

ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

КИЕВ «НАУКОВА ДУМКА» 1982

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Бейгельзимер Я. Е., Гетманский А. П., Кулеско Н. А., Палант Ю. А., Шишкова Н. Е.</i> Математические основы расчета процесса гидроэкструзии профилей	3
<i>Ковико В. С., Орехов Б. М., Горбунов А. С., Черный Ю. Ф.</i> Исследование процесса гидропрессования заготовок из быстрорежущих и инструментальных сталей	8
<i>Примислер В. Б.</i> О величине гидростатического напряжения при гидроэкструзии и волочении	12
<i>Черный Ю. Ф., Шмальц П. Е., Шмальц Н. А., Дядечко Г. П., Калужный В. Л.</i> О некоторых способах и устройствах для холодного гидростатического выдавливания формообразующих полостей штампов и пресс-форм	14
<i>Ковико В. С., Орехов Б. М., Высоцкий Е. Н., Саакьянц В. П.</i> Технологические особенности холодного гидропрессования высокопрочной конструкционной стали ЭП-637	18
<i>Неронин Н. К., Бейгельзимер Я. Е., Палант Ю. А.</i> Некоторые особенности гидропрессования ископаемых углей	20
<i>Гетманский А. П., Лисовский Б. М., Брусиловский Б. А., Овчаренко А. М.</i> О причине разрушения образцов из сплава Мп—А1—С при теплом гидропрессовании	22
<i>Галкин А. А., Дацко О. И., Варюхин В. Н., Романуша В. А., Козлова Л. В.</i> Выявление дислокационной структуры цинка в условиях высоких гидростатических давлений методом избирательного химического травления	25
<i>Зайцев В. И., Носолев И. К.</i> Дислокационная релаксация в гидростатически сжатом ниобии	27
<i>Рюмишина Т. А.</i> Движение некогерентных двойниковых границ в цинке в условиях высокого гидростатического давления	31
<i>Веллер М. В., Бланк В. Д., Коняев Ю. С.</i> Влияние давления на интенсивность упрочнения железа и никеля	36
<i>Береснев Б. И., Лядская А. А., Мельниченко А. И., Спусканюк В. З., Ткаченко Ф. К.</i> К вопросу о влиянии холодного гидропрессования на структурные и фазовые превращения в быстрорежущих сталях	38
<i>Михайленко Г. П.</i> Влияние обжата прессовок высоким гидростатическим давлением на структуру и свойства спеченных твердых сплавов	44
<i>Аксенов А. А., Бутурлакина Н. Ф., Писарев С. П.</i> Исследование адгезионных свойств металлополимерных соединений	49
<i>Делеви В. Г., Ивахненко С. А., Муковоз Ю. А., Ткаченко Р. К., Труневич Л. В., Чапалюк В. П.</i> Взаимодействие нитрида бора со сталью при высоком давлении	51

Таким образом, проведенные исследования по влиянию давления на вольт-амперные характеристики синтетического полупроводникового алмаза указывают на значительное изменение тока от давления, а также позволяют расширить пределы работы датчика давления до 9 кбар.

1. *Hetenyi M.* Handbook of experimental stress analysis.— New York, 1950.— 153 p.
2. *Mason W. P., Thurston R. N.* Use of piezoresistive materials in the measurement of displacement, force and torque.— *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1957, 29, p. 1096.
3. *Mason W. P.* Physical acoustics and the properties of solids.— Princeton; New Jersey: Van Nostrand, 1958.— 189 p.
4. *Mason W. P.* Semiconductors in strain gages.— *Bell Lab. Rec.*, 1959, 37, N 7, p. 38—41.
5. *Geyling F. T., Forst J. J.* Semiconductors strain transducers.— *Bell Syst. Techn., J.*, 1960, 39, p. 705—707.
6. *Smith C. S.* Piezoresistive effect in silicon and germanium.— *Phys. Rev.*, 1954, 94, N 42.
7. *Ротнер Ю. М., Голембневский Н. Н., Литовченко Л. Ф. и др.* Получение омических контактов к синтетическим полупроводниковым алмазам.— *ПТЭ*, 1975, № 1, с. 226—228.
8. *Найдич Ю. В., Колесниченко Г. А.* Взаимодействие металлических расплавов с поверхностью алмаза и графита.— Киев: Наук. думка, 1967.— 137 с.
9. *Найдич Ю. В., Колесниченко Г. А.* Исследование смачивания алмаза и графита.— *Порошк. металлургия*, 1964, вып. 3, с. 23—28.

Одесский университет

Поступила в редколлегию
20.11.80

УДК 62—987

В. Е. АНТОНОВ, И. Т. БЕЛАШ,
Е. Г. ПОНЯТОВСКИЙ

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Интенсивное развитие и совершенствование техники сжатия макроскопических количеств газообразного водорода до высоких давлений обусловлены многими причинами. Большой интерес, в частности, представляет изучение самого водорода: согласно существующим теориям при высоких давлениях следует ожидать аномального поведения многих его физических свойств (см., например, [1, 2]). Однако наиболее плодотворным и перспективным оказалось применение техники высоких давлений для синтеза новых водородсодержащих веществ путем прямого контакта этих веществ с избыточным водородом. Например, именно этим путем в последнее время получены гидриды целого ряда переходных металлов VI—VIII групп, в которых ранее не удавалось добиться значительной растворимости водорода (гидриды марганца [3, 4], железа [5], кобальта [6], молибдена [7], технеция [8] и родия [9]).

Основой метода синтеза гидридов из элементов при высоком давлении является следующее. Ввиду большого удельного объема газообразного водорода его термодинамический потенциал быстро возрастает с давлением, что приводит к сдвигу равновесия реакции между твердой фазой и избыточным молекулярным водородом в сторону обогащения водородом твердой фазы. Чтобы подчеркнуть эффективность метода повышения термодинамической активности водорода, приведем такой пример: из-за неидеальности газообразного водорода его термодинамический потенциал при $T = 25^\circ \text{C}$ и $P_{\text{H}_2} = 25,22$ кбар достигает величины, какую он для идеального газа имел бы при $P_{\text{H}_2} = 6,99$ Гбар [10]. Далее, одной из многих уникальных особенностей водорода как компонента металлической системы являются его аномально высокий коэффициент диффузии через поверхность большинства металлов и высокая подвижность внедренных атомов в металлической решетке. Первое позволяет при не слишком высоких температурах (до $\sim 500^\circ \text{C}$) получать гидриды за разумное время выдержки металла при высоком давлении водорода (часы), второе — получать массивные однородные образцы, что весьма сложно сделать другими широко распространенными методами, такими, как электролит или имплантация водорода. Достоинством синтеза гидридов из элементов при высоком давлении по сравнению

с другими методами является также то, что процесс ведется в условиях, близких к термодинамическому равновесию, хорошо контролируемых и воспроизводимых.

Принципы работы с водородом высокого давления. Та же высокая химическая активность сжатого водорода, которая делает работу с ним столь привлекательной, приводит к значительным трудностям при создании соответствующей аппаратуры высокого давления. Главная из этих трудностей обусловлена водородной хрупкостью сталей — основного конструкционного материала для обычных камер высокого давления. Охрупчивание деталей, находящихся в контакте с водородом высокого давления, ограничивает диапазон использования стальных камер с давлениями в несколько килобар. Приходится либо изготавливать камеру из материала, не подверженного водородной хрупкости (например, из бериллиевой бронзы [10]), что также резко снижает верхнюю границу достижимых давлений, либо принимать специальные меры для предотвращения контакта сжатого водорода со стальными стенками камеры. Химическая активность и низкая вязкость водорода усугубляют и те трудности, которые являются обычными при работе с газами: необходимость использовать сложные системы уплотнений, создавать дополнительные системы компрессоров или поджимных устройств, газопроводов, вентилях для предварительного сжатия водорода и т. д. Много неприятностей доставляет взрывоопасность этих дополнительных систем.

Тем не менее, поскольку гидриды находят все большее применение в технике и являются перспективными объектами для научных исследований (упомянем, например, открытие сверхпроводимости у гидрида палладия [11]), интерес к синтезу и изучению новых гидридов постоянно возрастает, и уже десятки лабораторий в разных странах мира располагают аппаратурой для работы с водородом при давлениях до 5—12 кбар. Расширить интервал давлений до 25—30 кбар (при температурах, близких к комнатной) впервые удалось польским ученым, предложившим сжимать водород в специальном контейнере, помещенном в обычную жидкостную камеру высокого давления [12, 13]. Водород предварительно закачивали в контейнер под давлением 0,2—0,5 кбар. Контейнер изготавливали из материалов, не охрупчивающихся под действием водорода, и снабжали системой газовых уплотнений, способных выдержать это предварительное давление.

В Институте физики твердого тела АН СССР для получения высоких давлений водорода используется способ, предложенный в работе [14]. Он заключается в следующем. Внутри контейнера типа ампулы вводят конденсированное водородсодержащее соединение. Контейнер помещают в камеру высокого давления, производят предварительное сжатие и высвобождают водород, разлагая соединение любым известным способом (например, путем нагрева — термическое разложение, электрическим током — электролиз, путем проведения обменной химической реакции, приводящей к выделению водорода). Затем температуру и давление в рабочей зоне камеры высокого давления, а следовательно, и водорода в контейнере, доводят до необходимых значений. На основе этого способа в ИФТТ АН СССР создан ряд конструкций ячеек высокого давления, позволяющих проводить исследования в диапазоне давлений водорода до 70 кбар при $-150^\circ\text{C} \leq T \leq 500^\circ\text{C}$. Использование предложенного в работе [14] способа не только дало возможность достичь рекордных давлений водорода и значительно расширить рабочий интервал температур, но и резко упростило технологию работы с водородом высокого давления: отпала необходимость в системе предварительного сжатия водорода, оказалось возможным отказаться от сложных газовых уплотнений и свести задачу к сжатию жидкостей, которые обычно и применяются в качестве передающей давление среды в технике высоких давлений (силикон, бензин).

Сжатие водорода в гидростатических камерах. Простейшим методом выделения водорода из соединения является термическое разложение, и именно этот метод наиболее широко применяется нами при получении высоких давлений водорода. Конкретная конструкция контейнера, в который помещается водородсодержащее соединение, зависит как от типа используемой камеры высокого

давления, так и от характера проводимых измерений. На рис. 1 изображена схема сборки для измерения электросопротивления образцов в атмосфере водорода в случае использования гидростатической камеры типа поршень — цилиндр. Ампула 5 делается массивной и изготавливается из материала с большой теплопроводностью (медь, латунь) для выравнивания поля температур внутри сборки. Чтобы избежать контакта термопары 2 с водородом, ее помещают в отдельном отверстии в теле ампулы. Вставки 6 из пиррофиллита фиксируют положение образца 1, проводов 7 и контейнера с гидридом-источником водорода 3 относительно ампулы. Сборка помещается в рабочий канал камеры высокого давления глухим концом вверх, вся система заполняется силиконом, камера помещается в гидравлический пресс, и в ней создается предварительное сжатие. Затем с помощью нагревателя 4 сборку нагревают до температуры, необходимой для разложения гидрида-источника водорода при данном давлении. Водород имеет меньшую плотность, чем силикон, и собирается в верхней части ампулы, вытесняя из нее силикон. Образец 1 оказывается висющим в пузыре водорода,

температуру и давление которого теперь можно менять в необходимых пределах.

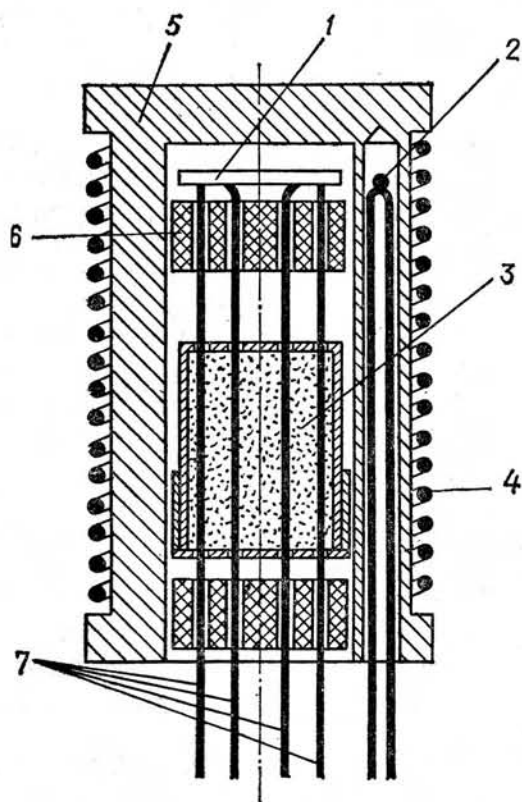


Рис. 1. Схема сборки для гидростатической камеры высокого давления.

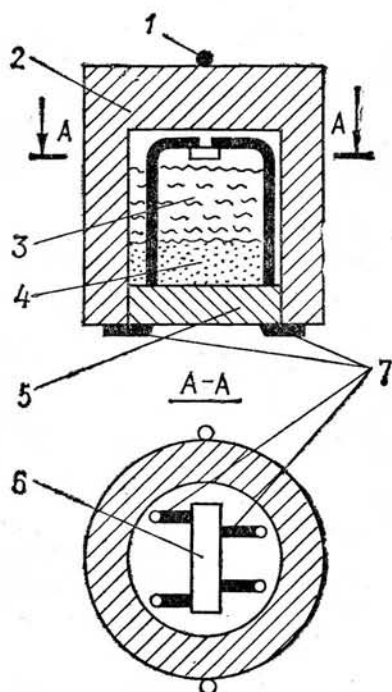


Рис. 2. Схема сборки для квази-гидростатической камеры высокого давления.

Следует отметить, что если происходит переполнение ампулы водородом и он вступает в контакт со стальными стенками камеры высокого давления, то разрушение камеры практически неизбежно. Если же такого переполнения не происходит, то, как показали эксперименты, ввиду малой скорости диффузии водорода через силикон заметного охрупчивания стенок камеры в изученном диапазоне давлений и температур не наблюдается даже после работы в течение десятков часов. Как правило, размеры изображенной на рис. 1 сборки и количество гидрида подбирают таким образом, чтобы в рабочем интервале температур и давлений водород не только не переполнял ампулу, но и был отделен слоем силикона от вещества 3, явившегося его источником (тогда даже при работе в области температур и давлений, где из вещества 3 и молекулярного водорода должен образовываться гидрид, это вещество не будет отбирать водород из пузыря). Соответствующие оценки можно сделать, используя, например, соотношения $P-V-T$ для водорода, протабулированные в работе [15]. При

разгрузке камеры после завершения эксперимента водород, естественно, каждый раз переполняет ампулу, и поэтому для продления срока службы камеры ее перед сбросом давления желательно охлаждать, а разборку производить по возможности быстро.

Сжатие водорода в квазигидростатических камерах. Рабочий диапазон давлений для гидростатических камер типа поршень — цилиндр обычно не превышает ~ 25 кбар. Для получения более высоких давлений необходимо использовать квазигидростатические камеры. Схема соответствующей сборки для измерения электросопротивления образцов в атмосфере водорода приведена на рис. 2. Самым удобным материалом для изготовления ампулы 2 является, по-видимому, тефлон. Он практически непроницаем для водорода, химически инертен и термостоек, довольно пластичен, хороший изолятор. Образец 6 помещается в верхней части тефлоновой ампулы и отделяется от гидрида-источника водорода 4 слоем стекловаты 3. Все свободное пространство внутри ампулы заполняется силиконом, после чего ампула плотно закрывается тефлоновой крышкой 5. При разложении гидрида под высоким внешним давлением выделившийся водород собирается в верхней части ампулы, а оставшийся внизу слой силикона препятствует его вытеканию из сборки (образуется так называемый гидравлический затвор). Задача удержания водорода в квазигидростатической камере сводится, таким образом, к задаче удержания вещества, являющегося жидкостью при нормальных условиях. Решение этой задачи не представляет принципиальных трудностей: предложен и подробно описан в литературе целый ряд соответствующих конструкций ячеек высокого давления (см., например, [16, 17]). Изображенная на рис. 2 сборка помещается внутрь такой ячейки, и далее работа ведется в той же последовательности, как и в случае использования гидростатических камер: создается предварительное давление, сборку нагревают до температуры, необходимой для разложения гидрида при этом давлении, и т. д. Следует отметить, что водород занимает лишь небольшую часть общего объема рабочей зоны камеры высокого давления, поэтому и с калибровкой камеры (определением зависимости давления в камере от усилия пресса) также не возникает дополнительных трудностей: ее можно без существенного снижения точности провести обычными методами, просто заполнив силиконом весь внутренний объем ампулы.

Как видим, предложенный в работе [14] способ позволил значительно расширить диапазон измерений при высоком давлении водорода, упростив при этом методику. Однако и ему присущи свои сложности. К их рассмотрению и перейдем.

Первая из них связана с необходимостью выделять водород из гидрида-источника при некотором предварительном давлении жидкости, окружающей гидрид.

Выбор гидрида-источника водорода. Читатель, вероятно, уже обратил внимание, что, говоря о выделении водорода из гидрида, мы каждый раз подчеркивали, что гидрид следует нагревать до температуры, необходимой для его разложения именно при данном давлении. Дело в том, что в атмосфере водорода температура разложения гидридов, как правило, быстро возрастает с давлением. Эксперименты показали, что и в том случае, когда гидрид помещен в инертную среду, скорость его разложения резко падает, если значения температуры и давления попадают в область устойчивости гидрида на $T-P_{H_2}$ -диаграмме (хотя для водорода система является с формальной точки зрения открытой, равенство химических потенциалов водорода в гидридах и в газообразной фазе не должно соблюдаться и, следовательно, внешнее давление не должно стабилизировать гидрид, помещенный в инертную среду). Например, если для разложения гидрида магния MgH_2 в течение нескольких минут в силиконе при давлении 0,2 кбар достаточно нагрева до $\sim 150^\circ C$, при давлении 1 кбар — до $\sim 250^\circ C$, то при $P = 2$ кбар гидрид практически не разлагается даже после нагрева до $400^\circ C$ в течение часа. Возможно, этот эффект связан с тем, что водород, выделяющийся в процессе разложения гидридов при высоком внешнем давлении, обволакивает их поверхность и гидриды оказываются заключенными

в оболочку из молекулярного водорода. В этом случае скорость распада гидрида в области его устойчивости на $T-P_{H_2}$ -диаграмме должна определяться скоростью, с которой водород из этой оболочки диффундирует в окружающую жидкость.

Однако в любом случае, каковы бы ни были причины наблюдаемого явления, это значительно сокращает возможности выбора гидрида в качестве источника водорода, особенно если учесть, что для удобства работы желательно, чтобы такой гидрид мог длительно храниться при нормальных условиях без значительного разложения и его достаточно было просто синтезировать. Для гидростатических камер удобным источником водорода может служить уже упоминавшийся MgH_2 . Квазигидростатические ячейки обычно устойчиво работают, лишь начиная с давлений порядка нескольких килобар, и для них этот гидрид непригоден. Для получения водорода в квазигидростатических камерах можно использовать, например, гидрид марганца, предварительно синтезированный из элементов в гидростатической камере [3, 4]. Этот гидрид можно в течение недель хранить при атмосферном давлении и комнатной температуре, а водород выделять путем нагрева до $300^\circ C$ при $P \leq 6$ кбар (данные о температурной зависимости давления распада гидрида марганца в атмосфере водорода приведены в работах [4, 18]). При давлениях до ~ 15 кбар водород можно получать, нагревая до $300^\circ C$ гидрид никеля ($T-P_{H_2}$ -диаграмма системы Ni—H приведена в работе [19]), полученный путем синтеза из элементов при высоком давлении водорода в гидростатической камере либо электролизом (см. работу [10]). Чтобы замедлить процесс распада гидрида никеля при нормальных условиях, лучше использовать для его получения монокристаллические образцы. Например, разложение поликристаллической фольги гидрида никеля толщиной 0,2 мм длится при комнатной температуре 2—5 сут, а разложение монокристалла той же толщины продолжается несколько месяцев [20].

Вторая трудность связана с оценкой величины парциального давления водорода в камере.

Определение давления водорода. Собравшийся в верхней части контейнера (см. рис. 1, 2) пузырь водорода находится в постоянном контакте с силиконом, и нельзя было заранее исключить возможность заметной растворимости силикона в водороде при высоком давлении. Поскольку лишь сумма парциальных давлений водорода и паров силикона в пузыре равна давлению в окружающей его среде, а измеряемой величиной является именно давление в окружающей среде, пренебрежение давлением паров силикона могло бы в этом случае привести к завышенным оценкам для давления водорода. К счастью, все проведенные проверки показали, что в изученной области давлений и температур парциальное давление паров силикона в водородном пузыре, по-видимому, пренебрежимо мало.

В работе [21] при комнатной температуре и давлениях до 24 кбар было изучено поведение электросопротивления палладия и показано, что оно одинаково как в «чистом» водороде (заключенном в бомбочку, как описано в работах [12, 13]), так и в водороде, находящемся в контакте с керосином. Растворимость водорода в палладии и соответственно сопротивление образца сильно и монотонно изменяются в этом диапазоне давлений, и полученные результаты позволяют с уверенностью утверждать, что парциальное давление паров керосина в водороде при комнатной температуре мало и не выходит за пределы точности измерения давления. Следует ожидать, что и у силикона, являющегося, как и керосин, соединением с водородонасыщенными связями, парциальное давление паров в водородном пузыре при этих давлениях также будет мало, тем более что давление насыщенных паров при комнатной температуре у силикона на несколько порядков ниже, чем у керосина.

Еще больше различаются давления насыщенных паров у силикона и бензина. Например, при температуре $250^\circ C$ у силикона оно составляет $\sim 10^{-6}$ бар [22], а у основных фракций бензина (гексан, гептан, октан и т. п.) достигает 10—30 бар [23]. Столь большое различие давлений насыщенных паров заставляет предполагать, что и парциальные давления паров силикона и бензина в водо-

роде должны значительно различаться. Для проверки мы изучили при $100 \leq T \leq 300^\circ \text{C}$ (при более высоких температурах бензин разлагается) температурные зависимости давлений образования и разложения гидрида никеля ($5 \leq P_{\text{H}_2} \leq 15$ кбар, см. [19]) и гидрида родия ($40 \leq P_{\text{H}_2} \leq 60$ кбар, см. [20]), используя в качестве передающей давление среды как силикон, так и бензин. Если бы при условиях опытов парциальное давление паров хотя бы одной из этих жидкостей достигало в водородном пузыре заметной величины, результаты должны были бы различаться. Эксперименты показали, что в пределах точности измерения ($\pm 0,5$ кбар при $P_{\text{H}_2} \leq 20$ кбар и ± 3 кбар при $P_{\text{H}_2} \leq 60$ кбар) температурные зависимости давлений изученных переходов совпадают.

Итак, результаты проверок дают основание полагать, что парциальное давление водорода в пузыре близко к полному давлению при использовании в качестве жидкого затвора как кремнийорганических (силикон), так и органических (бензин, керосин) жидкостей. Преимуществом кремнийорганических жидкостей является их большая термостойкость. Используя силиконовую жидкость ПЭС-3, можно устойчиво проводить длительные (в течение многих суток) эксперименты при высоком давлении водорода в интервале температур до $\sim 380^\circ \text{C}$, а кратковременные — до $\sim 600^\circ \text{C}$.

Последняя трудность, о которой следует сказать, связана с кинетикой проникновения водорода в образцы.

Кинетика гидрирования. При создании высокого давления водорода по способу работы [14] поверхность образцов всегда оказывается покрытой слоем силикона или другой жидкости, используемой в качестве передающей давление среды. Этот слой обязан оказывать влияние по крайней мере на кинетику гидрирования образцов, так как при этом молекулы водорода с необходимостью должны сквозь него диффундировать (водороду, выделяющемуся при дегидрировании образца, такую пленку можно в принципе и не преодолевать). Экспериментальным подтверждением того, что пленка силикона на поверхности образца действительно остается и может оказывать существенное влияние на скорость образования гидридов, является сильное возрастание времени, необходимого для достижения равновесного содержания водорода в образцах при изменении температуры или давления после длительной выдержки при $T \geq 400^\circ \text{C}$. Осмотр образцов, извлеченных из камеры высокого давления после таких экспериментов, показал, что они покрыты слоем желеобразной массы, в которую, очевидно, при условиях опыта превратился силикон (кстати, именно это явление в основном и препятствует проведению длительных экспериментов в водородной среде при $T > 380^\circ \text{C}$).

Выдержка образцов при более низкой температуре не приводит к заметному изменению кинетики гидрирования и появлению на их поверхности железообразной пленки. Тем не менее следует ожидать, что и при этих условиях пленка силикона задерживает процесс образования гидридов, и чтобы оценить верхнюю возможную границу этого эффекта, мы постарались найти вещество, у которого процесс гидрирования протекает наиболее быстро. Таким веществом оказался палладий.

Были промерены изотермы электросопротивления палладия в атмосфере водорода при ступенчатом повышении давления с выдержкой в каждой точке до прекращения дрейфа электросопротивления, обусловленного диффузионным характером образования твердого раствора водорода в палладии (как уже отмечалось, равновесная растворимость водорода в палладии сильно изменяется в широком диапазоне давлений и ее изменения сопровождаются значительными изменениями сопротивления). Прекращение дрейфа сопротивления считалось свидетельством достижения раствором Pd—H равновесной при данных T и P_{H_2} концентрации. Последовательные значения давления подбирали таким образом, чтобы равновесная растворимость водорода в палладии изменялась на несколько атомных процентов. Для фольги палладия толщиной 0,1 мм такая процедура дала следующие результаты: во всем изученном интервале давлений водорода вплоть до 67 кбар равновесная концентрация раствора Pd—H при $T \geq 150^\circ \text{C}$ устанавливалась за ~ 1 мин (см. работу [24]), при $T < 150^\circ \text{C}$ процесс начинал

замедляться и при комнатной температуре растягивался на многие часы. Интересно отметить, что замена силикона бензином не привела к изменению этих результатов.

У всех других веществ, исследованных нами, кинетика гидрирования при высоком давлении оказалась (в пересчете на ту же толщину фольги и такое же изменение равновесной концентрации водорода) более вялой, чем у палладия, и, как правило, намного. Следовательно, она определялась свойствами самих образцов, а не пленки силикона, покрывавшего их поверхность.

Отметим, что освоенный интервал давлений газообразного водорода до 70 кбар был ограничен возможностями использованных камер высокого давления и не исчерпывает возможностей предложенного в работе [14] способа. Способ не требует какой-либо переделки обычных камер и позволяет сжимать водород практически до тех же давлений, которые в принципе достижимы в этих камерах.

1. *Papaconstantopoulos D. A., Klein B. M.* Electron-phonon interaction and superconductivity in metallic hydrogen.— *Ferroelectrics*, 1977, **16**, p. 307—310.
2. *Бровман Е. Г., Каган Ю., Холас А.* Свойства металлического водорода под давлением.— *ЖЭТФ*, 1972, **62**, вып. 4, с. 1492—1501.
3. *Понятовский Е. Г., Белаш И. Т.* Получение и физико-химические свойства гидрида марганца.— *ДАН СССР*, 1975, **224**, N 3, с. 607—608.
4. *Krukowski M., Baranowski B.* Formation of manganese hydride from metallic manganese and high pressure gaseous hydrogen.— *Rocz. chem.*, 1975, **49**, p. 1183—1186.
5. *Антонов В. Е., Белаш И. Т., Дегтярева В. Ф., Понятовский Е. Г., Ширяев В. И.* Получение гидрида железа при высоком давлении водорода.— *ДАН СССР*, 1980, **252**, № 6, с. 1384—1387.
6. *Белаш И. Т., Антонов В. Е., Понятовский Е. Г.* Система Co—H при высоком давлении водорода.— *ДАН СССР*, 1977, **235**, № 1, с. 128—131.
7. *Белаш И. Т., Антонов В. Е., Понятовский Е. Г.* Получение гидрида молибдена при высоком давлении водорода.— *ДАН СССР*, **235**, № 2, с. 379—380.
8. *Спицын В. И., Понятовский Е. Г., Антонов В. Е., Белаш И. Т., Балаховский О. А.* Фазовые превращения в системе Te—H при высоком давлении.— *ДАН СССР*, 1979, **247**, № 6, с. 1420—1423.
9. *Антонов В. Е., Белаш И. Т., Дегтярева В. Ф., Понятовский Е. Г.* Получение гидрида родия при высоком давлении водорода.— *ДАН СССР*, 1978, **239**, N 2, с. 342—343.
10. *Baranowski B.* Thermodynamic of metal/hydrogen systems at high pressures.— *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 1972, **76**, N 8, S. 714—724.
11. *Skoskiewicz T.* Superconductivity in the palladium-hydrogen and palladium-nickel-hydrogen systems.— *Phys. status solidi (a)*, **11**, N 2, p. K123—K126.
12. *Wisniewski R.* Aparatura wysokociśnieniowa na gazowy wodór do 25000 kG/cm².— *W: III Krajowa narada techniki wysokich ciśnien*, Warszawa, luty 1969 г., Warszawa, 1970, s. 62—70.
13. *Baranowski B., Bujnowski W.* A device for the generation of hydrogen pressure to 25000 at.— *Rocz. chem.*, 1970, **44**, p. 2271—2273.
14. *А. с. 741105 (СССР).* Способ создания высокого давления водорода / И. Т. Белаш, Е. Г. Понятовский.— *Опубл. в Б. И.*, 1980, № 22.
15. *Юричев И. А.* Уравнение состояния и термодинамические свойства нормального водорода в интервале температур $T = 200—700$ К и диапазоне давлений $p = 10—1000$ МПа.— *ТВТ*, 1979, **17**, № 6, с. 1187—1193.
16. *Бенделуани Н. А., Верецагин Л. Ф.* Измерение гидростатического давления до 100 кбар манганиновым датчиком сопротивления.— *ПТЭ*, 1970, № 4, с. 218—219.
17. *Капитанов Е. В., Панюшкин В. Н.* Камера высокого давления для исследования мессбауэровских спектров при гидростатическом давлении до 50 кбар.— *ПТЭ*, 1976, № 3, с. 203—204.
18. *Baranowski B.* Metal-hydrogen systems in the high pressure range.— *Z. phys. Chem. N. F.*, 1979, **114**, S. 59—81.
19. *Антонов В. Е., Белаш И. Т., Понятовский Е. Г.* Фазовые $T—P$ диаграммы систем Ni—D и Ni—H при температурах до 375° С и давлениях до 20 кбар.— *ДАН СССР*, 1977, **233**, № 6, с. 1114—1117.
20. *Антонов В. Е., Белаш И. Т., Колтыгин В. М., Понятовский Е. Г.* Фазовая $T—P$ диаграмма системы Rh—H при температурах до 400° С и давлениях до 67 кбар.— *ДАН СССР*, 1979, **248**, № 1, с. 131—134.
21. *Baranowski B., Wisniewski R.* The electrical resistance of palladium and palladium-gold alloy (50 wt% Au and Pd) in gaseous hydrogen up to 24000 at 25° C.— *Phys. status solidi*, 1969, **35**, p. 593—597.
22. *Грошковский Я.* Техника высокого вакуума.— М.: Мир, 1975.— 622 с.
23. *Стэлл Д. Р.* Таблицы давления паров индивидуальных веществ.— М.: Изд-во иностр. лит., 1949.— 72 с.

24. Антонов В. Е., Белаш И. Т., Понятовский Е. Г., Ращупкин В. И. Электросопротивление никеля, палладия и платины при давлениях водорода до 67 кбар.— ФММ, 1979, 48, вып. 1, с. 75—79.

Институт физики твердого
тела АН СССР

Поступила в редколлегию
17.02.81

УДК 539.21 : 539.32

В. Л. ДОРМАН, Е. В. ЗАРОЧЕНЦЕВ,
Е. П. ТРОИЦКАЯ

ТЕОРИЯ УПРУГИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Если ставить задачу о поведении кристалла при действии на него давления или иного внешнего напряжения, то прежде всего необходимо создать теорию межатомного потенциала кристалла, справедливую при значительных изменениях параметров ячейки. Основные слагаемые межатомного потенциала и металлов, и ионных кристаллов могут быть получены из адиабатического потенциала, взятого в виде суммы кулоновской энергии отталкивания ядер (остовов) и энергии зонных электронов. Этот подход (называемый в дальнейшем зонным) используется полно в псевдопотенциальной теории металлов, где энергия притяжения обусловлена отличием закона дисперсии зонного электрона от свободного [1]. В ионных кристаллах принято считать [2], что силы притяжения имеют кулоновскую природу (притяжение между разноименно заряженными ионами), а отталкивание обусловлено перекрыванием электронных плотностей ионов. Однако эти представления могут быть получены и из адиабатического потенциала в зонном подходе.

При анализе взаимодействий в кристалле зонный подход, реализуемый последовательно, оказывается весьма плодотворным, так как позволяет не только получить упомянутые главные слагаемые межатомного потенциала, но и исследовать более тонкие эффекты.

Существуют, однако, кристаллы, а именно кристаллы инертных газов (КИГ), для которых в одночастичном (зонном) приближении вообще невозможно получить устойчивую решетку, так как здесь энергия зонных электронов является энергией отталкивания [3]. Потенциал притяжения, как будет показано ниже, имеет многоэлектронное происхождение [3], и КИГ представляют собой объекты, в которых многоэлектронные эффекты выступают на первый план. На языке квазичастиц это означает, что для получения энергии основного состояния КИГ необходимо учесть не только одночастичную (зонную) ветвь спектра электронной подсистемы кристалла, но и спектр квазичастиц, образованных из двух электронов.

Теория свойств КИГ развивалась на основе феноменологических представлений о межатомном потенциале $V(r)$. Простые формы $V(r)$ Ленарда — Джонса, Букингема и др. (см. [4]), в которых потенциал отталкивания описывается функциями вида $e^{-\alpha r}$ или r^{-n} , а потенциал притяжения имеет форму Ван-дер-Ваальса $\sim r^{-6}$, были удовлетворительны при описании небольшого числа (как правило, объемнозависящих) свойств в КИГ. Последующие модернизации обеих частей $V(r)$, необходимость которых была вызвана возросшей точностью и разнообразием эксперимента, содержат много подгоночных параметров. Наиболее популярный сейчас потенциал Бабетика — Баркера [5, 6] имеет двенадцать параметров, для определения которых используются практически все экспериментальные данные. Однако необходимость введения и успех потенциала Бабетика — Баркера показали неадекватность не только упомянутых простых форм потенциала отталкивания, но и потенциала Ван-дер-Ваальса. Последнее обстоятельство довольно очевидно, если учесть, что потенциал Ван-дер-Ваальса описывает притяжение между удаленными атомами, электронные плотности которых заведомо не перекрываются [7]. В кристалле это приближение не справедливо.