

## Влияние примеси кислорода на низкотемпературную пластичность твердого нормального водорода

Л. А. Алексеева, Ю. В. Бутенко

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: alekseeva@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 4 октября 2001 г., после переработки 15 октября 2001 г.

Методом ступенчатого одноосного нагружения в условиях ползучести исследованы особенности низкотемпературной пластической деформации твердого нормального водорода ( $n\text{-H}_2$ ) чистотой 99,99% (основная примесь — кислород) при температуре жидкого гелия. Показано значительное влияние молекулярного кислорода на параметры деформационных кривых  $n\text{-H}_2$ . Обнаружено смягчение кристаллической решетки твердого  $n\text{-H}_2$ , которое может быть обусловлено ускорением орто-пара конверсии в исследованных водородных образцах в результате присутствия в них примесных молекул  $\text{O}_2$ .

Методом ступінчатого одновісного навантаження в умовах повзучості досліджено особливості низькотемпературної пластичної деформації твердого нормального водню ( $n\text{-H}_2$ ) чистотою 99,99% (основна домішка — кисень) при температурі рідкого гелію. Показано значний вплив молекулярного кисню на параметри деформаційних кривих  $n\text{-H}_2$ . Виявлено пом'якшення кристалеві гратки твердого  $n\text{-H}_2$ , яке може бути обумовлено прискоренням орто-пара конверсії в досліджених водневих зразках внаслідок присутності у них домішкових молекул  $\text{O}_2$ .

PACS: 62.20.Hg, **64.70.-p**, **67.80.-s**

Пластичность и прочность кристаллов молекулярного водорода чрезвычайно чувствительны к содержанию в образцах ортомодификации [1,2], а также изотопической и посторонних примесей [2]. Можно ожидать, что допирование водорода примесью кислорода приведет к существенному изменению его сопротивления пластической деформации, так как тяжелые примесные молекулы кислорода способны значительно изменить динамику решеточных колебаний  $\text{H}_2$ . Кроме того, кислород характеризуется значительно более высокими сдвиговыми напряжениями [3], поэтому присутствие  $\text{O}_2$  в  $\text{H}_2$  должно приводить к ужесточению сравнительно мягкой водородной матрицы.

Для изучения характера влияния примесей кислорода на пластичность  $n\text{-H}_2$  в настоящей работе измерены его деформационные параметры

при одноосном растяжении образцов чистотой 99,99%. Основной примесью был кислород. Обнаружено значительное влияние этой примеси на параметры деформации  $n\text{-H}_2$ , которое может быть интерпретировано как следствие значительного ускорения в присутствии молекулярного  $\text{O}_2$  спонтанных орто-пара переходов в водороде [4].

Образцы диаметром 6 мм выращивали из жидкого  $n\text{-H}_2$  (75% ортомодификации), который предварительно конденсировался в охлажденную жидким гелием стеклянную ампулу криостата [5] из наружного баллона. В работе использовали стандартную конфигурацию образцов для испытаний на растяжение — отношение длины рабочей части к диаметру равно 5. Образцы являлись поликристаллами с линейным размером зерен до 2 мм.

Образцы освобождали от стенок ампулы в результате кратковременной откачки паров над ними (см. подробнее [5]), отжигали при температуре  $\sim 11$  К и медленно охлаждали до температуры испытания 4,2 К. При этой температуре кристаллы  $n\text{-H}_2$  выдерживали 15–20 мин. Суммарное время отжига и изотермической выдержки образцов при  $T = \text{const}$  достигало 50 минут.

Образцы испытывали в условиях одноосного ступенчатого растяжения [6] малыми догрузками  $\Delta\sigma$  (0,2–0,6 гс/мм<sup>2</sup>) через равные промежутки времени  $\Delta t = 2$  мин. Нагрузку  $\sigma$  прикладывали посредством кварцевого штока, соединенного с заведенным в вакуумную часть криостата плечом рычажных весов тонкой юстировки (чувствительность  $\pm 200$  мг). После каждого догружения образцы оказывались в режиме кратковременной ползучести под действием постоянно приложенного напряжения. Приращение длины кристаллов, достигнутое в конце каждого промежутка времени  $\Delta t$ , суммировалось с предшествующими значениями и принималось за результирующее, соответствующее данной суммарной нагрузке. Значения приращений длины измеряли индуктивным датчиком перемещений [7] с точностью  $\pm 10^{-4}$  см и непрерывно регистрировали с помощью электронного потенциометра типа КСП-4.

Температура нижней и верхней частей образцов измерялась двумя полупроводниковыми термометрами сопротивления с точностью  $\pm 2 \cdot 10^{-2}$  К. Погрешность стабилизации температуры и неоднородность распределения ее вдоль образца не превышали 0,1 К. Указанный уровень стабилизации достигался в результате напуска газообразного  $^4\text{He}$  в ампулу с образцом под давлением до  $10^{-1}$  мм.рт.ст.

На рис. 1 приведены типичные кривые растяжения  $\sigma(\epsilon)$  кристаллов нормального водорода с примесью кислорода при температуре 4,2 К. Для лучшего сопоставления полученных зависимостей с типичными кривыми упрочнения, традиционно получаемыми с помощью испытательных машин в условиях активного растяжения образцов с заданной скоростью, величины напряжения  $\sigma$  откладывали по оси ординат. Приведенные на рис. 1 кривые соответствуют предельным случаям степени дисперсности образцов  $\text{O}_2\text{-}n\text{-H}_2$ . Для сравнения показаны также кривые растяжения  $n\text{-H}_2$  чистотой 99,999% и  $p\text{-H}_2$  с пониженным до  $\approx 0,2\%$  ортосодержанием, полученные в аналогичных условиях нагружения (см. [8,9]).

На рис. 1 видно, что кривые растяжения образцов  $\text{O}_2\text{-}n\text{-H}_2$  расположены между кривыми  $\sigma(\epsilon)$ , полученными для чистых  $n\text{-H}_2$  и  $p\text{-H}_2$ , причем

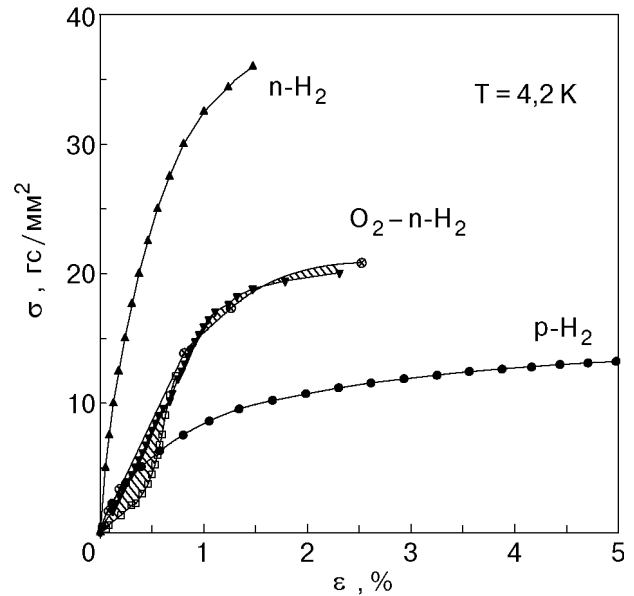


Рис. 1. Типичные кривые растяжения  $\sigma(\epsilon)$  поликристаллов чистых  $n\text{-H}_2$  [8] и  $p\text{-H}_2$  [9] ( $\approx 0,2\%$   $o\text{-H}_2$ ), а также поликристаллических образцов  $\text{O}_2\text{-}n\text{-H}_2$ .

явно ближе к характерной для  $p\text{-H}_2$  деформационной кривой. Таким образом, при  $T = 4,2$  К для получения одинакового уровня деформации  $\epsilon$  для образцов  $n\text{-H}_2$  с примесью кислорода требуются значительно более низкие значения приложенного механического напряжения, чем для чистого  $n\text{-H}_2$ . С другой стороны, под действием заданного уровня нагрузки  $\sigma$  на образцах  $\text{O}_2\text{-}n\text{-H}_2$  достигаются заметно более низкие величины относительного удлинения, в том числе для разрушающих значений напряжения, чем на образцах чистого  $p\text{-H}_2$ . Наблюдаемые различия в поведении деформационных зависимостей для  $\text{O}_2\text{-}n\text{-H}_2$  и  $p\text{-H}_2$  обусловлены ролью примесных молекул кислорода в процессах, определяющих развитие пластической деформации исследованных кристаллов.

С целью выявления аналитического вида зависимости между деформирующим напряжением  $\sigma$  и величиной относительной деформации  $\epsilon$  образцов  $\text{O}_2\text{-}n\text{-H}_2$  полученные экспериментальные зависимости  $\sigma(\epsilon)$  перестраивали в логарифмических координатах. На рис. 2 приведена характерная зависимость  $\ln \sigma - \ln \epsilon$  для образцов  $\text{O}_2\text{-}n\text{-H}_2$ . Анализ показал, что деформационные кривые растяжения  $\sigma(\epsilon)$  исследованных образцов  $n\text{-H}_2$  с примесью кислорода характеризуются наличием типичных для поликристаллического водорода [8,9] двух стадий деформации с разными законами изменения  $\sigma(\epsilon)$ . Первая стадия обнаруживается либо сразу, либо с небольшой задержкой в

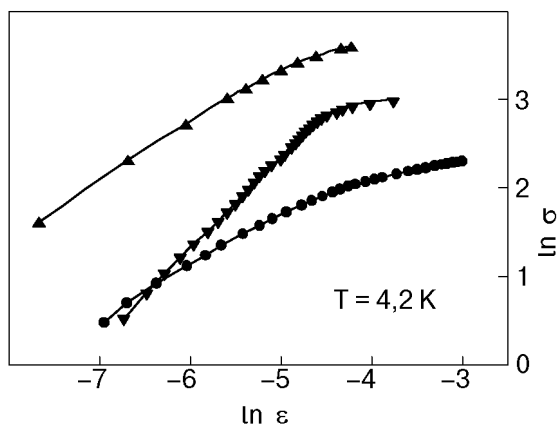


Рис. 2. Вид зависимостей  $\sigma(\epsilon)$ , полученных для поликристаллов  $n\text{-H}_2$  с примесью  $\text{O}_2$  ( $\blacktriangledown$ ), а также для поликристаллических образцов чистых  $n\text{-H}_2$  [8] ( $\blacktriangle$ ) и  $p\text{-H}_2$  [9] ( $\bullet$ ), перестроенных в логарифмическом масштабе.

случае  $s$ -образного хода кривых  $\sigma(\epsilon)$  (см. рис. 1) и характеризуется линейной зависимостью  $\sigma(\epsilon)$  с достаточно сильным упрочнением кристаллов. Коэффициент упрочнения  $d\sigma/d\epsilon$  равен  $1,6 \cdot 10^8$  дин/см<sup>2</sup>, что практически на порядок ниже упругого модуля  $n\text{-H}_2$  при этой температуре [10].

По достижении некоторого критического напряжения ( $17,7$  гс/мм<sup>2</sup>) в деформированных образцах  $\text{O}_2\text{-}n\text{-H}_2$  происходит переход к другому закону деформирования. Деформация образцов  $\text{O}_2\text{-}n\text{-H}_2$  характеризуется степенным законом  $\sigma \approx \epsilon^n$  с низким значением показателя степени  $n \approx 0,2$  вплоть до их разрушения, которое происходит при значительно более низких напряжениях, чем в случае чистого  $n\text{-H}_2$  [1,8]. При температуре  $4,2$  К столь низкое значение  $n$ , скорее, типично для поликристаллов  $p\text{-H}_2$  [9] и твердых растворов  $\text{Ne-}n\text{-H}_2$  [11], чем для образцов твердого нормального водорода ( $n \approx 0,4$  [8]).

Таким образом, если ориентироваться на более низкие по сравнению с характерными для чистого  $n\text{-H}_2$  значения  $\sigma$ , необходимые для достижения заданного уровня деформации исследованных образцов  $\text{O}_2\text{-}n\text{-H}_2$ , можно заключить, что из данных экспериментов не следует наличие упрочнения  $n\text{-H}_2$  молекулярным кислородом при температуре жидкого гелия. Следовательно, движение дислокаций в них оказывается в значительной мере облегчено, несмотря на присутствие в  $n\text{-H}_2$  тяжелых примесных молекул  $\text{O}_2$ . Наблюдаемое разупрочнение содержащих кислород водородных образцов, по аналогии с содержащими неон водородными кристаллами [11], может быть свя-

зано с образованием в исследованных образцах ван-дер-ваальсовых комплексов [12,13]. Другое (в данном случае более правдоподобное) объяснение наблюдаемого разупрочнения связано с процессами орто-пара превращения в  $n\text{-H}_2$ . Тот факт, что молекулы  $\text{O}_2$  обладают не только квадрупольным, но и магнитным моментом (см. [14,15]), является решающим для ускорения вблизи примесных молекул  $\text{O}_2$  в  $n\text{-H}_2$  естественной каталитической реакции [16], которая вызывает спонтанные переходы ближайших, соседствующих с молекулами кислорода, молекул  $o\text{-H}_2$  в более низкое по вращательной энергии парасостояние. Орто-пара конверсия обычно включает две стадии: спин-ядерный переход («опрокидывание» спина одного из входящих в молекулу  $\text{H}_2$  протонов) и колебательно-вращательный переход с передачей в виде двух фононов избыточной вращательной энергии ( $T \approx 170$  К, см. [14]) решеточным колебаниям. Таким образом, благодаря орто-пара конверсии, инициируемой парамагнитной примесью молекул  $\text{O}_2$  в твердом  $n\text{-H}_2$  [4], за несколько часов в значительной части объема исследованных образцов  $\text{O}_2\text{-}n\text{-H}_2$  молекулы  $o\text{-H}_2$  переходят в парасостояние. На образцы  $p\text{-H}_2$  примесные молекулы кислорода оказывают упрочняющее влияние (см. рис. 1), что согласуется с результатами работы [17] для  $p\text{-H}_2$  с пониженным до  $\approx 0,2\%$  ортосодержанием.

Авторы глубоко благодарны В. Г. Манжелию, М. А. Стржемечному, В. Д. Нацiku, М. И. Багацкому и А. И. Прохвятилову за обсуждение результатов, а также Т. Ф. Лемзяковой за хромотографический анализ водорода.

1. Ю. Е. Стеценко, Д. Н. Большуткин, Л. А. Индан, *ФТТ* **12**, 3636 (1970).
2. И. Н. Крупский, А. В. Леонтьева, Л. А. Индан, О. В. Евдокимова, *Письма в ЖЭТФ* **24**, 297 (1976).
3. S. C. Bates and T. L. Altshuler, *Cryogenics* **35**, 559 (1995).
4. V. Shevtsov, A. Shcherbakov, P. Malmi, E. Ylinen, and M. Punkkinen, *J. Low Temp. Phys.* **104**, 211 (1996).
5. И. Н. Крупский, А. В. Леонтьева, Л. А. Индан, О. В. Евдокимова, *ФНТ* **3**, 933 (1977).
6. И. А. Гиндин, В. М. Годжаев, Н. К. Нечволд, Я. Д. Стародубов, *ДАН СССР* **174**, 73 (1967).
7. Л. И. Даниленко, М. В. Зиновьев, В. А. Коваль, *ПТЭ* **2**, 212 (1973).
8. Л. А. Алексеева, О. В. Литвин, И. Н. Крупский, *ФНТ* **8**, 316 (1982).
9. Л. А. Алексеева, *Дисс. ... канд. физ.-мат. наук.*, ФТИНТ, Харьков (1986).

10. R. Wanner and H. Meyer, *J. Low Temp. Phys.* **11**, 715 (1973).
11. Л. А. Алексеева, М. А. Стржемечный, Г. Н. Щербаков, *ФНТ* **21**, 983 (1995); Л. А. Алексеева, М. А. Стржемечный, Ю. В. Бутенко, *ФНТ* **23**, 448 (1997).
12. Р. Е. Болтнев, Е. Б. Гордон, И. Н. Крушинская, А. А. Пельменев, Е. Н. Попов, О. Ф. Пугачев, *ФНТ* **18**, 819 (1992).
13. А. С. Барыльник, А. И. Прохвятилов, М. А. Стржемечный, Г. Н. Щербаков, *ФНТ* **19**, 625 (1993).
14. *Physics of Cryocrystals*, V. G. Manzhelii and Yu. A. Freiman (eds.), AIP PRESS, Woodbury New York (1996); *Криокристаллы*, Б. И. Веркин, А. Ф. Прихотько (ред.), Наукова думка, Киев (1983).
15. B. I. Verkin, V. G. Manzhelii, V. N. Grigoriev, V. A. Koval', V. V. Pashkov, V. G. Ivantsov, O. A. Tolkacheva, N. M. Zvyagina, and L. I. Pastur, *Handbook of Properties of Condensed Phases of Hydrogen and Oxygen*, Hemisphere Publishing Corporation, New York, Washington, Philadelphia, London (1991).
16. E. Cremer and V. Polanyi, *Trans. Faraday Society* **28**, 435 (1932).
17. Л. А. Алексеева, М. Н. Казеев, *Препринт ИАЭ* 5299/7, ИАЭ им. И. В. Курчатова, Москва (1991).

The effect of oxygen impurity on low temperature plasticity of solid natural hydrogen

L. A. Alekseeva and Yu. V. Butenko

Using the step-wise uniaxial tension in creep conditions the peculiarities of low-temperature plasticity of solid natural hydrogen ( $n\text{-H}_2$ ) of 99.99% purity (the main impurity — oxygen) is studied at liquid helium temperature. It is found that molecular oxygen has a significant effect on the stress-strain curve parameters of  $n\text{-H}_2$ . It is shown a softening of the crystal lattice of solid  $n\text{-H}_2$  which may be related to acceleration of ortho–para conversion in the hydrogen samples studied due to the presence of  $\text{O}_2$  impurity molecules in  $\text{H}_2$ .