne input circuit; 3 – shutter; 4 – sealing rings; 5 – body; 6 – nut; 7 – plunger; 8 – sealing rings; 9 – nut; 10 – strain gage-manometer

Fig. 2. ¹H NMR absorption line in coal (a) and its derivative (b). In the insert: schematic

showing of NMR spectrum structure recorded by autodyne spectrometer

Fig. 3. Sequence of ^1H NMR spectra in coal of rank «K» in one cycle of measurements: under loading P , МПа: 1 – 0, 2 – 700, 3 – 1000; under unloading: 4 – 700, 5 – 500, 6 – 300, 7 – 100, 8 – 0

PACS: 61.43.Nv, 61.72.Qq

Н.И. Красько, В.В. Назимко

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ГОРНОГО ДАВЛЕНИЯ, СОПРОВОЖДАЮЩЕЙ ОБРУШЕНИЕ
ПОРОДНЫХ СЛОЕВ КРОВЛИ В ОЧИСТНОМ ЗАБОЕ

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

Статья поступила в редакцию 28 ноября 2002 года

Исследована динамика обрушений кровли вслед за движущимся очистным забоем. Разработана геомеханическая модель для прогнозирования динамики обрушений и напряженного состояния массива в окрестности движущегося очистного забоя.

Одной из важнейших задач горнодобывающей промышленности Украины является обеспечение безопасности и эффективности подземных работ, поскольку около 80% всех полезных ископаемых добывается подземным способом. Весьма характерное проявление горного давления – обрушение пород кровли, которое сопровождается опасными динамическими процессами перераспределения напряжений и разрушением массива в окрестности очистных забоев. Однако динамика обрушения породных слоев в кровле очистного забоя весьма сложна и трудно поддается исследованию. В натуральных условиях можно получить лишь ограниченную информацию, относящуюся только к отдельным компонентам проявления горного давления. Вместе с тем знание об эволюции напряженно-деформированного состояния горного массива в окрестности очистного забоя в процессе обрушения породных слоев кровли дает основополагающую информацию при исследовании динамических проявлений горного давления. Достаточно просто получить такую информацию можно лишь с помощью компьютерного моделирования, если выбрать подходящую геомеханическую модель изучаемого процесса.

Обрушение кровли характеризуется наличием существенно необратимых процессов в окрестности очистного забоя и примыкающего выработанного пространства. При этом главными процессами являются разрушение породных слоев (с их последующим падением на почву отработанного пласта или на ранее обрушенные породы) и самоподбуртовка вышележащих пород вследствие разрыхления обрушенных пород. Эти два процесса активно взаимодействуют, порождая сложные периодические проявления горного давления у груди очистного забоя и в выработанном пространстве. Существующие методы механики сплошной среды (в частности метод конечных и граничных

элементов) не подходят к решению задачи о перераспределении напряжений и деформаций в процессе обрушения кровли. Причина состоит в том, что в данном случае важны стадии не столько упругого и пластического деформирования, сколько обрушения и дезинтеграции пород с их последующим разуплотнением. Для решения указанной задачи наиболее подходящим (на сегодняшний день) является метод дискретных элементов, разработанный проф. Кундаллом [1]. Преимущество данного метода состоит в том, что он с одинаковой достоверностью учитывает все основные стадии, начиная с упругого деформирования через обрушение, падение и дезинтеграцию блоков с последующей дезориентацией обломков и заканчивая доуплотнением обрушенных пород. Именно этот метод использован при анализе динамики напряженно-деформированного состояния в окрестности очистного забоя в процессе обрушения кровли.

При этом были решены 12 отдельных задач, которые охватывают основные горнотехнические ситуации, чаще всего возникающие в практике угледобычи. Были выделены три основные группы задач, связанных с: обрушением кровли в штатном режиме, когда призабойное пространство и механизированная крепь остаются в безопасном состоянии; аварийным обрушением кровли, при котором происходит посадка крепи на жестко; обрушением подработанной толщи при первой посадке кровли в процессе отхода лавы от разрезной печи.

Все задачи решены для типичных горно-геологических условий, соответствующих Донецко-Макеевскому угледобывающему району. Глубина работ изменялась в пределах 500–800 м; вмещающие породы характеризовались средней прочностью и обрушаемостью; кровля состояла из отдельных слоев, мощность которых составляла от 0,5 до 5 вынимаемых мощностей угольного пласта. Скорость продвижения очистного забоя соответствовала диапазону 50–150 м/мес. Время деформирования разбивалось таким образом, чтобы длительность одного цикла пересчета напряжений и смещений составляла величину порядка 0,01–0,001 с. При общем числе циклов порядка 20–30 тысяч охватывался временной интервал, достаточный для того, чтобы описать процесс обрушения от зарождения трещин впереди очистного забоя до падения блоков породы в выработанное пространство.

На рис. 1 показано состояние модели в процессе падения породного блока на почву для случая, когда обрушение происходит с сохранением условий безопасности. Как видно, картина общего деформирования и разрушения пород весьма сходна с той, которую часто наблюдают на физических моделях или в натуральных условиях. Впереди лавы над кромкой очистного забоя отмечается локальная область ослабления кровли, при этом поврежденность массива распространяется на ограниченном участке. Такая ситуация весьма типична и часто встречается на практике. Следы локальных трещин и заколов, параллельных линии очистного забоя, можно наблюдать в непосредственной кровле очистного забоя, что характерно почти для всех лав региона. Важно отметить, что эта локальная поврежденность не приводит к потере устойчивости кровли, ее обрушению в призабойное пространство и т.п. Наличие таких заколов свидетельствует лишь о действии высокой концентрации напряжений на кромке угольного пласта, что согласуется с общими представле-

ниями о закономерностях распределения опорного давления впереди очистного забоя.

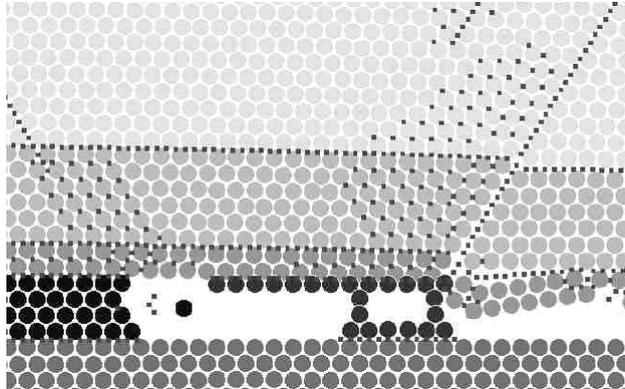


Рис. 1. Состояние модели в процессе обрушения кровли

В процессе обрушения наблюдается отслоение отдельных фрагментов угля из груди очистного забоя, что весьма типично для реальных условий и свидетельствует о том, что моделировался действительно динамический процесс обрушения кровли, а не его статическая имитация. Это усиливает достоверность результатов моделирования.

После упругой стадии деформирования (здесь она не рассматривается в силу хорошей изученности) происходит расслоение кровли вдоль слоевых контактов, причем начинается оно в первую очередь над кромкой очистного забоя и впереди него. Затем отрывистые цепочки расслоений сливаются в сплошные линии на контакте слоев. Характерно, что после нарушения контактов происходит дальнейшее расслоение пород в пределах сплошных слоев. Последующее нарушение сплошности кровли протекает в виде накопления поврежденности в форме запредельных деформаций сдвига. Такие области нарушенности появляются над краевой частью массива и режущим рядом механизированной крепи. Лишь на заключительной стадии обрушения по линии облома кровли возникают отрывные запредельные деформации. Другими словами, в начале процесса обрушения главную роль выполняют деформации сдвига, а на заключительной стадии – деформации отрыва.

Максимальная концентрация напряжений наблюдается прежде всего над краевой частью массива и посадочным рядом механизированной крепи. Распределение вертикальной нормальной компоненты наиболее контрастно по сравнению с главной и горизонтальной нормальными. Касательная компонента напряжений концентрируется в области изгиба слоя непосредственной кровли над перекрытием механизированной крепи и в нижней области краевой части пласта. При этом наибольшее значение имеет компонента напряжений, порождающая сдвиг в вертикальной плоскости. Это согласуется с тем, что активную роль в формировании напряженного состояния в окрестности очистного забоя выполняют силы горного давления. Поэтому наибольшая интенсивность касательных напряжений наблюдается в вертикальном направлении, порождающем сдвиг вдоль активной компоненты горного

давления.

Характерно, что в момент, предшествующий обрушению, нормальные напряжения распределяются более равномерно, хотя их уровень в целом выше. После обрушения слоев уровень давления заметно падает, хотя напряжения больше концентрируются над краевой частью пласта и посадочным рядом механизированной крепи (рис. 2). Такие закономерности хорошо согласуются с общими представлениями о динамике процесса обрушения, что гарантирует достоверность выводов дальнейшего анализа.

Из рис. 2 хорошо видно, что в указанных зонах в период перехода от зависания к обрушению наблюдается скачок напряжений. В целом по всем компьютерным экспериментам перепад давления над краевой частью угольного пласта составлял от 1 до 12%, а над посадочным рядом крепи – от 8 до 26%. Такая разница закономерна, поскольку концентрация напряжений впереди очистного забоя определяется весом всей зависшей толщи пород, а над посадочным рядом крепи – только нескольких слоев пород в пределах зоны полных обрушений. Поэтому обрушение нескольких слоев на фоне пригрузки краевой части пласта не так заметно изменяет напряженное состояние массива, как облом консольных частей этих слоев над посадочным рядом механизированной крепи.

Таким образом, обобщив предварительный анализ динамики процесса обрушения кровли в наиболее типичных горнотехнических ситуациях, можно выделить его главные особенности. Они заключаются в поэтапности раз-



Рис. 2. Динамика изменения коэффициента концентрации напряжений над краевой частью массива и над посадочным рядом механизированной крепи в процессе обрушения слоя кровли: о – на забое, Δ – на стойке

рушения кровли с последовательным участием касательных, а затем – нормальных растягивающих напряжений, а также в возникновении перепадов горного давления на 10–30% в местах облома породных слоев. Подчеркнем, что процесс обрушения протекает многостадийно, хотя и весьма быстро. Поэтому такие важнейшие параметры, как места накопления поврежденности пород кровли, концентрации напряжений и разрушений, перемещаются в пространстве и времени и на разных участках массива разные. Необходимо найти подход для обобщения процесса обрушения кровли с его описанием моделью, по возможности, простой и вместе с тем физически и геомеханически обоснованной.

В силу того, что кровля обрушается послойно, эту задачу удалось решить

только в результате следующего подхода. Как уже было отмечено, во всех случаях обрушений активное участие в накоплении поврежденности массива принимает касательная компонента напряжений, а решающую роль на завершающей стадии обрушения играет нормальная растягивающая компонента. С другой стороны, процесс зависания и обрушения кровли очистного забоя достаточно хорошо изучен с позиций теории балки или плиты в случае пространственной постановки задачи. Применимость теории балки многократно подтверждена известными отечественными и зарубежными учеными [2–4].

Из теории сопротивления материалов хорошо известно, что наиболее подходящей теорией прочности для балки является энергетическая, которая выражается следующей зависимостью:

$$\sigma_e = \sqrt{(\sigma_{x(y)}^2 + 3\tau_{x(y)}^2)} \geq [\sigma], \quad (1)$$

где σ_e – эквивалентное напряжение; $\sigma_{x(y)}$, $\tau_{x(y)}$ – нормальные растягивающие и касательные напряжения, действующие в балке-слое в направлениях x и y соответственно; $[\sigma]$ – допустимые напряжения.

Как видим, все положения математического моделирования весьма хорошо согласуются с указанной теорией, что дает основание использовать ее в качестве базовой основы при обобщении процесса послойного обрушения толщи. В конечном итоге важно знать высоту полных обрушений, которая, как показано выше, существенно изменяется по длине выемочного столба и от которой зависит коэффициент подбуртовки вышележащей толщи.

Учтем также тот экспериментальный факт, что слои кровли активно взаимодействуют между собой в процессе деформирования и обрушения. Другими словами, поля напряжений в отдельных слоях существенно взаимовлияют друг на друга, коррелируя и согласовывая очередность обрушений и степень зависания. Можно утверждать, что есть веские основания рассматривать кровлю, состоящую из нескольких слоев, как единое целое. Важно только найти подходящий параметр для такого обобщения.

Для объединения всех слоев в единую систему был найден эквивалент на основе приведения прочностных параметров и компонент напряжений с учетом расстояния от каждого слоя до обнажения кровли в очистном забое [5]. Правомерность такого подхода уже подтверждена более ранней работой, направленной на создание геомеханической системы прогноза вывалов кровли в призабойное пространство [6]. Как показали результаты моделирования [6], процесс обрушения кровли зарождается у груди очистного забоя или на уровне посадочного ряда механизированной крепи. Именно здесь происходит первоначальное накопление поврежденности от сдвиговых деформаций, и в этих же местах впервые вступает в действие предельное растягивающее нормальное напряжение, завершая акт обрушения слоя. Поэтому правомерно приведение всех определяющих характеристик кровли к уровню обнажения или к уровню границы между непосредственной кровлей и угольным пластом. Данным подходом подчеркивается тот факт, что обрушение кровли начинается с данного места и дальнейшее развитие обрушения определяется прежде всего прочностными характеристиками пород, примыкающих к непо-

средственной кровле. Именно поэтому в классификации ДонУГИ значительное внимание справедливо уделено характеристике пород непосредственной кровли с точки зрения обеспечения самоподбуртовки, что, в свою очередь, влияет на весь дальнейший характер обрушения.

Таким образом, пределы прочности пород на растяжение, касательная и нормальная компоненты напряжений в отдельных слоях приводились к обнажению непосредственной кровли пласта по зависимости

$$\sigma = \frac{\sum \sigma_i h_i / Y_i}{\sum h_i / Y_i}, \quad (2)$$

где σ – приведенный параметр (предел прочности или эквивалентное напряжение, определяемое для каждого слоя по зависимости (1)); σ_i – параметр приведения в конкретном i -м слое породы; h_i – мощность i -го слоя; Y_i – расстояние от центра тяжести i -го слоя до обнажения непосредственной кровли.

Такое приведение было осуществлено на всех этапах обрушения породных слоев для всех отработанных моделей. Приведение выполнялось на высоту текущего обрушения. Для сопоставимости при объединении всех данных в одну статистическую выборку высота полных обрушений выражалась в безразмерном виде, т.е. в величинах вынимаемой мощности пласта. В процессе компьютерного моделирования максимальная достигнутая высота полных обрушений равнялась 24 вынимаемым мощностям пласта. Это хорошо согласуется с результатами натуральных измерений, показавших, что данная высота редко превышает 30 вынимаемых мощностей.

После выполнения операций приведения определялся параметр напряженности S пород кровли по зависимости

$$S = \sigma_e / \sigma, \quad (3)$$

где σ_e и σ обозначают приведенные эквивалентное напряжение и предел прочности на растяжение.

Затем был построен график зависимости безразмерной высоты полных обрушений кровли от параметра ее напряженности. Оказалось, что между указанными параметрами существует достаточно тесная корреляционная связь ($R^2 = 0,89$), которая может быть выражена линейной зависимостью. Вообще говоря, в геомеханическом смысле такая зависимость достаточно логична и ясна. Ее физический смысл заключается в том, что чем значительнее действующие эквивалентные напряжения превышают приведенный предел прочности пород, тем на большую высоту обрушится кровля. Фактор напряженности пород кровли может увеличиваться не только с уменьшением приведенного предела прочности, но и с увеличением ее прогиба в силу меньшей степени подбуртовки. Также важно, что данная зависимость учитывает все слои кровли, участвующие в процессе обрушения, и расстояние от центра тяжести слоев до обнажения непосредственной кровли. Это дает возможность обобщить процесс обрушения кровли как единого целого эквивалента, заменяющего реальную слоистую толщу, в которой процесс обрушения отдельных слоев протекает последовательно и растянут во времени и пространстве.

Установленная зависимость была положена в качестве физической основы геомеханической модели для расчета динамики обрушения кровли вслед за движущимся очистным забоем. Совокупность слоев пород непосредственной и основной кровель рассматривали как единую плиту, имеющую эквивалентные деформационные и прочностные характеристики. Приведение этих параметров производили по зависимости (2). Задачу о распределении напряжений в основании плиты-кровли решали методом конечных разностей. При этом подвигание очистного забоя моделировали на заданный шаг. В каждом узле расчетной сетки вычисляли эквивалентные напряжения и в случае нарушения условия (3) вычисляли высоту обрушения кровли. В случае обрушения кровли пропорционально высоте обрушения увеличивали жесткость основания плиты-кровли, что в физическом смысле отвечает самоподбуртовке обрушенных пород. Чем больше высота обрушения, тем значительнее эффект самоподбуртовки.

Таким образом, путем учета двух основных геомеханических процессов – обрушения и самоподбуртовки – была создана модель, способная имитировать периодичность сдвижений массива в окрестности движущегося очистного забоя. На рис. 3 показан пример распределения обрушений кровли в выемочном столбе одиночного очистного забоя для следующих условий: глубина работ 600 м, мощность пласта 1,5 м, длина лавы 200 м, скорость ее подвигания 150 м/мес, что отвечает современным темпам подвигания механизированных очистных забоев. Распределение остаточной высоты кровли, которая осталась необрушенной, хорошо отражает периодичность процесса посадки основной кровли. Шаг посадки составляет порядка 200 м, что совпадает с результатами натурных наблюдений в современных высокопроизводительных очистных забоях. Такая значительная величина шага обрушения объясняется конечной долговечностью вмещающих пород, обеспечивающей зависание кровли на значительных пролетах при высоких скоростях подвигания. Характерно, что такие периодические зависания кровли создают специфическую динамику опорного давления впереди очистного забоя, приведенную на рис. 4. Сопоставление рис. 3 и 4 свидетельствует, что пики опорного давления совпадают с периодами зависания кровли.

На рис. 5 приведена картина обрушения прочной кровли в примыкающем к ранее выработанному пространству очистном забое. Расчет, выполненный для одиночной лавы, показал, что обрушение кровли происходит только при ее первичной посадке, когда лава отошла от разрезной печи.

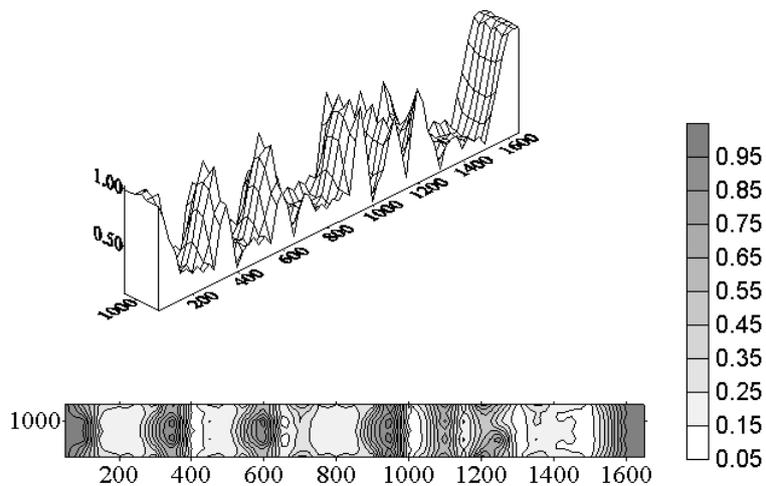


Рис. 3. Распределение мощности необрушенной кровли по длине выемочного столба одиночной лавы

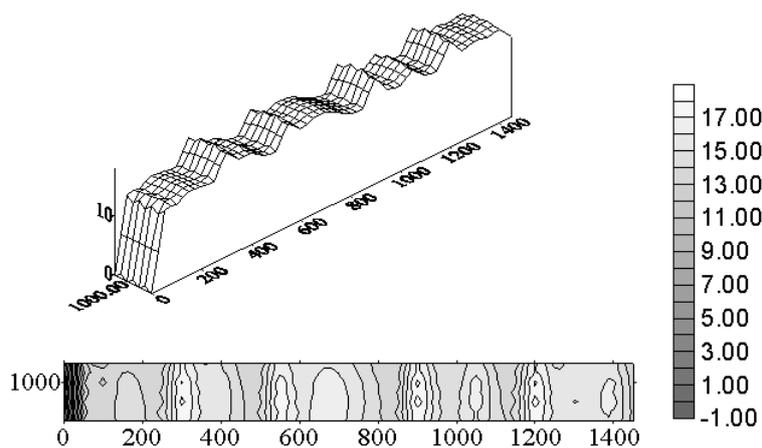


Рис. 4. Динамика опорного давления впереди движущейся лавы

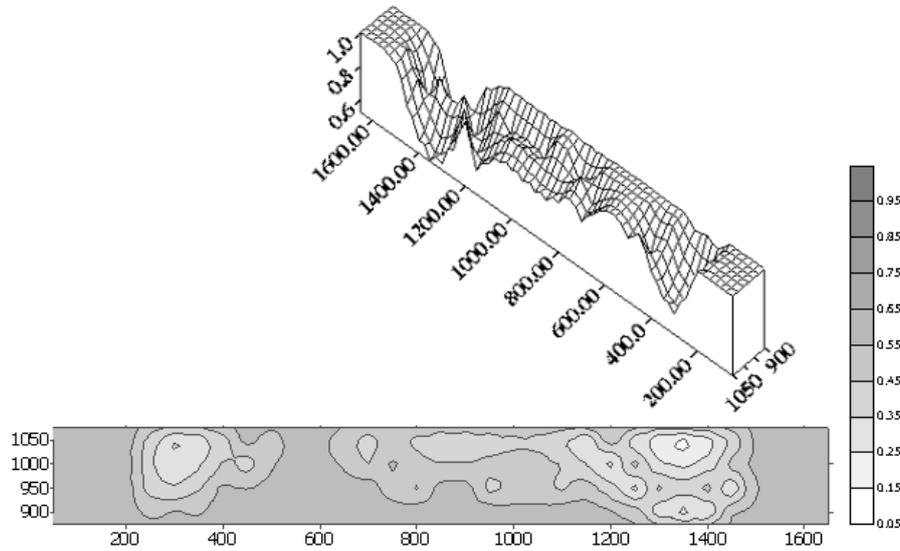


Рис. 5. Распределение мощности необрушенной кровли по длине выемочного столба лавы, примыкающей к ранее выработанному пространству

После первичной посадки создаются условия для плавного прогиба кровли, поскольку на высоких скоростях подвигания ее пролет достигает длины, при которой изгибающие, крутящие моменты и перерезывающие силы не создают опасных или предельных эквивалентных напряжений. Как видим, в случае примыкания лавы к ранее выработанному пространству условие равновесия нарушается и наблюдается обрушение кровли со стороны примыкающего пространства. При этом распределение высот обрушения носит несимметричный характер. Такой результат хорошо согласуется с физическим смыслом и наблюдаемыми проявлениями горного давления в натуральных условиях. Выраженное зависание кровли действительно имеет место со стороны нетронутого массива.

Таким образом, созданная модель позволяет прогнозировать динамические проявления горного давления в окрестности движущегося очистного забоя при произвольной конфигурации выработанного пространства.

1. *P.A. Cundall, O.D.L. Strack*, *Geotechnique* **29**, 1, 47 (1979).
2. *Н.М. Протодьяконов*, *Давление горных пород и различное крепление*, Госгортехиздат, Москва (1930).
3. *Г.Н. Кузнецов*, *Изучение проявлений горного давления на моделях*, Углетехиздат, Москва (1959).
4. *А.А. Борисов*, *Исследование вопросов горного давления методом объемных моделей*, Госгортехиздат, Москва (1960).
5. *Н.Я. Суворов, М.И. Чугай*, *Изв. вузов. Горный журнал* № 6, 32 (1971).
6. *Ю.Б. Грядущий*, *Геомеханические основы управления вывалоопасными кровлями в очистных забоях*, Техніка, Киев (1998).

N.I. Kras'ko, V.V. Nazimko

MODELING OF ROCK PRESSURE REDISTRIBUTION
DUE TO ROOF CAVING IN VICINITY OF ADVANCING LONGWALL FACE

Roof caving in a longwall face has been investigated by discrete element method. It was discovered that the caving is a complex process that begins with separation and disintegration of adjacent rock layers under action of shear stress. Tensile stress acts at the final stage of the caving. New geomechanic model has been developed to simulate periodic roof caving and stress redistribution around advancing longwall face.

Fig. 1. State of the model during roof caving

Fig. 2. Stress concentration dynamics in the rib of the face and over powered support leg: o – at the face, Δ – at support leg

Fig. 3. Distribution of caving height along an isolated panel advance

Fig. 4. Redistribution of abutment pressure in front of the longwall face along area of extraction

Fig. 5. Distribution of caving height along the panel adjacent to a gob

PACS: 06.30.-k, 07.35.+k

С.Н. Шевчук, И.С. Белоусов, С.А. Ивахненко

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА НА ЗАТРАВКЕ

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины
04074, г. Киев, ул. Автозаводская, 2

Статья поступила в редакцию 4 ноября 2002 года

Исследована термическая стабильность различных изоляционных материалов, применяемых для изоляции термодинамических проводов при выращивании монокристаллов алмаза в области термодинамической стабильности. Показано, что использование солей NaCl и CsCl для электроизоляции позволяет при выдержках в течение 50 h и более сохранять сопротивление электроизоляции в пределах нескольких килоом при температурах до 1850 °C. Методика измерения температуры с помощью термодинамических датчиков, изолированных хлористым цезием, дает возможность надежно обеспечить контроль процесса выращивания структурно совершенных монокристаллов алмаза в течение 100 h и более.

Для выращивания структурно совершенных монокристаллов необходимо точное поддержание температуры в течение длительного промежутка времени. Выращивание монокристаллов алмаза методом температурного градиента [1] требуется проводить в области термодинамической стабильности алмаза при давлении более 5–5.5 GPa, при котором измерить температуру с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$ методически достаточно затруднительно. Из всех существующих методов измерения температуры наиболее подходящим и используемым в настоящее время является измерение с помощью термопар [2]. Однако и в этом случае существует множество методических трудностей, не позволяющих выполнить этот процесс с достаточной степенью точности. Среди факторов, которые больше всего влияют на точность измерений, можно выделить следующие: воздействие высоких давлений на термоэдс термопар, отвод тепла от измеряемого объекта по термопарным проводам, большие градиенты давления и температуры в зоне измерения, отсутствие надежных реперных данных для калибровки термопар, низкая надежность электроизоляции термопарных проводов. Из всех перечисленных факторов наиболее существенно воздействуют первый и последний.

Высокое давление влияет на абсолютную точность измерения термоэдс с помощью термопар. Применение специальных методов их калибровки [3,4] позволяет достаточно точно контролировать температуру при высоком давлении.

Вопрос временной стабильности термоизоляции проводов на протяжении достаточно длительных (десятки часов) выдержек, необходимых для проведения процесса выращивания монокристаллов, мало изучен. Особенно актуальна эта проблема при выращивании крупных монокристаллов алмаза массой более 1 ст, когда давление и температуру необходимо поддерживать с точностью соответственно ± 0.1 GPa и $\pm 2^\circ\text{C}$. Электроизоляционные материалы при высоком давлении ведут себя существенно отлично по сравнению с поведением при атмосферном давлении. Например, широко распространенные для этой цели материалы Al_2O_3 , MgO в контакте с графитом насыщаются углеродом; их электрическое сопротивление из-за этого уменьшается на много порядков. То же происходит с другими видами оксидной керамики, применяемой в качестве изоляции при высоких давлениях. Проблема измерения температуры усугубляется еще тем, что термопарные провода на границе между высоким давлением и атмосферным оказываются в зоне сильного истечения материала, которое происходит при нагружении аппарата высокого давления (АВД), ввиду чего достаточно сильно деформируются.

В настоящей работе представлены результаты исследований по определению термической стабильности различных изоляционных материалов, применяемых для электроизоляции термопарных проводов, используемых для контроля температуры при выращивании монокристаллов алмаза в области термодинамической стабильности. На рис. 1 приведена схема ячейки для выращивания монокристаллов в АВД типа тороид [5] с диаметром рабочей полости 40 мм. Управление нагревом ячейки можно было осуществлять с использованием:

- высокоточного регулятора температуры, обеспечивающего поддержание необходимого уровня по сигналу термопары;
- высокопрецизионного регулятора мощности.

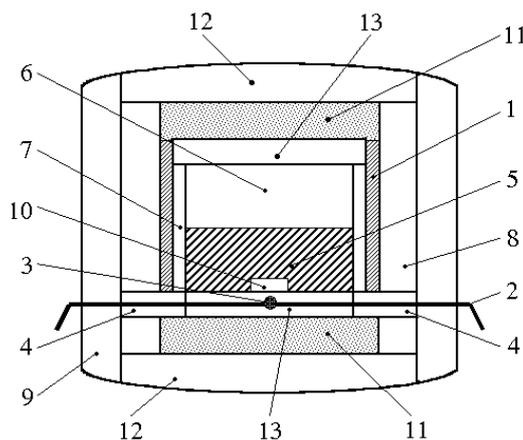


Рис. 1. Схема ячейки для выращивания монокристаллов алмаза с измерением температуры: 1 – графитовый нагреватель; 2 – термопарные провода ПР30 и ПР6; 3 – спай термопары; 4 – изоляционные трубки; 5 – металлрастворитель; 6 – источник углерода; 7 – цилиндр из соли; 8, 9 – втулки контейнера; 10 – затравочный кристалл; 11 – нагреватель; 12 – торцевой нагреватель; 13 – диск из соли

В первом случае необходимая температура поддерживалась по сигналу термопарного датчика, который одновременно выполнял функции измерения и задания температуры.

Для измерения температуры применялась термопара платинородий (30% Rh)–платинородий (6% Rh) (ПР30/6), которая при атмосферном давлении имеет стандартную калибровку до 1800°C [6]. Эта термопара устойчива против воздействия агрессивных сред. С увеличением давления температура плавления материалов термопарных проводов возрастает и при 5.5 GPa превышает 2000°C [7]. Платинородий является достаточно пластичным сплавом для того, чтобы выдерживать высокие пластические деформации без разрушения в зоне сжимаемой прокладки.

По сравнению с другими термопарами, применяемыми для высокотемпературных измерений, термопара ПР30/6 имеет несомненные преимущества: перед ПП1 – в отношении верхнего предела измерений (он выше более чем на 200°C) и перед вольфрамрениевыми (ВР) – в отношении временной стабильности (ВР-провода из-за способности сплавов W–Re образовывать фазы внедрения при высоких давлениях насыщаются В, N, С и О, вследствие чего при проведении измерений наблюдается дрейф термоэдс. Кроме того, для термопар ВР совершенно не изучен вопрос воздействия высоких давлений на их показания. По этим двум причинам ВР-термопары не используются при измерении высоких температур при высоких давлениях.

Толщина термопарных проводов ПР30 и ПР6 оптимизировалась, исходя из соображений уменьшения теплоотвода из ростовой зоны (сечение термопары должно быть как можно меньше) и способности выдерживать истечение среды, передающей давление, без обрыва (100%-ная гарантия сохранения целостности достигается при толщине не менее 0.3 mm); таким образом, диаметр проволоки 0.3 mm обеспечивал высокую надежность проведения измерения.

Как видно из рис. 1, термопарные провода проходят через графитовый нагреватель, от которого их необходимо изолировать надежной электроизоляцией. В качестве таковой были испытаны различные виды оксидной керамики – Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , а также соли $NaCl$, $CzCl$ и гексагональный нитрид бора. Алундовая керамика (Al_2O_3) имела форму одноканальных трубочек с наружным диаметром 2 mm и внутренним 0.35 mm. Были использованы два вида керамики: производства Харьковского института огнеупоров и германской фирмы «De Gussa»; пористость этой керамики составляла соответственно 6 и 3.5%. На рис. 2 представлено изменение сопротивления изоляции из Al_2O_3 при повышении температуры в ростовой ячейке до 1400°C и выдержке при этой температуре в течение 2 h.

Измерение сопротивления изоляции проводилось контактным методом при разрыве измерительной цепи. При этом один измерительный провод соединялся с металлической деталью АВД, имеющей контакт непосредственно с графитовым нагревателем, а другой – непосредственно с термопарным проводом; для измерений использовался широкодиапазонный измерительный прибор (Ц4317).

Как видно из рис. 2 (кривая 1), при повышении температуры сопротивление алундовой изоляции экспоненциально уменьшается от 40 kΩ при 400°C до 5 kΩ при 900°C и нескольких ом при $T > 1300°C$. После выдержки в течение 2 h и дальнейшего снижения температуры сопротивление термопар остается на уровне 2–4 Ω вплоть до комнатной температуры (рис. 2, кривая 1').

Изучение материала изоляции после разборки ячейки высокого давления показало, что уменьшение сопротивления и ухудшение электроизоляционных свойств происходит из-за проникновения углерода в поры термоизоляции Al_2O_3 при контакте с графитовым нагревателем при высоких температурах.

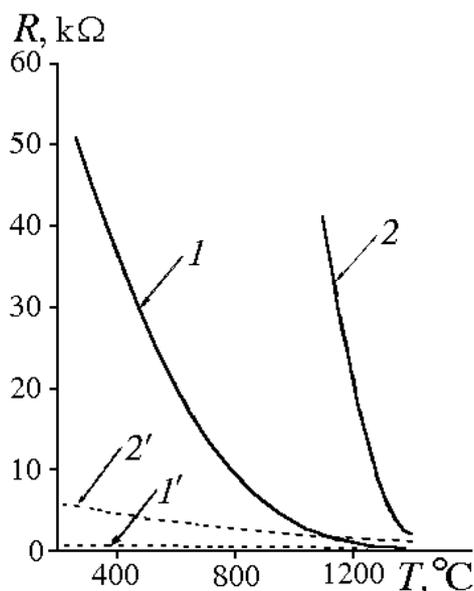


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления изоляции термодарных проводов: I — алунд, 2 — NaCl

Попытка предотвратить проникновение углерода путем применения молибденовых чехлов (Мо-фольга толщиной 0.05 mm в два-три слоя) приводит к некоторому улучшению изоляционных свойств. Однако достичь уровня сопротивления выше, чем 20 Ω , не удалось.

Кроме алундовой керамики отечественного производства из Al_2O_3 и керамики «De Gussa», в качестве электроизоляции термодарных проводов использовались трубочки из ZrO_2 и MgO , которые изготавливались на Харьковском заводе огнеупоров. Эти материалы ведут себя при высоких температурах подобно Al_2O_3 .

Представляло интерес испытать гексагональный нитрид бора в качестве электроизоляции. Результаты резистометрии электроизоляции из гексагонального нитрида бора свидетельствуют, что даже при 1400 °C ($P = 5.2$ GPa) сопротивление изоляции остается равным нескольким килоомам, однако, начиная с температуры 1430 °C, наблюдается дрейф значений термодары ПР30/6 в сторону уменьшения при одной и той же мощности нагрева, поддерживаемого высокопрецизионным регулятором мощности. Исследование термодарных проводов показало, что причиной этому служит загрязнение их свободным бором, содержащимся в гексагональном нитриде бора. Избежать этого можно путем предварительного отжига $h\text{BN}$ при $T \approx 800$ °C на воздухе в течение 8–10 h; при этом происходит окисление бора до B_2O_3 . После такой

процедуры гексагональный нитрид бора можно применять для изоляции термопар при температурах до 1500°C. При температуре выше этого значения при $P > 5$ GPa происходит переход $hBN \rightarrow cBN$.

Представляло интерес испытать в качестве изоляции термопарных проводов соли NaCl и CzCl. Эти вещества имеют большую величину dT/dP кривых плавления, и при давлении 5.5 GPa температура плавления составляет 1600 и 1800°C соответственно для NaCl и CzCl [8].

Для испытания NaCl и CzCl в качестве электроизоляции термопарных проводов были изготовлены специальные пресс-формы, позволяющие формировать из них трубочки ($d_{ext} = 2$ mm, $d_{int} = 0.5$ mm, $l = 6$ mm), которые изготавливались путем прессования. Прессование этих трубочек при давлении 0.25 GPa позволяет уплотнить их до практически нулевой пористости (достигается плотность, соответствующая плотности монокристаллов NaCl и CzCl). Измерение сопротивления изоляции термопарных проводов, изготовленных из NaCl, показано на рис. 2 (кривая 2).

Сопротивление изоляции при атмосферном давлении очень высокое (более 100 kΩ). Повышение температуры приводит к его уменьшению: при 1200°C оно составляет 28 kΩ, при 1400°C – 2.3 kΩ. Выдержка в течение 50 h вызывает небольшое изменение сопротивления электроизоляции до $R \approx 1.5$ kΩ, уменьшение температуры после выдержки при $P = 5.7$ GPa приводит к возрастанию сопротивления изоляции до $R \approx 6$ kΩ. Совершенно аналогичным образом ведет себя CzCl, отличаясь лишь тем, что предел измеряемых температур повышается до 1850°C ($P = 7.7$ GPa).

Следует отметить, что использование солей NaCl и CzCl для электроизоляции термопарных проводов, кроме улучшения электроизоляционных свойств (по сравнению с оксидной керамикой) и повышения верхнего предела измеряемых температур, значительно улучшает надежность проведения измерений за счет отсутствия случаев перекусывания термопарных проводов при быстром нагружении АД. По сравнению с оксидной керамикой соли NaCl и CzCl являются мягкими и пластичными материалами, обеспечивающими хорошие гидростатические условия нагружения.

Проведенная работа позволила сделать следующие выводы:

1. Для измерения температуры при выращивании монокристаллов на заправке использование термопары ПР30/6 имеет преимущество перед другими типами термопар в первую очередь благодаря самому высокому пределу измерений (1850°C), высокой временной стабильности и высокой стойкости в агрессивных средах.

2. Для аппарата высокого давления типа тороид с диаметром рабочей полости 40 mm оптимальная толщина термопарных проводов составляет 0.3 mm. Эта толщина позволяет максимально уменьшить теплоотвод из зоны выращивания и обеспечивает сохранность целостности их при нагружении камеры.

3. Широко распространенные материалы для высокотемпературной электроизоляции термопары при атмосферном давлении (Al_2O_3 , MgO , ZrO_2) мало пригодны для применения при длительных (50 h и более) выдержках, так как из-за насыщения углеродом эти материалы теряют свои электроизоляционные свойства. Термопара шунтируется элементами электронагрева, что приводит к искажению сигнала термоэДС.

4. Наиболее подходящими материалами для электроизоляции термопарных проводов при высоких температурах являются соли NaCl и CsCl . Они позволяют при выдержках в течение десятков часов сохранить сопротивление электроизоляции на уровне более 1 к Ω при $T = 1400^\circ\text{C}$ и выше. Использование соли CsCl предпочтительно по сравнению с NaCl ввиду более высокого (1800–1850 $^\circ\text{C}$) предела температуры.

5. Применение методики измерения температуры с помощью термопарных датчиков, изолированных хлористым цезием, позволяет надежно обеспечить контроль процесса выращивания структурно совершенных монокристаллов алмаза.

1. *H.M. Strong, R.H. Wentorf*, J. Naturwissenschaften **59**, ¹ 1, 1 (1972).
2. *Приборы и методы физического металловедения*, Ф. Вейнберг (ред.), Мир, Москва (1973), вып. 1.
3. *J. Akella, G.C. Kennedy*, J. Geophys. Res. **76**, 4969 (1971).
4. *Н.В. Новиков, С.А. Ивахненко, Г.В. Чипенко, И.С. Белоусов*, ДАН СССР **311**, 1368 (1990).
5. *О.О. Шульженко, А.Ф. Гетьман*, Пат. 7325 Украина, МПК 2В 01 J 3/06, Пристрій для створення високого тиску і температури, Бюл. № 3, Оpubл. 29.09.95.
6. ГОСТ 8.338–78. Термопреобразователи технических термоэлектрических термометров, Изд-во стандартов, Москва (1979).
7. *Е.Ю. Тонков*, Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении, Наука, Москва (1979).
8. *Е.Ю. Тонков*, Фазовые превращения соединений при высоком давлении, Metallургия, Москва (1988).

S.N. Shevchuk, I.S. Belousov, S.A. Ivakhnenko

TEMPERATURE MEASUREMENTS AT GROWING THE DIAMOND SINGLE CRYSTALS ON SEED

The thermal stability of different materials used for insulation of thermocouple wires at growing the diamond single crystals in the field of thermodynamic stability has been investigated. It is presented that usage of salts NaCl and CsCl for electrical insulation allows maintaining the resistance of electrical insulation within the limits of several kilohm at temperatures up to 1850 $^\circ\text{C}$ during 50 h and more. The technique of temperature measuring by applying thermocouple sensors insulated by caesium chloride, provides a sufficient control over the growing of structurally perfect diamond single crystals during 100 h and more.

Fig. 1. Scheme of a cell for growing the diamond single crystals with temperature measurement: *1* – graphite heater; *2* – thermocouple wire of platinum-rhodium (30% Rh)–platinum-rhodium (6% Rh); *3* – thermojunction; *4* – insulation tubes; *5* – solvent metal; *6* – source of carbon; *7* – cylinder of salt; *8, 9* – container bushes; *10* – seed crystal; *11* – heater; *12* – front heater; *13* – disk of salt

Fig. 2. Temperature dependence for thermocouple-wire insulation resistance: *1* – alundum, *2* – NaCl

PACS: 61.72.Ji, 61.72.Lk, 74.25.Na

В.В. Малашенко

ОСОБЕННОСТИ КОЛЛЕКТИВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ С ДВИЖУЩЕЙСЯ ПАРОЙ КРАЕВЫХ ДИСЛОКАЦИЙ В МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННОМ КРИСТАЛЛЕ

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

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

Статья поступила в редакцию 26 февраля 2003 года

Исследовано торможение пары краевых дислокаций упругими дефектами, хаотически распределенными в объеме ферромагнитного кристалла. Показано, что зависимость силы торможения от скорости скольжения дислокаций, концентрации дефектов, расстояния между дислокациями, намагниченности кристалла носит немонотонный характер. В области значений параметров, в которой доминирующим является магнитоупругое взаимодействие, эта сила убывает с ростом величины намагниченности и магнитоупругого взаимодействия.

Металлы, обладающие магнитным упорядочением (Fe, Ni, Co), нашли широкое применение в производстве и технике. В процессе эксплуатации они могут подвергаться пластической деформации, которая имеет ряд существенных особенностей благодаря наличию в металлах магнитоупругого взаимодействия.

Известно, что скорость пластической деформации определяется скоростью скольжения дислокаций, которая, в свою очередь, зависит от взаимодействия дислокации с точечными дефектами реальных кристаллов (вакансий, примесей, междоузельных атомов и т.д.) [1,2]. Динамическое торможение одиночных дислокаций точечными дефектами изучалось в работах [3–6]. Движение одиночной дислокации в ферромагнетике было рассмотрено в [7]. В работе [8] проанализировано влияние взаимодействия движущейся пары краевых дислокаций на спектр колебаний каждой из них.

В настоящей работе исследовано динамическое торможение пары краевых дислокаций упругими точечными дефектами, хаотически распределенными по объему магнитоупорядоченного кристалла. В рассматриваемом случае происходит перестройка спектра дислокационных колебаний под влиянием трех конкурирующих взаимодействий: коллективного взаимодействия дефектов с дислокациями, взаимодействия дислокаций между собой и магнито-

спектре, $\delta(x)$ – дельта-функция Дирака. Перечисленные выше взаимодействия дают аддитивный вклад в формирование этой щели. Активация, возникающая благодаря взаимодействию дислокаций между собой, как следует из работы (8), может быть записана в следующем виде:

$$\Delta_{\text{dis}} = \frac{c}{a} \sqrt{\frac{2}{\ln \frac{R}{r_0}}},$$

где R – величина порядка размеров кристалла, r_0 – длина дислокации, c – скорость распространения в кристалле поперечных звуковых волн.

Коллективное взаимодействие дефектов с краевой дислокацией приводит к возникновению активации, определяемой выражением (см. [4]):

$$\Delta_{\text{def}} = \frac{c}{b} (n_0 \chi^2)^{1/3},$$

здесь n_0 – безразмерная концентрация точечных дефектов, χ – параметр несоответствия дефекта.

В случае ферромагнетика с анизотропией типа «легкая ось» активация спектра выражается через параметры кристалла следующим образом (см. [4]):

$$\Delta_M^2 \approx \frac{B^2 b^2 \omega_M}{16 \pi m c_s^2} \ln \frac{\theta_c}{\varepsilon_0};$$

где B – константа магнитоупругого взаимодействия; b – вектор Бюргерса; m – масса единицы длины дислокации; $\omega_M = g M_0$ (g – гидромагнитное отношение, M_0 – намагниченность); θ_c – температура Кюри. Параметры ε_0 и c_s определяют спектр магнонов в ферромагнетике с анизотропией типа «легкая ось», когда магнитное поле направлено вдоль оси анизотропии: $\varepsilon_k = \varepsilon_0 + c_s^2 \mathbf{k}^2$ (\mathbf{k} – волновой вектор).

В области коллективного взаимодействия дислокаций с упругими дефектами кристалла сила торможения дислокации имеет вид

$$F = \frac{\pi n_0 b \mu^2 \chi^2 v}{3 m c_t (\Delta_M^2 + \Delta_{\text{def}}^2 + \Delta_{\text{dis}}^2)}.$$

Полученные результаты схематично представлены на рис. 1, 2. Зависимость силы дислокационного торможения от величины намагниченности кристалла показана на рис. 1, а–в. Как следует из приведенных графиков, эта зависимость носит немонотонный характер. При $M_0 > M_0^k$ магнитоуп-

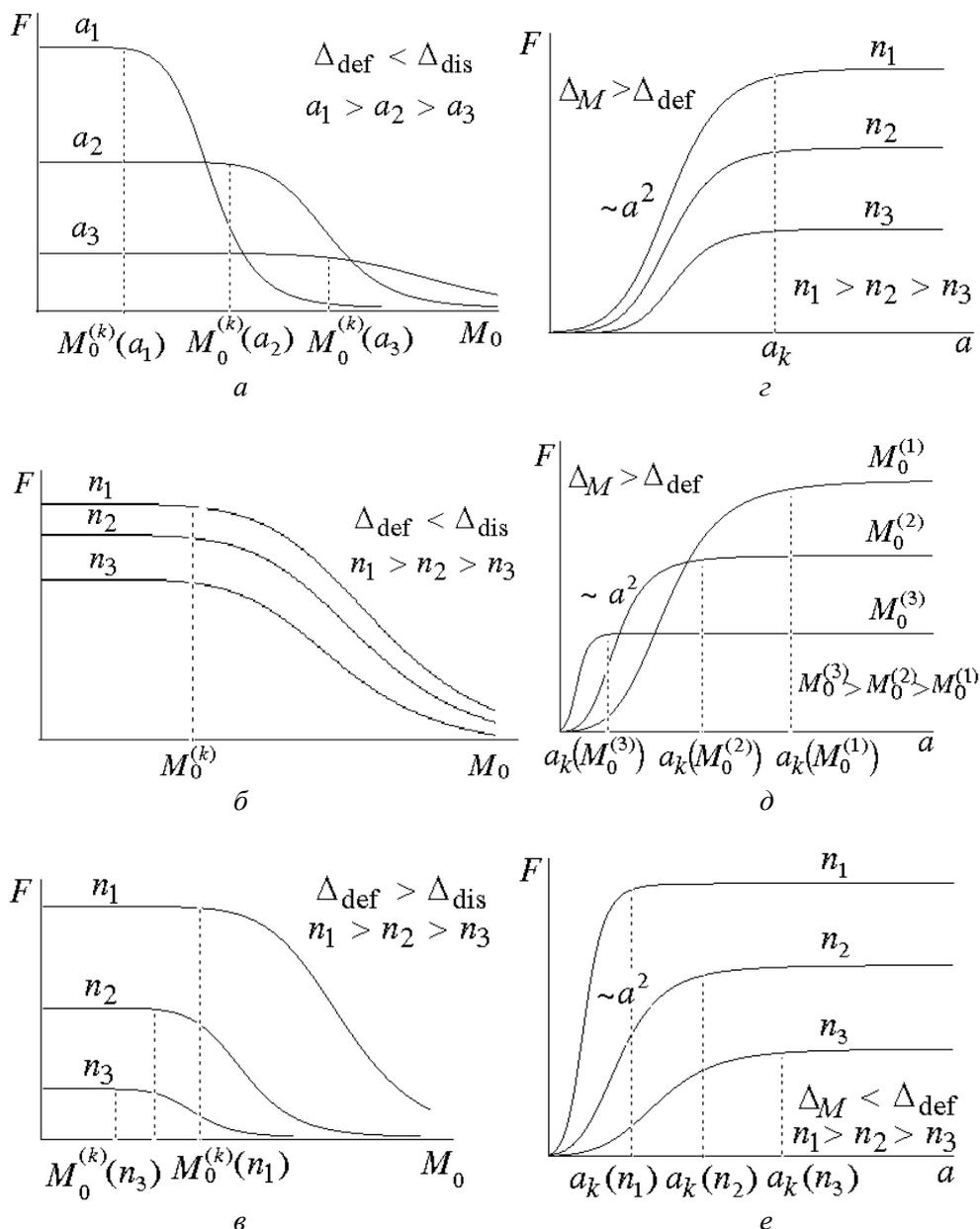


Рис. 1. Зависимость силы дислокационного торможения от величины намагниченности кристалла (а-в) и от расстояния a между дислокациями (z-е)

ругое взаимодействие становится доминирующим, с ростом намагниченности активация в спектре дислокационных колебаний увеличивается. Поскольку в рассматриваемом нами случае механизм диссипации заключается в переходе кинетической энергии дислокации в энергию дислокационных колебаний, рост активации приводит к уменьшению силы торможения и в этой области она убывает как M_0^{-5} .

Величина критического значения намагниченности M_0^k , при котором меняется характер зависимости силы торможения от намагниченности кристалла, в случае $\Delta_{\text{def}} < \Delta_{\text{dis}}$ определяется выражением (рис. 1,а,б):

$$M_0^k = \sqrt[5]{\frac{32\pi m c_s^2 c^2}{\lambda^2 g b^2 \ln \frac{\theta_c}{\varepsilon_0} a^2 \ln \frac{R}{r_0}}}.$$

Здесь λ – безразмерная константа магнитоэлектрики.

Как видим из данной формулы и из приведенных графиков, в данном случае M_0^k уменьшается с ростом расстояния a и не зависит от концентрации дефектов. При $M_0 < M_0^k$ сила торможения вообще не зависит от намагниченности кристалла. В случае $\Delta_{\text{def}} > \Delta_{\text{dis}}$ (рис. 1,в) критическое значение M_0^k , хотя и очень медленно, но увеличивается с ростом концентрации и описывается следующей формулой:

$$M_0^k = \sqrt[5]{\frac{16\pi m c_s^2 c^2 n_0^{2/3} \chi^{4/3}}{\lambda^2 b^4 g \ln \frac{\theta_c}{\varepsilon_0}}}.$$

Во всех трех случаях (рис. 1, а–в) сила торможения при $M_0 < M_0^k$ не зависит от намагниченности кристалла, а при $M_0 > M_0^k$ она убывает как M_0^{-5} :

$$F = \frac{\alpha n_0 V}{B^2 \omega_M} = \frac{\alpha n_0 V}{\lambda^2 M_0^5 g}; \quad \alpha = \frac{16}{3} = \frac{\pi^2 \mu^2 \chi^2 c_s^2}{c b \ln \frac{\theta_c}{\varepsilon_0}}.$$

На рис. 1,з–е приведена зависимость силы торможения от расстояния a между дислокациями. При $a < a_k$ эта сила с увеличением a растет пропорционально квадрату a , при $a > a_k$ она не зависит от величины a . Критическое значение a при $\Delta_M > \Delta_{\text{def}}$ (рис. 1,з) определяется выражением

$$a_k = \frac{4c_s c}{Bb} \sqrt{\frac{2\pi m}{\omega_M \ln \frac{R}{\tau_0} \ln \frac{\theta_c}{\varepsilon_0}}}.$$

В этом случае величина a_k не зависит от концентрации дефектов и убывает с ростом константы магнитоупругого взаимодействия. Увеличение силы торможения с ростом величины a объясняется уменьшением силы взаимодействия дислокаций с увеличением расстояния между ними. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению спектральной щели, обусловленной данным взаимодействием, и, следовательно, к более эффективному возбуждению дислокационных колебаний.

На рис. 2,а показана зависимость силы дислокационного торможения от концентрации упругих точечных дефектов для случая $\Delta_M < \Delta_{\text{dis}}$, т.е. когда взаимодействие дислокаций между собой вносит в формирование щели больший вклад, чем их взаимодействие с магнитной подсистемой кристалла.

При $n < n_k$ сила торможения растет линейно с повышением концентрации дефектов, при $n > n_k$ она пропорциональна кубическому корню из концентрации. В случае $\Delta_M > \Delta_{\text{dis}}$ эта сила пропорциональна концентрации для любых значений n и a .

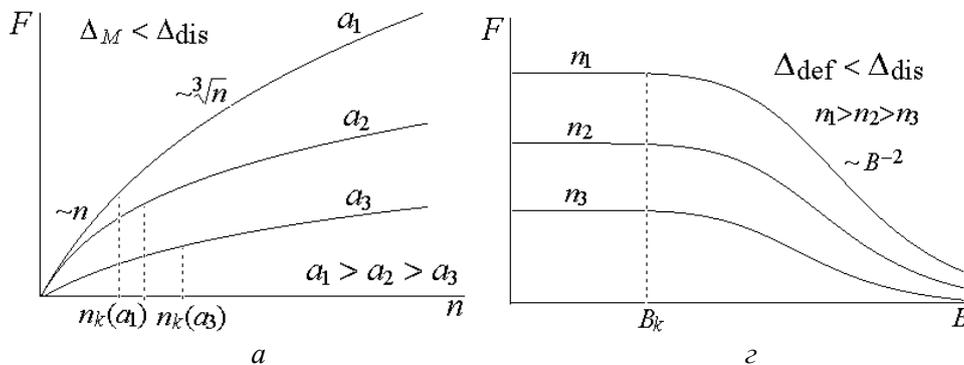
Зависимость силы торможения от скорости схематически изображена на рис. 2,б. Здесь, как и на рис. 2,в, кривая 1 описывает случай, когда доминирующим является взаимодействие краевых дислокаций между собой, кривая 2 – коллективное взаимодействие дефектов с дислокацией, кривая 3 – магнитоупругое взаимодействие (L – среднее расстояние между дефектами). Изменение характера скоростной зависимости силы торможения обусловлено переходом дислокаций из области коллективного взаимодействия с дефектами (в которой сила пропорциональна скорости дислокационного скольжения) в область независимых соударений (где эта сила обратно пропорциональна скорости).

На рис. 2,в представлена зависимость силы торможения от величины параметра несоответствия упругого дефекта χ . В случае 2 эта сила пропорциональна χ^2 при значениях $\chi < \chi_k$ и увеличивается с ростом этого параметра как $\chi^{2/3}$ при $\chi > \chi_k$. В случаях 1, 3 сила торможения пропорциональна квадрату параметра несоответствия при любых его значениях. Когда влияние дефектов на формирование спектра превосходит влияние дислокационного взаимодействия ($\Delta_{\text{def}} > \Delta_{\text{dis}}$), величина χ_k определяется формулой

$$\chi_k = \left(\frac{B^2 b^4 \omega_M}{16 \pi m c_s^2 c^2 n_0^{2/3}} \ln \frac{\theta_c}{\varepsilon_0} \right)^{3/4}.$$

Если же реализуется ситуация, когда $\Delta_M < \Delta_{\text{def}}$, т.е. влияние магнитоупругого взаимодействия на дислокационный спектр оказывается пренебрежимо малым, критическое значение параметра описывается выражением

$$\chi_k = \sqrt{\frac{b^3}{a^3 n_0}} \left(\frac{2}{\ln \frac{R}{r_0}} \right)^{3/4}.$$



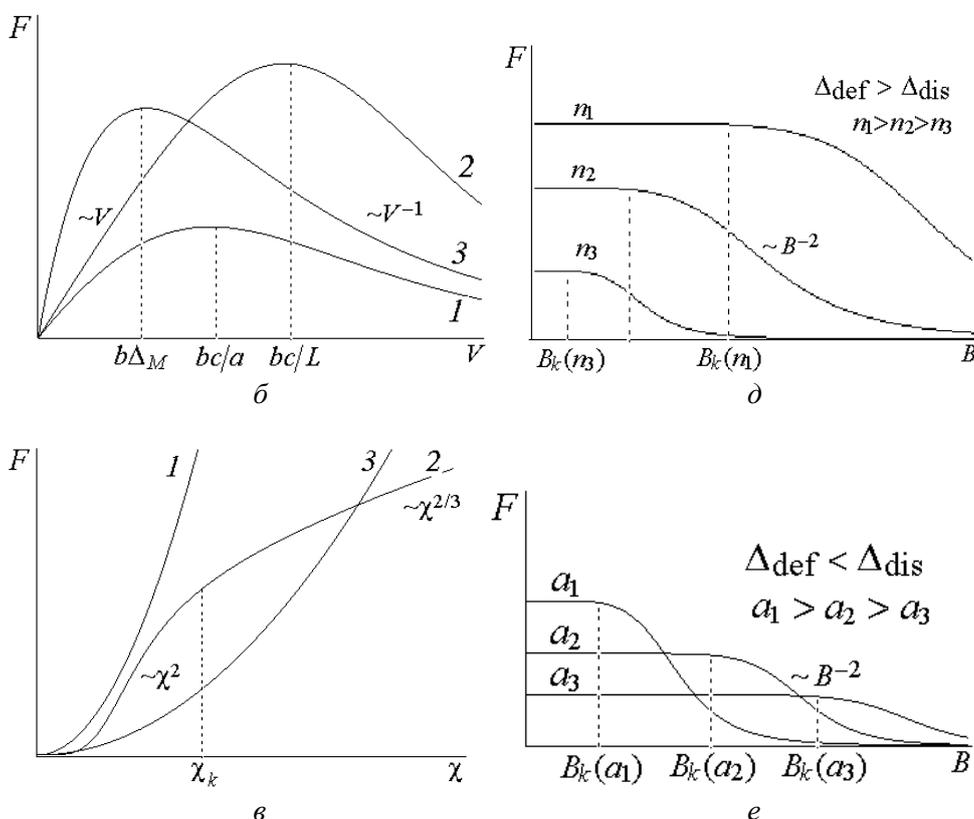


Рис. 2. Зависимость силы торможения от концентрации дефектов (а), скорости дислокаций (б), параметра несоответствия дефектов (в) и константы магнитоупругого взаимодействия (г-е)

Зависимость силы дислокационного торможения от величины константы магнитоупругого взаимодействия B приведена на рис. 2,г-е. Как следует из этих графиков, при $B < B_k$ сила торможения не зависит от величины B , а при $B > B_k$ с ростом B она убывает обратно пропорционально квадрату этой константы. Рис. 2,г описывает случай, когда вклад дислокационного взаимодействия в формирование спектральной щели превосходит соответствующий вклад взаимодействия дислокаций с точечными дефектами, т.е. $\Delta_{\text{def}} < \Delta_{\text{dis}}$. При этом величина критического значения константы магнитоупругого взаимодействия, при котором меняется характер зависимости $F(B)$, не зависит от концентрации точечных дефектов, но убывает с увеличением расстояния между дислокациями:

$$B_k = \frac{4c_s c}{ab} \sqrt{\frac{2\pi m}{\omega_M \ln \frac{\theta_c}{\varepsilon_0} \ln \frac{R}{r_0}}}$$

Эта же формула определяет величину B_k на рис. 2,е, иллюстрирующем зависимость $F(B)$ для различных значений a . Рис. 2,д соответствует противо-

ложному случаю, т.е. $\Delta_{\text{def}} > \Delta_{\text{dis}}$. В этих условиях величина B_k пропорциональна кубическому корню из концентрации точечных дефектов, но не зависит от расстояния между дислокациями:

$$B_k = \frac{4c_s c n_0^{1/3} \chi^{2/3}}{b^2} \sqrt[4]{\frac{\pi m}{\omega_M \ln \frac{\theta_c}{\varepsilon_0}}}$$

Выполним численные оценки вкладов в величину активации на примере никеля. Для этого металла $M_0 = 4.85 \cdot 10^{-3}$ Т, $B = 62$ Дж/м³, $c_s^2 = 10^{-6}$ Дж/м², $\omega_M = 8.5 \cdot 10^9$ Гц, $\rho = 8.9 \cdot 10^3$ кг/м³, $b = 3 \cdot 10^{-10}$ м, $\varepsilon_0 = 1.76 \cdot 10^{10}$ Дж. Используя соотношения $m \approx (\rho b^2 / 4\pi) \ln(L/b)$ и $\theta \approx c_s^2 b^2$, оценим величину щели $\Delta_M \approx 2 \cdot 10^{10}$ Дж. Для значения $a = 10b$ получим $\Delta_{\text{dis}} = 10^{12}$ Дж. Для $n_0 = 10^{-3}$ величина активации $\Delta_{\text{def}} = 10^{11}$ Дж.

Проведенные расчеты показывают, что с ростом магнитоупругого взаимодействия и намагниченности кристалла величина щели в спектре дислокационных колебаний увеличивается, что приводит к уменьшению силы торможения дислокации точечными дефектами. Полученные результаты могут быть полезны для исследования пластической деформации магнитоупорядоченных кристаллов, особенно кристаллов, обладающих гигантской магнитострикцией, а также при изучении коллективного движения дислокаций.

1. Дж. Хирт, И. Лоте, Теория дислокаций, Атомиздат, Москва (1972).
2. В.И. Альшиц, В.Л. Инденбом, УФН **115**, 3 (1975).
3. А. Оокава, К. Язу, J. Phys. Soc. Jpn. **18**, 36 (1968).
3. Т. Канеда, J. Phys. Soc. Jpn. **28**, 1205 (1970).
4. В.В. Малащенко, В.Л. Соболев, Б.И. Худик, ФТТ **29**, 1614 (1987).
5. V.V. Malashenko, V.L. Sobolev, B.I. Khudik, Phys. Status Solidi **B143**, 425 (1987).
6. В.В. Малащенко, Т.И. Малащенко, ФТВД **10**, № 1, 45 (2000).
7. В.В. Малащенко, В.Л. Соболев, Б.И. Худик, Металлофизика **8**, 90 (1986).
8. В.В. Малащенко, Т.И. Малащенко, ФТВД **12**, № 2, 57 (2002).

V.V. Malashenko

FEATURES OF COLLECTIVE INTERACTION OF POINT DEFECTS WITH A MOVING PAIR OF EDGE DISLOCATIONS IN MAGNETICALLY ORDERED CRYSTAL

Deceleration of a pair of edge dislocations by elastic defects chaotically distributed in the volume of ferromagnetic crystal has been investigated. It is shown that the dependence of deceleration force on dislocation sliding velocity, concentration of defects, interdislocation distance, and magnetization of the crystal is nonmonotonic. In the region of parameters' values with the dominating magnetoelastic interaction, this force diminishes with the increase of magnetization value and magnetoelastic interaction.

Fig. 1. Dependence of the force of dislocation deceleration on the value of crystal magnetization ($a-\phi$) and on interdislocation distance a ($z-e$)

Fig. 2. Dependence of the force of dislocation deceleration on concentration of defects (a), dislocation velocity (\dot{a}), defect misfit parameter (\hat{a}), and elastic-interaction constant ($z-e$)

**ЖУРНАЛ
«ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»
ОБЪЯВЛЯЕТ О ПОДПИСКЕ
НА 2004 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 макро-свойств, 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.
- Физические процессы горного производства.
- Ударные волны.
- 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 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 7-й, 97-й или 2000-й версий шрифтом типа Times размером 14 п.т. через 1,5 интервала на одной стороне листа формата А-4.

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).

Желательно представление электронной версии статьи на дискете, кроме того, возможна передача электронной версии по электронной почте:

(E-mail: sibarova@host.dipt.donetsk.ua).

Комплектность рукописи

Рукопись должна содержать текст статьи, аннотацию, список литературы, под-
рисуночные надписи, 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 при-
менение 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 заголов-
ки. Обязательно указание единиц измерения величин.

3. Формулы желательно набирать в редакторе уравнений.

Все индексы должны быть на английском языке. В формулах и обозначениях
необходимо разметить буквы, сходные по начертанию (C c, K k, O o, P p, S s), под-
черкнув прописные двумя черточками снизу, а строчные – сверху. Отдельно стоя-
щий 0 (нуль), математические функции подчеркнуть снизу квадратной скобкой.
Экспоненту писать как «exр», а не как «е» в степени. Греческие буквы подчеркнуть
снизу красной чертой, рукописные – желтой, векторы – синей. Индексы и показа-
тели степени размечаются дужками сверху и снизу (\cup , \cap). Разметка формул вы-
полняется в одном экземпляре рукописи.

4. Иллюстрации должны быть изготовлены аккуратно на белой бумаге или
кальке. Фотоснимки принимаются только четкие и контрастные. Для сканирования
без угловых искажений оси графиков на рисунках необходимо чертить параллельно
краю листа. При подготовке иллюстраций на компьютере используйте лазерный
принтер. Необходимо предоставить в редакцию графические файлы рисунков в
черно-белом варианте. Ни в коем случае не следует вставлять графические файлы
в текст или страницы. Допустимо применение следующих расширений: BMP, PCX,
TIF, GEM, MAC, HPG, CGM, JPJ, PIC, все расширения Microsoft Exel, Origin,
CorelDraw и Corel Photo-Paint. При этом размер рисунка по горизонтали, включая
подписи по осям, должен быть 900–950 пиксел. На обороте рисунка следует ука-
зать (мягким карандашом) его номер, фамилии авторов и название статьи, при не-
обходимости указать «верх» и «низ».

5. Аннотация (не более 15 строк) должна содержать цель работы, метод ее дос-
тижения, основные результаты. В редакцию представляется текст аннотации
(с указанием авторов и названия статьи) на русском и английском языках
(на отдельных страницах). Авторы могут продублировать аннотацию и на украин-
ском языке.

6. Список литературы приводится в конце статьи в порядке упоминания в тек-
сте. В библиографическом описании указываются инициалы и фамилии всех авто-
ров, 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, and D. Mihailvic, Phys. Rev. **B59**, 1497 (1999).

7. Подрисуночные подписи так же, как и аннотации, представляются на двух языках.

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

- полные имя, отчество и фамилия авторов;
- служебные и домашние адреса и телефоны авторов;
- E-mail и адрес Internet.

Следует указать, с кем из авторов предпочтительно поддерживать связь при работе над статьей.

Совокупность названия статьи, аннотации, рисунков и подрисуночных подписей должна давать ясное представление о сути работы.

Обращаем внимание авторов на то, что, начиная с 2002 г., журнал ФТВД реферруется и индексируется реферативным журналом Chemical Abstracts, Украинским Агентством по защите авторских прав, Украинским электронным журналом «Джерело». Аннотации каждого выпуска ФТВД на русском и английском языках размещаются соответствующими фирмами в Internet, что делает журнал доступным для англоязычных специалистов.

**ИНФОРМАЦИЯ О ПОДПИСКЕ
НА ЖУРНАЛ «ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»**

Журнал «Физика и техника высоких давлений» включен в Каталог периодических изданий Украины на 2003 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 письменный 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 (0622) 55–42–02.

Индекс 74528

Научный редактор *И.А. Сибарова*
Редакторы: *С.С. Фомина, Т.Н. Алехова*
Компьютерный набор *В.И. Колывайло*
Компьютерная верстка *И.А. Сибарова*
Корректор *Е.И. Сапего*

Отпечатано в ООО «НОРД компьютер»
83000, г. Донецк, б. Пушкина, 23

Подп. в печать 25.06.2003 г. Формат 70x108/16. Бумага офс. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 9.68. Уч.-изд. л. 10.50. Тираж 100 экз.