

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

4 том 13
2003

Содержание

<u>ЗАРОЧЕНЦЕВ Е.В.</u> , ТРОИЦКАЯ Е.П., ЧАБАНЕНКО В.В. Элементарные колебания в кристаллах инертных газов. 1. Модель К.Б. Толпыго и фононные частоты в основном состоянии.....	7
ШЕРСТЕННИКОВ Ю.В. Критическая точка бинадали при наличии всестороннего давления.....	19
ТОКИЙ В.В., НОСОЛЕВ И.К., ТАРАСЕНКО Н.Г. Неупругие явления в модели двусвязной петли гистерезиса.....	27
КОБЕЛЕВА О.Л., БАБУШКИН А.Н. Исследование свойств многокомпонентных халькогенидов серебра при сверхвысоких давлениях.....	36

<i>RAAB G.I., KRASILNIKOV N.A., VALIEV R.Z.</i> Backpressure at ECAP as a way for decreasing grain size and increasing ductility of UFG materials.....	42
<i>БУХАНЬКО Ф.Н., ДЬЯКОНОВ В.П., ДОРОШЕНКО Н.А., КАМЕНЕВ В.И., БОРОДИН В.А.</i> Влияние локальных деформаций кристаллической решетки на магнетизм допированных соединений $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ с ян-теллеровскими ионами.....	49
<i>МЕДВЕДЕВ Ю.В., МЕЗИН Н.И., НИКОЛАЕНКО Ю.М., ПИ-ГУР А.Е., ШИШКОВА Н.В., ИЩУК В.М., ЧУКАНОВА И.Н.</i> Модификация структуры и низковольтной магниторезистивный эффект в $La_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$ -пленках на сегнетокерамической подложке.....	63
<i>СПУСКАНЮК В.З., КАСАТКА Н.Г., ПАВЛОВСКАЯ Е.А., ЗАКОРЕЦКАЯ Т.А., КОВАЛЕНКО И.М.</i> Холодная консолидация наноразмерного порошка железа.....	73
<i>ШЕВЧУК С.Н., РОМАНКО Л.А.</i> Электрофизические характеристики монокристаллов алмаза, выращенных методом температурного градиента.....	81
<i>МАЛАШЕНКО В.В.</i> Динамическая деформация элементов дислокационной стенки.....	89
<i>АКИМОВ Г.Я., БЕЙГЕЛЬЗИМЕР Я.Е., ЧАЙКА Э.В.</i> Особенности уплотнения агрегированных керамических порошков при изостатическом прессовании.....	93
<i>АЛЕКСЕЕВ А.Д., ШАТАЛОВА Г.Е., УЛЬЯНОВА Е.В., МОЛЧАНОВ А.Н., ПИСЬМЕНОВА Н.Е., ЛЕВЧЕНКО Г.Г.</i> Структурные особенности системы уголь–метан.....	100
<i>СТАРИКОВ Г.П., ВАСИЛЕНКО Т.А., ВОЛОШИНА Н.И., ПАСТЕРНАК З.Г.</i> Энергия активации диффузионного процесса метана – характеристика геомеханического состояния угольных пластов.....	107
<i>ЖИРОВ Г.И., ГОЛЬЦОВ В.А., ШАТАЛОВА Г.Е.</i> Изменения тонкой структуры палладия и его гидроксида при водородофазовом наклепе.....	114
<i>ДЯДИЧЕВ В.В.</i> Технология переработки композиционных полимерных материалов методом соэкструзии.....	128
<i>СПУСКАНЮК А.В.</i> Распределение деформаций в заготовке после винтовой экструзии.....	136
Памяти Евгения Васильевича <i>ЗАРОЧЕНЦЕВА</i>	141
Авторский указатель за 2003 год.....	144

Contents

<u>ZAROCHENTSEV E.V.</u> , TROITSKAYA E.P., CHABANENKO V.V. Elementary oscillations in the inert-gas crystals. 1. K.B. Tolpygo's model and phonon frequencies in the ground state.....	7
SHERSTENNIKOV Yu.V. The critical point of binodal under the uniform pressure.....	19
TOKII V.V., NOSOLEV I.K., TARASENKO N.G. Inelastic phenomena in the model of doubly bound hysteresis loop.....	27
KOBELEVA O.L., BABUSHKIN A.N. Properties of complex chalcogenides of silver investigated at high pressure.....	36
RAAB G.I., KRASILNIKOV N.A., VALIEV R.Z. Backpressure at ECAP as a way for decreasing grain size and increasing ductility of UFG materials.....	42
BUKHANKO F.N., DOROSHENKO N.A., DYAKONOV V.P., KAMENEV V.I., BORODIN V.A. Influence of crystal-lattice lo-	

cal deformations on magnetism of doped $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ compounds with Jahn-Teller ions.....	49
<i>MEDVEDEV YU.V., MEZIN N.I., NIKOLAENKO YU.M., PIGUR A.E., SHISHKOVA N.V., ISHCHUK V.M., CHUKANOVA I.N.</i> Modification of structure and low-field magnetoresistance of $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ films on ferroelectric ceramics substrates.....	63
<i>SPUSKANYUK V.Z., KASATKA N.G., PAVLOVSKAYA E.A., ZAKORETSKAYA T.A., KOVALENKO I.M.</i> Cold consolidation of nanosize iron powder.....	73
<i>SHEVCHUK S.N., ROMANKO L.A.</i> Electrophysical characteristics of diamond single crystals grown by temperature gradient method.....	81
<i>MALASHENKO V.V.</i> Dynamic deformation of dislocation-wall elements.....	89
<i>AKIMOV G.YA., BEIGELZIMER YA.E., CHAIKA E.V.</i> Compaction peculiarities for the aggregated ceramic powders during the isostatic pressing.....	93
<i>ALEXEYEV A.D., SHATALOVA G.E., UL'YANOVA E.V., MOLCHANOV A.N., PIS'MENOVA N.E., LEVCHENKO G.G.</i> Structure peculiarities of methane-coal system.....	100
<i>STARIKOV G.P., VASILENKO T.A., VOLOSHINA N.I., PASTERNAK Z.G.</i> The energy of methane diffusion activation as a characteristic of the geomechanical state of coal seams.....	107
<i>ZHIROV G.I., GOLTSOV V.A., SHATALOVA G.E.</i> Fine structure changes of palladium and its hydride at hydrogen-phase-naklep.....	114
<i>DYADICHEV V.V.</i> Technology of processing the composite polymer stuffs by a method of ñïxstrusion.....	128
<i>SPUSKANYUK A.V.</i> Strain distribution in a billet after twist extrusion.....	136
To the memory of Eugeniï <i>ZAROCHENTSEV</i>	141
Author's index 2003.....	144

Зміст

<i>ЗАРОЧЕНЦЕВ Є.В., ТРОЇЦЬКА Є.П., ЧАБАНЕНКО В.В.</i> Елементарні коливання у кристалах інертних газів. 1. Модель К.Б.Толпиго і фононні частоти в основному стані.....	7
<i>ШЕРСТЕННИКОВ Ю.В.</i> Критична точка бінодалі при наявності всебічного тиску.....	19
<i>ТОКІЙ В.В., НОСОЛЄВ І.К., ТАРАСЕНКО Н.Г.</i> Непружні явища у моделі двозв'язаної петлі гістерезису.....	27
<i>КОБЕЛЄВА О.Л., БАБУШКІН О.М.</i> Дослідження властивостей багатокомпонентних халькогенідів срібла при надвисокому тиску.....	36
<i>RAAB G.I., KRASILNIKOV N.A., VALIEV R.Z.</i> Backpressure at ECAP as a way for decreasing grain size and increasing ductility of UFG materials.....	42
<i>БУХАНЬКО Ф.М., Д'ЯКОНОВ В.П., ДОРОШЕНКО М.О., КАМЕНЄВ В.І., БОРОДІН В.О.</i> Вплив локальних деформацій кристалічної ґратки на магнетизм допійованих сполук $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ з ян-телерівськими іонами.....	49
<i>МЕДВЕДЄВ Ю.В., МЄЗІН М.І., НІКОЛАЄНКО Ю.М., ПІГУР А.Є., ШИШКОВА Н.В., ПЦУК В.М., ЧУКАНОВА І.Н.</i> Модифікація структури і низькопольовий магніторезистивний ефект в $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ -плівках на сегнетокерамічній під-	

кладці.....	63
<i>СПУСКАНЮК В.З., КАСАТКА М.Г., ПАВЛОВСЬКА Є.О., ЗАКОРЕЦЬКА Т.А., КОВАЛЕНКО І.М.</i> Холодна консолідація на- норозмірного порошку заліза.....	73
<i>ШЕВЧУК С.Н., РОМАНКО Л.А.</i> Електрофізичні характери- стики монокристалів алмазу, які були вирощені методом темпера- турного градієнту.....	81
<i>МАЛАШЕНКО В.В.</i> Динамічна деформація елементів дислока- ційної стінки.....	89
<i>АКІМОВ Г.Я., БЕЙГЕЛЬЗІМЕР Я.Ю., ЧАЙКА Е.В.</i> Особливості ущільнення агрегованих керамічних порошків при ізостатично- му пресуванні.....	93
<i>АЛЕКСЄЄВ А.Д., ШАТАЛОВА Г.Є., УЛЬЯНОВА К.В., МОЛЧА- НОВ О.Н., ПІСЬМЕНОВА Н.Є.</i> Структурні особливості системи вугілля – метан.....	100
<i>СТАРІКОВ Г.П., ВАСИЛЕНКО Т.А., ВОЛОШИНА Н.І., ПАС- ТЕРНАК З.Г.</i> Енергія активації дифузійного процесу метану – характеристика геомеханічного стану вугільних пластів.....	107
<i>ЖИРОВ Г.І., ГОЛЬЦОВ В.О., ШАТАЛОВА Г.Є.</i> Зміна тонкої структури паладію і його гідриду при водневофазовому наклепі.	114
<i>ДЯДИЧЕВ В.В.</i> Технологія переробки композиційних полімер- них матеріалів методом співекструзії.....	128
<i>СПУСКАНЮК О.В.</i> Розподіл деформації у заготовці після гвин- тової екструзії.....	136
Пам'яті Євгена Васильовича <i>ЗАРОЧЕНЦЕВА</i>	141
Авторський показчик за 2003 рік.....	144

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

Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ КОЛЕБАНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ.
1. МОДЕЛЬ К.Б. ТОЛПЫГО И ФОНОННЫЕ ЧАСТОТЫ
В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ

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

Статья поступила в редакцию 22 октября 2003 года

В рамках модели К.Б. Толпыго и ее модификаций обсуждаются отдельные электрон-ионные слагаемые энергии кристаллов инертных газов (КИГ). Рассчитываются и сравниваются с экспериментом фоновые частоты кристаллов ряда Ne-He при $T = p = 0$. Согласие теории и эксперимента хорошее.

1. Введение

К настоящему времени широкое распространение получили новые методы вычисления фоновых (и иных) спектров твердых тел: метод моментов (или цепных дробей) [1], замороженных фононов [2], всевозможные кластерные методы и метод фрагментов (см., напр., [3]), молекулярной динамики и др. (см. обзор [4]). Интерес к фоновым методам особенно возрос в последние 2–3 года в связи с развитием техники высоких давлений, поскольку описание сжатого вещества зачастую требует пересмотра основных положений и приближений.

И все-таки, на наш взгляд, прямое последовательное вычисление элементов динамической матрицы наиболее адекватно, поскольку при этом проявляются все приближения, вложенные в модель. Поэтому разработка моделей, пригодных для расчета фоновых частот, на сегодня весьма актуальна.

В настоящей работе мы, основываясь главным образом на работах К.Б. Толпыго и наших [5–8], проводили вычисление и сравнение с экспериментом частот при $T = 0$, выходя за адиабатическое приближение. Заметим, что неадиабатические поправки малы при низких давлениях, когда элементарные спектры энергетически отдалены от электронных спектров.

2. Неадиабатические вклады в динамику решетки

В модели К.Б. Толпыго кристалл рассматривается как совокупность N точечных ионов валентности Z (ядро и внутренние электроны) и оболочек, каждая из которых состоит из Z -валентных электронов, взаимодействующих не только с ионами, но и между собой. Таким образом, волновая функция кристалла есть детерминант $N \times N$, состоящий из детерминантов $Z \times Z$. При этом учтены корреляции внутри валентных электронов отдельного атома. Энергия такой системы имеет вид [6]:

$$E = \sum_l \left\{ \frac{1}{2a} (\mathbf{P}^l)^2 + \sum_{l'}^{(12)} \left[\frac{\beta(r_0)}{r_0} (\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'}) \mathbf{P}^l + \frac{1}{r_0} \frac{d}{dr} \left(\frac{\beta(r)}{r} \right) (\mathbf{P}^l \mathbf{r}^{ll'}) (\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'}) \mathbf{r}^{ll'} \right] + \frac{1}{2} \sum_{l'} \left[\frac{\mathbf{P}^l \mathbf{P}^{l'}}{|\mathbf{r}^{ll'}|^3} - 3 \frac{(\mathbf{P}^l \mathbf{r}^{ll'}) (\mathbf{P}^{l'} \mathbf{r}^{ll'})}{|\mathbf{r}^{ll'}|^5} \right] + E^{(2)} \right\}. \quad (1)$$

Здесь \mathbf{P}^l – дипольный момент электронной оболочки; $\mathbf{p}^l = e\mathbf{u}^l$ – дипольный момент иона l ;

$$E^{(2)} = \sum_l \left\{ \sum_{l'}^{(12)} \left[\frac{1}{4} f^{ll'} (\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'})^2 + \frac{d^{ll'}}{4r_0^2} [(\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'}) \mathbf{r}^{ll'}]^2 \right] + \frac{1}{2} \sum_{l'} \left[\frac{3C(\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'})^2}{|\mathbf{r}^{ll'}|^8} - \frac{24C[(\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'}) \mathbf{r}^{ll'}]^2}{|\mathbf{r}^{ll'}|^{10}} \right] \right\}, \quad (2)$$

где $f^{ll'}$, $d^{ll'}$ – первая и вторая производные потенциала $v(r)$ соответственно; C – константа Ван-дер-Ваальса.

В гамильтониане кристалла выделим короткодействующую часть $H_{ll}^{к.д.}$; $\langle 0 |$ – волновая функция кристалла в основном состоянии; $\langle i |$ – волновая функция кристалла, в котором один из атомов возбужден.

В частном случае центральных отталкивающих сил

$$f^{ll'} = \frac{1}{r} \frac{dv(r)}{dr} \Big|_{r=r_0}; \quad d^{ll'} = \left(\frac{d^2 v(r)}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{dv(r)}{dr} \right) \Big|_{r=r_0}, \quad (3)$$

где

$$\sum_{l'}^{(12)} v(\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}) = \sum_{l'} \langle 00 | H_{ll}^{к.д.} | 00 \rangle + \alpha(\beta_l)^2 - 2 \sum_i \frac{1}{\Delta_i} \left(\sum_{l'} \langle 00 | H_{ll}^{к.д.} | i0 \rangle \right)^2$$

обозначает короткодействующее взаимодействие атома l с окружением; $r_0 = a\sqrt{2}$ – расстояние между ближайшими соседями.

Первое и третье слагаемые в (1) описывают взаимодействие электронных

оболочек между собой, а второе слагаемое – электронно-ионное взаимодействие, т.е. представляет неадиабатические слагаемые в низшем порядке по смещению атома \mathbf{u}^I . Заметим, что такой же порядок величины имеют слагаемые $\mathbf{P}^2\mathbf{p}^2$, но можно показать, что они приводят к незначительному переопределению амплитуды электрон-фононного взаимодействия β :

$$\beta \sim \langle 00 | H_{II}^{K.D.} | 0i \rangle. \quad (4)$$

Из выражения (1) хорошо заметно, что энергия связи включает в себя помимо обычных неадиабатические члены (пропорциональные \mathbf{Pu}). Следовательно, электрон-решеточное взаимодействие в этой модели учитывается членами порядка смещения \mathbf{u} . Как известно [9], такой же порядок по параметру неадиабатичности имеют слагаемые, пропорциональные \mathbf{u}^2 . Однако можно показать, что эти слагаемые приводят только к незначительному переопределению основных параметров теории. Поступая далее по общеизвестным правилам, мы получаем в прямом пространстве систему уравнений для смещений атомов \mathbf{u} и электронных степеней свободы. Таким образом, в этом подходе движение электронов учтено непосредственно.

Однако в более общем подходе к анализу спектров электронно-ионной системы, например с помощью функций Грина для смещений электронов и фононов, легко получить, что функция Грина смещений сама является функцией искомого частот колебаний. Для нахождения последних понадобятся самосогласованные по искомой частоте решения. Следовательно, в динамической матрице появятся слагаемые, зависящие от искомой частоты и представляющие собой также неадиабатические эффекты. Это происходит особо интенсивно в том случае, когда параметр адиабатичности не мал и электронные и фононные спектры имеют общую область существования. Такого типа эффекты были детально рассмотрены в серии работ [10–12]. Анализ подобных эффектов совершенно необходим при исследовании поведения вещества при большом давлении, когда «перепутывание» спектра неизбежно. В данной статье мы ограничимся случаем $p = 0$, и поэтому эффекты неадиабатичности рассчитываться не будут.

Проведенный краткий анализ показывает, что подход К.Б. Толпыго эквивалентен общему подходу (например, с помощью функций Грина) до тех пор, пока в нем учитываются только низшие члены по неадиабатичности. Его преимущество заключается в том, что в нем оперируют не с общими буквенными выражениями – все параметры этого гамильтониана могут быть рассчитаны из первых принципов, по крайней мере в случае сильной связи. Недостатком этого подхода является невозможность продлить его для учета высших степеней по электронно-колебательному взаимодействию.

3. Параметры теории и выражения для фононных частот при $p = 0$

В КИГ отсутствуют и ионная, и валентная связи, основную роль играют

эффекты поляризации электронных оболочек, в частности вызванное ими взаимодействие Ван-дер-Ваальса. Установленные в [6] в гармоническом приближении уравнения движения КИГ анализировались в [7], где были получены следующие аналитические выражения для квадратов фононных частот применительно к симметричным направлениям волнового вектора \mathbf{K} :

– направление $[00\xi]$:

$$\Omega_L^2 = 2(H + G)(1 - \cos k_z) - \frac{(2h + 2g)^2}{A^{-1} - \varphi_{zz}} (1 - \cos k_z)^2 + (F + E)2 \sin^2 k_z + B\chi_{zz}; \quad (5)$$

$$\Omega_L^2 = (G + 2H)(1 - \cos k_z) - \frac{(2h + g)^2}{A^{-1} - \varphi_{zz}} (1 - \cos k_z)^2 + 2F \sin^2 k_z + B\chi_{xx}, \quad (6)$$

где $\mathbf{k} = a\mathbf{K}$ (a – половина ребра куба), $\xi_i = k_i/\pi$;

– направление $[\xi\xi\xi]$:

$$\Omega_L^2 = (4G + 3H + 2E + 6F) \sin^2 k_z - \frac{(4h + 3g)^2}{A^{-1} - 2\varphi_{xy}} \sin^4 k_z + B(\chi_{xx} + 2\chi_{xy}); \quad (7)$$

$$\Omega_T^2 = (G + 3H + 2E + 6F) \sin^2 k_z - \frac{(3h + g)^2}{A^{-1} - 2\varphi_{xy}} \sin^4 k_z + B(\chi_{xx} - \chi_{xy}); \quad (8)$$

– направление $[\xi\xi 0]$:

$$\Omega_L^2 = (H + 2G + 2E + 4F) \sin^2 k_z + (2H + G)(1 - \cos k_x) + B(\chi_{xx} + \chi_{xy}) - \frac{[(h + 2g) \sin^2 k_x + (g + 2h)(1 - \cos k_x)]^2}{A^{-1} - \varphi_{zz} - \varphi_{xy}}; \quad (9)$$

$$\Omega_{T_1}^2 = (H + 2E + 4F) \sin^2 k_x + (G + 2H)(1 - \cos k_x) + B(\chi_{xx} - \chi_{xy}) - \frac{[h \sin^2 k_x + (g + 2h)(1 - \cos k_x)]^2}{A^{-1} - \varphi_{zz} + \varphi_{xy}}; \quad (10)$$

$$\Omega_{T_2}^2 = (H + 4F) \sin^2 k_x + 2(G + H)(1 - \cos k_x) + B\chi_{zz} - \frac{[h \sin^2 k_x + 2(g + h)(1 - \cos k_x)]^2}{A^{-1} - \varphi_{zz}}. \quad (11)$$

Здесь φ_{ij} и χ_{ij} – решеточные суммы, зависящие от \mathbf{K} и приведенные в [13] и [7] соответственно; A – поляризуемость атома, отнесенная к a^3 и свя-

занная с диэлектрической проницаемостью формулой Клаузиуса–Моссотти; G, H, E, F – силовые параметры короткодействия между первыми и вторыми соседями соответственно, причем H и F представляют собой поперечные коэффициенты упругости; B – константа сил Ван-дер-Ваальса, отнесенная к $(1/6)\epsilon^2 a^5$; g и h – параметры электрон-ионного взаимодействия (обменно-дипольных сил, см. [6–8]).

Следуя работе [7], приведем некоторые оценки для параметров теории B, G, H, E, F, g, h .

Прежде всего установим, где это возможно, знаки параметров B, H, G, F, E, g, h и примерное соотношение между их величинами.

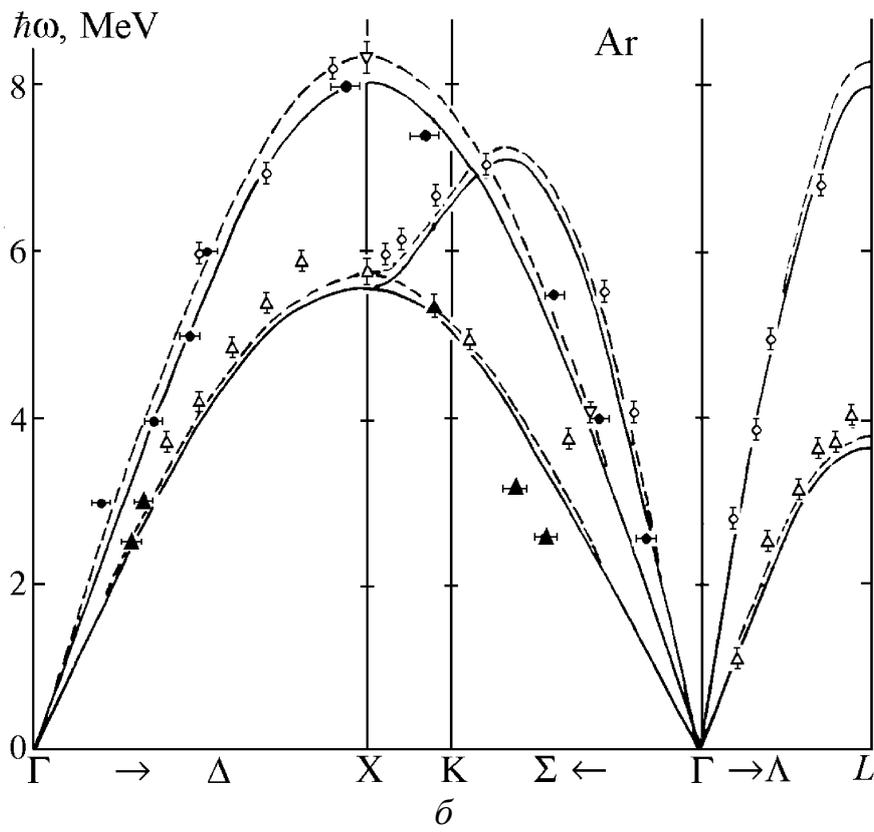
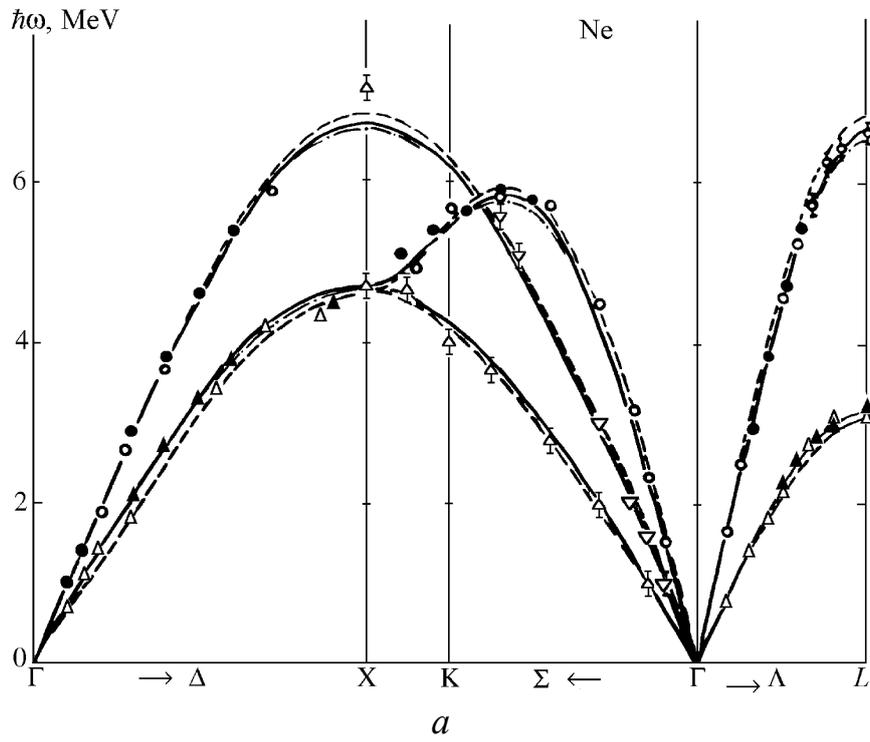
Из значения сил Ван-дер-Ваальса и из соотношения $H + 2F = -0.301123B$ [7,8] следует, что $B > 0$ и $H + 2F < 0$. Кроме того, поскольку H и F определяются короткодействующими силами, но соответствуют первым и вторым соседям, следует ожидать, что $H \gg F$, поэтому $H < 0$.

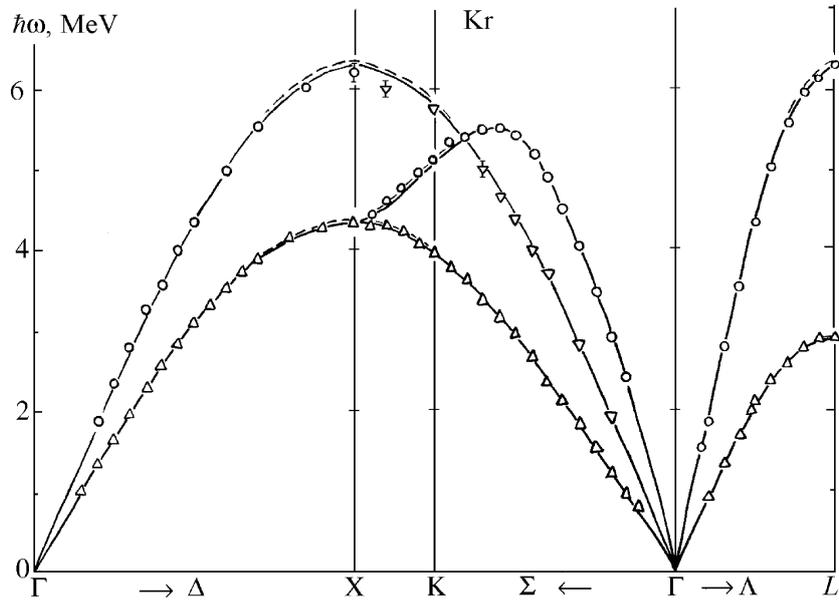
Параметры G и E также одной природы, но определены для первых и вторых соседей, поэтому естественно считать $G \gg E$. С другой стороны, условие положительности частот (5)–(11) и модулей упругости показывает, что G всегда должно быть положительно. Более того, из (5)–(11) видно, что условие $\Omega^2 > 0$ эквивалентно условию $G \geq |H|$ или еще более жесткому $G \gg |H|$. Это вытекает из того, что параметр H пропорционален первой, а G – второй производной от быстро изменяющейся энергии короткодействующих сил $v^{к.д.}(r)$ при $r = a\sqrt{2}$. Знаки F и E установить трудно, однако если учесть, что они выражаются через такие же производные от $v^{к.д.}(r)$, только при $r = 2a$, и предположить, что $v^{к.д.}(r)$ монотонно убывает, то должно быть $F < 0, E > 0$. Для определения знаков параметров g, h заметим, что согласно [6] (см. выражение для энергии (20), содержащее член $\beta^l P^l$) энергия возрастает, если поляризуемость l -го узла увеличивает его перекрытие с соседями. Для этого необходимо, чтобы соблюдалось условие $h > 0$, и так как $\beta^l(r)$ убывает с расстоянием, то $g < 0$, причем $|g| \gg h$. В табл. 1 приведены параметры энергии (1) при $p = 0$, с помощью которых осуществлялись все дальнейшие вычисления [7,8]. Зависимость параметров энергии от давления будет исследована в другой работе.

4. Фононные частоты

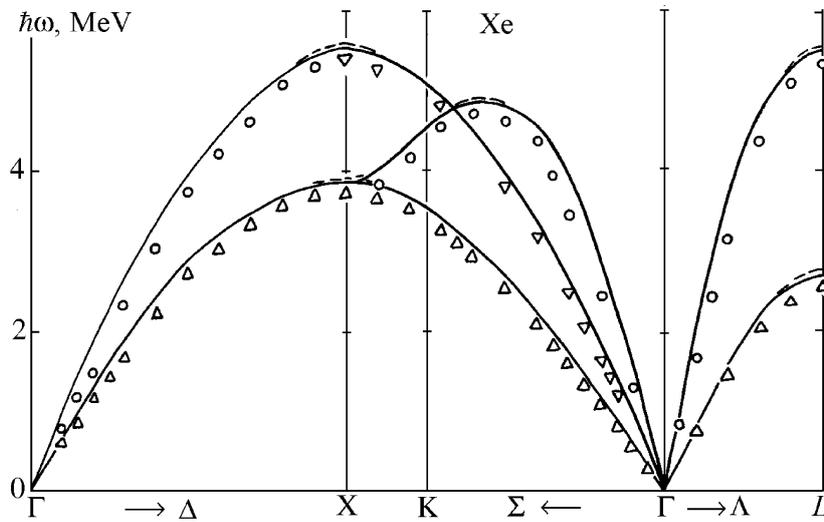
Рассчитаны фононные частоты $\omega_\lambda(\mathbf{k})$ всего ряда КИГ с параметрами из табл. 1. На рис. приведены $\omega_\lambda(\mathbf{k})$ кристаллов Ne, Ar, Kr и Xe.

Как видно из рисунка и табл. 2, различие в моделях сказывается в основном на границах зоны Бриллюэна. В случае Ne хорошо заметно





б



з

Рис. Фононные дисперсионные кривые для КИГ. Сплошная, штриховая и пунктирная линии – расчеты соответственно для M3, M2, M4. Экспериментальные данные: *a* – Ne: светлые значки – при 4.7 К [14], темные – 5 К [15]; *б* – Ar: светлые значки – при 4 К [111] и [110] из [16], [100] – из [17], темные – из [18]; *в* – Kr – из [19]; *з* – Xe – из [20]

Таблица 1

Параметры теории для кристаллов Ne, Ar, Kr и Xe в различных моделях

Кристалл	Мо- дель	h	g	H	G	F	E	B
Ne ($T = 4.7$ К, $a = 2.231$ Å)	M1	3.0	-9.0	-1.28	9.7	-0.1	0.2	5.3
	M2	-	-	-1.28	8.8	-0.13	1.00	4.25
	M3	-	-	-1.03	8.84	-	-	4.27
	M4	-	-	-1.15	8.73	-0.13	1.00	4.69
Ar ³⁶ ($T = 4$ К, $a = 2.6555$ Å)	M1	8.0	-24.0	-4.7	46.0	-1.35	4.3	27.5
	M2	-	-	-4.70	38.00	-0.03	0.42	15.61
	M3	-	-	-4.44	36.13	-0.03	0.42	16.12
Kr ($T = 79$ К, $a = 2.86$ Å)	M1	9.5	-28.5	-1.0	70.0	-1.4	4.5	40.0
	M2	-	-	-6.70	55.00	-0.004	0.32	22.25
	M3	-	-	-6.73	55.19	-0.004	0.32	23.41
Xe ($T = 10$ К, $a = 3.063$ Å)	M1	8.3	-26.3	-7.4	73.6	-0.05	0.47	26.00
	M2	-	-	-9.70	82.00	-0.13	0.49	23.21
	M3	-	-	-9.69	81.98	-0.13	0.49	33.16

Примечание. Все величины даны умноженными на 10^2 . В моделях К.Б. Толпыго M1 [7] и M2 [8] не учитываются нулевые колебания в отличие от M3 и M4. Потенциал отталкивания M4 содержит члены всех высших порядков по интегралам перекрытия, M3 – лишь квадратичные.

Таблица 2

Относительный вклад β -нулевых колебаний в частоты на границах зоны Бриллюэна (%)

Кристалл	Направление распространения	β	
		мода T	мода L
Ne	[100]	-2.0	3.0
	[111]	-1.0	5.0
Ar	[100]	1.5	2.2
	[111]	3.6	3.4
Kr	[100]	0.7	1.1
	[111]	0.2	1.2
Xe	[100]	0.6	0.6
	[111]	0.5	0.9

(табл. 2), что учет нулевых колебаний (с потенциалом $v^{к.д.} \sim S^2$ M3) сравнительно сильно повлиял на значения $\omega_\lambda(\mathbf{k})$. Включение же высших порядков по S в $v^{к.д.}$ (M4) лишь слегка переопределило $\omega_\lambda(\mathbf{k})$, рассчитанные в M3. Вышесказанное полностью относится к Ar, Kr и Xe.

Близость теоретических фононных кривых к экспериментальным [14–20]

указывает не только на адекватность моделей, но и на слабость проявления ангармонизмов (нулевых колебаний) в КИГ при $p = 0$. И хотя для Ne B_{11}^{zp} и B_{33}^{zp} [21] вносят вклады в упругие постоянные соответственно 15 и 20%, первая и вторая производные (H и G) потенциала $v^{к.д.}$ и производная B потенциала притяжения при значениях параметров A , β и C , найденных по статическим свойствам, близки к H , G и B , вычисленным по экспериментальным фоновым кривым [22]. Расчеты показывают нечувствительность $\omega_\lambda(\mathbf{k})$ к различиям M2–M4 (см. табл. 1, 2).

5. Обсуждение

Таким образом, в тщательном рассмотрении нуждаются только вклады нулевых колебаний и теплового расширения. Последние были проанализированы в [23]. Обсудим роль нулевых колебаний. Они играют существенную количественную роль в формировании свойств лишь Ne (см. табл. 3). При этом более всего они влияют на энергию связи и упругие постоянные B_{33} и B_{11} . В Ar нулевые колебания не столь значительны, но их вклад в энергию связи и упругую постоянную B_{33} следует учитывать. Свойства Kr и Xe при $T = 0$ почти целиком определяются статической решеткой. Заметим, что относительная малость величины B_{44}^{zp} для всего ряда кристаллов – следствие сильной компенсации положительного вклада четверных ангармонизмов отрицательным вкладом тройных (см. [29]).

Для построения потенциала Ne необходимо рассмотрение парных слагаемых высших степеней по S , в то время как для остальных кристаллов достаточен учет членов $\sim S^2$. Это объясняется тем, что потенциал короткодействия $v^{к.д.}$, состоящий из большого количества как положительных, так и отрицательных слагаемых,

$$v^{к.д.} = v_+^{к.д.} + v_-^{к.д.},$$

для кристаллов Ar, Kr и Xe составляет 40–50% от $v_+^{к.д.}$. В то же время для Ne отношение $v^{к.д.}/v_+^{к.д.}$ составляет 20–25%.

Таким образом, для кристаллов Ar, Kr и Xe слагаемые высших степеней S являются малыми поправками, тогда как для потенциала Ne их вклад сравним с членами $\sim S^2$.

Таблица 3

Энергии связи E_{coh} и нулевых колебаний E^{ZP} (а.е./atom)
и упругие постоянные B_{jk} (10^8 Pa) КИГ при $p = 0$, $T = 0$

Кристалл	E_{coh}	E^{ZP}	B_{11}	B_{44}	B_{33}	Модель
Ne	7.151	2.431	10.731	9.142	4.594	M4
	7.238	2.684	11.44	9.29	5.19	M3
	7.351	–	11.50	9.40	3.16	M2[24]
	7.172	2.071	5.10	6.10	2.50	[25,26]
	–	2.45	–	–	–	[27]
	7.172	–	10.97±0.17	9.29±0.19	3.94±0.19	Эксперимент [15,25]
Ar	29.42	2.860	27.06	21.61	9.91	M3
	29.48	–	29.69	23.67	9.04	M2[24]
	29.48	2.80	23.1	19.9	7.6	[25,26]
	29.48	2.68	22.8	18.4	9.7	[25,26]
	–	2.98	–	–	–	[27]
	29.44	–	26.7	22.8	10.0	Эксперимент [15,25]
Kr	43.47	2.297	33.54	26.53	11.34	M3
	42.48	–	34.14	27.17	10.46	M2[24]
	42.48	2.240	30.1	25.0	9.5	[25,26]
	42.48	2.141	29.9	23.2	12.0	[25,26]
	–	2.31	–	–	–	[27]
	42.63	–	36.1±0.6	26.8±0.3	11.5±0.6	Эксперимент [19,25]
Xe	61.57	2.014	37.33	29.46	12.31	M3
	60.28	–	37.74	29.94	11.71	M2[24]
	61.03	2.001	35.1	28.8	10.85	[25,26]
	61.03	1.916	35.0	26.8	13.6	[25,26]
	–	1.96	–	–	–	[27]
	61.03	–	36.4	29.5	12.2	Эксперимент [28,20]

1. В.И. Пересада, ЖЭТФ **53**, 605 (1967).
2. M.T. Yin, M.L. Cohen, Solid State Commun. **43**, 391 (1982).
3. И.В. Абаренков, И.М. Антонова, В.Г. Барьяхтар, В.Л. Булатов, Е.В. Зароченцев, в

- кн.: Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура идеальных и дефектных кристаллов, Наукова думка, Киев (1991).
4. *S. Baroni, S. de Gironcoli, A.D. Corso, P. Giannozzi*, Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001).
 5. *К.Б. Толпыго*, ЖЭТФ **20**, 497 (1950).
 6. *К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **13**, 1135 (1971).
 7. *М.А. Белоголовский, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **13**, 2109 (1971).
 8. *Е.П. Троицкая*, Автореф. дисс. ... д-ра физ.-мат. наук, Киев (1987).
 9. *V.G. Bar'akhtar, E.V. Zarochentsev, E.P. Troitskaya*, Theory of adiabatic potential and atomic properties of simple metals, Gordon&Breach, London (1999).
 10. *И.Е. Драгунов, Е.В. Зароченцев, С.М. Орел*, ФММ **67**, 837 (1989).
 11. *И.Е. Драгунов, Е.В. Зароченцев, С.М. Орел*, ФТТ **31**, № 11, 314 (1989).
 12. *И.Е. Драгунов*, Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук, Донецк (1992).
 13. *К.Б. Толпыго, И.Г. Заславская*, УФЖ **1**, 226 (1956).
 14. *J.A. Leake, W.B. Daniels, J. Skalyo, Jr., B.C. Frazer, G. Shirane*, Phys. Rev. **181**, 1251 (1969).
 15. *J. Skalyo, Jr., V.J. Minkiewicz, G. Shirane, W.B. Daniels*, Phys. Rev. **B6**, 4766 (1972).
 16. *D.N. Batchelder, M.F. Collins, B.C.G. Haywood, G.R. Sidey*, J. Phys. **C3**, 249 (1970).
 17. *D.N. Batchelder, B.C.G. Haywood, D.H. Saunderson*, J. Phys. **C4**, 910 (1971).
 18. *H. Egger, M. Gsänger, E. Lüscher, B. Dorner*, Phys. Lett. **A28**, 433 (1968).
 19. *J. Skalyo, Jr., Y.I. Endoh, G. Shirane*, Phys. Rev. **B9**, 1797 (1974).
 20. *N.A. Lurie, G. Shirane, J. Skalyo, Jr.*, Phys. Rev. **B9**, 5300 (1974).
 21. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко*, ФТВД **12**, ¹ 2, 13 (2002).
 22. *К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **14**, 2867 (1972).
 23. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко*, ФТВД **12**, № 3, 7 (2002).
 24. *В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФНТ **8**, 94 (1982).
 25. *J.W. Leech, J.A. Reissland*, J. Phys. **C3**, 975 (1970).
 26. *Д.А. Рейсленд*, Физика фононов, Мир, Москва (1975).
 27. *G.L. Pollack*, Rev. Mod. Phys. **36**, 748 (1964).
 28. *S.D. Dobbs, G.C. Jones*, Rep. Prog. Phys. **20**, 516 (1957).
 29. *V.G. Vaks, E.V. Zarochentsev, S.P. Kravchuk, V.P. Safronov*, J. Phys. **F8**, 725 (1978).

E.V. Zarochentsev E.P. Troitskaya, V.V. Chabanenko

ELEMENTARY OSCILLATIONS IN THE INERT-GAS CRYSTALS.

1. K.B. TOLPYGO'S MODEL AND PHONON FREQUENCIES
IN THE GROUND STATE

Some electron-ion summands of the energy of inert-gas crystals (IGC) are discussed within the framework of K.B. Tolpygo's model and its modifications. The phonon frequencies of crystals from the Ne–Xe series are calculated for $T = p = 0$ and compared with the experiment. There is a good agreement between theory and experiment.

Fig. The phonon dispersion curves for IGC. Solid, dashed and dotted lines – calculations for M3, M2, M4, respectively. Experimental data: a – Ne: open characters – for 4.7 K [14]; shaded – 5 K [15]; b – Ar: open characters – for 4 K [111] and [110] from [16], [100] – from [17], shaded – from [18]; c – Kr – from [19]; z – Xe – from [20]

PACS: 75.30.Kz

Ю.В. Шерстенников

КРИТИЧЕСКАЯ ТОЧКА БИНОДАЛИ ПРИ НАЛИЧИИ ВСЕСТОРОННЕГО ДАВЛЕНИЯ

Днепропетровский государственный финансово-экономический институт
49083, г. Днепропетровск, ул. Аржанова, 12

Статья поступила в редакцию 16 января 2003 года

Предложена феноменологическая теория для расчета критической концентрации и критической температуры расслоения бинарного сплава при высоком давлении. Расчеты выполнены для систем Ti–Mo, Zr–Nb, Ti–W, Ni–Au. Показано, что для этих систем критическая температура под давлением снижается.

1. Введение

Внешнее давление существенно влияет на свойства бинарных сплавов и их диаграммы состояний [1]. В [2, см. ссылки] отмечается, что внешнее давление заметно подавляет кинетику распада металлических сплавов Au–Ni, Al–Cu, Cu–Ag.

Экспериментальное исследование влияния давления на положение критической точки бинодали (вершины купола распада) для металлических сплавов затруднено. Это объясняется тем, что для металлических сплавов критическая температура T_0 имеет порядок 1000 К. Рентгенографически изучена [3] зависимость критической температуры возникновения двух фаз из однородной твердой смеси ^3He и ^4He от давления (в МПа) в интервале $3.01 < P < 4.28$. Получена линейная зависимость критической температуры расслоения от P :

$$d T_0/d P = -24 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}.$$

Аналогичные исследования выполнены для системы Si–Ge в интервале температур 200–400 К и в интервале давлений 10^5 – 10^{10} Па (см. [4]). Получена зависимость критической температуры расслоения от P :

$$d T_0/d P = 18 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}.$$

Для металлов известны следующие данные [1]:

– для температуры превращения белое олово–серое олово

$$d T_0/d P = -0.56 \text{ K} \cdot \text{MPa}^{-1};$$

– для перехода α – γ -фаз в железе при температуре 1183 К

$$d T_0/d P = -98 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1};$$

– для полиморфного превращения в кобальте при 720 К из низкотемпературной гексагональной плотноупакованной ϵ -фазы в кубическую гранецентрированную α -фазу

$$d T_0/d P = 89 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1};$$

– для температуры эвтектики системы железо–углерод

$$d T_0/d P = -10 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}.$$

При исследовании системы Fe–Ni установлено, что внешнее давление увеличивает температурный диапазон стабильности более плотной, высокотемпературной аустенитной фазы γ за счет ОЦК-мартенситной фазы α' . Этот результат является частным случаем общего вывода, что внешнее давление стимулирует образование фаз с меньшими удельными объемами [5].

Для теоретического исследования свойств металлических систем под давлением применяются различные методы. При изучении полиморфного (ОЦК–ГЦК) перехода в щелочных металлах под давлением [6] и влияния давления на фазовую диаграмму системы Si–Ge [4] применялся псевдопотенциальный подход, т.е. выполнялись «первопринципные» расчеты. В [7] на основе эмпирической модели выполнен расчет фазовой P – T -диаграммы никеля при сверхвысоких давлениях. Большое количество работ по исследованию влияния высокого давления на упорядочение сплавов замещения выполнено в рамках полуфеноменологического подхода [8, а также ссылки в ней]. Этот же подход применен [2] для изучения влияния всестороннего давления на распад бинарных сплавов. В [8] и [2] фактически используется приближение Брэгга–Вильямса, соответствующее приближению регулярного твердого раствора. При исследовании фазового расслоения недостаток данного приближения состоит в том, что критическая точка бинодали при расчетах в этом приближении всегда соответствует концентрации $c = 0.5$. Для того чтобы расчетную критическую точку (c_0, T_0) бинодали в отсутствие внешнего давления можно было совместить с экспериментальной, необходимо выйти за рамки указанного приближения.

Целью настоящей работы является исследование влияния внешнего всестороннего давления на положение критической точки бинодали (c_0, T_0) .

2. Система уравнений для критической точки

Рассматривается бинарный распадающийся сплав замещения A – B . Сплав может иметь ГЦК- или ОЦК-решетку и находиться в двухфазном состоянии.

Термодинамический (ТД) потенциал i -й ($i = 1, 2$) фазы в расчете на один атом (при учете взаимодействия лишь ближайших соседей в решетке) запишем в виде

$$G(c_i) = \frac{z}{2}(v_{AB})_i^* - T\zeta + PV_i, \quad (1)$$

где

$$\zeta = -\{c_i \ln c_i + (1 - c_i) \ln(1 - c_i)\},$$

$$(v_{AB})_i^* = (1 - c_i)v_{AA} + c_i v_{BB} + 2c_i(1 - c_i)[v_{AB}], \quad (2)$$

$$[v_{AB}] = v_{AB} - \frac{1}{2}(v_{AA} + v_{BB}). \quad (3)$$

Здесь c_i – концентрация компонента B в i -й фазе; v_{ab} – энергия взаимодействия атомов сорта a и b ($a, b = A, B$); T – температура в энергетических единицах; V_i – объем i -й фазы в расчете на атом. Выражения (2) и (3) являются удобным сокращением записи, поскольку в дальнейших формулах постоянно возникают конструкции, аналогичные правым частям формул (2) и (3). Индекс i в (2) принимает значения 1 и 2 соответственно для первой и второй фаз и 0 – для критической точки. Примем следующее соглашение. Если записано уравнение с малыми индексами $A_{ab} = Q_{ab}$, то это означает, что записано три уравнения: $A_{AA} = Q_{AA}$, $A_{BB} = Q_{BB}$ и $A_{AB} = Q_{AB}$. Запись $A_{aa} = Q_{aa}$ означает два уравнения: $A_{AA} = Q_{AA}$ и $A_{BB} = Q_{BB}$.

Поскольку мы считаем обе фазы, образующиеся в результате распада ($T < T_0$) неупорядоченными, то объем V_i вычисляем по правилу Вегарда (см. [9], с. 33):

$$V_i = (1 - c_i)V_A + c_i V_B, \quad (4)$$

где V_a – атомный объем компонента a .

ТД-потенциал (1) соответствует приближению регулярного твердого раствора [10]. Мы должны сделать такое обобщение модели (1), которое будет эффективным для интересующей нас непосредственной окрестности критической точки (c_0, T_0) . Следуя [11], концентрационную зависимость парных межатомных потенциалов для i -й фазы в окрестности критической точки представим в виде линейной по $(c_i - c_0)$ функции

$$v_{ab}^j = u_{ab}^j + C_{ab}(c_i - c_0), \quad (5)$$

где C_{ab} – коэффициенты разложения (энергетические параметры), которые считаются одинаковыми для обеих фаз. Замена парных межатомных потенциалов v_{ab} в модели (1) на v_{ab}^j , определенные согласно (5), означает выход за пределы модели регулярного твердого раствора. Потенциалы u_{ab}^j как функции среднего межатомного расстояния r_i в i -й фазе в гармоническом приближении есть

$$u_{ab}^j = u_{ab}^0 + R_{ab}(r_i - r_{ab})^2, \quad (6)$$

где R_{ab} – положительные константы; r_{ab} – расстояния между ближайшими атомами сортов a и b ; u_{ab}^0 – энергии парных взаимодействий, соответствующие равновесным расстояниям r_{AA} , r_{BB} в чистых металлах и r_{AB} – в сплаве с концентрацией, соответствующей критической точке c_0 . Расстояния r_i при наличии внешнего давления представим в виде

$$r_i = r_{i0}(1 - p), \quad (7)$$

где r_{i0} – расстояние между узлами средней решетки при $P = 0$, p – относительное сжатие (абсолютное сжатие – $r_{i0}p$). Рассматриваем давления, при которых p мало по сравнению с единицей.

Выражение (2) для однородной фазы теперь можно представить (опуская индекс i) в виде

$$(v_{AB})^* = (v_{AB}^0)^* - 2(R_{AB}r_{0AB})^* r_0 p + (R_{AB})^* r_0^2 p^2, \quad (8)$$

где

$$v_{ab}^0 = u_{ab}^0 + C_{ab}(c - c_0) + R_{ab}r_{0ab}^2,$$

$$r_{0ab} = r_0 - r_{ab}.$$

Заметим, что r_0 в (8) – это фактически r_{i0} . Атомные объемы в (4) вычисляем в следующем приближении:

$$V_a = z_1 r_{aa}^3 (1 - p)^3 = z_1 r_{aa}^3 (1 - 3p), \quad (9)$$

где r_{aa} – межатомное расстояние в чистом металле a ; $z_1^{bcc} = \frac{4}{3\sqrt{3}}$ – для

ОЦК-решетки и $z_1^{fcc} = \frac{1}{\sqrt{2}}$ – для ГЦК-решетки.

Из (4) и (9) находим

$$V_i = \left\{ (1 - c_i) r_{AA}^3 + c_i r_{BB}^3 \right\} (1 - 3p) z_1. \quad (10)$$

При $T < T_0$ ТД-потенциал сплава есть

$$G = v_1 G(c_1) + v_2 G(c_2), \quad (11)$$

где $v_1 = \frac{N_1}{N}$, $v_2 = \frac{N_2}{N}$ – относительные количества атомов первой и второй фаз. Учитывая правила рычага, находим

$$v_1 = \frac{c_2 - c}{c_2 - c_1}, \quad v_2 = \frac{c - c_1}{c_2 - c_1}, \quad (12)$$

где c – средняя концентрация компонента B в сплаве. Поскольку нас интересует критическая точка, то далее считаем, что $c = c_0$. Кривая $T(c)$ (бинодаль) на плоскости c – T вблизи c_0 является параболой. Действительно, раз-

ложим $T(c)$ в малой окрестности c_0 :

$$T(c) = T(c_0) + \frac{1}{2} T''(c_0)(c - c_0)^2. \quad (13)$$

Из (13) и (12) понятно, что при $T \rightarrow T_0$ ($T < T_0$) имеет место равенство $v_1 = v_2 = \frac{1}{2}$.

Условия равновесия фаз следующие:

$$\frac{\partial G}{\partial p} = 0, \quad (14)$$

$$\mu_A^1 = \mu_A^2, \quad \mu_B^1 = \mu_B^2, \quad (15)$$

где μ_a^i – химпотенциал компонента a в i -й фазе. Подставляя (11) в (14) и переходя к пределу $c_1 \rightarrow c_0$, $c_2 \rightarrow c_0$, находим, что в критической точке имеет место соотношение

$$p = \frac{(R_{AB}r_{0AB})_0^* r_0 + \frac{3}{z} P V^1}{(R_{AB})_0^* r_0^2}, \quad (16)$$

где

$$V^1 = \left\{ (1 - c_0) r_{AA}^3 + c_0 r_{BB}^3 \right\} z_1.$$

Напомним, что выражения $(\dots)_0^*$ в числителе и знаменателе в (16) нужно раскрывать по правилу (2). При этом в выражение (16) входят все три константы R_{AA} , R_{BB} и R_{AB} , которые определены в (6). Поскольку при $P = 0$ величина p также обращается в нуль, то из (16) находим

$$[R_{AB}r_{AB}] = \frac{1}{2c_e(1 - c_e)} \left\{ r_0 (R_{AB})_e^* - (1 - c_e) R_{AA} r_{AA} - c_e^2 R_{BB} r_{BB} \right\}. \quad (17)$$

В (17) учтено, что при $P = 0$ значение c_0 равно экспериментальному значению c_e .

В критической точке из уравнений (15) следуют равенства [11]:

$$G''(c_0) = 0, \quad G'''(c_0) = 0. \quad (18)$$

Штрихи в (18) означают производные по концентрации. Равенства (18) остаются справедливыми и при наличии давления. Из (18) и (1) находим систему двух уравнений

$$Q + 2[R_{AB}r_{0AB}]r_0 p - [R_{AB}]r_0^2 p^2 - 2c_0[C_{AB}] + \frac{T_0}{2z} \frac{1}{c_0(1 - c_0)} = 0, \quad (19)$$

$$[C_{AB}] = \frac{T_0}{6z} \left(\frac{-1}{c_0^2} + \frac{1}{(1-c_0)^2} \right), \quad (20)$$

где Q – слагаемые, не зависящие от c_0 и p . При $P = 0$ из (19) и (20) находим

$$Q - 2c_e[C_{AB}] + \frac{T_e}{2z} \frac{1}{c_e(1-c_e)} = 0, \quad (21)$$

$$[C_{AB}] = \frac{T_e}{6z} \left(\frac{-1}{c_e^2} + \frac{1}{(1-c_e)^2} \right), \quad (22)$$

где T_e – температура T_0 при $P = 0$.

Необходимые для расчета константы R_{aa} ($a = A, B$) определяем следующим образом [9]:

$$R_{aa} = Dr_{aa}K_{aa}, \quad D_{bcc} = \frac{\sqrt{3}}{2}, \quad D_{fcc} = \frac{3\sqrt{2}}{8}, \quad (23)$$

где K_{aa} – модуль всестороннего сжатия компонента a . Константа R_{AB} определена соотношением (17).

Вычтем из (19) уравнение (21) и с учетом (20), (22) найдем

$$c_0 - c_e = \frac{2[R_{AB}r_{0AB}]r_0p + [R_{AB}]r_0^2p^2}{2[C_{AB}] - q}, \quad (24)$$

$$T_0 - T_e = -T_e \frac{f_e''}{f_e'} (c_0 - c_e), \quad (25)$$

где

$$q = \frac{T_e}{2z} \left(f_e' - \frac{f_e''}{f_e'} f_e \right),$$

$$f_e = \frac{1}{2zc_e(1-c_e)}.$$

Штрихи в (25) и далее означают производные по концентрации. При получении выражений (24), (25) использовался факт малости разностей $(c_0 - c_e)$, по которым производилось разложение.

3. Обсуждение результатов

В конечные формулы (24), (25) не входят явным образом параметры межатомных потенциалов u_{ab}^0 (см. (6)). Это не противоречит теории. Если поставить задачу – вычислить значения c_e и T_e на основе уравнений (21) и (22), то c_e и T_e окажутся зависящими от u_{ab}^0 , что приведет к аналогичной зависимо-

сти величин c_0 и T_0 от u_{ab}^0 . Расчет c_e и T_e от энергетических параметров теории (при $P = 0$) выполнен в [12]. В настоящей работе значения c_e и T_e считаются взятыми из эксперимента.

Результаты расчета начальных значений производных критической температуры и концентрации по P (при малых P) по формулам (16), (24) и (25) приведены в таблице. Из ее данных видно, что увеличение давления для всех указанных сплавов понижает критическую температуру бинодали, т.е. внешнее давление стабилизирует однородный твердый раствор. При исследовании когерентной спинодали в [5, с. 192 и далее] получен результат: внешнее давление повышает температуру спинодали. В работе [2] утверждается, что критическая температура бинодали под воздействием внешнего давления может как повышаться, так и понижаться. Экспериментальные данные приводят к выводу, что когерентная (т.е. рассчитанная с учетом различной сжимаемости компонентов) спинодаль всегда лежит ниже химической (по крайней мере при нулевом давлении).

Таблица

Производные критической температуры и концентрации по давлению

Сплав	Тип решетки	c_e	T_e, K	$\partial T/\partial P,$ К·ГПа ⁻¹	$\partial c/\partial P,$ 10 ⁻⁵ ГПа ⁻¹
Ti-Mo	ОЦК	0.212	1065	-0.3738	-3.38
Zr-Nb		0.606	1261	-0.3541	2.50
Ti-W		0.35	1523	-0.433	-3.06
Ni-Au	ГЦК	0.29	1085	-0.1967	-2.05

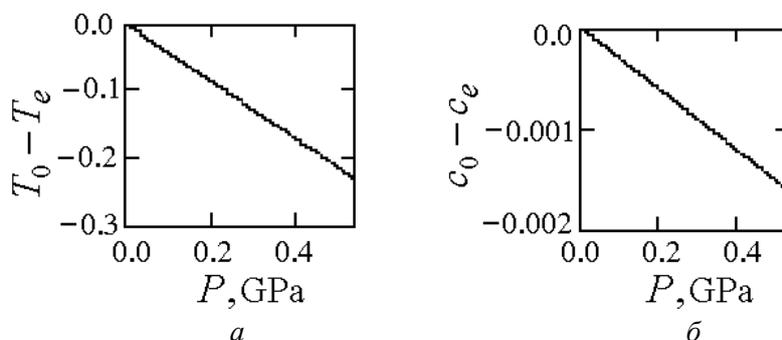


Рис. Зависимость критической температуры (а) и критической концентрации (б) от давления

Из таблицы видно, что смещение критической концентрации является очень малым. При этом c_0 имеет тенденцию убывать при $c_e < 0.5$ и возрастать при $c_e > 0.5$. Из (24) и (25) следует, что при $P = 0$ $c_0 = c_e$ и $T_0 = T_e$. На рисунке показаны зависимости разностей $c_0 - c_e$ и $T_0 - T_e$ от давления P для системы Ti-W.

Результаты расчетов для систем Ti-Mo, Zr-Nb, Ti-W, Ni-Au, выполненные в рамках сформулированной в работе модели, позволяют сделать сле-

дующий вывод. Внешнее давление увеличивает область стабильности однородного твердого раствора на диаграмме состояний за счет уменьшения двухфазной области расслоения.

1. *Твердые тела под высоким давлением*, Мир, Москва (1966).
2. *Д.Р. Ридзвянецкий*, ФММ **57**, 744 (1984).
3. *S.N. Erlich, R.O. Simons*, Can. J. Phys. **65**, 1569 (1987).
4. *H. Kagaya, T. Soma*, Phys. Status Solidi **B139**, K103 (1987).
5. *Структура реальных металлов*, Наукова думка, Киев (1988).
6. *Т.М. Еременко, Е.В. Зароченцев*, ФММ **52**, 7 (1981).
7. *К. Бернер, Э.А. Завадский, Д.Ю. Суминов*, ФТВД **10**, № 3, 15 (2000).
8. *А.А. Смирнов*, Обобщенная теория упорядочения сплавов, Наукова думка, Киев (1986).
9. *Н.М. Матвеева, Э.В. Козлов*, Упорядоченные фазы в металлических системах, Наука, Москва (1989).
10. *Л. Кауфман, Х. Бернштейн*, Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ, Мир, Москва (1972).
11. *Ю.В. Шерстенников*, УФЖ **43**, 998 (1998).
12. *Ю.В. Шерстенников*, Вісник Дніпропетровського університету. Сер. «Фізика. Радіоелектроніка» № 7, 43 (2001).

Yu.V. Sherstennikov

THE CRITICAL POINT OF BINODAL UNDER THE UNIFORM PRESSURE

A phenomenological theory for calculation of the critical concentration and critical temperature of binary alloy decomposition at high pressure is proposed. The calculations are done for the systems Ti–Mo, Zr–Nd, Ti–W, Ni–Au. It is shown that for these systems the critical temperature is reduced under pressure.

Fig. Dependence of the critical temperature (a) and critical concentration (\hat{a}) on pressure

PACS: 62.40.+i

В.В. Токий¹, И.К. Носолев², Н.Г. Тарасенко¹

НЕУПРУГИЕ ЯВЛЕНИЯ В МОДЕЛИ ДВУСВЯЗНОЙ ПЕТЛИ ГИСТЕРЕЗИСА

¹Донецкий институт социального образования
83000, г. Донецк, ул. Университетская, 2

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

Статья поступила в редакцию 11 июня 2003 года

С целью обработки экспериментальных результатов, полученных при исследовании нанокристаллической керамики на основе диоксида циркония методом двойного составного вибратора, предложена теоретическая модель описания неупругих явлений с помощью двусвязной петли гистерезиса двух типов. Получены аналитические выражения для внутреннего трения (ВТ) и дефекта модуля упругости (ДМУ). Проведен анализ отношения величины ВТ к соответствующему ДМУ для различных типов петли гистерезиса.

Введение

Исследование неупругих эффектов – важный способ познания структуры литосферы. Неупругость как свойство реального твердого тела, вследствие которого напряжение и деформация связаны неоднозначно, проявляется в виде двух эффектов: внутреннего рассеяния энергии и ДМУ. Приложение к твердому телу внешнего знакопеременного напряжения способно вызвать действие различных механизмов, однако вклад их в общее затухание неравноценен и зависит от условий нагружения. Исследование амплитудно-зависимого внутреннего трения (АЗВТ) может быть источником информации о типах механизмов неупругих явлений, что достигается путем параллельного изучения ВТ и ДМУ [1,2]. Амплитудная зависимость ДМУ в дислокационных моделях в рамках гипотезы Давиденкова [3] и причины, привлекающие в последнее время внимание исследователей к этой проблеме, рассмотрены в [4,5].

Известно, что для возникновения ВТ в случае колебаний необходим сдвиг по фазе между напряжением и деформацией. Угол сдвига фазы φ при этом является подходящей мерой ВТ [6]. Упругая деформация и напряжение связаны законом Гука через модуль упругости M' . Наличие неупругой деформации может лишь увеличить составляющую деформации, совпадающую по

фазе с напряжением. Поэтому в данном случае динамический модуль упругости M будет меньше M' . Такое снижение модуля упругости обозначают $\Delta M/M$ [2,6–8].

Рассмотрим основные соотношения, описывающие ВТ (угол сдвига фазы φ между напряжением и деформацией) и ДМУ (степень релаксации) при циклическом нагружении. Количество энергии, рассеянной за цикл, стремится к нулю, если φ приближается к нулю. Фазовые соотношения принято выражать в комплексной форме. Так, циклическое изменение напряжения во времени выражается соотношением [6]:

$$\sigma = \sigma_1 \exp(i\omega t), \quad (1)$$

где σ_1 – амплитуда напряжения; ω – угловая частота колебаний, $\omega = 2\pi f$ (f – число колебаний в секунду).

Если напряжение (или его основная гармоника) представлено уравнением (1), то упругая деформация ε' выразится [6]:

$$\varepsilon' = \varepsilon'_1 \exp(i\omega t), \quad (2)$$

где ε'_1 – амплитуда упругой деформации.

Неупругую деформацию ε'' , обусловленную внутренней перестройкой и непропорциональную напряжению, можно разложить на две составляющие: ε''_1 – совпадающую по фазе с напряжением и ε''_2 – отстающую от него на 90° [6]:

$$\varepsilon'' = (\varepsilon''_1 - i\varepsilon''_2) \exp(i\omega t), \quad (3)$$

где амплитуды ε'_1 , ε''_1 и ε''_2 – вещественные положительные величины.

В рамках нашего рассмотрения представлений величины φ и $\Delta M/M$ можно представить в виде:

$$\varphi \approx \varepsilon''_2 / \varepsilon'_1, \quad (4)$$

$$\Delta M/M = (M' - M)/M = \varepsilon''_1 / \varepsilon'_1, \quad (5)$$

где $M' = \sigma / \varepsilon'$.

Из (4) и (5) видно, что каждая из величин φ и $\Delta M/M$ прямо пропорциональна одной из составляющих неупругой деформации – ε''_2 и ε''_1 соответственно.

Как известно [6], феноменологически неупругие явления в материалах любого типа можно описать с помощью петли механического гистерезиса $\varepsilon''[\sigma]$. Таким путем ранее [9] нам удалось объяснить anomальное поведение отношения r амплитудно-зависимого декремента колебаний к соответствующему ДМУ, наблюдавшемуся нами в монокристаллах цинка различных ориентаций.

Чтобы вычислить φ и $\Delta M/M$ для петли гистерезиса, достаточно рассмотреть только петлю неупругой деформации ε'' в функции напряжения. Если $\sigma = \sigma_1 \cos(\omega t)$ (где σ_1 – амплитуда), то $\varepsilon''[\sigma(\omega t)] = \varepsilon''(\omega t)$ – периодическая функция, но в общем случае несинусоидальная. Нужно найти основные ее

компоненты, совпадающие по фазе с σ и отстающие от него на 90° . Эти компоненты (соответственно ε_1'' и ε_2'') можно получить из формул для коэффициентов разложения в ряд Фурье:

$$\varepsilon_2'' = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \varepsilon''(\theta) \sin \theta \, d\theta, \quad (6)$$

$$\varepsilon_1'' = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \varepsilon''(\theta) \cos \theta \, d\theta, \quad (7)$$

где $\varepsilon''(\theta)$ – зависимость неупругой деформации от фазы колебаний упругих напряжений θ .

Двойная однопараметрическая петля гистерезиса для случая амплитудно-независимых ВТ и ДМУ

Различные способы описания петли гистерезиса обсуждаются в ряде работ [6,10–13], рассматривающих модели отрыва, трения и стандартного линейного тела. В настоящей статье рассмотрим иную модель, которой соответствует двусвязная петля гистерезиса с параметром M_d , характеризующим поведение материала при разгрузке. Чтобы вычислить φ и $\Delta M/M$ для этой петли, рассмотрим петлю неупругой деформации ε'' как функцию от напряжения. Учитывая, что петля гистерезиса является симметричной, в дальнейшем при описании процессов нагружения–разгрузки будем рассматривать только верхнюю половину ее контура.

Для такой петли, изображенной на рис. 1, при нагружении, когда в материале возникает только упругая деформация ε' , поведение материала в зависимости от фазы колебаний упругих напряжений θ описывается уравнением

$$M\varepsilon' = \sigma_1 \cos \theta, \quad (8)$$

где $-\pi/2 < \theta < 0$.

При разгрузке наблюдаются две стадии: участок мгновенного появления пластической деформации $\varepsilon_m'' = \sigma_1/M_d$ при достижении максимального напряжения σ_1 (при $\theta = 0$), который сменяется участком монотонного уменьшения неупругой деформации при снижении приложенного напряжения:

$$M_d \varepsilon'' = \sigma_1 \cos \theta, \quad (9)$$

где $0 < \theta < \pi/2$, а M_d – параметр, характеризующий поведение материала при разгрузке.

Определим значения соответствующих компонент неупругой деформации: ε_1'' – совпадающей по фазе с приложенным напряже-

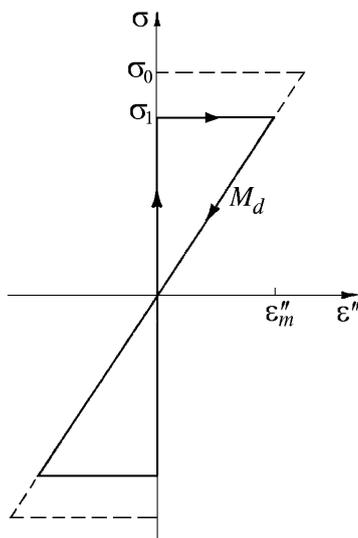


Рис. 1. Двойная однопараметрическая (параметр M_d) петля гистерезиса

нием и ε_2'' – отстающей от него на 90° . Для этого подставим ε'' из (9) в уравнения (6) и (7), откуда

$$\varepsilon_1'' = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \varepsilon'' \cos \theta \, d\theta = \frac{1}{\pi} \left[\int_{-\pi}^{-\frac{\pi}{2}} \frac{\sigma_1}{M_d} \cos^2 \theta \, d\theta + \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} \frac{\sigma_1}{M_d} \cos^2 \theta \, d\theta \right] = \frac{\sigma_1}{2M_d} \quad (10)$$

и

$$\begin{aligned} \varepsilon_2'' &= \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \varepsilon'' \sin \theta \, d\theta = \\ &= \frac{1}{\pi} \left[\int_{-\pi}^{-\frac{\pi}{2}} \frac{\sigma_1}{M_d} \cos \theta \sin \theta \, d\theta + \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} \frac{\sigma_1}{M_d} \cos \theta \sin \theta \, d\theta \right] = \frac{\sigma_1}{\pi M_d}. \end{aligned} \quad (11)$$

Подставляя (10) в (5), получим выражение для ДМУ

$$\Delta M/M = M'/2M_d, \quad (12)$$

а подставляя (11) в (4), – выражение для ВТ

$$\varphi = M'/\pi M_d. \quad (13)$$

Из выражений (12), (13) следует, что в рамках рассматриваемой модели как φ , так и $\Delta M/M$ не зависят от амплитуды деформации. При этом их отношение $r = (\pi\varphi)/(\Delta M/M)$ – величина постоянная, равная 2. Исследование отношения АЗВТ к соответствующему ДМУ является важным источником информации о типах механизмов неупругости и значениях параметров, контролирующих их действие. Этой проблеме в последнее время посвящено достаточное количество экспериментальных и теоретических работ, основные из которых рассмотрены в [5]. Оказывается, что в большинстве случаев отношение r не является величиной постоянной и равной единице, как это следует из дислокационной теории внутреннего трения Гранато и Люкке [7]. Таким образом, в общем случае ВТ и ДМУ нельзя считать тождественными характеристиками процесса неупругости, поскольку каждая из них описывает самостоятельную сторону процесса – степень раскрытия петли механического гистерезиса и нелинейность ее средней линии. Это указывает на необходимость одновременного измерения ВТ и ДМУ при исследовании неупругих явлений.

Двойная трехпараметрическая петля гистерезиса для случая амплитудно-зависимого ДМУ

Рассмотрим случай, когда двусвязная петля гистерезиса описывается тремя параметрами: критическим напряжением σ_0 , деформационным упрочнением M_D при нагрузке и параметром M_d , характеризующим поведение материала при разгрузке.

Для такой петли, изображенной на рис. 2, поведение материала в поле циклического знакопеременного напряжения при нагрузке (верхний полуцикл) описывается уравнениями:

– в области упругого нагружения ($\sigma < \sigma_0$)

$$M\varepsilon' = \sigma_1 \cos\theta, \quad (14)$$

где $-\pi/2 < \theta < \theta_-$; $\theta_- = -\arccos(\sigma_0/\sigma_1)$;

– в области неупругого нагружения ($\sigma > \sigma_0$) после достижения критического напряжения σ_0 наблюдается деформационное упрочнение, при котором

$$\sigma_0 + M_D \varepsilon'' = \sigma_1 \cos\theta, \quad (15)$$

где M_D – деформационное упрочнение; $\theta_- < \theta < 0$.

В области разгрузки за полуцикл имеют место три стадии. При достижении максимальной амплитуды напряжения σ_1 в верхнем полуцикле наблюдается первая стадия (при $\theta = 0$), и происходит мгновенное появление дополнительной пластической деформации

$$\varepsilon_m'' = \sigma_1 / M_d. \quad (16)$$

Первая стадия сменяется второй ($\sigma_1 > \sigma > \sigma_0$), для которой характерно монотонное уменьшение неупругой деформации при снижении приложенного напряжения, что описывается уравнением

$$\sigma_1 \cos\theta = \frac{M_d M_D}{M_d + M_D} \varepsilon'' + \frac{\sigma_0 M_d}{M_d + M_D}, \quad (17)$$

где $0 < \theta < \theta_+$; $\theta_+ = +\arccos(\sigma_0/\sigma_1)$.

Третья стадия ($\sigma_0 > \sigma > 0$), для которой монотонное уменьшение неупругой деформации при снижении приложенного напряжения характеризуется параметром M_d , описывается уравнением

$$M_d \varepsilon'' = \sigma_1 \cos\theta, \quad (18)$$

где $\theta_+ < \theta < \pi/2$.

Определим значения соответствующих компонент неупругой деформации: ε_1'' – совпадающей по фазе с приложенным напряжением и ε_2'' – отстающей от него на 90° .

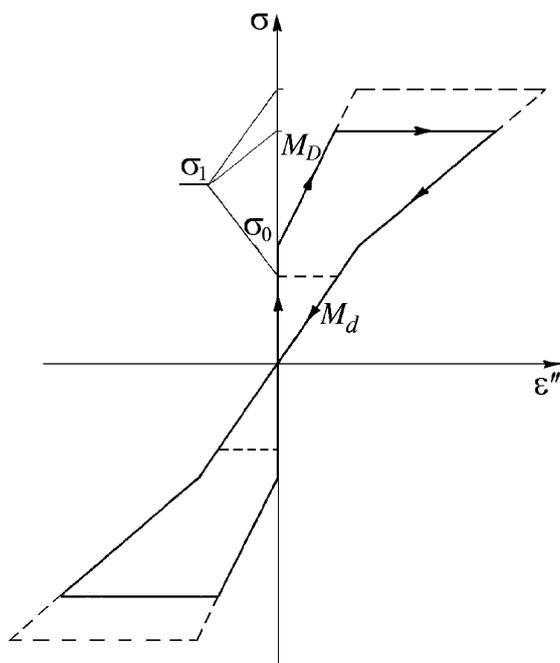


Рис. 2. Двойная трехпараметрическая (параметры σ_0 , M_D , M_d) петля гистерезиса

Для этого подставим ε'' из (15), (17), (18) в уравнения (6) и (7), откуда

$$\varepsilon_1'' = \frac{\sigma_1}{2M_d} + \frac{2\sigma_1}{\pi M_D} \arccos\left(\frac{\sigma_0}{\sigma_1}\right) - \frac{2\sigma_0}{\pi M_D} \sqrt{1 - \left(\frac{\sigma_0}{\sigma_1}\right)^2} \quad (19)$$

и

$$\varepsilon_2'' = \sigma_1 / \pi M_d. \quad (20)$$

Подставляя (19) в (5), получаем выражение для ДМУ

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{M'}{2M_d} + \frac{2M'}{\pi M_D} \arccos\left(\frac{\sigma_0}{\sigma_1}\right) - \frac{2\sigma_0 M'}{\pi M_D \sigma_1} \sqrt{1 - \left(\frac{\sigma_0}{\sigma_1}\right)^2}, \quad (21)$$

а подставляя (20) в (4) – выражение для ВТ:

$$\varphi = M' / \pi M_d. \quad (22)$$

На рис. 3 показаны теоретические зависимости от σ_1/σ_0 амплитудно-независимого ДМУ (12), полученного в модели двойной однопараметрической петли гистерезиса, и амплитудно-зависимого ДМУ (21) для двойной трехпараметрической петли гистерезиса. Здесь же представлена кривая $\varphi(\sigma_1/\sigma_0)$, которая, как следует из (13) и (22), не зависит от амплитуды упругих колебаний и является одинаковой для двух рассмотренных выше типов петли гистерезиса. Отметим, что рассматриваемые теоретические зависимости хорошо совпадают с полученными нами ранее экспериментальными кривыми ВТ и ДМУ в керамических образцах на основе диоксида циркония [14]. Кроме того, они позволяют оценить для каждой модели такой важный параметр неупругости, как отношение r .

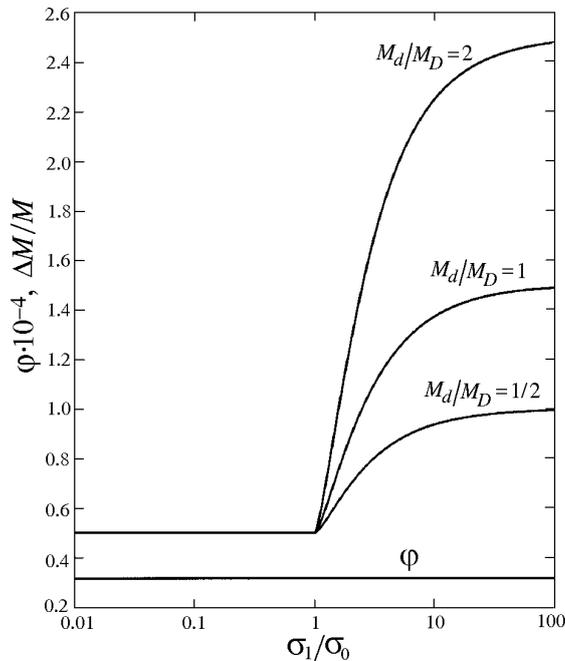


Рис. 3. Теоретические зависимости амплитудно-независимого и амплитудно-зависимого ДМУ $\Delta M/M$ от σ_1/σ_0 в области амплитудно-независимого ВТ φ

В настоящей работе рассмотрены две модели петли гистерезиса. Как уже было отмечено выше, для двойной однопараметрической петли гистерезиса это отношение r является величиной постоянной, равной 2. В модели двойной трехпараметрической петли гистерезиса, как следует из выражений (21) и (22), отношение r зависит от амплитуды колебаний σ_1 , и эта зависимость носит довольно сложный характер, приближаясь по абсолютному значению к 2 в области критических напряжений:

$$r = \frac{\pi\varphi}{\Delta M/M} = \frac{2}{1 + \frac{4M_d}{\pi M_D} \arccos\left(\frac{\sigma_0}{\sigma_1}\right) - \frac{4\sigma_0 M_d}{\pi\sigma_1 M_D} \sqrt{1 - \left(\frac{\sigma_0}{\sigma_1}\right)^2}}. \quad (23)$$

В рассмотренной нами ранее третьей модели (модели двойной двухпараметрической петли гистерезиса [15]) отношение r не является величиной постоянной и достигает значения, равного 2, вблизи критических напряжений.

Как видим, в рамках рассмотренных моделей отношение r по величине и характеру зависимости от амплитуды напряжения существенно отличается от полученного в теории дислокационного внутреннего трения Гранато и Люкке [7].

Выводы

1. В модели двусвязной петли гистерезиса разработан феноменологический подход для описания неупругих явлений в нанокристаллической керамике.
2. Получены аналитические выражения для основных параметров неупругости гистерезисного типа (ВТ и ДМУ), описываемой в модели одно- и трехпараметрической петли гистерезиса.
3. Проведен анализ величины отношения ВТ к соответствующему ДМУ для двух рассмотренных типов петли гистерезиса. Установлено, что в обоих случаях величина отношения r не равна единице, а для двойной трехпараметрической петли гистерезиса это отношение зависит от амплитуды возбуждающего напряжения σ_1 .

Заключение

В заключение хотелось бы отметить плодотворность рассмотренного нами феноменологического подхода к описанию неупругости гистерезисного типа, что позволило установить причину аномального поведения отношения r в цинке и выявить природу физических механизмов, контролирующих такое поведение отношения r в материалах с ярко выраженной дислокационной структурой.

Авторы надеются, что предложенные ими модели описания неупругих явлений с помощью двойных петель гистерезиса трех различных типов окажутся полезными для анализа и интерпретации экспериментальных зависимостей ВТ и ДМУ от амплитуды колебаний, полученных в различного рода материалах, включая и такие, в которых дислокаций нет или их вкладом в не-

упругие явления можно пренебречь.

1. *V.V. Tokiy, I.K. Nosolev, V.Ya. Platkov*, *Functional Materials* **7**, 98 (2000).
2. *V.Ya. Platkov, I.K. Nosolev*, *Chin. J. Met. Sci. Technol.* **8**, № 3, 173 (1992).
3. *Н.Н. Давиденков*, *ЖТФ* **8**, 483 (1938).
4. *А.Б. Лебедев*, *ФТТ* **41**, 1214 (1999).
5. *A.B. Lebedev*, *Phil. Mag.* **A74**, 137 (1996).
6. *А.С. Новик*, *Успехи физики металлов*, Т. 1, Металлургиздат, Москва (1956).
7. *A. Granato, K. Lücker*, *J. Appl. Phys.* **27**, 583, 789 (1956).
8. *А. Новик, Б. Бери*, *Релаксационные явления в кристаллах*, Атомиздат, Москва (1975).
9. *В.В. Токий, И.К. Носолев*, *ФТВД* **10**, № 3, 102 (2000).
10. *В.В. Хильчевский, В.Г. Дубенец*, *Проблемы прочности* № 9, 38 (1970).
11. *S. Asano*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 952 (1970).
12. *A.B. Lebedev*, *J. de Physique* **6**, C8–325 (1996).
13. *B. Nakanishi, T. Mori, S. Miura, Y. Murakami, S. Kachi*, *Phil. Mag.* **28**, 277 (1973).
14. *Н.Г. Тарасенко, И.К. Носолев, В.В. Токий, Е.И. Бугаева, Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко*, Тезисы докладов XIII Петербургских чтений по проблемам прочности (2002), с. 53.
15. *И.К. Носолев, И.А. Даниленко, В.В. Токий, Т.Е. Константинова*, XXXVII международный семинар «Актуальные проблемы прочности». Тезисы докладов, Киев, Украина, 3–5 июля (2001), с. 7.

V.V. Tokii, I.K. Nosolev, N.G. Tarasenko

INELASTIC PHENOMENA IN THE MODEL OF DOUBLY BOUND HYSTERESIS LOOP

A phenomenological model describing the inelastic phenomena by the doubly bound hysteresis loop of two types has been proposed for the the processing of experimental results for zirconia-based nanocrystalline ceramics by the method of double composite vibrator. Analytical expressions for the internal friction (IF) and defect of the modulus of elasticity (DME) have been obtained. IF value-to-DME ratio has been analysed for hysteresis loop of different kinds.

Fig. 1. Double one-parameter (M_d) hysteresis loop

Fig. 2. Double three-parameter (σ_0, M_D, M_d) hysteresis loop

Fig. 3. Theoretic dependences of the amplitude-independent and of the amplitude-dependent DME $\Delta M/M$ on σ_1/σ_0 in the region of amplitude-independent IF φ

PACS: 62.50.+p

О.Л. Кобелева, А.Н. Бабушкин

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СЕРЕБРА
ПРИ СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Статья поступила в редакцию 18 октября 2002 года

Исследовано влияние статического давления на электрические свойства $AgGeAsS_3$, $AgGeSbS_3$ и Ag_4RbI_5 методом импедансной спектроскопии. Получены годографы импеданса при давлениях 15–43 GPa, изучены зависимости проводимости от частоты и гистерезис проводимости, возникающий после постепенного уменьшения давления. Проанализировано влияние границы электрод–образец при различных давлениях. Обнаружены барический гистерезис проводимости для исследованных соединений, а также зависимость электрических свойств от предыстории нагружения. При определенных давлениях в образцах наблюдается фазовый переход.

В последние годы в лаборатории физики экстремальных воздействий на вещество Уральского государственного университета были синтезированы разнообразные многокомпонентные халькогениды серебра и меди и проведены их исследования [1,2]. Наиболее интересными свойствами при нормальном давлении (низкие температуры начала ионного переноса, доля ионной проводимости 97–99% при $T = 300$ K) обладают соединения $AgGeAsS_3$, $AgGeAsSe_3$, $AgGeSbS_3$ [3,4]. Поэтому представляет большой интерес исследование свойств этих соединений при высоких и сверхвысоких давлениях.

Электрические свойства соединений $AgGeAsS_3$, $AgGeSbS_3$ и ионного проводника Ag_4RbI_5 , находящихся в условиях сверхсильного сжатия, были изучены с помощью метода импедансной спектроскопии. Этот метод позволяет получить данные как об электрических свойствах самого материала, так и о его однородности, влиянии контактов, вкладах разных фаз (в частности, возникающих при разных давлениях) в электрофизические характеристики материала [5,6]. Измерения в широком частотном диапазоне дают возможность выделять вклады в электрические характеристики от объемной части образца, поверхности контакта электрод–образец и измерительной ячейки, определять диэлектрические постоянные, диэлектрические потери, а также величины элемента постоянной фазы (ЭПФ). Решение этих проблем особенно интересно для материалов при сверхвысоком давлении, когда вклады в элек-

трические свойства от контакта образец–электрод и от самого образца могут быть сравнимы.

Для генерации давлений до 50 GPa использовали камеру высокого давления с наковальнями типа «закругленный конус–плоскость» из искусственных поликристаллических алмазов карбонадо. Эти камеры были впервые предложены для создания статических давлений мегабарного диапазона Л.Ф. Верещагиным и Е.Н. Яковлевым [7]. Устройство такой камеры основано на следующем принципиальном положении: предельное значение интенсивности нагрузки, приложенной к поверхности любого тела и вызывающей его разрушение, возрастает при уменьшении размеров площади, на которой распределена нагрузка. Другое основное положение, с учетом которого возможно получение с помощью наковален максимально высоких давлений, – это действие принципа «массивной поддержки», заключающегося в том, что при нагружении наковален поддержка их наиболее напряженной части создается самим материалом наковальни, примыкающим к этой области. В случае использования наковален типа «закругленный конус–плоскость» тупой угол одной из наковален обеспечивает массивную поддержку, делая возможным получение давлений, значительно превышающих прочность материала наковален.

Электрические свойства образцов исследовали методом импедансной спектроскопии в области частот $1-10^5$ Hz на установке Solartron FRA 1174. При анализе результатов учитывали вклад импеданса наковален в общий импеданс. Для описания результатов использовали эквивалентную электрическую схему ячейки с образцом, в которую введены элементы, отражающие различные процессы, происходящие в образце (сопротивления, емкости, ЭПФ). Импеданс ЭПФ рассчитывается по выражению $Z = A i \omega^{-n}$, где ω – частота; A – постоянная, не зависящая от частоты; n – показатель степени ЭПФ ($0.5 < n < 1$).

Следует подчеркнуть, что процессы составления и проверки электрической эквивалентной схемы (позволяющей определить из годографов вклады в импеданс от исследуемого образца и контактов электрод–образец, величину n , вклады от электронной и ионной проводимости и т.п.) весьма трудоемки и выбор схемы иногда не является однозначным [8]. Поэтому в настоящей работе мы не приводим составленные эквивалентные схемы, рассматривая их как предварительные, и ограничиваемся данными о величине n . Кроме того, на исследуемых образцах мы не смогли выделить вклад в сопротивление ячейки от образца и границы электрод–образец на низких частотах, так как при этих частотах сопротивление ячейки > 30 MΩ.

На рис. 1 приведены годографы импеданса для соединений Ag_4RbI_5 , $AgGeAsS_3$ и $AgGeSbS_3$ при разных давлениях (при нагружении образца).

Высокочастотная часть каждого годографа импеданса может быть аппроксимирована полуокружностью, вид которой искажается при изменении давления. Для Ag_4RbI_5 полуокружность сдвинута относительно начала координат. Центр полуокружности для всех соединений смещен ниже оси абсцисс, что говорит о присутствии ЭПФ в эквивалентной схеме, описывающей ячейку с образцом. Величина n изменяется:

- для Ag_4RbI_5 от 0.8 до 0.96 при изменении давления от 15 до 35.5 GPa;
- для $AgGeAsS_3$ – от 0.7 до 0.93 при давлениях от 15 до 42.3 GPa, при этом

n достигает максимума при давлении 37.1 GPa, при котором в образце наблюдается фазовый переход;

– для AgGeSbS_3 – от 0.76 до 0.91, достигая максимума при давлении 31.4 GPa. Считая, что значение n равно величине фрактальной размерности поверхности d [9], получаем зависимость $d(P)$.

При нагружении Ag_4RbI_5 до давления ниже критического (35.5 GPa) частные зависимости импеданса для прямого и обратного хода совпадают. Нагружение выше критического вызывает разложение образца с выделением серебра на электродах. При снятии нагружения серебро возвращается в образец, однако количество серебра (как выделившегося, так и вернувшегося)

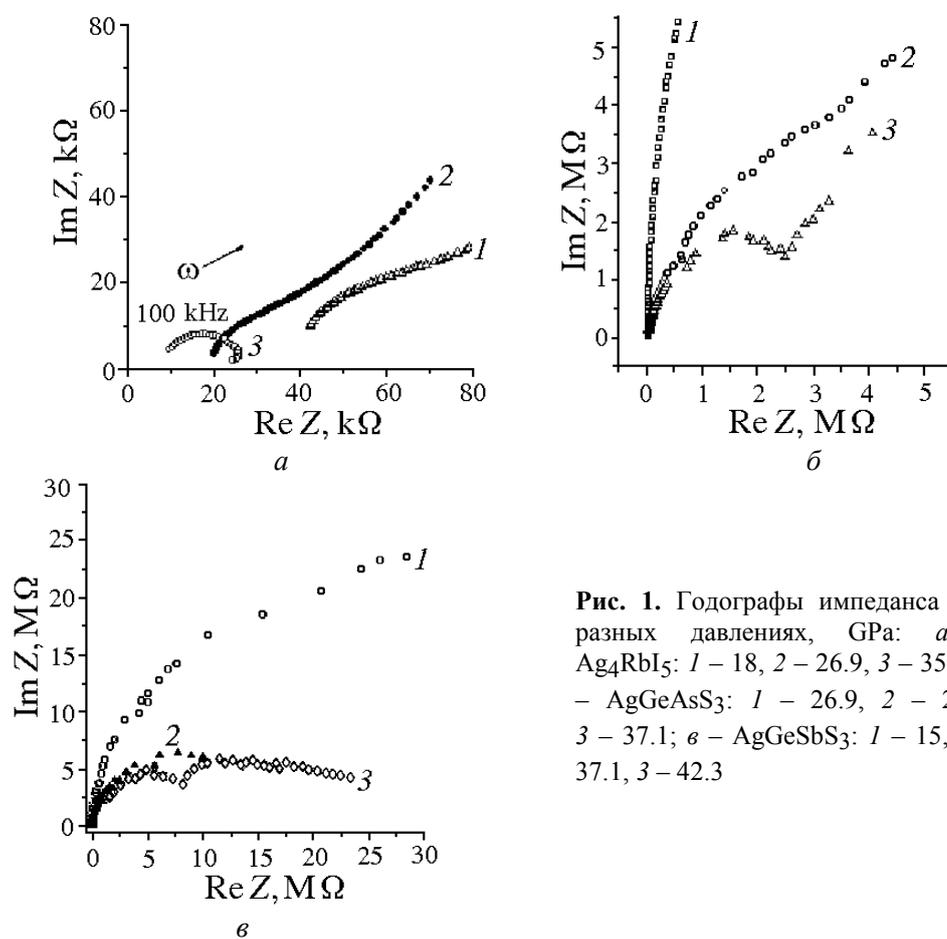


Рис. 1. Годографы импеданса при разных давлениях, GPa: *a* – Ag_4RbI_5 : 1 – 18, 2 – 26.9, 3 – 35.5; *б* – AgGeAsS_3 : 1 – 26.9, 2 – 29.3, 3 – 37.1; *в* – AgGeSbS_3 : 1 – 15, 2 – 37.1, 3 – 42.3

зависит от скорости снятия нагружения. На рис. 2,*a* представлена барическая зависимость сопротивления Ag_4RbI_5 при разных частотах. Увеличение давления приводит к уменьшению сопротивления (прямой ход), причем в области давлений ~ 35.5 GPa происходит резкое уменьшение сопротивления. Сопротивление при обратном ходе сильно зависит от хода нагружения образца. На барической зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) на-

блюдается его резкое возрастание в области ~ 37.5 GPa при прямом ходе и в области ~ 35.5 GPa – при обратном. Возрастание $\text{tg}\delta$ говорит о происходящем фазовом переходе (в данном случае с разложением образца).

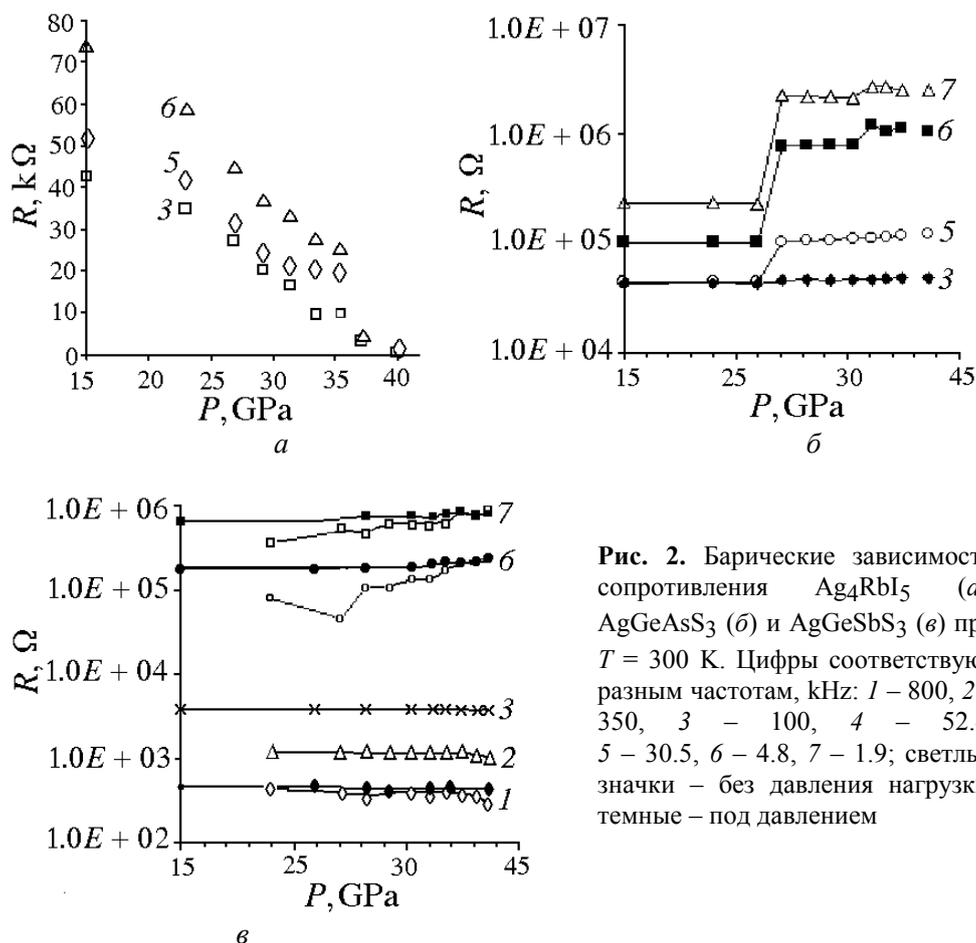


Рис. 2. Барические зависимости сопротивления Ag_4RbI_5 (а), AgGeAsS_3 (б) и AgGeSbS_3 (в) при $T = 300$ К. Цифры соответствуют разным частотам, kHz: 1 – 800, 2 – 350, 3 – 100, 4 – 52.4, 5 – 30.5, 6 – 4.8, 7 – 1.9; светлые значки – без давления нагрузки, темные – под давлением

При изучении поверхности образца Ag_4RbI_5 , подвергнутого нагружению до 42.3 GPa, под оптическим микроскопом в области контактов видно изменение первоначально желтого цвета материала на серебристый.

Из рис. 2,б видно, что повышение давления приводит к увеличению сопротивления AgGeAsS_3 . При давлении ~ 26.9 GPa наблюдаются скачок сопротивления и резкий рост $\text{tg}\delta$. Из частотных зависимостей импеданса видно, что изменение вида годографа импеданса происходит при давлении ~ 37.1 GPa. Этот же скачок наблюдается на кривых $R(P)$ при низких частотах.

При постепенном уменьшении нагрузки величина сопротивления после разгрузки меньше, чем до нагружения, а общий вид годографа не меняется.

Из рис. 2,в следует, что зависимость сопротивления AgGeSbS_3 от давления носит немонотонный характер. Наблюдается заметное изменение сопротивления при давлениях 31.4, 38.5 и 42.3 GPa.

Из частотных зависимостей импеданса видно, что изменение вида годографа импеданса происходит при давлении ~ 37.1 GPa.

Барическая зависимость $\text{tg}\delta$ также носит немонотонный характер: наблюдается резкий рост $\text{tg}\delta$ при $P = 37.1, 38.5, 42.3$ GPa (при нагружении образца), а также при $P = 31.4, 39.9$ GPa (при разгрузке).

При постепенном уменьшении нагрузки величина сопротивления после разгрузки меньше, чем до нагружения, а общий вид годографа не меняется.

Из анализа полученных результатов сделаны следующие выводы:

1. В соединении Ag_4RbI_5 при давлении 35.5 GPa происходит необратимый фазовый переход, приводящий к разложению образца.

2. В соединении AgGeAsS_5 при давлении 37.1 GPa наблюдается обратимый фазовый переход. Возможно, существует фазовый переход при давлении 26.9 GPa.

3. В соединении AgGeSbS_3 вероятно существование нескольких фазовых переходов (при давлениях 31.4, 38.5 и 42.3 GPa). После снятия нагружения свойства образца восстанавливаются.

4. Найдена зависимость фрактальной размерности поверхности от давления в приближении $d = n$.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке CRDE (грант № REC-005), РФФИ (гранты № 00-2-16285, 02-02-06157) и РФФИ-Урал (грант № 01-03-96494).

1. E.R. Baranova, V.B. Zlokazov, L.Ya. Kobelev, M.V. Perfiliev, Acta Cryst. **46**, 363 (1990).
2. H.B. Мельникова, В.Б. Злоказов, Л.Я. Кобелев, Письма в ЖТФ **21**, № 1, 9 (1995).
3. E.R. Baranova, V.L. Kobelev, O.L. Kobeleva, N.V. Melnikova, V.B. Zlokazov, L.Ya. Kobelev, M.V. Perfiliev, Solid State Ionics **124**, 255 (1999).
4. E.R. Baranova, V.L. Kobelev, O.L. Kobeleva, L.L. Nugaeva, V.B. Zlokazov, L.Ya. Kobelev, Solid State Ionics **146**, 415 (2002).
5. Е.А. Укше, Н.Г. Букун, Твердые электролиты, Наука, Москва (1977).
6. В.Н. Чеботин, В.М. Перфильев, Электрохимия твердых электролитов, Химия, Москва (1978).
7. Л.Ф. Верещагин, Е.Н. Яковлев, Г.Н. Степанов, К.Х. Бибаев, Б.В. Виноградов, Письма в ЖЭТФ **16**, 240 (1972).
8. Impedance Spectroscopy, J.R. Macdonald (ed.), Wiley, N.Y. (1988).
9. В.Л. Кобелев, О.Л. Кобелева, Я.Л. Кобелев, Л.Я. Кобелев, Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования № 4, 52 (1998).

O.L. Kobeleva, A.N. Babushkin

PROPERTIES OF COMPLEX CHALCOGENIDES OF SILVER INVESTIGATED AT HIGH PRESSURE

The effect of static pressure on electrical properties of AgGeAsS_3 , AgGeSbS_3 and Ag_4RbI_5 was investigated by the method of impedance spectroscopy. The hodographs of the impedance were obtained at pressure of 15–43 GPa, the frequency dependences of conductivity were studied. The influence of electrode–sample boundary was analyzed at different pressure. The hysteresis of conductivity occurring after a gradual pressure decrease is investigated. The barometric hysteresis of conductivity for the investigated compounds and de-

pendence of electric properties on the prehistory of loading are detected. A phase transition takes place at definite pressure in the samples.

Fig. 1. Godographs of impedance at different pressure, GPa: *a* – Ag₄RbI₅: 1 – 18, 2 – 26.9, 3 – 35.5; *б* – AgGeAsS₃: 1 – 26.9, 2 – 29.3, 3 – 37.1; *в* – AgGeSbS₃: 1 – 15, 2 – 37.1, 3 – 42.3

Fig. 2. Dependences of resistance on pressure for Ag₄RbI₅ (*a*), AgGeAsS₃ (*б*) and AgGeSbS₃ (*в*) for $T = 300$ K. Numerals correspond to different frequencies, kHz: 1 – 800, 2 – 350, 3 – 100, 4 – 52.4, 5 – 30.5, 6 – 4.8, 7 – 1.9; open characters – with no load pressure, dark characters – under pressure

PASC: 81.40.-z

G.I. Raab¹, N.A. Krasilnikov^{1,2}, R.Z. Valiev¹

BACKPRESSURE AT ECAP AS A WAY FOR DECREASING GRAIN SIZE
AND INCREASING DUCTILITY OF UFG MATERIALS

¹Ufa State Aviation Technical University
Ufa, Russia, 450000

²Ulyanovsk State University
Ulyanovsk, Russia, 432700

Received October 6, 2003

The investigation of the backpressure effect during equal-channel angular pressing (ECAP) on formation of ultrafine-grained (UFG) structure in pure copper has revealed that the increased hydrostatic pressure can contribute to formation of a more homogeneous microstructure with finer grains. ECAP with backpressure also exerts a favorable effect on strength and ductility characteristics of the UFG material.

Introduction

Up to the present the problem of processing the defectless samples with homogenous UFG structure by ECAP has not been solved completely. The main not overcome difficulties are the presence of unstable and insufficiently high hydrostatic pressure (HP) in the zone of deformation at pressing of piece samples and the using of radii in the site of channel interfacing. These factors lead to increased strain non-uniformity and, as a consequence, structure heterogeneity [1]. It is known [2] that the increase of HP promotes dislocation slip and concurrently suppresses the recovery process. For example, the increase of HP in the process of direct pressing is used for processing billets with a finer structure and without external and internal cracks [1].

The increase of HP at ECAP in the case of the minimum radii of channel interfacing leads to a significant reduction of the zone of deformation and makes the process of deformation more uniform [3]. One can expect that using backpressure at ECAP for increasing HP with the radii of channel interfacing of about zero would be an efficient tooling both for formation of a finer homogeneous UFG structure and production of defectless samples [4].

In this connection the goal of the present paper is to investigate the influence of high HP on features of formation of UFG structure and mechanical properties for pure copper.

Experimental procedures

The coarse-grained (CG) copper of 99.8% purity was taken as initial material. The billet, 20 mm in diameter and 100 mm in length, was pressed in a die tooling under constant backpressure. The angle of channel intersection was 90° and the radius of channel interfacing was close to zero (Fig. 1). ECAP was generated using a hydrostatic 1.6 MN force press with the traverse rate of 6 mm/s. Pressing was performed at room temperature by Route C, at which after each pass the billet was turned around its longitudinal axis through an angle of 180° [4]. The samples were subjected to 2 and 16 cycles of ECAP both with backpressure and without the same.

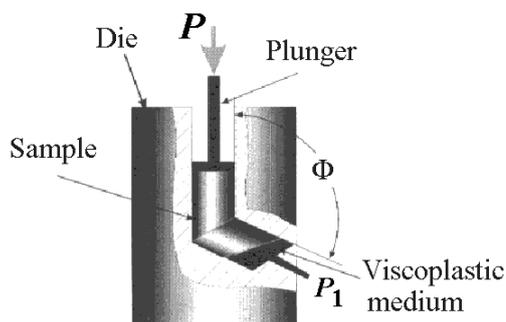


Fig. 1. Scheme of ECAP facility: P – load, P_1 – backpressure, Φ – angle between channels

Microstructure was attested by using a transmission electron microscope JEM-100. The grain size was determined by TEM images of the microstructure at $20000\times$ and more magnification. Electron diffraction patterns were taken from the foil area of $1\ \mu\text{m}^2$. The surface of the deformed and fractured samples was investigated by means of the LEO 1530 FEG-SEM at an accelerating voltage of 1 kV.

The mechanical tensile properties of the samples at room temperature were measured using the samples with a gauge section of $0.2 \times 1.5 \times 2.5\ \text{mm}$ cut out along the axis of pressing on the universal dynamometer at the initial strain rate of $2 \cdot 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$. The measuring error was $\pm 5\%$.

Results and discussion

Electron microscopy

The initial annealed copper (99.98%) had a coarse-grained structure with a mean grain size of about $70\ \mu\text{m}$.

Electron microscopic studies testify that at ECAP of pure copper there occurs essential transformation of structure with increasing strains. The common features of these transformations are an essential decrease in structure component size and growth of elastic microdistortions of a crystal lattice. The results of X-ray structural analysis methods given in [5] also confirm this statement.

A fragmented structure with low density of dislocations inside of fragments and a mean fragment size of about $0.4\ \mu\text{m}$ was formed (Fig. 2,*a*) in the samples subjected to 2 pass ECAP with backpressure. Fragment boundaries look like wide dark bands. According to [6] the density of dislocations at such boundaries is

10^{10} – 10^{11} cm⁻². The Selected Area Electron Diffraction (SAED) pattern testifies to the presence of low and moderate angle misorientations in such a structure and essential strain stress inside of fragments [6]. Evidently, fragments with high density of defects at boundaries and a small amount of dislocations within the fragment volume are formed at this stage of ECAP.

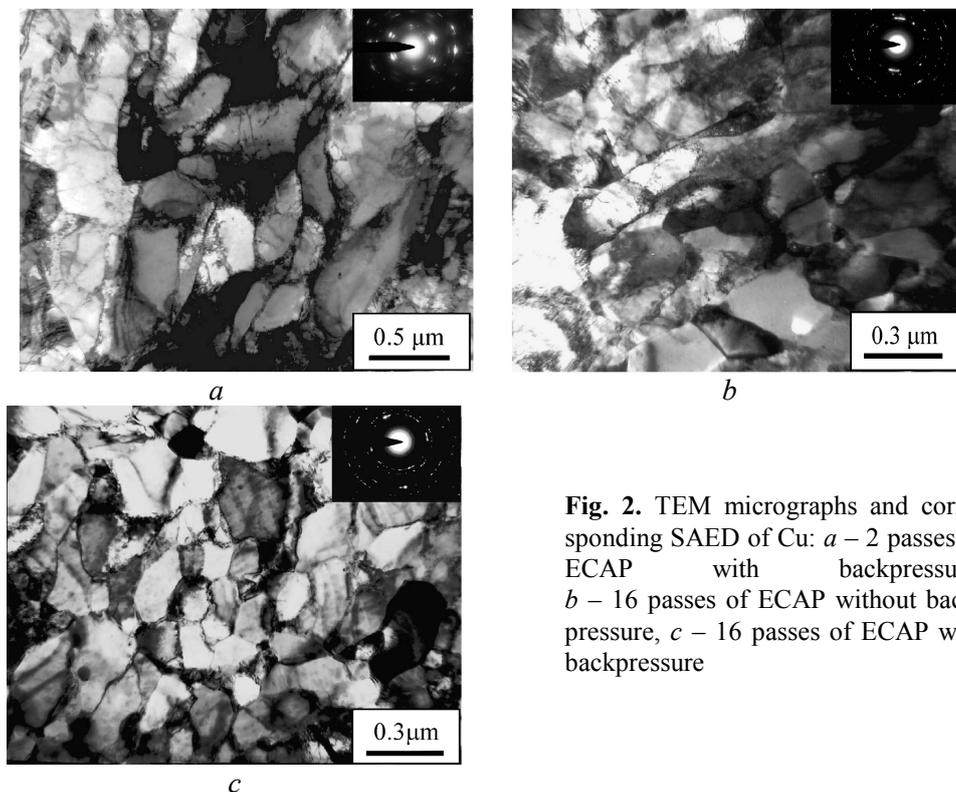


Fig. 2. TEM micrographs and corresponding SAED of Cu: *a* – 2 passes of ECAP with backpressure, *b* – 16 passes of ECAP without backpressure, *c* – 16 passes of ECAP with backpressure

After 16 passes of ECAP without backpressure the structure of copper is a bit heterogeneous and its grains are slightly elongated. The mean grain size is 0.28 μm . Grains with separate dislocations inside of them occupy the bulk of the structure volume. Azimuth spreading of spots observed on the SAED pattern testifies to the presence of internal stresses in grains. Formation of high-angle misorientations is typical of such structure that is confirmed by the presence of spots with large azimuth distances (Fig. 2,*b*).

The using of backpressure at ECAP with 16 passes leads to formation of homogeneous UFG structure with equiaxed grains having a mean size of 0.19 μm (Fig. 2,*c*). As seen on the structure image, the grain boundaries (GB) consist of defects in the form of dark bands without extinction contours. Some grains possess a spreading of the extinction contours. It testifies to the non-equilibrium of GB structure with high density of defects. In comparison with material after 16 passes of ECAP without backpressure the SAED of this state contains a larger amount of spots uniformly arranged on the circles. Such an appearance of the SAED is typical of structures with predominantly high-angle misorientations and enhanced supplemental energy [8].

The electron microscopic data obtained show that the using of high HP in the centre of deformation at ECAP with 16 passes leads to a more intensive multiple dislocation slip and formation of a more disperse, homogeneous and equiaxed structure. At the same time, the using of backpressure also contributes to the formation of more non-equilibrium GB with high-angle misorientations and significant energy accumulated during the process of ECAP. All these features of strongly deformed structure essentially influence the nature and deformation behavior of the material.

Mechanical tests

Table shows that ECAP leads to a significant growth of strength properties and decreases essentially ductility of the material. After two passes of ECAP the ultimate tensile strength is increased by a factor of 2.4 and the ductility is dropped by a factor of four as compared to the CG copper. Such changes in the properties occur due to the high density of dislocations inside boundaries of fragments and suppression of dislocation slip owing to small size of fragments. Weak strain hardening at tension and sharp drop of ductility are typical of materials with strongly fragmented structure [6] and one can observe all these in the investigated pure copper (Fig. 3).

The increase in the number of passes from 2 to 16 improves both the strength and ductile characteristics of copper. As compared to the CG copper the strength of copper subjected to ECAP with 16 passes without backpressure is increased 3 times up to 440 MPa and ductility is decreased by a factor of 2.7 down to 15%. Using of backpressure at ECAP with 16 passes leads to the increase of not only the strength up to 470 MPa but also the ductility up to 25% as compared to the material after ECAP without backpressure (Table).

Table

Results of mechanical tests at 20°C and tensile rate $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for ECAP copper (b/p – backpressure, YS – yield stress, UTS – ultimate tensile stress, El – elongation)

State of material	YS, MPa	UTS, MPa	El, %
Initial Cu	100	145	40
Cu 2 with b/p	340	350	10
Cu 16 without b/p	420	440	15
Cu 16 with b/p	440	470	25

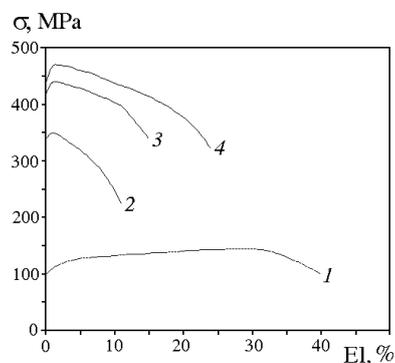


Fig. 3. Dependence curves of flow stress on relative elongation for copper: 1 – CG, 2 – ECAP 2 with backpressure, 3 – ECAP 16 without backpressure, 4 – ECAP 16 with backpressure

So, grain refinement and formation of non-equilibrium structure in the material after ECAP regularly result in the increase of its strength. Whereas the increased ductility observed at ECAP with backpressure in the case of a large number of passes being a bit unexpected. However, a similar effect – the combination of high strength and ductility in UFG copper subjected to high-pressure torsion was revealed recently [7]. Such a behavior is caused by the presence of non-equilibrium grain boundaries in the structure that accelerates dynamic processes at GB [8] Moreover, non-equilibrium GB with high dislocation density can also be responsible for acceleration of GB sliding [9]. The increase in ductility from 15 to 25% in copper samples subjected to ECAP with backpressure is evidently connected with the change in the mechanism of deformation for UFG material. Apparently, due to the large degree of non-equilibrium revealed by TEM studies (see SAED patterns in Figs. 2, *b* and *c*) the contribution of GB to the total deformation is increased.

The high plasticity of this material is also confirmed by the fractographic observations (Fig. 4), where specific dimple relief with the extended edges char-

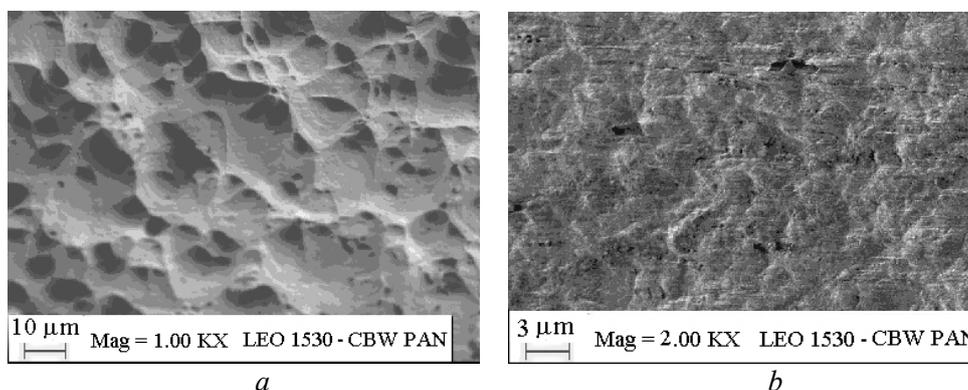


Fig. 4. Fracture (*a*) and deformation relief (*b*) of ultrafine-grained Cu after mechanical test. Characteristic of ductile fracture was observed. Zones of deformation localization in the form of intersecting bands are observed on the surface of the sample after tension. These bands are arranged at an angle of 45° with the axis of tension. Similar zones were revealed on the surface of samples deformed at superplasticity and resulted from cooperative GB sliding [10]. So, fractographic studies also confirm the change in the mechanism of deformation.

Thus, the using of backpressure at ECAP contributes to the formation of homogeneous structure with finer grains. ECAP with backpressure exerts a favorable effect on strength and ductility increase of the investigated material, as compared to the process without backpressure.

Conclusion

1. The using of backpressure at multiple cycles of ECAP treatment leads to a more efficient grain structure refinement with mainly high-angle misorientations. In case of similar number of passes equal to 16 the using of backpressure leads to the decrease in the grain size from 0.28 to 0.19 μm , the increase in UTS from 440 up to 470 MPa and ductility from 15 to 25%.

2. Investigations have shown that after 2 passes of ECAP with backpressure a fragmented structure with a fragment size of about 0.5 μm is formed. The strength of the deformed copper is increased 2.4 times (UTS = 340 MPa), whereas its ductility is decreased by a factor of 4 (El = 10%) as compared to the coarse-grained material.

3. The increase of the number of passes from 2 to 16 at ECAP with backpressure leads to transformation of the fragmented structure with low-angle misorientations to the homogeneous UFG structure with high-angle misorientations and the mean grain size of about 0.2 μm . This results in the increase of both the strength and the ductility, that being an extraordinary experimental fact. As compared to the coarse-grained copper, the strength of copper after 16 passes with backpressure is increased 3.2 times (UTS = 470 MPa), while the ductility is dropped only by a factor of 1.6 (El = 25%).

Acknowledgements

The authors acknowledge Prof. A.K. Mukherjee (University of California, USA) for help to carry out the TEM research and D. Kolesnikov (High Pressure Research Centre, Poland) for the SEM work.

1. *J.E. Beigelzimer, V.N. Varyukhin, B.M. Efros*, Physical mechanics of hydrostatic treatment, DonFTI NASU, Donetsk (2000).
2. *E.P. Unksov, Y. Jonson, V.L. Kolmogorov*, in: Theory of plastic deformation of metals, E.P. Unkson, A.G. Ovchinnikov (eds.), Mashinostroenie, Moscow (1983).
3. *V.M. Segal, V.I. Reznikov, V.I. Kopylov*, Processes of plastic structure formation of metals, Nauka i Tekhnika, Minsk (1994).
4. *G.I. Raab, N.A. Krasilnikov, I.V. Alexandrov R.Z. Valiev*, High Pressures Physics and Technology **10**, № 4, 73 (2000).
5. *K. Zhang, I.V. Alexandrov, K. Lu*, Nanostructured Materials **9**, 347 (1997).
6. *R.Z. Valiev, I.V. Alexandrov*, Nanostructured materials from severe plastic deformation, Logos, Moscow (2000).
7. *R.Z. Valiev, I.V. Alexandrov, Y.T. Zhu, T.C. Lowe*, J. Mater. Res. **17**, 5 (2002).
8. *R.Z. Valiev*, Mater. Sci. Forum **243–245**, 207 (1997).
9. *R.Z. Valiev, V.Yu. Gertsman, O.A. Kaibyshev*, Phys. Status Solidi **A97**, 11 (1986).
10. *M.G. Zelin, N.A. Krasilnikov, R.Z. Valiev, M.W. Grabski, A.K. Mukherjee*, Acta metall. mater. **42**, 119 (1994).

PACS: 75.30.Kz, 75.30.Et, 75.30.Cr

Ф.Н. Буханько, В.П. Дьяконов, Н.А. Дорошенко,
В.И. Каменев, В.А. Бородин

ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ДЕФОРМАЦИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ
РЕШЕТКИ НА МАГНЕТИЗМ ДОПИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ
 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$
С ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИМИ ИОНАМИ

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

Статья поступила в редакцию 6 мая 2003 года

Исследовалась T-x-фазовая диаграмма соединений $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ для трех режимов допирования кальцием: слабого ($0 \leq x < x_c$), оптимального ($x_c < x \leq 0.4$) и сильного ($0.4 \leq x \leq 1.0$), где $x_c = 1/8$ – критическая концентрация примеси Ca. Установлено, что для $x < x_c$ кооперативное ян-теллеровское (ЯТ) искажение решетки при 300 К соответствует тетрагональному сжатию элементарной ячейки вдоль c-оси, тогда как для $x > x_c$ доминируют некогерентные разупорядоченные деформации кислородных октаэдров. Концентрационный фазовый переход от упорядоченного распределения ЯТ-искажений к разупорядоченному сопровождается резким изменением температурных и концентрационных зависимостей магнитных свойств $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -образцов, что подтверждает тесную связь магнитных свойств этих соединений с динамикой ЯТ-искажений кислородных октаэдров. Предполагается, что с ростом концентрации примеси Ca вблизи критической концентрации $x_c = 1/8$ происходит фазовый переход от квазидвумерного ферромагнетизма к трехмерному.

1. Введение

Известно, что свойства основного состояния допированных манганитов $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (R = La, Pr, Nd; A = Ca, Sr, Ba) во многом определяются конкуренцией между магнитным, орбитальным и зарядовым упорядочением. При нулевой и малой концентрациях x примеси e_g -орбитали ионов Mn^{3+} гибридизованы с p-орбиталями кислорода и принимают участие в кооперативном ЯТ-искажении MnO_6 -октаэдров [1]. Это приводит к появлению при достаточно низких температурах кооперативного упорядочения e_g -орбиталей в базисной ab-плоскости. Рост концентрации примеси сопровождается увеличением концентрации p-носителей заряда (дырок), изменением зарядового состояния марганца, разрушением антиферромагнитного (АФМ) состояния и появлением ферромагнитного (ФМ) упорядочения спинов при температурах ниже критической температуры Кюри T_c . Различные экспери-

менты указывают на существование в манганитах очень богатой T - x -магнитной фазовой диаграммы с АФМ-, ФМ-, металлическими или диэлектрическими областями. В большинстве случаев эти фазы микроскопически неоднородны, особенно в областях с колоссальным магнетосопротивлением.

Существует большой класс магнитных веществ, в которых ЯТ-эффект играет весьма значительную роль, во многом определяя не только структуру, но и магнитные свойства. В свою очередь, обменное взаимодействие, столь важное для магнетизма, может в этих соединениях существенно повлиять на решетку, индуцируя структурные переходы. Соединения, содержащие ионы с орбитальным вырождением (ЯТ-ионы), имеют ряд свойств, отличающихся от свойств веществ с «обычными» ионами: их кристаллическая структура оказывается искаженной, в них часто наблюдаются структурные фазовые переходы, более сложной является и магнитная структура, во многих случаях они обладают аномально-сильной магнитной анизотропией и магнитострикцией. Для веществ с ЯТ-ионами характерны более низкая симметрия и наличие структурных переходов. Кристаллические и магнитные свойства концентрированных ЯТ-систем объясняются обычно на основе кооперативного эффекта Яна–Теллера (КЭЯТ) [2]. В таком подходе понижение симметрии решетки и одновременное коллективное упорядочение орбиталей связывают с упругим взаимодействием локальных деформаций вблизи различных центров. Поскольку значения соответствующих констант взаимодействия обычно неизвестны, предсказать конкретный вид упорядочения в рамках этой модели весьма трудно.

К.И. Кугель и Д.И. Хомский [3] впервые предложили альтернативный механизм кооперативного упорядочения d -орбиталей ЯТ-ионов, основанный на суперобменном взаимодействии, который позволил предсказать как магнитную структуру, так и ряд особенностей упорядочения вырожденных орбиталей в магнитных диэлектриках с ЯТ- d -ионами. Согласно этой модели понижение энергии, стимулирующее орбитальное упорядочение, зависит от характера заполнения орбиталей соседних центров и вызвано виртуальными переходами электрона с центра на центр. Авторы [3] считают, что упорядочение орбиталей и спинов ЯТ-ионов в магнитных диэлектриках с решеткой типа перовскита определяется совместным действием и конкуренцией двух основных механизмов – КЭЯТ и сверхобмена. В магнитных диэлектриках, где прямое перекрытие d -орбиталей соседних ионов мало, главным механизмом является косвенный обмен Крамерса–Андерсона, названный суперобменом или сверхобменом. Он сводится к тому, что перекрываются не атомные d -функции, а их суперпозиции с s - и p -функциями лигандов. При этом наиболее существенными оказываются два фактора: выигрыш в энергии за счет виртуальных переходов электронов с центра на центр, определяемый эффективным интегралом перехода, и кулоновское отталкивание электронов на одном центре.

Для значений $0.2 < x < 0.5$ манганиты проявляют дальнедействующее ферромагнитное упорядочение в низкотемпературной фазе, которое сопровождается резким уменьшением сопротивления ρ и «металлическим» поведением зависимости $\rho(T)$ при температурах ниже T_c . Такое необычное пове-

дение образцов принято описывать в рамках модели двойного обмена [4], согласно которой кубическое кристаллическое поле и связь Хунда в манганитах настолько велики, что три электрона располагаются на внутренних вырожденных t_{2g} -орбиталях ионов Mn^{3+} с эффективным спином $S_c = 3/2$, тогда как поведение четвертого валентного электрона на внешних e_g -орбиталях определяется во многом связью Хунда с внутренними электронами на t_{2g} -оболочке. Большая величина энергии связи приводит к тому, что вероятность прыжков дырок в e_g -оболочке между двумя соседними позициями Mn сильно зависит от взаимной ориентации эффективных спинов на внутренних орбиталях: она максимальна, если спины t_{2g} -электронов соседних ионов Mn параллельны друг другу, и минимальна, если они антипараллельны. В то же время прыжки дырок между соседними ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} повышают вероятность параллельной ориентации эффективных спинов S_c , что способствует появлению ФМ-упорядочения и резкому падению сопротивления при температурах ниже T_c .

В данной работе исследовано влияние сильного электрон-фононного взаимодействия на структуру и магнитные свойства допированных соединений $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. Показано, что полученные нами экспериментальные результаты нельзя объяснить, оставаясь только в рамках модели двойного обменного взаимодействия.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Серия образцов $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ с концентрацией примеси $0 \leq x \leq 0.1$ и шагом $\Delta x = 0.1$ была получена из высокочистых окислов La_2O_3 , $CaCO_3$ и металлического электролитического марганца, взятых в стехиометрических соотношениях. Смесь растворяли в разбавленной (1:1) азотной кислоте. Полученный раствор выпаривали до сухого продукта, а затем прокаливали на воздухе при $500-700^\circ C$, перетирали в ступке и повторно прокаливали при $900^\circ C$ с целью окончательного удаления продуктов распада солей. По рентгеновским данным, эти операции еще не приводят к формированию кристаллической структуры манганитов, но они позволяют добиться гомогенного распределения компонентов. Поэтому полученные порошки прессовали в брикеты диаметром 15 mm и подвергали дополнительной термообработке в три этапа при температурах 1000, 1100 и $1150^\circ C$ длительностью 10 h. Синтезированный порошок прессовали под давлением 10 kbar в диски диаметром 6 mm, толщиной 1.5 mm и спекали на воздухе при температуре $1150^\circ C$ в течение 24 h с последующим снижением температуры со скоростью 60 grad/h. Полученные таблетки представляли собой однофазную (по рентгеновским данным) керамику.

Метод дифракции рентгеновских лучей в данной работе использовали для контроля гомогенности образцов, а также для установления особенностей в изменениях параметров решетки, вызванных изменениями стехиометрии образцов. Рентгенографические исследования проводили при 300 K на дифрактометре ДРОН-1.5 в излучении $Ni K_{\alpha 1+\alpha 2}$. Параметры a , b и c кристаллической решетки определяли по положению и характеру расщепления рефлекса

(321) псевдокубической решетки перовскита ($a_p \approx 3.9 \text{ \AA}$). Магнитную восприимчивость $\chi'_{ac}(T)$ измеряли резонансным методом в относительных единицах на частоте $f \cong 1 \text{ MHz}$ по изменениям частоты нагруженного образцом колебательного контура автодинного генератора в интервале температур 77–300 К в измерительном поле $h \approx 0.1 \text{ Oe}$. Критические температуры ферро- T_c и антиферромагнитного T_N фазовых переходов определяли соответственно по точке перегиба и максимуму кривых $\chi'_{ac}(T)$. Измерения намагнитченности производили на вибрационном магнитометре в интервале температур 4.2–300 К в диапазоне постоянных магнитных полей 0.005–1 Т.

2.1. Кристаллическая структура соединений
 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ при 300 °С

В данной работе было установлено, что кристаллическая структура соединений $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ изменяется с ростом концентрации x примеси Са от псевдотетрагональной фазы Т ($0 \leq x \leq 0.1$) с решеточными параметрами $a = b > c/\sqrt{2}$ к псевдокубическим фазам К' ($0.1 \leq x \leq 0.3$) и К ($0.3 \leq x \leq 1.0$) со средней постоянной решетки $a(x)$ элементарной ячейки типа перовскита (рис. 1). Эти три структурные фазы, по нашему мнению, соответствуют двум орторомбическим J ($0 \leq x \leq 0.1$), O ($0.1 \leq x \leq 0.3$) и одной ромбоэдрической R ($0.3 \leq x \leq 1.0$) фазам, обнаруженным ранее в $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ [5], каждая из которых характеризуется различным типом малых искажений базисной структуры перовскита. Локальные искажения скомпонованы из трижды вырожденных вращательных мод Φ_x, Φ_y, Φ_z и дважды вырожденных ЯТ-активных мод Q_2, Q_3 . Согласно нашим данным, исходное соединение $LaMnO_3$ имеет относительно малое когерентное тетрагональное ЯТ-искажение $(c/\sqrt{2}a - 1) < 0$ элементарной ячейки с параметрами кристаллической решетки $a = b \cong 5.55 \text{ \AA}$

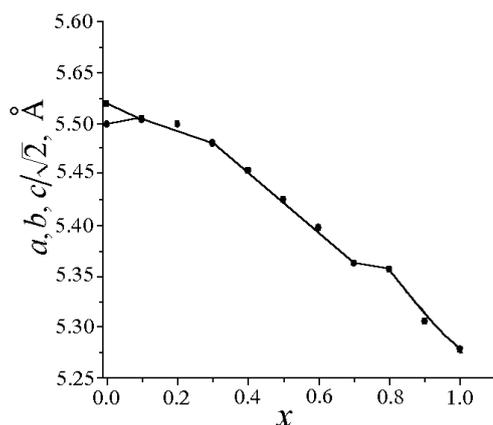


Рис. 1. Зависимость параметров кристаллической решетки a, b и $c/\sqrt{2}$ в $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ от концентрации x примеси Са при 300 К

и $c/\sqrt{2} \cong 5.50 \text{ \AA}$, которое соответствует слабому сжатию элементарной ячейки вдоль c -оси. Абсолютная величина кооперативного ЯТ-искажения $|(c/\sqrt{2}a - 1)| \cong 0.01$ значительно меньше, чем наблюдается обычно в шпинелях и гранатах, содержащих ионы с орбитальным вырождением. Тетрагональное искажение решетки исчезает вблизи малой концентрации примеси Са $x \cong 0.1$. Для $x > 0.1$ постоянная псевдокубической решетки $a(x)$ линейно уменьшается с ростом x , но имеет различный наклон в фазах К' и К с резким изло-

мом вблизи $x \cong 0.3$. Предполагается, что при 300 К в фазе K' доминируют разупорядоченные локальные ЯТ-деформации кислородных $Mn^{3+}O_6$ -октаэдров, лежащие в ab -плоскости, тогда как в фазе K преобладают искажения решетки, вызванные поворотом MnO_6 -октаэдров, которые сопровождаются уменьшением угла между $Mn-O-Mn$ -связями. В псевдокубической фазе K обнаружена аномалия концентрационной зависимости параметра решетки $a(x)$ в виде узкого плато вблизи критического значения $x_c = 3/4$, соответствующего, согласно литературным данным, образованию суперструктуры зарядов в соединении $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ [6].

Таким образом, мы установили три основные особенности концентрационной зависимости величины и характера распределения ЯТ-искажений в $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ -соединениях при 300 К:

1) кооперативное ЯТ-искажение кристаллической решетки $|(c/\sqrt{2}a - 1)| \cong 0.01$ для $x = 0$ резко падает до нуля с ростом x вблизи критической концентрации $x_c \cong 0.1$;

2) в интервале концентраций примеси $0.1 \leq x \leq 0.3$ доминируют локальные неупорядоченные ЯТ-искажения кислородных $Mn^{3+}O_6$ -октаэдров;

3) при $x \geq 0.3$ влияние локальных ЯТ-деформаций кислородных октаэдров на изменения параметров кристаллической решетки незначительно: объем псевдокубической элементарной ячейки линейно уменьшается с ростом концентрации примеси Ca вследствие перехода части ионов марганца с зарядовым состоянием Mn^{3+} в ионы Mn^{4+} , имеющие значительно меньший радиус.

2.2. Фазовые переходы спинов в упорядоченное ФМ-состояние и состояние, подобное спиновому стеклу

Согласно полученным нами экспериментальным результатам, фазовый переход из высокотемпературной парамагнитной (ПМ) в низкотемпературную ФМ-фазу существенно отличается в образцах $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, синтезированных в режиме оптимального и слабого допирования. При оптимальном допировании температурная зависимость $\chi'_{ac}(T)$ вблизи критической температуры Кюри–Вейса $T_c(x)$ соответствует обычному фазовому переходу в ФМ-состояние в слабом магнитном поле для относительно узкого интервала концентрации примеси Ca $0.2 \leq x \leq 0.4$ в образцах с металлической проводимостью в низкотемпературной фазе. Этот интервал принято описывать в рамках модели двойного обменного взаимодействия за счет прыжков дырок между локализованными спинами ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . Фазовый переход парамагнетик–ферромагнетик в режиме оптимального допирования сопровождается обычным резким увеличением восприимчивости вблизи критической температуры T_c до максимального значения вблизи T_{max} с последующим линейным по температуре уменьшением $\chi'_{ac}(T)$ (рис. 2). Такое уменьшение восприимчивости с понижением температуры обычно объясняют пиннингом ФМ-доменных стенок, который приводит к неполной намагниченности образцов в слабом переменном поле высокой частоты. Никаких других допол-

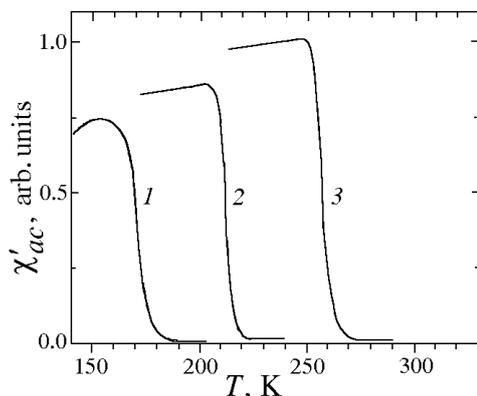


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi'_{ac}(T, x)$ в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ в высокочастотном поле $h \approx 0.1$ Ое: 1 – $x = 0$; 2 – $x = 0.2$; 3 – $x = 0.3$

нительных особенностей кривых $\chi'_{ac}(T)$ вблизи T_c в образцах с оптимальным допированием нами не было обнаружено.

В режиме слабого допирования соединения $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$) сохраняют свойства изолятора при всех температурах, тогда как магнитная структура в низкотемпературной фазе может быть ФМ-, АФМ- или смешанной в зависимости от технологии получения образцов. В наших образцах в режиме слабого допирования реализовалось ФМ-состояние с критической температурой $T_c = 170\text{--}180$ К, слабо зависящей от концентрации примеси Са, вблизи которой магнитная восприимчивость резко возрастала от нуля до максимальной величины. Однако при температурах чуть ниже T_c поведение действительной компоненты магнитной восприимчивости в слабом измерительном поле 0.1 Ое сильно отличается от зависимости, характерной для обычного ферромагнетика: вместо линейного уменьшения $\chi'_{ac}(T)$ с понижением температуры мы наблюдали формирование широкого максимума восприимчивости, характерного для перехода в состояние спинового стекла с температурой «замерзания» спинов $T_f \cong 154$ К (рис. 2). Известно, что переход ферромагнетика в состояние спинового стекла происходит при наличии в образце конкуренции между ФМ- и АФМ-обменными

температурой $T_c = 170\text{--}180$ К, слабо зависящей от концентрации примеси Са, вблизи которой магнитная восприимчивость резко возрастала от нуля до максимальной величины. Однако при температурах чуть ниже T_c поведение действительной компоненты магнитной восприимчивости в слабом измерительном поле 0.1 Ое сильно отличается от зависимости, характерной для обычного ферромагнетика: вместо линейного уменьшения $\chi'_{ac}(T)$ с понижением температуры мы наблюдали формирование широкого максимума восприимчивости, характерного для перехода в состояние спинового стекла с температурой «замерзания» спинов $T_f \cong 154$ К (рис. 2). Известно, что переход ферромагнетика в состояние спинового стекла происходит при наличии в образце конкуренции между ФМ- и АФМ-обменными

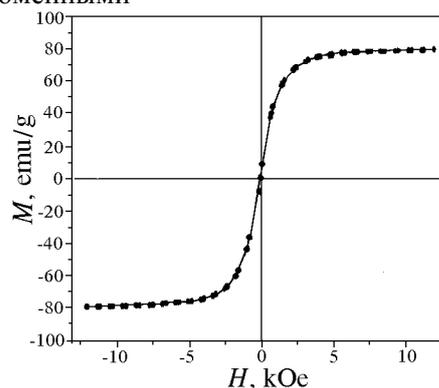
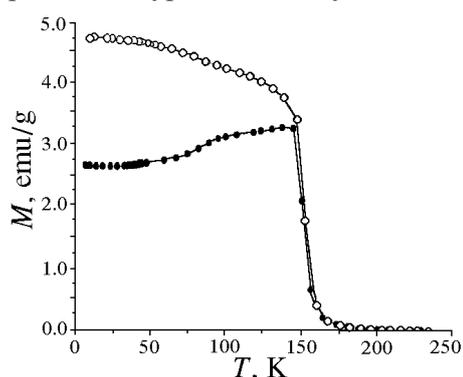


Рис. 3. Температурные зависимости ZFC- (—●—) и FC-намагниченности (—○—) LaMnO_3 в поле $H_{\text{ext}} = 50$ Ое

Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности LaMnO_3 при температуре 4.2 К

взаимодействиями. Поэтому появление характерного признака спинового стекла в образцах с малым количеством дырок, разрушающих АФМ-упорядочение спинов, представляется вполне возможным. Это предположение подтверждается также результатами проведенных нами в широком интервале температур и полей дополнительных исследований температурных и полевых зависимостей намагниченности LaMnO_3 в постоянном магнитном поле (рис. 3, 4). Как видно из рис. 3, температурная зависимость намагниченности $M(T)$ образца LaMnO_3 , полученная при его охлаждении в статическом внешнем магнитном поле $H_{\text{ext}} = 50$ Ое (ФС-режим), существенно отличается от кривой $M(T)$, полученной при нагреве образца после его охлаждения в нулевом магнитном поле (ZFC-режим). Это явление наблюдалось ранее многими авторами, однако удовлетворительное объяснение причин резкого отличия кривых $M(T)$ нам не известно. Обращает на себя внимание необычная ступенька ZFC-кривой $M(T)$ при температурах ниже 100 К, а также резкое отличие кривых $M(T)$, снятых в ZFC-режиме, от температурной зависимости высокочастотной магнитной восприимчивости $\chi'_{\text{ac}}(T)$ вблизи 150 К (см. рис. 2). По-нашему мнению, перечисленные выше особенности кривых $\chi'_{\text{ac}}(T)$ и $M(T)$ свидетельствуют в пользу существования в низкотемпературной фазе исследованных нами образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$) примеси необычного магнитного состояния, подобного спиновому стеклу с температурой «замерзания» спинов $T_f \cong 154$ К. Вместе с тем полевая зависимость $M(T)$ образца LaMnO_3 , измеренная при температуре 4.2 К (рис. 4), имеет вид, характерный для обычного ферромагнетика, что свидетельствует о незначительности примеси спин-глас-подобной фазы в образцах с $0 \leq x \leq 0.1$.

2.3. Орбитальное и зарядовое упорядочение в соединениях $La_{1-x}(Sr, Ca)_xMnO_3$ для концентраций примеси вблизи $x_c = 1/8$

Особенностью зарядового упорядочения в манганитах является то, что ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} выстраиваются регулярно в базисной ab -плоскости, тогда как ионы Mn^{3+} – вдоль c -оси. Упорядочение носителей зарядов в кристаллах происходит, если дальнедействующее кулоновское взаимодействие между носителями превышает их кинетическую энергию. Обычно упорядочение зарядов наблюдается или в низкоразмерных металлах, или в тех случаях, когда концентрация носителей составляет определенную часть (1/8, 1/3, 1/2 и т.д.) от числа узлов решетки в узкозонных проводниках. Большой интерес вызывают обнаруженные нами аномалии в концентрационных зависимостях $T_c(x)$, $\chi'_{ac}(x)$ и $\Delta T_c(x)$ вблизи критической концентрации примеси Ca $x_c = 1/8$, соответствующей концентрационному фазовому переходу от упорядоченного распределения ЯТ-искажений решетки к разупорядоченному (рис. 5–7). Этот переход сопровождается резким изменением температурных и концентрационных зависимостей магнитных свойств $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, что подтверждает тесную связь магнитных свойств данных соединений с динамикой ЯТ-искажений кислородных октаэдров. Мы установили появление ряда новых особенностей магнитных свойств исследованных образцов для концентраций примеси $x \geq x_c$: исчезновение признаков АФМ-упорядочения спинов в низкотемпературной фазе, резкое увеличение производной $\partial T_c / \partial x$, мини-

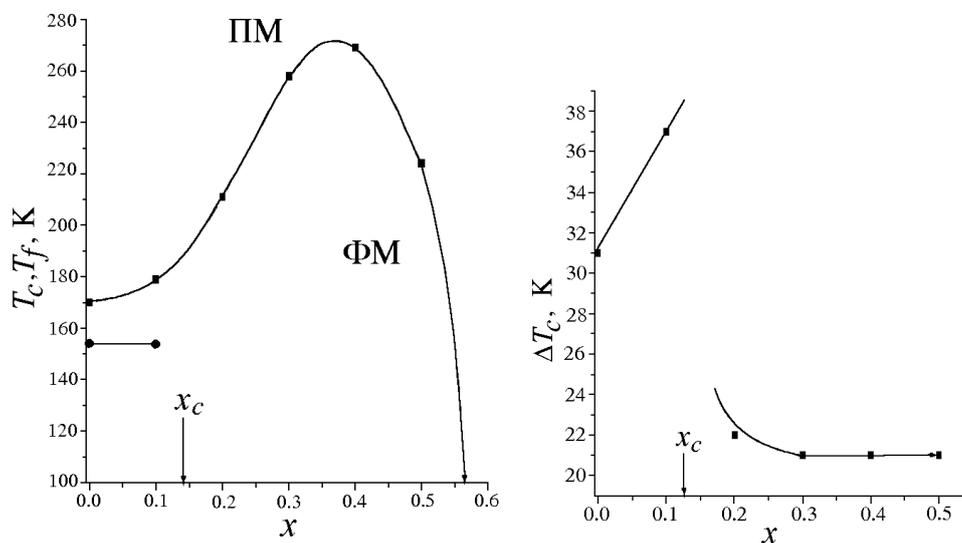


Рис. 5. Зависимости температур фазовых переходов в ФМ-состояние T_c и спин-стекольное состояние T_f от концентрации x примеси Ca

Рис. 6. Скачок зависимости ширины перехода в ФМ-состояние от концентрации примеси Ca вблизи критического значения $x_c = 1/8$

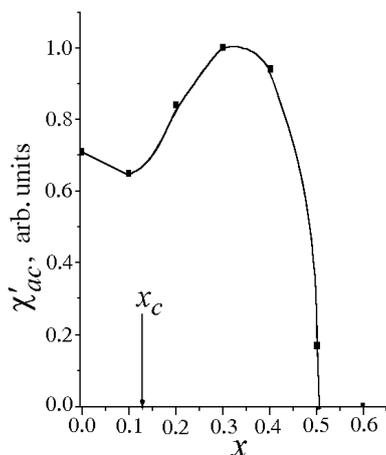


Рис. 7. Зависимость максимальной величины высокочастотной магнитной восприимчивости $\chi'_{ac}(T, x)$ в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ от концентрации x примеси Ca

– r^2)/($3y^2 - r^2$), при этом стабилизирован A -тип АФМ-взаимодействия в образце. Такая структура орбиталей и спинов характерна для Mn^{3+} оксида LaMnO_3 типа перовскита, который имеет свойства изолятора и проявляет свойства A -типа антиферромагнетика. В ab -плоскости e_g -орбитали поляризованы в чередующиеся $(3x^2 - r^2)$ - и $(3y^2 - r^2)$ -орбитали, что сопровождается наличием кооперативного ЯТ-искажения.

Без ЯТ-искажения как ФМ-, так и АФМ-состояния A -типа сопровождаются $(3x^2 - r^2)/(3y^2 - r^2)$ -поляризацией орбиталей со значительной примесью $(3z^2 - r^2)$. В этом случае энергия ФМ-состояния оказывается меньше, чем АФМ, так как ФМ-связь между спинами сильнее не только внутри ab -плоскостей, но и между плоскостями благодаря возникшей в отсутствие КЭЯТ поляризации орбиталей ионов Mn^{3+} . Если подавить ЯТ-искажение, то должен наблюдаться переход от антиферромагнетика A -типа к ферромагнетик. Как показано в [11], такой фазовый переход ожидается для отношения $(pd\sigma)_s/(pd\sigma)_l \approx 1.4$, где $(pd\sigma)_s$ и $(pd\sigma)_l$ – интегралы переноса для короткой и длинной Mn–O-связей соответственно. Подавление КЭЯТ в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ допированием дырками приводит к ферромагнетизму образцов. Ширина энергетической щели для ФМ-состояния меньше, чем для АФМ, она уменьшается с ростом допирования и обращается в нуль при исчезновении КЭЯТ. Это говорит о том, что металлизация $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ связана с изменениями спиновой и орбитальной поляризации, индуцированной допингом дырок.

Ранее в режиме слабого допирования вблизи $x_c = 1/8$ было обнаружено существование в манганитах ФМ-диэлектрического состояния, что противоречит модели двойного обмена. Электросопротивление монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ для $x \approx 0.12$ вначале уменьшается при температурах ниже T_c ,

мум магнитной восприимчивости $\chi'_{ac}(x)$ вблизи x_c , резкое уменьшение ширины $\Delta T_c(x)$ фазового перехода из ПМ- в ФМ-состояние.

Известно, что исходное соединение LaMnO_3 сохраняет свойства изолятора при всех температурах, тогда как магнитная структура в низкотемпературной фазе может быть ФМ, АФМ или смешанной в зависимости от малых изменений отношения La/Mn. Как видно из рис. 2, смешанное состояние существует в образцах, содержащих при 300 К T -фазу с кооперативным ЯТ-искажением кристаллической решетки ($x \leq 0.1$), которое стабилизирует АФМ-упорядочение спинов. Согласно [10] при наличии коллективного ЯТ-искажения поляризация орбиталей строго $(3x^2$

но при дальнейшем понижении температуры резко возрастает [12]. Согласно результатам исследования рассеивания нейтронов [5], рост сопротивления в этих соединениях при температурах ниже T_c вызван появлением дальнедействующего поляронного упорядочения. Однако в работе [10] методом дифракции нейтронов не было обнаружено коллективное зарядовое упорядочение в монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ для $x = 0.12$, поэтому было высказано предположение, что низкотемпературная аномалия сопротивления вызвана орбитальным упорядочением. В то же время результаты исследования температурных зависимостей теплоемкости, сопротивления и намагниченности монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ для $x_c = 1/8$ указывают на то, что низкотемпературное упорядоченное состояние зарядов стабилизируется приложением сильного внешнего магнитного поля [13]. Авторы объясняют это взаимодействием ЯТ-эффекта, магнетизма и зарядового упорядочения. Обнаруженные нами аномалии магнитных свойств вблизи фазового перехода парамагнетик–ферромагнетик в образцах с $x \approx 1/8$ свидетельствуют о возможности появления локального динамического орбитального (зарядового) упорядочения при температурах вблизи T_c в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -соединениях.

В слабодопированных соединениях $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x < 0.2$) также существует низкотемпературное ферромагнитное диэлектрическое состояние, аналогичное рассмотренному выше [14]. Исследование диффузного рассеяния нейтронов в монокристаллах с примесью Ca $x = 0.15; 0.20; 0.25; 0.30$ позволило установить существование в них парных полярон-полярон корреляций, соответствующих короткодействующему упорядочению зарядов, которое сильно влияет на транспортные свойства. Длина когерентности корреляций поляронов в монокристаллах с диэлектрическими свойствами ($x = 0.15$ и 0.20), равная 12 \AA при 300 K , практически не изменялась с понижением температуры. В то же время длина когерентности в образцах с металлическими свойствами ($x = 0.25$ и 0.30) существенно возрастает с понижением температуры от значения $\sim 13 \text{ \AA}$ при 300 K до 28 \AA при температурах чуть выше T_c . Таким образом, согласно [15] в образцах с малой примесью Ca ($x = 0.15$ и 0.20) при понижении температуры отсутствуют признаки развития дальнедействующего поляронного или зарядового упорядочения. Диэлектрические свойства образцов с малым уровнем допирования, по-видимому, обусловлены формированием в низкотемпературной фазе разупорядоченного (стекольного) состояния поляронов [16], вызванного фрустрацией АФМ-упорядочения спинов, характерного для LaMnO_3 , с кооперативным ЯТ-искажением MnO_6 -октаэдров. Существует ряд экспериментальных результатов [17], свидетельствующих о неустойчивости орбитального состояния e_g -электронов в низкотемпературных фазах слабодопированных манганитов, однако для $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -соединений в настоящее время отсутствует ясность в понимании природы этой неустойчивости.

Таким образом, обнаруженное нами расслоение слабодопированных образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ на ФМ-, АФМ- и спин-стекольную микрофазы тесно связано с существованием в низкотемпературной фазе микрообластей с различной степенью фрустрации АФМ-упорядочения спинов, характерного для

LaMnO_3 , с кооперативным ЯТ-искажением MnO_6 -октаэдров. Появление в образцах признаков кластеров с магнитными свойствами, подобными свойствам спинового стекла, по-видимому, вызвано формированием разупорядоченного (стекольного) состояния d -орбиталей ионов Mn^{3+} . В температурных зависимостях $\chi'_{ac}(T)$ и $M(T)$ мы не обнаружили каких-либо признаков появления в низкотемпературной фазе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -соединений ФМ-упорядочения орбиталей.

Выявленные нами отличия фазового перехода в ФМ-состояние в образцах, синтезированных в режиме слабого и оптимального допирования, можно объяснить выравниванием рельефа локального адиабатического ЯТ-потенциала ионов Mn^{3+} , индуцированного исчезновением КЭЯТ. При этом в основное состояние e_g -электронов примешивается $(3z^2 - r^2)$ -орбитальное состояние, за счет чего происходит переход от квазидвумерного ферромагнетизма к трехмерному, что сопровождается резким изменением характерных параметров перехода в ФМ-состояние.

2.4. Двойной фазовый переход ферромагнетик–антиферромагнетик, индуцированный зарядовым упорядочением в $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

Наибольший интерес представляют результаты проведенного нами исследования температурной зависимости высокочастотной восприимчивости $\chi'_{ac}(T)$ в соединении $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, в котором в низкотемпературной фазе возникает состояние с коллективным зарядовым упорядочением [9]. В узком интервале концентраций примеси вблизи $x_c = 1/2$ наблюдается конкуренция двух типов магнитного порядка, которая сопровождается появлением неоднородного распределения носителей заряда, связанного с их локализацией и упорядочением. Особенностью зарядового упорядочения в манганитах является то, что ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} выстраиваются регулярно в базисной ab -плоскости, тогда как ионы Mn^{3+} – вдоль c -оси. Упорядочение носителей зарядов в кристаллах происходит, если дальнедействующее кулоновское взаимодействие между носителями превышает их кинетическую энергию. При концентрации примеси вблизи $x_c = 1/2$ в манганитах существует метастабильная фаза с упорядочением заряда ионов марганца при температурах ниже T_c , вызванная периодической локализацией дырок на марганце, что приводит к образованию статической волны зарядовой плотности. В данной неустойчивой фазе существует сильная конкуренция между непроводящим основным состоянием антиферромагнетик–изолятор и состоянием ферромагнетик–металл. Этой конкуренцией можно управлять с помощью внешних воздействий (давления, магнитного поля). Фазовые переходы с зарядовым и орбитальным упорядочением наблюдались в монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ многими исследователями для концентраций примеси вблизи $x = 0.5$. Зарядовое упорядочение было также обнаружено в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ и при более высоком уровне допирования для определенных концентраций примеси $x = 1/2, 2/3, 3/4$ [6].

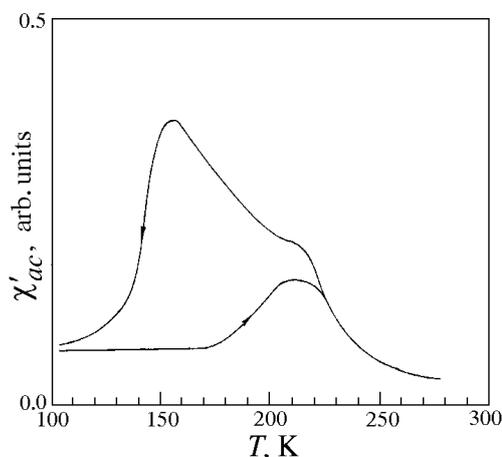


Рис. 8. Температурный гистерезис высокочастотной магнитной восприимчивости $\chi'_{ac}(T, x)$ в $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ в поле $h \approx 0.1$ Oe

высокой критической температуре $T_N \cong 218$ K.

Таким образом, метастабильное состояние с зарядовым упорядочением типа волны зарядовой плотности существует в низкотемпературной фазе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ в очень узком интервале концентраций примеси Ca вблизи $x = 0.5$. Фазовый переход в это состояние является фазовым переходом первого рода и сопровождается гигантским температурным гистерезисом высокочастотной магнитной восприимчивости образцов.

3. Заключение

Результаты проведенного нами исследования магнитной T - x -фазовой диаграммы гомогенных по рентгеновским данным образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -керамики свидетельствуют о существовании тесной взаимосвязи магнитных свойств этих соединений с динамикой ЯТ-искажений кислородных октаэдров Mn^{3+}O_6 . Обнаруженное нами расслоение слабодопированных образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ на ФМ-, АФМ- и спин-стекольную микрофазы тесно связано с существованием в низкотемпературной фазе областей с различной степенью фрустрации АФМ-упорядочения спинов, характерного для LaMnO_3 с кооперативным ЯТ-искажением MnO_6 -октаэдров.

Появление в образцах признаков формирования кластеров с магнитными свойствами, подобными свойствам спинового стекла, по-видимому, вызвано возникновением разупорядоченного (стекольного) состояния d -орбиталей ионов Mn^{3+} . Мы не обнаружили в температурных зависимостях $\chi'_{ac}(T)$ и $M(T)$ каких-либо признаков появления в низкотемпературной фазе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -соединений ФМ-упорядочения орбиталей.

Выявленные нами отличия фазового перехода в ФМ-состояние в образцах, синтезированных в режиме слабого и оптимального допирования, можно

В наших экспериментах переход в состояние с зарядовым упорядочением в образце $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ проявлялся в аномальном поведении магнитной восприимчивости $\chi'_{ac}(T)$ в низкотемпературной фазе (рис. 8). При охлаждении мы наблюдали вначале «размазанный» переход в ФМ-состояние с $T_c \cong 224$ K, который при более низких температурах сменяется на переход в АФМ-состояние в виде пика $\chi'_{ac}(T)$ вблизи $T_N \cong 155$ K с последующим резким падением магнитной восприимчивости до величины, близкой к нулю. При нагреве пик $\chi'_{ac}(T)$ был обнаружен при более

объяснить выравниванием рельефа локального адиабатического потенциала ЯТ-ионов Mn^{3+} , индуцированного исчезновением КЭЯТ. При этом к основному состоянию e_g -электронов примешивается $(3z^2 - r^2)$ -орбитальное состояние, за счет чего происходит переход от квазидвумерного ферромагнетизма к трехмерному, что сопровождается резким изменением характерных параметров перехода в ФМ-состояние.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН Украины (проект № 2М/736–2001).

1. *A. Lanzara, N.L. Saini, M. Brunelli, F. Natali, A. Bianconi, P.G. Radaelli, S.W. Cheong*, Phys. Rev. Lett. **81**, 878 (1998).
2. *З.А. Казей, П. Новак, В.И. Соколов*, ЖЭТФ **23**, 1483 (1982).
3. *К.И. Кугель, Д.И. Хомский*, УФН **136**, 621 (1982).
4. *C. Zener*, Phys. Rev. **10**, 403 (1951); *P.W. Anderson, H. Hasegawa*, Phys. Rev. **100**, 675 (1955); *P.-G. de Gennes*, Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
5. *Y. Yamada, O. Hino, S. Nohdo, R. Kanao, T. Inami, S. Katano*, Phys. Rev. Lett. **77**, 904 (1996).
6. *J.L. Martinez, A. de Andres, M. Garcia-Hernandez, C. Prieto, J.M. Alonso, E. Herrero, J. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi*, JMMM **196–197**, 520 (1999).
7. *A.J. Millis, Boris I. Shraiman, R. Mueller*, Phys. Rev. Lett. **77**, 175 (1996).
8. *H. Röder, Jun Zang, A.R. Bishop*, Phys. Rev. Lett. **76**, 1356 (1996).
9. *P.G. Radaelli, D.E. Cox, M. Marezio, S.W. Cheong*, Phys. Rev. **B55**, 3015 (1997).
10. *Y. Endoh, K. Hirota, S. Ishihara, S. Okamoto, Y. Murakami, A. Nishizawa, T. Fukuda, H. Kimura, H. Nojiri, K. Kaneko, S. Maekawa*, Phys. Rev. Lett. **82**, 4328 (1999).
11. *T. Mizokava, A. Fujimori*, Phys. Rev. **B51**, 12880 (1995).
12. *A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura*, Phys. Rev. **B51**, 14103 (1995).
13. *S. Uhlenbruck, R. Teipen, R. Klingeler, B. Büchner, O. Friedt, M. Hücker, H. Kierspel, T. Niemöller, L. Pinsard, A. Revcolevschi, R. Gross*, Phys. Rev. Lett. **82**, 185 (1999).
14. *P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao, S.W. Cheong*, Phys. Rev. Lett. **75**, 336 (1995).
15. *P. Dai, J.A. Fernandez-Baca, N. Wakabayashi, E.W. Plummer, Y. Tomioka, Y. Tokura*, Phys. Rev. Lett. **85**, 2553 (2000).
16. *M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard, A. Revcolevschi*, Phys. Rev. Lett. **81**, 1957 (1998).
17. *P. Papavassiliou, M. Belesi, M. Fardis, C. Dimitropoulos*, Phys. Rev. Lett. **87**, 177204-1 (2001).

*F.N. Bukhanko, N.A. Doroshenko, V.P. Dyakonov,
V.I. Kamenev, V.A. Borodin*

INFLUENCE OF CRYSTAL-LATTICE LOCAL DEFORMATIONS
ON MAGNETISM OF DOPED $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ COMPOUNDS
WITH JAHN-TELLER IONS

In this paper, the magnetic T - x phase diagram of doped $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ compounds was investigated by the methods of X-ray diffraction, magnetization in static magnetic field $M(T, x)$ and a high-frequency susceptibility $\chi'_{ac}(T, x)$ for three conditions of the calcium doping: low ($0 \leq x < x_c$), optimum ($x_c < x \leq 0.4$) and high ($0.4 \leq x \leq 1.0$), where $x_c = 1/8$ is the critical concentration of Ca impurity. It has been established that for $x < x_c$ the cooperative Jahn-Teller (JT) lattice distortion at 300 K corresponds to tetragonal compression of a unit cell along the c -axis, whereas for $x > x_c$ the incoherent disordered strains of oxygen octahedrons are predominant. There is the concentration phase transition from ordered distribution of the JT distortions to a distribution with the disordered local distortions of the Mn^{3+}O_6 octahedrons, which is accompanied with sharp changes of the temperature and concentration dependences of magnetic properties of the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ samples. The obtained experimental results are evidence of a close relationship between the magnetic properties of these compounds and the JT distortions dynamics.

Fig. 1. Dependence of crystal lattice parameters a , b and $c/\sqrt{2}$ in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ on concentration δ of impurity Ca at 300 K

Fig. 2. Temperature dependence of magnetic susceptibility $\chi'_{ac}(T, x)$ in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ in a high-frequency field $h \approx 0.1$ Oe: 1 - $x = 0$; 2 - $x = 0.2$; 3 - $x = 0.3$

Fig. 3. Temperature dependences of ZFC- (—●—) and FC-magnetization (—î—) of LaMnO_3 in a field $H_{ext} = 50$ Oe

Fig. 4. Field dependences of LaMnO_3 magnetization at temperature of 4.2 K

Fig. 5. Dependences of temperatures of phase transitions to a ferromagnetic (FM) state $T_c(\delta)$ and a spin-glass state $T_f(x)$ in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ on concentration δ of impurity Ca

Fig. 6. Jump in dependence of the width of transition to a FM-state of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ on concentration of impurity Ca near the critical value $x_c = 1/8$

Fig. 7. Dependence of the peak quantity of high-frequency magnetic susceptibility $\chi'_{ac}(T, x)$ in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ on concentration δ of impurity Ca

Fig. 8. A temperature hysteresis of a high-frequency magnetic susceptibility in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ in a field $h \approx 0.1$ Oe

PACS: 73.50.Jt, 77.84.Dy

Ю.В. Медведев¹, Н.И. Мезин¹, Ю.М. Николаенко¹, А.Е. Пигур¹,
Н.В. Шишкова¹, В.М. Ищук², И.Н. Чуканова²

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ И НИЗКОПОЛЕВОЙ
МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ -ПЛЕНКАХ
НА СЕГНЕТОКЕРАМИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКЕ

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

²Институт монокристаллов НАН Украины
61001, г. Харьков, пр. Ленина, 60

Статья поступила в редакцию 20 апреля 2003 года

Изучены гальваномагнитные свойства манганитсодержащих пленок $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ толщиной 0.2 мкм на сегнетоэлектрических подложках $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$. Обнаружен необратимый эффект роста удельного сопротивления ρ пленок, вызванный механическим стрессом и протеканием в пленке локальных токов, действующих при изменении поляризации подложки. Широкий диапазон плавного изменения $\rho = 1.8 \cdot 10^{-2} - 1.8 \Omega\text{-см}$ без нарушения макроскопической однородности проводимости пленки объясняется образованием новых границ и уменьшением масштаба бездефектных областей пленки. Максимальный масштаб (3–10 мкм) задается размером зерен керамической подложки, а минимальный (100 нм) – структурой самих зерен. Пленки демонстрируют низковольтный магнито-резистивный (MR) эффект с полем насыщения $H = 1.5 \text{ kOe}$ при $T = 100 - 180 \text{ K}$ и линейно-убывающей температурной зависимостью $\text{MR}(T)$.

В основе общего понимания гальваномагнитных свойств манганитсодержащих материалов (пленок) лежат представления об обменном электронном взаимодействии между трех- и четырехкратно заряженными ионами Mn [1,2]. Они естественным путем объясняют наличие фазового перехода из пара- в ферромагнитное состояние при охлаждении образцов до некоторой температуры T_c и, одновременно, высокую (металлическую) электропроводность материалов в ферромагнитном состоянии.

В наиболее изученных пленках манганита лантана $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при $x = 0.6 - 0.8$ вид температурной зависимости электросопротивления $R(T)$ имеет пикообразную форму с максимумом выше температуры жидкого азота, что делает их удобными как для изучения, так и для технических приложений, в частности для болометрических. Отметим, что путем

выбора состава твердых растворов и режимов отжига удается получать пленки с высоким значением относительного температурного коэффициента сопротивления $d(\ln R)/dT$ – порядка 10^{-1} K^{-1} при комнатной температуре [3,4]. Кроме того, в таких пленках, в отличие от многих полупроводниковых и ВТСП, болометрический отклик на микроволновое излучение не сопровождается заметными сигналами другой природы. Поэтому они оказались хорошим модельным объектом и позволили изучить все подробности болометрического отклика пленок с площадью, равной площади подложки, и разработать надежную методику диагностики полного набора тепловых кинетических коэффициентов в пленочных структурах [4,5].

Второй эффект, представляющий интерес для технических приложений, – это так называемое колоссальное магнитосопротивление. Под действием постоянного магнитного поля (и продольного, и перпендикулярного к плоскости пленки) кривая $R(T)$ изменяется, уменьшаясь по амплитуде и немного смещаясь в область более высоких температур. Величину отрицательного магнитосопротивления обычно характеризуют параметром $MR = (R(0) - R(H))/R(0)$. Величина магнитного поля H часто выбирается равной 10 кОе. В монокристаллах и высококачественных эпитаксиальных пленках вид кривой $MR(T)$ подобен $R(T)$, т.е. также имеет пикообразную форму и падающий по величине участок при понижении температуры ниже T_c . В работе [6] были обнаружены условия, при которых помимо обычного наблюдается так называемый низкополевой MR-эффект. Авторами [6] было однозначно установлено, что источником дополнительного эффекта оказался дефект структуры монокристаллической пленки, который, в свою очередь, обусловлен границей бикристаллической подложки (разориентация характеризовалась углом 36.8°). Низкополевой MR-эффект проявлялся уже в полях 100 Ое и имел при $T < T_c$ обратную температурную зависимость, т.е. величина MR увеличивалась с понижением T .

Удивителен тот факт, что подобный низкополевой MR-эффект не часто наблюдается в керамических образцах и пленках невысокого качества. Отметим работу [7], авторы которой добились проявления этого эффекта в керамических образцах путем уменьшения размера гранул до величины порядка 100 nm и меньше.

Среди подходов к пониманию низкополевого MR-эффекта прежде всего рассматривается спин-зависящее туннелирование (см., напр., обзор [8]). В гранулированных средах (керамика, пленки) наблюдается ряд эффектов, указывающих на важность этого механизма в связи с сильной спиновой поляризацией носителей заряда. Так, часто встречается макроскопический эффект резких скачков сопротивления в малых магнитных полях, вызванных изменением доменной структуры. В более тонких экспериментах наблюдается эффект синхронизации магнитных моментов на искусственных границах пленки [9]. Многообразие макроскопических свойств гранулированных материалов в основном обеспечивается двумя обстоятельствами: соотношением размеров гранул и магнитных доменов, а также характером межгранульных связей [8]. Вопрос о последних очень непростой, поскольку требует изучения объектов в субмикронных и наномасштабах с точки зрения структурных,

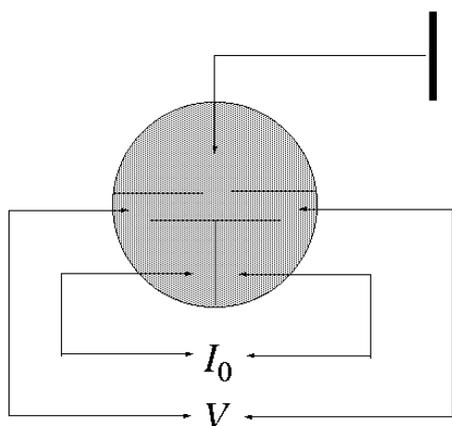


Рис. 1. Схема подключения электрических контактов к пленке

скопические свойства.

В нашей работе мы описываем MR-эффект с аномальной температурной зависимостью $MR(T)$, проявляющийся в пленках $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$, напыленных на сегнетокерамическую подложку. Эффект наблюдается в процессе модификации блочной структуры пленок, вызванной, в свою очередь, механическим стрессом и воздействием больших локальных токов в момент переполаризации подложки.

Технология приготовления образцов и методика измерений

Пленки $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ получены методом лазерного распыления керамической мишени (PLD-метод). После напыления пленочные структуры подвергали отжигу на воздухе. Подложечный материал изготовлен по керамической технологии и представляет собой твердый раствор соединений на основе цирконата-титаната свинца $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ [10]. Синтез шихты проводили с использованием карбонатов и окислов исходных компонентов при температуре 900°C в течение двух часов. Затем шихту измельчали до размера частиц порядка микрона и смешивали с 3%-ным поливиниловым спиртом. Спекание предварительно спрессованных образцов проводили при температуре $1200\text{--}1350^\circ\text{C}$ в течение 8 ч.

Фазовый состав и прохождение твердотельных реакций образования твердых растворов контролировали с помощью дифрактометров ДРОН-2 и D-500. Для исследований отбирали однофазные образцы с объемной пористостью менее 0.5%. Исследования структуры пленки и подложки осуществляли методами оптической микроскопии (Neophot-32) и сканирующей электронной микроскопии (JSM-820 с системой рентгеновского микроанализа LINC AN 10000). Подложки имели форму дисков толщиной 1.15 и диаметром 9 mm. Противоположную от пленки сторону подложки покрывали серебром, что обеспечивало возможность поляризации сегнетокерамики путем создания разности потенциалов между проводящими плоскостями от внешнего источника.

электрических и магнитных свойств. В зависимости от характера разупорядочения на границах зерен, наличия или отсутствия диэлектрической прослойки, ее энергетической и геометрической величин реализуются различные условия локального обмена, определяющего и многие макроскопические свойства образца. Поэтому в изучении манганитсодержащих материалов сейчас сформировались два направления, которые продвигаются от технологий: 1) одиночных контактов малого размера, 2) пленок и объемных образцов, демонстрирующих специальные макро-

Электрические измерения проводили по четырехзондовой схеме. Чтобы иметь возможность изменять поляризацию сегнетокерамической подложки в процессе измерений, плоскость пленки разделяли узкими (0.1 mm) прорезями на несколько участков таким образом, чтобы все участки пленки оставались электрически соединены. На рис. 1 показана схема подключения токовых и потенциальных контактов, а также общего провода. По отношению к общему проводу подавался потенциал на вторую проводящую поверхность подложки. Как видно, подключение общего провода имеет очевидную симметрию по отношению к остальным контактам измерительной схемы. При наличии дифференциального входа вольтметра и отсутствии заземления в цепи источника тока это полностью развязывает цепи питания пленки и подложки.

В качестве источника высокого напряжения мы использовали не связанный с заземлением маломощный регулируемый выпрямитель с максимальным выходным напряжением 1200 V. Такого напряжения не достаточно для полной поляризации подложки. Поэтому изменение поляризации осуществляли в процессе нагрева пленочной структуры. Регистрировать акт переполаризации можно по резкому возрастанию тока в цепи источника высокого напряжения. Внешне процесс похож на перезарядку конденсатора. При повышении температуры величина напряжения, достаточного для поляризации сегнетокерамической подложки, соответственно снижается (см. вставку на рис. 2). Как известно, процесс переполаризации сегнетоэлектриков связан с зарождением и последующим ростом размера доменов с энергетически выгодным направлением поляризации [10]. Тем не менее нами обнаружено, что этот процесс сопровождается появлением вектора поляризации (разности потенциалов) в плоскости пленки.

Отметим, что благодаря хорошему подавлению синфазной помехи в дифференциальной цепи вольтметра, подключенного к потенциальным контактам пленки, и при отсутствии тока через токовые контакты пленки факт переполаризации не проявляется в показаниях вольтметра на уровне с максимальной чувствительностью 10^{-7} V. Это свидетельствует о том, что проводимость пленки полностью шунтирует возникающую разность потенциалов. Если в цепи токовых контактов присутствует ток смещения (режим измерения сопротивления по четырехзондовой схеме), то вольтметр регистрирует импульс напряжения в момент переполаризации (рис. 3,a). Если же процесс

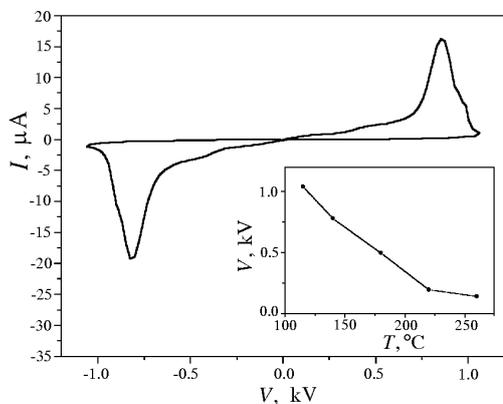


Рис. 2. Зависимость тока в цепи сегнетокерамической подложки от напряжения при температуре 188°C. На вставке: температурная зависимость минимального напряжения, достаточного для переполаризации сегнетокерамической подложки

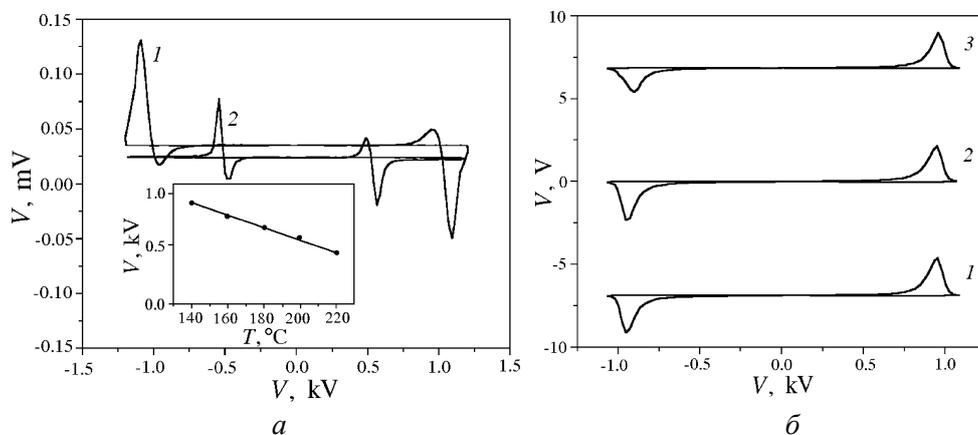


Рис. 3. Зависимость напряжения на потенциальных контактах пленки в режиме измерения сопротивления четырехзондовым методом: *а* – при токе смещения 1 μA и температурах 140 и 220 $^{\circ}\text{C}$ (кривые 1, 2); *б* – при двух противоположных направлениях тока смещения величиной $I = 1 \mu\text{A}$ (кривые 1, 3) и $I = 0$ (кривая 2). Вид кривых соответствует потере пленкой сплошной проводимости при величине сопротивления порядка $R = 800 \text{ k}\Omega$. На вставке: температурная зависимость напряжения на подложке, при котором наблюдается пик напряжения на пленке

процесс инверсии поляризации многократно повторяется, то сопротивление пленки увеличивается. Масштаб наблюдавшейся нами деградации проводимости для трех пленок составлял более двух порядков. После возрастания сопротивления до величины порядка $10^6 \Omega$ полного шунтирования разности потенциалов в плоскости пленки не происходило. В этом случае пленка уже не обладала однородной по площади проводимостью, и импульс напряжения на потенциальных контактах в момент реполяризации подложки наблюдался и при отсутствии тока смещения (рис. 3,б).

Результаты измерений и их обсуждение

В работе изучены три пленочные структуры. Первые две (пленки № 1049 и № 1050) напылялись при одинаковых режимах, а для получения третьей (№ 1055) была увеличена мощность импульсов лазера и уменьшено время напыления. В результате толщина последней оказалась меньше, чем первых двух ($d = 0.2 \mu\text{m}$). На всех пленках наблюдался эффект уменьшения проводимости при осуществлении нескольких десятков актов реполяризации подложки. На рис. 4,а приведены две группы кривых, соответствующих двум охлаждениям пленочной структуры № 1050. В период между охлаждениями изучался процесс изменения поляризации подложки при температуре 150–200 $^{\circ}\text{C}$, в результате чего величина сопротивления в максимуме $R(T)$

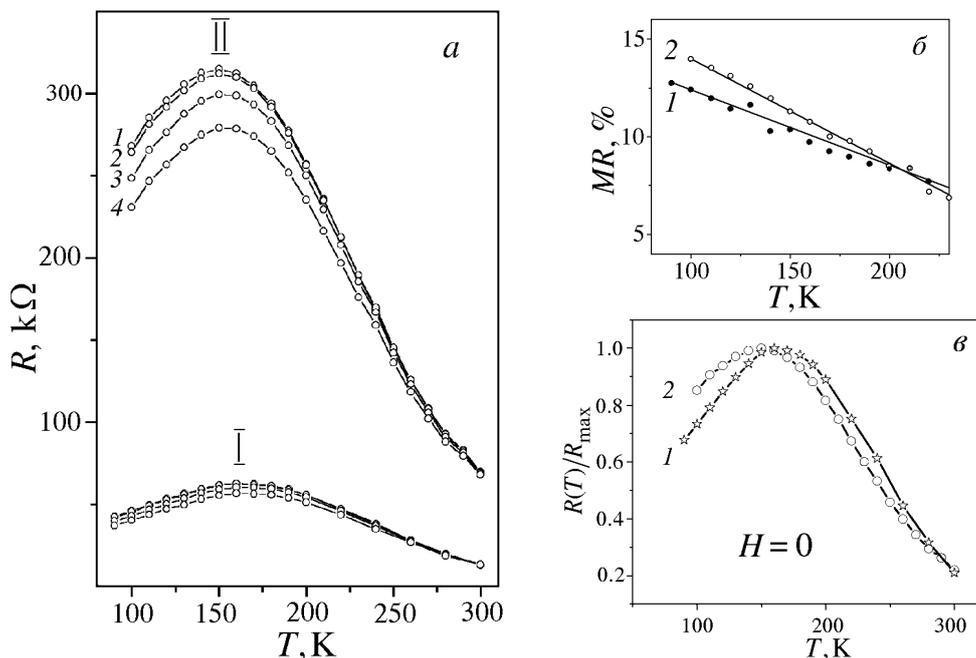


Рис. 4. Температурные зависимости: *a* – сопротивления пленки № 1050. Две группы кривых (I, II) являются результатом двух отдельных экспериментов. Кривые 1–4 соответствуют различным магнитным полям ($H = 0$; 1; 5 и 10 kOe); *б* – магнитосопротивления $MR = 100\% \cdot (R(0) - R(H))/R(0)$ при $H = 10$ kOe; *в* – сопротивления, нормированного на свое максимальное значение R/R_{max}

увеличилась примерно в 5 раз (от 60 до 299 k Ω). Серии кривых в рамках одной группы соответствуют различным магнитным полям. Одинаковым для первого и второго охлаждений является аномальный (линейный) вид температурной зависимости MR-эффекта (рис. 4,б). Более того, по величине MR-эффект проявляет тенденцию к росту с повышением сопротивления пленки. Подобный вид $MR(T)$ характерен для так называемого внешнего, или низкополевого, эффекта. Дифференциальное магнитосопротивление dR/dH при $T < 150$ K на наших пленках в малых полях монотонно увеличивается с ростом поля и насыщается при величине $H \sim 1-1.5$ kOe. Изменение формы кривых и положения максимума $R(T)$ в относительном масштабе R/R_{max} показано на рис. 4,в.

С учетом того, что пленки, напыленные в аналогичных условиях на диэлектрическую подложку SrTiO₃, демонстрируют такой же вид $R(T)$ и стандартный пикообразный вид $MR(T)$, причину аномального MR-эффекта естественно связать с образованием структурных дефектов, например микротрещин, приводящих также к снижению проводимости пленки. Эта возможность оказывается основной ввиду того, что обратимый эффект влияния механического стресса и электрического поля на сопротивление пленок в отличие от [11] оказывается относительно слабым (рис. 5).

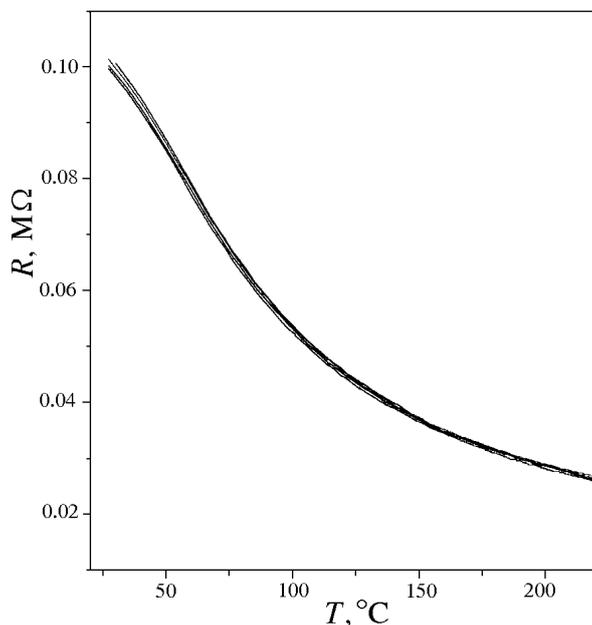


Рис. 5. Температурные зависимости сопротивления пленки № 1050, полученные путем последовательного нагрева и охлаждения структуры с изменением направления электрического напряжения (1000 V), приложенного к подложке при минимальной и максимальной температурах

Об изменении структуры свидетельствует также факт модификации кривой $R(T)$ на рис. 4,в. Действительно, хорошо известно, что положение максимума $R(T)$ при постоянном составе зависит от режимов отжига (от концентрации ионов Mn^{+3}) и, для пространственно-неоднородных материалов, от соотношения между размерами гранул и магнитных доменов. Известно также, что достаточно малый размер гранул сам может определять удельное сопротивление керамики [12].

Каков масштаб и вид дефектов? Исходя из изображений фрагментов поверхности пленки (рис. 6,а) и сегнетокерамической подложки (рис. 6,б), максимальный масштаб дефектов составляет несколько микрон. Действительно, области такого масштаба заметны на пленке и очень хорошо видны на предварительно протравленной поверхности подложки. Они являются зернами сегнетокерамики. Границы зерен, как видно из рис. 6,б, редко представляют собой трещины, и поэтому последние не могут заметно влиять на величину проводимости даже в том случае, если они препятствуют протеканию тока. Участки пленки, покрывающие границы зерен подложки, являются дефектными и должны несколько повышать удельное сопротивление. Исходя из максимального масштаба дефектных областей, по порядку величины эта добавка должна быть малой [12], что согласуется с результатами наших измерений. Удельное сопротивление пленок, у которых подложки не подвергались поляризации ($\rho = 18 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$), не отличается от сопротивления монокристаллов. Диапазон изменения сопротивления, при котором сохраняется однородная проводимость по площади пленки, достигает $600 \text{ k}\Omega$ ($\rho = 1.8 \Omega \cdot \text{cm}$). Оценка размера бездефектных областей в этом случае дает на порядок (100 nm) меньший масштаб. Поэтому, если предположить, что сопротивление границ в наших пленках не сильно отличается от сопротивления межгранульных границ в керамике, то повышение сопротивления пленки отражает факт уменьшения размера бездефектных областей. Причиной, вызывающей

возникновение новых границ раздела, может быть механический стресс. Масштаб порядка 100 nm задает неоднородная структура зерен подложки, которая на рис. 6,б проявляется в виде геометрического рельефа. Рельеф сформировался в результате химического травления подложки.

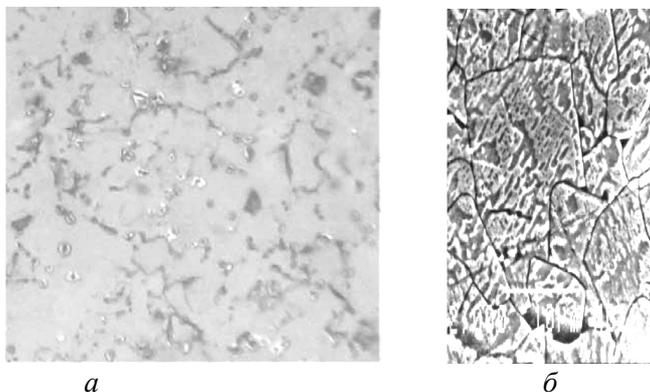


Рис. 6. Изображение фрагментов поверхности: *a* – пленки ($\times 500$, оптика), *б* – сегнетокерамической подложки (SEM)

Нам пока не удалось с помощью сканирующей электронной микроскопии идентифицировать границы раздела между бездефектными областями пленки, потерявшей сплошную проводимость, как микротрещины. Этот факт может быть обусловлен или намного меньшим масштабом проводящих кластеров, или другим видом дефектов. Альтернативную возможность образования диэлектрических границ раздела предоставляет эффект Горского, заключающийся в диффузии на большие расстояния точечных дефектов, например чужеродных атомов, под действием неоднородных механических напряжений [13]. Действительно, накопление последних в процессе изменения поляризации подложки вызовет дальнейшую миграцию атомов в пленке. Поскольку проводимость пленки определяется локальным электронным обменом между ионами Mn, изменение положения атомов, например кислорода, для нее может быть критическим.

С точки зрения магнитотранспорта источником наблюдаемого низкополевого эффекта в принципе может быть как туннелирование через микротрещины, так и комбинация туннелирования через диэлектрическую прослойку с рассеянием носителей заряда на границах областей с локальным беспорядком. Таким образом, идентификация вида дефектов является ключевой для понимания всех рассмотренных эффектов, но она требует более тонких исследований.

Выводы

1. Обнаружен эффект необратимого возрастания удельного сопротивления пленок $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ толщиной 0.2 μm , обусловленный изменением структуры после многократного изменения направления поляризации сегнетоэлектрической подложки $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$.
2. Установлено, что модификация структуры пленок происходит путем образования новых границ раздела и уменьшения размера бездефектных об-

ластей пленки. Максимальный (1–3 μm) масштаб бездефектных областей задается размером зерен сегнетокерамической подложки, а минимальный (100 nm) – неоднородной структурой зерен.

3. Обнаружено, что наличие специфических границ раздела в пленке приводит к явлению так называемого низкополевого MR-эффекта с насыщением dR/dH в поле $H = 1\text{--}1.5$ kOe и аномальной линейно-убывающей температурной зависимостью $MR(T)$.

1. *M. Varma*, Phys. Rev. **B54**, 7328 (1996).
2. *C. Zener*, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
3. *S.I. Khartsev, P. Johnsson, A.M. Grishin*, Appl. Phys. **87**, 2394 (2000).
4. *Р.А. Îááááááá, Р.Î. Îèèèèèèè, À.Î. Ãðèèèè, Ñ.Ë. Ôàðððð, ÆÒÔ 72*, âñ. 1, 117 (2002).
5. *Yu.M. Nikolaenko, Yu.G. Pashkevich, P. Lemmens*, Instruments and Experimental Techniques **45**, 853 (2002).
6. *K. Steenbeck, T. Eick, K. Kirsch, K. O'Donnell, E. Steinbeib*, Appl. Phys. Lett. **71**, 968 (1997).
7. *L.E. Huesso, J. Rivas, F. Rivadulla, M.A. Lopez-Quintela*, Appl. Phys. **86**, 3881 (1999).
8. *A. Gupta, I.Z. Sun*, JMMM **200**, 24 (1999).
9. *S.P. Issac, N.D. Mathur, J.E. Evetts, M.G. Bramire*, Appl. Phys. Lett. **72**, 2038 (1998).
10. *Э.А. Завадский, В.М. Ицук*, Метастабильные состояния в сегнетоэлектриках, Наукова думка, Киев (1987).
11. *T. Wu, S.B. Ogale, J.E. Garrison, B. Nagaraj, Amlan Biswas, Z. Chen, R.L. Greene, R. Ramesh, T. Venkatesan, A.J. Millis*, Phys. Rev. Lett. **86**, 5998 (2001).
12. *N. Zhang, W. Ding, W. Zhong, D. Xing, Yu. Du*, Phys. Rev. **B56**, 8138 (1997).
13. *A.C. Nowick, B.S. Berry*, Anelastic relaxation in crystalline solids, Academic press, New York, London (1972)

*Yu.V. Medvedev, N.I. Mezin, Yu.M. Nikolaenko, A.E. Pigur,
N.V. Shishkova, V.M. Ishchuk, I.N. Chukanova*

MODIFICATION OF STRUCTURE AND LOW-FIELD MAGNETORESISTANCE OF $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ FILMS ON FERROELECTRIC CERAMICS SUBSTRATES

The galvanomagnetic properties of $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ manganite films with a thickness of 0.2 μm on the $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ ferroelectric ceramics substrates have been investigated. We have found the irreversible increase of film resistivity ρ during the acts of inversion of direction of substrate polarization. The nature of the effect is connected with a mechanical stress and local electrical currents. A wide range of monotonic increase of resistivity $\rho = 1.8 \cdot 10^{-2}\text{--}1.8 \Omega\text{-cm}$ without the violation of macroscopic homogeneity of film conductivity is explained by appearance of a new boundaries in the structure and by decreasing of size of regions without film defects. The maximal size of the region (3–10 μm) is provided by the grain size of ceramic substrate. The minimal size is of the order of 100 nm. The films demonstrated the negative low – field magnetoresistive effect with the saturation field about $H = 1.5$ kOe at $T = 100\text{--}180$ K and temperature dependence of linearly decreasing type.

Fig. 1. The scheme of electrical connection of the film

Fig. 2. $I-V$ characteristic of ferroelectric ceramics substrate at $T = 188^\circ\text{C}$. In the insert: temperature dependence of the minimal voltage for the inversion of substrate polarization

Fig. 3. The dependence of film voltage (four-point technique) on voltage on the thickness of substrate: a – at temperatures $T = 140^\circ\text{C}$ (curve 1) and $T = 220^\circ\text{C}$ (curve 2), bias current $I = 1 \mu\text{A}$; b – curves 1, 3 were registered at two inverted directions of bias current $I = 1 \mu\text{A}$, for curve 2 – $I = 0$. The curves demonstrate the loss of homogeneity of film conductivity at $R = 800 \text{ k}\Omega$. In the insert: temperature dependence of substrate voltage corresponds to peak of film voltage

Fig. 4. Temperature dependences of: a – resistance of film $\cdot 1050$. Two groups (I, II) of curves correspond to two different experiments. The curves 1–4 correspond to different magnetic fields ($H = 0; 1; 5$ and 10 kOe); b – magnetoresistance $MR = 100\% \times (R(0) - R(H))/R(0)$, at $H = 10 \text{ kOe}$; \hat{a} – film resistance is divided by its maximal value R/R_{max}

Fig. 5. Temperature dependences of film $\cdot 1050$ resistance obtained by consecutive heating and cooling of structure with the inversion of the direction of voltage ($V = 1000 \text{ V}$) applied to substrate at minimal and maximal temperatures

Fig. 6. The image of surface fragments: a – film ($\times 500$, optics), b – ferroelectric ceramics substrate after chemical etching (SEM)

PACS: 81.20.Ev, 81.40.-z

В.З. Спусканюк, Н.Г. Касатка, Е.А. Павловская,
Т.А. Закорецкая, И.М. Коваленко

ХОЛОДНАЯ КОНСОЛИДАЦИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА ЖЕЛЕЗА

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

Статья поступила в редакцию 24 апреля 2003 года

Рассмотрено влияние различных методов и режимов холодной обработки давлением на структуру и физико-механические свойства прессовок из ультрадисперсных порошков (УДП) железа. Используются методы гидростатической обработки (ГСО), механической осадки (МО) в стальных обоймах и гидромеханической осадки (ГМО) прессовок. Показано, что при ГМО уже при степени деформации $\varepsilon = 0.05$ и давлении жидкости 2 ГПа наблюдалось образование определенного количества твердого раствора кислорода в железе. Метод такой обработки за счет сдвиговой деформации под давлением обеспечивает получение образцов с повышенным уровнем плотности вследствие разрушения агрегатов наночастиц и возможного образования металлических связей между ними.

Консолидация металлических УДП до беспористого состояния, независимо от способа их изготовления, на сегодняшний день вызывает определенные трудности, связанные с особым состоянием порошковых частиц при их получении, хранении и обработке [1–3]. По современным теоретическим представлениям холодное прессование порошков рассматривается как первая и очень важная стадия единого процесса консолидации порошкового твердого тела, при котором прессование и спекание определяются контактным взаимодействием между порошковыми частицами.

Процессы, протекающие при холодном уплотнении порошков под действием внешнего давления, принято разделять на несколько последовательных стадий: бездеформационного проскальзывания частиц, деформации контактных областей, экструзии частиц в межконтактные поры [4]. Очевидно, что эти стадии уплотнения для металлических УДП, в силу известных причин, будут протекать при иных условиях внешнего воздействия. Однако в литературе сведения об особенностях холодной консолидации УДП освещены в недостаточной мере, а иногда и противоречивы. При этом следует учитывать, что успех спекания металлических порошковых материалов в значительной мере зависит от наличия в прессовках развитых контактов между частицами основного материала, особенно важных при скоростных методах

консолидации, которые на сегодняшний день считаются одними из перспективных направлений получения нанокристаллических материалов [5].

Целью данной работы является изучение влияния различных методов холодной обработки давлением (ГСО, МО, ГМО) на физико-механические свойства прессовок из УДП железа.

ГСО и ГМО проводили в камере типа поршень–цилиндр в среде рабочей жидкости (смеси глицерина с 20% этиленгликоля), обеспечивающей гидростатичность до 2800 МПа [6]. Обработки осуществляли на предварительно спрессованных (давление 190 МПа) в стальной пресс-форме порошковых образцах диаметром 16 мм и высотой 8–10 мм. При исследованиях использовали порошки Fe и для сравнения – W различной дисперсности. При этом общее содержание кислорода в УДП Fe и W составляло 10–12 mass%.

Проводили металлографические исследования (микроскоп Неофот-32), определяли размер частиц и их дефектность (электронный микроскоп JEM-200А, рентгеновский дифрактометр ДРОН-3), измеряли микротвердость (прибор ПМТ-3), твердость по методу Виккерса (прибор ИТ5010-01), плотность методом гидростатического взвешивания.

Гидростатическая обработка прессовок из УДП

Прессовки по своему строению представляют собой сложное физическое тело, свойства которого определяются совокупностью параметров, непрерывно меняющихся в процессе прессования, при этом физико-механические свойства прессовок из УДП Fe и W, как и следовало ожидать, отличались только количественными характеристиками. При одних и тех же давлениях ГСО более высокая плотность получена для прессовок из УДП Fe в сравнении с УДП W. Так, после ГСО давлением 0.2 GPa относительная плотность прессовок из УДП Fe и W составила 43 и 31% соответственно, а после ГСО давлением 2 GPa – 65 и 45% (рис. 1, 2). Как известно, такое различие плотностей прессовок из Fe и W характерно и для микронных порошков. Эти результаты объясняются более высокой прочностью частиц W, в связи с чем при том же уровне эффективного давления их деформация меньше. Следует обратить внимание на то, что приведенные ниже значения относительной плотности образцов, полученных из окисленных порошков, не отражают пористость материала. С ростом дисперсности металлических порошков уменьшается плотность прессовок, полученных при одних и тех же давлениях ГСО, что справедливо и для УДП Fe и W. При этом для УДП максимальная плотность наступает при меньших значениях давления ГСО (рис. 1). Практически после воздействия давлением 1 GPa для УДП W и 1.5 GPa для УДП Fe прирост плотности становится незначительным (рис. 1, 2).

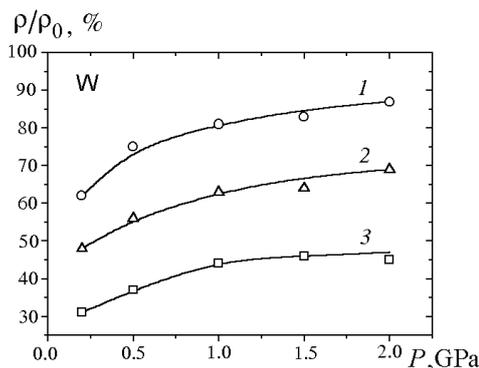


Рис. 1. Зависимость относительной плотности образцов из порошков W различной дисперсности от давления гидростатической обработки: 1 – 1–5 μm; 2 – 0.1–0.5 μm; 3 – 70–120 nm

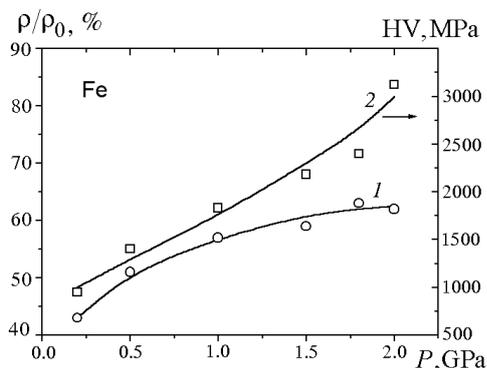


Рис. 2. Зависимость относительной плотности (1) и твердости (2) образцов из УДП Fe (30–100 nm) от давления гидростатической обработки

Известно, что твердость консолидированных порошковых материалов складывается из сопротивления деформации и прочности адгезии между структурными элементами материала. Если проанализировать ход кривых зависимости относительной плотности УДП Fe от давления ГСО и сопоставить с твердостью полученных прессовок (рис. 2), то можно предположить, что на первой стадии уплотнение идет за счет более плотной упаковки и заполнения пустот порошковыми агрегатами и только потом – за счет их разрушения. Это предположение подтверждается результатами металлографического исследования. Микроструктуры прессовок из УДП Fe после ГСО давлением 1.5 и 2 GPa оказались практически одинаковыми. После травления шлифов в 4%-ном спиртовом растворе HNO_3 микроструктуры представляли собой многофазные системы в виде неравномерно распределенных участков, различающихся по цвету, микротвердости и форме (рис. 3,а). Очевидно, что наличие таких участков обусловлено процессами агрегатирования и неоднородного окисления частиц в объеме исходного порошка при его хранении. Рентгеноструктурный анализ показал наличие в прессовках, как и в исходном порошке, оксидов, соответствующих химическим соединениям Fe_3O_4 и FeO .

Следует отметить, что высокая окисленность УДП Fe, как и предполагалось, стала полезной для понимания процессов, протекающих при его холодном уплотнении. Наиболее твердыми ($H_\mu = 3180\text{--}4470$ МПа) оказались участки серого цвета, менее твердыми ($H_\mu = 2290\text{--}2860$ МПа) – участки белого цвета, очевидно, с меньшим содержанием оксидов. В свою очередь, оба участка состояли в основном из структурных элементов с размерами менее 0.5 μm. Рентгеноструктурный анализ показал изменение ширины дифракционных пиков, свидетельствующее о напряженном состоянии определенного количества частиц после пластической деформации. Наименьшую твердость ($H_\mu = 1570\text{--}1830$ МПа) имели участки черного цвета, занимавшие до 40% общей площади шлифов, которые при 2000-кратном увеличении идентифицировались как плотная масса частиц с размерами от 0.5 до 5 μm, по всей видимости, исходных порошковых агрегатов, не претерпевших заметной дефор-

магии и разрушения (рис. 3,б). Это подтверждается тем, что микротвердости этих участков сопоставимы с микротвердостью армко-железа ($H_{\mu} = 1650\text{--}1930$ МПа) в отожженном состоянии. Возможно, образовавшийся объемный жесткий каркас из более прочных участков препятствовал разрушению и пластической деформации агрегатов в остальных участках порошковой прессовки.

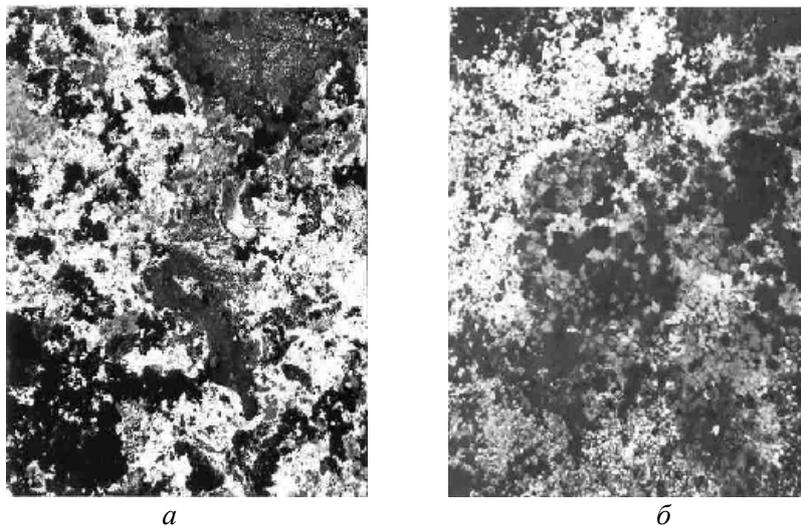


Рис. 3. Микроструктура образцов из УДП Fe (30–100 нм) после ГСО (1.5 GPa). Увеличение: *a* – 500; *б* – 2000

Таким образом, ГСО давлением 2 GPa недостаточна для объемной структурной проработки прессовок из УДП Fe.

Механическая осадка прессовок из УДП

Для уплотнения металлических порошковых материалов нами была использована осадка, при которой радиальная поддержка прессовок осуществлялась стальными (ст. 3кп) втулками с размерами: внутренним диаметром 16 мм, внешним 40 мм, высотой 12 мм. Для равномерного обжатия в начальный момент осадки прессовки изготавливали с высотой, меньшей на 2 мм, чем втулки. Осадку проводили со степенями деформации $\varepsilon = \ln h/h_0 = 0.05\text{--}0.32$ (где h_0 – исходная высота прессовки, h – высота прессовки после осадки). Для сравнения МО подвергали прессовки из порошков Fe различной дисперсности: переконденсированные в плазме (30–100 нм); карбонильные (1–3 мкм); отсеянная фракция порошкового железа ПЖВ1 (80–100 мкм). Перед МО исходные прессовки подвергались ГСО давлением 1.5 GPa. Результаты экспериментальных исследований представлены в таблице.

Таблица

Относительная плотность и твердость образцов из порошков железа при различных способах обработки давлением

Вид обработки		Дисперсность порошка, μm					
		0.03–0.1		1–3		80–100	
		ρ/ρ_0 , %	\overline{HV} , МПа	ρ/ρ_0 , %	\overline{HV} , МПа	ρ/ρ_0 , %	\overline{HV} , МПа
Гидростатическое обжатие, GPa	0.2	43	950	64	–	76	–
	1.5	59	2290	91	1850	96	1280
Механическая осадка		$\varepsilon = 0.05$		$\varepsilon = 0.15$			
		53	1480	90	1770	96	1310
		$\varepsilon = 0.26$		$\varepsilon = 0.20$		$\varepsilon = 0.21$	
		67	2630	92	1830	97	1370
Гидромеханическая осадка		$\varepsilon = 0.05$		–		–	
		64	3025	–		–	
		$\varepsilon = 0.30$		–		–	
		72	–	–		–	

Обращает на себя внимание заметное падение плотности и твердости образцов из УДП Fe после осадки с малой степенью деформации ($\varepsilon = 0.05$) по сравнению с состоянием после ГСО. Очевидно, это связано с хрупкостью прессовок из УДП Fe и недостаточной радиальной поддержкой в начальный момент осадки. Менее выраженное разупрочнение наблюдалось и в образцах из микронных (1–3 μm) порошков при небольших степенях деформации МО. Такие образцы имели значительно большую плотность при одних и тех же степенях деформации МО. Металлографические исследования образцов из УДП Fe, прошедших МО при $\varepsilon = 0.26$ и особенно при $\varepsilon = 0.32$, обнаружили в них заметно меньшую общую пористость (крупная пористость практически исчезла). Площадь участков с порошковыми агрегатами, не претерпевшими измельчения, снизилась примерно до 30%.

Недостатком способа МО, применительно к УДП Fe, является то, что уже при степенях деформации $\varepsilon = 0.05$ наблюдается появление в прессовках отдельных микротрещин, а при более высоких степенях деформации ($\varepsilon = 0.26$ и выше) появляется их разветвленная сеть, что делает применение этого способа бесперспективным. Следует отметить, что при осадке микронных порошков с различными степенями деформации (до $\varepsilon = 0.21$) микротрещины не образовывались.

Гидромеханическая осадка прессовок из УДП

Более сложным по исполнению, но эффективным способом уплотнения порошковых прессовок является ГМО, особенно для хрупких материалов. Схема устройства для ГМО представлена на рис. 4. Прессовки помещали в пластически деформируемые оболочки и вместе с ними загружали в камеру

высокого давления. Вначале в камере создавали высокое давление сжатой жидкости (рис. 4,а), а затем осуществляли осадку образцов при заданном уровне гидростатического давления (рис. 4,б). Для поддержания постоянного бокового давления при осадке образцов излишек жидкости может сбрасываться через условно показанный на рисунке дроссель. Известно, что подобные дроссели можно использовать только при ограниченном уровне давления жидкости. Поэтому в нашем устройстве использовался принцип перетекания жидкости во вспомогательную камеру с обратным мультипликатором и сбросом жидкости из камеры мультипликатора с меньшим уровнем давления (на схеме часть устройства не показана). Осадку образцов производили также и при непостоянном, увеличивающемся уровне давления в устройстве без дросселя.

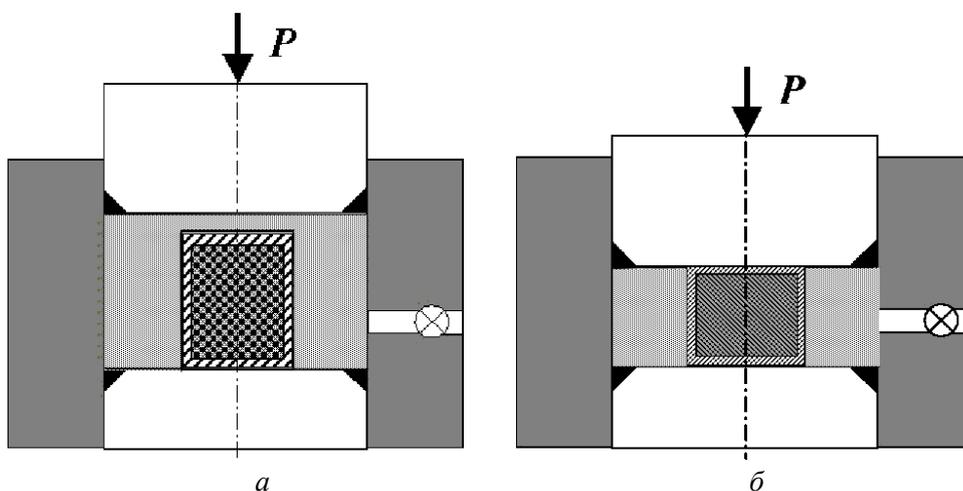


Рис. 4. Схема гидромеханической осадки в среде жидкости высокого давления

В применяемом нами устройстве можно создавать достаточно высокий уровень осевого давления, при этом ограничения связаны только с прочностными свойствами пуансонов, к которым прикладывается осевая нагрузка. Таким образом, в уплотняемом материале возможна реализация достаточно больших сдвиговых деформаций.

Осадку прессовок осуществляли при комнатной температуре, давлении жидкости 1.8–2 ГПа со степенями деформации $\varepsilon = 0.05$ и 0.30 . Поскольку при ГМО $\varepsilon = 0.30$ наблюдалось разрушение образцов, необходимы дополнительные эксперименты для установления рациональных режимов обработки. Измерение микротвердости и плотности производили на их фрагментах. В экспериментах использовали тот же УДП Fe (30–100 нм). Уже при ГМО $\varepsilon = 0.05$ получены образцы, относительная плотность которых (64%) выше, чем после МО (53%) при той же степени деформации. Относительная плотность фрагментов из образцов после ГМО $\varepsilon = 0.30$ составила 72% (см. таблицу).

Полученный многофазный материал характеризовался такой же неоднородной структурой, как и после ГСО (2 ГПа), содержащей участки различной формы и размеров, отличающиеся уровнем микротвердости ($H_{\mu} = 1740\text{--}5570$

МПа). При этом, как и после ГСО (2 ГПа), серые и белые участки состояли в основном из структурных элементов с размерами менее 0.5 μm . Отмечалось отсутствие крупной пористости, значительно уменьшилась площадь участков с порошковыми агрегатами, не претерпевшими измельчения (до 20% вместо 40% после ГСО 2 ГПа). Методом рентгеноструктурного анализа установлено, как и в предыдущих случаях, наличие оксидов FeO и Fe₃O₄. Кроме этого, обнаружено увеличение параметра решетки железа, которое, очевидно, связано с образованием определенного количества твердого раствора кислорода в железе.

При неизостатическом прессовании нанопорошков наблюдался ряд эффектов, установленных ранее во время консолидации порошка железа методом интенсивной пластической деформации при кручении под давлением. На основе результатов рентгеноструктурного анализа был сделан вывод о том, что при консолидации порошка данным методом может происходить полное или частичное растворение частиц второй фазы, а формирование пересыщенного твердого раствора приводит к высокой твердости образца железа на уровне 4500 МПа [7]. Полученные нами результаты (увеличение параметра решетки железа, данные по микротвердости) позволяют говорить о тех же эффектах при пластической деформации сжатого порошка рассматриваемым методом.

Таким образом, эксперименты с ГМО показали возможность получения из УДП Fe образцов с повышенным уровнем плотности за счет сдвиговой деформации материала под давлением, эффективной для объемной проработки структуры прессовок, при которой происходит разрушение агрегатов и образование металлических связей между частицами, что очень важно для всех видов последующего спекания и особенно для скоростных методов консолидации.

1. И.Д. Морохов, В.И. Петинов, Л.И. Трусов, В.Ф. Петрунин, УФН **133**, 653 (1981).
2. Р.А. Андриевский, С.Э. Зеер, Порошковая металлургия № 10, 74 (1985).
3. В.И. Новиков, Л.И. Трусов, В.Н. Лаповок, Т.П. Гелейшвили, Порошковая металлургия № 3, 29 (1984).
4. Г.В. Самсонов, И.П. Кушталова, в сб.: Материалы I Всесоюзного семинара по теории и технологии прессования порошков «Теория и практика прессования порошков», ИПМ, Киев (1975), с. 27–32.
5. В.В. Скороход, I.В. Уварова, А.В. Рагуля, Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах, Академперіодика, Київ (2001).
6. К.К. Богоявлинский, В.А. Вагин, А.Н. Кобышев, Гидростатическая обработка металлов, Машиностроение, Ленинград; Техника, София (1988).
7. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).

*V.Z. Spuskanyuk, N.G. Kasatka, E.A. Pavlovskaya,
T.A. Zakoretskaya, I.M. Kovalenko*

COLD CONSOLIDATION OF NANOSIZE IRON POWDER

The influence of different methods and regimes of cold plastic working on structure and physico-mechanical properties of ultradisperse iron powder compacts has been investigated. The methods of hydrostatic treatment, hydrostatic upsetting in steel holders and hydromechanical upsetting of the compacts have been used. It is shown that in the process of hydro-mechanical upsetting, a definite quantity of oxygen solid solution in iron was formed already with $\varepsilon = 0.05$ and pressure of liquid of 2 GPa. The shear deformation under pressure ensures the production of samples having the increased density level, as a consequence of the nanoparticle aggregate failure and of metallic bonds that have been possibly formed between the nanoparticles.

Fig. 1. Dependence of the relative density of powders W of different dispersivity on hydrostatic-treatment pressure: 1 – 1–5 μm ; 2 – 0.1–0.5 μm ; 3 – 70–120 nm

Fig. 2. Dependence of relative density (1) and harness (2) of samples of ultradisperse (30–100 nm) Fe powder on hydrostatic-treatment pressure

Fig. 3. Microstructure of ultradisperse (30–100 nm) Fe powder samples after the hydrostatic treatment (1.5 GPa). Magnification: a – 500; b – 2000

Fig. 4. A scheme of hydrodynamic upsetting in the medium of high-pressure liquid

PACS: 81.10.-h, 72.20.-i, 06.30.-k

С.Н. Шевчук, Л.А. Романко

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА,
ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА

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

Статья поступила в редакцию 16 мая 2003 года

Изучена возможность применения больших синтетических монокристаллов алмаза, легированных примесью бора, в качестве высокотемпературных полупроводников. Осуществлены измерения удельной электропроводности и энергии активации проводимости синтетических монокристаллов алмаза, выращенных методом температурного градиента. Показано, что выделение из монокристалла алмаза областей, принадлежащих одноименным пирамидам роста, позволяет получить материал, обладающий достаточно однородными электрофизическими свойствами.

Введение

Выращивание монокристаллов алмаза в области термодинамической стабильности с проведением в процессе роста их легирования примесью бора (акцептор) перспективно для получения высокотемпературных полупроводников [1]. Однако практическое применение полупроводниковых монокристаллов алмаза осложняется неоднородностью электрофизических свойств, обусловленной неодинаковым захватом легирующей примеси бора различными пирамидами роста монокристаллов алмаза.

Для использования полупроводникового алмаза в электронной технике перспективно направление выращивания больших монокристаллов алмаза, позволяющих получать из них образцы, принадлежащие одноименным пирамидам роста и являющиеся поэтому однородными по своим электрофизическим характеристикам. В этой связи исследования процесса легирования монокристаллов алмаза размерами 5 mm и более, получаемых методом температурного градиента [2], представляют большой практический интерес.

В настоящей работе изучены электрофизические свойства: удельная проводимость и энергия активации проводимости монокристаллов алмаза, полученных при выращивании на затравке в области термодинамической стабильности. Для этого использовали аппаратуру высокого давления типа наковальни с углублением (тороид). Выращивание производили методом перекристаллизации углерода в температурном градиенте на затравку в раствори-

теле железо-алюминий [3] при давлениях 6.5–6.7 GPa и температурах 1390–1430°C. Для получения полупроводниковых кристаллов ростовую систему легировали примесью бора. Скорости роста составляли 0.2–0.35 mg/h. Получены образцы массой 1.2–2 ст синего цвета (от светло-голубого до темно-синего в зависимости от количества легирующего бора). Кристаллы имели кубооктаэдрический габитус с незначительным развитием второстепенных граней {311} и {110}. Для проведения измерений использовали части монокристаллов, вырезанные в определенном направлении. Образцы для исследований изготавливали путем сошлифовывания части монокристалла параллельно граням {100} или {111}. На противоположные стороны алмазных пластин через маску наносили контакты методом термического напыления титана и алюминия в вакууме. Площадь нижнего электрода S_2 охватывала всю поверхность пластины, а площадь верхнего S_1 варьировалась, причем для большинства образцов величина S_2 в два-три раза превышала S_1 (см. таблицу). Значение удельного сопротивления образцов оценивали по выражению

$$\rho = \frac{U}{I} \frac{S_1}{t},$$

где U , I – значения приложенного напряжения и тока, соответствующие омическому участку вольт-амперных характеристик (ВАХ); S_1 – площадь верхнего электрода; t – толщина образца.

ВАХ и температурную зависимость электропроводности определяли в режиме стабилизации температуры. Для исключения поверхностной проводимости исследование электропроводности выполняли в малоинертном вакуумном криостате ($P \cong 10^{-3}$ Pa). Ток измеряли электрометром В7-42Е, позволяющим регистрировать токи 10^{-3} – 10^{-13} А. Стабилизацию температуры осуществляли с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$ в интервале температур от комнатной до 700 К.

Результаты и их обсуждение

Были исследованы две серии образцов монокристаллов алмаза, выращенных при различных концентрациях бора в ростовой системе. Результаты измерений представлены в таблице. Образцы I серии получали при более низкой концентрации бора; визуально они представляли собой однородно окрашенные монокристаллы массой 0.07–0.08 г кубооктаэдрического габитуса. Из монокристаллов изготовили пластины площадью 2–7.5 mm², ориентированные преимущественно пирамидами роста куба. Секториально-зональная неоднородность пластин визуально практически не обнаруживалась.

Таблица

Данные измерений электрофизических свойств монокристаллов алмаза

№ образца	Толщина образца t , mm	Площадь электрода, mm ²		Удельное сопротивление ρ , $\Omega \cdot \text{cm}$	Энергия активации E_A , eV		Концентрация акцепторной примеси N_A , cm ⁻³
		верхнего S_1	нижнего S_2		$T = 300-500 \text{ K}$	$T > 500 \text{ K}$	
I серия							
1	0.80	1.32	3.06	$1.5 \cdot 10^3$	0.22	$5.27 \cdot 10^{19}$	0.51
1'	0.65	1.90	3.85	$6.3 \cdot 10^4$	0.26	$2.08 \cdot 10^{19}$	0.92
2	1.30	1.62	5.00	$1.6 \cdot 10^3$	0.18	$1.07 \cdot 10^{20}$	0.78
2'	0.98	3.25	7.54	$2.3 \cdot 10^3$	0.26	$2.08 \cdot 10^{19}$	0.39
4	0.85	0.88	2.99	58	0.22	$5.27 \cdot 10^{19}$	0.41
5	1.60	1.00	1.45	$3.3 \cdot 10^3$	0.28	$1.14 \cdot 10^{19}$	0.35
8	0.82	1.78	3.02	252	0.25	$2.70 \cdot 10^{19}$	–
9	0.96	2.48	6.03	$1.8 \cdot 10^5$	0.23	$4.29 \cdot 10^{19}$	0.51
10	0.86	3.25	7.53	$6.2 \cdot 10^5$	–	–	–
10'				171	0.09	$3.45 \cdot 10^{20}$	0.44
11	0.77	0.92	3.28	$2.1 \cdot 10^3$	0.24	$3.43 \cdot 10^{19}$	
II серия							
12(1)	1.10	1.00	4.28	2970	0.30	$5.36 \cdot 10^{18}$	0.31
12(2)				5514	0.24	–	0.30
12(3)				890	0.20	$7.68 \cdot 10^{19}$	



Рис. 1. Образец монокристалла алмаза, применявшийся для измерения электропроводности

Образцы II серии получали в ростовых условиях с содержанием бора в растворителе в два раза выше, чем для образцов I серии. Пластины для измерения электропроводности обладали более ярко выраженной зональностью и секториальностью пирамид роста $\{100\}$ и $\{111\}$, которая проявлялась в их отличии по цвету – пирамиды роста куба были более светлыми по сравнению с пирамидами октаэдра темно-синего цвета (рис. 1).

Как показали измерения электропроводности образцов, обе серии монокристаллов имели значительные неоднородности электрофизических свойств. На рис. 2,а приведены ВАХ образца № 1, измеренные в случаях, когда верхний электрод имел форму прямоугольника

площадью $S_1 = 1 \text{ mm}^2$ (кривая 3) и $S_1 = 1.9 \text{ mm}^2$ (кривая 2) при одинаковой толщине образца $t = 0.65 \text{ mm}$. В первом случае электрод захватывал небольшую часть верхней грани кристалла и попадал на высокоомную область, где $\rho = 4.5 \cdot 10^8 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$. Во втором случае электрод захватывал половину верхней грани, при этом значение ρ уменьшалось на четыре порядка и было равно $6.3 \cdot 10^4 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$. При изменении толщины пластины t величина ρ уменьшалась вдвое (таблица).

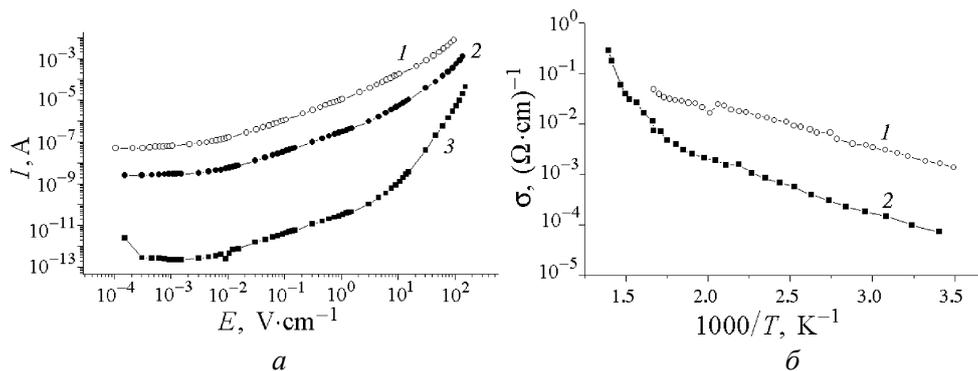


Рис. 2. ВАХ (а) и температурные зависимости (б) для образца № 1, полученные при разной толщине образца t и разной площади верхнего электрода S_1 : 1 – $t = 0.80 \text{ mm}$, $S_1 = 1.32 \text{ mm}^2$; 2 – $t = 0.65 \text{ mm}$, $S_1 = 1.9 \text{ mm}^2$; 3 – $t = 0.65 \text{ mm}$, $S_1 = 1.0 \text{ mm}^2$

Результаты для образцов II серии показали, что значения ρ полупроводникового алмаза при одинаковой площади электрода $S_1 = 1 \text{ mm}^2$ для различных точек поверхности также существенно отличаются. Чтобы избежать произвольного выбора участка измерения, электрод наносили полностью на верхнюю грань образца, следовательно, область измерения заведомо была неоднородной, при этом оценивали усредненное значение ρ образца.

Анализ температурной зависимости удельной электропроводности образцов (рис. 2,б и рис. 3) показал, что в интервале температур 300–500 К для большинства образцов электропроводность имеет активационную зависимость $\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)$. Она определяется тепловым возбуждением носителей заряда в область проводимости с энергией активации E_A , которая меняется для различных образцов в пределах 0.18–0.30 eV. При температурах более 500 К наблюдается отклонение зависимости электропроводности от экспоненциальной, что проявляется в наличии на кривой $\sigma = f(T)$ максимума или соответствующего участка уменьшения проводимости при повышении температуры (рис. 3, кривая 2). При увеличении температуры выше 700 К некоторые образцы (рис. 2,б, кривая 2) снова показывают экспоненциальную зависимость проводимости, при этом энергия активации может достигать 0.4–0.9 eV, что свойственно алмазам – диэлектрикам [4]. Такое поведение удельной электропроводности дает основание предположить, что вклад в

электропроводность наряду с участками, обладающими полупроводниковыми свойствами, дают также участки с диэлектрическими свойствами, обусловленные компенсацией основной примеси бора.

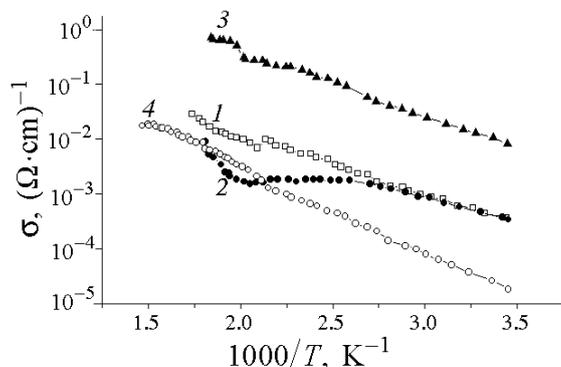


Рис. 3. Температурная зависимость удельной электропроводности: 1 – образец № 1, $t = 0.80$ mm; 2 – № 2, $t = 1.3$ mm; 3 – № 4, $t = 0.85$ mm; 4 – № 5, $t = 1.6$ mm

Для слаболегированных образцов полупроводникового синтетического алмаза электропроводность в диапазоне 300–700 К определяется зонной проводимостью, которая обусловлена термической генерацией дырок в валентную зону с акцепторного уровня с энергией активации $E_A = E_0 = 0.37$ eV (где E_0 – энергия ионизации изолированного акцепторного уровня) [5]. С повышением степени легирования алмаза бором ввиду кулоновского взаимодействия свободных носителей заряда с ионами примеси значение энергии активации электропроводности E_1 уменьшается на величину $\Delta E_1 = E_0 - 4 \cdot 10^{-8} N_A$ (где N_A – концентрация акцепторной примеси) [6]. Следовательно, согласно полученным экспериментально значениям энергии активации в исследуемых образцах $N_A = 10^{19}$ см⁻³ (таблица). Эти значения соответствуют величинам, полученным в литературе [6], однако нужно учитывать, что структурная неоднородность, присутствующая в образцах, может оказывать существенное влияние на величину уменьшения энергии активации. Возникновение аномальной зависимости электропроводности при температурах $T > 500$ К, которая ярко проявляется для образца № 2 (рис. 3, кривая 2), указывает на присутствие крупномасштабного рельефа потенциала, обусловленного флуктуациями концентрации примеси и дефектов в реальных кристаллах синтетического полупроводникового алмаза именно по причине структурной неоднородности образцов.

Следствием этого является пространственное перераспределение неравновесных носителей заряда электрическими полями неоднородностей и возникновение рекомбинационных барьеров, высота которых зависит от степе-

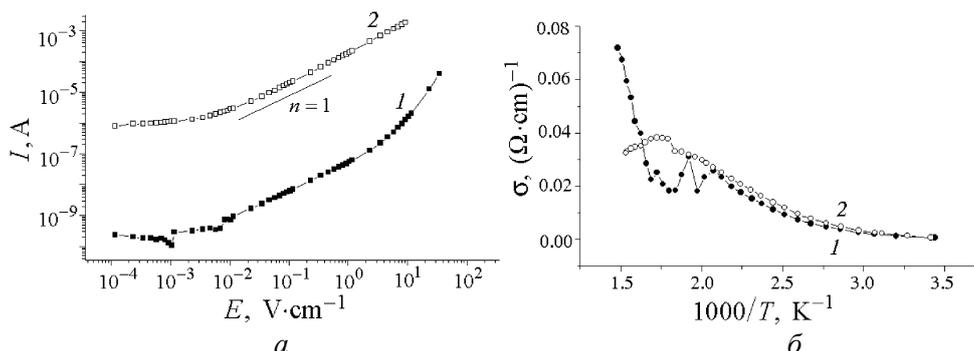


Рис. 4. ВАХ для образца № 10 (а) и температурная зависимость для образца № 11 (б) при двух (1, 2) последовательных измерениях

ни компенсации примеси [7]. С повышением температуры электроны начинают преодолевать потенциальный барьер и рекомбинировать; ток при этом уменьшается при одновременном возрастании высоты барьера. В результате в области высоких температур появляется размытый участок уменьшения тока (рис. 4, б).

В этой области электропроводность образцов определяется свойствами сильно компенсированных участков полупроводникового алмаза. Подтверждением такого механизма могут служить результаты измерений температурной зависимости электропроводности образцов II серии, проведенных для каждой пирамиды роста в отдельности. Верхний электрод площадью $S_1 = 1 \text{ mm}^2$ наносился на поверхность образца таким способом, чтобы в область измерения попали участки, принадлежащие одним и тем же пирамидам роста. На рис. 5 представлены температурные зависимости электропроводности, полученные при проведении измерений на участках светло-голубого цвета (пирамида роста {100}, кривая 2) и темно-синего (пирамида роста {111}, кривая 3), а также на граничной области (кривая 1).

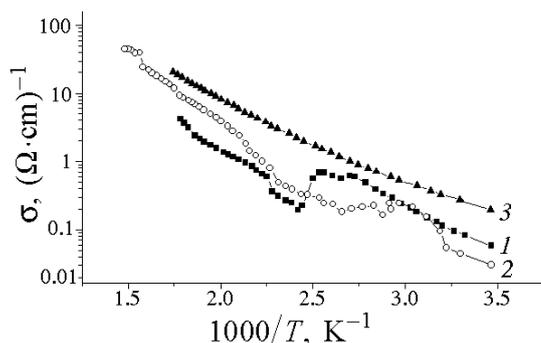


Рис. 5. Температурная зависимость удельной электропроводности образца № 12, измеренная на разных пирамидах роста кристалла

Полученные данные свидетельствуют о том, что во всем температурном интервале электропроводность пирамид роста октаэдра (рис. 5, кривая 3) экспоненциально зависит от температуры. Это указывает на активационный механизм электропроводности такой однородной зоны. В интервале температур от комнатной до 700 К энергия активации изменяется в пределах 0.20–0.30 eV. В то же время на кривых 1 и 2 наблюдается аномальная зави-

симось электропроводности от температуры, обусловленная флуктуациями концентрации примесей непосредственно в этих зонах из-за их структурной неоднородности.

Следует отметить, что при $T > 500$ К энергия активации различных участков кристаллов приблизительно одинакова и составляет 0.30 eV. Можно предположить, что электропроводность во всех зонах определяется тепловым возбуждением носителей с одного примесного уровня $E_A = 0.30$ eV. Это соответствует энергии активации примеси бора с $N_A = 5.4 \cdot 10^{18}$ см⁻³.

Комплексные исследования синтетических алмазов с применением трековой автордиографии и катодолюминесцентной топографии [8], локального спектрофотометрирования в ИК-области и ЭПР [9] свидетельствуют о неравномерном распределении примесей азота и бора как в пирамидах роста, так и в слоях для граней октаэдра и куба. Для большинства изученных таким образом кристаллов концентрация бора в пирамидах роста граней куба в несколько раз выше, чем в таковых октаэдра. Спектрометрирование отдельных пирамид роста показало, что в областях, принадлежащих граням {100}, содержание азота всегда выше, чем в гранях {111}. Появление аномальной зависимости электропроводности в зонах кристалла, где концентрация компенсирующей примеси максимальна, свидетельствует о том, что присутствие последней является основной причиной возникновения рельефа в результате перераспределения носителей заряда внутри уже существующего рельефа потенциала. Это приводит к изменению значения удельной электропроводности образцов при проведении повторных измерений. На рис. 4,а и б представлены результаты измерения ВАХ и температурной зависимости электропроводности при повторении измерений. Такое изменение характеристик указывает на невысокую стабильность полупроводниковых свойств алмаза при использовании его в качестве полупроводниковых приборов.

Выводы

Полученные результаты свидетельствуют о том, что для полупроводниковых кристаллов алмаза, выращенных методом температурного градиента, проблема неоднородности электрофизических свойств остается актуальной. Она обусловлена неоднородностью примесно-дефектного состава образцов. Увеличение концентрации легирующей примеси бора в ростовой системе приводит к повышению зонально-секториальной неоднородности кристаллов. Однако для больших кристаллов алмаза перспективной оказывается возможность выделения областей из одноименных пластин роста, например {111}, обладающих достаточно однородными электрофизическими свойствами.

1. R.H. Wentorf, H.P. Bovenkerk, J. Chem. Phys. **36**, 1987 (1962).
2. H.M. Strong, R.H. Wentorf, J. Naturwissenschaften **59**, № 1, 1 (1972).
3. X. Стронг, Пат. 4042673 США, МКИ С 01 В 31/06, Получение синтетических алмазов, Оpubл. 15.07.76.
4. В.К. Баженов, И.М. Викулин, А.Г. Гонтарь, Физика и техника полупроводников **19**, 1345 (1985).

5. *О.И. Смирнова, А.Г. Гонтарь*, Сверхтвердые материалы № 1, 12 (1993).
6. *В.Г. Алешин, А.С. Вишневецкий, А.Г. Гонтарь*, Синтез сверхтвердых материалов, Т. 1, Наукова думка, Киев (1986).
7. *М.К. Шейкман, А.Я. Шик*, Физика и техника полупроводников **10**, 209 (1976).
8. *A.S. Vishnevsky, A.G. Gontar, L.A. Romanko, T.I. Zelentsova, I.V. Radin, V.D. Rusov*, Nucl. tracks radiat meas. **20**, No 2, 309 (1992).
9. *В.Г. Малоголовец, Т.А. Начальная*, III Всесоюзн. сов. «Физика и технология широкозонных полупроводников», Тез. докл., Махачкала, 10–12 сентября (1986), с. 215.

S.N. Shevchuk, L.A. Romanko

ELECTROPHYSICAL CHARACTERISTICS OF DIAMOND SINGLE CRYSTALS GROWN BY TEMPERATURE GRADIENT METHOD

The possibility of utilizing large boron-doped synthetic diamond single crystals as high-temperature semiconductors has been studied. The measurements of electrical conductivity and conductivity activation energy of synthetic diamond single crystals grown by temperature gradient method were performed. It is presented that the allocation of areas of the same growth pyramids from a diamond single crystal allows receiving a material with homogeneous physical characteristics.

Fig. 1. The sample of diamond single crystal used for measurement of electrical conductivity

Fig. 2. Current-voltage characteristics (*a*) and temperature relations (*b*) for sample ¹ 1, obtained at different thickness of sample *t* and different area of the upper electrode *S*₁: 1 – *t* = 0.80 mm, *S*₁ = 1.32 mm²; 2 – *t* = 0.65 mm, *S*₁ = 1.9 mm²; 3 – *t* = 0.65 mm, *S*₁ = 1.0 mm²

Fig. 3. Temperature relations of electrical conductivity: 1 – sample ¹ 1, *t* = 0.80 mm; 2 – ¹ 2, *t* = 1.3 mm; 3 – ¹ 4, *t* = 0.85 mm; 4 – ¹ 5, *t* = 1.6 mm

Fig. 4. Current-voltage characteristics for sample ¹ 10 (*a*) and temperature relation for sample № 11 (*á*) at two (1, 2) successive measurements

Fig. 5. Temperature relations of electrical conductivity of sample ¹ 12 measured on different growth pyramids

PACS: 61.72.Ji, 61.72.Lk

В.В. Малашенко

ДИНАМИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ДИСЛОКАЦИОННОЙ СТЕНКИ

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 25 сентября 2003 года

Исследовано движение трех краевых дислокаций, расположенных в плоскости, перпендикулярной их плоскостям скольжения, в кристалле, содержащем хаотически распределенные точечные дефекты. Получено выражение для величины смещения дислокаций из этой плоскости в процессе движения и условие отрыва дислокаций от данной дислокационной системы.

Как известно, поликристаллы состоят из значительного количества монокристаллических зерен, разделенных границами. Однородное распределение краевых дислокаций с параллельными векторами Бюргерса неустойчиво относительно образования дислокационной стенки, плоскость которой перпендикулярна этим векторам [1,2]. Дислокационная стенка – довольно устойчивое образование, возникающее в процессе полигонизации. Поскольку ее появление приводит к разориентации двух частей кристалла, она представляет собой модель границы двух блоков или субзерен. Это так называемая граница наклона. Благодаря подвижности дислокаций она является скользящей. Под действием внешних напряжений эта граница может перемещаться, что приводит к изменению структуры поликристалла.

В настоящей работе исследуется движение трех краевых дислокаций, расположенных в плоскости, перпендикулярной их плоскостям скольжения. Такую дислокационную систему можно считать элементом дислокационной стенки. Целью данной работы является изучение закономерностей влияния примесей, вакансий и других точечных дефектов на характер движения элемента дислокационной стенки в кристалле, а также выяснение условий, при которых исследуемый элемент может быть разрушен.

Рассмотрим три бесконечные краевые дислокации, движущиеся под действием постоянного внешнего напряжения σ_0 в поле точечных дефектов, случайным образом распределенных в объеме кристалла. Линии дислокаций

параллельны оси OZ , их векторы Бюргера параллельны оси OX , в положительном направлении которой происходит скольжение дислокаций с постоянной скоростью v (рис. 1,а). Расстояние между плоскостями скольжения обозначим через a (для простоты будем считать эти расстояния одинаковыми). Дислокации могут совершать малые колебания в своих плоскостях скольжения, т.е. в плоскости XOZ и параллельных ей плоскостях.

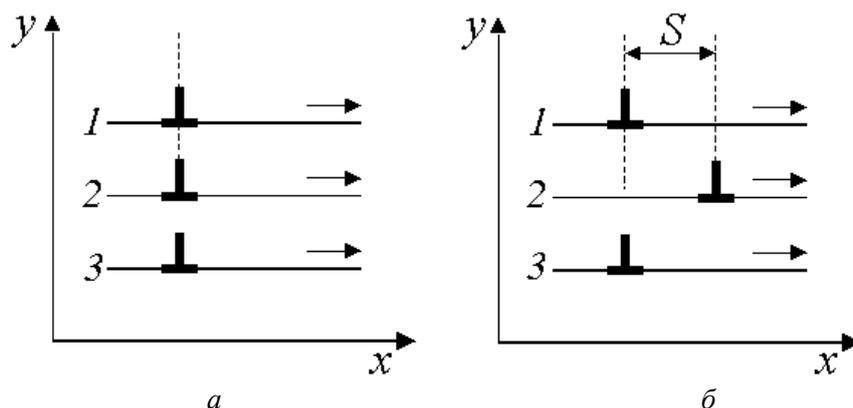


Рис. 1. Деформация движущегося элемента дислокационной стенки

Как было показано в работах [3,4], взаимодействие дислокаций между собой приводит к перестройке спектра дислокационных колебаний – в нем появляется щель, величина которой определяется силой дислокационного взаимодействия, т.е. зависит от расстояния между дислокациями и упругих констант кристалла. Поскольку результирующая сила, действующая на дислокацию 2, отличается от сил, действующих на дислокации 1 и 3, различной будет и величина щели в их спектрах, а следовательно, и силы, действующие на эти дислокации со стороны точечных дефектов. Это, в свою очередь, может привести к тому, что при определенных значениях скорости и концентрации дефектов в процессе движения возникнет дислокационная конфигурация, изображенная на рис. 1,б, т.е. искривление исследуемого элемента стенки, которое можно назвать динамической деформацией. При высоких скоростях скольжения и больших концентрациях дефектов возможна ситуация, когда представленная конфигурация дислокаций потеряет устойчивость и дислокация 2 оторвется от данного элемента.

Положение дислокации определяется функцией $X(z, t) = vt + w(z, t)$, где $w(z, t)$ – случайная величина, среднее значение которой по ансамблю дефектов и расположению элементов дислокации равно нулю.

Движение каждой дислокации описывается уравнением

$$m \left\{ \frac{\partial^2 X(z, t)}{\partial t^2} + \delta \frac{\partial X(z, t)}{\partial t} - c^2 \frac{\partial^2 X(z, t)}{\partial z^2} \right\} = b \left[\sigma_0 + F_{\text{dis}} + \sigma_{xy}^{(d)}(vt + w, z) \right].$$

Здесь $\sigma_{xy}^{(d)}$ – компонента тензора напряжений, создаваемых дефектами на

линии дислокации, $\sigma_{xy}^{(d)} = \sum_{i=1}^N \sigma_{xy,i}^{(d)}$; m – масса единицы длины дислокации; N – число дефектов в кристалле; F_{dis} – сила взаимодействия данной дислокации с двумя другими.

Сила торможения дислокации точечными дефектами

$$F = \frac{nb^2}{8\pi^2 m} \int d^3 p |p_x| |\sigma_{xy}(p)|^2 \delta \{p_x^2 v^2 - \varepsilon^2(p_z)\}.$$

Здесь $\varepsilon(p_z)$ – спектр дислокационных колебаний, $\varepsilon(p_z) = \sqrt{\Delta^2 + c^2 p_z^2}$ (где Δ – щель в спектре, c – скорость распространения в кристалле поперечных звуковых волн); n – объемная концентрация точечных дефектов. Воспользовавшись результатами работы [3], получим выражения для активаций, возникающих в спектре каждой дислокации благодаря их взаимодействию между собой:

$$\Delta_1 = \Delta_3 = \frac{1.25c}{a} \sqrt{\frac{2}{\ln(R/r_0)}}, \quad \Delta_2 = \frac{2c}{a} \sqrt{\frac{2}{\ln(R/r_0)}},$$

где R – величина порядка размеров кристалла, r_0 – длина дислокации. Так как величина активаций различна, то различны и величины сил торможения, действующих на дислокации 1, 3 и дислокацию 2. В результате эти дислокации уже не могут в процессе движения находиться в одной плоскости (рис. 1, б) – возникает смещение, которое мы обозначим через S . Его величина определяется следующим выражением:

$$S = \frac{(B_1 - B_2)v}{F_1} a,$$

где

$$B_i = \frac{\pi n_0 b^5 \mu^2 \varepsilon^2}{3m \alpha_i^2 R_d^4} \quad (i = 1, 2), \quad F_1 = \frac{\mu b^2}{4\pi(1 - \kappa)a}.$$

Здесь B_i – константы торможения первой и второй дислокаций точечными дефектами; n_0 – безразмерная концентрация дефектов, $n_0 = nb^3$; μ – модуль сдвига; R_d – величина порядка радиуса дефекта; κ – коэффициент Пуассона.

Исследуя знак производной силы взаимодействия дислокаций по координате x , можно убедиться, что при $S < a_0$ (где $a_0 \approx 0.5a$) сила притяжения дислокаций увеличивается с ростом S , т.е. образовавшаяся дислокационная конфигурация обладает динамической устойчивостью. При $S > a_0$ производная становится отрицательной, т.е. дальнейшее увеличение смещения приводит к уменьшению силы притяжения и дислокация отрывается от стенки.

Таким образом, критические значения параметров, при которых может произойти отрыв второй дислокации, определяются условием

$$(B_1 - B_2)v \approx 0.5F_1.$$

Грубые оценки показывают, что такой отрыв возможен лишь в случае предельно высоких скоростей и концентраций примеси, т.е. $n_0 \sim 10^{-2}$, $v \sim 10^{-1}c$, $a \sim 10b$. Однако для окончательного решения вопроса о возможности разрушения исследуемой дислокационной конфигурации необходим более точный учет перестройки спектра дислокационных колебаний в процессе движения элемента стенки. При экспериментальной проверке полученных результатов необходимо учесть, что при температурах, превышающих температуру Дебая, основной вклад в динамическое торможение дислокаций вносят фоновые механизмы диссипации, и прежде всего так называемый фоновый ветер. Исследуемый в настоящей работе эффект может проявиться в случае, когда доминирующим механизмом рассеяния энергии движущихся дислокаций является их взаимодействие с различными точечными дефектами, поэтому при выборе конкретного кристалла и температурной области необходимо сопоставить величину констант фоновой вязкости с константами демпфирования, обусловленными торможением на дефектах.

Полученные результаты открывают возможность дальнейшего исследования динамики дислокационных стенок, в том числе и в магнитоупорядоченных кристаллах, что представляет как академический, так и сугубо практический интерес.

1. Дж. Хирт, И. Лоте, Теория дислокаций, Атомиздат, Москва (1972).
2. В.И. Альшиц, В.Л. Инденбом, УФН **1**, 3 (1975).
3. В.В. Малащенко, Т.И. Малащенко, ФТВД **12**, № 2, 57 (2002).
4. В.В. Малащенко, ФТВД **12**, № 3, 127 (2002).

V.V. Malashenko

DYNAMIC DEFORMATION OF DISLOCATION-WALL ELEMENTS

The motion of three edge dislocations located in the plane perpendicular to their slip planes has been investigated for a crystal containing chaotically distributed point defects. An expression has been obtained for the value of dislocation displacement from that plane during their motion, a condition of dislocation separation from the dislocation system has been determined.

Fig. 1. Deformation of dislocation-wall moving element

PACS: 83.10.Pp

Г.Я. Акимов, Я.Е. Бейгельзимер, Э.В. Чайка

ОСОБЕННОСТИ УПЛОТНЕНИЯ АГРЕГИРОВАННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ПРИ ИЗОСТАТИЧЕСКОМ ПРЕССОВАНИИ

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

Статья поступила в редакцию 27 октября 2003 года

Рассмотрен процесс уплотнения агрегированных керамических порошков диоксида циркония и оксида магния при холодном изостатическом прессовании (ХИП). Исследованы особенности этого процесса, определены свойства агломератов, гранул, агрегатов и частиц порошков.

Введение

Известно, что для изготовления высокопрочной керамики конструкционного назначения необходимо формирование плотной, однородной и мелкозернистой структуры материала. Возможность получения такой структуры связывают с использованием в качестве исходных материалов субмикронных и нанокристаллических порошков.

Отличительная особенность этих порошков – объединение первичных частиц в агрегаты. Оно происходит под действием сил Ван-дер-Ваальса, влияние которых начинает проявляться при уменьшении размера частиц до 1 μm [1]. В свою очередь, агрегаты при зацеплении образуют более крупные скопления – агломераты. Для уменьшения сцепления между агломератами порошки гранулируют. В этом случае агрегаты частиц объединяются в гранулы сферической формы, отличающиеся высокой текучестью. Объединение частиц порошка в агрегаты и агломераты препятствует образованию однородной структуры материала. Причиной этого являются дефекты упаковки агрегатов в формовке, возникающие в процессе консолидации порошкового материала.

Использование для получения порошковых заготовок метода ХИП приводит к разрушению агломератов и агрегатов и способствует формированию однородной и равноплотной структуры материала. Однако часто полного разрушения агрегатов не происходит ввиду их высокой прочности.

В процессе изготовления порошка может происходить замещение слабых сил Ван-дер-Ваальса более прочной химической связью. В результате обра-

зуются прочные, так называемые «твердые» агрегаты, которые сохраняются в заготовках даже при использовании высоких давлений прессования. Прочные агрегаты наблюдали в образцах диоксида циркония, полученных при давлении $P = 6$ ГПа [2], и оксида магния – при $P = 2$ ГПа [3]. Сохранение агрегатов в материале приводит к снижению плотности и прочности спеченной керамики [4]. Поэтому для получения качественной керамики с использованием технологии ХИП необходимо изучение процессов деформации агрегированных порошков в условиях гидростатического давления. Это и стало целью данной работы.

Модель процесса деформирования агрегированных порошков

Деформирование порошковых материалов при изостатическом прессовании может происходить как за счет деформирования гранул, агрегатов и частиц порошка, так и за счет их скольжения относительно друг друга. Поэтому согласно работе [5] условие пластичности порошкового тела можно представить в виде

$$\frac{P^2}{\psi(\rho)} + \frac{\tau^2}{\varphi(\rho)} = \rho(K + \alpha P)^2, \quad (1)$$

где P – макроскопическое гидростатическое давление; τ – интенсивность девиатора макроскопических напряжений; ρ – относительная плотность; K – коэффициент сдвигового сцепления; α – коэффициент внутреннего (межчастичного) трения; $\psi(\rho)$, $\varphi(\rho)$ – функции пористости, равные $\psi(\rho) = \frac{2}{3} \frac{\rho^3}{1-\rho}$, $\varphi(\rho) = \rho^2$.

При изостатическом обжатии порошков $\tau = 0$ и из (1) следует, что

$$\sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{1-\rho}}{\rho^2} = \alpha + \frac{K}{P}. \quad (2)$$

Это выражение можно использовать в качестве уравнения ХИП. Коэффициент сдвигового сцепления K характеризует прочность связи между агломератами, гранулами, агрегатами и частицами порошка. Значение K зависит как от материала порошка, так и от технологии его изготовления. Коэффициент межчастичного трения α характеризует уплотняемость материала.

Поскольку свойства агломератов, агрегатов и частиц различны, то значения коэффициентов K и α при переходе от одного этапа уплотнения к другому изменяются [6]. Эксперименты показывают, что при прессовании величина K растет, а значение α остается в интервале, определяемом механизмами деформации среды [7].

Из (2) следует, что при увеличении давления прессования ($P \rightarrow \infty$) плотность прессовки стремится к некоторому значению $\rho < 1$, являющемуся корнем уравнения

$$\sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{1-\rho}}{\rho^2} = \alpha. \quad (3)$$

Это значение будет соответствовать плотной упаковке частиц прессуемого материала. В случае уплотнения недеформируемых одинаковых частиц сферической формы максимальная плотность составляет 63% [8]. Это означает, что одна половина всех частиц образует гексагональную плотную упаковку, а другая – простую кубическую упаковку. Для такого материала значение коэффициента α , как следует из уравнения (3), должно быть равно 1.88. На самом деле реальные порошки неоднородны как по форме, так и по размерам частиц. Поэтому максимальное значение плотности и величина коэффициента α будут отличаться от указанных выше. В случае пластической деформации частиц, когда сдвиг материала может свободно проходить через частицы порошка, $\alpha = 0$ [5]. Таким образом, полученное в результате расчета значение коэффициента α может служить индикатором процессов, происходящих в порошковой заготовке на той или иной стадии прессования.

Экспериментальные исследования

Процесс деформирования агрегированных керамических порошков при ХИП изучали на примере порошков диоксида циркония в системе $ZrO_2 + 3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ и оксида магния MgO (табл. 1). Применение в работе порошка оксида магния диктовалось необходимостью исследования материала с меньшей, чем у диоксида циркония, прочностью.

Прессовали гранулированный порошок диоксида циркония TZ-3Y, изготовленный Tosoh Co. (Япония), и негранулированный порошок, полученный лабораторно в Институте общей и неорганической химии (ИОНХ) НАН Украины. В работе использовали данные статьи [9] по прессованию слабоагрегированного порошка диоксида циркония, а также результаты, полученные в эксперименте по прессованию порошка TZ-3Y. Процесс деформирования агломератов, гранул и агрегатов исследовали на начальных этапах прессования. Для порошка TZ-3Y относительная плотность гранул $\rho_{gr} = 0.36$ и агрегатов $\rho_{aggr} = 0.58$; для порошка, представленного в [9], относительная плотность агломератов $\rho_{aggl} = 0.30$, агрегаты в порошке отсутствовали.

Образцы получали методом ХИП порошков в свободных оболочках при давлениях до 2 ГПа. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Рассчитанные в соответствии с (2) значения коэффициентов K и α исследуемых материалов приведены в табл. 1. Расчет значений K и α агломератов, гранул и агрегатов на начальных этапах прессования порошков проводили исходя из плотности этих элементов.

Таблица 1

Значения коэффициентов K и α на разных стадиях ХИП

№ этапа ХИП	Давление ХИП P , МПа	Расчетная плотность	Коэффициенты	
			K , МПа	α
Оксид магния				
3	100–500	$\rho = 1$	88	0.97
4	500–1500		197	0.74
5	1500–1800		1194	0.03
Диоксид циркония (ИОНХ)				
2	100–400	$\rho = 1$	32	2.89
3	400–1200		423	1.57
4	1200–1600		1553	0.68
Диоксид циркония (TZ-3Y)				
1	0.1–8	$\rho_{gr} = 0.36$	0.05	1.56
2	8–50	$\rho_{aggr} = 0.58$	7.5	1.28
		$\rho_{gr} = 0.36$	5	≈ 0
3	60–400	$\rho_{cryst} = 1$	194	2.47
		$\rho_{aggr} = 0.58$	68	0.25
Диоксид циркония (по данным [9])				
1	0.1–15	$\rho_{aggl} = 0.30$	0.1	1.27
3	60–500	$\rho_{cryst} = 1$	1081	1.78
		$\rho_{aggl} = 0.30$	61	≈ 0

Обработка и обсуждение результатов экспериментальных исследований

Анализ полученных зависимостей показывает, что процесс деформирования исследуемых порошковых материалов при ХИП состоит из нескольких этапов. При переходе от одного этапа к другому у всех порошков наблюдается периодическое увеличение коэффициента сдвигового сцепления K и уменьшение коэффициента внутреннего трения α .

Как следует из результатов расчета, на заключительном этапе ХИП порошка оксида магния при $P > 1.5$ GPa $\alpha = 0.03$. Это близкое к 0 значение коэффициента внутреннего трения свидетельствует о пластической деформации частиц порошка, что также подтверждается результатами исследований микроструктуры прессовок [3]. Следовательно, значение $P = 1.5$ GPa соответствует началу заключительного этапа ХИП порошка оксида магния, при этом $\rho = 80.7\%$.

Вычисление значений коэффициента α порошка диоксида циркония (ИОНХ) показывает, что при давлениях прессования до 1.6 GPa последний этап ХИП, связанный с пластической деформацией частиц, не наблюдается. По-видимому, ему соответствуют более высокие давления и более высокая плотность прессовки.

В диапазоне давлений $P = 1.2\text{--}1.6$ ГПа для порошка диоксида циркония (ИОНХ) $\alpha = 0.68$. Близкое ему значение $\alpha = 0.74$ получено для порошка оксида магния при $P = 0.5\text{--}1.5$ ГПа на предпоследнем этапе прессования. Это говорит о том, что на данном этапе деформирование этих порошков происходит в результате действия иного механизма, отличного от пластической деформации или перемещения частиц. Таким механизмом может быть хрупкое разрушение крупных частиц порошка. Это подтверждают исследования микроструктуры прессовок оксида магния. Они показывают, что перед пластической деформацией уплотнение порошка происходит в результате хрупкого разрушения крупных частиц материала [3]. Сглаживание формы крупных частиц и образование большого количества мелких является причиной относительно высокой плотности образцов и низкого значения коэффициента α на этой стадии прессования.

На третьем этапе ХИП порошка диоксида циркония при $P = 0.4\text{--}1.2$ ГПа коэффициент $\alpha = 1.40$, что очень близко к значению 1.57. Как было показано выше, это свидетельствует о том, что деформирование порошка происходит в результате перемещения частиц. При этом разрушаются агрегаты порошка. Отклонение коэффициента α от значения 1.57 в меньшую сторону у оксида магния можно объяснить более широким полифракционным составом порошка.

На начальных этапах прессования уплотнение агрегированных порошков происходит в результате перемещения и деформации агломератов, гранул и агрегатов частиц. Поэтому на первом этапе данный процесс будет зависеть от коэффициентов K и α для агломератов или гранул, а на втором – для агрегатов. Значения этих коэффициентов для порошка TZ-3Y представлены в табл. 1.

Расчет показал, что на первом этапе прессования порошка TZ-3Y при уплотнении гранул сферической формы с высокой текучестью величина $K(\rho_{gr})$ порошка близка к нулю, а $\alpha(\rho_{gr})$ – соответствует значению, характерному для плотной упаковки недеформируемых сферических частиц. На втором этапе прессования значение K для агрегатов определяется прочностью связи между агрегатами ($K(\rho_{aggr}) > K(\rho_{gr})$), а значение коэффициента α – формой и фракционным составом агрегатов и остается близким к 1.88.

При прессовании неагрегированных порошков этапы, связанные с деформацией агрегатов, отсутствуют. Так, при прессовании порошка диоксида циркония, не содержащего агрегаты [9], процесс деформации агрегатов не наблюдается (см. табл. 1). На первом этапе происходит перемещение и плотная укладка агломератов, а на втором – разрушение последних на отдельные частицы порошкового материала. Об этом свидетельствует значение коэффициента α , близкое к 1.88.

Также в табл. 1 приведены значения коэффициентов K и α , рассчитанные с учетом плотности деформируемых элементов порошка (агломератов и гранул – на втором этапе и агрегатов – на третьем). Видно, что коэффициент α в данном случае близок к нулю. Это означает, что при прессовании уплотнение порошкового материала происходит в результате деформации сдвигом агломератов, гранул или агрегатов. Значение коэффициента сдвигового сцепления в этом случае равно прочности на сдвиг деформируемых элементов по-

рошка. Прочность гранул порошка диоксида циркония TZ-3Y равна 5 МПа, а прочность агрегатов – 68 МПа.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что деформирование агрегированных керамических порошков при ХИП происходит в результате последовательного перемещения и разрушения все более мелких элементов структуры порошкового материала и состоит из нескольких (как правило, пяти) этапов (табл. 2). Пример уплотнения порошкового материала, представленного в [9], свидетельствует, что при прессовании неагрегированных порошков этап, связанный с деформацией агрегатов, отсутствует.

Таблица 2
Этапы уплотнения агрегированных керамических порошков при прессовании

№ этапа ХИП	Механизм уплотнения порошка	Структура материала прессовки
1	перемещение гранул	гранулы
2	дробление гранул, перемещение агрегатов	агрегаты
3	дробление агрегатов, перемещение частиц	частицы
4	дробление крупных частиц	частицы и их фрагменты
5	пластическая деформация частиц	пластически деформированные частицы

Значение коэффициента α можно использовать для определения действующего на данном этапе механизма деформации порошка. При $\alpha \approx 0$ происходит пластическая деформация структурных элементов порошка, при $\alpha \approx 1-2.5$ – эти элементы перемещаются и более плотно укладываются, а при $\alpha > 2.5-3$ разрушаются пористые элементы структуры порошкового материала.

Также следует отметить целесообразность использования коэффициента сдвигового сцепления K при оценке прочности агломератов, гранул и агрегатов керамических порошков. Обычно об этой прочности судят по величине давления прессования P_y , при котором осуществляются смена механизмов уплотнения и переход к очередному этапу прессования [10]. Однако данный критерий является недостаточно достоверным, поскольку указанное давление зависит как от прочности структурных элементов, так и от размера частиц, площади межчастичных контактов, степени агрегирования порошка и пр. Поэтому использование в качестве критерия прочности гранул и агрегатов коэффициента сдвигового сцепления является более оправданным. Коэффициент K позволяет дать оценку свойствам керамических порошков применительно к технологии ХИП.

Выводы

1. Процесс деформирования агрегированных керамических порошков при ХИП состоит из нескольких (как правило, пяти) этапов (табл. 2). В случае прессования слабоагрегированных порошков этапа, связанного с деформацией агрегатов, может не наблюдаться.

2. Значение коэффициента α указывает на действующий на том или ином этапе прессования механизм деформации и структуру агрегированного порошка.

3. Коэффициент сдвигового сцепления K характеризует прочность связи между агломератами, агрегатами и частицами порошка и может быть использован в качестве критерия их прочности.

1. R.G. Pillegy, A.R. Studart, V.C. Pandolfelli, Amer. Ceram. Soc. Bull. **80**, 1 6, 27 (2001).
2. М.И. Кабанова, В.А. Дубок, С.А. Ночевкин, А.Ф. Чистый, П.Ю. Пекиев, Порошковая металлургия 1 9, 69 (1991).
3. Г.Я. Акимов, В.В. Сторож, Огнеупоры и техническая керамика № 1–2, 47 (1999).
4. Е.С. Лукин, Огнеупоры и техническая керамика № 1, 3 (1996).
5. Я.Е. Бейгельзимер, А.П. Гетманский, Л.И. Алистратов, Порошковая металлургия № 12, 11 (1986).
6. Я.Е. Бейгельзимер, Т.Е. Константинова, Е.И. Ляфер, Порошковые инструментальные стали. Сб. научных трудов ИПМ, ИПМ, Киев 69 (1992).
7. Г.Я. Акимов, Я.Е. Бейгельзимер, В.М. Тимченко, Э.В. Чайка, ФТВД **9**, № 2, 44 (1999).
8. R.K. McGeary, J. Amer. Ceram. Soc. **44**, 513 (1961).
9. W.F.M. Groot Zevert, A.J.A. Winnubst, G.S.A.M. Theunissen, A.J. Burggraaf, J. Mater. Sci. **25**, 3449 (1990).
10. D.E. Niesz, R.B. Bennett, M.J. Snyder, Amer. Ceram. Soc. Bull. **51**, 677 (1972).

G.Ya. Akimov, Ya.E. Beigelzimer, E.V. Chaika

COMPACTION PECULIARITIES FOR THE AGGREGATED CERAMIC POWDERS DURING THE ISOSTATIC PRESSING

The process of compaction of the aggregated ceramic zirconia and magnesium oxide powders under the cold isostatic pressing has been considered. Peculiarities of the process have been investigated, properties of agglomerates, granules, aggregates, and particles of the powders have been determined.

PASC: 61.10.Lx

А.Д. Алексеев¹, Г.Е. Шаталова², Е.В. Ульянова¹, А.Н. Молчанов¹,
Н.Е. Письменова², Г.Г. Левченко²

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СИСТЕМЫ УГОЛЬ–МЕТАН

¹Институт физики горных процессов НАН Украины
83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

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

Статья поступила в редакцию 12 сентября 2003 года

Изучена десорбция метана из твердого углеметанового раствора методами ЯМР и рентгеноструктурного анализа. Показано, что форма его существования в структуре угольного вещества определяет степень подвижности молекул метана. Рассмотрен фазовый состав природного угля, определен вид углеводородной фазы (УВФ). Предложена модель изменения структуры угля при насыщении метаном под давлением и в процессе десорбции.

Десорбция метана из метанонасыщенного угольного вещества происходит в несколько этапов, что обусловлено особенностями макро- и микроструктур такой сложной полидисперсной системы, как природный уголь. Различают несколько форм существования метана в угольном веществе [1]. В незамкнутых объемах трещин и макропор, размеры которых значительно превышают длину свободного пробега молекулы, метан находится в свободном состоянии. Развитая система микропор заполнена сорбированным метаном. Свободного и сорбированного метана, по разным оценкам, может содержаться до 30% от общего поглощенного объема. Основная масса метана сосредоточена в межмолекулярном пространстве угольного вещества в виде твердого углеметанового раствора [2]. При снятии давления в первые минуты уходит свободный метан, локализованный внутри макропор и трещин (ламинарная и турбулентная фильтрации), в течение нескольких часов – метан, сорбированный в порах (свободная и молекулярная диффузии). Диффузия в твердом теле происходит по междоузлиям и вакансиям, поэтому десорбция из твердого раствора растянута на десятки часов и зависит от температуры.

Изучая изменения, происходящие в ЯМР-спектрах и рентгеноструктурных параметрах метанонасыщенных углей, можно проследить ход десорбции метана из твердого углеметанового раствора. Формообразование линий спектра ЯМР аналогичных систем типа матрица–сорбат описано в [2]. Пример такого

спектра показан на вставке рис. 1. Широкую часть линии этого спектра (амплитуда I_2 , ширина ΔH_2) формируют ядра водорода с относительно малой подвижностью, входящие в состав органической массы угля, узкую (амплитуда I_1 , ширина ΔH_1) – ядра водорода с большей подвижностью, входящие в состав адсорбированного метана (рис. 1). Детальное исследование спектров системы уголь–метан показывает, что сама узкая линия также имеет сложную структуру. Математическая обработка в рамках модели [3] позволяет сделать вывод, что узкая линия спектра ЯМР разделяется на две составляющие шириной $\Delta H_3 = 0.6\text{--}1.0$ Ое и $\Delta H_4 = 0.1\text{--}0.2$ Ое. Они отвечают двум разным по подвижности группам метана. Линия шириной ΔH_4 относится к метану, сорбированному в порах, шириной ΔH_3 – к метану в твердом растворе.

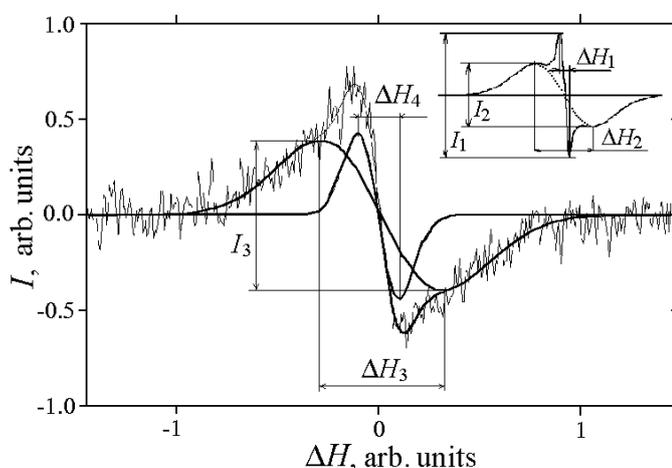


Рис. 1. Разложение на составляющие узкой линии ЯМР-спектра угля, насыщенного метаном. На вставке: структура общего спектра системы матрица–сорбат

Десорбция метана из угольного вещества идет непрерывно с момента снятия давления насыщения до полного выравнивания давления внутри образца с атмосферным и носит последовательный характер: место ушедшего в атмосферу свободного и сорбированного порами и трещинами метана занимает соответствующее его количество, выходящее из твердого раствора. Поскольку объем пор и трещин, в которых локализуется свободный и сорбированный метан, в данном образце постоянен, то в этом объеме в каждый момент времени находится постоянное его количество, которое удаляется путем фильтрации из образца и замещается новым, поступающим посредством твердотельной диффузии. Иначе говоря, количество ядер водорода, определяющих площадь компоненты узкой линии с $\Delta H_4 = 0.1\text{--}0.2$ Ое, можно считать в некоторых пределах постоянным. Вычитая эту площадь из общей площади, можно получить изменения параметров линии, формируемой ядрами водорода, находящимися в твердом углеметановом растворе. Зависимость амплитуды и ширины линии твердого раствора от времени для угля марки К приведена на рис. 2. С течением времени общая интенсивность узкой двухкомпонентной линии падает, а ее ширина меняется слабо. Это говорит о том, что в угле даже через несколько десятков часов после начала дегазации метан все еще находится в твердом растворе, уменьшается только его количество. Характер

зависимости амплитуды сигнала ЯМР от времени в целом соответствует установленным представлениям о ходе десорбции метана из угольного вещества.

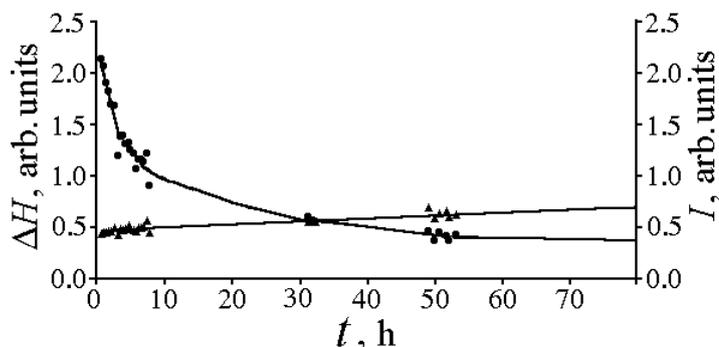


Рис. 2. Зависимость ширины (♦) и амплитуды (●) линии ЯМР углеметанового раствора от времени t

Рентгеноструктурные исследования, проведенные на тех же углях одновременно с ЯМР-экспериментами, позволили проследить за изменениями, происходящими в структуре метанонасыщенного угля при десорбции. Фазовый состав угольного вещества (V -содержащие фазы) с концентрацией углерода c выше 80% (каменные угли) представлен в основном четырьмя структурными формами [4]. Небольшие количества чистого графита и устойчивой γ -фазы остаются постоянными при воздействии внешних условий независимо от стадии метаморфизма и могут рассматриваться как механическая примесь. Основными по процентному содержанию в угольной массе являются графитоподобная фаза (ГПФ) ароматического углерода с характерным для упаковки дефектных слоев межплоскостным расстоянием $d = 3.5 \text{ \AA}$ и УВФ, отвечающая доминирующей в молодых углях структуре с $d = 3.8 \text{ \AA}$. С увеличением содержания углерода в процессе углефикации растет количество ГПФ и уменьшается количество УВФ (рис. 3).

Что же представляет собой УВФ? Весь предыдущий опыт исследования углей свидетельствует о том, что матрица, в которую погружены конденсированные ядра ароматического углерода – это углеводороды алифатического и алициклического характера. Алифатические соединения, отвечающие формуле $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$, состоят из углеродных атомов, связанных в незамкнутые цепочки. В алициклических углеводородах атомы углерода образуют замкнутые цепи из колец с одинарной связью. Взаимное расположение плоских конденсированных ароматических ядер углерода, алифатических и алициклических углеводородов показано на схеме Ван-Кревелена (рис. 4).

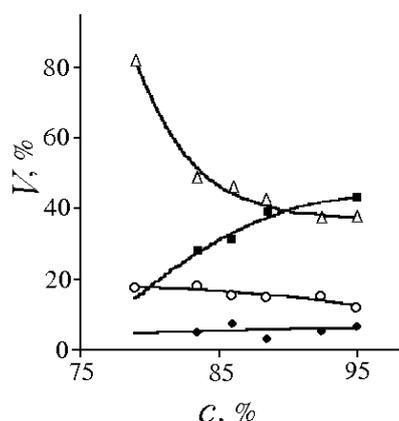


Рис. 3. Фазовый состав угольного вещества: Δ – ГПФ, \blacksquare – УВФ, \bullet – графит, \circ – γ -фаза

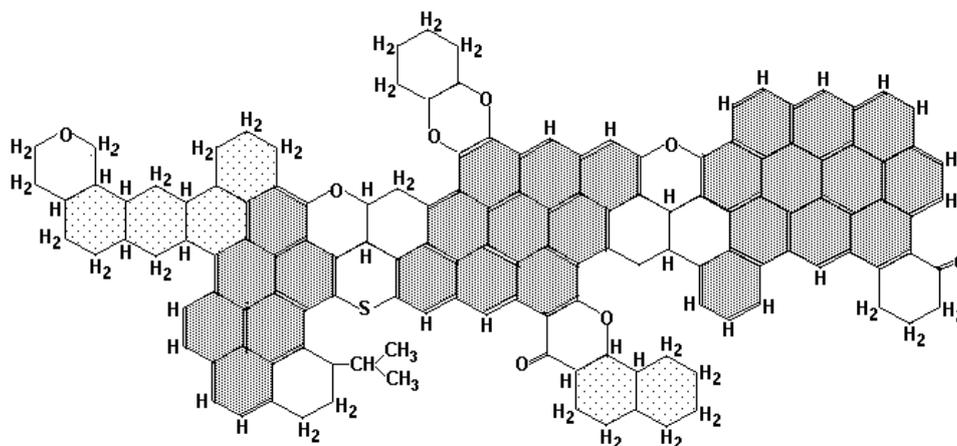


Рис. 4. Схема строения угольного вещества по Ван-Кревелену [5]

Ранее разные авторы при трактовке свойств, как правило, обращались к алифатическим цепочкам, поскольку их подвижность могла хоть как-то объяснить немонотонное изменение свойств углей при линейной зависимости структурных характеристик. Анализируя данные разных авторов об атомарном соотношении основных элементов (С, Н, О, N) угольной массы, мы попробовали оценить атомное соотношение Н к С для УВФ. При оценке исходили из того, что на каждый атом кислорода и азота приходится по одному атому водорода, а весь остальной водород принадлежит УВФ. Полученная в результате расчетов величина колебалась в пределах 1.49–1.54, что отвечало соотношению $H:C = 3:2$. Такая пропорция характерна для алициклических цепочек, состоящих из колец с одинарной связью углерода и чередующимися группами Н и H_2 . Эти фрагменты имеют ближний порядок, достаточный для двумерной дифракции, и могут давать пики на рентгенограмме, как и ароматические ядра.

Таким образом, если считать УВФ алициклическими углеводородами, то в процессе метаморфизма происходит потеря алициклическими кольцами водорода, что ведет к образованию двойных связей, т.е. к появлению ароматических колец. Наши предположения подтверждаются литературными данными. Количественная ИК-спектроскопия наблюдает переход углерода метиленовых (алициклических) групп в ароматический углерод с ростом степени обуглероживания [6]. Это согласуется с данными 1H ЯМР-спектроскопии широких линий, которая выявила присутствие значительного количества алициклических метиленовых групп. Для углей средней стадии метаморфизма относительное количество водорода, приходящегося на эти группы, составляет 30–40% [7]. Что касается алифатических групп, то, по данным ИК-спектроскопии, с повышением степени метаморфизма их количество уменьшается [8]. Цепочки могут быть разными по размерам и стерически разориентированными за счет присоединения различных концевых групп. Рентгеновская дифракция от линейных неупорядоченных объектов не дает дискретных максимумов, а присутствует в виде фонового рассеяния.

Рентгеновский эксперимент по десорбции метана был поставлен на образ-

це угля марки К в дифрактометре ДРОН-2 с компьютерной сборкой и обработкой информации. Кусочек угля насыщался метаном под давлением в течение нескольких дней, затем давление снимали и последовательно записывали рентгенограммы через определенные промежутки времени. Параллельно на таких же образцах были получены спектры ЯМР и проведены измерения изменения массы Δm . Результаты обработки рентгеновских данных представлены на рис. 5. По сравнению с исходными рентгеновскими спектрами дегазированного угля дифрактограммы метанонасыщенных образцов на начальной стадии эксперимента характеризуются увеличением количества ГПФ и уменьшением интенсивности фонового рассеяния I_f при неизменном содержании УВФ. Ширины пиков, а значит, и размеры областей когерентного рассеяния обеих кристаллических фаз не претерпели изменений при поглощении метана. Таким образом, увеличение интенсивности пика 002 ГПФ происходит не вследствие укрупнения уже имеющихся ароматических ядер, а в результате появления новых.

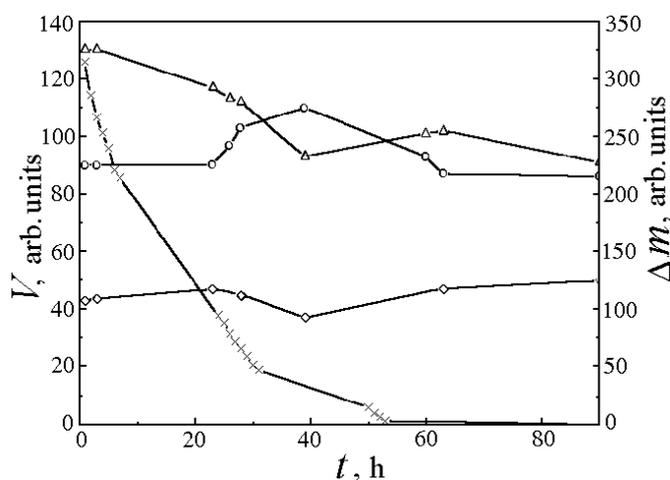


Рис. 5. Содержание графитоподобной (Δ) и углеводородной (O) фаз и изменение массы (\times) образца угля марки К в зависимости от времени t при десорбции метана

Уменьшение интенсивности фона означает, что количество ГПФ увеличивается за счет аморфной составляющей (алифатические группы) угольного вещества. Большая концентрация молекул метана между подвижными линейными цепочками может привести к ситуации, когда атомы углерода сблизятся до расстояния образования двойной связи, при этом возникнут ароматические ядра и появится какое-то количество несвязанного водорода. По мере снятия давления из-за процесса направленной диффузии метана расстояния между атомами углерода увеличиваются, начинается процесс гидрогенизации – присоединение атомов водорода. В результате полученные под давлением метастабильные ароматические фрагменты теряют двойные связи и становятся алициклическими, начинает расти УВФ. Дальнейшее понижение давления вызывает исчезновение и одинарных связей между цепочками, количество УВФ уменьшается до своей первоначальной величины. Экспериментальные зависимости, приведенные на рис. 5, полностью подтверждают высказанное предположение. С некоторого момента времени, а соответственно и давления, количество УВФ начинает расти, проходит через макси-

мум, а затем снова уменьшается. Этой особенности на графике соотношения фаз отвечает изменение механизма потери массы. После 90 часов непрерывного эксперимента вид рентгенограммы совпал с картиной исходного состояния до насыщения метаном, что свидетельствовало об окончании процесса десорбции.

Десорбция метана из угольного вещества существенно отличается от извлечения его из других природных сорбентов, таких как пористые песчаники, аливролиты и пр., в которых газ содержится только в поровой системе. Наши исследования подтвердили тот факт, что метан в угле не только находится в порах и трещинах, но и существует в виде твердого газоугольного раствора. Поэтому применение теорий, разработанных многими исследователями для других сорбционных материалов, при оценке количества и поведения метана в угле приводит к ошибочным результатам.

Полученные нами экспериментальные данные и их интерпретация позволяют создать новую модель поведения сорбированного метана и его положения в структуре угольного вещества.

1. *А.Д. Алексеев, А.Т. Айруни, В.И. Зверев, В.В. Синолицкий*, Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых № 3, 65 (1994).
2. *А.Д. Алексеев, В.Е. Зайденварг, В.В. Синолицкий, Е.В. Ульянова*, Радиофизика в угольной промышленности, Недра, Москва (1992).
3. *А.Д. Алексеев, В.В. Завражин, А.Д. Меляков, Г.А. Троцкий*, ФТВД **12**, № 1, 71 (2002).
4. *А.Д. Алексеев, Г.Е. Шаталова, Е.В. Ульянова, В.К. Сеницын, Г.Г. Левченко*, ФТВД **12**, № 3, 63 (2002).
5. *Д.В. Ван-Кревелен, Ж. Шуер*, Наука об угле, Госгортехиздат, Москва (1960).
6. *Л.К. Лазаров, Г.К. Ангелова*, Структура и реакции углей, БАН, София (1990).
7. *W.R. Ladner, A.E. Stacey*, Fuel **43**, 13 (1964).
8. *Н.Д. Русьянова, В.К. Попов, Н.И. Бутакова, Л.М. Гагаринова, К.А. Чарушников, Л.М. Бубковская*, ХТТ № 3, 3 (1984).

*Alexeyev A.D., Shatalova G.E., Ul'yanova E.V.,
Molchanov A.N. Pis'menova N.E.*

STRUCTURE PECULIARITIES OF METHANE-COAL SYSTEM

Methane desorption from solid methane-coal solution has been studied by NMR and X-ray diffraction analysis methods. It is shown that the form of its existence in the structure of coal substance defines the degree of the methane molecule mobility. The phase composition of fossil coal has been examined, the composition of hydrocarbon phase has been determined. A model has been proposed to describe changes in coal structure for the case of saturation with methane under pressure and during the desorption.

Fig. 1. Resolution of a narrow NMR spectral line into components for coal saturated with methane. In the insert: structure of a general spectrum of sorbate-matrix system

Fig. 2. Time dependence of NMR line width (\diamond) and amplitude (\bullet) for methane-coal solution

Fig. 3. Phase composition of coal substance: Δ – graphite-like phase, \blacksquare – hydrocarbon phase, \bullet – graphite, \circ – γ -phase

Fig. 4. A Van-Krevelen-type scheme of coal substance structure [5]

Fig. 5. Content of graphite-like (Δ) and hydrocarbon (\circ) phases and changes in the mass (\times) of a sample of the K rank coal depending on the time during methane desorption

PACS: 62.20.Dc, 76.60.-k

Г.П. Стариков, Т.А. Василенко, Н.И. Волошина,
З.Г. Пастернак

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ДИФФУЗИОННОГО ПРОЦЕССА МЕТАНА –
ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕОМЕХАНИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ
УГОЛЬНЫХ ПЛАСТОВ

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

Статья поступила в редакцию 12 августа 2003 года

Разработана методика расчета коэффициента диффузии и энергии активации. Проведены эксперименты и рассчитаны величины этих параметров по экспериментальным данным. С использованием результатов по десорбции метана получены коэффициенты диффузии для каждой схемы нагружения и определена энергия активации выхода метана из угля E . Показано, что величина E существенным образом зависит от механизма разрушения угля, обеспечивающего условия перехода закрытых пор в трещины.

По мере увеличения глубины разрабатываемых пластов и интенсификации его добычи, растут число и сила различных газодинамических и динамических явлений – внезапных выбросов угля и газа, взрывов метана, обрушений и т.д. Последствия этих явлений катастрофичны, а физическая природа до сих пор не до конца ясна. Как правило, внезапные выделения происходят на пластах с высоким содержанием метана и при наличии слоев или отдельных линз в пласте «препарированного», т.е. перетертого, измельченного угля, обладающего значительно пониженной механической прочностью.

Кинетика выделения метана из угольного пласта и участие его в газодинамических явлениях зависят от множества природных и техногенных факторов: количества газа в пласте, количественного распределения его между различными фазовыми состояниями, пористости (открытой и закрытой), скорости разгрузки горного массива, газопроницаемости пласта и пр. Каждый из перечисленных факторов в большей или меньшей степени характеризует этот процесс, но определяют его, в основном, диффузионные параметры угольного вещества. Поэтому целью данной работы было создание методики определения коэффициента диффузии и энергии активации, а также расчет этих параметров по экспериментальным результатам.

1. Диффузионные параметры и пористость угольного вещества

Для определения диффузионных параметров рассмотрим выделение метана из пласта пористого угольного вещества. Ввиду того, что уголь имеет весьма сложную трещиновато-поровую структуру, в нем одновременно протекают, по меньшей мере, два процесса массопереноса: твердотельная диффузия и фильтрация [1,2]. Поэтому процесс перемещения молекул метана в угле описывается эффективным коэффициентом диффузии метана в пористом угольном веществе D_{eff} [3]:

$$D_{\text{eff}} = \frac{D}{1 + \gamma/v}, \quad (1)$$

где γ – пористость угля; v – растворимость метана в угле; D – коэффициент твердотельной диффузии. Из анализа формулы (1) следует, что большое влияние на процесс диффузии оказывает пористость углей, в частности объем пор и их тип. Поровая емкость характеризуется размером и числом пор. Поры углей, как и прочих твердых веществ, подразделяются на два класса: открытые – полости или каналы, связанные с внешней поверхностью твердого тела, и закрытые – не связанные с внешней поверхностью [4].

Открытые поры системой трещин и прочих каналов соединяются с внешней поверхностью угольного образца, что позволяет различным жидкостям и газам достаточно быстро проникать внутрь угольной массы и столь же быстро покидать ее. Закрытая пористость ископаемых углей определяется системой полостей различных размеров и конфигураций, не связанных транспортными каналами с внешней поверхностью угольного образца. Поступление в такие полости (или эвакуация из них) молекул газа, например метана, может осуществляться исключительно путем твердотельной диффузии, что обуславливает существенную продолжительность этого процесса.

Результаты экспериментов по определению объема открытых и закрытых пор на 24 пробах ископаемых углей с выходом летучих $V^{\Gamma} = 4.5\text{--}40\%$ приведены на рис. 1 [5].

Анализ представленных зависимостей показывает, что в углях марки Д ($V^{\Gamma} = 38\text{--}42\%$) основной вклад в общий объем пор дают открытые поры, а с ростом степени метаморфизма начинает преобладать закрытая пористость, которая у антрацитов достигает в среднем 90%. Следует отметить, что у уг-

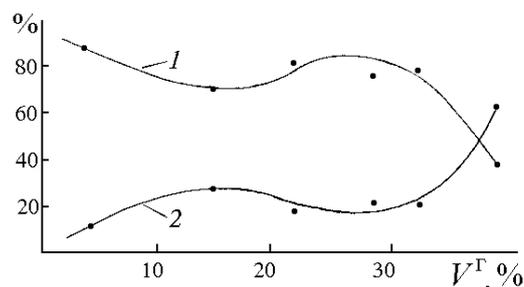


Рис. 1. Зависимость отношения закрытой (кривая 1) и открытой (кривая 2) пористости к общей от выхода летучих

лей с выходом летучих 22–32%, которые являются наиболее выбросоопасными, объем закрытых пор в среднем в 4.5 раза больше, чем открытых. По-видимому, степень заполнения этого объема пор и определит склонность

угольных пластов к газодинамическим явлениям при выполнении соответствующих условий деформирования.

2. Методы определения энергии активации

В ходе изучения кинетики диффузии азота и метана при различных температурах установлена экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии в угле от температуры [6]: $D = D_0 \exp(-E/k_b T)$. Здесь E – энергия активации диффузионного процесса; D_0 – предэкспоненциальный множитель, величина которого зависит от свойств как поглощаемого вещества (газа), так и поглопителя (угля), m^2/s . Конечно, температурная зависимость коэффициента диффузии носит более сложный характер. Изменение величины D определяется также пористостью образца, растворимостью метана в угле, наличием в последнем микроканалов. Растворимость, в свою очередь, зависит от температуры. Однако рассматриваемый нами параметр D является эффективным коэффициентом диффузии, в котором в большей или меньшей степени учитываются эти факторы.

Энергия активации E определяет скорость протекания термоактивированного процесса при заданной температуре. Величина E может весьма существенно зависеть от внешних параметров, определяющих состояние тела: механических напряжений, влажности, напряженности электрического поля и т.д.

Значения E растут с увеличением размера адсорбированных молекул в соответствии с убыванием диаметра пор [7]. По значению энергии активации, необходимой для осуществления диффузии данного адсорбата при определенной температуре, можно судить о наличии и об относительном количестве микропор молекулярных размеров. Эти микропоры, а точнее их отверстия и сужения, обуславливают явление активированной диффузии. Диаметры отверстий и сужений должны быть ~ 0.5 nm, а диаметры самих микропор могут быть существенно больше. Высокие значения E в каменных углях средней степени метаморфизма указывают на то, что в них самое большое относительное количество таких сужений и малых отверстий микропор.

Наиболее распространены два метода экспериментального определения энергии активации [8]. Один из них заключается в измерении скорости диффузии при различных температурах, другой – основан на измерении чувствительности скорости термоактивированного процесса к малым изменениям температуры δT (при фиксированных значениях остальных параметров). Определение энергии активации и анализ ее зависимости от внешних параметров дает информацию о физической природе элементарных процессов, лежащих в основе термоактивации.

2.1. Низкотемпературный метод определения энергии активации

Этот метод реализуется путем снятия температурной зависимости спектров ЯМР газонасыщенных угольных образцов.

Форма линии спектров ЯМР зависит от химического строения, структуры и физического состояния исследуемого вещества и характеризует процесс изменения энергии поглощения вблизи резонанса. Чаще всего регистрируется не сама линия поглощения, а ее первая производная по напряженности по-

ля. Это позволяет с достаточной степенью точности разделять резонансные линии одного типа ядер, но находящихся в различных агрегатных или энергетических состояниях, например в системе уголь–метан–вода.

Основными параметрами сигнала ЯМР являются: площадь сигнала S , пропорциональная числу исследуемых ядер в единице объема вещества; ширина линии ΔH , равная расстоянию между максимумами на спектре первой производной линии поглощения в единицах поля (А/м): $\Delta H = 3/4\gamma\hbar R^{-3}$ (где \hbar – постоянная Планка, R – расстояние между ядрами, 10^{-10} м); второй момент $(\Delta H)^2$, равный среднему квадрату ширины сигнала относительно центра резонансной линии, Oe^2 :

$$(\Delta H)^2 = \frac{6}{5}(I + 1)I g^2 \mu_0^2 N^{-1} \sum_i \sum_{k+i} R_{ik}^6,$$

где I – спин ядра, g – ядерный g -фактор, μ_0 – ядерный магнетон, R_m – среднее расстояние между резонирующими ядрами, 10^{-10} м.

Из температурной зависимости спектров ЯМР можно рассчитать: энергию активации молекулярного движения (потенциального барьера для диффузии) [9] $U_0 = 155.4T_n$ (J/mol) (где T_n – температура середины кривой изменения δH от температуры, К) и коэффициент диффузии $D = D_0 \exp(-U_0/kT)$ (где D_0 – постоянная для рассматриваемой системы).

2.2. Метод определения энергии активации путем измерения скорости диффузионного процесса при различных температурах

В основу этого метода расчета положен принцип определения количества метана в газонасыщенных образцах угля двух фракций в процессе десорбции метана методом ЯМР. Расчетная формула для коэффициента диффузии имеет вид

$$D = \frac{\mu R_1^2 R_2^2}{(R_1^2 - R_2^2)tv} \ln \frac{Q_1}{Q_2}, \quad (2)$$

где $R_{1,2}$ – размер фракций угля, м; v – растворимость метана в угольном веществе; μ – пористость угля (открытая и закрытая); t – время десорбции, с; $Q_{1,2}$ – относительное изменение количества метана за время десорбции, со-

ответствующее каждой фракции $Q_{1,2} = \frac{W_{\text{ср. исх}} - W_{\text{ср}}(t)}{W_{\text{ср. исх}}}$ (W – вес угольных

фракций с учетом газонасыщенности).

Расчет энергии активации диффузии метана из угля производится по формуле

$$E = 2.38R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{D_1}{D_2}, \quad (3)$$

где T_1, T_2 – температуры, при которых определяются соответственно D_1 и D_2 ($T_1 = 291\text{--}298$ К; $T_2 = 313\text{--}318$ К); R – универсальная газовая постоянная, J/(mol·K).

Были проведены эксперименты по определению коэффициента диффузии и энергии активации диффузионного процесса на угле марки К пласта m_3 15 западной лавы шахты им. А.Ф. Засядько. Измерения осуществляли на угольных образцах размером $60 \times 60 \times 60$ mm, подвергшихся деформированию на установке трехосного нагружения по трем различным схемам. Первая схема моделировала всестороннее сжатие, параметры нагружения: $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = k\gamma H$, $k = 2-5$. Разрушение образца при этом не происходило. Вторая схема моделировала разрушение сдвигом, $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$, где $\sigma_1 = k\gamma H$, $\sigma_2 = \sigma_1/2$, $\sigma_3 = \sigma_{пр}$. Третья схема соответствовала разрушению с послойным отрывом, $\sigma_1 = \sigma_2 > \sigma_3$, $\sigma_1 = k\gamma H$, $\sigma_3 = \gamma H$ и последующий сброс σ_3 до нуля.

После этого с каждого угольного образца отбирали две фракции с размером частиц 0.25–0.5 mm и 2–2.5 mm массой не менее 10 g. Отобранные частицы угля высушивали в течение 60 min при температуре 105°C с контролем качества высушивания по спектрам ЯМР. Высушенные фракции помещали в емкости высокого давления, которые герметизировали, а затем вакуумировали при давлении 10^{-4} МПа. Образцы насыщали метаном при давлении 10 МПа в течение 144 h. После извлечения угольных фракций определяли потерю массы Q из каждой фракции угля. На рис. 2 представлены типичные зависимости десорбции метана из двух фракций при температуре 25°C.

Аналогичные кривые получали и при 50°C. Отличие заключалось только в исходном количестве метана в угольных фракциях и скорости потери массы. Используя результаты по десорбции метана, рассчитывали коэффициенты диффузии для каждой схемы нагружения и определяли энергию активации выхода метана из угля (рис. 3).

Анализ полученных результатов показывает, что в угольных фракциях после гидростатического нагружения энергия активации в интервале времени 25–30 min возрастает в среднем с 11 до 14 kJ/mol и определяется фактически исходным балансом открытых–закрытых пор согласно рис. 1. Для угольных фракций после их разрушения сдвигом отмечен рост энергии активации в среднем в 1.4 раза в интервале времени 50–350 min, что свидетельствует о разрушении части закрытых пор. Наибольшие изменения энергии активации наблюдаются при разрушении угольного образца отрывом, что связано с увеличением доли открытой пористости за счет превращения части пор в трещины.

Согласно общей теории упругости [11] критический размер поры, выше которого развивается описанная неустойчивость, определяется при данном изменении давления $\Delta P = 1 - P/P_0$ условием:

$$L_{cp} = L_0/\Delta P^2. \quad (4)$$

Здесь L_0 – некоторая постоянная размерности длины, зависящая от характеристик среды и включающая ее упругие модули и поверхностное натяжение [10,11]; P – внешнее давление; P_0 – текущее давление внутри угольного образца.

Анализ формулы (4) показывает, что с ростом ΔP в процесс образования новых трещин вовлекаются все более мелкие закрытые поры. При этом выполняются два противоположно направленных процесса. С одной стороны, число трещин нарастает, а среднее расстояние между ними соответственно падает. Это должно способствовать связыванию ими пор в единый кластер. С другой стороны, поскольку в трещины в первую очередь превращаются наиболее крупные поры, средний размер остающихся пор снижается. Результаты, представленные на рис. 3 (кривая 3), подтверждают вышесказанное. В течение первых 70 мин энергия активации минимальна, поскольку она определяется диффузией метана из сформировавшейся системы трещин. В дальнейшем энергия активации возрастает и становится выше, чем у угольных фракций после разрушения сдвигом, что свидетельствует об уменьшении среднего размера оставшихся пор.

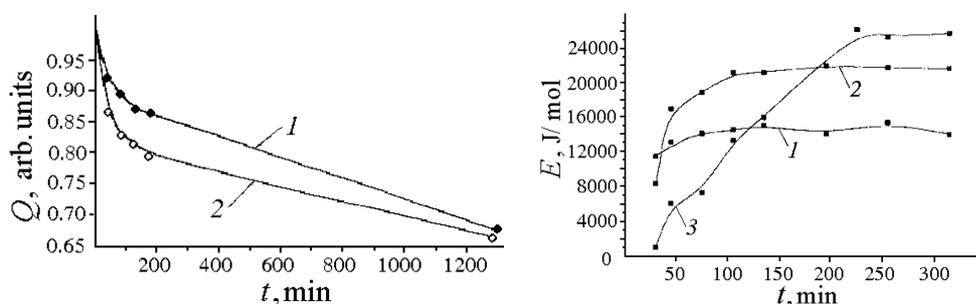


Рис. 2. Десорбция метана из угольных частиц: 1 – $R = 2-2.5$ mm, 2 – $R = 0.25-0.5$ mm

Рис. 3. Изменение энергии активации выхода метана во времени в зависимости от схемы деформирования угля: 1 – гидростатическое сжатие, 2 – разрушение сдвигом, 3 – разрушение отрывом

Таким образом, энергия активации выхода метана из угля и участие его в газодинамических явлениях существенно зависят от механизма разрушения угля, обеспечивающего условия перехода закрытых пор в трещины. В целом, учитывая результаты моделирования различных видов напряженно-деформированного состояния угольного массива, можно прогнозировать геомеханические условия, в которых находится угольный массив в данный момент времени, определяя диффузионные параметры лабораторным способом по предлагаемым выше методикам, разработанным в Институте физики горных процессов НАНУ.

Авторы выражают благодарность д.т.н., проф., акад. АГН А.Д. Алексееву за активное участие в обсуждении полученных результатов.

1. В.С. Веселовский, Угольные и графитовые конструкционные материалы, Наука, Москва (1966).
2. А.А. Агроскин, Физика угля, Недра, Москва (1965).
3. А.Д. Алексеев, Е.Р. Feldman, Т.А. Vasilenko, Fuel 79, 939 (2000).
4. Z. Weishauptova, J. Medek, Fuel 77, 71 (1998).
5. А.Д. Алексеев, Т.А. Vasilenko, Е.В. Ulyanova, Fuel 78, 635 (1999).

6. Г.М. Плавник, Т.П. Пуряева, Поверхность № 2, 69 (1999).
7. A. Nodzensky, Fuel 77, 11 (1998).
8. Термически активированные процессы в кристаллах, А.Н. Орлов (ред.), Мир, Москва (1973).
9. Дж. Уо, Э.И. Федин, ФТТ 4, 2233 (1962).
10. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Статистическая физика, Ч. 1, Наука, Москва (1986).
11. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Теория упругости, Наука, Москва (1965).

G.P. Starikov, T.A. Vasilenko, N.I. Voloshina, Z.G. Pasternak

THE ENERGY OF METHANE DIFFUSION ACTIVATION AS A CHARACTERISTIC OF THE GEOMECHANICAL STATE OF COAL SEAMS

A procedure for calculation of diffusion coefficient and activation energy has been worked out. Experiments have been done and values of the above parameters have been calculated by using the experimental data. With the help of data on methane desorption the diffusion coefficients have been estimated for every loading scheme, the activation energy of methane release E from the coal has been determined. The value of E is shown to be highly dependent on the mechanism of coal fracture, which creates conditions for substitution of the closed pores by cracks.

Fig. 1. Dependence of the ratio of closed (curve 1) and open (curve 2) porosities to the total one on volatile-matter yield

Fig. 2. Methane desorption from coal particles: 1 – $R = 2-2.5$ mm, 2 – $R = 0.25-0.5$ mm

Fig. 3. Changes in activation energy for methane yield, in time, depending on the scheme of coal deformation: 1 – hydrostatic compression; 2 – shearing failure; 3 – rupture failure

PACS: 64.80.-v, 81.40.-z

Г.И. Жиров¹, В.А. Гольцов¹, Г.Е. Шаталова²

ИЗМЕНЕНИЯ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ПАЛЛАДИЯ И ЕГО ГИДРИДА ПРИ ВОДОРОДОФАЗОВОМ НАКЛЕПЕ

¹Донецкий национальный технический университет
83000, г. Донецк, ул. Артема, 58

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

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

Статья поступила в редакцию 25 марта 2003 года

Методами рентгеноструктурного анализа исследованы изменения тонкой структуры палладия и гидрида палладия при водородофазовом наклепе (ВФН). Показано, что эти изменения в результате гидридного фазового превращения определяются разностью удельных объемов α - и β -фаз. Гидрид, полученный при насыщении водородом отожженного палладия «в обход» купола двухфазного состояния, не претерпевает гидридного превращения и ВФН, является малодефектным, его тонкая структура остается на уровне, характерном для исходного отожженного состояния металла.

Введение

Водородофазовый наклеп представляет собой управляемый переход металлов в высокопрочные структурные состояния с особыми физическими свойствами при их насыщении водородом и развитии гидридных фазовых превращений [1]. Природа ВФН состоит в том, что при взаимодействии металлов с водородом и в результате гидридных фазовых превращений в металле индуцируются внутренние, «водородные» напряжения двух типов [2,3]: водородофазовые (ВФ), обусловленные разностью удельных объемов фаз, которые испытывают превращение, и водородные концентрационные (ВК) [2], обусловленные тем, что растворенный атом водорода расширяет кристаллическую решетку металла. Когда величина водородных напряжений превосходит предел упругости, в металле развивается внутренняя пластическая релаксация (деформация) и начинают функционировать механизмы ВФН, ведущие к упрочнению металла и изменению его физических свойств [1,2].

Структурные изменения металлов при ВФН остаются на сегодняшний день недостаточно изученными. Авторы [4] впервые показали на монокри-

сталлическом палладии, что ВФН вызывает измельчение блоков мозаики и усиливает их разориентировку. В работе [5] на поликристаллическом палладии рентгеноструктурными методами были изучены вызванные ВФН структурные изменения: рост плотности дислокаций, измельчение блоков мозаики и накопление микроискажений в α - и β -фазах по мере насыщения палладия водородом при комнатной температуре в процессе развития и завершения прямого гидридного $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения. В [6] приводится обзор публикаций по явлению ВФН.

В настоящей работе была поставлена задача изучить изменения тонкой структуры палладия и гидрида палладия в условиях, когда исключено наложение прямого ($\alpha \rightarrow \beta$) и обратного ($\beta \rightarrow \alpha$) гидридных фазовых превращений. В этом случае становится ясной роль каждого из превращений, а также разности удельных объемов фаз в формировании тонкой структуры ВФН-палладия и гидрида палладия.

2. Система палладий–водород и методика экспериментов

Система палладий–водород является классической для изучения взаимодействия водорода с металлами, в частности явления ВФН. При температуре выше критической точки системы ($T_{\text{сг}} = 292^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_{2\text{сг}}} = 1.97 \text{ МПа}$) имеет место непрерывный ряд твердых растворов внедрения водорода в палладии. Ниже критической точки на диаграмме состояния Pd–H существуют три области: разбавленных α -твердых растворов внедрения; промежуточная двухфазная $\alpha + \beta$ -область, отделяющаяся куполообразной бинадалью, вершина которой является вышеупомянутой критической точкой системы Pd–H, и β -область, где сконцентрированы β -твердые растворы переменного состава, называемые обычно гидридами палладия [7].

Водородная обработка палладия позволяет решить две важные задачи. Во-первых, насыщение отожженного палладия водородом при $T > T_{\text{сг}}$ с малыми скоростями позволяет получить равновесный хорошо отожженный гидрид [8]. Во-вторых, при $T < T_{\text{сг}}$ в процессе насыщения палладия водородом происходят прямые гидридные фазовые $\alpha \rightarrow \alpha + \beta \rightarrow \beta$ -превращения, а при дегазации гидрида палладия – обратные $\beta \rightarrow \beta + \alpha \rightarrow \alpha$ -превращения. Развитие этих превращений обуславливает развитие ВФН. Весьма важно, что понижение температуры ниже критической точки ведет к быстрому и сильному увеличению разности удельных объемов превращающихся α - и β -фаз [7]. Это обстоятельство позволило в настоящей работе закономерно регулировать степень ВФН.

Был использован палладий (99.98%), содержащий такие основные примеси: Pt – 0.009%, Rh – 0.002%, Fe – 0.002%, Ir, Au, Ni, In, Si – не более 0.0001%. Из него изготовили проволоку ($\varnothing 0.5 \text{ мм}$), которую в исходном состоянии продеформировали (95% деформации). Исходя из размеров рабочей камеры и разработанной методики исследования гидридных превращений, из полученной проволоки нарезали образцы длиной 28 мм, которые стачивали на 0.2–0.25 мм так, чтобы каждый образец имел конечный плоский продольный шлиф. Подготовленные образцы отжигали в вакууме при 750°C в тече-

ние 30 min.

Водородную обработку осуществляли в специальной водородовакуумной установке ВВУ-2, описанной в работе [9]. После водородной обработки образцы разрезали на мерные отрезки длиной 6 mm, из которых формировали пакет с плоской поверхностью размерами 6 × 3.5 mm для проведения рентгеноструктурных исследований поликристаллических образцов.

Для измерений использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-2 с компьютерным сбором и обработкой информации в излучении $\text{Cu } K_{\alpha}$. Дифракционные спектры получали в дискретном режиме с интервалом изменения углов $\Delta 2\theta = 0.02^{\circ}$. Экспозицию в каждой точке меняли от 20" (для сильных линий) до 60" (для слабых). С целью уменьшения влияния возможной текстурированности образцов осуществляли их вращение в плоскости, параллельной оси вращения гониометра.

Размер блоков мозаичности, плотность дислокаций и величину микронапряжений находили из значения физического уширения, определенного методом аппроксимаций [10]. Так как эффект уширения дифракционного максимума обусловлен не только структурными особенностями исследуемого материала, но и геометрией съемки (расходимость пучка, поглощение лучей, форма образца, ширина щели счетчика, наложение линий K_{α} -дублета), то распределение интенсивности, связанное с геометрией съемки, исключали путем использования эталона.

В качестве эталонов для палладия и его гидрида были взяты образцы палладия с крупными блоками и без микроискажений, полученные в результате специальной водородной обработки, которая будет описана ниже. Параметры субструктуры палладия в настоящей работе определяли из анализа распределения интенсивностей линий на рентгенограмме, принадлежащих одной отражающей плоскости в разных порядках отражения (111) и (222), что позволило избежать ошибок, вызванных возможной неравноосностью блоков. Как известно, величины микронапряжений определяются точнее на дальних углах (линия (222)), в то время как размеры блоков и плотность дислокаций точнее находятся по отражениям под малыми углами (линия (111)). Наилучшей аппроксимации для исследуемых образцов и для эталона достигали при использовании распределения Лоренца для линий дублета $K_{\alpha 1}$ - и $K_{\alpha 2}$ -излучений меди. Описание экспериментального профиля суперпозицией двух функций со стандартным соотношением интенсивностей и междублетного расстояния для угла 2θ существенно увеличивало точность обработки данных [11]. В случае, когда найденный размер блоков превышал максимальное значение, определяемое по физическому уширению рентгеновских линий (0.3 μm), его уточняли по эффекту первичной экстинкции [11]. Эталонным идеальным мозаичным кристаллом в этом случае служил образец палладия, полученный после обратного $\beta \rightarrow \alpha$ -гидридного превращения при самой низкой экспериментальной температуре – 170°C (ВФН-палладий).

3. Результаты экспериментов

3.1. Эталон и его характеристики

При выборе эталона предварительно была проведена серия экспериментов по исследованию физического уширения рентгеновских линий (111) и (222) на образцах палладия, отожженных в течение 30 min при температурах 430, 750 и 1000°C, а также на образцах, отожженных при 750°C и прошедших дополнительную водородную обработку. Наименьшей ширины дифракционных максимумов достигали на последних образцах.

Деформированные и отожженные (по методике, описанной в предыдущем разделе) образцы палладия помещали в рабочую камеру установки ВВУ-2. Камеру вакуумировали и нагревали со скоростью 3–5°C/min до температуры 350°C (т.е. выше критической ($T_{cr} = 292^\circ\text{C}$) для системы Pd–H). При этой температуре образцы подвергали водородной изотермической обработке, состоящей в насыщении образцов водородом и их последующей полной дегазации. Для этого в камеру медленно (со скоростью 0.05–0.1 МПа/min) напускали газообразный водород до давления $P_{\text{H}_2} = 2.3$ МПа, после чего (при $T = 350^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 2.3$ МПа = const) производили выдержку до стабилизации электросопротивления, что свидетельствовало об окончании процесса поглощения водорода образцами. Затем из рабочей камеры медленно (со скоростью 0.02–0.03 МПа/min) откачивали водород до $P_{\text{H}_2} \cong 1$ Pa и образцы полностью дегазировали. Наконец, их медленно (со скоростью 2–3°C/min) охлаждали в вакууме до комнатной температуры, извлекали из рабочей камеры и исследовали на рентгеновской установке.

Профили линий (111) и (222) K_α -дублета эталона, полученного по описанной методике, представлены соответственно на рис. 1, а и б. Значение физического уширения эталона (инструментальная ошибка) для линии (111) составляло $B = 0.84 \cdot 10^{-3}$ rad, для линии (222) $B = 1.33 \cdot 10^{-3}$ rad.

3.2. Тонкая структура ВФН-палладия

Технология получения ВФН-палладия состоит из трех этапов водородной обработки исходного отожженного (750°C, 30 min) палладия. Первый включает нагрев образцов в вакууме до 350°C и их насыщение водородом при этой температуре путем равномерного, медленного повышения давления водорода в рабочей камере до 2.3 МПа по схеме получения эталона.

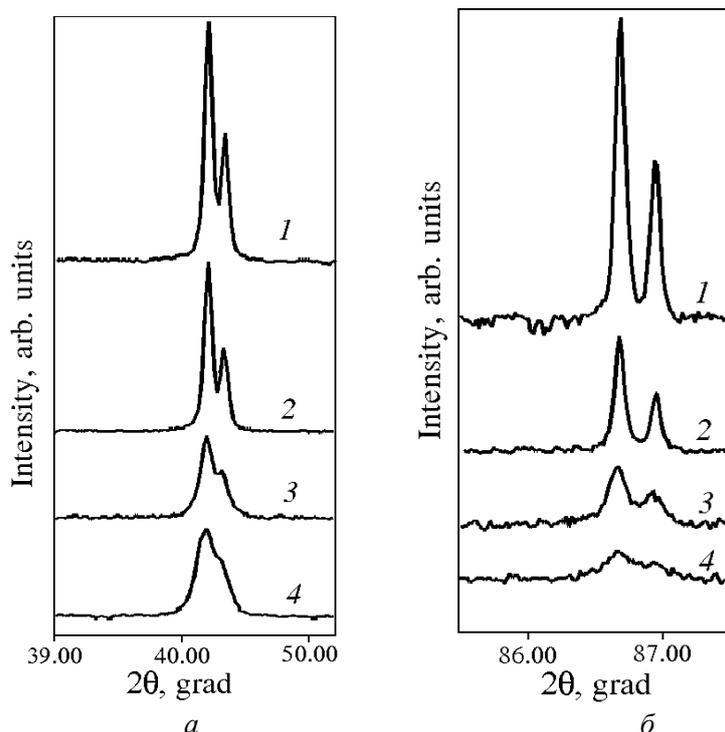


Рис. 1. Профили рентгеновских линий (111) (а) и (222) (б) K_{α} -дублета: 1 – эталон; 2–4 – ВФН-палладий: 2 – $T = 285^{\circ}\text{C}$, $\Delta V/V = 1.78\%$; 3 – 260°C , 3.87% ; 4 – 170°C , 7.71%

На втором этапе образцы, насыщенные водородом, при его постоянном давлении $P_{\text{H}_2} = 2.3 \text{ МПа}$ медленно охлаждаются от 350°C до температуры в интервале $T_{\text{ср}} > T \geq 170^{\circ}\text{C}$. В результате такого охлаждения фигуративная точка системы движется по изобаре 2.3 МПа, образец при этом дополнительно поглощает водород и заходит в β -область диаграммы состояния системы Pd–H. По достижении заданной температуры (табл. 1) давление водорода в рабочей камере медленно уменьшается до критического давления обратного превращения $P_{\text{H}_2\text{ср}}$ при выбранной температуре. Иными словами, фигуративная точка системы достигает бинодали, и мы получаем ненаклепанный β -гидрид палладия с минимально возможным содержанием водорода для данной температуры.

На третьем этапе обработки при каждой температуре эксперимента давление водорода в установке сбрасывается от $P_{\text{H}_2\text{ср}}$ до 1–2 Па (вакуум) и дальнейшая дегазация образцов осуществляется при постоянной дегазации рабочей камеры. Сброс давления инициирует развитие обратного гидридного $\beta \rightarrow \alpha$ -фазового превращения и развитие ВФН. По завершении $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения проводится полная дегазация образовавшейся α -фазы, что контролируется путем измерения электросопротивления образцов. По окончании водородной обработки получают образцы чистого палладия, претерпевшие ВФН в результате проведения одного полного обратного гидридного $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения.

Таблица 1

Условия проведения обратных $\beta \rightarrow \alpha$ -гидридных фазовых превращений для получения ВФН-палладия и результаты рентгеноструктурных исследований

№ п/п	Температура T , °С	Критическое давление водорода P_{H_2cr} МПа	Состав β -гидрида $x = H/Pd$	Состав α -фазы $x = H/Pd$	$\Delta V/V$, %	Физическое уширение линий B , 10^{-3} rad	
						(111)	(222)
1	2	3	4	5	6	7	8
1	285	1.80	0.304	0.199	1.78	0.87	1.66
2	280	1.66	0.321	0.184	2.32	1.13	2.44
3	260	1.19	0.369	0.143	3.87	1.59	2.88
4	240	0.83	0.404	0.114	4.99	1.78	4.01
5	220	0.56	0.433	0.092	5.91	2.01	4.36
6	170	0.18	0.494	0.053	7.71	2.13	4.71

Из рис. 1, где приведены некоторые характерные результаты, наглядно видно, что эталон имеет достаточно узкий, хорошо разрешенный дублет линий (111) и (222). ВФН в результате проведения одного полного цикла $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения вызывает размытие рентгеновских максимумов и их «перекрывание». Это размытие тем сильнее, чем ниже температура $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения и чем больше разница удельных объемов α - и β -фаз (табл. 1). Методика расчета разности удельных объемов, участвующих в превращении α - и β -фаз, подробно описана в работе [8].

Как видно из рис. 2,а, физическое уширение B (кривая 1) линии (111) интенсивно возрастает с увеличением разности удельных объемов $\Delta V/V$ α - и β -фаз от $0.84 \cdot 10^{-3}$ rad (для эталона) до $2.13 \cdot 10^{-3}$ rad (для $\Delta V/V = 7.71\%$). При этом интересно, что в широком интервале значений $\Delta V/V$ величина B возрастает по закону, близкому к линейному, и лишь при $\Delta V/V > 5\%$ намечается тенденция к насыщению ее роста. Плотность дислокаций ρ (кривая 2) и величина блоков мозаики D (кривая 3) тонкой структуры ВФН-палладия резко изменяются уже на начальных этапах роста $\Delta V/V$ (от 2 до 4.5–5%), а далее имеет место тенденция к замедлению этих изменений. Следует отметить, что количественные изменения ρ и D при ВФН весьма существенны. Плотность дислокаций, равная для эталона 10^7 см⁻², в образцах, претерпевших ВФН, возрастает до $2 \cdot 10^{10}$ см⁻² (при $\Delta V/V = 7$ –8%). ВФН вызывает существенное измельчение блоков мозаики от $D > 0.5$ μ m (для эталона) до $D = 0.1$ μ m при $\Delta V/V \cong 7$ –8%.

Результаты изучения физического уширения B линии (222) обобщены в колонке 8 (табл. 1) и на рис. 3,а (кривая 1). На рисунке видно, что значение B закономерно увеличивается в процессе роста $\Delta V/V$ и соответствующего усиления ВФН. Результаты расчетов микроискажений $\Delta a/a$ выявили сильные эффекты. Видно, что ВФН вызывает достаточно интенсивное накопление

микроискажений, их величина возрастает на порядок.

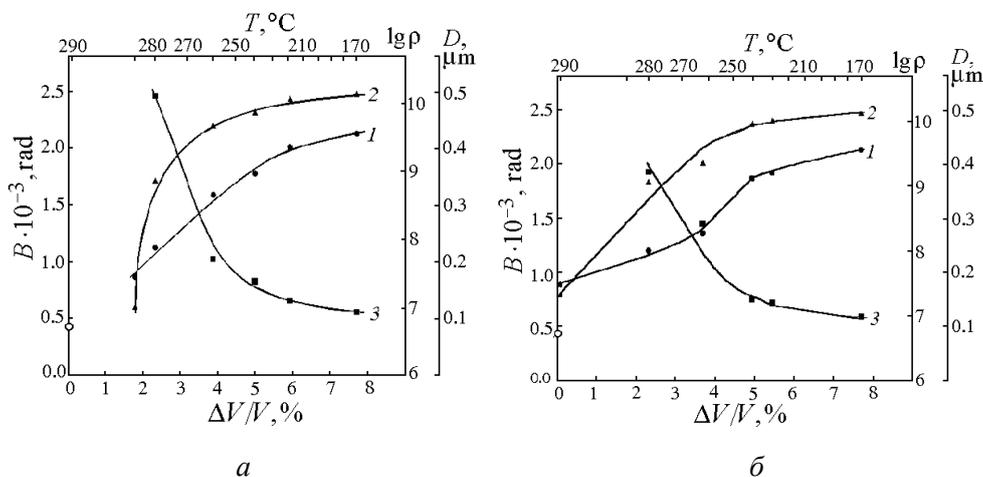


Рис. 2. Зависимости изменения физического уширения B (1) линии (111), плотности дислокаций ρ (2), размеров блоков мозаики D (3) палладия (а) и гидрида палладия (б) при ВФН от разности удельных объемов α - и β -фаз и температуры при $\alpha \leftrightarrow \beta$ -гидридных фазовых превращениях

Итак, из эксперимента следует, что ВФН палладия, полученный в результате водородной обработки, включающей одно полное $\beta \rightarrow \alpha$ -гидридное фазовое превращение и полную эвакуацию водорода из палладия, вызывает сильные изменения тонкой структуры палладия. Плотность дислокаций в

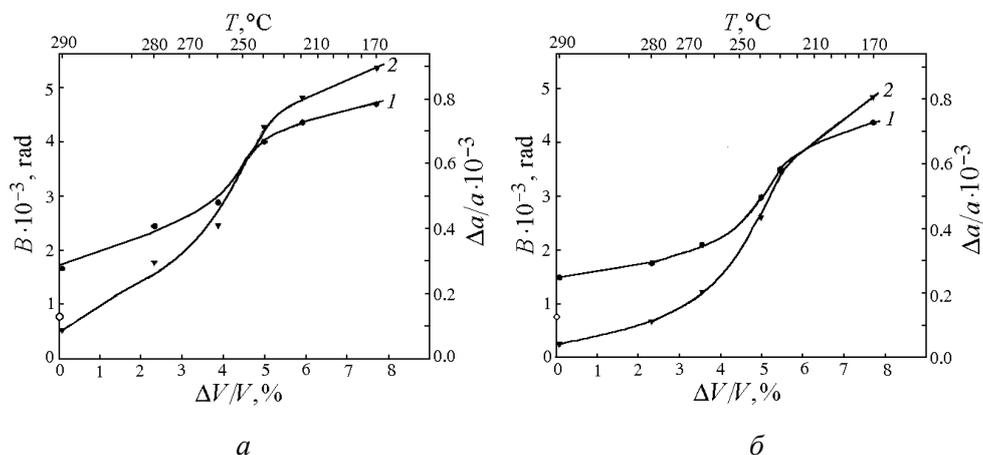


Рис. 3. Зависимости изменения физического уширения B (1) линии (222) и величины микроискажений $\Delta a/a$ (2) палладия (а) и гидрида палладия (б) при ВФН от разности удельных объемов α - и β -фаз и температуры при $\alpha \leftrightarrow \beta$ -гидридных фазовых превращениях

исследуемых образцах повышается на три порядка, блоки мозаики измельчаются в 5 раз и достигают $0.1 \mu\text{m}$, а микроискажения возрастают на порядок.

3.3. Тонкая структура отожженного и ВФН-гидрида палладия

Технология получения отожженного гидрида палладия подробно представлена в работе [8] и кратко состоит в следующем. Отожженные образцы палладия насыщаются «в обход» купола двухфазного состояния по технологии, описанной в подразд. 3.2. По достижении $P_{H_2} = 2.3$ МПа медленное охлаждение образцов ведется по изобаре 2.3 МПа вплоть до комнатной температуры. Отметим еще раз, что образцы при таком способе насыщения водородом не претерпевают гидридных фазовых превращений и в результате получается хорошо отожженный гидрид палладия. Рентгеноструктурные исследования подтвердили, что тонкая структура отожженного гидрида палладия достаточно совершенна. Как видно из колонок 7 и 8 (табл. 2), физическое уширение линий (111) и (222) отожженного гидрида палладия весьма мало. Оно вполне сопоставимо с таковым для эталона. Расчеты показали, что плотность дислокаций составляла величины порядка 10^7-10^8 см⁻², размеры блоков, оцененные по методу первичной экстинкции, оказались более 0.5 μ m, а микроискажения пренебрежимо малы.

Таблица 2

Условия проведения прямых $\alpha \rightarrow \beta$ -гидридных фазовых превращений для получения ВФН-гидрида палладия и результаты рентгеноструктурных исследований

№ п/п	Температура T , °C	Критическое давление водорода P_{H_2cr} , МПа	Состав α -фазы $x = H/Pd$	Давление превращения $P_{H_2cr} + \Delta P_{H_2}$	$\Delta V/V$, %	Физическое уширение линий B , 10^{-3} рад	
						(111)	(222)
1	2	3	4	5	6	7	8
1	отожженный гидрид	–	–	–	0	0.88	1.39
2	290	1.94	0.224	2.09	0.92	0.89	1.48
3	280	1.66	0.184	1.81	2.32	1.20	1.75
4	265	1.29	0.151	1.44	3.54	1.36	2.09
5	240	0.83	0.114	0.98	4.99	1.87	2.97
6	230	0.68	0.102	0.83	5.45	1.92	3.49
7	170	0.18	0.053	0.33	7.71	2.13	4.36

Технология получения ВФН-образцов гидрида палладия включает два этапа [8]. На первом образцы отожженного палладия нагреваются в установке ВВУ-2 в вакууме до нужной температуры в интервале от 292 до 170°C, затем в установку медленно напускается водород до критического давления, соответствующего точке на бинадали (табл. 2, колонка 3). При этом образуется α -фаза твердого раствора водорода в палладии с максимально возможной концентрацией водорода при данной температуре (колонка 4).

На втором этапе давление водорода медленно возрастает выше P_{H_2cr} на $\Delta P_{H_2} = 0.15$ МПа, и происходит развитие прямого гидридного $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения в изотермо-изобарических условиях. По прошествии

10–35 min давление водорода медленно повышается до 2.3 МПа, и мы получаем ВФН-гидрид палладия, претерпевший одно полное прямое $\alpha \rightarrow \beta$ -гидридное фазовое превращение. Далее образцы медленно охлаждаются до комнатной температуры при $P_{H_2} = 2.3 \text{ МПа} = \text{const}$. При этом происходит дополнительное поглощение водорода палладием, и в результате мы получаем ВФН-образцы гидрида палладия, имеющие одинаковое содержание водорода $PdH_{0.69}$, но подвергнутые разной степени ВФН.

Время от выемки образцов из установки ВВУ-2 до их рентгеноструктурного исследования составляло менее 40 min, что гарантировало постоянство их химического состава по водороду.

Как видно из рис. 2,б, физическое уширение B (кривая 1) линии (111) гидрида палладия при ВФН с увеличением разности удельных объемов α - и β -фаз возрастает неравномерно. До $\Delta V/V \cong 4\%$ значение B увеличивается относительно медленно, в интервале $\Delta V/V \cong 4\text{--}5\%$ имеет место более интенсивный рост и, наконец, далее B вновь возрастает достаточно медленно.

Результаты расчетов плотности дислокаций ρ и величины блоков мозаики D представлены кривыми 2 и 3 на рис. 2,б. Обе характеристики тонкой структуры ВФН-гидрида палладия сначала меняются более интенсивно (до $\Delta V/V \cong 5\%$), а затем имеет место замедление их изменений. В количественном отношении изменения ρ и D существенны. Плотность дислокаций в целом возрастает от $10^7\text{--}10^8$ до 10^{10} см^{-2} , т.е. до 2 порядков. Блоки мозаики в результате ВФН измельчаются в 5 раз, и после обработки при 170°C ($\Delta V/V = 7.71\%$) их размер составляет $0.119 \mu\text{m}$.

Результаты изучения физического уширения B линии (222) обобщены в колонке 8 (табл. 2) и на рис. 3,б (кривая 1). Видно, что с увеличением $\Delta V/V$ значение B сначала возрастает медленно, а затем, начиная с $\Delta V/V \cong 4\%$, рост B заметно усиливается, и далее вновь несколько замедляется. Аналогичным образом происходит накопление микроискажений в зависимости от $\Delta V/V$ (рис. 3,б, кривая 2).

Итак, рентгеновские исследования показали, что гидрид палладия, полученный путем насыщения водородом отожженного палладия «в обход» купола двухфазного состояния, сохраняет свое отожженное состояние и имеет при этом вполне совершенную тонкую структуру. Напротив, гидрид палладия, полученный путем насыщения водородом при $T < T_{\text{ст}} = 292^\circ\text{C}$, претерпевает ВФН в результате протекания одного полного гидридного $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения. Тонкая структура ВФН-гидрида палладия оказывается весьма «измельченной» и отличной от таковой для отожженного гидрида палладия. При этом параметры тонкой структуры существенно зависят от режима водородной обработки, который определяет величину разности удельных объемов превращающихся β - и α -фаз и соответственно степень ВФН.

4. Обсуждение результатов

Выделим из всей совокупности полученных экспериментальных данных именно те, которые уточняют наиболее общие закономерности ВФН как фи-

зического явления. Обсудим эти закономерности в сопоставлении с таковыми для фазового наклепа аустенита, имеющего место в результате фазовых превращений аустенит \rightarrow мартенсит \rightarrow аустенит ($\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma$) [13–18].

Напомним сущность явления фазового наклепа. Химический состав двойных (или дополнительно легированных) железоникелевых сплавов подбирается таким образом, чтобы при комнатной температуре сплав находился в аустенитном состоянии и имел при этом мартенситную точку при температуре несколько ниже комнатной. Тогда при охлаждении в жидком азоте в сплаве развивается мартенситное превращение и образуется 70–95% мартенсита. После данного этапа обработки сплав находится в двухфазном состоянии: мартенсит + остаточный аустенит.

Далее, на втором этапе обработки, сплав нагревается выше температурного интервала развития обратного $\gamma \rightarrow \alpha$ -мартенситного превращения, т.е. обычно до температур 550–650°C. После завершения обратного $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения сплав переходит в однофазное состояние, которое отличается от исходного тем, что аустенит оказывается существенно упрочненным.

Как показано в работах [13–16], основной вклад в изменение структуры и свойств вносит прямое мартенситное превращение. Обратное мартенситное превращение дополнительного вклада в упрочнение металла не дает из-за сравнительно высоких температур его развития, когда уже имеет место возврат и даже оказываются возможными начальными этапами рекристаллизации. Основным для обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения является механизм наследования дислокаций и тонкой структуры, благодаря которому образующийся аустенит оказывается упрочненным и имеет измельченную тонкую структуру. Таким образом, прямое $\gamma \rightarrow \alpha$ - и обратное $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения с точки зрения их вклада в фазовый наклеп аустенита оказываются существенно неравноценными в формировании тонкой структуры и в конечном упрочнении аустенита.

Явление же ВФН в сплавах металл–водород в его классическом варианте [1,2,6] вызывается развитием прямых и обратных гидридных $\alpha \leftrightarrow \beta$ -фазовых превращений. До настоящей работы не было известно, вносит ли каждое из этих превращений существенный вклад в развитие явления ВФН или какое-либо из этих превращений является доминирующим. Между тем, ответ на данный вопрос не очевиден. Хотя каждое из этих превращений осуществляется по механизму зарождения и роста [3], их тонкие механизмы должны существенно различаться. Действительно, в случае прямого $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения растущие зародыши β -фазы имеют больший удельный объем и превращение, в целом, ведет к *увеличению* объема металла. В случае же обратного $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения растущие зародыши α -фазы имеют меньший удельный объем и превращение ведет к *уменьшению* объема металла. Совершенно очевидно, что ход формирования ВФ- и ВК-напряжений, механизмы их накопления и релаксации должны быть существенно различны для прямого и обратного превращений. Однако, как установлено экспериментально в настоящей работе, несмотря на ожидаемые различия этих превращений, их вклад в изменения тонкой структуры при ВФН примерно одинаков. Плотность дислокаций в наших условиях возрастает максимально на 3 порядка, происходит измельче-

ние блоков мозаики до 5 раз, и имеет место интенсивное накопление микроискажений (см. рис. 2, 3). Этот результат важен как с научной точки зрения (поскольку он уточняет феноменологию явления ВФН), так и с практической (поскольку должен учитываться при разработке технологий водородной обработки, основанной на ВФН).

Обсудим теперь некоторые особенности формирования тонкой структуры палладия и его гидрида при ВФН в сопоставлении с таковыми при фазовом наклепе аустенита. Основным механизмом упрочнения при мартенситных превращениях является механизм накопления плотности дислокаций (до 10^{11} – 10^{12} см⁻²) при одновременном образовании двойников [12]. В работах [13–16] рассматриваются два принципиально разных механизма, лежащих в основе фазового наклепа аустенита. Первый согласно [13–16] является основным механизмом фазового наклепа аустенита. Он состоит в измельчении тонкой структуры через накопление дислокаций, продуцирование которых обусловлено собственно фазовой перестройкой ГЦК-решетки аустенита в тетрагональную ОЦК-решетку мартенсита. Можно полагать, что особую роль здесь играет механизм образования дислокаций несоответствия, обусловленный движением межфазной границы при фазовом переходе. При обратном превращении очень важен механизм наследования системы дислокаций (образовавшихся при прямом превращении) в процессе развития обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения.

Второй механизм [13–16] состоит в том, что вследствие разницы удельных объемов α - и γ -фаз в процессе фазовых переходов имеет место внутренняя пластическая деформация металла. Этот механизм рассматривается [13–16] как сопутствующий. Он ответственен за некоторое упрочнение и изменение тонкой структуры остаточного аустенита, который не участвует в фазовых $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma$ -превращениях.

Очевидно, что эти механизмы продуцирования дислокаций и изменений тонкой структуры работают и в случае ВФН. Однако из экспериментальных результатов настоящей работы следует, что для ВФН палладия и его гидрида именно второй из вышеупомянутых механизмов и является ведущим. Это механизм релаксации водородных напряжений путем внутренней пластической деформации, в результате чего продуцируются дислокации и перестраивается тонкая структура металла. Об этом однозначно свидетельствует установленная экспериментально сильная зависимость изменения плотности дислокаций и тонкой структуры ВФН-палладия и его гидрида от разности удельных объемов α - и β -фаз, которая определяет интенсивность накопления и релаксации водородных напряжений.

Итак, повторим, что в механизме ВФН доминируют продуцирование дислокаций и изменение тонкой структуры металла вследствие развития его внутренней пластической деформации, вызываемой необходимостью релаксации ВФ- и ВК-напряжений. Что касается первого из вышеописанных механизмов фазового наклепа (механизма накопления дислокаций вследствие движения границы раздела превращающихся фаз), ясно, что при ВФН он, несомненно, играет лишь сопутствующую роль. Действительно, α - и β -фазы системы Pd–H (в отличие от α - и γ -фаз в стали) являются изоморфными ГЦК-фазами. Они различаются лишь параметрами решетки и количеством раство-

ренного водорода, поэтому гидридные превращения в системе Pd–H идут с большим структурным и кристаллографическим соответствием, чем это имеет место при мартенситных превращениях в стали. Поэтому неудивительно, что в условиях, когда разность удельных объемов α - и β -фаз сплавов PdH_x достаточно мала ($\Delta V/V \cong 2\%$), $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращения вызывают довольно малый ВФН и тонкая структура палладия и гидрида палладия изменяется при этом в весьма малой степени (см. рис. 2, 3).

Таким образом, в настоящей работе получено новое экспериментальное подтверждение того, что структурный механизм ВФН является в своей основе дислокационным. При этом изменение тонкой структуры металла при ВФН есть, в основном, следствие продуцирования и перераспределения дислокаций в результате внутренней пластической деформации металла, развитие которой определяется разностью удельных объемов участвующих в превращении фаз и условиями развития гидридных фазовых превращений. Тонкие различия механизмов ВФН палладия и его гидрида составят предмет будущих исследований.

Выводы

1. Методами рентгеноструктурного анализа установлено, что доминирующим фактором, определяющим изменение тонкой структуры палладия и гидрида палладия при ВФН в результате гидридных фазовых превращений, является величина разности удельных объемов ($\Delta V/V$) участвующих в превращении α - и β -фаз. При увеличении $\Delta V/V$ от 0 до 8% плотность дислокаций возрастает на 3 порядка; размер блоков мозаики уменьшается в 5 раз; значение микроискажений увеличивается на порядок.

2. Подтверждено, что гидрид палладия, полученный «в обход» купола двухфазной области системы Pd–H, сохраняет свое отожженное состояние и имеет характеристики тонкой структуры на уровне эталона – отожженного палладия, прошедшего специальную водородную обработку: $\rho = 10^7 \text{ см}^{-2}$; $D > 0.5 \text{ }\mu\text{m}$; $\Delta a/a < 0.1 \cdot 10^{-3}$.

3. Установлено, что вклад прямого и обратного гидридных превращений в изменение тонкой структуры металла при ВФН практически одинаков при равных значениях разности удельных объемов превращающихся α - и β -фаз.

1. V.A. Goltsov, Mater. Sci. Eng. **49**, 109 (1981).
2. V.A. Goltsov, in: Progress in Hydrogen Treatment of Materials, V.A. Goltsov (ed.), Kassiopeya Ltd., Donetsk (2001), p. 3–36.
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), p. 161–184.
4. B.A. Гольцов, В.А. Кириллов, В.С. Железный, ДАН СССР **259**, 355 (1981).
5. B.A. Гольцов, Б.А. Лобанов, ДАН СССР **283**, 958 (1985).
6. V.A. Goltsov, N.N. Vlasenko, in: Progress in Hydrogen Treatment of Materials, V.A. Goltsov (ed.), Kassiopeya Ltd., Donetsk (2001), p. 203–233.
7. Э. Вике, Х. Бродовский, в кн.: Водород в металлах, Г. Алефельд, И. Фелькль (ред.), Мир, Москва (1981), т. 2, с. 100.
8. Г.И. Жиров, ФТВД **13**, № 2, 71 (2003).
9. М.В. Гольцова, Г.И. Жиров, ФММ **94**, № 3, 66 (2002).
10. Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов и др., Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия, Metallurgia, Москва (1982).
11. С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев, Рентгенографический и электронно-оптический анализ, МИСИС, Москва (1994).
12. И.И. Новиков, Теория термической обработки металлов, Metallurgia, Москва (1986).
13. В.И. Зайцев, В.Г. Горбач, ФММ **17**, 714 (1964).
14. Е.А. Измайлов, В.Г. Горбач, ФММ **20**, 114 (1965).
15. В.И. Зайцев, В.Г. Горбач, ФММ **20**, 608 (1965).
16. В.Г. Горбач, Е.А. Измайлов, К.А. Малышев, ФММ **20**, 741 (1965).
17. К.А. Малышев, В.В. Сагарадзе, И.П. Сорокин и др., Фазовый наклеп аустенитных сплавов на железоникелевой основе, Наука, Москва (1982).
18. В.В. Сагарадзе, А.И. Уваров, Упрочнение аустенитных сталей, В.Д. Садовский (ред.), Наука, Москва (1989).

G.I. Zhiron, V.A. Goltsov, G.E. Shatalova

FINE STRUCTURE CHANGES OF PALLADIUM AND ITS HYDRIDE AT HYDROGEN-PHASE-NAKLEP

There are investigated changes of palladium and palladium hydride fine structure under the hydrogen-phase-naklep (HPN) (cold work) by methods of X-ray diffraction. It is shown that these changes as a result of hydride phase are formed by a difference of α - and β -phase specific volumes. Hydride produced with hydrogen saturation of annealed palladium by the way «out of the two-phase state cupolas» on the Pd–H diagram, does not undergo hydride transformations and HPN. This hydride is low-defect one, its fine structure keeps on the level of initially annealed metal.

Fig. 1. Profiles of lines (111) (α) and (222) (β) of K_{α} doublet: 1 – standard; 2–4 – HPN palladium: 2 – $T = 285^{\circ}\text{C}$, $\Delta V/V = 1.78\%$; 3 – 260°C , 3.87% ; 4 – 170°C , 7.71%

Fig. 2. The dependences of changes in the physical broadening B of line (111) (1), dislocation density ρ (2), size of mosaic blocks D (3) of the HPN palladium (a) and palladium hydride (δ) on specific volume difference of transforming α - and β -phases and temperature at $\alpha \leftrightarrow \beta$ hydride phase transformations

Fig. 3. The dependences of changes in the physical broadening B of line (222) (1), micro-distorsion value $\Delta a/a$ (2) of HPN palladium (a) and palladium hydride (δ) on specific volume difference of transforming α - and β -phases and temperature at $\alpha \leftrightarrow \beta$ hydride phase transformations

УДК: 678.74.002.5

В.В. Дядичев

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ
КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
МЕТОДОМ СОЭКСТРУЗИИ

Восточноукраинский национальный университет имени В. Даля
91034, г. Луганск, ул. Тухачевского, 11

Статья поступила в редакцию 22 июля 2003 года

Предложен технологический процесс обработки композиционных вторичных полимерных материалов давлением, позволяющий перерабатывать отходы полимерных материалов в новые качественные изделия, используя метод соэкструзии пятислойной структуры. Разработан метод анализа совместного течения расплавов полимеров под давлением в формующих каналах соэкструзионной головки, создана модель расчета необходимой производительности, температурного режима, перепада давления для каждого слоя при заданной толщине слоев в многослойном полимерном материале.

Экономическим и экологическим аспектам проблемы утилизации полимерных материалов уделяют внимание многие отечественные и зарубежные специалисты, но вопросам целесообразного выбора способов утилизации полимерных материалов и рациональных конструкций соответствующего оборудования посвящено мало работ. Не рассматриваются и вопросы качества изделий из отходов полимерных материалов [1,2].

Анализ существующих технологий для переработки таких отходов показывает, что в настоящее время превращение их в сырье, пригодное для последующей переработки в изделия, осуществляется в два этапа: путем предварительной обработки с агломерацией и грануляцией и переработки гранул вторичного сырья в готовое изделие. Перспективным является добавление вторичного сырья к первичному в количестве 20–30%. Введение в полимерную композицию пластификаторов, стабилизаторов, наполнителей позволяет увеличить эту цифру до 40–50%, что повышает физико-механические характеристики изделий. Однако при эксплуатации в жестких климатических условиях их долговечность составляет всего 60–75% от долговечности изделий из первичного полимера [3]. Более эффективный путь – модификация вторичных полимеров, а также создание высоконаполненных вторичных полимерных материалов [4,5].

Существующие технологические схемы переработки отходов полимерных

материалов под давлением в нашем государстве и странах СНГ не позволяют эффективно и оперативно влиять на качество изделия, изготовленного из вторичных полимеров. Это обусловлено общим упрощенным двустадийным подходом к решению сложной проблемы подготовки однородной смеси из отходов полимерных материалов различного типа и ее последующей переработки, отсутствием совершенных конструкций соэкструзионного оборудования, способного перерабатывать такие смеси.

Целью работы является создание технологии и оборудования для переработки вторичных композиционных полимерных материалов методом соэкструзии, обеспечивающим производство новой продукции, снижение уровня загрязнения окружающей среды, ресурсо- и энергосбережение. Выбранный нами подход позволяет получать многослойные полимерные структуры (МПС) без использования промежуточных полуфабрикатов, причем с возможностью оценки влияния вторичных полимеров и наполнителей на качество готового изделия.

Технологический процесс по утилизации отходов полимерных материалов бытового и производственного назначения предусматривает следующее. Со склада (рис. 1) с помощью регулируемого конвейера 2 наполненные отходы загружаются в роторную дробилку. Сюда также подается наполнитель с помощью дозатора. Конвейер 2 оборудован конвейерными весами. Изменяя скорость движения ленты конвейера, можно регулировать загрузку роторной дробилки и расход наполненных отходов. На выходе из дробилки в пульпопровод встроен датчик вязкости пульпы.

Вторичный полимер со склада подается в главный бункер, откуда после дробления поступает в аккумулярующие бункеры. Из них он с помощью дозаторов, используемых в качестве питателей, через систему конвейеров 3–5 подается в ножевую дробилку. Конвейер 3 оборудован конвейерными весами; конвейеры 4, 5 – регулируемые. На питателе наполнителя в дробилку также установлен дозатор.

В средний экструдер, кроме наполненных и вторичных отходов, подаются первичный полимер и наполнитель из расходных бункеров через весовые дозаторы. В экструдере полимер проходит через три состояния: вначале – это твердый материал, затем – смесь расплава и твердого материала и, наконец, – расплав. В последней дозирующей зоне экструдера материал, находящийся в кольцевом пространстве между вращающейся наружной поверхностью сердечника червяка и внутренней поверхностью корпуса экструдера, подвергается деформации сдвига, которая в результате воздействия стенок винтового канала превращается в поступательное движение материала, т.е. в вынужденный поток. В результате избыточного давления расплава в головке соэкструзионной машины возникает также противоток. Перепад давлений вызывает утечку через кольцевой зазор между гребнем стенки канала червяка и внутренней поверхностью корпуса. За счет существования трех основных потоков в дозирующей зоне экструдера происходит поступательное течение расплава, благодаря чему на выходе среднего экструдера получается полимерная смесь, которая подается под давлением в соэкструзионную головку. Сюда также подаются первичные полимеры и адгезивы. Проходя через каналы головки, материалы наслаиваются один на другой, и на выходе из головки

образуется МПС в виде полимерной трубки или пленки. Требуемый расход компонентов поддерживается с помощью регуляторов, задание на вход которых устанавливают операторы вручную согласно рецепту и заданной производительности комплекса.

Данным проектом были решены задачи контроля, учета расхода компонентов и вопрос качества приготовления соэкструзионной смеси. Условия эксплуатации разработанного технологического оборудования отличаются от существующих тем, что материал не нагнетается в соэкструзионную головку под постоянным противодавлением, а продавливается через профилирующую матрицу с отверстием заданных размеров, одновременно наслаиваясь еще с четырьмя видами полимеров. Поэтому характеристика соэкструзионной машины определяется взаимным влиянием пяти червяков экструдеров и соэкструзионной головки.

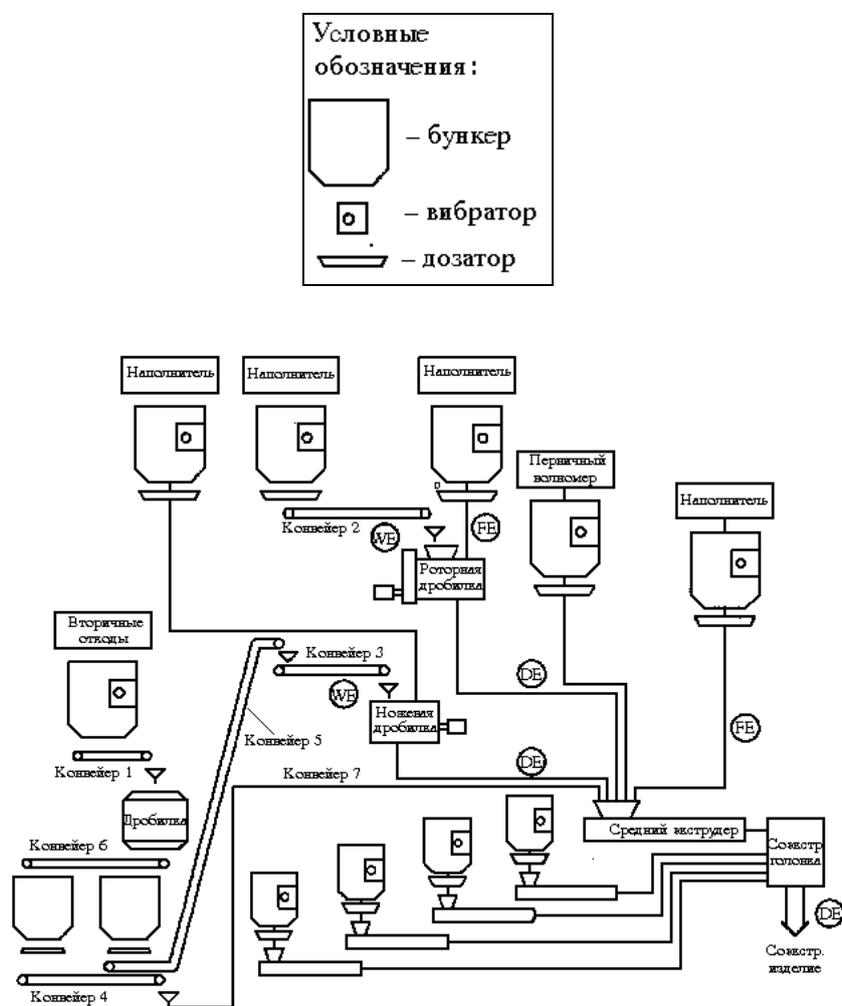


Рис. 1. Технологическая схема соэкструзионного комплекса утилизации отходов полимерных материалов под давлением

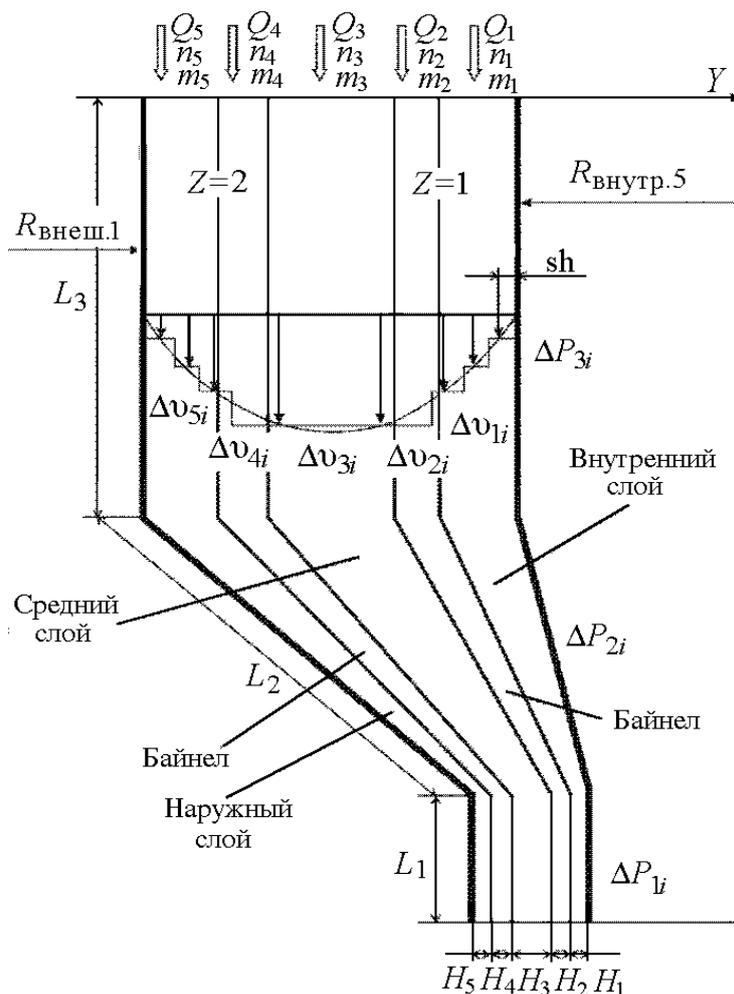


Рис. 2. Схема расчета участка совместного течения

Для анализа функционирования технологического процесса и оборудования была разработана математическая модель процесса. На рис. 2 приведена схема для расчета распределения скоростей текущей в щелевом канале МПС, которая представляет собой набор параболических сегментов, соединяющихся на межфазных поверхностях.

На границе двух несмешивающихся жидкостей должны удовлетворяться следующие условия: непрерывность как тангенциальных, так и нормальных составляющих скорости (это подразумевает отсутствие проскальзывания на границе раздела); непрерывность касательных напряжений; баланс разности нормальных напряжений на поверхности с поверхностными силами. Граничным условием является также равенство нулю скорости течения на стенках канала. В области плоскопараллельного течения z -компонента уравнения движения сводится к виду [6–8]:

$$-dP/dz - d\tau_{yz}/dy = 0, \quad (1)$$

где dP/dz – градиент давления; $d\tau/dy$ – градиент напряжения сдвига.

Для описания течения полимера применим степенной закон:

$$\tau_{yz} = -m \left| \frac{dV_z}{dy} \right|^{n-1} \frac{dV_z}{dy}, \quad (2)$$

где dV/dy – скорость сдвига, n – индекс течения, m – параметр, зависящий от температуры. Для удобства расчетов часто принимают

$$m = m_0 \exp\{-a(T - T_0)\}, \quad (3)$$

где a – эмпирический параметр.

Отметим, что структура среднего слоя сложная, она состоит из смеси первичного полимера, наполненных отходов, вторичных полимеров и наполнителя. Слои байнела имеют малую толщину. Схема участка совместного течения включает пять слоев: средний (полимерная смесь), два слоя байнела, внутренний и наружный.

Предполагая, что течение является установившимся (оно ориентировано вдоль отрицательного направления оси z), получаем после интегрирования

$$V_z(y) = \frac{n}{n+1} \left(\frac{1}{m} \frac{dP}{dz} \right)^{1/n} \left(\frac{H}{2} \right)^{\frac{n+1}{n}} \left[\left(\frac{2y}{H} \right)^{\frac{n+1}{n}} - 1 \right] \quad (4)$$

или

$$V_z(y) = \frac{P}{2(S+2)} \left(\frac{H\Delta P}{2mL} \right)^S \left[1 - \left(\frac{2y}{H} \right)^{S+1} \right], \quad (y \geq 0), \quad (5)$$

где H – толщина канала; $S = 1/n$; L – длина канала; y – координата, для которой рассчитывается скорость течения.

Если в канале течет несколько слоев, тогда для i -го слоя

$$V_{zi}(y) = \frac{H}{2(\zeta_i + 1)} \left(\frac{H\Delta P}{2m_i L} \right)^{\zeta_i} \left[1 - \left(\frac{2y}{H} \right)^{\zeta_i + 1} \right]. \quad (6)$$

Используя это соотношение и задаваясь перепадом давления для каждого слоя на одном из участков головки и необходимым распределением слоев в канале согласно требуемому комплексу свойств, можно рассчитать эпюру скоростей многослойного потока.

Производительность каждого микрослоя данного полимера

$$Q_{zji} = V_{zji} w \cdot sh, \quad (7)$$

где W – ширина канала (или длина окружности для кольцевого канала); sh – шаг итераций по оси y (по каналу совместного течения); количество шагов определяет число микрослоев, на которое разбивается каждый слой полимера при расчете его режима течения.

Производительность всего слоя

$$Q_{zi} = \sum_{j=1}^{t_{och}} Q_{zji} \quad (8)$$

Можно найти распределение скоростей для участков головки в каналах совместного течения с другими геометрическими параметрами:

$$V_{zji} = Q_{zji} / w \cdot sh. \quad (9)$$

При этом перепад давления для микрослоя и соответственно для слоя

$$\Delta P = \left\{ \frac{V_{zji} 2(S_i + 1)}{H[1 - (2y/H)^{S_i+1}]} \right\}^{1/S_i} \frac{2m_i L}{H}. \quad (10)$$

Характеристики червяков и головки представляются на графиках, где «рабочие точки» каждого экструдера определяются пересечением этих характеристик. Такой метод позволяет изобразить на одной наладочной диаграмме многообразие возможных режимов соэкструзии многослойных структур. На рис. 3, 4 изображены полученные наладочные кривые соэкструзии пятислойной структуры при различной толщине слоев.

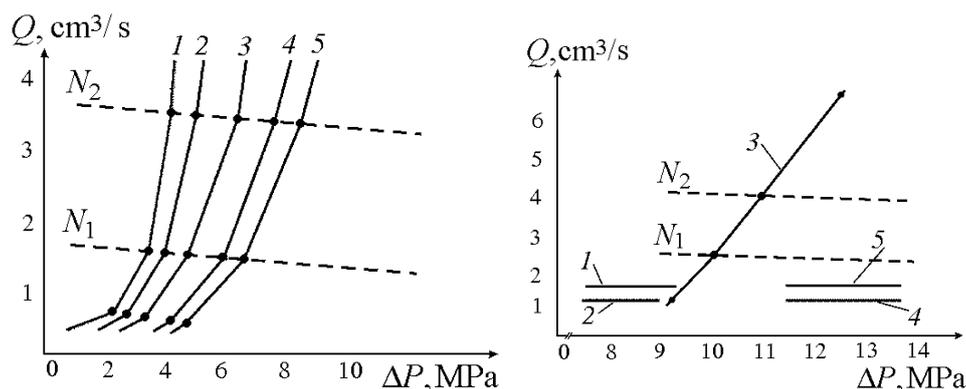


Рис. 3. Рабочая характеристика соэкструзионной машины: толщина слоев в МПС $h_1 = h_2 = h_4 = h_5 = 1.4$ мм, $h_3 = 0.9$ мм; $T = 180^\circ\text{C}$; частота вращения шнеков, rev/s: $N_1 = 0.7$, $N_2 = 1.55$; 1 – наружный слой, 2, 4 – адгезионный, 3 – средний, 5 – внутренний

Рис. 4. Изменение противодействия для слоев при изменении производительности среднего слоя: ширина формирующей щели 1.5 мм; $T = 170^\circ\text{C}$; частота вращения шнеков, rev/s: $N_1 = 0.9$, $N_2 = 1.7$

При соэкструзии многослойной структуры производительность экструзии каждого слоя мало зависит от температуры. Это происходит потому, что значения вязкости материала в червяке и головке при изменении температуры изменяются примерно одинаково.

Анализ процесса соэкструзии показывает, что он явно не оптимален. Развивающееся давление составляет 8–10 МПа, что в 7 раз меньше максимально возможного, соответствующего режиму нулевого расхода. Производитель-

ность установки можно увеличить, изменив глубину канала шнека в зонах загрузки и дозирования или конструкцию шнека по зонам, в особенности для экструдера среднего слоя. Однако следует учитывать, что при этом экструдер будет более чувствителен к колебаниям противодействия, которые могут возникать из-за нестабильности температурного поля или неоднородности соэкструдруемых материалов. Это, в свою очередь, приведет к изменению заданных толщин слоев в многослойном полимерном материале.

Анализ распределения давления в каналах течения головки выявляет следующий характерный конструктивный недостаток: противодействие, которое создается в подводящих каналах раздельного течения экструдера наружного слоя, недостаточно для обеспечения формирования качественной многослойной трубчатой заготовки. Если на входе в канал совместного течения не сформирован кольцевой слой, возникающий при совместном течении, поток вынужденного течения как бы «выносит» этот дефект наружу из головки.

Для экструдеров внутреннего и среднего слоев перепад давления в канале раздельного течения составляет 3–4 МПа, что больше перепада давления в патрубке и копильнике в 6–7 раз. В то же время для экструдера наружного слоя такое отношение лежит в пределах 3–4. На практике это приводит к тому, что на полимерном изделии появляется разрыв наружного слоя. В данной конструкции головки указанный недостаток можно устранить расширением каналов течения в патрубке и копильнике.

Выводы

1. Впервые разработан технологический процесс обработки композиционных вторичных полимерных материалов давлением, позволяющий перерабатывать отходы полимерных материалов в новые качественные изделия, используя метод соэкструзии пятислойной структуры.

2. Разработан метод анализа совместного течения расплавов полимеров под давлением в формующих каналах соэкструзионной головки и создана модель расчета необходимой производительности, температурного режима, перепада давления для каждого слоя при заданной толщине слоев в многослойном полимерном материале. Модель позволяет находить основные технологические факторы на стадии конструирования многослойного изделия и определять параметры течения на межфазной границе, регулирующие прочность соединения слоев в материале.

1. *Ф. Люкс*, Упаковка и экология, Изд-во МГУ, Москва (1999).
2. *А.В. Козак*, Упаковка № 1, 30 (2002).
3. *В.И. Повстугар*, Строение и свойства поверхности полимерных материалов, Химия, Москва (1988).
4. *Е.А. Малицкова, И.И. Потапов*, Переработка отходов пластмасс, Авис Оригинал, Москва (1997).
5. *И.И. Кочур, В.М. Струтинский*, Упаковка № 3, 24 (2001).
6. *Э. Бернхардт*, Переработка термопластичных материалов, Химия, Москва (1965).
7. *Е.Н. Брежинский*, Переработка пластических масс, Химия, Ленинград (1985).
8. *Р.В. Торнер*, Основные процессы переработки полимеров, Химия, Москва (1972).

V.V. Dyadichev

TECHNOLOGY OF PROCESSING
THE COMPOSITE POLYMER STUFFS
BY A METHOD OF ÑÏEXSTRUSION

The master schedule of processing the composite secondary polymer stuffs by pressure is designed permitting to refine the waste of polymer stuffs in new qualitative items by using a method of ñÏexstrusion of frame. The method of the analysis of joint flow of polymer melts under pressure in moulding channels of ñÏexstrusion head is worked out, the model of calculation of indispensable productivity, temperature schedule, pressure differential for each layer is built for a given depth of layers in a multilayer polymer stuff.

Fig. 1. A flow diagram of a ñÏexstrusion complex of salvaging polymer waste under pressure

Fig. 2. The scheme of calculation of a segment of joint flow

Fig. 3. Operating characteristic of coextrusion plant: depth of layers in multilayer polymer structure $h_1 = h_2 = h_4 = h_5 = 1.4$ mm, $h_3 = 0.9$ mm; $T = 180^\circ\text{C}$; rotational speed of feed screws, rev/s: $N_1 = 0.7$, $N_2 = 1.55$; 1 – outer layer, 2, 4 – adhesion, 3 – central, 5 – inner

Fig. 4. Changes in backpressure for layers with those in central-layer productivity: width of reshaping slot 1.5 mm; $T = 170^\circ\text{C}$; rotational speed of feed screws, rev/s: $N_1 = 0.9$, $N_2 = 1.7$

PACS: 81.20.Ev, 81.40.-z

А.В. Спусканюк

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕФОРМАЦИЙ В ЗАГОТОВКЕ ПОСЛЕ ВИНТОВОЙ ЭКСТРУЗИИ

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

Статья поступила в редакцию 8 августа 2003 года

Метод конечных элементов (МКЭ) использован для анализа деформированного состояния заготовки в процессе винтовой экструзии. Приведено распределение интенсивности деформаций по прямоугольному поперечному сечению профиля. Показано, что интенсивности деформаций ниже, чем значения, определяемые по известным формулам.

В последние годы интенсивно развиваются научные исследования и разрабатываются технологии получения материалов с субмикро- и наноструктурами, отличающихся уникальными физико-механическими свойствами. Одно из перспективных направлений таких разработок – управляемое изменение структуры и свойств исходных заготовок путем накопления интенсивных пластических деформаций методами равноканальной экструзии. Эффективным методом накопления деформаций в заготовке является винтовая экструзия, при которой материал многократно продавливают через матрицу с винтовым каналом [1].

Поскольку эволюция структуры и свойств деформируемого материала определяется, главным образом, условиями и величиной накопленной деформации, весьма актуальна задача правильного учета уровня и характера распределения степени деформации по объему заготовки. Разработаны математические модели процесса винтовой экструзии, позволяющие оценить распределение деформаций в заготовке [1,2]. Согласно приближенной оценке, полученной на основании предположения о «винтовом» течении металла, интенсивность деформации линейно растет от нуля в центре поперечного сечения деформированной заготовки до максимального значения

$$\varepsilon_{i \max} = \frac{2}{\sqrt{3}} \operatorname{tg} \beta_{\max} \quad (1)$$

в наиболее отдаленных от центра участках (здесь β_{\max} – максимальное зна-

чение угла наклона винтовой линии к оси экструзии). При учете «перетекания» материала, т.е. движения материальных точек внутри контура поперечного сечения, расчетные значения отражают некоторое выравнивание деформации по сечению, но приведенная формула по-прежнему используется для оценки максимальной величины интенсивности деформации за один проход винтовой экструзии. Интенсивность «перетекания» материала увеличивается при $a/b \rightarrow 1$, где a и b – размеры профиля в двух взаимно перпендикулярных направлениях. С учетом «перетекания» металла наибольшие и наименьшие значения интенсивности деформации после одного прохода при $40^\circ < \beta < 60^\circ$ и $0.5 < a/b < 0.8$ определены в виде [1]:

$$\varepsilon_{i \max} = \operatorname{tg} \beta_{\max}; \quad \varepsilon_{i \min} = 0.4 + 0.1 \operatorname{tg} \beta_{\max}. \quad (2)$$

Для анализа параметров процесса винтовой экструзии использован пакет прикладных программ ANSYS 6.0, с помощью которого можно моделировать пластическую деформацию заготовки методом конечных элементов. В рамках данных программ была построена конечно-элементная модель процесса винтовой экструзии, позволяющая моделировать пластическое течение заготовок произвольных форм при разнообразных параметрах процесса. Это предоставляет возможность определять оптимальные параметры матрицы для достижения необходимого изменения структуры и свойств материала, в частности обеспечения более однородного распределения структуры и свойств по сечению заготовки.

Для иллюстрации возможностей метода в данной работе приведены результаты моделирования распределения деформаций по сечению одного из профилей и сопоставление их с расчетными оценками по соотношениям (1), (2). Форма канала матрицы для винтовой экструзии заготовки прямоугольного поперечного сечения представлена на рис. 1. Соотношение размеров сторон сечения соответствовало $a/b = 15/25$, при этом ось матрицы совпадала с центром симметрии прямоугольного профиля. Поперечное сечение заготовки перпендикулярно к направлению экструзии и остается постоянным вдоль канала. Угол наклона винтовой линии к направлению оси экструзии изменялся

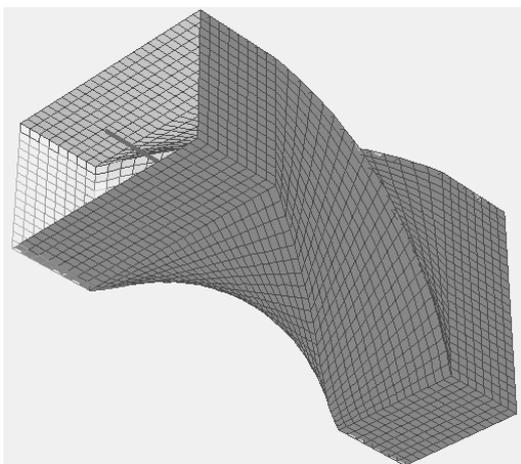


Рис. 1. Форма канала матрицы

по высоте матрицы, на начальном и конечном участках $\beta = 0$, а его максимальное значение $\beta_{\max} = 60^\circ$. Угол поворота прямоугольника относительно оси экструзии составлял $\rho = 90^\circ$. Исследован процесс винтовой экструзии медных заготовок с учетом упрочнения материала, зависимость напряжения пластического течения от степени деформации аппроксимирована выражением с использованием справочных данных [3].

Рис. 2 иллюстрирует характер

распределения деформаций в объеме заготовки на различных стадиях ее прохождения через винтовой канал матрицы. Видно, что на всех стадиях распределение деформаций по поперечному сечению заготовки весьма неравномерно. В начальной стадии процесса развивается пластическая деформация металла в двух углах поперечного сечения, причем по окончании экструзии именно в этих участках зафиксирован максимальный уровень интенсивности деформаций.

Для более наглядного представления о деформированном состоянии заготовки на рис. 3 представлены сетка разбиения заготовки на конечные 10-узловые тетрагональные элементы и характерные точки в ее поперечном сечении, а на рис. 4 приведено изменение распределения интенсивности

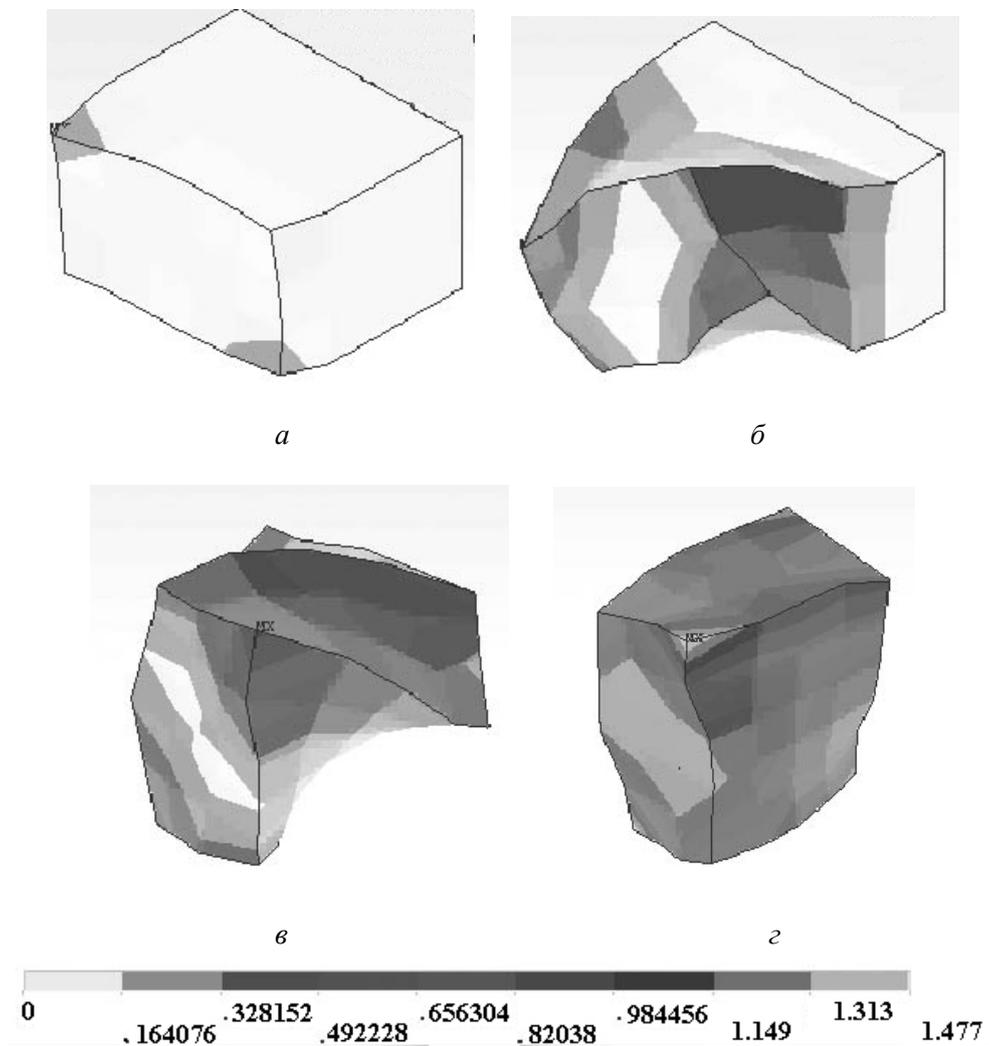


Рис. 2. Деформированное состояние заготовки на начальной (а), промежуточных (б, в) стадиях и после экструзии (г)

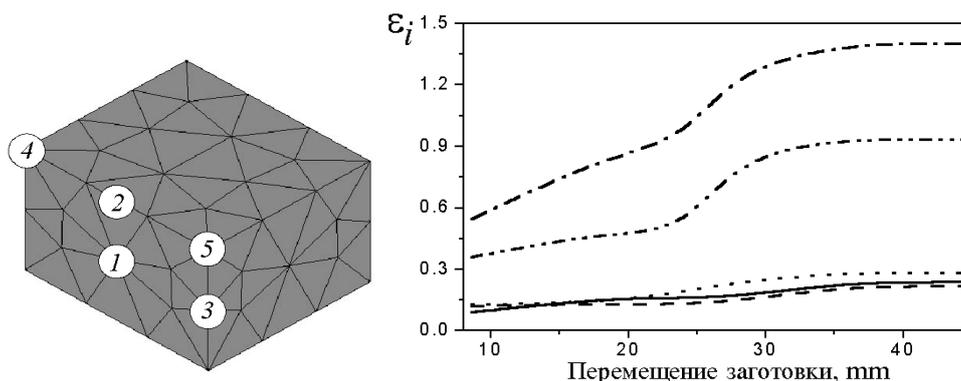


Рис. 3. Сетка разбиения заготовки на конечные элементы и характерные точки 1–5

Рис. 4. Распределение интенсивности деформаций в характерных точках заготовки: 1 (—), 2 (---), 3 (···), 4 (- · -), 5 (- · · -)

деформаций ε_i в этих точках по мере перемещения заготовки в канале. Наибольший уровень ε_i наблюдается в точке 4, меньший, но довольно значительный – в точке 5 поперечного сечения. Модель отражает известную закономерность существенного возрастания ε_i при прохождении заготовки через крайние участки канала матрицы, в которых осуществляется более интенсивная деформация заготовки, чем в промежуточной между ними зоне (на рис. 4 видно, что уровень ε_i более значительно повышается на выходном участке канала матрицы при перемещении примерно с 23 до 32 mm). Модель отражает также деформацию металла на оси симметрии профиля (точка 1), причем уровни ε_i в точках 1–3 различаются незначительно. Несмотря на развитие деформации металла в зонах заготовки вблизи оси экструзии, уровни ε_i в различных участках поперечного сечения весьма значительно отличаются. Так, соотношение ε_i в точках 4 и 1 составляет около 6, а в точках 5 и 1 – около 4.

Компьютерный эксперимент показал также, что уровни ε_i , определенные МКЭ и по приведенным выше расчетным соотношениям, существенно различаются, причем компьютерная модель прогнозирует меньшие значения интенсивности деформаций заготовки. В данном случае величина $\varepsilon_{i\max}$, определенная МКЭ, ниже рассчитанной по формуле (1) примерно на 30%, по формуле (2) – на 20%, а величина $\varepsilon_{i\min}$ – ниже рассчитанной по формуле (2) примерно на 60%.

Эти данные свидетельствуют о возможности более точного определения уровня ε_i в различных зонах поперечного сечения заготовки при анализе влияния условий винтовой экструзии на качество получаемых изделий.

Выводы

1. Компьютерное моделирование процесса с использованием МКЭ показало значительную неравномерность распределения интенсивности деформаций ε_i заготовки по ее поперечному сечению после прохождения через канал матрицы.

2. Показано, что полученное с использованием МКЭ максимальное по сечению заготовки значение $\varepsilon_{i\max}$ на 20–30% ниже, чем уровни $\varepsilon_{i\max}$, определяемые по известным расчетным соотношениям. Различие значений $\varepsilon_{i\min}$, определенных МКЭ и по расчетным формулам, превышает 50%.

1. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков, Винтовая экструзия – процесс накопления деформаций, Фирма ТЕАН, Донецк (2003).
2. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, В.Г. Сынков, С.Г. Сынков, ФТВД 10, № 1, 24 (2000).
3. В.А. Кроха, Упрочнение металлов при холодной пластической деформации. Справочник, Машиностроение, Москва (1980).

A.V. Spuskanyuk

STRAIN DISTRIBUTION IN A BILLET AFTER TWIST EXTRUSION

Analysis of the strained state of the billet at twist extrusion has been performed using the finite elements method. Strain rate distribution within the rectangular billet cross-section has been obtained. It is shown that the magnitude of computed strain rate is lower than the one obtained by other known relationships.

Fig. 1. The shape of die channel

Fig. 2. Strained state of the billet at the initial (*a*), intermediate (*b*, *e*) stages and after extrusion (*e*)

Fig. 3. Net of billet division into finite elements and characteristic points 1–5

Fig. 4. Strain rate distribution at characteristic points of the billet: 1 (—), 2 (— —), 3 (····), 4 (— · —), 5 (— ··· —)

**ПАМЯТИ
ЕВГЕНИЯ ВАСИЛЬЕВИЧА ЗАРОЧЕНЦЕВА**



«Моцарт отечества не выбирает –
Просто играет всю жизнь напролет»
(Б. Окуджава)

17 августа 2003 г. не стало среди нас Евгения Васильевича Зароченцева.

Щемящим воспоминанием о дне прощания остались слезы многоопытного хирурга, профессора Ю.И. Яковца. Он говорил о Друге. Все понимали и чувствовали согласно – прощались с Личностью. Прощались с Человеком, который жил и работал рядом и уже этим одним помогал каждому осознать и уверовать, что жизнь можно и должно пройти без суеты и циничного прагматизма, пройти достойно. Вопреки обстоятельствам. Всегда.

Евгений Васильевич родился 20 июля 1938 г. на Кавказе, в легендарном для многих поколений физиков Баксанском ущелье, в семье преподавателей математики, выпускников Ростовского университета.

В 1955 г. закончил с золотой медалью школу в Нальчике и с блестящим поступил в Московский физико-технический институт. Романтика чистой науки в нем еще не созрела, а душа таки требовала романтики – и немедленно. Уехал в Новороссийск. Поработал матросом, шо-

фером, затем вновь вернулся к учебе, теперь уже сделав уверенный выбор и поступив на 2-й курс физического факультета Ростовского университета.

Это и стало началом отсчета «новой эры». Встреча с учителем – Валерием Александровичем Поповым – определила дальнейшую судьбу. Аспирантура в Харькове, знакомство с Виктором Григорьевичем Барьяхтаром, возвращение уже ассистентом в Ростовский университет, защита, звание доцента и, наконец, в 1973 г. приглашение на работу в ДонФТИ НАНУ от В.Г. Барьяхтара, только что прибывшего работать из Харькова в Донецк.

С этого времени в течение 30 лет Евгений Васильевич – органическая часть коллектива нашего института. Он – доктор физико-математических наук, профессор, прекрасный ученый. У него своя тематика исследований, свои методики, свои ученики и коллеги.

Большое внимание уделяется количественной теории и машинному моделированию. Основными можно считать следующие блоки научных исследований:

- Построена псевдопотенциальная теория и рассчитаны (в хорошем согласии с экспериментом) атомные и тепловые характеристики щелочных металлов в широком интервале температур и давлений. Количественно исследованы диаграммы состояния и полиморфные фазовые переходы в щелочных металлах.
- Развита теория кластерного разложения по группам атомов для количественного исследования зонной структуры изоляторов при больших сжатиях (до ~ 0.9). Предсказан переход изолятор–металл в неоне при сжатиях ~ 0.77 . Построена микроскопическая теория этого перехода.
- Развита теория нелинейной термоупругости и теория распространения звука в нелинейных средах (кристаллизация). Предложен новый метод экспериментального определения упругих постоянных второго и третьего порядков.
- Исследованы электронно-колебательные взаимодействия в металлах и изоляторах. Построена микроскопическая теория электронно-топо-логических переходов в металлах и изоляторах.

И, конечно, многое другое. Результаты его работ безусловно останутся весомым достижением общей физики твердого тела.

Евгений Васильевич любил работать. Подобно Петру Капице он искренне наслаждался самим процессом осознания и потому понимал это в других ученых, всегда умел удивиться чужому результату, оценить его, восхититься им, благодарно воспринять. Он был профессионалом.

И еще он был сильным, мужественным и гордым человеком. Имея серьезные проблемы со здоровьем, он никогда не упоминал о них, он

игнорировал их, он жил и работал, интенсивно и продуктивно. Всю энергию в последние 20 лет Евгений Васильевич направил на создание монографий (в соавторстве с В.Г. Барьяхтаром и другими учеными). Первая из них вышла в 1990, вторая – в 1991 г. Третья монография была выпущена на английском языке всемирно известным издательством «Gordon & Breach» в 1999 г. Четвертая монография для этого же издательства осталась в виде рукописи.

Евгений Васильевич не был тщеславен и не хотел тратить время на долгие переписки с престижными журналами. Он хотел успеть донести до нас все, что сделал, и в последние годы публиковался в основном в нашем ФТВД. Нет сомнения – это делает честь нашему журналу. Его труды будут читать, изучать и помнить последующие поколения физиков.

Последнюю свою работу Евгений Васильевич диктовал, а Валя Чабаненко печатала с голоса. Так высок был профессионализм Мастера, что он смог работать, практически потеряв зрение. Он никогда не стремился к административной власти, работал сам и не мешал работать самостоятельно сотрудникам своего отдела. Да и зачем? Он имел истинный авторитет ученого, у него были замечательные преданные любящие друзья, он был счастлив в семье.

Вот таким: мудрым, ироничным, доброжелательным, все понимающим и самодостаточным – навсегда останется в нашей памяти замечательный Ученый и Человек – Евгений Васильевич Зароченцев.

Редколлегия журнала

Авторский указатель за 2003 год

Абрамов В.С. (см. Варюхин В.Н.).....	2	7
Абрамов В.С. (см. Дацко О.И.).....	1	84
Акимов Г.Я., Бейгельзимер Я.Е., Чайка Э.В. Особенности уплотнения агрегированных керамических порошков при изостатическом прессовании.....	4	93
Алімов В.І., Кримов В.М., Штихно А.П. Підвищення властивостей швидкорізальних сталей шляхом поверхневої обробки.....	1	139
Алексеев А.Д., Коврига Н.Н., Молчанов А.Н., Сынков В.Г. Исследование методом ЯМР кинетики структурных изменений в угольном веществе при высоком давлении.....	2	83
Алексеев А.Д., Шаталова Г.Е., Ульянова Е.В., Молчанов А.Н., Письменова Н.Е., Левченко Г.Г. Структурные особенности системы уголь–метан	4	100
Арсланов Р.К. (см. Моллаев А.Ю.).....	1	29
Бабушкин А.Н. (см. Кобелева О.Л.).....	4	36
Бажин А.И. (см. Кривошеев Я.М.).....	2	39
Бейгельзимер Я.Е. (см. Акимов Г.Я.).....	4	93
Бейгельзимер Я.Е. (см. Столяров В.В.).....	1	54
Белоусов И.С. (см. Шевчук С.Н.).....	2	101
Белоусов Н.Н. (см. Белошенко В.А.).....	1	106
Белошенко В.А., Белоусов Н.Н., Глущенко А.В., Дугадко А.Б., Матросов Н.И., Резанова В.Г., Цебренок М.В. Твердофазная ориентация композиционных нитей с ультратонкими полипропиленовыми волокнами.....	1	106
Белошенко В.А., Медведская Э.А., Матросов Н.И., Спусканий В.З., Шевченко Б.А., Дугадко А.Б. Деформирующий блок для реализации сдвиговой пластической деформации.....	1	121
Борисовская Е.М. (см. Фирстов С.А.).....	3	36
Бородин В.А. (см. Буханько Ф.Н.).....	4	49
Бритун В.Ф., Курдюмов А.В., Петруша И.А. Влияние условий нагружения на прямые фазовые превращения в нитриде бора при высоких давлениях.....	3	11
Бусов В.Л. Акустический метод обратного рассеяния в опытах под нагрузкой и перспективы его развития.....	1	145
Бутько В.Г., Волошин В.А., Гусев А.А. О возможном изменении валентности редкоземельного иона под влиянием высокого давления.....	1	19
Буханько Ф.Н., Дьяконов В.П., Дорошенко Н.А., Каменев В.И., Бородин В.А. Влияние локальных деформаций кристалли-		

ческой решетки на магнетизм допированных соединений $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с ян-теллеровскими ионами.....	4	49
Варюхин В.Н., Дугадко А.Б., Матросов Н.И., Спусканюк В.З., Сенникова Л.Ф., Павловская Е.А., Шевченко Б.А., Миронова О.Н. Закономерности упрочнения волокнистых наноматериалов, полученных пакетной гидроэкструзией.....	1	96
Варюхин В.Н., Матросов Н.И., Медведская Э.А., Сенникова Л.Ф., Дугадко А.Б., Спусканюк А.В. Поведение меди при сдвиговой деформации в дробном режиме.....	1	48
Варюхин В.Н., Мороз Т.Т., Абрамов В.С., Сынков В.Г., Кравченко В.П. Обработка гидростатическим давлением и процесс нанокристаллизации аморфных сплавов на Со-основе.....	2	7
Василенко Т.А. (см. Стариков Г.П.).....	4	107
Волошин В.А. (см. Бутько В.Г.).....	1	19
Волошин В.А. Электрон-вибронное динамическое равновесие для веществ с конфигурациями $4f$ или $3d$	2	23
Волошина Н.И. (см. Стариков Г.П.).....	4	107
Галушко И.М. О возможных причинах структурообразования в сплаве перитектической системы Cu–Ge.....	2	46
Глуценко А.В. (см. Белошенко В.А.).....	1	106
Голоденко Н.Н. (см. Надточий В.А.).....	1	91
Гольцов В.А. (см. Жиров Г.И.).....	4	114
Гринев В.Г., Кудинова О.И., Новокшопова Л.А., Щеголихин А.Н. Переработка и свойства полимеризационно наполненных композитов, содержащих сверхвысокомолекулярный полиэтилен.....	3	117
Гусев А.А. (см. Бутько В.Г.).....	1	19
Даниленко И.А. (см. Янушкевич К.И.).....	3	48
Даниленко Н.И. (см. Фирстов С.А.).....	3	36
Даунов М.И. (см. Моллаев А.Ю.).....	1	29
Дацко О.И., Абрамов В.С. Влияние импульсов слабого магнитного поля на процессы микропластической деформации и деформационного старения.....	1	84
Демиденко О.Ф. (см. Янушкевич К.И.).....	3	48
Дерягин А.И., Эфрос Б.М., Завалишин В.А., Лоладзе Л.В., Эфрос Н.Б., Пилюгин В.П. Влияние интенсивной пластической деформации на образование α -мартенсита в метастабильных и стабильных аустенитных сталях.....	3	55
Домарева А.С. (см. Пашинская Е.Г.).....	2	61
Домарева А.С. (см. Пашинская Е.Г.).....	3	97
Дорошенко Н.А. (см. Буханько Ф.Н.).....	4	49
Дугадко А.Б. (см. Белошенко В.А.).....	1	106
Дугадко А.Б. (см. Белошенко В.А.).....	1	121
Дугадко А.Б. (см. Варюхин В.Н.).....	1	48
Дугадко А.Б. (см. Варюхин В.Н.).....	1	96

Дугадко А.Б. (см. Спусканюк В.З.).....	3	85
Дьяконов В.П. (см. Буханько Ф.Н.).....	4	49
Дядичев В.В. Технология переработки композиционных полимерных материалов методом соэкструзии.....	4	128
Жиров Г.И. Отожженный и водородофазонаклепанный гидрид палладия: методики получения и механические свойства.....	2	71
Жиров Г.И., Гольцов В.А., Шаталова Г.Е. Изменения тонкой структуры палладия и его гидрида при водородофазовом наклепе.....	4	114
Жихарев И.В. (см. Надточий В.А.).....	1	91
Завалишин В.А. (см. Дерягин А.И.).....	3	55
Закорецкая Т.А. (см. Спусканюк В.З.).....	4	73
Зароченцев Е.В., Троицкая Е.П., Чабаненко В.В. Решеточные свойства кристаллов инертных газов при высоких давлениях и температурах.....	1	7
Зароченцев Е.В., Троицкая Е.П., Чабаненко В.В. Элементарные колебания в кристаллах инертных газов. 1. Модель К.Б. Толпыго и фононные частоты в основном состоянии.....	4	7
Зубов Э.Е. (см. Левченко Г.Г.).....	3	19
Иванов Ю.М. (см. Моллаев А.Ю.).....	1	43
Ивахненко С.А. (см. Шевчук С.Н.).....	2	101
Ивченко В.А., Эфрос Б.М., Попова Е.В., Эфрос Н.Б., Лоладзе Л.В. Полевая ионная микроскопия металлов при интенсивном внешнем воздействии.....	3	109
Ищук В.М. (см. Медведев Ю.В.).....	4	63
Каменев В.И. (см. Буханько Ф.Н.).....	4	49
Каменева В.Ю. (см. Рассолов С.Г.).....	1	75
Карначев А.С. (см. Прохоров А.А.).....	3	126
Касатка Н.Г. (см. Спусканюк В.З.).....	4	73
Киреева И.В., Чумляков Ю.И., Лузгинова Н.В., Кириллов В.А. Мартенситные γ - ϵ - α -превращения при пластической деформации монокристаллов аустенитной нержавеющей стали с низкой энергией дефекта упаковки.....	3	68
Кириллов В.А. (см. Киреева И.В.).....	3	68
Киселев Н.С. (см. Надточий В.А.).....	1	91
Кобелева О.Л., Бабушкин А.Н. Исследование свойств многокомпонентных халькогенидов серебра при сверхвысоких давлениях.....	4	36
Коваленко И.М. (см. Спусканюк В.З.).....	3	85
Коваленко И.М. (см. Спусканюк В.З.).....	4	73
Коврига Н.Н. (см. Алексеев А.Д.).....	2	83
Константинова Т.Е. (см. Янушкевич К.И.).....	3	48
Константинова Т.Е., Рюмшина Т.А., Носолев И.К., Пилипенко Н.П. Исследование внутреннего трения в титановом сплаве BT22.....	1	60

Кравченко В.П. (см. Варюхин В.Н.).....	2	7
Красько Н.И., Назимко В.В. Моделирование динамики перераспределения горного давления, сопровождающей обрушение породных слоев кровли в очистном забое.....	2	91
Кривошеев Я.М., Петренко А.Г., Бажин А.И. Модификация свойств перспективных люминофоров при воздействии пучка ионов низких энергий.....	2	39
Кримов В.М. (см. Алімов В.І.).....	1	139
Кудинова О.И. (см. Гринев В.Г.).....	3	117
Курдюмов А.В. (см. Бритун В.Ф.).....	3	11
Кучеренко С.С. (см. Поляков П.И.).....	1	150
Латыш В.В. (см. Шундалов В.А.).....	1	113
Левченко Г.Г. (см. Шелест В.В.).....	1	67
Левченко Г.Г., Зубов Э.Е., Шевчук А.В., Gaspar A.B., Real J.A. Квантовое туннелирование намагниченности в молекулярном кластере Mn_{12}^{AC} под давлением.....	3	19
Левченко Г.Г. (см. Алексеев А.Д.).....	4	100
Лоладзе Л.В. (см. Дерягин А.И.).....	3	55
Лоладзе Л.В. (см. Ивченко В.А.).....	3	109
Лузгинова Н.В. (см. Киреева И.В.).....	3	68
Малашенко В.В. Динамическая деформация элементов дислокационной стенки.....	4	89
Малашенко В.В. Особенности коллективного взаимодействия точечных дефектов с движущейся парой краевых дислокаций в магнитоупорядоченном кристалле.....	2	108
Матросов Н.И. (см. Белошенко В.А.).....	1	106
Матросов Н.И. (см. Белошенко В.А.).....	1	121
Матросов Н.И. (см. Варюхин В.Н.)	1	48
Матросов Н.И. (см. Варюхин В.Н.)	1	96
Матросов Н.И. (см. Спусканюк В.З.).....	3	85
Медведев Ю.В., Мезин Н.И., Николаенко Ю.М., Пигур А.Е., Шишкова Н.В., Ищук В.М., Чуканова И.Н. Модификация структуры и низкополевой магниторезистивный эффект в $La_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$ -пленках на сегнетокерамической подложке.....	4	63
Медведская Э.А. (см. Белошенко В.А.).....	1	121
Медведская Э.А. (см. Варюхин В.Н.)	1	48
Мезин Н.И. (см. Медведев Ю.В.).....	4	63
Минаков Н.В. (см. Фирстов С.А.).....	3	36
Миронова О.Н. (см. Варюхин В.Н.)	1	96
Михайлов И.Н. (см. Шундалов В.А.).....	1	113
Моллаев А.Ю., Арсланов Р.К., Даунов М.И., Сайпулаева Л.А. Явления переноса и фазовые превращения в диарсениде кадмия–олова при высоком давлении.....	1	29
Моллаев А.Ю., Сайпулаева Л.А., Иванов Ю.М. Характеристические точки и параметры фазового превращения при всесто-		

роннем сжатии в p -CdTe.....	1	43
Молчанов А.Н. (см. Алексеев А.Д.).....	2	83
Молчанов А.Н. (см. Алексеев А.Д.).....	4	100
Мороз Т.Т. (см. Варюхин В.Н.).....	2	7
Надточий В.А., Жихарев И.В., Голоденко Н.Н., Киселев Н.С. Рентгеновские исследования дефектов структуры в приповерхностных слоях монокристаллов германия и кремния, деформированных при 310 К.....	1	91
Назимко В.В. (см. Красько Н.И.).....	2	91
Нейло Г.Н. (см. Прохоров А.А.).....	3	126
Николаенко Ю.М. (см. Медведев Ю.В.).....	4	63
Новокшонова Л.А. (см. Гринев В.Г.).....	3	117
Носолев И.К. (см. Константинова Т.Е.)	1	60
Носолев И.К. (см. Токий В.В.).....	4	27
Орлов Д.В. (см. Столяров В.В.).....	1	54
Павловская Е.А. (см. Варюхин В.Н.)	1	96
Павловская Е.А. (см. Спусканюк В.З.).....	4	73
Пастернак З.Г. (см. Стариков Г.П.).....	4	107
Пашинская Е.Г., Пашинский В.В., Домарева А.С., Тищенко И.И., Сынков С.Г. Особенности пластической деформации меди под влиянием комбинированного нагружения «кручение-растяжение».....	3	97
Пашинская Е.Г., Сынков С.Г., Ткаченко В.М., Домарева А.С., Юдина Ю.А. Эволюция микроструктуры и свойств меди при многопереходной деформации путем винтового прессования и прокатки.....	2	61
Пашинский В.В. (см. Пашинская Е.Г.).....	3	97
Петренко А.Г. (см. Кривошеев Я.М.).....	2	39
Петруша И.А. (см. Бритун В.Ф.).....	3	11
Пигур А.Е. (см. Медведев Ю.В.).....	4	63
Пилипенко Н.П. (см. Константинова Т.Е.)	1	60
Пилюгин В.П. (см. Дерягин А.И.).....	3	55
Письменова Н.Е. (см. Алексеев А.Д.).....	4	100
Подрезов Ю.Н. (см. Фирстов С.А.).....	3	36
Полищук В.С. Магнитно-абразивная обработка – высокоэффективный метод в машиностроении	1	127
Поляков П.И., Кучеренко С.С. Закономерности расположения критических линий и точек в изменениях фазовых переходов и свойств магнитных полупроводников	1	150
Попов В.В. (см. Рассолов С.Г.).....	1	75
Попова Е.В. (см. Ивченко В.А.).....	3	109
Прохоров А.А., Нейло Г.Н., Карначев А.С. Спектр ЭПР иона Mn^{2+} в $Cd(BF_4) \cdot 6H_2O$ при высоких давлениях.....	3	126
Рассолов С.Г., Ткач В.И., Каменева В.Ю., Попов В.В. Зарождение и рост кристаллов α -Fe при линейном нагреве аморфного сплава $Fe_{85}B_{15}$	1	75

Резанова В.Г. (см. Белошенко В.А.).....	1	106
Решетов А.Ю. (см. Столяров В.В.).....	1	54
Романко Л.А. (см. Шевчук С.Н.).....	4	81
Рыжиков А.А. О природе хладноломкости металлов.....	2	52
Рюмшина Т.А. (см. Константинова Т.Е.)	1	60
Сайпулаева Л.А. (см. Моллаев А.Ю.).....	1	29
Сайпулаева Л.А. (см. Моллаев А.Ю.).....	1	43
Салимгареев Х.Ш. (см. Столяров В.В.).....	1	54
Сенникова Л.Ф. (см. Варюхин В.Н.)	1	48
Сенникова Л.Ф. (см. Варюхин В.Н.)	1	96
Сошникова Е.П. (см. Столяров В.В.).....	1	54
Спусканюк А.В. Распределение деформаций в заготовке после винтовой экструзии.....	4	136
Спусканюк А.В. (см. Варюхин В.Н.)	1	48
Спусканюк А.В. (см. Спусканюк В.З.).....	3	85
Спусканюк В.З. (см. Белошенко В.А.).....	1	121
Спусканюк В.З. (см. Варюхин В.Н.)	1	96
Спусканюк В.З., Дугадко А.Б., Коваленко И.М., Матро- сов Н.И., Спусканюк А.В., Шевченко Б.А. Особенности рав- ноканальной многоугловой экструзии.....	3	85
Спусканюк В.З., Касатка Н.Г., Павловская Е.А., Закорец- кая Т.А., Коваленко И.М. Холодная консолидация нанораз- мерного порошка железа.....	4	73
Стариков Г.П., Василенко Т.А., Волошина Н.И., Пастернак З.Г. Энергия активации диффузионного процесса метана – ха- рактеристика геомеханического состояния угольных пластов..	4	107
Столяров В.В., Салимгареев Х.Ш., Сошникова Е.П., Бей- гельшмер Я.Е., Орлов Д.В., Сынков С.Г., Решетов А.Ю. Влияние комбинированной обработки давлением на структуру и свойства титана VT1-0.....	1	54
Сынков В.Г. (см. Алексеев А.Д.).....	2	83
Сынков В.Г. (см. Варюхин В.Н.).....	2	7
Сынков С.Г. (см. Пашинская Е.Г.).....	2	61
Сынков С.Г. (см. Пашинская Е.Г.).....	3	97
Сынков С.Г. (см. Столяров В.В.).....	1	54
Тарасенко Н.Г. (см. Токий В.В.)	4	27
Тищенко И.И. (см. Пашинская Е.Г.).....	3	97
Ткач В.И. (см. Рассолов С.Г.).....	1	75
Ткаченко В.М. (см. Пашинская Е.Г.).....	2	61
Токий В.В., Носолев И.К., Тарасенко Н.Г. Неупругие явления в модели двусвязной петли гистерезиса.....	4	27
Троицкая Е.П. (см. Зароченцев Е.В.).....	1	7
Троицкая Е.П. (см. Зароченцев Е.В.).....	4	7
Ульянова Е.В. (см. Алексеев А.Д.).....	4	100
Фирстов С.А., Подрезов Ю.Н., Даниленко Н.И., Борисов- ская Е.М., Минаков Н.В. Роль процессов релаксации в упроч-		

нении нанокристаллических материалов, полученных глубокой пластической деформацией.....	3	36
Христов А.В. (см. Шелест В.В.).....	1	67
Цебренок М.В. (см. Белошенко В.А.).....	1	106
Чабаненко В.В. (см. Зароченцев Е.В.).....	1	7
Чабаненко В.В. (см. Зароченцев Е.В.).....	4	7
Чайка Э.В. (см. Акимов Г.Я.).....	4	93
Чуканова И.Н. (см. Медведев Ю.В.).....	4	63
Чумляков Ю.И. (см. Киреева И.В.).....	3	68
Шевчук С.Н., Романко Л.А. Электрофизические характеристики монокристаллов алмаза, выращенных методом температурного градиента.....	4	81
Шарафутдинов А.В. (см. Шундалов В.А.).....	1	113
Шаталова Г.Е. (см. Алексеев А.Д.).....	4	100
Шаталова Г.Е. (см. Жиров Г.И.).....	4	114
Шевченко Б.А. (см. Белошенко В.А.).....	1	121
Шевченко Б.А. (см. Варюхин В.Н.).....	1	96
Шевченко Б.А. (см. Спусканюк В.З.).....	3	85
Шевчук А.В. (см. Левченко Г.Г.).....	3	19
Шевчук С.Н., Белоусов И.С., Ивахненко С.А. Измерение температуры при выращивании монокристаллов алмаза на затравке.....	2	101
Шелест В.В., Христов А.В., Левченко Г.Г. Влияние деформации на <i>d</i> -электронные состояния центрального иона октаэдрических комплексов сложных молекулярных соединений.....	1	67
Шерстенников Ю.В. Критическая точка бинодали при наличии всестороннего давления.....	4	19
Шестакова Л.О. (см. Шундалов В.А.).....	1	113
Шишкова Н.В. (см. Медведев Ю.В.).....	4	63
Штихно А.П. (см. Алімов В.І.).....	1	139
Шундалов В.А., Шарафутдинов А.В., Латыш В.В., Михайлов И.Н., Шестакова Л.О. Развитие технологических методов формирования наноструктуры и высокопрочного состояния в процессах интенсивной пластической деформации.....	1	113
Щеголихин А.Н. (см. Гринев В.Г.).....	3	117
Эфрос Б.М. (см. Дерягин А.И.).....	3	55
Эфрос Б.М. (см. Ивченко В.А.).....	3	109
Эфрос Н.Б. (см. Дерягин А.И.).....	3	55
Эфрос Н.Б. (см. Ивченко В.А.).....	3	109
Юдина Ю.А. (см. Пашинская Е.Г.).....	2	61
Янушкевич К.И., Демиденко О.Ф., Константинова Т.Е., Даниленко И.А. Магнетизм нанопорошков легированного диоксида циркония.....	3	48
Ahuja R. (см. Grechnev G.E.).....	1	14
Babushkin A.N., Hochheimer H.D., Korionov I.V., Volkova Y.Y., Wolf G.H. High-pressure <i>dc</i> resistance of ZrO ₂	3	7

Eremeichenkova Yu.V., Metlov L.S., Morozov A.F. Realistic interatomic potential for MD simulations.....	1	34
Eriksson O. (см. Grechnev G.E.).....	1	14
Gaspar A.B. (см. Левченко Г.Г.).....	3	19
Grechnev G.E., Ahuja R., Eriksson O. Magnetic susceptibility of HCP iron and seismic anisotropy of the Earth's core.....	1	14
Hochheimer H.D. (см. Babushkin A.N.).....	3	7
Korionov I.V. (см. Babushkin A.N.).....	3	7
Krasilnikov N.A. (см. Raab G.I.).....	4	42
Metlov L.S. (см. Eremeichenkova Yu.V.)	1	34
Morozov A.F. (см. Eremeichenkova Yu.V.)	1	34
Myshlyaev M.M. The effect of nonequilibrium structure state on the creep and superplastic behaviour of materials.....	3	27
Raab G.I., Krasilnikov N.A., Valiev R.Z. Backpressure at ECAP as a way for decreasing grain size and increasing ductility of UFG materials.....	4	42
Real J.A. (см. Левченко Г.Г.).....	3	19
Valiev R.Z. (см. Raab G.I.).....	4	42
Volkova Y.Y. (см. Babushkin A.N.).....	3	7
Wolf G.H. (см. Babushkin A.N.).....	3	7

**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 макросвойств, а также основанные на этом прикладные разработки по применению высоких давлений для создания материалов с заданными характеристиками.

Статьи, направляемые в редакцию, не должны быть опубликованы или предназначены для опубликования в других издательствах.

Тематика журнала

- Электронные и кинетические свойства твердых тел.
- Физика магнитных явлений.
- Фазовые переходы.
- Спектроскопия твердых тел.
- Физика прочности и пластичности.
- Физическое материаловедение.
- Обработка материалов давлением.
- 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: pashinska@mail.ru.

Комплектность рукописи

Рукопись должна содержать текст статьи, аннотацию, список литературы, подрисуночные 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 применение в нем сокращений, кроме самых общепринятых (ВТСП, ГЦК, ЯМР и др.). Используемые авторами аббревиатуры необходимо расшифровать при первом их упоминании.

Размерности физических величин (в системе СИ) по всей рукописи должны быть на английском языке. В десятичных числах перед десятичными следует ставить точку.

2. Таблицы должны быть напечатаны на отдельных страницах и иметь заголовки. Обязательно указание единиц измерения величин.

3. Формулы желательно набирать в редакторе уравнений.

Все индексы должны быть на английском языке. В формулах и обозначениях необходимо разметить буквы, сходные по начертанию (С с, К к, О о, Р р, S s), подчеркнув прописные двумя черточками снизу, а строчные – сверху. Отдельно стоящий 0 (ноль), математические функции подчеркнуть снизу квадратной скобкой. Экспоненту писать как « e^x », а не как « e » в степени. Греческие буквы подчеркнуть снизу красной чертой, рукописные – желтой, векторы – синей. Индексы и показатели степени размечаются дужками сверху и снизу (\cup , \cap). Разметка формул выполняется 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 указать (мягким карандашом) его номер, фамилии авторов и название статьи, при необходимости указать «верх» и «низ».

5. Аннотация (не более 15 строк) должна содержать цель работы, метод ее достижения, основные результаты. В редакцию представляется текст аннотации

(с указанием авторов и названия статьи) на русском и английском языках (на отдельных страницах). Авторы могут продублировать аннотацию и на украинском языке.

6. Список литературы приводится в конце статьи в порядке упоминания в тексте. В библиографическом описании указываются инициалы и фамилии всех авторов, а далее:

а) для книги – названия книги, издательства и города, год издания

(в круглых скобках):

А.Ф. Иоффе, Физика кристаллов, ГИЗ, Москва (1929).

б) для статьи в журнале – название, том, номер журнала, номер первой страницы статьи, год издания (в круглых скобках):

V.V. Kabanov, J. Demsar, B. Podobnik, and D. Mihailvic, Phys. Rev. **B59**, 1497 (1999).

7. Подписуточные 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 подписуточных подписей должна давать ясное представление о сути работы.

Обращаем внимание авторов на то, что, начиная с 2002 г., журнал ФТВД реферировается 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 2004 год (подписной индекс 74528). Кроме того, подписаться на журнал можно непосредственно в редакции журнала.

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

Стоимость подписки (без учета стоимости пересылки), грн.:

- | | |
|-----------------------|---------------------|
| – для физических лиц | на 3 месяца – 20 |
| | на 6 месяцев – 40 |
| | на 12 месяцев – 80 |
| – для юридических лиц | на 3 месяца – 40 |
| | на 6 месяцев – 80 |
| | на 12 месяцев – 160 |

Для оформления подписки в редакции необходимо в ее адрес выслать письмо-заказ на подписку с указанием банковских реквизитов и точного адреса.

Адрес редакции журнала:

Украина, 83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

За дополнительной информацией следует обращаться по телефону (0622) 55-42-02.

Индекс 74528

Научный редактор *Я.Е. Бейгельзимер*
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 22.12.2003 г. Формат 70x108/16. Бумага офс. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 13.61. Уч.-изд. л. 14.60. Тираж 100 экз.