


Донецкий физико-
технический
институт
им. А.А. Галкина



Физика и Техника Высоких Давлений

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
ОСНОВАН В ЯНВАРЕ 1991 г.
ВЫХОДИТ РАЗ В ТРИ МЕСЯЦА

том 29
1 2019

Содержание

<i>ШЕЛЕСТ В.В., ЧЕРВИНСКИЙ Д.А.</i> Применение исчисления дифференциальных форм в термодинамике. III. Нетривиальные способы решения основного уравнения термодинамики методами исчисления внешних дифференциальных форм	5
<i>МЕТЛОВ Л.С.</i> Флуктуационные и шумовые эффекты в различных физических системах	28
<i>ПИЛИПЕНКО Е.А., ТРОИЦКАЯ Е.П., ГОРБЕНКО Е.Е.</i> Фононы и энергия нулевых колебаний в сжатом кристаллическом неоне	64
<i>ВОЛКОВ Г.А., ВЬЮНЕНКО Ю.Н., ХЛОПКОВ Е.А.</i> О влиянии скорости охлаждения на формоизменение кольцевых силовых элементов из никелида титана во время прямого мартенситного превращения	78
<i>ЭФРОС Б.М., СОЛОВЬЕВА Л.Н., ЭФРОС Н.Б., ТЮТЕНКО В.С.</i> Термомеханическая обработка стареющих аустенитных хромоникелевых сталей	84

<i>ДРИПАН П.С., ШАЖКО Я.В., ВАСИЛЕНКО Н.И.</i> Оценка усилий за- прессовки анкеров в горный массив.....	91
<i>СТАРИКОВ Г.П., ЮРЧЕНКО В.М., МЕЛЬНИК Т.Н., ПОДРУХИН А.А.</i> Кинетика фильтрации и выделения метана на поверхность при пре- кращении ведения работ в угольных шахтах	95
<i>МУРГА В.В., ЖИХАРЕВ И.В., ЮРЬЕВ С.А.</i> Повышение эффективности воздушного охлаждения электродвигателя с полым ротором.....	104
<i>НОВИКОВ А.О., ШЕСТОПАЛОВ И.Н.</i> Шахтные исследования де- формирования массива, вмещающего выработки с комбинирован- ной рамно-анкерной крепью	110
<i>ФЕДЮК Д.О., ВАРЮХИН Д.В., ПРОКОФЬЕВА Л.Н., ТАРЯНИК Н.В.</i> Сверхпроводниковый соленоид для спектрометра ЯМР широких ли- ний на 300 МНz	121
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	
<i>ИЗОТОВ А.И., КИЛЬМАН Г.В., СИРОТКИН В.В., ШАЛАЕВ Р.В.</i> Воздействие отжига на характер проводимости углеродных пленок, легированных никелем.....	127

Contents

<i>SHELEST V.V., CHERVINSKII D.A.</i> Application of calculation of differential forms to thermodynamics. III. Non-trivial solution methods for the thermodynamics basic equation by calculation of external differential forms.....	5
<i>METLOV L.S.</i> Fluctuation and noise effects in different physical systems.....	28
<i>PILIPENKO E.A., TROITSKAYA E.P., GORBENKO Ie.Ie.</i> Phonons and zero-point energy in the compressed neon crystal.....	64
<i>VOLKOV G.A., VYUNENKO Yu.N., KHLOPKOV E.A.</i> On the effect of the cooling rate on the form change of the TiNi ring-shaped force elements in the course of the direct martensitic transformation.....	78
<i>EFROS B.M., SOLOV'EVA L.N., EFROS N.B., TYUTENKO V.S.</i> Thermomechanical treatment of the aging austenitic chromium-nickel steels	84

<i>DRIPAN P.S., SHAGKO Ya.V., VASILENKO N.I.</i> Assessment of the pressing force for anchors in the rock massif.....	91
<i>STARIKOV G.P., YURCHENKO V.M., MELNIK T.N., PODRUKHIN A.A.</i> Kinetics of methane filtration and release on the land surface after excavation shutdown in coal mines	95
<i>MURGA V.V., ZHIKHAREV I.V., YURIEV S.A.</i> Improvement of efficiency of air cooling of an electric motor with a hollow rotor.....	104
<i>NOVIKOV A.O., SHESTOPALOV I.N.</i> Mine studies of the deformation of the massif containing the output with a combined frame-anchor lining.....	110
<i>FEDYUK D.O., VARYUKHIN D.V., PROKOF'EVA L.N., TARYANIK N.V.</i> Superconducting solenoid for the spectrometer of NMR of wide lines at 300 MHz.....	121
SHORT MESSAGES	
<i>IZOTOV A.I., KILMAN G.V., SIROTKIN V.V., SHALAEV R.V.</i> Annealing effect on the conductivity of nickel-doped carbon films.....	127

PACS: 65.40.gd, 65.40.G–, 65.40.De, 65.60.+a, 65.90.+i

В.В. Шелест, Д.А. Червинский

ПРИМЕНЕНИЕ ИСЧИСЛЕНИЯ
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ФОРМ В ТЕРМОДИНАМИКЕ.
III. НЕТРИВИАЛЬНЫЕ СПОСОБЫ РЕШЕНИЯ ОСНОВНОГО
УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ МЕТОДАМИ ИСЧИСЛЕНИЯ
ВНЕШНИХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ФОРМ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 25 декабря 2018 года

Продemonстрированы нестандартные приемы аппарата исчисления внешних дифференциальных форм в термодинамике. Показано, что применение соответствующего математического формализма к основному соотношению термодинамики, объединяющему в себе два начала, позволяет унифицировать определение связей между термодинамическими координатами, силами, а также их производными.

Ключевые слова: стандартные дифференциальные формы, внешние дифференциальные формы, термодинамические потенциалы, метод якобианов

Введение

Основополагающие уравнения термодинамики позволяют на базе дифференциальных форм получить соотношения между термодинамическими коэффициентами, описывающими тепловые и механические свойства системы. Дифференциальные формы можно разделить на традиционно используемые внутренние [1,2] и внешние [3–6]. Использование исчисления внешних дифференциальных форм в физике, в частности в термодинамике, позволяет расширить сферу применимости этого математического аппарата, по-новому взглянуть на общеизвестные результаты и на базе этой методологии наметить пути для получения новых результатов.

Как математическая дисциплина исчисление внешних дифференциальных форм было предложено Э. Картаном относительно недавно [3]. Являясь одним из необходимых инструментов дифференциального исчисления и дифференциальной геометрии и опираясь на более широкое понимание понятия векторного пространства, данная область науки помогает построить глубокую и адекватную модель реальности. На основе формализма внешних дифференциальных форм стандартные уравнения, связывающие дифференциалы различных термодинамических переменных, предстают в виде уравнений, связывающих 1- и 2-формы соответственно.

Отметим, что в математическом смысле внешние дифференциальные формы имеют не менее (если не более) глубокий базис, чем стандартные дифференциальные формы. Авторы солидарны с теми исследователями, которые придерживаются мнения, что две ветви исчисления дифференциальных форм взаимно дополняют друг друга и позволяют глубже понять сущность физических законов.

1. Основное уравнение термодинамики в представлении внешних дифференциальных форм

Рассмотрим однородную систему с переменным числом частиц, которая характеризуется следующими величинами: энтропией S , внутренней энергией U , объемом V и числом частиц N_i , где индекс i обозначает i -ю компоненту системы. Дифференциалы данных переменных в прямом дифференциальном исчислении связаны посредством первого и второго начал термодинамики соответствующим уравнением [1,2,4,5]. Коэффициентами в этом основном уравнении выступают интенсивные переменные: температура T , давление P и химические потенциалы μ_i .

В контексте исчисления внешних дифференциальных форм вид основного уравнения формально остается прежним при замене оператора прямого дифференцирования d на внешний дифференциал \tilde{d} [3–6]:

$$T\tilde{d}S = \tilde{d}U + P\tilde{d}V - \mu_i\tilde{d}N_i. \quad (1)$$

По повторяющимся индексам подразумевается суммирование. Выражение (1) – комбинация 1-форм. Коэффициенты при внешних дифференциалах – это 0-формы (функции).

Для простоты исследуем системы, в которых перенос масс отсутствует. В данном случае основное уравнение термодинамики (1) приобретает вид

$$T\tilde{d}S = \tilde{d}U + P\tilde{d}V. \quad (2)$$

Равенство (2) допускает следующие преобразования.

Если умножить его на $1/T$ и, учитывая принципы исчисления внешних дифференциальных форм [3–6], применить к полученному соотношению

$$\tilde{d}S = \frac{\tilde{d}U}{T} + \frac{P}{T}\tilde{d}V \quad (2a)$$

операцию внешнего дифференцирования \tilde{d} , то получим равенство

$$0 = -\frac{\tilde{d}T\wedge\tilde{d}U}{T^2} + \frac{\tilde{d}P\wedge\tilde{d}V}{T} - \frac{P}{T^2}\tilde{d}T\wedge\tilde{d}V.$$

Упрощение последнего соотношения приводит нас к уравнению, связывающему 2-формы:

$$0 = \tilde{d}T\wedge\tilde{d}U + P\tilde{d}T\wedge\tilde{d}V + T\tilde{d}V\wedge\tilde{d}P. \quad (3)$$

Очевидно, уравнение (3) связывает переменные из многообразия (T, P, V, U) . При этом $S = \text{const}$. Другими словами, если в прямом дифференциальном исчислении в уравнении (2) положить $S = \text{const}$ и провести такие же выкладки, то получим равенство (3).

Если умножить уравнение (2) на $1/P$ и провести действия, аналогичные вышеприведенным, то для 2-форм получим следующее уравнение:

$$0 = \tilde{d}P \wedge \tilde{d}U + P \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S + T \tilde{d}S \wedge \tilde{d}P. \quad (4)$$

Соотношение (4) связывает переменные многообразия (T, P, S, U) . При этом подразумевается, что $V = \text{const}$.

Если мы умножим/поделим левую и правую части уравнения (2) на V , а затем продифференцируем его по правилам внешнего дифференцирования, то после соответствующих упрощений получим уравнения для 2-форм:

$$0 = \tilde{d}V \wedge \tilde{d}U \mp V \tilde{d}V \wedge \tilde{d}P \mp V \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S + T \tilde{d}S \wedge \tilde{d}V. \quad (5)$$

В (5) знак « \leftarrow » соответствует умножению, а знак « \rightarrow » – делению на V . Равенства связывают переменные из многообразия (T, P, V, S, U) .

В случае умножения/деления соотношения (2) на S с последующим дифференцированием и соответствующими преобразованиями получим уравнения для 2-форм вида

$$0 = \tilde{d}S \wedge \tilde{d}U \pm S \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S \pm S \tilde{d}V \wedge \tilde{d}P + P \tilde{d}S \wedge \tilde{d}V, \quad (6)$$

которые связывают переменные из многообразия (T, P, V, S, U) . Здесь знак « \rightarrow » соответствует умножению, а знак « \leftarrow » – делению на S . Заметим, что противоположность знаков при подобных членах в равенствах (5) и (6) обусловлена противоположностью знаков при членах с $\tilde{d}S$ и $\tilde{d}V$ в уравнении (П.9) (см. приложение), которое аналогично (2).

2. Особые приемы решения модифицированного основного уравнения термодинамики

Исследуем уравнение (3). Оно может быть решено в переменных (T, P) , (T, V) , (P, V) , (T, U) , (P, U) , (V, U) . Найдем такое решение для случая переменных (T, P) . Тогда следует задать функции (0-формы) вида $V = V(T, P)$, $U = U(T, P)$. Затем из 0-форм образуем 1-формы вида $\tilde{d}V = (\partial V / \partial T)_P \tilde{d}T + (\partial V / \partial P)_T \tilde{d}P$ и $\tilde{d}U = (\partial U / \partial T)_P \tilde{d}T + (\partial U / \partial P)_T \tilde{d}P$. Подставляя полученные 1-формы в равенство (3) и совершая тривиальные преобразования (следуя методике внешних дифференциальных форм), получаем тождество

$$\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right\} = 0,$$

из которого в силу условия $\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P \neq 0$ следует равенство

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0. \quad (7)$$

Преобразуем соотношение (7). Для этого умножим его на $(\partial P / \partial V)_T$ и учтем, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial(U, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)} = \frac{\partial(U, T)}{\partial(V, T)} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T,$$

а

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)} = -\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

Тогда в результате будем иметь эквивалентное соотношению (7) уравнение

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0. \quad (8)$$

Само равенство (8) может быть доказано непосредственно, если учесть определения $P = -(\partial U / \partial V)_S$, $T = (\partial U / \partial S)_V$ и соотношение $(\partial P / \partial T)_S = (\partial S / \partial V)_T$, следующие из первого начала термодинамики (см. приложение). Там же, в приложении, приведен вывод уравнений (7) и (8) в прямом дифференциальном исчислении.

Заметим, что уравнение (8) может быть представлено в виде

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T. \quad (9)$$

Равенство (9) в сжатой форме включает в себе информацию, содержащуюся в уравнениях (7) и (8). Фактически это производная сложной функции $U = U(S(V), V)$ при $T = \text{const}$. Это частный случай общего математического правила дифференцирования таких функций (см. [6, 7], а также приложение).

Рассмотрим уравнение (3) в переменных (T, V) . Подобный путь решения предполагает введение 0-форм в виде функций $U = U(T, V)$, $P = P(T, V)$, а значит, и 1-форм вида $\tilde{d}U = (\partial U / \partial T)_V \tilde{d}T + (\partial U / \partial V)_T \tilde{d}V$, $\tilde{d}P = (\partial P / \partial T)_V \tilde{d}T + (\partial P / \partial V)_T \tilde{d}V$. После подстановки этих 1-форм в соотношение (3) последнее сводится к произведению двух сомножителей

$$0 = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right\} \tilde{d}T \wedge \tilde{d}V,$$

один из которых $\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V \neq 0$. Таким образом, мы приходим к вышеупомянутому соотношению (8).

В случае выбора в качестве независимых переменных (T, U) 0-формами следует считать функции $V = V(T, U)$, $P = P(T, U)$. Из них внешним диффе-

ренцированием получаем 1-формы вида $\tilde{d}V = (\partial V / \partial T)_U \tilde{d}T + (\partial V / \partial U)_T \tilde{d}U$, $\tilde{d}P = (\partial P / \partial T)_U \tilde{d}T + (\partial P / \partial U)_T \tilde{d}U$. В результате подстановки последних в уравнение (3) его можно преобразовать к произведению двух сомножителей, один из которых $\tilde{d}T \wedge \tilde{d}U \neq 0$, а второй

$$1 + P \left(\frac{\partial V}{\partial U} \right)_T + T \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, U)} = 0. \quad (10)$$

Опираясь на методологию якобианов, покажем, что соотношения (8) и (10) эквивалентны. Для этого выражение (10) умножим на производную $(\partial U / \partial V)_T$. Очевидные преобразования, как-то:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial U} \right)_T = \frac{\partial(U, T)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(U, T)} = 1$$

и

$$\frac{\partial(U, T)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, U)} = - \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

приводят нас к доказательству исходного положения.

Рассмотрим решение уравнения (3) в переменных (P, V) . Подобный выбор переменных влечет за собой задание 0-форм посредством функций $T = T(P, V)$, $U = U(P, V)$, которые порождают 1-формы $\tilde{d}T = (\partial T / \partial P)_V \tilde{d}P + (\partial T / \partial V)_P \tilde{d}V$ и $\tilde{d}U = (\partial U / \partial P)_V \tilde{d}P + (\partial U / \partial V)_P \tilde{d}V$. Подстановка последних в уравнение (3) приводит нас к равенству

$$\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V \left\{ \frac{\partial(T, U)}{\partial(P, V)} + P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V - T \right\} = 0,$$

из которого при условии $\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V \neq 0$ получим записанное в терминах якобианов соотношение

$$\frac{\partial(T, U)}{\partial(P, V)} + P \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} - T = 0. \quad (11)$$

Преобразуем уравнение (11), умножив его на якобиан $\partial(P, V) / \partial(T, V)$. После вычислений типа

$$\frac{\partial(T, U)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(T, U)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(U, T)}{\partial(V, T)},$$

$$\frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = 1$$

из (11) получаем записанное в якобианах соотношение

$$\frac{\partial(U, T)}{\partial(V, T)} + P - T \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = 0, \quad (12)$$

которое эквивалентно уравнению (8).

Некоторые другие пары независимых переменных, которые можно использовать для решения уравнения (3), рассмотрены в приложении.

Исследуем теперь уравнение (4). Его решение позволяет выбрать из многообразия четырех переменных такие пары: (T, P) , (T, S) , (P, S) , (T, U) , (P, U) , (S, U) .

Рассмотрим решение уравнения (4) на базе переменных (P, S) . Данный выбор автоматически определяет 0-формы $T = T(P, S)$ и $U = U(P, S)$, а также 1-формы $\tilde{d}T = (\partial T / \partial P)_S \tilde{d}P + (\partial T / \partial S)_P \tilde{d}S$ и $\tilde{d}U = (\partial U / \partial P)_S \tilde{d}P + (\partial U / \partial S)_P \tilde{d}S$. Подстановка таких дифференциалов в уравнение (4) и выполнение преобразований с учетом правил оперирования с символами исчисления внешних дифференциальных форм [3–6] приведут нас к равенству

$$0 = \tilde{d}P \wedge \tilde{d}S \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_P + P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S - T \right\}. \quad (13)$$

Из (13) в силу того, что $\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S \neq 0$, вытекает нетривиальное соотношение

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_P + P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S - T = 0. \quad (14)$$

Преобразуем полученное равенство к эквивалентной форме. Для этого умножим выражение (14) на производную $(\partial P / \partial T)_S$ и используем методологию якобианов. Учитывая, что

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S &= \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} = 1, \\ \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S &= \frac{\partial(U, P)}{\partial(S, P)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} = - \frac{\partial(U, P)}{\partial(T, S)} = \\ &= - \frac{\partial(U, P)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = \frac{\partial(U, P)}{\partial(V, P)} \cdot 1 = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P, \end{aligned}$$

а также соотношение Максвелла [7]:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P,$$

находим эквивалентное (14) равенство

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P + P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S = 0. \quad (15)$$

Опираясь на определения термодинамических сил через производные внутренней энергии и вышеприведенное соотношение Максвелла, выражение (15) можно представить в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = 0. \quad (16)$$

Заметим, что уравнение (16) является не чем иным, как определением производной сложной функции $U = U(S(V), V)$ при $P = \text{const}$.

Рассмотрим вариант выбора переменных (T, P) . При данном варианте следует оперировать 0-формами типа $U = U(T, P)$, $S = S(T, P)$. Тогда 1-формы (другими словами, внешние дифференциалы этих функций) будут иметь вид $\tilde{d}U = (\partial U / \partial T)_P \tilde{d}T + (\partial U / \partial P)_T \tilde{d}P$ и $\tilde{d}S = (\partial S / \partial T)_P \tilde{d}T + (\partial S / \partial P)_T \tilde{d}P$. Подстановка 1-форм в уравнение (4) позволяет преобразовать его к виду

$$0 = \tilde{d}P \wedge \tilde{d}T \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P - P \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \right\}.$$

Из последнего соотношения при условии $\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T \neq 0$ следует равенство

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P - P \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = 0. \quad (17)$$

Умножим уравнение (17) на якобиан $\partial(P, T) / \partial(S, T)$. После тривиальных преобразований

$$\frac{\partial(U, P)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} = - \frac{\partial(U, P)}{\partial(S, T)},$$

$$\frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} = 1,$$

$$\frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} = - \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)}$$

оно переходит в равенство

$$\frac{\partial(U, P)}{\partial(S, T)} + P - T \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} = 0. \quad (18)$$

Легко показать, что соотношение (18) тождественно (15), поскольку $\partial(P, S) / \partial(T, S) = (\partial P / \partial T)_S$, а первое слагаемое в (18) с учетом известного калибровочного соотношения [3–6, 8] типа $\partial(S, T) / \partial(V, P) = 1$ тривиально преобразуется к соответствующему виду, а именно:

$$\frac{\partial(V, P)}{\partial(S, T)} \cdot 1 = \frac{\partial(V, P)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, P)} = \frac{\partial(U, P)}{\partial(V, P)} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P.$$

Исследуем уравнение (4), используя пару переменных (P, U) . В этом случае подобный выбор однозначно задает 0-формы $T = T(P, U)$, $S = S(P, U)$, которые определяют 1-формы $\tilde{d}T = (\partial T / \partial P)_U \tilde{d}P + (\partial T / \partial U)_P \tilde{d}U$ и

$\tilde{d}S = (\partial S / \partial P)_U \tilde{d}P + (\partial S / \partial U)_P \tilde{d}U$. Подставляя последние в (4) и совершая соответствующие преобразования, получаем уравнение вида

$$0 = \tilde{d}P \wedge \tilde{d}U \left\{ 1 + P \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, U)} - T \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_P \right\},$$

из которого в силу $\tilde{d}P \wedge \tilde{d}U \neq 0$ следует

$$1 + P \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, U)} - T \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_P = 0. \quad (19)$$

От уравнения (19) перейдем к его эквивалентной форме

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_P + P \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_P \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, U)} - T = 0.$$

Из последнего равенства, учитывая определения $P = -(\partial U / \partial V)_S$, $T = (\partial U / \partial S)_V$ и опираясь на формализм якобианов, получим следующее равносильное уравнение:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V. \quad (20)$$

Последнее есть не что иное, как определение производной от сложной функции $U = U(P(S), S)_V$.

Если рассмотреть решение уравнения (4), используя переменные (S, U) , то в этом случае 0-формами предстанут функции $P = P(S, U)$, $T = T(S, U)$. Их внешними дифференциалами (1-формами) будут $\tilde{d}P = (\partial P / \partial S)_U \tilde{d}S + (\partial P / \partial U)_S \tilde{d}U$ и $\tilde{d}T = (\partial T / \partial S)_U \tilde{d}S + (\partial T / \partial U)_S \tilde{d}U$. После подстановки этих 1-форм в (4) и совершения преобразований, аналогичных вышеуказанным, будем иметь

$$0 = \tilde{d}S \wedge \tilde{d}U \left\{ \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_U - P \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_S + T \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_S \right\}.$$

Из последнего выражения в силу $\tilde{d}S \wedge \tilde{d}U \neq 0$ следует нетривиальное соотношение

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_U - P \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_S + T \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_S = 0. \quad (21)$$

Преобразуем (21). Умножая это выражение на производную $(\partial U / \partial T)_S$ с целью избавления от производной при переменной P , после тривиальных преобразований, использующих методику якобианов

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_U \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_S = \frac{\partial(P, U)}{\partial(S, U)} \frac{\partial(U, S)}{\partial(T, S)} = - \frac{\partial(P, U)}{\partial(T, S)} =$$

$$= -\frac{\partial(P,U)}{\partial(P,V)} \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,S)} = -\frac{\partial(P,U)}{\partial(P,V)} = -\frac{\partial(U,P)}{\partial(V,P)} = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P$$

и

$$\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_S \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_S = \frac{\partial(T,S)}{\partial(U,S)} \frac{\partial(U,S)}{\partial(T,S)} = 1,$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_S \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_S = \frac{\partial(P,S)}{\partial(U,S)} \frac{\partial(U,S)}{\partial(T,S)} = \frac{\partial(P,S)}{\partial(T,S)} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S,$$

придем к полученному ранее соотношению (15).

Рассмотрим уравнения (5) и (6). В каждом из них второе и третье слагаемые в сумме дают нуль. Это автоматически доказывается дифференцированием соотношения (2) [3–6].

Другими словами, учитывая равенство $\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S = \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V$, приводящее к калибровочному соотношению [4–6], записываемому в форме якобианов как $\partial(T,S)/\partial(P,V) = 1$ либо $\partial(P,V)/\partial(T,S) = 1$, уравнения (5) и (6) представим в форме

$$0 = \tilde{d}V \wedge \tilde{d}U + T \tilde{d}S \wedge \tilde{d}V, \quad (22)$$

$$0 = \tilde{d}S \wedge \tilde{d}U + P \tilde{d}S \wedge \tilde{d}V. \quad (23)$$

Тривиальные решения уравнений (5) и (6) приводят к символическим соотношениям, выражающим определения температуры и давления соответственно в формализме исчисления внешних дифференциальных форм:

$$T = \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}U}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}, \quad (24)$$

$$P = -\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}U}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}. \quad (25)$$

Соотношения (24) и (25) также можно получить, если произвести внешнее умножение уравнения (2) на дифференциалы $\tilde{d}V$ и $\tilde{d}S$ соответственно, а затем выполнить элементарные алгебраические действия.

Докажем, что выражения (24) и (25) соответствуют общепринятым в термодинамике соотношениям. Для этого следует преобразовать одну из 2-форм (находящуюся либо в числителе, либо в знаменателе данных выражений). Выбирая наиболее простой путь, будем преобразовывать 2-форму, стоящую в числителе.

Задаем 0-форму $U = U(S, V)$ и записываем соответствующую 1-форму в виде $\tilde{d}U = (\partial U / \partial S)_V \tilde{d}S + (\partial U / \partial V)_S \tilde{d}V$. Затем вычисляем 2-форму, стоящую в числителях формул (22) и (23). В результате будем иметь: $\tilde{d}V \wedge \tilde{d}U = (\partial U / \partial S)_V \tilde{d}V \wedge \tilde{d}S$ и $\tilde{d}S \wedge \tilde{d}U = (\partial U / \partial V)_S \tilde{d}S \wedge \tilde{d}V = -(\partial U / \partial V)_S \tilde{d}V \wedge \tilde{d}S$.

Подставляя найденные 2-формы в (24), (25) и сокращая равные величины в числителях и знаменателях дробей, получаем стандартные определения термодинамических сил (в рамках прямого дифференциального исчисления) [1,2,4–6]. Таким способом получаем определения температуры и давления, которые использовались ранее в статье для получения из формулы (8) выражения (9).

Если поделить (24) на (25), то получим

$$\frac{T}{P} = \frac{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}S}. \quad (26)$$

Докажем, что равенство (26) соответствует определению дроби T/P . Для этого преобразуем числитель и знаменатель правой части данного выражения. Подставляя в (26) вышеприведенные 2-формы (использованные для преобразования равенств (24) и (25)), находим, что

$$T/P = -(\partial U / \partial S)_V / (\partial U / \partial V)_S. \quad (27)$$

Опираясь на методологию якобианов, из (27) можно получить нетривиальное определение данной дроби:

$$\frac{T}{P} = -\frac{\partial(U, V) / \partial(U, S)}{\partial(S, V) / \partial(V, S)} = \frac{\partial(U, V)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(U, S)} = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_U.$$

Заметим, что соотношение (26) легко выводится из уравнения (2) умножением его на функцию U , дальнейшим дифференцированием и учетом равенства $\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S = \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V$. Последнее элементарно приводится к известным калибровочным соотношениям

$$\frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = 1, \quad (28)$$

$$\frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = 1. \quad (29)$$

Покажем, что указанные в (28), (29) равенства между символическими записями калибровочных соотношений на языке внешних дифференциальных форм и тех же соотношений, выраженных в терминах якобианов, действительно имеют место.

В случае (28) за 0-формы принимаем $T = T(P, V)$, $S = S(P, V)$. Задаем соответствующие 1-формы: $\tilde{d}T = (\partial T / \partial P)_V \tilde{d}P + (\partial T / \partial V)_P \tilde{d}V$ и $\tilde{d}S = (\partial S / \partial P)_V \tilde{d}P + (\partial S / \partial V)_P \tilde{d}V$. Далее вычисляем 2-форму

$$\begin{aligned} \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S &= \{(\partial T / \partial P)_V \tilde{d}P + (\partial T / \partial V)_P \tilde{d}V\} \wedge \{(\partial S / \partial P)_V \tilde{d}P + (\partial S / \partial V)_P \tilde{d}V\} = \\ &= \{(\partial T / \partial P)_V (\partial S / \partial V)_P - (\partial T / \partial V)_P (\partial S / \partial P)_V\} \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V. \end{aligned}$$

Окончательно выводим равенство

$$\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V. \quad (30)$$

Чтобы получить результат (28), необходимо разделить правую и левую части выражения (30) на $\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V$ и выполнить сокращение в правой части. Соответственно для доказательства равенства (29) следует поступить наоборот: обе части указанного равенства поделить на $\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S$. Однако теперь дополнительно их же следует поделить на якобиан $\partial(T, S) / \partial(P, V)$. Далее нужно выполнить сокращение якобианов и в левой части равенства учесть, что $1 / \{\partial(T, S) / \partial(P, V)\} = \partial(P, V) / \partial(T, S)$. Последнее соотношение отвечает алгебре взаимно-обратных определителей, что можно доказать непосредственным вычислением без использования техники якобианов.

Для доказательства равенства дробей в (29) можно поступить аналогично выводу соотношения (30). Только теперь мы должны исходить из 0-форм вида $P = P(T, S)$, $V = V(T, S)$. В результате получаем равенство

$$\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V = \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S. \quad (31)$$

Еще раз отметим, что мобильность аппарата внешних дифференциальных форм позволяет получить доказываемое выражение более коротким путем. Разделив левую и правую части равенства (30) на $\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S$ и выполнив сокращения, будем иметь

$$1 = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}.$$

После тривиальных преобразований получаем равенство

$$\frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)}. \quad (32)$$

Если поступить наоборот, деля обе части исходного равенства (30) на $\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V$, то в результате преобразований будем иметь

$$\frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)}. \quad (33)$$

Очевидно, равенства (32) и (33) можно аналогичным образом получить из соотношения (31).

Отметим, что равенство единице якобианов в формулах (28) и (29) доказывается в [4–6, 8].

3. Замечания

Особенностью уравнений (3) и (4) является то обстоятельство, что от них можно перейти к 2-формам, содержащим внешние дифференциалы термо-

динамических характеристических функций W, F, G [1,2,4–6], поскольку последние связаны с внутренней энергией посредством соотношений $W = U + PV$, $F = U - TS$, $G = U - TS + PV$. Нетрудно видеть, что все эти термодинамические функции взаимозависимы. Поэтому и 1-форма от внутренней энергии может быть однозначно выражена через комбинации соответствующих 1-форм: $\tilde{d}U = \tilde{d}F + S\tilde{d}T + T\tilde{d}S = \tilde{d}W - V\tilde{d}P - P\tilde{d}V = \tilde{d}G + S\tilde{d}T + T\tilde{d}S - V\tilde{d}P - P\tilde{d}V$. Последние, будучи подставлены в соотношения (3) или (4), приведут нас к уравнениям, связывающим 2-формы, одна из которых является внешним дифференциалом соответствующего потенциала. В этом контексте все действия, совершенные в настоящей работе с внутренней энергией, автоматически могут быть произведены и с другими термодинамическими функциями.

В частности, записав внешние дифференциалы соответствующих термодинамических потенциалов

$$\begin{aligned}\tilde{d}W &= -T\tilde{d}S + V\tilde{d}P, \\ \tilde{d}F &= -S\tilde{d}T - P\tilde{d}V, \\ \tilde{d}G &= -S\tilde{d}T + V\tilde{d}P\end{aligned}\tag{34}$$

и выполнив тривиальные действия, легко получить символические равенства типа (24), (25) следующего вида:

$$\begin{aligned}T &= (\tilde{d}W \wedge \tilde{d}P) / (\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S), \\ V &= (\tilde{d}W \wedge \tilde{d}S) / (\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S) = (\tilde{d}G \wedge \tilde{d}T) / (\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T), \\ P &= (\tilde{d}F \wedge \tilde{d}P) / (\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V), \\ S &= (\tilde{d}F \wedge \tilde{d}V) / (\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T) = (\tilde{d}G \wedge \tilde{d}P) / (\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T).\end{aligned}\tag{35}$$

Так, для определения температуры и объема из первого равенства (34) мы его вначале умножили на $\tilde{d}P$, а затем на $\tilde{d}S$. Из полученных соотношений и находятся искомые величины. Коэффициенты при дифференциалах в остальных равенствах (34) находятся по аналогии. Наконец, из символических равенств (35) можно получить и нетривиальные определения комбинаций термодинамических переменных, парных и тройных произведений и частных производных. При этом очевидным условием выступает вхождение всех переменных в такие равенства исключительно в первой степени.

Одним из основных соотношений, получаемых в статье, является следующая фундаментальная связь между частными производными от произвольной функции трех переменных $\varphi = \varphi(x, y(x), z(x, y))$ при особом условии $z = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)_{y,z} \left(\frac{\partial x}{\partial x}\right)_z + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)_{x,z} \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z + 0,\tag{36}$$

используемая, в частности, в [7]. При решении поставленных в работе задач три переменные (x, y, z) выбираем из многообразия четырех величин (T, S, P, V) . Поэтому общее число уравнений термодинамики типа (30) равно $4! = 24$.

Еще раз подчеркнем, что под функцией φ можно понимать любую физическую величину, зависящую от упомянутых термодинамических переменных. В частности, в работе [7] это соотношение использовано для вывода простых и сложных связей между термодинамическими коэффициентами, а в монографии [9] оно применяется при описании зависимости частот фононного спектра молекулярных кристаллов от термодинамических переменных (T, P, V) в частном случае, когда $P = \text{const}$.

Отметим, что в настоящей работе мы пришли к подтверждению равенства (36) для случая, когда функция φ соответствует внутренней энергии U .

4. Обсуждение

Запись основного соотношения термодинамики в представлении внешних дифференциальных форм приводит нас к равенству (1), связывающему 1-формы соответствующих термодинамических переменных. При этом коэффициенты при дифференциалах являются 0-формами. Исходя из (1), были получены несколько важных равенств для 2-форм: (3)–(6). Решение последних привело к ряду соотношений. Как оказывается, эти связи между термодинамическими производными (через которые выражаются термодинамические коэффициенты, описывающие свойства среды) могут быть фундаментальным образом выражены на языке исчисления внешних дифференциальных форм.

По сути почти все связи между термодинамическими производными могут быть сведены к одному уравнению вида (36), которое эффективно использовалось в [6,7]. Данное соотношение с математической точки зрения представляет собой правило дифференцирования сложной функции.

Выводы

Продemonстрированный в работе подход к решению основного дифференциального уравнения термодинамики, объединяющего два ее начала, нестандартными методами, основанными на исчислении внешних дифференциальных форм, позволил оценить фундаментальность и эффективность применяемого математического аппарата. Показаны преимущества такого математического языка по отношению к стандартным дифференциальным формам. Расширение диапазона использования дифференциальных форм позволяет раскрыть потенциальные возможности данной дисциплины, наглядно продемонстрированные как в [3–6], так и в настоящей статье (при исследовании соотношений между физическими величинами, в частности в термодинамике [4–6]). Кроме того, в [4–6] и в данной статье показана взаимодополняемость стандартных и внешних дифференциальных 1- и 2-форм. С геометрических позиций получены нетривиальные связи между термодинамическими

коэффициентами, которые с точки зрения внешних дифференциальных форм используют понятие векторного пространства (в широком смысле).

По нашему мнению, исчисление внешних дифференциальных форм расширяет горизонты понимания физических законов, углубляет осознание фундаментальности понятия векторного пространства, способствует теоретическому обоснованию многих явлений на должном академическом уровне.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Варианты решения основного уравнения термодинамики

Рассмотрим решение уравнений (3), (4) на базисе переменных (T, U) . Для такого решения за 0-формы в равенстве (3) следует принять функции $P = P(T, U)$, $V = V(T, U)$. Из них внешним дифференцированием получаем 1-формы

$$\tilde{d}P = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_U \tilde{d}T + \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_T \tilde{d}U,$$

$$\tilde{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_U \tilde{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial U} \right)_T \tilde{d}U.$$

В результате подстановки 1-форм в уравнение (3) оно приобретает вид

$$0 = \tilde{d}T \wedge \tilde{d}U \left\{ 1 + P \left(\frac{\partial V}{\partial U} \right)_T + T \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, U)} \right\}. \quad (\text{П.1})$$

Очевидно, поскольку $\tilde{d}T \wedge \tilde{d}U \neq 0$, из (П.1) следует равенство

$$1 + P \left(\frac{\partial V}{\partial U} \right)_T + T \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, U)} = 0. \quad (\text{П.2})$$

Уравнение (П.2) легко приводится к виду (8). Покажем это, используя технику якобианов. Умножим соотношение (П.2) на $(\partial U / \partial V)_T = \partial(U, T) / \partial(V, T)$.

Проведем очевидные преобразования:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial U} \right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial(V, T)}{\partial(U, T)} \frac{\partial(U, T)}{\partial(V, T)} = 1,$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, U)} = \frac{\partial(U, T)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, U)} = - \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V.$$

В результате таких выкладок приходим к нужному результату.

Для сравнения решим уравнение (3) в переменных (P, U) . В данном случае 0-формами выступают функции $T = T(P, U)$, $V = V(P, U)$. Из них получаем 1-формы $\tilde{d}T = (\partial T / \partial P)_U \tilde{d}P + (\partial T / \partial U)_P \tilde{d}U$ и $\tilde{d}V = (\partial V / \partial P)_U \tilde{d}P +$

$+(\partial V / \partial U)_P \tilde{d}U$. Подставив эти 1-формы в равенство (3) и проделав соответствующие преобразования, опирающиеся на исчисление внешних дифференциальных форм, приходим к соотношению

$$0 = \tilde{d}P \wedge \tilde{d}U \left\{ \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_U + P \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, U)} - T \left(\frac{\partial V}{\partial U} \right)_P \right\}. \quad (\text{П.3})$$

Из уравнения (П.3) в силу условия $\tilde{d}P \wedge \tilde{d}U \neq 0$ вытекает следующая связь:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_U + P \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, U)} - T \left(\frac{\partial V}{\partial U} \right)_P = 0. \quad (\text{П.4})$$

Покажем, что последнее равенство эквивалентно уравнению (8). Умножим (П.4) на якобиан $\partial(P, U) / \partial(T, V)$ и выполним такие преобразования:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_U \frac{\partial(P, U)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(T, U)}{\partial(P, U)} \frac{\partial(P, U)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(U, T)}{\partial(V, T)} = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T,$$

$$\frac{\partial(T, V)}{\partial(P, U)} \frac{\partial(P, U)}{\partial(T, V)} = 1,$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial U} \right)_P \frac{\partial(P, U)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(V, P)}{\partial(U, P)} \frac{\partial(P, U)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V.$$

После учета этих вычислений получим упомянутую эквивалентность.

Для решения уравнения (4) в качестве 0-форм следует взять функции $P = P(T, U)$, $S = S(T, U)$. В этом случае 1-формами являются их внешние дифференциалы

$$\tilde{d}P = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_U \tilde{d}T + \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_T \tilde{d}U,$$

$$\tilde{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_U \tilde{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_T \tilde{d}U.$$

Подставим данные 1-формы в соотношение (4) и получим следующее уравнение:

$$0 = \tilde{d}T \wedge \tilde{d}U \left\{ \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_U + P \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_T + T \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, U)} \right\}. \quad (\text{П.5})$$

Из последнего соотношения в силу условия $\tilde{d}T \wedge \tilde{d}U \neq 0$ вытекает связь между термодинамическими силами и термодинамическими производными:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_U + P \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_T + T \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, U)} = 0. \quad (\text{П.6})$$

Опираясь на методологию якобианов, упростим последнее выражение. Умножим его на $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_T = \frac{\partial(U, T)}{\partial(S, T)}$ и проведем следующие преобразования:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_U &= \frac{\partial(U, T)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(P, U)}{\partial(T, U)} = -\frac{\partial(P, U)}{\partial(S, T)} = \\ &= -\frac{\partial(P, U)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(S, T)} = \frac{\partial(U, P)}{\partial(V, P)} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P. \end{aligned}$$

Здесь учтено калибровочное соотношение $\partial(V, P) / \partial(S, T) = 1$ [5,6].

Запишем очевидные равенства

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_T = \frac{\partial(S, T)}{\partial(U, T)} \frac{\partial(U, T)}{\partial(S, T)} = 1,$$

а также

$$\frac{\partial(P, S)}{\partial(T, U)} \frac{\partial(U, T)}{\partial(S, T)} = \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S.$$

В результате получаем уравнение, совпадающее с равенством (13).

Если рассмотреть для решения уравнения (4) переменные (P, U) , то автоматически следует принять за 0-формы функции $T = T(P, U)$, $S = S(P, U)$. Из последних получим 1-формы $\tilde{d}T = (\partial T / \partial P)_U \tilde{d}P + (\partial T / \partial U)_P \tilde{d}U$ и $\tilde{d}S = (\partial S / \partial P)_U \tilde{d}P + (\partial S / \partial U)_P \tilde{d}U$. Подставляя их в (4), выводим соотношение

$$0 = \tilde{d}P \wedge \tilde{d}U \left\{ 1 + P \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, U)} - T \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_P \right\}. \quad (\text{П.7})$$

Как и ранее, из условия $\tilde{d}P \wedge \tilde{d}U \neq 0$ следует равенство

$$1 + P \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, U)} - T \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_P = 0. \quad (\text{П.8})$$

Методом якобианов нетрудно показать, что уравнение (П.8) эквивалентно (13).

Для более полного понимания фундаментальности использования дифференциальных форм в термодинамике для описания свойств вещества выведем уравнение (8) стандартным способом. Запишем основное уравнение термодинамики в традиционной форме:

$$dU = TdS - PdV. \quad (\text{П.9})$$

Рассмотрим решение уравнения (П.9) сначала в переменных (T, V) , а затем в переменных (T, P) и сравним их.

В первом варианте используются термодинамические функции $U = U(T, V)$, $S = S(T, V)$. Их дифференциалы $dU = (\partial U / \partial T)_V dT +$

$+(\partial U / \partial V)_T dV$ и $dS = (\partial S / \partial T)_V dT + (\partial S / \partial V)_T dV$, подставленные в уравнение (П.9), приводят последнее к виду

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV - PdV. \quad (\text{П.10})$$

Приравнявая коэффициенты при dT и dV в левой и правой частях этого равенства, получаем следующие связи:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad (\text{П.11})$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P. \quad (\text{П.12})$$

Нетрудно видеть, что при учете соотношения Максвелла $(\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V$ уравнение (П.12) превращается в уравнение (8).

С другой стороны, опираясь на вытекающие из равенства (П.9) определения термодинамических сил (T и P) как частных производных, соотношение (П.12) трансформируется в выражение (9).

Следуя второму варианту, выбор независимых переменных (T, P) определяет выбор функций $U = U(T, P)$, $V = V(T, P)$, $S = S(T, P)$ и их дифференциалов $dU = (\partial U / \partial T)_P dT + (\partial U / \partial P)_T dP$, $dV = (\partial V / \partial T)_P dT + (\partial V / \partial P)_T dP$ и $dS = (\partial S / \partial T)_P dT + (\partial S / \partial P)_T dP$. Подставляя прямые дифференциальные формы в (П.9), приводим последнее к равенству

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \\ + T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP - P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP. \end{aligned} \quad (\text{П.13})$$

Приравнявая в соотношении (П.13) коэффициенты при одинаковых дифференциалах, получаем связи

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad (\text{П.14})$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \quad (\text{П.15})$$

С использованием техники якобианов соотношение (П.14), умноженное на $(\partial T / \partial V)_P = \partial(T, P) / \partial(V, P)$, после преобразований

$$\frac{\partial(U, P)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P, \quad \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P,$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} = 1$$

приобретает вид

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P - P. \quad (\text{П.16})$$

Последнее равенство при учете обратного соотношения Максвелла $(\partial S / \partial V)_P = (\partial P / \partial T)_S$ [7] сводится к (15).

Аналогично, если выражение (П.15) умножить на производную $(\partial P / \partial V)_T$ и вновь применить методику якобианов, то после преобразований

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T &= \frac{\partial(U, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T &= \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \end{aligned}$$

с использованием вышеупомянутого обратного соотношения Максвелла оно приобретает вид (8).

В статье показано, что выбор любой пары независимых переменных для решения как уравнения (3), так и (4), приводит к уравнениям (8) и (15) соответственно.

Отметим, что дифференциальные формы, выступая инструментом исследования термодинамических свойств вещества, подразумевают существование универсальных и оптимальных путей решения соответствующих задач. Некоторые из последних решены в данной статье на основе исчисления внешних дифференциальных форм. Небезосновательно считается, что оптимальный и всеохватывающий метод решения задачи установления связей между термодинамическими коэффициентами, определяемыми через термодинамические производные, базируется на основном дифференциальном уравнении, которое содержит в себе первое и второе начала и представляется в любом формате дифференциального исчисления (прямые или внешние дифференциальные формы).

В то же время, по нашему мнению, при решении данного уравнения наиболее продуктивным представляется использование следующей его формы (в отличие от традиционной):

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV. \quad (\text{П.17})$$

Этот же тезис верен в отношении внешних дифференциальных форм, что было использовано в данной статье (см. равенство (2а)).

Информационная емкость подобных уравнений заключается в том, что они, включая в себя такой термодинамический потенциал, как энтропия, позволяют использовать свойство его полноты относительно любых переменных.

В этом контексте рассмотрим задачу в общем виде. Введем соответствующие обозначения пар переменных (x, y) , которые выбираются из множества (T, V, P, U) . Таким образом, характеристическая функция $S = S(x, y)$ удовлетворяет следующему из условия полноты равенству

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial S}{\partial y} \right)_x \right\}_y = \left\{ \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_y \right\}_x. \quad (\text{П.18})$$

Согласно данной логике в соотношении (П.17) остается вначале расписать соответствующие дифференциалы $dS = (\partial S / \partial x)_y dx + (\partial S / \partial y)_x dy$, $dU = (\partial U / \partial x)_y dx + (\partial U / \partial y)_x dy$ и $dV = (\partial V / \partial x)_y dx + (\partial V / \partial y)_x dy$, а затем, приравняв коэффициенты при dx и dy в обеих частях равенства, определить первые частные производные $(\partial S / \partial x)_y$, $(\partial S / \partial y)_x$, чтобы далее использовать их в уравнении (П.18).

Подобная методология позволяет достаточно легко получать уравнения типа (8). Продемонстрируем это на примере переменных (T, V) , не являющихся обычными аргументами для внутренней энергии. В данном случае положим $x = T$, $y = V$. Их дифференциалы имеют вид $dS = (\partial S / \partial T)_V dT + (\partial S / \partial V)_T dV$, $dU = (\partial U / \partial T)_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV$. При этом переменная P выступает как функция $P = P(T, V)$. Тогда, подставляя указанные дифференциалы в (П.17), будем иметь

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \right\} + \frac{P}{T} dV. \quad (\text{П.19})$$

Из данного равенства находим

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{P}{T}.$$

Опираясь на (П.18), получаем соотношение

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right] \right\}_T = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{P}{T} \right] \right\}_V.$$

После вычисления производных имеем следующее равенство:

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T - \frac{P}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V.$$

Используя условие полноты $\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x}$, в случае переменных (T, V) из вышеприведенного соотношения получается фигурирующее в статье уравнение (8).

Подчеркнем еще раз, что выполнение условия полноты для термодинамических потенциалов в своих переменных приводит к так называемым соотношениям Максвелла, которые также тривиально доказываются методом якобианов. Например, для случая внутренней энергии в переменных (S, V) имеем [5–8]:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, S)} = 1 \cdot \left(-\frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)}\right) = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V.$$

Заметим, что в случае переменных (T, V) из условия полноты дифференциала внутренней энергии следуют уже другие соотношения. В общем случае необходимо пользоваться выражением

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right) \right\}_x = \left\{ \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right) \right\}_y. \quad (\text{П.20})$$

Тогда для вышеуказанного варианта из (П.19) можно определить первые производные

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P. \end{aligned} \quad (\text{П.21})$$

По сути второе соотношение в (П.21) при учете связи

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} = \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(V, T)} = 1 \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

дает нам уравнение (8).

Более глубокую связь между термодинамическими коэффициентами мы получим, воспользовавшись условием полноты (П.20). Другими словами, нам необходимо преобразовать соотношение

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial V} \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right] \right\}_T = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right] - P \right\}_V.$$

Из него автоматически следует

$$T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T + T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \right)_V.$$

Таким образом, учитывая, что по определению изохорическая теплоемкость $C_V = T(\partial S / \partial T)_V$, получаем, с одной стороны,

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2} \right)_V = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{C_V}{T} \right) \right\}_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_V - \frac{C_V}{T^2},$$

а с другой (согласно (П.18)) –

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}\right)_V = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}\right)_T = \left\{ \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right\}_T = \left\{ \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{C_V}{T} \right)_V \right\}_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T.$$

В результате имеем следующее нетривиальное соотношение, связывающее теплоемкость и ее производные:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \frac{C_V}{T}. \quad (\text{П.22})$$

Нам представляется, что при доказательстве известных термодинамических соотношений более удобно опираться на известные выражения, отражающие основные принципы термодинамики, но записанные в терминах внешних дифференциальных форм:

$$\tilde{d}U = T\tilde{d}S - P\tilde{d}V. \quad (\text{П.23})$$

Исходя из данного равенства, можно получить ряд уравнений, связывающих соответствующие 2-формы и позволяющих решать поставленные задачи наиболее эффективным способом.

Если, как в [4–6], продифференцировать уравнение (П.23), то найдем тогда соотношение

$$0 = \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S - \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V. \quad (\text{П.24})$$

В частности, из этого равенства следует широко используемое калибровочное соотношение [4–6, 8, 10].

Раскроем глубокое содержание уравнения (П.23). Умножим его (слева или справа) последовательно на внешние дифференциалы $\tilde{d}U$, $\tilde{d}T$, $\tilde{d}S$, $\tilde{d}V$, $\tilde{d}P$ и получим

$$0 = T\tilde{d}U \wedge \tilde{d}S - P\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V, \quad (\text{П.25})$$

$$\tilde{d}T \wedge \tilde{d}U = T\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S - P\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V, \quad (\text{П.26})$$

$$\tilde{d}S \wedge \tilde{d}U = -P\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V, \quad (\text{П.27})$$

$$\tilde{d}V \wedge \tilde{d}U = T\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S, \quad (\text{П.28})$$

$$\tilde{d}P \wedge \tilde{d}U = T\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S - P\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V. \quad (\text{П.29})$$

Уравнение (П.18) (так же, как и (36)) позволяет установить зависимость термодинамических коэффициентов и более сложных величин (таких, как параметр Грюнайзена, детерминант устойчивости [10] и др.) от термодинамических переменных. Продемонстрируем вышесказанное на простейших примерах.

Найдем производную от изохорической теплоемкости по объему в изотермическом случае:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left\{ \frac{\partial}{\partial V} \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right] \right\}_T = T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} =$$

$$\begin{aligned}
 &= T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} \right) = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial(S, T)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(V, T)} \right) = \\
 &= T \frac{\partial}{\partial T} \left(1 \cdot \frac{\partial(V, P)}{\partial(V, T)} \right) = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \right) = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V. \quad (\text{П.30})
 \end{aligned}$$

Если использовать такую величину, как параметр Грюнайзена [10] $\gamma_G = (V / C_V)(\partial P / \partial T)_V$, то выражение (П.30) можно представить в нетрадиционном виде

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \frac{T}{V} \frac{\partial}{\partial T} (\gamma_G C_V)_V. \quad (\text{П.31})$$

Аналогичным образом определим производную изобарической теплоемкости по давлению при $T = \text{const}$, а именно

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T &= \left\{ \frac{\partial}{\partial P} \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \right] \right\}_T = T \frac{\partial^2 S}{\partial P \partial T} = T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial P} = \\
 &= T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} \right) = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial(S, T)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(P, T)} \right) = \\
 &= T \frac{\partial}{\partial T} \left(1 \cdot \frac{\partial(V, P)}{\partial(P, T)} \right) = -T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial(P, V)}{\partial(P, T)} \right) = T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P. \quad (\text{П.32})
 \end{aligned}$$

Преобразуем производную от теплоемкости в (П.32) через производную от изобарического коэффициента теплового расширения по температуре. Поскольку по определению $\alpha_P = (1 / V)(\partial V / \partial T)_P$, то, вычисляя вторую производную от объема

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} (\alpha_P V) \right\}_P = V \left\{ \alpha_P^2 + \left(\frac{\partial \alpha_P}{\partial T} \right)_P \right\},$$

приходим к еще одному нетривиальному соотношению

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T = -TV \left\{ \alpha_P^2 + \left(\frac{\partial \alpha_P}{\partial T} \right)_P \right\}. \quad (\text{П.33})$$

1. И.П. Базаров, Термодинамика, Высшая школа, Москва (1991).
2. Задачи по термодинамике и статистической физике, П. Ландсберг (ред.), Мир, Москва (1974).
3. Б. Шутц, Геометрические методы математической физики, Мир, Москва (1984).
4. V.V. Shelest, A.V. Hristov, D.A. Chervinskii, V.V. Rumyantsev, Journal of Photonic Materials and Technology **3**, № 2, 6 (2017).
5. В.В. Шелест, А.В. Христов, Д.А. Червинский, ФТВД **27**, № 4, 5 (2017).

6. В.В. Шелест, Д.А. Червинский, ФТВД **28**, № 4, 83 (2018).
7. Г. Стенли, Фазовые переходы и критические явления, Мир, Москва (1973).
8. Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин, Термодинамика, статистическая физика и кинетика, Наука, Москва (1972).
9. А.Н. Ботвич, В.Г. Подопригора, В.Ф. Шабанов, Комбинационное рассеяние света в молекулярных кристаллах, Наука, Новосибирск (1989).
10. В.В. Шелест, Д.А. Червинский, ФТВД **28**, № 4, 83 (2018).

V.V. Shelest, D.A. Chervinskii

APPLICATION OF CALCULATION
OF DIFFERENTIAL FORMS TO THERMODYNAMICS.
III. NON-TRIVIAL SOLUTION METHODS
FOR THE THERMODYNAMICS BASIC EQUATION
BY CALCULATION OF EXTERNAL DIFFERENTIAL FORMS

Non-standard methods of application of calculation of external differential forms to thermodynamics has been demonstrated. It is shown that application of the related mathematical formal description to the thermodynamics basic equation that integrates two laws of thermodynamics allows unification of the fixation of the relations between thermodynamic coordinates, forces and derivatives.

Keywords: standard differential forms, external differential forms, thermodynamic potentials, Jacobean method

PACS: 05.45.Pq, 05.70.Ln, 05.10.-a, 64.70.Kb, 75.50.Ce

Л.С. Метлов^{1,2}

ФЛУКТУАЦИОННЫЕ И ШУМОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В РАЗЛИЧНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

²Донецкий национальный университет

Статья поступила в редакцию 19 февраля 2019 года

С единных позиций рассмотрены проявления флуктуационных и шумовых эффектов в металлах и сплавах, подвергнутых мегапластической деформации (МПД), а также в материалах с эффектом памяти формы при структурных и магнитных фазовых переходах. Численные расчеты проведены на основании уравнений типа Ланжевена, которые образуются путем добавления случайных источников в регулярные уравнения неравновесной эволюционной термодинамики или в эволюционные уравнения Ландау–Халатникова. На базе этих уравнений построена модель формирования двухмодового по размерам границ зерен строения металлов, подвергнутых МПД, а также развит статистический вариант неравновесной эволюционной термодинамики. Установлено, что при условии более низкой температуры мартенситного перехода по сравнению с температурой Кюри в области данного перехода возможны флуктуационные переходы между различными близкими по энергии структурными состояниями, которые сопровождаются скачкообразным изменением направления магнитного момента.

Ключевые слова: магнитные и структурные фазовые переходы, динамические и релаксационные уравнения, уравнение Ланжевена, акустический импульс

1. Введение

Феноменологическая теория фазовых переходов Ландау до настоящего времени не потеряла своей актуальности и очень часто используется, например в теории фазовых полей [1–3]. Кроме того, ее идеи наряду с принципами неравновесной термодинамики были применены для разработки нового подхода при описании эволюции дефектных подсистем твердого тела в процессах МПД [4–6]. В настоящее время имеются многочисленные попытки исследования влияния на свойства и склонность к фазовым переходам материалов, подвергнутых МПД [7–10]. В то же время теория, которая должна сочетать в себе описание фазовых переходов на языке параметров порядка и эволюцию дефектных подсистем на языке плотности дефектов, еще только делает свои первые шаги и требует дальнейшего развития [11–15].

Метод неравновесной эволюционной термодинамики первоначально предназначался для описания эволюции структурных дефектов в поликристалли-

ческих металлах при обработке их методами МПД [4–6, 16–20]. Позже он был применен для описания эффектов *stick-slip* в сверхтонких смазках [21] и процессов, протекающих при МПД в аморфных сплавах и соединениях [22, 23].

Неравенство Гиббса (основное неравенство термодинамики) объединяет в себе первый и второй законы термодинамики. В случае равновесных процессов оно переходит в уравнение Гиббса (основное уравнение термодинамики). При малом отклонении от термодинамического равновесия в больших по размеру системах равновесие в локальной области наступает быстрее, чем во всей системе. Поэтому в локальных областях можно пользоваться уравнением Гиббса и соотношениями равновесной термодинамики – принцип локального равновесия. На этом принципе основывается практически вся современная теория самоорганизации [24].

В процессах же МПД плотность дефектов увеличивается на порядки, поэтому система даже локально находится в сильнонеравновесном состоянии. В этом случае необходимо возвращаться к неравенству Гиббса, что делает неприменимым использование формул равновесной термодинамики, которые являются следствием равенства Гиббса. Однако ситуацию можно «спасти», если ввести новые дополнительные термодинамические переменные, такие как переменные внутреннего состояния [25, 26], параметры порядка [27] или плотности структурных дефектов [6]. При этом в неравенстве Гиббса в силу закона сохранения энергии на внутренних степенях свободы можно исключить дублирующие вклады и превратить неравенство в равенство, т.е. в некоторое новое модифицированное уравнение Гиббса [6].

Следует отметить, что попытки модифицировать уравнение Гиббса путем добавления в неравенство Гиббса некоторых компенсирующих слагаемых предпринимались и ранее [28, 29], но они носили чисто формальный характер и не использовали закон сохранения (преобразования) энергии на внутренних степенях свободы. Так, например, в работе P. Van [29] утверждается, что напряжения можно вычислять как производную от термодинамического потенциала по полной деформации (включая упругую и неупругую или пластическую части), в то время как очевидно, что для неупругих деформаций напряжения релаксированы, т.е. потеряны, и эти деформации не могут быть причиной напряжений (см. критику в [4]).

Модифицированное уравнение Гиббса позволяет вместо локально-равновесного состояния ввести понятие основного локального неравновесного состояния [30]. Это, в свою очередь, дает возможность распространить идеи самоорганизации на сильнонеравновесные процессы. При этом классические термодинамические переменные вычисляются по формулам равновесной термодинамики, а дополнительные переменные – по эволюционным уравнениям типа уравнений Ландау–Халатникова или Гинзбурга–Ландау, заимствованным из теории фазовых переходов.

2. Шумовые флуктуации при МПД металлов и сплавов

2.1. Стандартный вариант неравновесной эволюционной термодинамики

Внутреннюю энергию двухдефектной модели металла, подвергнутого МПД, с учетом неоднородности можно задать в виде полиномиальной зависимости [6,16]:

$$u(h_D, h_g) = u_0 + \sum_{l=D,g} \left(c_l (\nabla h_l)^2 + \varphi_{0l} h_l - \frac{1}{2} \varphi_{1l} h_l^2 + \frac{1}{3} \varphi_{2l} h_l^3 - \frac{1}{4} \varphi_{3l} h_l^4 \right) + \varphi_{gD} h_g h_D, \quad (2.1)$$

где h – плотность дефектов; u_0 , c_l , φ_{kl} , φ_{gD} – некоторые коэффициенты, в общем случае зависящие от упругой части тензора напряжений ε_{ij}^e :

$$\varphi_{0l} = \varphi_{0l}^* + g_l \varepsilon_{ii}^e + \left(\frac{1}{2} \bar{\lambda}_l (\varepsilon_{ii}^e)^2 + \bar{\mu}_l (\varepsilon_{ij}^e)^2 \right), \quad (2.2)$$

$$\varphi_{1l} = \varphi_{1l}^* - 2e_l \varepsilon_{ii}^e,$$

где φ_{0l}^* , φ_{1l}^* , g_l , $\bar{\lambda}_l$, $\bar{\mu}_l$ и e_l – феноменологические параметры модели. Индексы D и g относятся к дислокациям и границам зерен соответственно. Для случая однородной задачи $c_l = 0$ [6].

Система эволюционных уравнений следует из принципа максимума термодинамического потенциала эффективной внутренней энергии [6]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial h_D}{\partial t} &= \gamma_D (c_D \Delta h_D + \varphi_{0D} - \varphi_{1D} h_D + \varphi_{gD} h_g) + f_D, \\ \frac{\partial h_g}{\partial t} &= \gamma_g (c_g \Delta h_g + \varphi_{0g} - \varphi_{1g} h_g + \varphi_{2g} h_g^2 - \varphi_{3g} h_g^3 + \varphi_{gD} h_D) + f_g, \end{aligned} \quad (2.3)$$

где γ_D , γ_g – кинетические коэффициенты. Кроме того, для общности в правую часть добавлены случайные источники плотности дефектов f_D и f_g , которые моделируют влияние либо тепловых флуктуаций, либо шумов. Здесь они будут выбираться в форме некоррелированного «белого шума».

Уравнения (2.3) представляют собой уравнения диффузионного типа с источниками и стоками. В таких системах возможны процессы самоорганизации [31]. С другой стороны, положительные значения коэффициентов диффузии c_l означают стремление дефектов равномерно распределиться в объеме материалов (однородная деформация), в то время как их отрицательные значения указывают на концентрацию дефектов в объеме или на плоскости (локализация деформации). Смена знака коэффициента диффузии с положительного на отрицательный означает возникновение локализации деформации, которая предшествует разрушению материала при сверхпластической деформации [32–34] или при испытании на разрыв [35].

Например, в случае сверхпластичности коэффициент c может иметь структуру

$$c = A(m - 0.4), \quad (2.4)$$

где m – коэффициент скоростной чувствительности, зависящий от текущей плотности структурных дефектов и от параметров задачи [36]. При такой зависимости, если коэффициент скоростной чувствительности удовлетворяет критерию сверхпластичности $m \geq 0.4$, то коэффициент c положителен и материал деформируется однородно. В противном случае инициируется локализация деформации и материал разрушается, а величина пластической деформации, достигнутая до разрыва, будет мерой сверхпластичности того или иного материала.

Важной особенностью системы уравнений (2.3) является зависимость эволюции плотности структурных дефектов от упругих деформаций (или от напряжений) через определения (2.2) коэффициентов разложения внутренней энергии (2.1) как от управляющего параметра. Такая формулировка предполагает возможность задавать этот параметр в процессе обработки материала, в то время как в реальности способы управления им отсутствуют (необходимы установки с регулирующими обратными связями). Скорее всего материал деформируется с постоянной скоростью, а напряжения изменяются в течение времени обработки, в том числе вследствие упрочнения материала.

При низких скоростях деформирования можно полагать, что текущие напряжения (или упругие деформации) равны пределу пластического течения, и в качестве дополнительного уравнения использовать соотношение Тейлора в форме [6]:

$$\varepsilon^e = \alpha b \sqrt{h_D}, \quad (2.5)$$

где ε^e – главные сдвиговые упругие деформации, α – коэффициент пропорциональности, b – модуль вектора Бюргерса, h_D – плотность дислокаций. При наличии проскальзывания по границам зерен соотношение (2.5) может быть усложнено (см., напр., соотношение (22) в работе [6]).

Соотношение (2.5), с одной стороны, устанавливает взаимосвязь между физическим свойством материала (пределом пластического течения ε^e) и структурным параметром (плотностью структурных дефектов h_D), а с другой – обратную связь в системе уравнений (2.2), в результате чего расширенная система (2.2), (2.3), (2.5) приобретает синергетические свойства. Это в корне изменяет характер поведения системы, так как фактически зависимость внутренней энергии от плотностей дефектов имеет более сложный вид, чем декларированная целочисленно-степенная зависимость (2.1). Более медленная зависимость от плотности дефектов коэффициентов (2.2) меняет профиль внутренней энергии (2.1) в процессе эволюции системы. В результате могут изменяться положения экстремумов внутренней энергии и их количество, что может привести к переходам из одного устойчивого состояния в другое, из состояния с более крупным зерном – в состояние с более мелким зерном по сценарию фазового перехода.

Важной особенностью соотношений и систем уравнений (2.1)–(2.5) является наличие стационарных состояний, которые устанавливаются в результате самосогласованной эволюции плотности структурных дефектов (рис. 2.1).

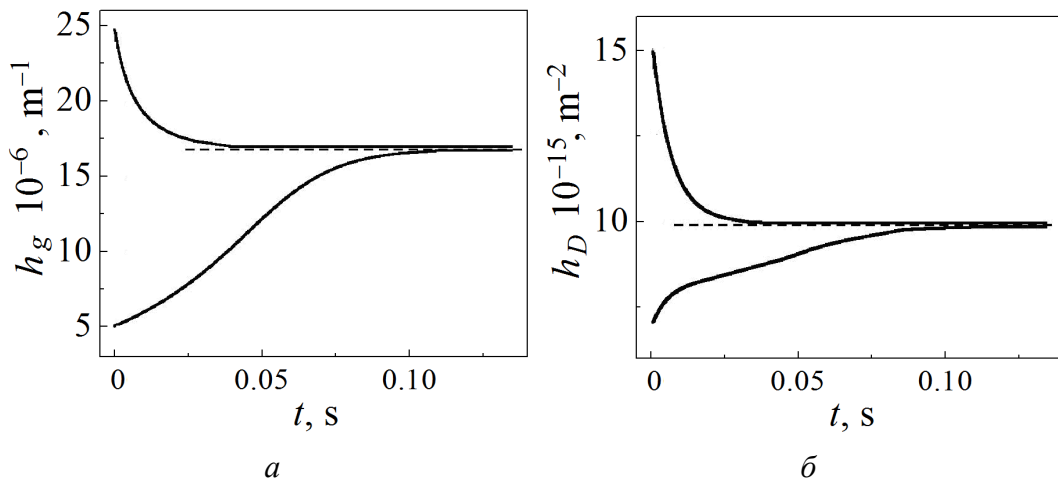


Рис. 2.1. Выход на стационарное состояние из различных начальных значений: *а* – плотности границ зерен, *б* – плотности дислокаций. Штриховые линии соответствуют стационарным значениям, параметры модели приведены в работе [6]

Если МПД подвергается крупнозернистый материал (низкие плотности границ зерен, рис. 2.1,*а*), то в процессе эволюции плотность границ зерен возрастает (измельчение зерен) и при больших временах достигает своего стационарного значения. Дальнейшее измельчение зерна в данных условиях уже не возможно. Если каким-либо способом (например, с помощью по- атомной сборки) приготовить материал с размером зерна ниже стационарного значения и подвергнуть его МПД, то процессы пойдут в противоположном направлении, т.е. зерно, наоборот, будет становиться более крупным [23].

Новым по сравнению с известными вариантами неравновесной эволюционной термодинамики [3–6, 16–23, 30, 36] является дополнение правых частей эволюционных уравнений (2.3) случайными источниками и стоками плотности дефектов f_D и f_g . Происхождение этих источников может иметь самую различную природу, например природу тепловых флуктуаций. Однако последние важны лишь в локальных областях или для малых систем в «одно- доменном» состоянии при условии существенного снижения потенциальных барьеров между устойчивыми состояниями, например в области критических температур [37–41]. Кроме того, они могут быть связаны с источниками акустической эмиссии при генерации структурных дефектов как результат низкочастотных переходных процессов [4].

Другим механизмом возникновения таких флуктуаций могут быть пространственные неоднородности в распределении структурных дефектов и неравномерность эволюции системы под действием внешних воздействий в различных локальных областях системы. В последнем случае в какой-то момент времени за счет различных локальных условий одни области системы будут эволюционировать быстрее и в них будет производиться большее количество дефектов, потом ситуация может измениться. В результате плотность структурных дефектов способна сильно отличаться в различных об-

ластях системы от среднего значения, что можно ассоциировать с флуктуациями плотности дефектов большого масштаба.

Вопрос о том, допустимо ли в принципе совмещать медленную эволюцию системы и быстро изменяющиеся флуктуации, решается положительно. Действительно, такая эволюция задается системой дифференциальных уравнений (2.3) без учета случайных функций f_D и f_g при определенных произвольно выбранных начальных условиях в виде начальных значений плотностей дислокаций и границ зерен. Поскольку начальные условия задаются независимо относительно дифференциальной части уравнений (2.3), расчет эволюции на каждом временном шаге между временными дискретами осуществляется в форме гладкого решения. В начале следующего шага в качестве начального условия используем достигнутое к этому моменту гладкое решение, к которому добавляются случайные значения плотностей дефектов.

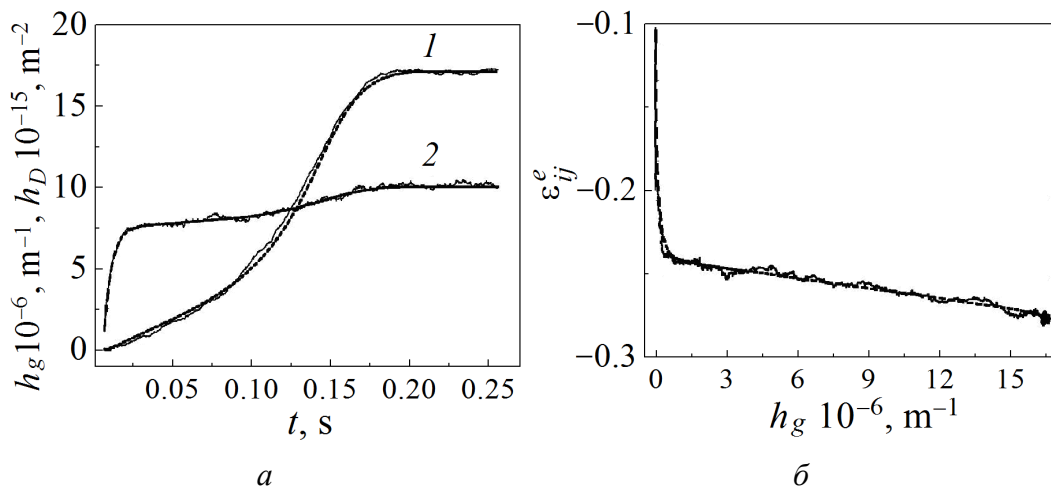


Рис. 2.2. Закономерности дефектообразования во время МПД: *а* – кинетика дефектов (1 – плотность границ зерен, 2 – плотность дислокаций); *б* – закон упрочнения. Набор параметров модели и гладкие кривые соответствуют таковым в работе [6]

Наложение слабых флуктуаций плотности дефектов дислокаций и границ зерен в форме «белого шума» приводит к их проявлению на эволюционных кривых (рис. 2.2). При этом общий характер эволюции не меняется.

2.2. Двухмодовые по размерам зерен распределения

Параметры модели на рис. 2.2 [6] таковы, что внутренняя энергия (2.1) имеет лишь один максимум. Как важный частный случай параметры модели могут быть таковыми, что в процессе эволюции может сформироваться профиль внутренней энергии с двумя максимумами (устойчивыми состояниями), разделенными неглубокой потенциальной ямой (по сути, барьером). В данном случае между этими двумя устойчивыми состояниями возможны флуктуационные переходы. Если система имеет малый размер и флуктуирует однородно, то время пребывания в одном или другом устойчивом

состоянии зависит от соотношения высот этих максимумов относительно минимума внутренней энергии (рис. 2.3).

Если система большая, то, строго говоря, в разложении внутренней энергии необходимо учитывать неоднородные члены с коэффициентами c_D и c_g . Однако качественно допустимо также ограничиться однородным случаем, полагая, что количество областей в большой системе, находящихся в одном из устойчивых состояний, пропорционально времени нахождения в таком состоянии системы с малым размером. В этом случае в системе будет формироваться двухмодовое распределение по размерам зерен, которое часто наблюдается в реальном эксперименте [42–46]. Иными словами, здесь предполагается, что усреднения по времени и пространству (ансамблю) эквивалентны (эргодическая гипотеза).

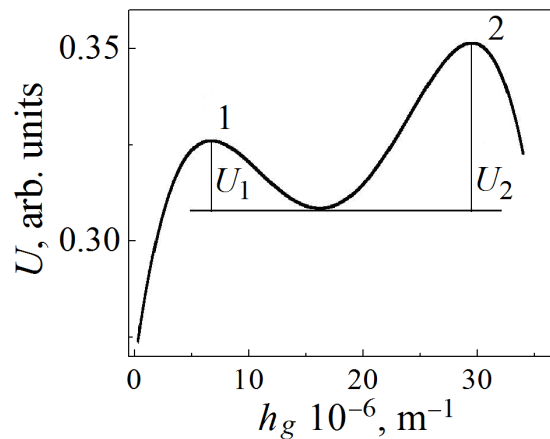


Рис. 2.3. Зависимость эффективной внутренней энергии U от плотности границ зерен h_g при $h_D = 8.7 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-1}$

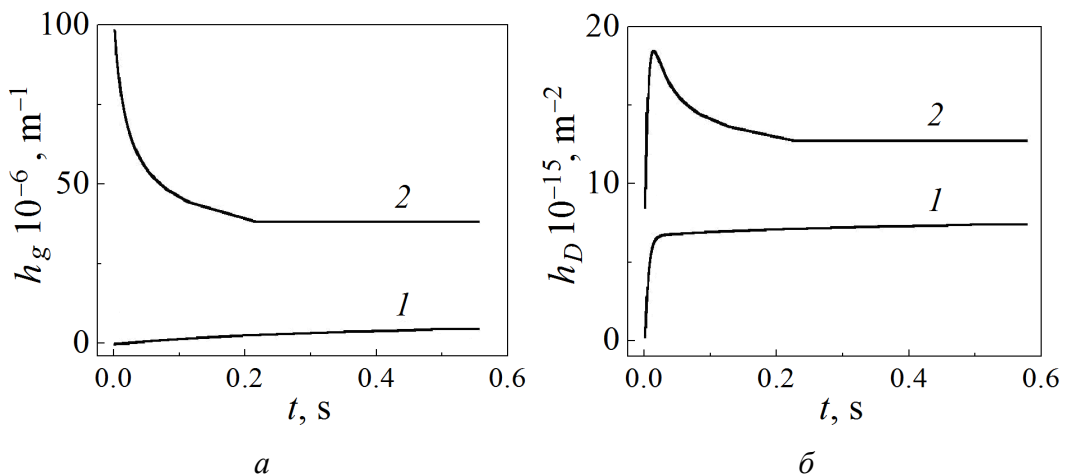


Рис. 2.4. Гладкая эволюция (без учета флуктуаций) плотности границ зерен (а) и дислокаций (б): 1 – старт из области низкой плотности границ зерен (крупнозернистое строение) и дислокаций, 2 – старт из области высокой плотности границ зерен (мелкозернистое строение) и дислокаций

Возможность формирования двухмодового распределения по флуктуационному механизму проиллюстрируем на численном примере. Рассмотрим следующий набор параметров модели и коэффициентов:

$\lambda = 2.08 \cdot 10^{10}$ Па, $\mu = 2.08 \cdot 10^{10}$ Па, $\varphi_{0D}^* = 5 \cdot 10^{-9}$ $\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$, $\varphi_{1D} = 1.1667 \cdot 10^{-24}$ $\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$, $g_D = 2 \cdot 10^{-8}$ $\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$, $\bar{\mu}_D = 3 \cdot 10^{-4}$ $\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$, $e_D = 6 \cdot 10^{-23}$ $\text{J} \cdot \text{m}$, $\gamma_D = 3 \cdot 10^{25}$ $\text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $\varphi_{bD} = 10^{-16}$ J , $\varphi_{0b} = 1.1186$ $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$, $\varphi_{1b} = 6 \cdot 10^{-7}$ $\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$, $\varphi_{2b} = 3.375 \cdot 10^{-14}$ J , $\varphi_{3b} = 6.25 \cdot 10^{-22}$ $\text{J} \cdot \text{m}$, $g_b = 2 \cdot 10^{-20}$ $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$, $\bar{\lambda}_b = 1.3 \cdot 10^4$ $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$, $\bar{\mu}_b = 3.1 \cdot 10^4$ $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$, $e_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$ $\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$, $\gamma_b = 1 \cdot 10^6$ $\text{m} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

График эффективной внутренней энергии согласно ее определению в [6] в зависимости от плотности границ зерен при плотности дислокаций, близкой к одному из стационарных состояний (рис. 2.3), имеет два максимума (стационарные состояния): 1 – крупнозернистая область ($d_1 = 1/h_g = 500$ nm) и 2 – мелкозернистая (рис. 2.3) ($d_2 = 100$ nm, где d – средний линейный размер зерна). При гладкой эволюции из области крупных зерен и низкой плотности дислокаций (кривые 1, рис. 2.4) система остановится в максимуме 1 и перейти в максимум 2 не сможет из-за наличия потенциального барьера U_1 (рис. 2.3). Наоборот, если стартовать из области заведомо мелких зерен и высокой плотности дислокаций (кривые 2, рис. 2.4), то эволюция системы завершится в максимуме 2 (рис. 2.3), который вследствие большей высоты потенциального барьера U_2 будет более устойчивым. Плотность дислокаций в стационарных состояниях 1, 2 будет различной и равной соответственно $8.4 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$ при $h_g = 6.9 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$ и $12.1 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$ при $h_g = 32.7 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$. Отметим, что при наличии только одного максимума эффективной внутренней энергии эволюция из начального состояния с более крупными и мелкими зернами приводила к одному и тому же конечному стационарному состоянию (см. рис. 2.1).

Расчет случайной кинетики плотности структурных дефектов с учетом флуктуаций свидетельствует о том, что система периодически осуществляет перескоки из первого стационарного состояния во второе, и наоборот (рис. 2.5).

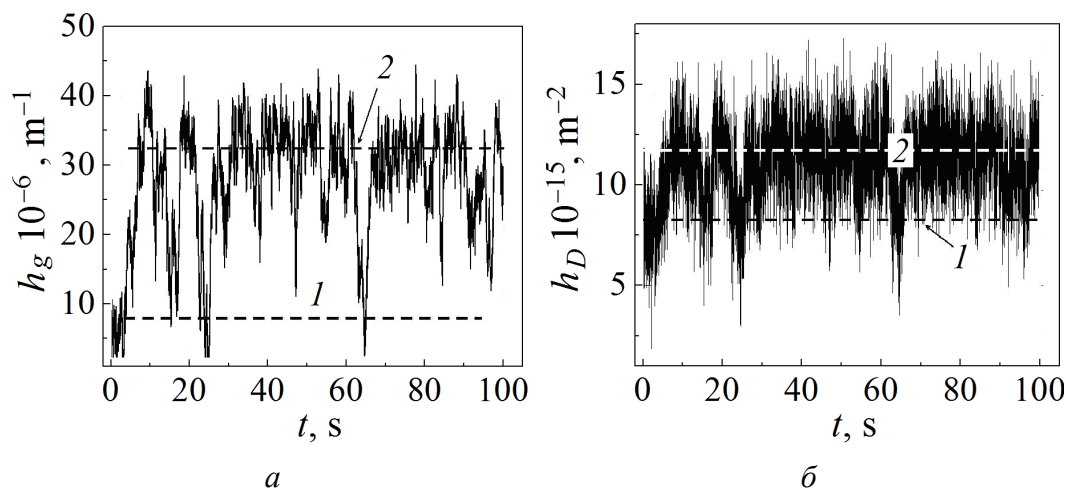


Рис. 2.5. Случайная кинетика плотности границ зерен (а) и дислокаций (б): 1, 2 – соответственно первое (крупнозернистое строение) и второе (мелкозернистое) стационарные состояния

Данная кинетика справедлива для небольших систем, которые могут находиться в однородном состоянии [47]. В целом для больших систем флуктуации в различных областях модели будут протекать независимо, и поэтому число областей с крупным и мелким строением зерна будет пропорционально времени, которое малая система проводит в каждом стационарном состоянии (своего рода гипотеза эргодичности).

2.3. Статистическая модификация неравновесной эволюционной термодинамики

Феноменологическая теория фазовых переходов Ландау базируется на симметричных принципах как переход при понижении температуры от более высокой симметрии к более низкой. При твердотельных фазовых переходах она предполагает наличие идеальной кристаллографической структуры как в исходной, так и в конечной фазе. Наличие и влияние структурных дефектов на протекание фазового перехода либо не учитываются вовсе, либо учитываются качественно в виде малого параметра, либо вводятся в форму зависимости критических точек от концентрации дефектов.

В то же время большое количество задач связано с необходимостью учета большого количества дефектов, их генерации и перераспределения в процессе движения, а также их взаимодействия с параметрами порядка при протекании фазовых переходов. В настоящее время актуальной является проблема объединения классической теории фазовых переходов и неравновесной эволюционной термодинамики, а также развития некоторого статистического формализма для обоснования термодинамических принципов этой теории.

Известно, что установление термодинамического равновесия происходит в результате теплового движения атомов, которое в этом смысле играет фундаментальную роль. Эволюция системы из произвольного начального состояния (в общем случае неравновесного) в равновесное и выравнивание градиентов осуществляются за счет потоков энергии и импульса. При этом атомы взаимодействуют между собой по волновому механизму, колеблясь вокруг своих положений равновесия без изменения кристаллографической структуры материала.

Однако вследствие неравномерного и случайного характера волнового движения часть атомов может покинуть кристаллографические положения равновесия и перейти в междоузельное пространство, образуя два вида точечных дефектов – вакансии и междоузельные атомы. С этого момента в процесс установления глобального равновесного состояния начинают вносить вклад потоки вещества. Наличие вакансий существенно ускоряет процесс массопереноса по диффузионному поатомному механизму (вместо одновременного обмена местами двух атомов). Можно сказать, что движение (диффузионное) вакансий является неотъемлемой составляющей общего фундаментального теплового движения. Наличие вакансий влияет не только на процесс установления теплового равновесия, но и на само состояние рав-

новесия. В этом состоянии в материале может существовать вполне определенное количество вакансий.

Вовлечение точечных дефектов в процессы тепловой релаксации определяется постулатом Больцмана, устанавливающим эквивалентность базовой характеристики теплового движения – конфигурационной энтропии и структурной характеристики материала – количества вакансий:

$$S_c = \ln \frac{N!}{(N-n)!n!}, \quad (2.6)$$

где N – общее число узлов кристаллической решетки, n – число пустых узлов (вакансий). Здесь энтропия выражена в безразмерных единицах. Соотношение (2.6) может быть легко обобщено с учетом вклада других точечных дефектов [48].

В то же время конфигурационная энтропия S_c в (2.6) не является прямым эквивалентом классической тепловой энтропии S , а представляет собой некоторый новый дополнительный и независимый параметр, характеризующий дефектность системы аналогично параметру порядка в теории фазовых переходов Ландау. Соотношение (2.6) в этом плане устанавливает масштабное соответствие между подсистемой структурных дефектов и тепловой подсистемой. То, что дефектная система может приходить к равновесному состоянию в результате тепловых флуктуаций (теплового движения), приводит к тому, что дуальные к энтропиям термодинамические переменные: текущая температура теплового движения θ и конфигурационная температура θ_c – тождественно совпадают. Здесь температура выражена в энергетических единицах $\theta = k_B T$, где k_B – постоянная Больцмана.

По-другому обстоит дело с другими типами дефектов большего масштаба, например с дислокациями и границами зерен. Эти виды дефектов принципиально не могут возникнуть или исчезнуть в результате тепловых флуктуаций. На кинетику их генерации и аннигиляции влияют совершенно другие, не тепловые, факторы. Фактически без дополнительных внешних воздействий при заданной температуре в твердом теле может находиться любое количество структурных дефектов такого масштаба, и по отношению к тепловому движению они находятся в состоянии безразличного равновесия. Поэтому для их описания малоприменимы понятия и представления тепловой физики, по крайней мере, заимствованные напрямую по аналогии с формулой (2.6). Для этих дефектов теряет смысл само понятие теплового равновесия (в плане формирования дефектной структуры). И все же некоторую аналогию с тепловым движением можно провести и здесь.

2.3.1. Распределение вакансий в потенциальном поле

Согласно соотношению (2.6) плотность свободной конфигурационной энергии f_c для тела с вакансиями может быть определена по формуле

$$f_c = u - \frac{\rho\theta}{m_a N} \ln \frac{(N+n)!}{N!n!}, \quad (2.7)$$

где u – плотность внутренней энергии, ρ – плотность материала, m_a – атомный вес. Здесь связь между плотностью вакансий h и их количеством n задается выражением

$$h = \frac{n}{V} = \frac{\rho}{m_a} \frac{n}{N} = \frac{\rho}{m_a} c_V, \quad (2.8)$$

где V – объем тела, $c_V = n/N$ – концентрация вакансий.

Отсюда в предположении малости концентрации вакансий $c_V \ll 1$ следует формула

$$h_{eq} = \frac{\rho}{m_a} \exp\left(-\frac{\varphi_{eq}}{k_B T}\right), \quad (2.9)$$

связывающая равновесную плотность вакансий и ее равновесную энергию.

Решение (2.9) получается фактически как следствие постулата Больцмана относительно определения конфигурационной энтропии (2.6). Решение (2.9) представляет собой другую не менее фундаментальную формулу Больцмана – распределение частиц (вакансий) в потенциальном поле. В этом смысле мы можем переставить их местами и в пределах той же точности формулу (2.9) постулировать как исходную, а конфигурационную энтропию искать как ее следствие.

Действительно, разрешив (2.9) относительно энергии вакансии, получим

$$\varphi_{eq} = -\theta \ln\left(\frac{m_a}{\rho} h_{eq}\right). \quad (2.10)$$

Полагая энергию вакансии величиной постоянной $\varphi_{eq} = \varphi_0$ и интегрируя по h с учетом (2.8), приходим к соотношению

$$\varphi_0 h + \theta h \left(\ln \frac{m_a}{\rho} h - 1 \right) = u - \theta s_c = f_c, \quad (2.11)$$

где s_c – плотность конфигурационной энтропии в масштабах всей системы

$$s_c = h \left(\ln \frac{m_a}{\rho} h - 1 \right) \quad (2.12)$$

совпадает с ее определением согласно постулату Больцмана (2.6) с учетом формулы Стилтеса.

Постулирование соотношения (2.9) в качестве базового во многих отношениях более удобно, поскольку позволяет применить его не только к вакансиям, но и к любым другим видам дефектов, для которых определение понятия конфигурационной энтропии как комбинации некоторых перестановок атомов не столь очевидно.

2.3.2. Базовое движение для установления равновесного состояния

В физике МПД известно такое понятие, как формирование предельной стационарной структуры, которое может в определенной степени быть аналогом теплового равновесного состояния. Только «равновесное» состояние в этом случае достигается не за счет теплового движения и диффузии атомов с участием вакансий, а посредством пластического движения как следствие движения, генерации и аннигиляции дислокаций, границ зерен и других крупных структурных дефектов. Поскольку такое «равновесное» состояние достигается при обязательном участии интенсивного внешнего механического воздействия, система по определению является открытой сильнонеравновесной системой.

Проанализируем формулу (2.9) с точки зрения ее структуры. В показателе экспоненты стоит дробь, в числителе которой записана энергия дефекта, а в знаменателе – средняя энергия теплового движения на один атом решетки. Именно эта энергия отражает тот факт, что тепловое равновесие достигается в результате теплового движения атомов. Причем сама по себе энергия теплового движения может быть достаточно низкой, так что будет выполняться неравенство $k_B T \ll \varphi_{eq}$. Поскольку ясно, как было сказано выше, что тепловое движение не может претендовать на установление теплового равновесия для более крупных дефектов и даже понятие теплового равновесия в данном случае теряет смысл, возникает вопрос, какое движение может обеспечить достижение этого равновесия.

В качестве такого фундаментального движения может быть принята пластическая (мегапластическая) деформация как результат движения высоко-масштабных структурных дефектов, дислокаций, границ зерен (и, возможно, каких-то других видов дефектов). В то же время между тепловым движением и претендующим на его роль движением, например, дислокаций имеется большая разница. Тепловое движение хаотично, в то время как движение дислокаций на первый взгляд кажется упорядоченным и осуществляется под действием внешних напряжений. В целом, конечно, это так, однако на самом деле каждая дислокация движется под действием тех локальных напряжений, которые складываются в ее окружении за счет действия других дислокаций и самовоздействия различных частей дислокации, а также всех других типов дефектов. А распределение этих факторов может быть совершенно случайным, и тогда движение дислокации можно разложить на две составляющие – регулярное в среднем движение и случайное. Вот эта случайная компонента движения дислокаций и может претендовать на роль внутреннего движения аналога теплового, которое отвечает за установление стационарного состояния.

Охарактеризуем интенсивность такого случайного движения некоторой обобщенной температурой θ_D , вообще говоря, не совпадающей с текущей температурой θ . Тогда соотношение (2.9) для дислокаций следует обобщить в виде

$$h_{D_{eq}} = \frac{\rho}{m_a} \exp\left(-\frac{\Phi_{D_{eq}}}{\theta_D}\right), \quad (2.13)$$

где $h_{D_{eq}}$ и $\Phi_{D_{eq}}$ – равновесная плотность и плотность энергии (на единицу длины) дислокаций. Постоянная Больцмана в этом случае играет роль размерного множителя, переводящего температуру в энергетические единицы. Аналогично для границ зерен

$$h_{g_{eq}} = \frac{\rho}{m_a} \exp\left(-\frac{\Phi_{g_{eq}}}{\theta_g}\right), \quad (2.14)$$

где $h_{g_{eq}}$ и $\Phi_{g_{eq}}$ – равновесная плотность и плотность энергии (на единицу поверхности) границ зерен, θ_g – обобщенная температура для случайного движения границ зерен.

Конечно, можно принять, что на значения параметров равновесного состояния и на его достижение по каждому из видов внутреннего движения влияют и другие виды внутреннего движения, в том числе и тепловое. Однако будем полагать, что в силу большой разницы в масштабах рассматриваемых дефектов такое взаимное влияние будет слабым, поэтому не будем его учитывать на данной стадии изучения проблемы. Кроме того, можно ставить специальную задачу изучать обобщенные температуры θ_D и θ_g , например, методами молекулярной и дислокационной динамики с привлечением суперкомпьютеров [49–51], однако в настоящих условиях будем считать эти параметры свободными.

Используя соотношения (2.13) и (2.14), можно для определения стационарных состояний развить ту же технику, что и для поиска теплового равновесного состояния. С этой целью по цепочке (2.9)–(2.12) можно перейти к соответствующим конфигурационным свободным энергиям

$$F_l = U - T_l S_l = \Phi_l n_l + \theta n \left(\ln \frac{n}{N} - 1 \right), \quad (2.15)$$

для которых «работает» принцип минимума в равновесном состоянии.

Таким образом, приняв в качестве фундаментального движения пластическую деформацию вместо теплового движения, можно определить новый вид функции распределения вероятностей (2.13), (2.14), а вместе с ней и новый статистический формализм, в котором равновесие (стационарное состояние) будет достигаться практически независимо от теплового равновесия. На данной стадии понимания проблемы этот формализм будем строить по аналогии с тепловым, но с определением эффективной температуры отдельно для каждой дефектной подсистемы. Статистический формализм позволит вычислить некоторые параметры феноменологической теории, например равновесные значения энергии дефектов (см. [3–6]).

Отметим еще один важный момент. Неравновесная эволюционная термодинамика – это попытка посредством введения дополнительных независимых переменных (плотностей структурных дефектов) сформулировать проблему части неравновесных процессов на языке равновесной термодинамики. Стационарные состояния при этом являются обобщением равновесного состояния, и стремление системы от любого произвольного состояния к вполне определенному в данных условиях равновесному состоянию (см. рис. 2.1) можно рассматривать как нулевой принцип неравновесной эволюционной термодинамики.

Стремление параметров и свойств к стационарному (предельному) состоянию в процессе МПД наблюдают на разных металлах и сплавах при различных способах и режимах обработки [52–54]. Формирование стационарного состояния в результате конкуренции растворения преципитатов и распада пересыщенного твердого раствора с образованием частиц второй фазы имело место и в бинарных растворах Cu (матрица)–С [55]. Формирование стационарной структуры при различных температурах обработки в криогенной области и при комнатных температурах наблюдалось также в работах [56,57]. Было установлено, что при деформации в области криогенных температур стационарные состояния с более мелким зерном достигают обычными методами обработки, не прибегая к методам МПД, т.е. при меньших деформациях. Последующая обработка исследуемого материала одним из методов МПД уже при комнатной температуре приводила не к измельчению зерна, а, наоборот, к его укрупнению, т.е. к формированию стационарного состояния с более крупным зерном. Подобная картина наблюдалась также в аморфных сплавах [23,58].

3. Флуктуационные переходы в сплавах Гейслера

Сплавы Гейслера относятся к соединениям кубической симметрии O_h , которым свойственны как структурные мартенситные переходы в низкосимметричную фазу D_{4h} , так и магнитные фазовые переходы. Свободную энергию Φ удобно представить в виде суммы

$$\Phi = \Phi_s + \Phi_m + \Phi_{sm}, \quad (3.1)$$

где Φ_s , Φ_m – соответственно структурная и магнитная части энергии, Φ_{sm} – часть энергии, отвечающая за взаимодействие структурной и магнитной подсистем.

Структурная часть свободной энергии включает сумму инвариантов [59]:

$$\Phi_s = \Phi_0 + \frac{1}{2}a(e_2^2 + e_3^2) + \frac{1}{3}be_3(e_3^2 - 3e_2^2) + \frac{1}{4}c(e_2^2 + e_3^2)^2, \quad (3.2)$$

где e_2 , e_3 – линейные комбинации компонент тензора деформации, ответственные за переход решетки из кубической фазы в тетрагональную:

$$e_2 = (e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{2}, \quad e_3 = (2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{6}. \quad (3.3)$$

Температурная зависимость осуществляется через коэффициент при второй степени структурного параметра порядка

$$a = a_0 (T - T_M), \quad (3.4)$$

где a_0 – некоторая новая постоянная. Температура T_M является нижней границей абсолютной устойчивости высокосимметричной фазы (рис. 3.1). Выше этой температуры обе фазы (высоко- и низкосимметричная) могут сосуществовать одновременно. Верхней границей устойчивости низкосимметричной фазы является температура T_A , которая определяется через коэффициенты модели и температуру T_M [40,41]:

$$T_A = T_M + \frac{1}{4} \frac{b^2}{ca_0}. \quad (3.5)$$

Например, для $T_M = 150$ К, $b = 0.3$, $a_0 = 0.005$, $c = 1$ имеем $T_A = 156$ К. В данном случае интервал сосуществования фаз (ширина температурного гистерезиса или интервал лабильности) $T_A - T_M = 6$ К.

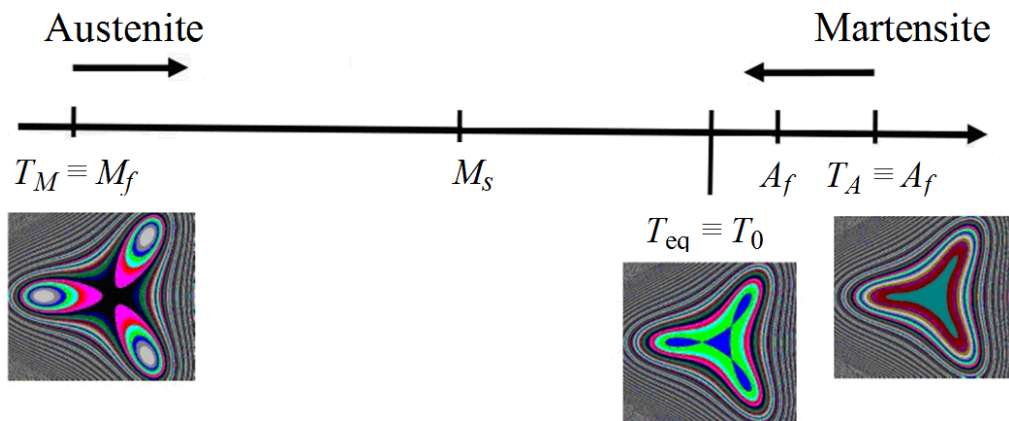


Рис. 3.1. Структура интервала лабильности для сплава типа Гейслера. Вставками показаны потенциальные рельефы свободной энергии относительно главной диагонали куба при температурах T_M , T_{eq} и T_A [60]

Структура интервала лабильности содержит ряд особых точек, в которых изменяется характер фазового перехода (рис. 3.1). Это концы интервала лабильности T_M и T_A и температура T_{eq} , при которых глубины потенциальных ям свободной энергии для аустенитного и трех мартенситных минимумов равны между собой. В нашем примере $T_{eq} = 155$ К. Параллельно для удобства здесь приведены более общепринятые обозначения характерных точек [60]. Температуры M_s и A_s являются точками старта соответственно мартенситного и обратного переходов, в которых высоты потенциальных барьеров сопоставимы с уровнем тепловых флуктуаций.

Для магнитной подсистемы свободную энергию задаем выражением [59]:

$$\Phi_m = \frac{1}{2} \alpha (m_1^2 + m_2^2 + m_3^2) + \frac{1}{4} \delta (m_1^2 + m_2^2 + m_3^2)^2 + K (m_1^2 m_2^2 + m_2^2 m_3^2 + m_3^2 m_1^2), \quad (3.6)$$

где m_i ($i = 1$ (x), 2 (y), 3 (z)) – компоненты вектора намагниченности; α , δ – обменные константы; K – первая кубическая константа анизотропии.

Взаимодействие структурной и магнитной подсистем описываем слагаемым из (3.1):

$$\Phi_{sm} = B_2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} e_2 (m_1^2 - m_2^2) + \frac{1}{\sqrt{6}} e_3 (3m_3^2 - m^2) \right), \quad (3.7)$$

где B_2 – константа обменной магнитострикции.

Следует отметить, что структурные параметры порядка e_2 и e_3 входят в выражение (3.7) линейно. Это позволяет трактовать сопряженные им комбинации компонентов намагниченности как своего рода внешние механические поля, индуцируемые внутренним магнитным полем. В случае высокосимметричной аустенитной фазы, когда намагниченность направлена вдоль главных диагоналей куба, все компоненты m_i равны между собой, и эти поля равны нулю. В случае низкосимметричной мартенситной фазы эти поля отличны от нуля.

В работе [60] для анализа флуктуационных явлений в скалярной теории поля предложен вариант уравнения Ланжевена

$$(\partial_t^2 - \nabla^2) \eta(x) + \gamma \partial_t \eta(x) + \frac{\delta \Phi}{\eta(x)} = \zeta(x, t), \quad (3.8)$$

где η – скалярное поле (параметр порядка), Φ – термодинамический потенциал, ζ – стохастическая функция типа «белого шума». В (3.8) первые два слагаемые описывают динамическую часть задачи – фактически упругие волны с единичной скоростью распространения. Можно считать, что третье слагаемое, пропорциональное скорости параметра порядка, описывает поглощение упругих волн. С другой стороны, оно совместно с четвертым слагаемым описывает релаксационную (эволюционную) часть задачи (уравнение Гинзбурга–Ландау [61]). Четвертое слагаемое, представляющее собой функциональную производную от термодинамического потенциала, можно трактовать как набор источников и стоков параметра порядка. Случайная функция моделирует либо тепловые флуктуации, либо случайные упругие шумы, связанные, например, с импульсными процессами и акустической эмиссией при образовании структурных дефектов (для дислокаций см., напр., [4]).

Кроме того, первые два слагаемые в уравнении (3.8) описывают быструю динамическую часть задачи как стремление системы к механическому равновесию. Следующие два слагаемые описывают медленную эволюционную часть задачи как стремление системы к термодинамическому равновесию. Однако уравнение (3.8) справедливо только в пределах одной и той же фазы.

Переход в другую фазу автоматически меняет точку отсчета механического равновесия, в результате чего могут дополнительно генерироваться или поглощаться упругие волны (тепло).

Если пренебречь динамической частью задачи, то для описания флуктуационных переходов и кинетики фазового перехода используются уравнения типа Ланжевена в упрощенной форме [40,41,62]:

$$\frac{\partial \eta_k}{\partial t} = \gamma_k \frac{\partial \Phi}{\partial \eta_k} + f_k(t), \quad (3.9)$$

полученные путем добавления случайных источников $f_k(t)$ в эволюционные уравнения типа Ландау–Халатникова для каждого вида параметра порядка $\eta_k = e_2, e_3, m_1, m_2$ или m_3 . Случайные источники $f_k(t)$, моделирующие тепловые или шумовые флуктуации, задаются в форме «белого шума».

Известно, что в строгом смысле термодинамика применима только в случае бесконечно больших систем, для которых справедлив принцип термодинамического предела [63]. И чем меньше по размеру система, тем проблематичнее использование термодинамики. Для малых систем мезоскопического уровня были разработаны специальные методы мезоскопической неравновесной термодинамики [64–68]. Однако если таких мезоскопических объектов много в представительном объеме, то их совокупность уже можно описать термодинамическими методами, и в этом случае, чем мельче структурный элемент (например, зерно поликристалла), тем с большим основанием могут быть использованы термодинамические методы [3–6].

3.1. Флуктуационные переходы при постоянной температуре в области лабильности

Ранее была отмечена возможность существования флуктуационных (спонтанных) фазовых переходов в области лабильности сосуществования мартенситных и аустенитных фаз [40,41]. В этой области, особенно при условии одинаковой глубины потенциальных ям всех четырех фаз, потенциальный барьер, разделяющий их, не высок, и в принципе возможно его флуктуационное преодоление. Система в этом случае будет спонтанно переходить из одного минимума свободной энергии в другой. Формально каждый подобный перескок между потенциальными ямами можно рассматривать как отдельный фазовый переход.

Наиболее благоприятные условия для таких спонтанных переходов имеют место при равенстве глубин трех мартенситных и одной аустенитной потенциальных ям (рис. 3.2,а). Равенство глубин всех четырех потенциальных ям реализуется при температуре T_{eq} , которая согласно ее определению лежит ближе к температуре T_A , чем к T_M [41]. Для принятых здесь параметров модели $T_M = 150$ К и $T_A = 156$ К температура $T_{eq} = 155$ К.

Фазовые траектории эволюции системы на плоскости параметров порядка e_2 и e_3 повторяют рельеф свободной энергии и в асимптотической временной

области показывают, что система с одинаковой вероятностью посещает все три мартенситных минимума. Аустенитный минимум свободной энергии в данном случае посещается в три раза чаще, поскольку в него система попадает сразу из трех мартенситных минимумов, а уходит только в один из них. Прямые переходы между мартенситными минимумами связаны с преодолением очень высокого потенциального барьера и фактически запрещены.

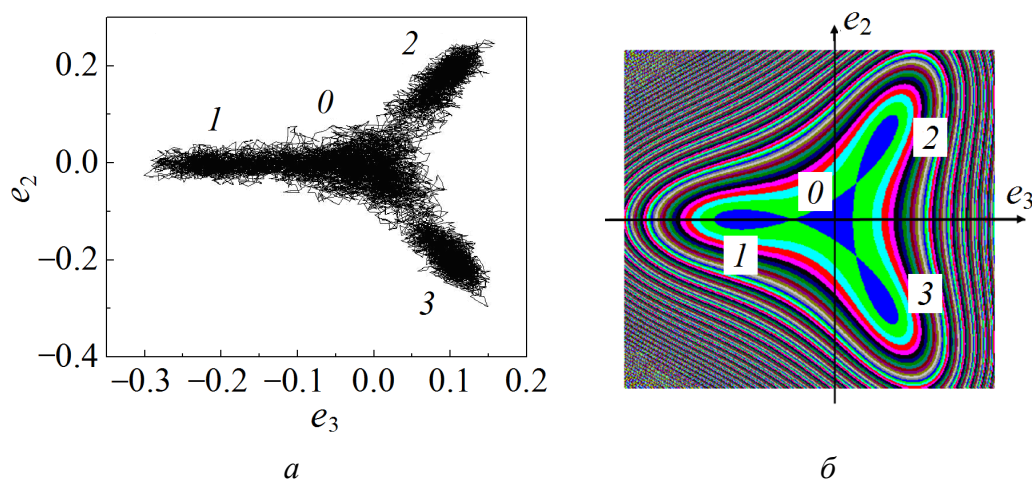


Рис. 3.2. Рельеф свободной энергии (а) и фазовые траектории эволюции системы на плоскости параметров порядка e_2 и e_3 (б) в области лабильности при температуре 155 К: 0 – аустенитный минимум; 1, 2, 3 – мартенситные минимумы

Время, которое система проводит в каждом из состояний 0, 1, 2, 3, зависит от высоты потенциального барьера, разделяющего мартенситные и аустенитное состояния. В случае одинаковой высоты этого барьера при температуре T_{eq} все четыре состояния 0, 1, 2 и 3 будут реализовываться приблизительно с одинаковой вероятностью. С одной стороны, в состояние 0 система будет попадать в три раза чаще из трех мартенситных минимумов 1, 2, 3, а с другой стороны, и покидать его по трем маршрутам в направлениях 1, 2, 3 она будет также в три раза чаще.

С целью исследования эффекта спонтанных фазовых переходов нами построены временные зависимости структурных параметров порядка (рис. 3.3) [40,41]. К сожалению, методики их прямого измерения являются труднодоступными. Поэтому представляет интерес рассмотреть магнитные характеристики, которые легче поддаются измерению.

Здесь необходимо рассмотреть две принципиально различные ситуации. Если, например, для нестехиометрического состава $Ni_{2-x}Mn_{1+x}Ga$ при больших x температура Кюри ниже температуры мартенситного перехода, то спонтанный магнитный момент равен нулю и не влияет на протекание структурного фазового перехода. По-иному обстоит дело, когда температура Кюри выше температуры мартенситного перехода (например, для стехиометрического соединения Ni_2MnGa). В этом случае спонтанный магнит-

ный момент не равен нулю. В высокосимметричной фазе он направлен вдоль главной диагонали куба. При понижении симметрии в результате структурного фазового перехода направление главной диагонали меняется (из-за сокращения одной из сторон куба). Вместе с ней изменяет направление и магнитный момент. Таким образом, по изменению проекций магнитного момента можно отслеживать протекание структурного фазового перехода, в том числе спонтанного (в смысле, в каком шла речь выше) (рис. 3.4).

Сравнивая теоретические кривые 3, 4 на рис. 3.4,а и кривые на рис. 3.5 с экспериментальной кривой, измеренной с помощью автодина величины, которая считается пропорциональной магнитной восприимчивости [69], можно отметить их качественное соответствие. Следует отметить, что аналогичное поведение восприимчивости и магнитного момента (рис. 3.4 и 3.5) могут вызывать и колебания доменных стенок. Однако в данном случае это принципиально неверно, поскольку при структурном фазовом переходе одновременно изменяется направление спонтанного магнитного момента по всему объему структурного домена, в то время как число атомов, принадлежащих магнитным доменным стенкам, будет невелико, и они не могут конкурировать с более мощным эффектом.

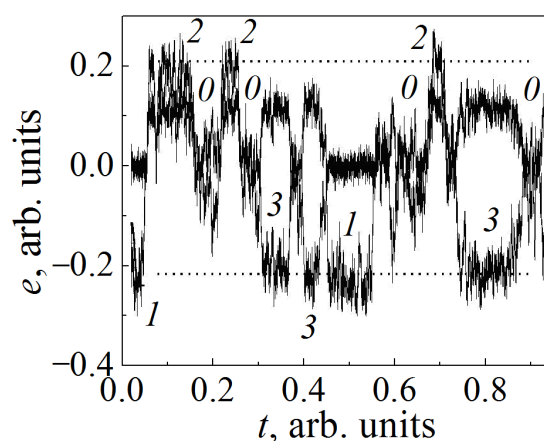


Рис. 3.3. Эволюция параметров порядка e_2 и e_3 в области лабильности при температуре 155 К, 0–3 – то же, что и на рис. 3.2

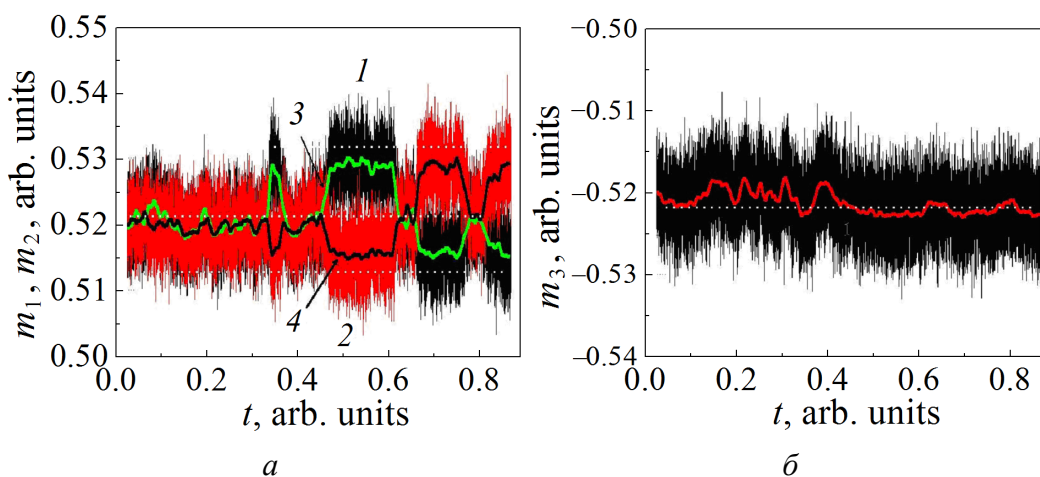


Рис. 3.4. Эволюция компонент намагниченности m_1 , m_2 (а) и m_3 (б) при температуре 155 К: 1 – m_1 , 2 – m_2 , 3, 4 – скользящее среднее для 1 и 2

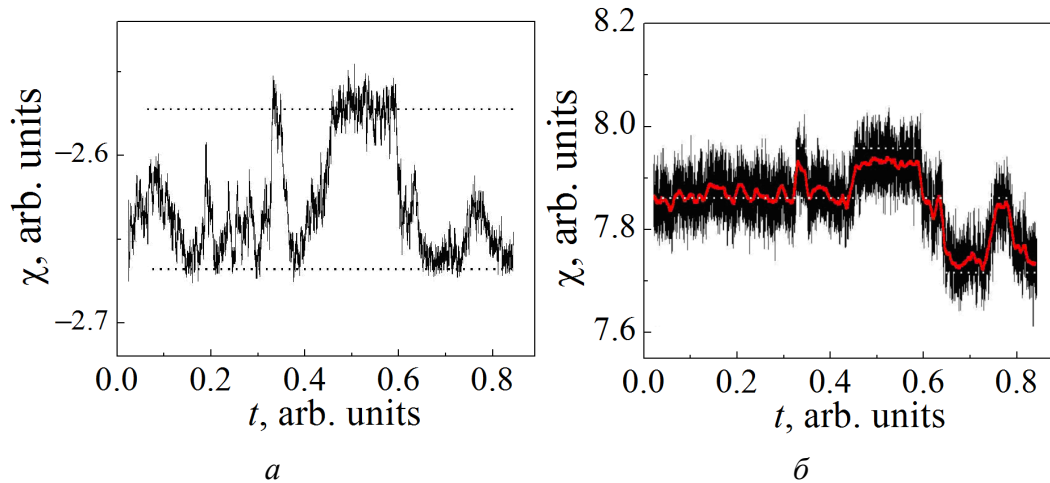


Рис. 3.5. Эволюция диагональной (*а*) и недиагональной (*б*) компонент тензора магнитной восприимчивости при температуре 155 К. На изображении *б* серая кривая – скользящая средняя

Аналогичные кривые для магнитной восприимчивости представлены на рис. 3.5. Приведенные выше теоретические расчеты относились к случаю одинаковой глубины всех четырех потенциальных ям свободной энергии при температуре T_{eq} . В интервале температур $T_{eq}-T_A$ более глубоким будет аустенитный минимум в центре плоскости e_2-e_3 (см. рис. 3.2), поэтому аустенитное состояние будет образовываться с большей долей вероятности. Если перевести систему из состояния с температурой T_{eq} в состояние с более высокой температурой, но меньшей T_A , то за счет спонтанных переходов система будет постепенно релаксировать в состояние с более высокой долей аустенитной фазы и может практически полностью перейти в эту фазу еще задолго до достижения температуры T_A .

Наоборот, в интервале $T_M - T_{eq}$ более глубокими будут мартенситные минимумы (рис. 3.2). Поэтому при температуре ниже T_{eq} , но выше T_M с большей долей вероятности будут образовываться мартенситные состояния. При фиксированной температуре из этого интервала система практически полностью перейдет в мартенситное состояние. Таким образом, при медленном термоциклировании через интервал лабильности мартенситного перехода температурная петля гистерезиса может оказаться значительно уже, чем при быстром.

Вероятно, подобное явление наблюдали С.П. Беляев с сотрудниками, когда после остановки охлаждения (нагрева) при некоторой температуре предмартенситного перехода система продолжала этот процесс, но для его завершения требовалось больше времени [70]. Похоже, процесс перехода из метастабильного состояния в стабильное инициировался тепловыми флуктуациями или шумовыми источниками.

3.2. Снятие энергетического вырождения за счет дальнедействующих полей структурных дефектов

В бездефектных стехиометрических кубических сплавах в силу симметрии все три мартенситных минимума имеют одинаковую глубину, т.е. существует энергетическое вырождение. Оно может быть снято за счет внешних механических или магнитных полей, а также дальнедействующих внутренних полей, порождаемых структурными дефектами, вакансиями, дислокациями или границами зерен. Как вид точечного структурного дефекта можно также рассматривать и отклонение сплава от точной стехиометрии, поскольку последняя является следствием случайной замены атомов элементарной ячейки атомами другого сорта.

Будем моделировать влияние дефектов добавками в свободную энергию (3.1) вида [71]:

$$\Phi = \hat{\Phi}_s + \hat{\Phi}_m + \Phi_{sm}, \quad (3.10)$$

где

$$\hat{\Phi}_s = \Phi_s + A_2 x e_2 + A_3 x e_3 + C_2 x e_2^2 + C_3 x e_3^2, \quad (3.11)$$

$$\hat{\Phi}_m = \Phi_m + E_1 x m_1 + E_2 x m_2 + E_3 x m_3 + G_1 x m_1^2 + G_2 x m_2^2 + G_3 x m_3^2. \quad (3.12)$$

Ранее нами уже численно исследовался вариант $x = 0.1$, $A_2 = A_3 = 0.2$ [71] и кратко – вариант $C_2 x = -a/2$ [40,71,72]. В первом случае происходит полное снятие энергетического вырождения, более того, мартенситные минимумы при понижении температуры из первоначально аустенитной фазы появляются не одновременно, а последовательно в порядке 1, 2, 3 (см. рис. 1 в [71]). Первый появившийся минимум будет и самым глубоким при дальнейшем понижении температуры. Поэтому при большой разности глубин потенциальных ям мартенситная фаза 1 будет единственной фазой после мартенситного перехода во всем объеме. Если разница глубин потенциальных ям невелика (невысокий уровень дефектности, x мало), то будет формироваться доменная структура, но доля доменов в фазе 1 будет самой высокой, а в фазе 3 – самой низкой.

Вариант $C_2 x = -a/2$ более интересен, так как здесь те минимумы свободной энергии, которые возникли ранее, являются более глубокими, в точке T_M все минимумы становятся одинаковыми, а при температурах ниже T_M минимумы «меняются местами» – те, которые возникли ранее, становятся менее глубокими, и наоборот. В связи с этим в данном случае могут появиться новые эффекты, в том числе восстановление формы материала не в результате нагревания и перехода в аустенитную фазу, а вследствие еще большего охлаждения и перехода в мартенситную фазу одного типа с самым глубоким минимумом (фаза 1 в данном примере). Поэтому имеет смысл более подробно рассмотреть этот случай, когда только один из дополнительных коэффициентов в (3.11) и (3.12) не равен нулю:

$$C_2 = C_{0.2}(T - T_M), \quad (3.13)$$

где в численных расчетах коэффициент $C_{0.2}$ принимали равным -3.5 .

Полагая также, что степень нестехиометрии фиксирована и равна 0.05 , потенциальный рельеф свободной энергии при разных температурах можно представить рядом фрагментов (рис. 3.6). Из рисунка видно, что при температурах выше и ниже $T_M = 150$ К энергетическое вырождение частично снимается: минимумы 2 и 3 имеют одинаковую глубину; минимум 1 при $T > T_M$ имеет меньшую, а при $T < T_M$ – соответственно большую глубину. При температуре T_M вырождение снова восстанавливается.

Согласно рис. 3.6 общий сценарий фазового перехода из высокосимметричной аустенитной фазы в низкосимметричную мартенситную при охлаждении материала сводится к тому, что при температурах ниже определенной температуры появляются два эквивалентных мартенситных минимума свободной энергии 2 и 3, куда может перейти система. Поскольку минимумы эквивалентны, во всем объеме будет сформирована доменная структура с приблизительно одинаковым содержанием фаз 2 и 3, которые будут разделены двойниковыми границами. Наличие последних обеспечивает способность материала деформироваться «обратимо» при нагревании, что является необходимым для проявления эффекта памяти формы.

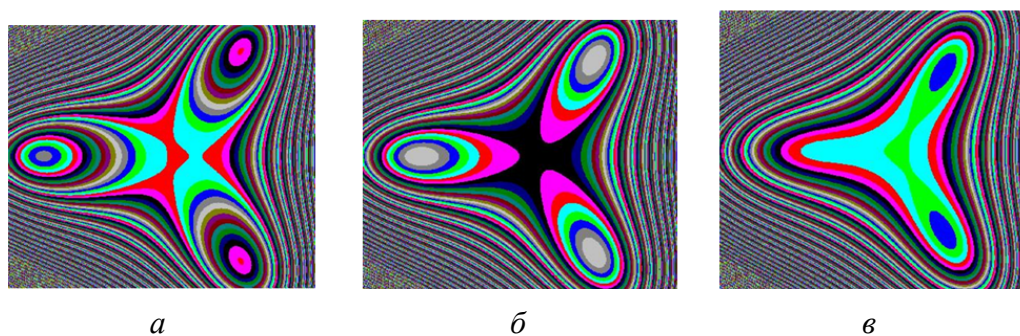


Рис. 3.6. Рельеф свободной энергии при температурах, К: а – 145, б – 150, в – 156

Если в интервале температур, когда существуют два минимума, материал деформировать, то движение двойниковых границ зафиксирует эту деформацию. При нагреве и переходе в аустенитную монофазу границы исчезают, и также исчезают зафиксированные ими деформации, что приводит к восстановлению формы материала в целом.

Дальнейшее понижение температуры вызывает возникновение третьего минимума свободной энергии (фаза 1), который вначале имеет более высокое значение энергии по сравнению с двумя предыдущими, и поэтому соответствующая ему фаза метастабильная. При температуре T_M все три минимума имеют одинаковую глубину и разделены между собой одинаковыми потенциальными барьерами. Если уровень флуктуаций невысок, то материал

по-прежнему состоит из смеси доменов типа 2 и 3, а уровень, соответствующий фазе 1, оказывается «незаполненным» (скрытое состояние) и таким остается и при дальнейшем понижении температуры (рис. 3.7,а).

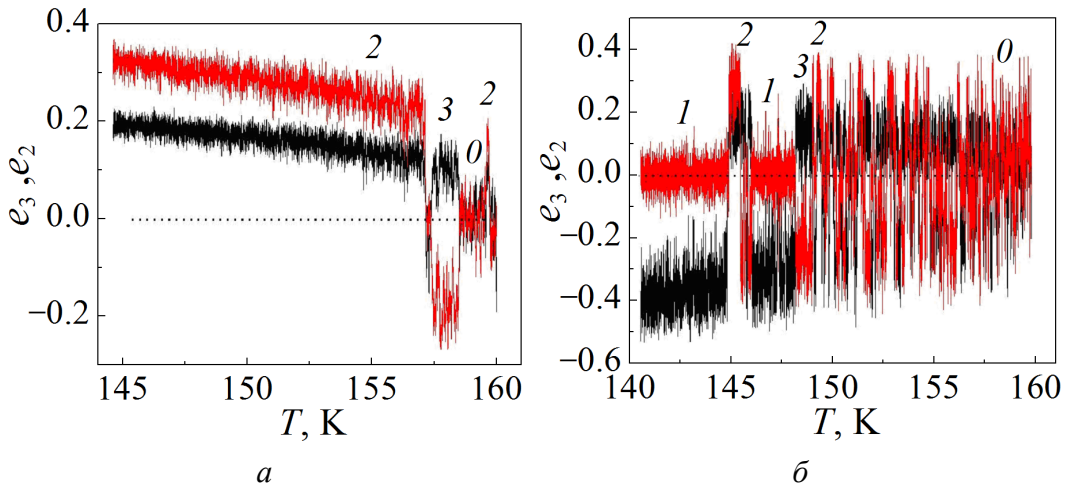


Рис. 3.7. Эволюция параметров порядка e_2 и e_3 при охлаждении в случаях низкого (а) и высокого (б) уровней флуктуаций

Если уровень флуктуаций достаточен для того, чтобы преодолеть потенциальный барьер, то формируется доменная структура, в которой все три мартенситные фазы представлены приблизительно в равной степени (рис. 3.7,б). При дальнейшем понижении температуры минимум 1 становится более глубоким, и система «сваливается» в него, приобретая бездоменную структуру. При этом двойниковые границы исчезают, и если они хранили информацию о деформации, приобретенной при температуре с развитой доменной структурой, то вместе с ними исчезают и сами деформации. Таким образом, мы получаем, на первый взгляд, парадоксальную ситуацию, а именно восстановление формы материала, однако не в результате нагревания, как обычно, а вследствие охлаждения.

С другой стороны, перейти в основное (скрытое) состояние можно в результате внешнего воздействия, например, в форме ультразвука или переменного магнитного поля (рис. 3.8). Воздействие ультразвука мы моделировали добавлением в свободную энергию (3.8) слагаемого $e_3 \sin \omega_s t$, которое задает определенную поляризацию колебания, а воздействие переменного магнитного поля – добавлением слагаемого $m_3 \sin \omega_m t$.

В результате в обоих случаях снова получаем бездоменную структуру с фазой мартенсита 1, что приводит к реализации эффекта памяти формы. Важным является то, что ультразвук при этом не переводит систему в аустенитную фазу, также по определению не имеющую доменной структуры, а реализует данный эффект в области температур существования мартенситных фаз, просто отдавая предпочтение одной из них.

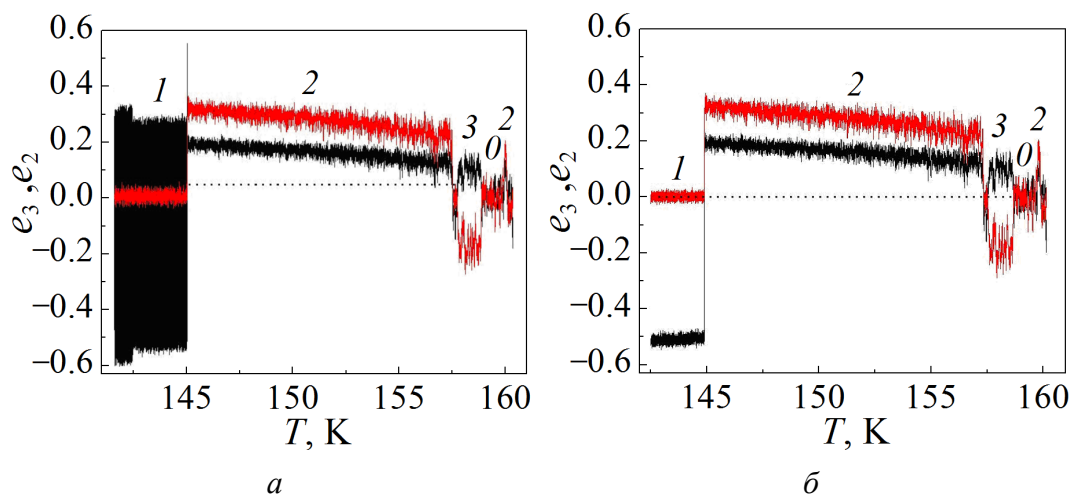


Рис. 3.8. Перевод системы по параметрам e_2 и e_3 в основное состояние при охлаждении с воздействием ультразвука (а) и переменного магнитного поля (б)

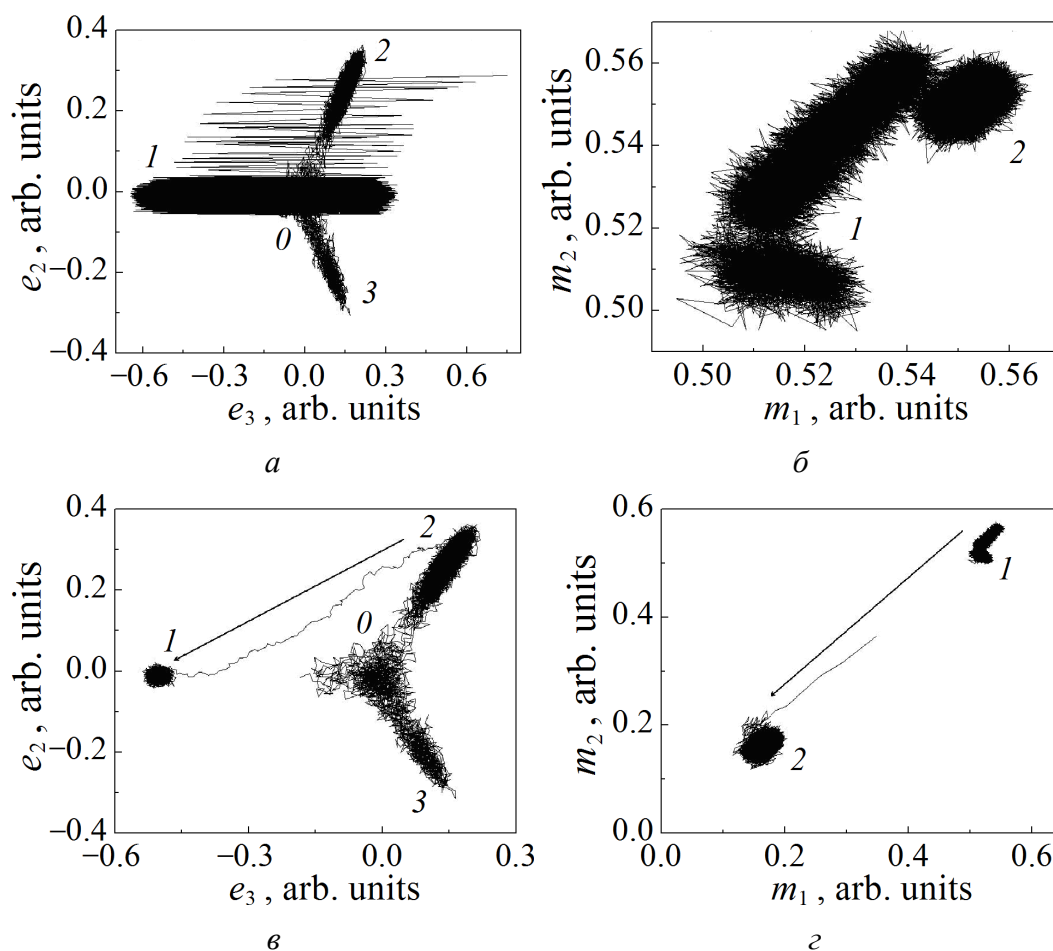


Рис. 3.9. Сечения фазовых траекторий эволюции системы при охлаждении с включением ультразвука (а, б) и переменного магнитного поля (в, г) на плоскостях e_2 – e_3 (а, в) и m_1 – m_2 (б, г)

Качественные изменения характера эволюции системы при включении ультразвука или переменного магнитного поля особенно заметны на траекториях в сечениях фазового пространства (рис. 3.9). Последнее в нашем случае подразумевает набор всех независимых переменных задачи (e_2 , e_3 , m_1 , m_2 , m_3). Густота фазовых траекторий определяет вероятность посещения системой данного участка фазового пространства.

Из фазового портрета для ультразвука на плоскости e_2 – e_3 видно, что система совершает высокоамплитудные колебания, практически игнорируя крутизну рельефа свободной энергии (см. рис. 3.6) и постепенно от цикла к циклу приближаясь к окрестности прямой, проходящей через минимумы I и O (рис. 3.9). Конечно, амплитуда ультразвуковых колебаний выбрана избыточной, и для практических целей было бы интересно найти тот минимальный предел амплитуды, с которого становится возможен такой переход (или переключение состояния).

Сечение фазового пространства плоскостью m_1 – m_2 показывает, что сам факт включения ультразвукового колебания снижает обе компоненты намагниченности m_1 и m_2 . В то же время, как показывает численный эксперимент (графики здесь не приводятся), значения всех трех компонент намагниченности в один и тот же момент времени равны между собой по абсолютной величине. Это свидетельствует о том, что вектор намагниченности направлен вдоль главной диагонали куба, а не вдоль главной диагонали параллелепипеда тетрагональной фазы, как можно было ожидать из простых физических соображений. Возникший парадокс, возможно, обусловлен некоторой неточностью модели. Форма анизотропного вклада в чисто магнитную часть свободной энергии (третье слагаемое в (3.6)) уже ориентирована на кубическую симметрию структуры соединения.

3.3. Расщепление кривых намагниченности при структурном фазовом переходе

Ранее в компьютерном эксперименте нами был отмечен факт расщепления температурных кривых намагниченности при температуре мартенситного перехода (см. рис. 7,б и рис. 8 в [41]). Поскольку система состоит из двух относительно слабосвязанных подсистем – структурной и магнитной, можно вначале найти минимумы свободной энергии для каждой подсистемы в отдельности, а потом учесть влияние их друг на друга.

Решения уравнений для равновесных значений структурных параметров порядка, описываемых потенциалом Φ_s , выпишем в явном виде, например в форме [41]:

$$\begin{aligned} e_2 = 0, \quad e_3 = -\frac{1}{2c} \left(b + \sqrt{b^2 - 4ac} \right), \\ e_2 = \pm \sqrt{\frac{3}{4c} \left(-a + \frac{b}{2c} \left(b + \sqrt{b^2 - 4ac} \right) \right)}, \quad e_3 = \frac{1}{4c} \left(b + \sqrt{b^2 - 4ac} \right). \end{aligned} \quad (3.14)$$

Эти решения устойчивы в области температур ниже T_A . Кроме того, имеется нулевое решение $e_2 = e_3 = 0$, которое устойчиво при температурах выше T_M .

Уравнения для нахождения равновесных значений магнитных параметров порядка m_i ($i = 1$ (x), 2 (y), 3 (z)), описываемых потенциалом Φ_m , можно представить согласно (3.6) в виде

$$\frac{\partial \Phi_m}{\partial m_i} = m_i \left(\alpha + \delta m^2 + K (m^2 - m_i^2) \right) = 0, \quad (3.15)$$

где $m^2 = m_1^2 + m_2^2 + m_3^2$.

Кроме очевидного нулевого решения эти уравнения содержат также ненулевые устойчивые решения [59]:

$$m_i = \pm \sqrt{\frac{-\alpha}{3\delta + 4K}}. \quad (3.16)$$

Всего имеется восемь перестановок знаков для различных компонент вектора намагниченности, причем каждая перестановка соответствует положительному или отрицательному направлению намагниченности вдоль одной из четырех главных диагоналей куба.

Несмотря на то, что часть свободной энергии Φ_m (3.6) относится к чисто магнитной подсистеме, она все же неявным образом ощущает влияние симметрии структурной подсистемы. Оно заключается в том, что спонтанная намагниченность направлена вдоль одной из диагоналей куба. Это, однако, оправдано в том случае, когда магнитный фазовый переход происходит в аустенитной фазе, т.е. при условии $T_c > T_M$. Если же $T_c < T_M$, физически очевидно, что намагниченность при магнитном фазовом переходе по-прежнему стремится принять направление вдоль диагонали, но уже искаженной элементарной ячейки. В то же время в смешанной части свободной энергии Φ_{sm} (3.7) отсутствует инвариант, аналогичный третьему слагаемому в Φ_m (3.6), который отвечал бы за это свойство. Его можно дополнительно ввести в виде

$$K (m_1^2 m_2^2 \varepsilon_{zz} + m_2^2 m_3^2 \varepsilon_{xx} + m_3^2 m_1^2 \varepsilon_{yy}), \quad (3.17)$$

где ε_{xx} , ε_{yy} , ε_{zz} — декартовы компоненты тензора деформаций (структурного параметра порядка).

Нетрудно убедиться, что выражение (3.17) удовлетворяет всем элементам симметрии куба и поэтому может быть включено в смешанную часть свободной энергии Φ_{sm} (3.7). Вклад данного выражения сам по себе обеспечит направление намагниченности вдоль главной диагонали элементарной ячейки в низкосимметричной фазе. В переменных e_2 и e_3 с учетом определений (3.3), а также с учетом определения переменной

$$e_1 = (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) / \sqrt{3}, \quad (3.18)$$

которая исключается с помощью адиабатической процедуры [59], выражение (3.17) приобретает вид

$$K \left(m_1^2 m_2^2 e_3 \sqrt{\frac{2}{3}} + m_2^2 m_3^2 \left(e_2 \frac{\sqrt{2}}{2} - e_3 \frac{1}{\sqrt{6}} \right) + m_3^2 m_1^2 \left(e_2 \frac{\sqrt{2}}{2} + e_3 \frac{1}{\sqrt{6}} \right) \right). \quad (3.19)$$

Важным отличием этой части смешанной свободной энергии является то, что в (3.7) магнитный параметр порядка входит во второй степени и влияет на сдвиг температуры T_c , в то время как (3.19) содержит четвертую степень магнитного параметра порядка и учитывает изменение направлений самих осей анизотропии. Коэффициент K , входящий в (3.6) и (3.19), может в принципе отличаться по величине, что указывает на различную силу поля анизотропии в высоко- и низкосимметричных фазах, но может и совпадать, что выгодно с точки зрения меньшего количества независимых констант модели.

4. Флуктуационные переходы в сверхтонких пленках железо-иттриевого граната

В завершение отметим некоторую аналогию между структурными фазовыми переходами типа аустенит–мартенсит в объемных кубических сплавах (Гейслера) при изменении температуры и эффектами переключения в сверхтонких пленках железо-иттриевого граната при изменении по величине магнитного поля, направленного нормально к пленке, в области насыщения. В нулевом поле при ориентации одной из четырех осей главной диагонали куба нормально к пленке в такой системе имеется шесть равноправных по глубине (энергетическое вырождение) минимумов магнитной энергии [74].

В магнитном поле компоненты магнитных моментов, сонаправленных с ним, усиливаются, так что в больших полях остается только три минимума. С увеличением поля направленная нормально к пленке ось легкого намагничивания, которая была полностью подавлена размагничивающим полем, вновь проявляет себя в виде отдельного состояния (минимума свободной энергии), и при еще большем поле система полностью переходит в это уже единственное состояние [75]. Таким образом, с точки зрения симметрии этот переход идентичен переходу из трех мартенситных состояний в объемных сплавах Гейслера в единственное аустенитное состояние.

При обратном переходе с уменьшением магнитного поля единственное состояние (аналог аустенитного состояния) с намагниченностью нормально к плоскости пленки переходит в одно из трех состояний (аналогов мартенситных состояний), описанных выше. Переход идет по сценарию фазового перехода первого рода, при этом имеется некоторая область сосуществования всех четырех фаз и соответственно гистерезис (рис. 4.1, б).

Для моделирования процесса использовалось уравнение типа Ланжевена со случайной функцией f , моделирующей тепловые флуктуации [74]:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\gamma_{\theta} \frac{\partial U}{\partial \theta} + f(\theta), \quad \frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\gamma_{\varphi} \frac{\partial U}{\partial \varphi} + f(\varphi). \quad (4.1)$$

Здесь θ , φ – соответственно полярный и азимутальный углы магнитного момента, U – энергия магнитной системы, γ_{θ} , γ_{φ} – кинетические коэффициенты.

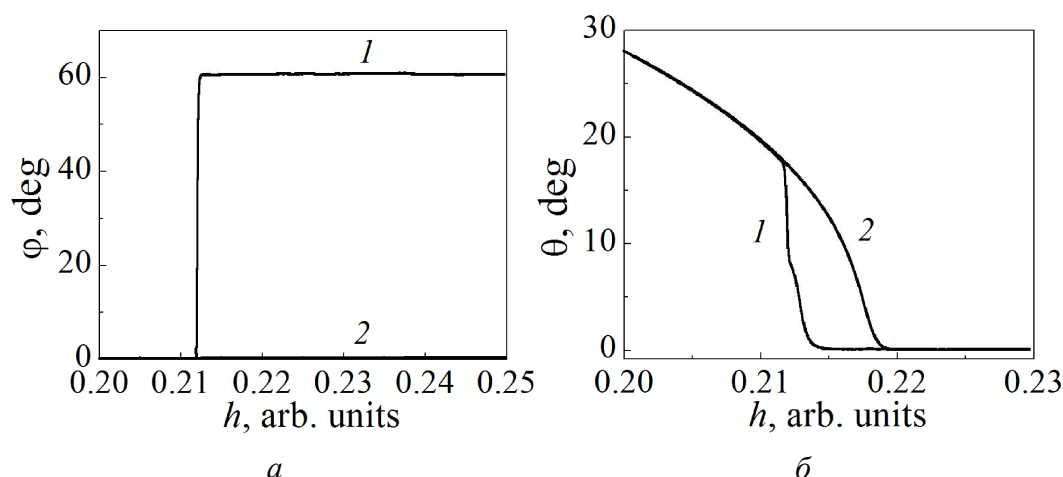


Рис. 4.1. Кинетика углов магнитного момента при циклическом увеличении и уменьшении магнитного поля: *a* – азимутальный угол φ : *1* – начальное значение $\varphi = 60^\circ$, *2* – после перехода в одно из «мартенситных» состояний $\varphi = 0$; *б* – полярный угол θ : *1* – при уменьшении поля, *2* – при его увеличении

Поскольку в «аустенитном» состоянии азимутальный угол магнитного момента находится в безразличном положении равновесия, его эволюция будет определяться только тепловыми флуктуациями. В компьютерном эксперименте начальное значение азимутального угла выбиралось равным 60° (рис. 4.1,*a*). При снижении поля слабые флуктуации практически не влияют на текущее значение данного угла, и оно остается на этом уровне вплоть до точки перехода, после чего резко притягивается к нулевому значению. Очевидно, благодаря флуктуациям последнее текущее значение угла φ сдрейфовало в сторону притяжения «мартенситного» минимума с равновесным значением $\varphi = 0$. С таким же успехом оно могло сдрейфовать и в область притяжения «мартенситного» минимума с $\varphi = 120^\circ$. В целом при длительном нахождении системы в «аустенитном» состоянии все возможные текущие значения угла φ будут равномерно заполнять интервал $0-360^\circ$, и поэтому переход в один из трех «мартенситных» минимумов с φ , равным 0, 120 или 240° , будет происходить с одинаковой вероятностью.

Отметим, что если эксперимент начать не из «аустенитного» состояния, а из любого «мартенситного», то при быстром циклическом изменении магнитного поля значение угла φ за время пребывания системы в «аустенитном» состоянии не успеет за счет флуктуаций сильно отклониться от первоначального значения, и система будет всегда строго возвращаться в то же

самое «мартенситное» состояние. Это открывает возможность экспериментального определения уровня тепловых флуктуаций.

В отсутствие магнитного поля флуктуационные переходы в пленках железо-иттриевого граната исследовались в работе [74]. Здесь же приведем результаты компьютерного моделирования интересного явления циклического перемангничивания [76]. Оно заключается в том, что при циклическом изменении магнитного поля, слегка ($\sim 1^\circ$) отклоненного от нормали, ожидается круговое вращение магнитного поля приблизительно в плоскости пленки. В работе [76] такое поведение предсказывается на основании графика самого глубокого (основного) минимума энергии магнитной системы при текущем значении внешнего поля. В то же время система может некоторое время находиться в метастабильном состоянии, и реальный переход может иметь некоторую задержку. Поэтому представляет интерес исследовать реальное протекание перехода системы, исходя из системы эволюционных уравнений (4.1).

Начальное направление напряженности магнитного поля зададим углами $\theta_H = 1^\circ$, $\varphi_H = 75^\circ$ и будем циклически изменять величину магнитного поля в пределах от $-H_{\text{sat}}$ до $+H_{\text{sat}}$ (H_{sat} – поле насыщения). Стартуем при нулевом значении магнитного поля из минимума 60° (рис. 4.2, точка 0). С увеличением магнитного поля с постоянным шагом азимутальный угол возрастает до значения 120° (минимум 3), а потом со значения поля $h = 0.22$ переходит приблизительно на уровень 60° и остается на нем вплоть до насыщения (минимум 2).

При изменении шага приращения на противоположный система начинает двигаться в противоположном направлении, проходя состояния (минимумы)

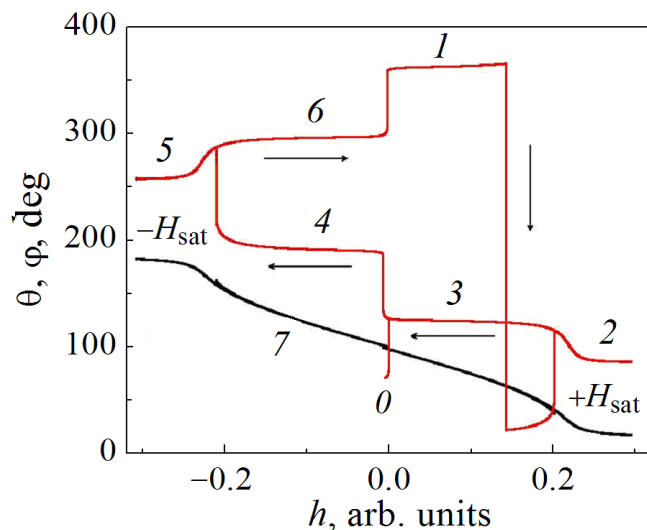


Рис. 4.2. Круговое вращение магнитного момента при циклическом изменении магнитного поля в пределах от $-H_{\text{sat}}$ до $+H_{\text{sat}}$: 0 – начальная точка процесса. Минимумы энергии магнитной системы пронумерованы в порядке изменения азимутального угла φ , deg: 1 – 0 или 360, 2 – 60, 3 – 120, 4 – 180, 5 – 240, 6 – 300. 7 – график зависимости полярного угла θ

в последовательности 2, 3, 4, 5. Если в этот момент снова поменять знак приращения магнитного поля, то система двинется в обратном направлении, но теперь она будет проходить состояния (минимумы) в последовательности 5, 6, 1, 2. Если далее циклически повторять изменения магнитного поля, то магнитный момент будет неравномерно вращаться, перескакивая из одного минимума на другой. При этом z -компонента магнитного момента при каждом таком скачке (переходе) меняет свой знак на противоположный.

В заключение отметим, что вращение магнитного момента, описанное здесь, не связано с хиральностью среды, а определяется последовательностью фазовых переходов под действием внешнего магнитного поля.

Отметим также, не приводя иллюстраций, что аналогичный эффект имеет место при циклическом воздействии магнитного поля, но в малых полях. Однако в этом случае магнитный момент не вращается циклически по полному кругу 360° , а поворачивается на угол $\pm 60^\circ$, перескакивая между двумя соседними состояниями (ямами). При этом z -компонента магнитного момента изменяет свой знак на противоположный при каждом перескоке.

5. Заключение

По результатам работы можно сделать следующие выводы и заключения.

1. Впервые представлен вариант неравновесной эволюционной термодинамики с учетом флуктуаций плотностей основных дефектов, а на ее базе разработана модель, описывающая один из возможных механизмов формирования двухмодового распределения зерен по размерам в процессе мегапластической деформации.

2. Предложено рассматривать пластическое (мегапластическое) движение наряду и по аналогии с тепловым движением как новый вид фундаментального движения. На основании этого развит статистический формализм, который может быть использован для обоснования по сути феноменологической теории неравновесной эволюционной термодинамики. В этом ряду аналогий стационарное состояние рассматривается как вид равновесного состояния, а сам факт его существования в реальных системах – как нулевое начало неравновесной эволюционной термодинамики.

3. Впервые на основании системы неоднородных уравнений неравновесной эволюционной термодинамики предложен критерий сверхпластической деформации, согласно которому при положительных значениях коэффициента диффузии дефектов протекает однородная деформация, а при отрицательном – развивается локализация дефектов (и деформации), что приводит к разрыву материала. Аналогичный критерий может быть использован и для оценки прочности материалов на разрыв.

4. Теоретически исследована задача флуктуационных переходов в области лабильности сплавов типа Гейслера при температуре с одинаковой глубиной аустенитной и трех мартенситных потенциальных ям. Кроме графиче-

ков зависимости структурных параметров порядка от времени, которые были исследованы автором и ранее, построены также аналогичные зависимости магнитных характеристик (компонент намагниченности и магнитной восприимчивости).

5. На основании расчетов показано, что спонтанный структурный фазовый переход в интервале температур $T_M - T_A$ при условии $T_c > T_A > T_M$ не сопровождается магнитным фазовым переходом, но магнитный момент реагирует на структурный переход тем, что скачком поворачивается на некоторый угол. Это дает основания для экспериментальной регистрации эффекта структурного спонтанного перехода. Отмечено, что эффект протекает по всему объему структурного домена, и поэтому колебания доменных границ, которые, конечно же, при этом имеют место, являются эффектами более низкого порядка.

6. На основании этих же представлений возможно объяснение эффекта, наблюдаемого С.П. Беляевым, когда за счет флуктуационных переходов в предмартенситной области при постоянной температуре с течением времени завершается фазовый переход. Это достигается, если потенциальный барьер, отделяющий аустенитное состояние от мартенситного, менее высокий, чем барьер, отделяющий мартенситное состояние от аустенитного. Поэтому система спонтанно легко преодолевает менее высокий барьер и тем самым завершает фазовый переход.

7. Продолжено изучение явления снятия энергетического вырождения мартенситных фаз за счет дальнедействующих полей структурных дефектов. При этом полагается, что структурные дефекты нарушают строгую симметрию высокосимметричной аустенитной и низкосимметричной мартенситной фаз. Подробно исследован случай специальной температурной зависимости коэффициента, пропорционального плотности структурных дефектов при квадрате одного из параметров порядка, который имеет ту же критическую температурную особенность, что и в теории Ландау. Показано, что в этом случае возможно существование скрытых состояний, а восстановление памяти формы реализуется при низких температурах за счет инициации перехода в скрытое состояние с помощью ультразвука или переменного магнитного поля.

8. Предложен дополнительный член свободной энергии четвертого порядка по намагниченности, который отвечает за направленность магнитного момента вдоль главной диагонали элементарной ячейки низкосимметричной фазы.

9. Установлена симметричная аналогия между структурными фазовыми переходами типа аустенит–мартенсит в сплавах Гейслера при изменении температуры и эффектами переключения (вынужденные фазовые переходы) в сверхтонких пленках железо-иттриевого граната при изменении нормального относительно пленки магнитного поля в области насыщения. Рассчитана кинетика циклического перемагничивания при небольшом откло-

нении направления магнитного поля от нормали к пленке, установлен круговой порядок обхода минимумов энергии для конкретного значения полярного угла магнитного поля.

1. *I.S. Aranson, V.A. Kalatsky, V.M. Vinokur*, Phys. Rev. Lett. **85**, 118 (2000).
2. *J. Rosam, P.K. Jimack, A.M. Mullis*, Phys. Rev. **E79**, 030601(R) (2009).
3. *A. Choudhury, B. Nestler*, Phys. Rev. **E85**, 021602 (2012).
4. *L.S. Metlov*, Phys. Rev. **E81**, 051121 (2010).
5. *L.S. Metlov*, Phys. Rev. Lett. **106**, 165506 (2011).
6. *L.S. Metlov*, Phys. Rev. **E90**, 022124 (2014).
7. *V.G. Pushin, R.Z. Valiev, Y.T. Zhu, D.V. Gunderov, N.I. Kourov, T.E. Kuntsevich, A.N. Uksusnik, L.I. Yurchenko*, Mater. Trans. **47**, 694 (2006).
8. *Н.М. Власов, А.С. Гонтарь, В.А. Зазноба*, ЖТФ **71**, № 5, 63 (2001).
9. *Yu.N. Gornostyrev, I.K. Razumov, A.Ye. Yermakov*, J. Mater. Sci. **39**, 5003 (2004).
10. *I.K. Razumov, Yu.N. Gornostyrev, A.Ye. Yermakov*, Rev. Adv. Mater. Sci. **18**, 757 (2008).
11. *Ю.Д. Заворотнев, А.Ю. Захаров, Л.С. Метлов, М.А. Захаров*, ФТВД **26**, № 3-4, 71 (2016).
12. *Ю.Д. Заворотнев, Л.С. Метлов, А.Ю. Захаров*, Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля № 2-1 (4), 49 (2017).
13. *Ю.Д. Заворотнев, А.Ю. Захаров, Л.С. Метлов*, ФТТ **59**, 2266 (2017).
14. *Ю.Д. Заворотнев, А.Ю. Захаров, Л.С. Метлов*, ФТТ **60**, 1348 (2018).
15. *A.Yu. Zakharov, A.A. Schneider, Yu.D. Zavorotnev, L.S. Metlov*, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering **441**, 012059 (2018).
16. *Л.С. Метлов*, Вісник Донецького університету, Сер. А: Природничі науки вип. 2, 108 (2007).
17. *Л.С. Метлов, А.Ф. Морозов*, ФТВД **7**, № 3, 58 (1997).
18. *Л.С. Метлов*, Металлофиз. новейшие технол. **29**, 335 (2007).
19. *Л.С. Метлов*, Известия РАН. Серия физическая **72**, 1353 (2008).
20. *А.М. Глезер, Л.С. Метлов*, ФТТ **52**, 1090 (2010).
21. *I.A. Lyashenko, A.V. Khomenko, L.S. Metlov*, Tribology International **44**, 476 (2011).
22. *А.М. Глезер, Л.С. Метлов, Р.В. Сундеев, А.В. Шалимова*, Письма в ЖЭТФ **105**, 311 (2017).
23. *А.М. Глезер, Л.С. Метлов, В.Н. Варюхин, Р.В. Сундеев, А.В. Шалимова*, Письма в ЖЭТФ **106**, 752 (2017).
24. *П. Гленсдорф, И. Пригожин*, Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций, Мир, Москва (1973).
25. *K.F. Herzfeld, F.O. Rice*, Phys. Rev. **31**, 691 (1928).
26. *Н. Петров, Й. Бранков*, Современные проблемы термодинамики, Мир, Москва (1986).
27. *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц*, Теоретическая физика. Т. V. Статистическая физика. Часть 1, Наука, Москва (1995).
28. *В. Эткин*, Термокинетика. Тольятти: Международный академический бизнес пресс (1999).

29. *P. Van, J. Noneq. Therm.* **26**, 167 (2001).
30. *Л.С. Метлов, ФТВД* **27**, № 1, 42 (2017).
31. *Компьютеры и нелинейные явления. Информатика и современное естествознание*, А.А. Самарский (ред.), Наука, Москва (1988).
32. *О.А. Кайбышев, Сверхпластичность промышленных сплавов*, Металлургия, Москва (1984).
33. *А.А. Пресняков, Локализация пластической деформации*, Машиностроение, Москва (1983).
34. *Р.А. Васин, Ф.У. Еникеев, Введение в механику сверхпластичности*, Гилем, Уфа (1998).
35. *Л.Б. Зуев, В.И. Данилов, ЖТФ* **75**, № 12, 102 (2005).
36. *Л.С. Метлов, М.М. Мышляев, ФТВД* **27**, № 2, 62 (2017).
37. *L.S. Metlov, arXiv:1309.6791v1 [cond-mat. stat-mech]*.
38. *L.S. Metlov, arXiv:1505.03727 [cond-mat. stat-mech]*.
39. *Л.С. Метлов, В.Д. Пойманов, Вестник Челябинского государственного университета* № 22 (327). Физика (вып.21), 15 (2015).
40. *Л.С. Метлов, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, ФТВД* **28**, № 1, 46 (2018).
41. *Л.С. Метлов, В.Д. Пойманов, ФТВД* **28**, № 1, 62 (2018).
42. *Q.-W. Jiang, X.-W. Li, Mater. Sci. Eng.* **A546**, 59 (2012).
43. *F.S.J. Poggiali, E.B. Figueiredo, M.T.P. Aguilar, P.R. Cetlin, Mater. Res.* **15**, 312 (2012).
44. *O. Sedivy, V. Benes, P. Ponizil, P. Kral, V. Sklenicka, Image Anal. Stereol.* **32**, 65 (2013).
45. *И.Г. Бродова, А.Н. Петрова, И.Г. Ширинкина, Известия РАН. Серия физическая* **76**, 1378 (2012).
46. *И.Г. Бродова, И.Г. Ширинкина, А.Н. Петрова, О.В. Антонова, В.П. Пилюгин, ФММ* **111**, 659 (2011).
47. *Г. Николис, И. Пригожин, Познание сложного*, Мир, Москва (1990).
48. *Л.С. Метлов, Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки* № 2, 70 (2016).
49. *H. Van Swygenhoven, P.M. Derlet, A. Hasnaoui, Adv. Eng. Mater.* **5**, 345 (2003).
50. *H.M. Zbib, T. Diaz de la Rubia, International Journal of Plasticity* **18**, 1133 (2002).
51. *C. Lemarchand, B. Devincere, L.P. Kubin, J. Mech. Phys. Solids* **49**, 1969 (2001).
52. *В.В. Рыбин, Большие пластические деформации и разрушение металлов*, Металлургия, Москва (1986).
53. *Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков, Винтовая экструзия – процесс накопления деформаций*, ТЕАН, Донецк (2003).
54. *Р.З. Валиев, И.В. Александров, Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства*, Академкнига, Москва (2007).
55. *B.B. Straumal, A.R. Kilametov, Y. Ivanisenko, L. Kurmanaeva, B. Baretzky, Y.O. Kucheev, P. Zięba, A. Korneva, D.A. Molodov, Mater. Lett.* **118**, 111 (2014).
56. *П.А. Хаймович, Вопросы атомной науки и техники* № 4, 149 (2006).
57. *Л.С. Метлов, А.М. Глезер, XIV Международный семинар «Структурные основы модификации материалов» МНТ-XIV, 13–15 июня, 2017, Обнинск, с. 149–152.*
58. *R.V. Sundeev, A.M. Glezer, A.P. Menushenkov, A.V. Shalimova, O.V. Chernysheva, N.V. Umnova, Mater. Design* **135**, 77 (2017).

59. A.N. Vasil'ev, A.D. Bozhko, V.V. Khovailo, I.E. Dikshtein, V.G. Shavrov, V.D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, J. Tani, Phys. Rev. **B59**, 1113 (1999).
60. E. Patoor, D.C. Lagoudas, P.B. Entchev, L.C. Brinson, X. Gao, Mechanics of Materials **38**, 391 (2006).
61. L.M.A. Bettencourt, Phys. Rev. **D63**, 045020 (2001).
62. А.З. Паташинский, В.Л. Покровский, Флуктуационная теория фазовых переходов, Наука, Москва (1982).
63. Л.С. Метлов, А.Г. Петренко, ФТВД **28**, № 3, 46 (2018).
64. Д. Рюэль, Статистическая механика. Строгие результаты, Мир, Москва (1971).
65. P. Mazur, Physica **A274**, 491 (1999).
66. J.M. Rubi, A. Gadomski, Physica **A326**, 333 (2003).
67. D. Reguera, J.M. Rubi, J.M.G. Vilar, J. Phys. Chem. **B109**, 21502 (2005).
68. A. Gadomski, J. Siódmiak, I. Santanaria-Holek, J.M. Rubi, M. Ausloos, Acta Phys. Polonica **B36**, 1537 (2005).
69. J.M. Rubi, Atti dell'Accademia Peloritana dei Pericolanti: Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali **86**, 1 (2008).
70. Ю.И. Непочатых, Л.С. Метлов, Тезисы докладов VII Байкальской Международной конференции «Магнитные материалы. Новые технологии», 24–28 августа 2018 г., Иркутск, с. 29–30.
71. С.П. Беляев, Н.Н. Реснина, Е.С. Демидова, А.М. Иванов, А.В. Шеляков, В.А. Андреев, Тезисы докладов X Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (ФППК-2018), 29 октября–2 ноября 2018 г., Черноголовка, с. 34.
72. Л.С. Метлов, Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля № 5 (11), 88 (2018).
73. L.S. Metlov, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, Book of Abstracts «Moscow International Symposium of Magnetism» (MISM), 1–5 July 2017, Moscow, p. 481.
74. Л.С. Метлов, В.Д. Пойманов, ФТВД **27**, № 3, 63 (2017).
75. В.Ф. Шкарь, Е.И. Николаев, В.Н. Саяпин, В.Д. Пойманов, ФТТ **46**, 1043 (2004).
76. V. Poimanov, Yu. Nepochatykh, V. Koledov, V. Shavrov, EPJ Web of Conferences **185**, 02018 (2018).

L.S. Metlov

FLUCTUATION AND NOISE EFFECTS IN DIFFERENT PHYSICAL SYSTEMS

From the unified viewpoint, fluctuation and noise effect are analyzed in metals and alloys subjected to severe plastic deformations and in the materials with shape memory effects during structural and magnetic phase transitions. Numerical calculations use Langevin-like equations, which are formed by addition of accidental sources to the regular equations of nonequilibrium evolution thermodynamics or to the evolution Landau-Khalatnikov equation. On the basis of these equations, a model of formation of two-mode (with respect to the grain size) structure of metals under severe plastic deformation is derived, and a statistical variant of nonequilibrium evolution thermodynamics is

developed. It is found that the fluctuation transitions between different energetically-similar structural states are possible in the region of the martensite transition at a lower temperature of the transition as compared to Curie temperature. The fluctuation transitions are accompanied by jump-like change of magnetic moment direction.

Keywords: magnetic and structural phase transitions, dynamical and relaxation equations, Langevin equation, acoustic impulse

Fig. 2.1. Arrival in the steady state from different initial positions: a – grain boundary densities, δ – dislocation densities. Dashed lines mark the steady states, the model parameters are listed in [6]

Fig. 2.2. Defect formation in the course of SPD: a – defect kinetics (1 – grain boundary density, 2 – dislocation density); δ – strengthening law. The model parameters and smooth curves are as reported in [6]

Fig. 2.3. The effective intrinsic energy U vs the grain boundary density h_g at $h_D = 8.7 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-1}$

Fig. 2.4. Smooth evolution (without fluctuations) of the grain boundary density (a) and dislocation density (δ): 1 – start from the area of low density of grain boundaries and dislocations (coarse-grained structure), 2 – start from the area of high density of grain boundaries and dislocations (fine-grained structure)

Fig. 2.5. Random kinetics of the density of grain boundaries (a) and dislocations (δ): $1, 2$ – the first steady state (coarse-grained structure) and the second steady state (fine-grained one), respectively

Fig. 3.1. Structure of the lability area in a Heussler alloy. The insets illustrate the potential patterns of free energy with respect to the main diagonal of the cube at the temperature of T_M , T_{eq} and T_A [60]

Fig. 3.2. Free energy pattern (a) and phase trajectories of the stem evolution on the plane of order parameters e_2 and e_3 (δ) in the lability area at the temperature of 155 K: 0 – austenitic minimum; $1, 2, 3$ – martensite minima

Fig. 3.3. Evolution of order parameters e_2 and e_3 in the lability area at the temperature of 155 K, $0-3$ – the same as in Fig. 3.2

Fig. 3.4. Evolution of magnetization components m_1, m_2 (a) and m_3 (δ) at the temperature of 155 K: $1 - m_1, 2 - m_2, 3, 4$ – moving average for 1 and 2

Fig. 3.5. Evolution of the diagonal component of magnetic susceptibility tensor (a) and the non-diagonal one (δ) at the temperature of 155 K. In image δ , the gray curve is the moving average

Fig. 3.6. Free energy shape at the varied temperature, K: $a - 145, \delta - 150, \epsilon - 156$

Fig. 3.7. Evolution of order parameters e_2 and e_3 under cooling at low (a) and high (δ) fluctuation level

Fig. 3.8. Transition of the system to the ground state with respect to parameters e_2 and e_3 under cooling combined with ultrasound effect (a) and alternating magnetic field (δ)

Fig. 3.9. Cross-sections of phase trajectories of the system evolution under cooling combined with ultrasound (a, δ) and alternating magnetic field (ϑ, ε) on planes e_2 – e_3 (a, ϑ) and m_1 – m_2 (δ, ε)

Fig. 4.1. Kinetics of magnetic moment angles at cyclic increase and decrease in the magnetic field: a – azimuth angle φ : 1 – the initial value of $\varphi = 60^\circ$, 2 – after the transition to a «martensitic» state $\varphi = 0$; δ – polar angle θ : 1 – under field decrease, 2 – under field increase

Fig. 4.2. Circular rotation of the magnetic moment under cyclic magnetic field ranging from $-H_{\text{sat}}$ to $+H_{\text{sat}}$: 0 is the starting point of the process. The energy minima of the magnetic system are numerated with respect to azimuth angle φ , deg: 1 – 0 or 360, 2 – 60, 3 – 120, 4 – 180, 5 – 240, 6 – 300. 7 is the plot of polar angle θ

PACS: 62.50.+p, 62.65.+k, 64.10.+h, 64.70.Kb

Е.А. Пилипенко¹, Е.П. Троицкая¹, Е.Е. Горбенко^{2,3}

ФОНОНЫ И ЭНЕРГИЯ НУЛЕВЫХ КОЛЕБАНИЙ В СЖАТОМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ НЕОНЕ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

²Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко

³Луганский национальный аграрный университет

Статья поступила в редакцию 28 февраля 2019 года

*В модели деформируемых и поряризуемых атомов построена динамическая матрица кристаллов инертных газов (КИГ) на основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания с учетом трехчастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях. Проведены *ab initio* расчеты энергии фононов для сжатого кристаллического Ne в точках главного значения метода Чади–Козна в широком интервале давлений. Показано, что в фононных частотах вклад трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек соседних атомов мал на фоне парного взаимодействия даже при высоком давлении. Вклад деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях различен для разных точек главного значения и увеличивается с ростом давления. Получено хорошее согласие рассчитанной энергии нулевых колебаний методом Чади–Козна в кристаллическом Ne с имеющимися экспериментальными данными при $p = 0$.*

Ключевые слова: кристаллы инертных газов, трехчастичное взаимодействие, деформация электронных оболочек, фононные частоты, энергия нулевых колебаний, зона Бриллюэна, метод Чади–Козна, высокое давление

Введение

Неон относится к группе КИГ, имеет заполненные электронные оболочки, а атомы удерживаются силами Ван-дер-Ваальса. Как следует из эксперимента, Ne кристаллизуется только в гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру. Однако в ранних теоретических работах [1,2] было показано предпочтение гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структуре КИГ. Такое несоответствие теории и эксперимента, известное как «проблема структуры КИГ» [3,4], породило интенсивные дебаты об эффектах, обуславливающих разницу в предсказанных энергиях ГЦК- и ГПУ-решеток. Хотя эта разница на самом деле намного меньше ($\approx 0.01\%$ энергии связи) [5], чем изначально предполагалось, она является решающей и стимулировала множество теоретических исследований межатомных взаимодействий КИГ.

Одним из самых известных первопринципных расчетов КИГ является теория функционала плотности (density functional theory – DFT). В работе [6] приведен обзор различных функционалов DFT и показано, что наибольшие ошибки наблюдаются при расчетах кристаллического Ne. Это связано с тем, что в теории функционала плотности используется модель жестких сферических атомов и не учитывается поляризуемость Ne. Поэтому DFT не способна рассчитать с достаточной точностью два вида дисперсионных сил: дальнедействующее взаимодействие Ван-дер-Ваальса и эффекты перекрытия в короткодействующем взаимодействии [7,8]. В то же время квантово-теоретический метод обеспечивает адекватное описание обоих типов взаимодействия с достаточно высокой точностью. В работе [9] для Ne были получены уравнение состояния $P(V, T)$ с использованием двух- и трехчастичных сил, а также ангармоническое приближение для решеточных колебаний и температурные эффекты в модели Эйнштейна.

Авторы *ab initio* теории связанных кластеров КИГ [10–12] при расчете энергии связи показали, что энергия нулевых колебаний является основной причиной предпочтения ГЦК- над ГПУ-структурой, за которой следует гораздо меньший вклад от короткодействующих трехчастичных сил.

В связи с этим важно рассчитать энергию нулевых колебаний из первых принципов в едином подходе, позволяющем получить как многочастичное взаимодействие в короткодействующем потенциале отталкивания, так и дальнедействующее взаимодействие Ван-дер-Ваальса (потенциал притяжения), которое представляет собой результат взаимного деформирующего действия атомов друг на друга.

В настоящей работе на основе неэмпирической версии квантово-механической модели деформируемых и поляризуемых атомов (модель Толпыго, см. [13] и ссылки там) построена динамическая матрица с учетом всех видов трехчастичных взаимодействий. Это позволит рассчитать фононные частоты в любой точке зоны Бриллюэна и, используя метод Чадикозна, энергию нулевых колебаний в широком интервале давлений.

Цель настоящей работы – исследовать влияния трехчастичного взаимодействия в короткодействующем потенциале отталкивания и деформации электронных оболочек дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях на фононы и энергию нулевых колебаний кристаллического Ne при низких и высоких давлениях.

1. Динамическая матрица кристаллов инертных газов

В используемой модели Толпыго помимо смещений остовов, описываемых дипольным моментом \mathbf{p} , введены внутренние степени свободы \mathbf{P} , характеризующие состояния электронных оболочек. Тогда уравнение колебаний в гармоническом приближении с учетом трехчастичного взаимодействия, связанного с перекрытием электронных оболочек атомов, можно записать в виде [13]:

$$\begin{aligned}
 \Omega^2 p_x = & P_x \left\{ h \left[3 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z - \cos k_y \cos k_z \right] + \right. \\
 & + g \left[2 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z \right] \left. \right\} + P_y g \sin k_z \sin k_y + P_z g \sin k_x \sin k_z + \\
 & + p_x \left\{ H \left[3 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z - \cos k_y \cos k_z \right] + \right. \\
 & + G \left[2 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z \right] + F \left[3 - \cos 2k_x - \cos 2k_y - \cos 2k_z \right] + \\
 & + V_t \left(1 - \cos k_y \cos k_z \right) \left. \right\} + E \left(1 - \cos 2k_x \right)_y + p_y G \sin k_x \sin k_y + \\
 & + p_z G \sin k_x \sin k_z + B \sum_y \chi_{xy}(\mathbf{k}) p_y ; \quad (1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{A} P_x + h p_x \left[3 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z - \cos k_y \cos k_z \right] + \\
 & + g \left[p_x \left(2 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z \right) + p_y \sin k_x \sin k_y + \right. \\
 & \left. + p_z \sin k_x \sin k_z \right] - \sum_y \phi_{xy} P_y = 0 . \quad (2)
 \end{aligned}$$

Здесь $\Omega = \omega \sqrt{ma^3/e^2}$ – безразмерная частота; h и g – параметры деформации электронных оболочек атомов дипольного типа в парном приближении; $H = H_0 + \delta H$, $G = G_0 + \delta G$, где $H_0(a\sqrt{2})$ и $G_0(a\sqrt{2})$ являются первой и второй производными короткодействующего парного потенциала отталкивания для равновесных расстояний первых соседей; аналогично для вторых соседей $F = H_0(2a)$ и $E = G_0(2a)$; B определяет взаимодействие Ван-дер-Ваальса; A – безразмерная поляризуемость атома; \mathbf{k} – безразмерный волновой вектор; $\chi_{xx}, \chi_{xy}, \chi_{xz}$ – функции \mathbf{k} , происходящие от ван-дер-ваальсовых сил; $\phi_{xx}, \phi_{xy}, \phi_{xz}$ – коэффициенты электрического поля, вызванного системой диполей \mathbf{P}^l . Параметры δG , δH и V_t описывают трехчастичные короткодействующие силы, обусловленные перекрытием электронных оболочек (недеформированных) атомов [13].

В работе [14] были рассмотрены трехчастичные силы за счет деформации электронных оболочек атомов. В дальнейшем будем учитывать эти силы за счет переопределения параметров g и h , как показано в [13,14].

Уравнения (1), (2) для нахождения собственных частот $\omega_{\lambda\mathbf{k}}$ с учетом всех трехчастичных сил удобнее записать как две группы уравнений [15]:

$$M \omega_{\lambda\mathbf{k}}^2 p_\alpha = \sum_\beta (A_{\alpha\beta} p_\beta + B_{\alpha\beta} P_\beta), \quad (3)$$

$$m \omega_{\lambda\mathbf{k}}^2 P_\alpha = \sum_\beta (B_{\beta\alpha}^* p_\beta + C_{\alpha\beta} P_\beta), \quad (4)$$

где M – масса атома, m – некоторая «фиктивная» масса порядка массы электронной оболочки, введенная исключительно для удобства расчетов, по-

сколько диагонализация матрицы 6×6 технически более проста, чем процедура исключения всех \mathbf{P} из второй группы уравнений при $m = 0$, как этого требует адиабатическое приближение. Таким образом, удобно ввести некоторую матрицу

$$D = \begin{pmatrix} D^{(1)} & D^{(2)} \\ D^{(2)} & D^{(3)} \end{pmatrix}, \quad (5)$$

каждый элемент которой представляет собой матрицу 3×3 :

$$D^{(1)} = \begin{pmatrix} A_{11}(\mathbf{k}) & A_{12}(\mathbf{k}) & A_{13}(\mathbf{k}) \\ A_{21}(\mathbf{k}) & A_{22}(\mathbf{k}) & A_{23}(\mathbf{k}) \\ A_{31}(\mathbf{k}) & A_{32}(\mathbf{k}) & A_{33}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad D^{(2)} = \begin{pmatrix} B_{11}(\mathbf{k}) & B_{12}(\mathbf{k}) & B_{13}(\mathbf{k}) \\ B_{21}(\mathbf{k}) & B_{22}(\mathbf{k}) & B_{23}(\mathbf{k}) \\ B_{31}(\mathbf{k}) & B_{32}(\mathbf{k}) & B_{33}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (6)$$

$$D^{(3)} = \begin{pmatrix} C_{11}(\mathbf{k}) & C_{12}(\mathbf{k}) & C_{13}(\mathbf{k}) \\ C_{21}(\mathbf{k}) & C_{22}(\mathbf{k}) & C_{23}(\mathbf{k}) \\ C_{31}(\mathbf{k}) & C_{32}(\mathbf{k}) & C_{33}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}.$$

Поскольку в (1), (2) введены безразмерные параметры для получения частоты нужной размерности, каждый элемент матрицы нужно умножить на размерный множитель $2\lambda = \frac{e^2}{a^3}$ (e – заряд электрона). Тогда

$$A_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \left[B\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) + \delta_{\alpha\beta} (H\mu(\mathbf{k}) + Gv_{\alpha}(\mathbf{k}) + F\xi(\mathbf{k}) + \right. \\ \left. + E\zeta_{\alpha}(\mathbf{k}) + V_t\vartheta_{\alpha}(\mathbf{k})) + (1 - \delta_{\alpha\beta}) G\tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right]; \quad (7)$$

$$B_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \left[\delta_{\alpha\beta} (h\mu(\mathbf{k}) + gv_{\alpha}(\mathbf{k})) + (1 - \delta_{\alpha\beta}) g\tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right]; \quad (8)$$

$$C_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \left[\delta_{\alpha\beta} A^{-1} - \varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right]. \quad (9)$$

Здесь $\delta_{\alpha\beta}$ – символ Кронекера,

$$\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 & \text{при } \alpha = \beta, \\ 0 & \text{при } \alpha \neq \beta; \end{cases}$$

$$\mu(\mathbf{k}) = 3 - \frac{1}{2} \sum_{\gamma \neq \delta} \cos k_{\gamma} \cos k_{\delta}; \quad v_{\alpha}(\mathbf{k}) = 2 - \cos k_{\alpha} \sum_{\gamma \neq \alpha} \cos k_{\gamma}; \quad \tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sin k_{\alpha} \sin k_{\beta};$$

$$\xi(\mathbf{k}) = 3 - \sum_{\gamma} \cos 2k_{\gamma}; \quad \zeta_{\alpha}(\mathbf{k}) = 1 - \cos 2k_{\alpha}; \quad \vartheta_{\alpha}(\mathbf{k}) = 1 - \cos k_{\alpha+1} \cos k_{\alpha+2}; \quad \mathbf{k} = a\mathbf{K} = \pi\mathbf{q}.$$

Для примера приведем элементы матрицы $D^{(1)}$, в которой учли трехчастичные силы в короткодействующем потенциале отталкивания и деформацию электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях. Диагональные элементы матрицы имеют вид

$$A_{11}(\mathbf{k}) = A_{xx}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} [H\mu(\mathbf{k}) + Gv_x(\mathbf{k}) + F\zeta(\mathbf{k}) + E\zeta_x(\mathbf{k}) + V_t\vartheta_x(\mathbf{k}) + B\chi_{xx}(\mathbf{k})], \quad (10)$$

недиагональные элементы –

$$\begin{aligned} A_{12}(\mathbf{k}) = A_{xy}(\mathbf{k}) &= \frac{e^2}{a^3} [G\tau_{xy}(\mathbf{k}) + B\chi_{xy}(\mathbf{k})], \\ A_{13}(\mathbf{k}) = A_{xz}(\mathbf{k}) &= \frac{e^2}{a^3} [G\tau_{xz}(\mathbf{k}) + B\chi_{xz}(\mathbf{k})]. \end{aligned} \quad (11)$$

Аналогично для остальных элементов матрицы с учетом того, что $1 \rightarrow x$, $2 \rightarrow y$ и $3 \rightarrow z$, $4 \rightarrow x$ и т.д., вклады трехчастичных сил в диагональные элементы матрицы приобретают вид

$$\begin{aligned} A_{11}^t &= A_{xx}^t = \frac{e^2}{a^3} [\delta H\mu(\mathbf{k}) + \delta Gv_x(\mathbf{k}) + V_t\vartheta_x(\mathbf{k})], \\ A_{22}^t &= A_{yy}^t = \frac{e^2}{a^3} [\delta H\mu(\mathbf{k}) + \delta Gv_y(\mathbf{k}) + V_t\vartheta_y(\mathbf{k})], \\ A_{33}^t &= A_{zz}^t = \frac{e^2}{a^3} [\delta H\mu(\mathbf{k}) + \delta Gv_z(\mathbf{k}) + V_t\vartheta_z(\mathbf{k})]. \end{aligned}$$

Таким образом, диагонализация матрицы D дает нам фононные частоты в любой точке зоны Бриллюэна, например в точках главного значения метода Чади–Коэна [16].

2. Энергия фононов в точках главного значения

Все параметры короткодействия (как парные, так и трехчастичные) рассчитываются точно [13]. При нахождении константы Ван-дер-Ваальса необходимо учитывать условие равновесия

$$H_0 + \delta H + 2F - 2R_t = 0.30112B, \quad (12)$$

где $R_t = -\frac{a}{6e^2} \frac{dW_3(a)}{da}$ ($W_3(a) = -24S^2(a\sqrt{2})f\left(\frac{\sqrt{6}}{2}a\right)$, S – интеграл перекрытия).

В приложении приведены значения рассчитанных параметров парного короткодействия G_0 , H_0 , E , F , трехчастичного взаимодействия δH , δG , V_t , дипольной деформации h , g , а также параметр Ван-дер-Ваальса B .

Суммы $\phi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ и $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$, представляющие собой вклад в динамическую матрицу дальнодействующих кулоновских и ван-дер-ваальсовых сил, рас-

считываются точно. Они не зависят от конкретных параметров кристалла и одинаковы для всех веществ, имеющих одинаковый тип решетки. Точно рассчитанные значения сумм $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ и $\phi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ для двух и десяти точек главного значения приведены в [17].

Чтобы проверить точность процедуры диагонализации динамической матрицы, мы рассчитали для Ne фононные частоты диагонализацией динамической матрицы в симметричных направлениях волнового вектора \mathbf{k} и сравнили с полученными ранее результатами расчетов на основе аналитических выражений [18] при различных сжатиях $u = \Delta V / V_0$ ($\Delta V = V_0 - V$, V_0 – объем при нулевом давлении, V – объем при $p \neq 0$). Как оказалось, средняя величина ошибки в расчетах $\approx 0.2\%$. Однако следует отметить, что в расчетах поперечной моды Т в точках К и L наблюдается самая большая погрешность 0.41%.

В табл. 1 приведены фононные частоты $\hbar\omega_\lambda(\mathbf{k}_i)$ для Ne, рассчитанные для десяти точек главного значения метода Чади–Коэна в моделях МТ₀ (учитывается трехчастичное взаимодействие за счет перекрытия электронных оболочек и не учитывается деформация электронных оболочек атома) и МТ₂ (учитываются трехчастичные силы за счет перекрытия электронных оболочек и деформация электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях) при сжатиях u от 0 до 0.76. Кроме этого, в табл. 1 показан относительный вклад деформации электронных оболочек γ_1 . Как видно, фононные частоты достаточно чувствительны к добавлению этого вклада в парном и трехчастичном приближениях. Он варьируется в зависимости от точки зоны Бриллюэна от 0.35 до 55.87% при сжатии $u = 0.76$, однако его средняя величина составляет 17%.

В табл. 2 представлены рассчитанные для двух точек главного значения метода Чади–Коэна фононные частоты и относительные вклады трехчастичных сил по сравнению с парными γ_2 и деформации электронных оболочек дипольного типа в трехчастичном приближении по сравнению с парным приближением γ_3 при различных сжатиях. Кроме этого, в табл. 2 добавлены расчеты фононных частот в моделях МЗ (парное взаимодействие в короткодействующем потенциале отталкивания без учета деформации электронных оболочек атома) и МЗа (парное взаимодействие и учет деформации электронных оболочек атома в парном приближении). Такое количество различных моделей необходимо для того, чтобы рассчитать вклады всех трехчастичных сил в фононные частоты.

Из сравнения результатов расчета фононных частот в моделях МЗ и МТ₀ видно, что относительный вклад трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек γ_2 достаточно маленький (0.53% при $u = 0.76$). Сравнение МЗа и МТ₂ показывает, что учет деформации электронных оболочек дипольного типа в трехчастичном приближении наряду с трехчастичными силами за счет перекрытия электронных оболочек приводит к увеличению

Безразмерные параметры парного короткодействия H_0 , G_0 , F , E , трехчастичного δH , δG , V_t и электрон-фоонных h , g взаимодействий в зависимости от сжатия u для Ne

u	p , GPa	H_0	G_0	F	E	δG	δH	V_t	B	g	h	A
		$\times 10^2$										
0	0	-1.28	9.19	-0.13	1.00	0.050	-0.024	-0.028	5.15	-7.52	2.64	0.035
0.1	0.16	-1.86	13.33	-0.20	1.46	0.084	-0.041	-0.046	5.06	-10.91	3.83	0.039
0.2	0.66	-2.83	20.10	-0.30	2.21	0.146	-0.072	-0.080	6.16	-16.45	5.83	0.044
0.3	1.89	-4.53	31.73	-0.48	3.51	0.261	-0.132	-0.143	7.69	-25.97	9.33	0.050
0.4	5.10	-7.72	52.92	-0.80	5.92	0.487	-0.252	-0.266	9.94	-43.31	15.90	0.059
0.5	14.3	-14.21	94.45	-1.54	10.85	0.957	-0.510	-0.521	13.47	-77.30	29.26	0.070
0.6	44.67	-28.98	183.89	-3.24	22.33	1.995	-1.107	-1.082	19.54	-150.5	59.66	0.088
0.7	169.6	-68.00	403.78	-8.19	54.92	4.448	-2.613	-2.392	31.57	-330.46	140.03	0.118
0.76	441.5	-125.09	703.87	-16.43	107.8	7.403	-4.571	3.953	45.79	576.05	257.58	0.148

Примечание: B – безразмерная константа Ван-дер-Ваальса, A – безразмерная поляризуемость атома.

Таблица 1

Частоты $\hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}}$ в моделях MT_0 и MT_2 и относительный вклад эффектов деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях γ_1 при различных степенях сжатия для Ne

Теория	$\hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}}$ в модели MT_0 , meV				$\hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}}$ в модели MT_2 , meV				γ_1 , %			
u	0	0.3	0.7	0.76	0	0.3	0.7	0.76	0	0.3	0.7	0.76
\mathbf{k}, λ	0	1.886	169.62	441.47	0	1.886	169.62	441.47	0	1.886	169.62	441.47
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\mathbf{k}_1[7/8;3/8;1/8]$	4.53	11.37	65.11	95.69	4.53	11.36	64.73	84.45	0.03	0.09	0.59	11.74
	5.26	13.71	80.38	118.13	5.25	13.65	76.73	95.01	0.14	0.48	4.54	19.56
	6.06	16.08	95.71	141.08	6.04	15.93	78.19	100.99	0.28	0.93	18.30	28.42
$\mathbf{k}_2[7/8;1/8;1/8]$	4.42	11.21	63.92	93.39	4.42	11.19	63.40	73.61	0.04	0.12	0.81	21.18
	4.76	12.21	70.56	103.39	4.75	12.18	68.36	92.78	0.07	0.24	3.12	10.27
	6.39	17.07	102.07	150.63	6.37	16.87	79.05	98.50	0.35	1.13	22.56	34.61

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
k₃[5/8;5/8;1/8]	4.03	9.84	55.33	81.21	4.03	9.84	55.01	78.63	0.00	0.00	0.57	3.18
	5.04	13.15	77.07	113.19	5.04	13.10	70.76	80.03	0.13	0.45	8.18	29.30
	6.21	16.51	98.81	146.08	6.19	16.34	79.61	99.44	0.30	1.00	19.43	31.93
k₄[5/8;3/8;3/8]	3.69	8.96	50.00	73.21	3.69	8.96	49.49	55.67	0.00	0.00	1.03	23.95
	3.70	9.84	55.97	82.19	3.97	9.84	55.97	69.69	0.01	0.03	0.00	15.20
	6.58	17.70	106.88	158.28	6.55	17.47	78.55	81.96	0.41	1.30	26.51	48.22
k₅[5/8;3/8;1/8]	3.99	9.63	53.32	78.22	3.99	9.63	53.08	76.29	0.02	0.02	0.45	2.47
	4.54	11.47	65.77	96.21	4.54	11.44	63.14	82.38	0.08	0.26	4.00	14.37
	6.58	16.73	98.68	145.91	6.56	16.57	80.01	93.29	0.25	0.93	18.92	36.07
k₆[5/8;1/8;1/8]	3.73	9.45	53.66	78.15	3.73	9.44	53.38	77.88	0.02	0.08	0.51	0.35
	3.92	9.99	57.28	83.75	3.92	9.98	56.50	81.41	0.04	0.13	1.37	2.79
	5.76	15.44	93.14	138.06	5.75	15.31	78.39	93.65	0.27	0.85	15.84	32.17
k₇[3/8;3/8;3/8]	3.25	7.78	43.05	63.09	3.25	7.78	42.11	57.73	0.00	0.01	2.19	8.50
	3.25	7.78	43.05	63.09	3.25	7.78	42.11	57.73	0.00	0.01	2.19	8.50
	6.21	16.82	102.02	151.21	6.18	16.62	77.46	66.73	0.39	1.21	24.07	55.87
k₈[3/8;3/8;1/8]	2.98	7.01	38.74	57.15	2.98	7.01	37.36	50.02	0.00	0.02	3.57	12.47
	3.36	8.57	48.98	71.36	3.36	8.57	48.38	69.62	0.03	0.10	1.21	2.43
	5.36	14.53	88.14	130.73	5.35	14.41	74.31	88.41	0.27	0.84	15.70	32.37
k₉[3/8;1/8;1/8]	2.57	6.44	36.31	52.72	2.57	6.44	36.19	52.46	0.01	0.02	0.33	0.50
	2.60	6.46	36.31	53.13	2.60	6.45	36.29	52.72	0.07	0.03	0.08	0.77
	4.33	11.75	71.59	106.39	4.32	11.69	65.12	87.55	0.16	0.51	9.04	17.71
k₁₀[1/8;1/8;1/8]	1.35	3.23	17.84	26.15	1.35	3.23	17.78	25.76	0.00	0.00	0.38	1.47
	1.35	3.23	17.84	26.15	1.35	3.23	17.78	25.76	0.00	0.00	0.38	1.47
	2.48	6.88	42.12	62.47	2.48	6.87	40.61	58.14	0.07	0.21	3.60	6.92
Средние значения	—	—	—	—	—	—	—	—	0.15	0.37	6.98	17.16

Примечание: $\gamma_1 = \left[\frac{|\omega(MT_0) - \omega(MT_2)|}{\omega(MT_0)} \right] \cdot 100\%$.

($\gamma_3 \approx 5\%$ при $u = 0.76$) вклада обоих видов трехчастичных сил в короткодействующем потенциале отталкивания. Отметим, что относительные вклады трехчастичного взаимодействия растут при повышении давления. Ограничение сжатия $u = 0.76$ связано с абсолютной неустойчивостью ГЦК-решетки Ne [18].

Таблица 2

Частоты $\hbar\omega_{\mathbf{k}\lambda}$ (meV) в моделях МЗ, МЗа, МТ₀, МТ₂ и относительные вклады трехчастичного взаимодействия, связанные с перекрытием электронных оболочек, γ_2 (%) и всех трехчастичных сил, обязанных как перекрытию, так и деформации, γ_3 (%) при различных степенях сжатия для Ne

Модели	\mathbf{k}, λ	u				
		0	0.3	0.6	0.7	0.76
		p , GPa				
		0	1.8863	44.67	169.62	441.47
МЗ	\mathbf{k}_1	4.0856	10.1919	33.7768	57.8479	84.6173
		4.7306	12.1446	41.0033	70.7344	104.0086
		6.2286	16.6339	57.403	99.7911	147.5193
	\mathbf{k}_2	2.4934	5.9933	19.4945	33.3341	48.8694
		2.4934	5.9933	19.4945	33.3341	48.8694
		4.6555	12.7526	44.5288	77.7306	115.2778
МЗа	\mathbf{k}_1	4.0854	10.1885	33.753	57.845	84.4715
		4.7277	12.1193	40.4608	68.7179	93.6166
		6.2115	16.4866	53.667	82.6243	99.263
	\mathbf{k}_2	2.4934	5.9932	19.4638	32.9857	46.9099
		2.4934	5.9932	19.4638	32.9857	46.9099
		4.6464	12.6771	42.6646	69.3731	90.369
МТ ₀	\mathbf{k}_1	4.0651	10.1384	33.5432	57.3729	83.8949
		4.7202	12.128	40.9218	70.54	103.6942
		6.2335	16.6723	57.5402	99.9915	147.7715
	\mathbf{k}_2	2.4782	5.9489	19.2974	32.9401	48.2753
		2.4782	5.9489	19.2974	32.9401	48.2753
		4.6615	12.7906	44.6684	77.95	115.5688
МТ ₂	\mathbf{k}_1	4.0646	10.1344	33.5142	57.3694	78.1661
		4.7167	12.0973	40.263	68.0841	83.7169
		6.2128	16.4943	52.998	78.7999	97.903
	\mathbf{k}_2	2.4782	5.9487	19.2599	32.513	45.863
		2.4782	5.9487	19.2599	32.513	45.863
		4.6505	12.6995	42.4097	67.7393	84.6056
Средние значения	γ_2	0.29	0.27	0.39	0.5	0.53
	γ_3	0.31	0.33	0.86	1.93	5.04

Примечания: $\gamma_2 = \left[\left| \omega(\text{МЗ}) - \omega(\text{МТ}_0) \right| / \omega(\text{МЗ}) \right] \cdot 100\%$,

$\gamma_3 = \left[\left| \omega(\text{МЗа}) - \omega(\text{МТ}_2) \right| / \omega(\text{МЗа}) \right] \cdot 100\%$.

3. Энергия нулевых колебаний

В гармоническом приближении энергия E_{coh} фононов задается известной формулой

$$E_{\text{coh}} = E_{zp} + E^* = \frac{N_A \Omega}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda} \int d^3k \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k}) \left[\frac{1}{2} + n_{\lambda}(\mathbf{k}) \right]. \quad (13)$$

Здесь E_{zp} – энергия нулевых колебаний (ей соответствует слагаемое $1/2$ в скобках в (13)); N_A – число Авогадро; $\Omega = 2a^3$ – объем элементарной ячейки для КИГ в ГЦК-фазе, a – параметр решетки, равный половине ребра куба; $n_{\lambda}(\mathbf{k}) = [\exp(\hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k})/k_B T) - 1]^{-1}$, $k_B = 1.3806662 \cdot 10^{-23}$ J/K – постоянная Больцмана.

Для вычисления интегралов по зоне Бриллюэна будем использовать метод Чади–Коэна [16]. Сущность этого метода состоит в замене интеграла по зоне Бриллюэна суммой значений подынтегральной функции в особых точках (точках главного значения), найденных теоретико-групповыми методами [19].

В работе [16] авторы предложили метод генерирования этих точек на основе двух точек главного значения \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 (с весами $W_1 = 3/4$ и $W_2 = 1/4$) для определения искомой функции $f(\mathbf{k})$ в кристалле:

$$f(\mathbf{k}) = \frac{1}{4} [3f(\mathbf{k}_1) + f(\mathbf{k}_2)], \quad \mathbf{k}_1 = \left[\frac{3}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \right], \quad \mathbf{k}_2 = \left[\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \right]. \quad (14)$$

Тогда энергия нулевых колебаний, рассчитанная методом Чади–Коэна, будет иметь вид

$$E_{zp} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda, i} W_i \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k}_i). \quad (15)$$

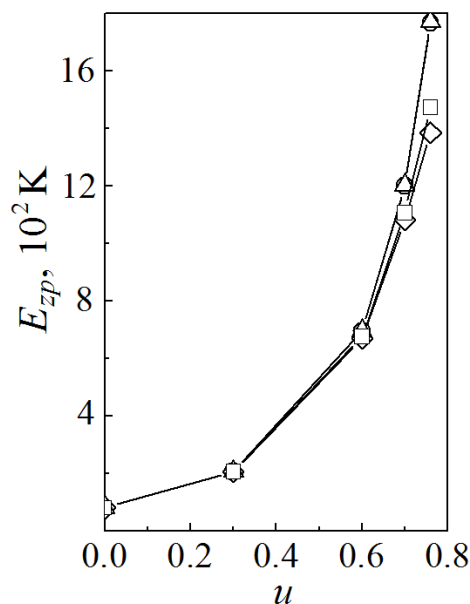


Рис. Энергия нулевых колебаний E_{zp} кристаллического Ne в зависимости от сжатия $u = \Delta V/V_0$, рассчитанная в моделях на основе парного короткодействующего потенциала отталкивания (Δ – МЗ, \square – МЗа) и с учетом трехчастичного взаимодействия (\circ – МТ₀, \diamond – МТ₂) (подробное описание моделей см. в подразделе 3)

Для наглядности запишем формулу (15) с использованием 2-точечной схемы (14):

$$E_{zp} = \frac{1}{2} \left[\frac{3}{4} \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k}_1) + \frac{1}{4} \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k}_2) \right]. \quad (16)$$

На рисунке представлена энергия нулевых колебаний E_{zp} кристаллического Ne, рассчитанная по двухточечной схеме Чади–Коэна (16) в моделях МТ₂, МТ₀, МЗ и МЗа при различных степенях сжатия. Видно, что вклады всех трехчастичных сил на фоне парных также малы и заметны в Ne при сжатии $u > 0.6$. Более детально вклады трехчастичных сил в энергию нулевых колебаний показаны в табл. 3. Как видно, с ростом давления (сжатия) наблюдается увеличение ($\gamma_1 = 21.76\%$) вклада деформации электронных оболочек дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях в энергию нулевых колебаний. Из сравнения результатов расчета в моделях МЗ,

Таблица 3

Энергия нулевых колебаний E_{zp} в моделях МЗ, МЗа, МТ₀, МТ₂ и относительные вклады трехчастичного взаимодействия и эффектов деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях γ_i (%) при различных степенях сжатия для Ne

N	Модели, вклады	$E_{zp}(p=0)$, К	γ	$E_{zp}(p\neq 0)$, К			
		u					
		0	0	0.3	0.6	0.7	0.76
2	MT ₀	79.309	1.02	205.261	695.224	1200.403	1767.077
10		80.121	2.07	206.255	696.897	1202.884	1770.163
2	MT ₂	79.185	0.87	204.2028	669.079	1081.431	1386.287
10		79.853	1.72	205.299	670.777	1086.373	1385.011
2	M3	79.457	1.219	205.473	696.367	1203.269	1771.793
2	M3a	79.356	1.09	204.597	674.852	1106.643	1474.123
10	γ_1	0.34	—	0.51	3.75	9.69	21.76
2	γ_2	0.19	—	0.1	0.16	0.24	0.27
2	γ_3	0.22	—	0.19	0.86	2.28	5.96

Примечания: N – число точек главного значения для суммирования по методу Чади–Коэна; $\gamma = \left[\frac{E_{zp}^{\text{exp}} - E_{zp}^{\text{theor}}}{E_{zp}^{\text{exp}}} \right] \cdot 100\%$ – погрешность наших расчетов E_{zp}^{theor} по сравнению с экспериментальными данными E_{zp}^{exp} [20] при $p=0$; $\gamma_1 = \left[\frac{E_{zp}(\text{МТ}_0) - E_{zp}(\text{МТ}_2)}{E_{zp}(\text{МТ}_0)} \right] \cdot 100\%$ – вклад деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях; $\gamma_2 = \left[\frac{E_{zp}(\text{МЗ}) - E_{zp}(\text{МТ}_0)}{E_{zp}(\text{МЗ})} \right] \cdot 100\%$ – вклад трехчастичных сил, связанных с перекрытием электронных оболочек; $\gamma_3 = \left[\frac{E_{zp}(\text{МЗа}) - E_{zp}(\text{МТ}_2)}{E_{zp}(\text{МЗа})} \right] \cdot 100\%$ – вклад всех трехчастичных сил, обязанных как перекрытию, так и деформации электронных оболочек.

MT₀ (γ_2) и M3a, MT₂ (γ_3) видно, что относительные вклады трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек (γ_2) и деформации электронных оболочек дипольного типа в трехчастичном приближении (γ_3) малы и незначительно увеличиваются с ростом давления.

К сожалению, нам известны экспериментальные значения энергии нулевых колебаний E_{zp} для Ne только при $p = 0$ [20]. Рассчитанные нами величины E_{zp} в модели MT₂ для Ne (см. табл. 3) $E_{zp} = 79.519 \pm 0.334$ К (в зависимости от схемы расчета). Экспериментальная энергия нулевых колебаний для Ne $E_{zp} = 78.5$ [20]. Погрешность наших расчетов по сравнению с экспериментальным значением $\gamma \approx 1\text{--}2\%$. Авторами работы [11] была рассчитана энергия нулевых колебаний в модели Дебая по формуле $(9/8)k_B T_{\text{Debye}}$ [21] (температура Дебая была взята из работы [22]). Полученная величина равна $267 \text{ } \mu\text{H} = 84.312 \text{ K}$ ($1 \text{ H} = 2 \text{ Ry} = 31.5777 \cdot 10^4 \text{ K}$), что дает погрешность $\gamma \approx 7\%$, т.е. гораздо хуже согласуется с экспериментом, чем наши значения.

Заключение

В работе [9] с использованием квантово-теоретических методов, проводились исследования влияния парных, трехчастичных сил, эффектов энергии нулевых колебаний и ангармонизма на уравнение состояния сжатого Ne. Количественный анализ показал, что наибольшее воздействие, независимо от давления, оказывают парные силы. Было также выявлено, что при высоком давлении индивидуальный вклад трехчастичных сил составил 33%, а энергии нулевых колебаний, рассчитанной на основе модели Эйнштейна, – 2%. В то же время при низком давлении ситуация иная. Вклад трехчастичных сил составил 2.6%, а нулевых колебаний – 11%. Авторы [9], сравнивая результаты с экспериментальными значениями уравнения состояния, установили, что учет трехчастичного взаимодействия становится наиболее важным при высоких давлениях, а в области низкого давления доминируют энергии нулевых колебаний. Кроме этого, результаты [9] также подтверждают быструю сходимость разложения многочастичных сил для Ne даже при высоких давлениях.

В предыдущей работе [18] нами рассчитывались фононные частоты в симметричном направлении волнового вектора \mathbf{k} в широком интервале давлений для всего ряда КИГ. Было показано, что вклад трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек для Ne мал по сравнению с парным взаимодействием как при низком, так и при высоком давлении. В то же время учет деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях приводит к размягчению «критических» колебаний в определенных точках симметрии. Например, в Ne при сжатии 0.76 ($p = 441 \text{ GPa}$) происходит размягчение продольной моды на границе зоны Бриллюэна в точках X и L.

В настоящей работе мы исследовали фононные частоты в 10 точках главного значения и влияние на них всех трехчастичных сил для сжатого Ne. Как и ранее, вклад трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек

оказался мал на фоне парного взаимодействия даже при большом давлении (см. табл. 2), а эффекты деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях различны в разных точках главного значения. Как видно из табл. 1, вклад деформации электронных оболочек при сжатии $u = p = 0$ варьируется от 0 до 0.39%, а при $u = 0.76$ изменяется от 0.35 до 55.9%. При этом с повышением давления средняя величина вклада растет от 0.15 до 17.2%. Для энергии нулевых колебаний, представляющей собой интегральную функцию фононных частот, вклад деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях ожидаемо близок к средней величине (от 0.5 до 22%) вклада в фононных частотах.

В классической версии теории Толпыго [15], параметры которой определялись из минимума среднеквадратичного отклонения для $\omega_{\text{лк}}$, при $p = 0$ энергия нулевых колебаний $E_{zp} = 79.2$ К, при этом погрешность с экспериментом $\gamma = 0.89\%$. Как упоминалось выше, нами было достигнуто отличное согласие ($\gamma \approx 1\text{--}2\%$) с экспериментальной величиной энергии нулевых колебаний [20], что гораздо лучше результата, полученного на основе модели Дебая ($\gamma \approx 7\%$) [11], и очень близко к классической модели Толпыго [15].

1. M. Born, Proc. Camb. Phil. Soc. **36**, 160 (1940); **38**, 82 (1942); **40**, 262 (1944).
2. J.A. Prins, J.M. Dumore, L.T. Tjoan, Physica (Amsterdam) **18**, 307 (1952).
3. G.L. Pollack, Rev. Mod. Phys. **36**, 748 (1964).
4. B.W. van de Waal, Phys. Rev. Lett. **67**, 3263 (1991).
5. J.A. Venables, in: Rare Gas Solids, M.L. Klein, J.A. Venables (eds.), Academic Press, London (1976).
6. M.G. Medvedev, I.S. Bushmarinov, J. Sun, J.P. Perdew, K.A. Lyssenko, Science **355**, 49 (2017).
7. N. Gaston, P. Schwerdtfeger, Phys. Rev. **B74**, 024105 (2006).
8. F.O. Kannemann, A.D. Becke, J. Chem. Theory Comput. **5**, 719 (2009).
9. P. Schwerdtfeger, A. Hermann, Phys. Rev. **B80**, 064106 (2009).
10. K. Rosciszewski, B. Paulus, P. Fulde, H. Stoll, Phys. Rev. **B62**, 5482 (2000).
11. K. Rosciszewski, B. Paulus, P. Fulde, H. Stoll, Phys. Rev. **B60**, 7905 (1999).
12. K. Rosciszewski, B. Paulus, Phys. Rev. **B66**, 092102 (2002).
13. Е.П. Троицкая, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко, ФНТ **42**, 526 (2016).
14. Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко, ФТТ **57**, 114 (2015).
15. Е.В. Зароченцев, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФНТ **5**, 1324 (1979).
16. D.J. Chadi, M.L. Cohen, Phys. Rev. **B8**, 5747 (1973).
17. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой, ФТВД **17**, № 3, 14 (2007).
18. Е.А. Пилипенко, Е.П. Троицкая, Е.Е. Горбенко, ФТВД **28**, № 1, 30 (2018).
19. A. Baldereschi, Phys. Rev. **B7**, 5212 (1973).
20. J. Eckert, W.B. Daniels, J.D. Axe, Phys. Rev. **B14**, 3649 (1976).
21. B. Farid, R.W. Godby, Phys. Rev. **B43**, 14 248 (1991).
22. American Institute of Physics Handbook, D.E. Gray (ed.), McGraw-Hill, New York (1965).

E.A. Pilipenko, E.P. Troitskaya, Ie.Ie. Gorbenko

PHONONS AND ZERO-POINT ENERGY IN THE COMPRESSED NEON CRYSTAL

A dynamic matrix of rare-gas crystals is constructed on the basis of a nonempirical short-range repulsion potential with taking into account the three-body interaction and dipole-type deformation of the electron shells of atoms in the two- and three-body approximations in the model of deformable and polarizable atoms. *Ab initio* calculations of the phonon energy for the compressed Ne crystal have been performed at the points of the main value of the Chadi–Cohen method in a wide pressure range. It is shown that the contribution of three-body forces associated with the overlap of the electron shells of nearest-neighbor atoms in the phonon frequencies is small against the background of pair interaction, even at high pressure. The contribution of the deformation of the electron shells in the two- and three-body approximations is different for the different mean-value points and increases with increasing pressure. There is a good agreement for the zero-point energies calculated by the Chadi–Cohen method in the Ne crystal with the available experimental data at $p = 0$.

Keywords: rare-gas crystals, three-body interaction, deformation of electron shells, phonon frequencies, zero-point energy, Brillouin zone, Chadi–Cohen method, high pressure

Fig. The energy of zero-point vibrations for the Ne crystal E_{zp} as a function of the compression ratio $u = \Delta V/V_0$ calculated in the models based on pair short-range repulsive potential (Δ – M3, \square – M3a) and with taking into account the three-body interaction (\blacktriangle – MT₀, \blacksquare – MT₂) (see detailed description of the models in subsection 3)

PACS: 62.40.+i, 62.90.+k, 81.30.kf

Г.А. Волков¹, Ю.Н. Вьюненко², Е.А. Хлопков³

О ВЛИЯНИИ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ НА ФОРМОИЗМЕНЕНИЕ КОЛЬЦЕВЫХ СИЛОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ НИКЕЛИДА ТИТАНА ВО ВРЕМЯ ПРЯМОГО МАРТЕНСИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

¹Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, РФ

²ООО «ОПТИМИКСТ ЛТД», Санкт-Петербург, РФ

³Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, РФ

Статья поступила в редакцию 31 января 2019 года

Представлены результаты исследования различных режимов охлаждения кольцевых силовых элементов. Полученные данные демонстрируют заметную зависимость степени формоизменения кольца от скорости понижения температуры. Приведен анализ причин наблюдаемых явлений.

Ключевые слова: эффект памяти формы, скорость охлаждения, пластичность прямого превращения, кольцевые силовые элементы, никелид титана

До недавнего времени считалось, что скорость изменения температуры в металлах с эффектом памяти формы (ЭПФ) существенно влияет на диссипативные свойства материала в интервале температур превращения и положение этих интервалов на температурной шкале [1]. Наблюдение за работой малогабаритных прессов конструкции Шер, действующих на ЭПФ, выявило особенности формоизменения силовых элементов. Уже на стадии разработки этих устройств были получены первые результаты о влиянии скорости нагрева на деформационные характеристики силовых деталей спиральной формы [2].

Аналогичные данные о немонотонности деформационных процессов и влиянии на них скорости нагрева были получены при исследовании кольцевых силовых пучковых элементов («металлические мышцы») [3]. Изучение их формоизменения при понижении температур до интервала $[M_s, M_f]$ (температуры начала и конца прямого мартенситного превращения) под нагрузкой [4] не выявило заметного влияния скорости изменения температуры на величину деформации. Однако дальнейшие исследования показали, что охлаждение кольцевых силовых элементов до M_f и более низких температур может значительно повлиять на величину их деформации.

Влияние скорости остывания на формоизменения колец под нагрузкой изучали на одновитковом силовом элементе [5]. Образец был изготовлен из проволоки сплава Ti–50.4 at.% Ni диаметром 2 mm. После отжига при 723 K в тече-

ние 20 min силовой элемент подвергали трехкратному термоциклированию с переводом материала из аустенитного состояния в мартенситное и обратно. В ходе эксперимента образец, который имел форму вытянутого овала, нагревали до 400 K. При данной температуре кольцо нагружали вдоль максимальной хорды d_1 . Растягивающее усилие создавала растянутая спиральная пружина. Начальная нагрузка была равной ~ 6.4 N, $d_1 = 73$ mm. После этого проводили охлаждение образца, в процессе которого он вытягивался (рис. 1).

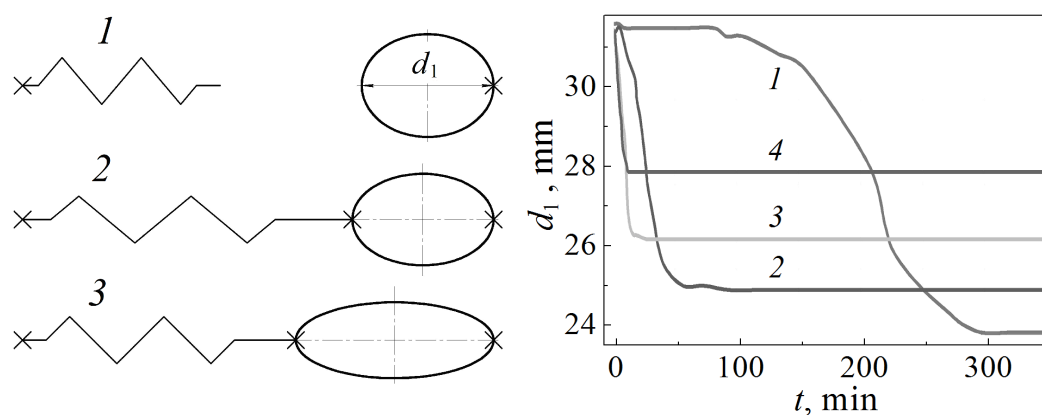


Рис. 1. Схема нагружения силовых элементов в динамометре: 1 – до нагружения, 2 – после нагружения в аустенитном состоянии, 3 – после деформации пластичности превращения

Рис. 2. Влияние скорости охлаждения на формоизменение овала: 1 – охлаждение вместе с термостатом; 2, 3, 4 – изотермическое охлаждение соответственно при 300, 280 и 270 K

При остывании силового элемента вместе с термостатом возрастание d_1 начинается при достижении температурной отметки ~ 320 K. На это потребовалось ~ 100 min. Формоизменение овала длилось ~ 200 min до достижения температуры ~ 300 K. Скорость остывания образца на этом временном участке равнялась ~ 0.1 K/min. Величина d_1 возросла на ~ 7.3 mm, а силовое воздействие на овал снизилось до 2.2 N (рис. 2, кривая 1).

При извлечении динамометра с силовым элементом из горячего термостата деформационный процесс наблюдается в интервале от 8 до 60 min. При этом хорда d_1 увеличилась на 6.5 mm, а силовое воздействие на овал понизилось до 2.75 N (рис. 2, кривая 2). Средняя скорость остывания силового элемента во время формоизменения оказалась равной ~ 0.4 K/min.

В случае переноса образца с динамометром из термостата в холодильные камеры с температурами ~ 280 и ~ 270 K изменение геометрических параметров силовых элементов начиналось соответственно на 4-й и 3-й минутах. В первом случае d_1 увеличилась на 5 mm, а во втором – на 3.5 mm (рис. 2, кривые 3 и 4). При этом силы, действующие на овал, уменьшились соответственно до 3.4 и 4.4 N. Усредненные скорости остывания во время деформи-

рования образца были равны 1.7 и ~ 2.9 K/min. Во всех четырех экспериментах нагрев силовых элементов приводил к полному восстановлению начальной формы.

С целью анализа наблюдаемого явления в рамках механизма остаточных напряжений ЭПФ [6] были проведены численные эксперименты по изучению распределения температур по сечению цилиндра и температурной зависимости модуля Юнга. При этом предполагали, что охлаждение цилиндра идет в изотермических условиях при температурах поверхности M_f и $M_f - 40$. Для расчетов выбрали уравнение теплопроводности в цилиндрических координатах:

$$\rho c(U) \frac{\partial U}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} \right), \quad (1)$$

где ρ – плотность материала, k – коэффициент теплопроводности, U – температура, r – радиальная координата, t – время. Теплоемкость $c(U)$ вне интервала температур превращения является постоянной величиной c_0 , а в интервале температур превращения аппроксимируется квадратичной функцией

$$c(U) = c_1 \frac{(U - M_s)(M_f - U)}{(M_f - M_s)^2} + c_0. \quad (2)$$

Величину c_1 находили из формулы

$$Q_{tr} = \int_{M_s}^{M_f} c_1 \frac{(U - M_s)(M_f - U)}{(M_f - M_s)^2} dU, \quad (3)$$

где Q_{tr} – скрытая теплота превращения.

Температурную зависимость локального модуля упругости в математической модели принимали в виде следующей функции:

$$E = \begin{cases} E_a & \text{при } U > M_s, \\ E_a \left(1 - \frac{2(M_s - U)}{M_s - M_f} \right) & \text{при } \frac{M_f + M_s}{2} \leq U \leq M_s, \\ E_m \left(1 - \frac{2(M_f - U)}{M_s - M_f} \right) & \text{при } M_f \leq U \leq \frac{M_f + M_s}{2}, \\ E_m & \text{при } U \leq M_f, \end{cases} \quad (4)$$

где E_a и E_m – модули Юнга соответственно аустенитного и мартенситного состояний материала. Численные значения указанных характеристик материала выбирали равными соответствующим величинам никелида титана, близкого к эквиаtomному составу. Модуль Юнга для цилиндра определяли по формуле

$$E = \frac{1}{S} \int_S E(S) dS, \quad (5)$$

где S – площадь сечения цилиндра.

Проведенные вычисления показали наличие минимумов на температурной зависимости E при охлаждении (рис. 3), что зафиксировано во многих экспериментальных работах [1]. При охлаждении цилиндра до температуры M_f минимальное значение модуля в 2 раза ниже, чем при $M_f - 40$. Это обусловлено различием распределения температуры по сечению (рис. 4).

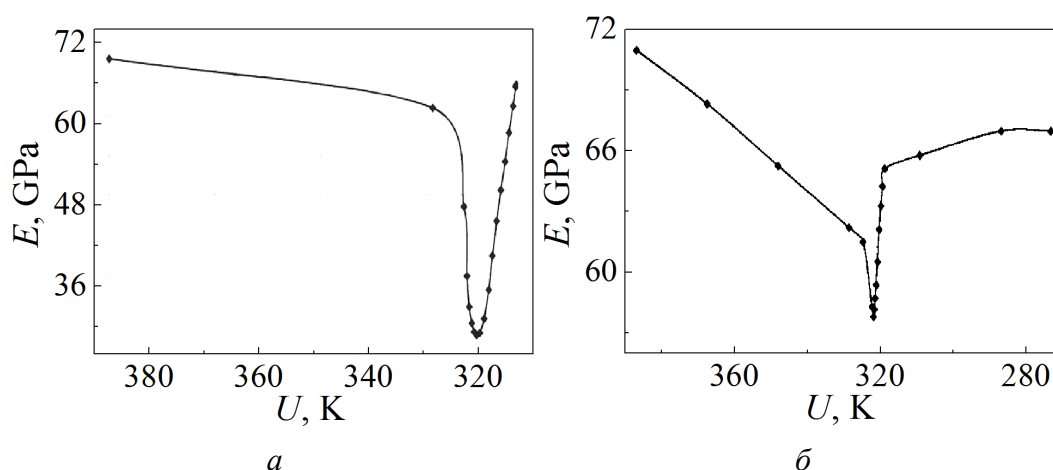


Рис. 3. Модуль упругости E в цилиндре радиусом $r = 1$ mm при резком изменении температуры поверхности от 400 К до M_f (а) и $M_f - 40$ К (б)

В результате сильного переохлаждения фазовое превращение движется в объеме материала цилиндра неширокой полосой. При охлаждении поверхности лишь до температуры M_f практически весь объем цилиндра находится в гетерофазном состоянии. По результатам численного эксперимента оно сохраняется длительный промежуток времени относительно второго режима охлаждения (рис. 5).

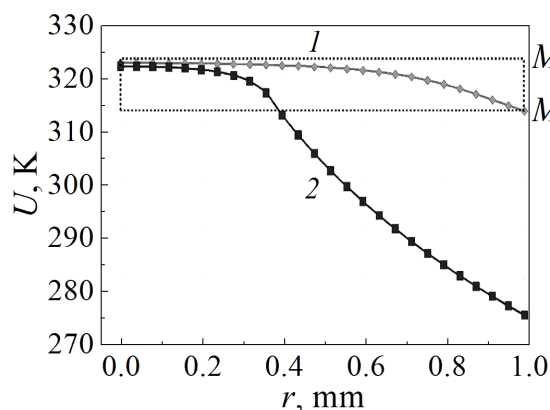


Рис. 4. Эволюция температурного поля при прямом мартенситном превращении в цилиндре радиусом $r = 1$ mm при резком изменении температуры поверхности от 400 К до M_f (1) и $M_f - 40$ К (2)

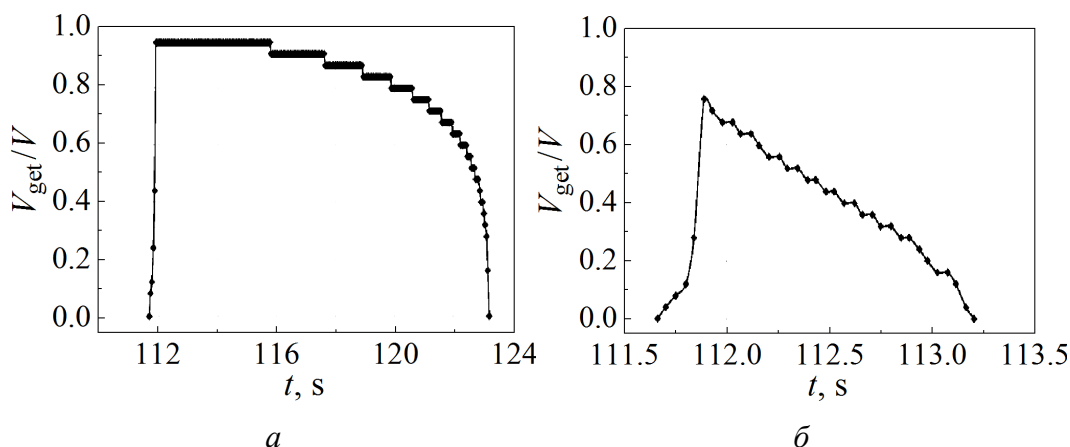


Рис. 5. Эволюция зоны прямого мартенситного превращения V_{get}/V в цилиндре радиусом $r = 1$ mm с течением времени при резком изменении температуры поверхности от 400 К до M_f (а) и $M_f - 40$ К (б)

Таким образом, значительное падение модуля Юнга в цилиндре и длительное гетерофазное состояние обеспечивают условия лучшей деформируемости кольцевого силового элемента при охлаждении под нагрузкой до температуры M_f . Полученные расчетные данные позволяют качественно объяснить экспериментальные результаты. Однако необходимо обратить внимание на большое расхождение между длительностью деформационных процессов лабораторных экспериментов и временем существования гетерофазного состояния в численных опытах. Указанное различие частично обусловлено конструкцией динамометра и теплоемкостью устройства. В отличие от лабораторных экспериментов, когда остывание шло за счет конвективного теплообмена с окружающей средой, в вычислениях предполагалось идеализированное мгновенное понижение температуры поверхности на 87 и 127 К в двух рассмотренных случаях. Возможны и неточности в выборе констант материала. Еще одной причиной может оказаться экзотермичность самого деформационного процесса, наблюдаемого в меняющих форму кольцевых силовых элементах.

Полученные результаты показывают необходимость учета при создании конструкций из никелида титана особенностей технологических условий их функционирования, связанных с температурными режимами работы оборудования.

1. С.П. Беляев, А.Е. Волков, В.А. Ермолаев, З.П. Каменцева, С.Л. Кузьмин, В.А. Лихачев, В.Ф. Мозгунов, А.И. Разов, Р.Ю. Хайров, в кн.: Материалы с эффектом памяти формы: Справ. изд., В.А. Лихачев (ред.), Т. 1, Изд-во НИИХ СПбГУ, Санкт-Петербург (1997).
2. П.Н. Журбенко, Г.З. Затульский, А.А. Носковец, Ю.Н. Вьюненко, в сб.: XXI Петербургские Чтения по проблемам прочности, Соло, Санкт-Петербург (2014), с. 152–154.
3. Ю.Н. Вьюненко, Мат. 55-й Междунар. конф. «Актуальные проблемы прочности», ННЦ ХФТИ, Харьков (2014), с. 147.

4. Ю.Н. Вьюненко, Г.А. Волков, Е.А. Хлопков, ЖТФ **88**, 1201 (2018).
5. Н.Н. Белоусов, Ю.Н. Вьюненко, ФТВД **27**, № 1, 16 (2017).
6. Ю.Н. Вьюненко, Материаловедение **12**, 2 (2003).

G.A. Volkov, Yu.N. Vyunenkov, E.A. Khlopkov

ON THE EFFECT OF THE COOLING RATE ON THE FORM CHANGE OF THE TiNi RING-SHAPED FORCE ELEMENTS IN THE COURSE OF THE DIRECT MARTENSITIC TRANSFORMATION

The results of testing of different cooling modes for the TiNi ring-shaped force elements are presented. The obtained data demonstrate a significant dependence of the ring change degree on the rate of temperature decrease. The analysis of the causes of the observed phenomena is provided.

Keywords: shape memory effect, cooling rate, direct transformation plasticity, ring-shaped force elements, titanium nickelide

Fig. 1. Scheme of loading of the force elements inside the dynamometer: 1 – before loading, 2 – after loading in the austenitic state, 3 – after the direct transformation plasticity

Fig. 2. Effect of cooling rate on the oval shaping: 1 – cooling with the thermostat; 2, 3, 4 – isothermal cooling at 300, 280 and 270 K, respectively

Fig. 3. Elastic modulus E in a cylinder $r = 1$ mm with a sudden change in the surface temperature from 400 K to $M_f(a)$ and $M_f - 40$ K (δ)

Fig. 4. Evolution of the temperature field in the cylinder $r = 1$ mm with a sudden change in the surface temperature from 400 K to $M_f(1)$ and $M_f - 40$ K (2)

Fig. 5. Evolution of the direct transformation plasticity zone V_{get}/V in the cylinder $r = 1$ mm with a sudden change in the surface temperature from 400 K to $M_f(a)$ and $M_f - 40$ K (δ)

PACS: 81.40.-z, 81.40.Vw, 83.20.Hn

Б.М. Эфрос¹, Л.Н. Соловьева², Н.Б. Эфрос¹, В.С. Тютенко¹

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА СТАРЕЮЩИХ АУСТЕНИТНЫХ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

²Уральский государственный технический университет, Екатеринбург, РФ

Статья поступила в редакцию 9 января 2019 года

Исследовано влияние комбинированного воздействия предварительной пластической деформации под давлением и последующей термической обработки на структурно-фазовое состояние и механические свойства стареющих аустенитных сталей типа 10X12H17M3T3Г(2-6). Показана возможность их существенного упрочнения вследствие протекания фазовых превращений в дисперсной деформационной структуре аустенитной матрицы при последующем старении.

Ключевые слова: аустенитные стареющие стали 10X12H17M3T3Г(2-6), гидроэкструзия, старение, структура, фазовый состав, механические свойства

Введение

Особенности дефектной структуры аустенитной матрицы оказывают значительное влияние на фазовые превращения и, следовательно, механические свойства стареющих аустенитных сталей при дальнейшей термической обработке [1,2]. В этом случае эффективным способом формирования дисперсной оптимальной структуры таких сталей является пластическая деформация в условиях высоких гидростатических давлений (ВГД), которая по сравнению с традиционными методами пластического формоизменения [2] позволяет получить более высокий уровень прочностных свойств при одинаковом снижении пластических характеристик.

В этой связи в работе изучено влияние термомеханической обработки с использованием в качестве предварительной деформации процесса гидроэкструзии (ГЭ) на фазовый состав, структуру и механические свойства аустенитных сталей на основе Fe–Cr–Ni-твердого раствора на примере сталей 10X12H17M3T3Г(2-6).

1. Материал и методы исследования

Объектом исследования были выбраны стареющие аустенитные стали 10X12H17M3T3Г(2-6) (химический состав, mass%: 0.1 C; 12.2 Cr; 17.4 Ni; 2.8 Mo; 3.2 Ti; 1.8–6.2 Mn). Их подвергали предварительной закалке с целью

предотвращения выделений избыточных фаз в процессе охлаждения, а также обеспечения необходимой степени пересыщения твердого раствора для последующего дисперсионного твердения. После закалки (1050°C) до состояния гомогенного γ -твердого раствора образцы проходили обработку ГЭ при комнатной температуре со степенями обжатия $\varepsilon = 0\text{--}50\%$. После деформации экструдаты подвергали старению в интервале температур 400–950°C в течение 1–6 h.

Структурно-фазовое состояние изучали методами оптической и просвечивающей электронной микроскопии, рентгенографии, резистометрии и дифференциального термического анализа. Механические свойства определяли при испытаниях на растяжение на стандартных образцах.

2. Результаты исследований и обсуждение

Исследования сталей 10X12H17M3T3Г(2-6) в исходном (закаленном) состоянии показали, что они имеют полиэдрическую структуру аустенита с характерными двойниками отжига. Изменение структуры на мезоскопическом уровне в процессе ГЭ характерно для ГЦК-материалов с низкими значениями энергии дефектов упаковки. Дефектная структура формируется в результате скольжения дислокаций по октаэдрическим плоскостям $\{111\}_\gamma$, а также вследствие образования двойников деформации системы $\{111\}\langle 112 \rangle_\gamma$ и деформационных дефектов упаковки в аустените [3].

При ГЭ исследованных сталей в изученном интервале степеней ε не зафиксировано образование мартенситных фаз деформации. Данный эффект, кроме тормозящего действия давления на образование α' -мартенсита, по-видимому, связан с возникновением и ростом ε сдвиговых мод деформации, приводящих к двойникованию [3,4]. В этом случае относительная легкость процесса двойникования не позволяет накопить упругую энергию в количестве, достаточном для образования заметного количества мартенсита деформации.

Необходимо отметить, что поскольку дефекты упаковки и деформационные двойники в ГЦК-решетке образуются одинаковым способом, а именно сдвигом $a/6\langle 112 \rangle\{111\}$, можно ожидать активизацию процесса двойникования в ходе ГЭ сталей 10X12H17M3T3Г(2-6). Кроме того, повышение давления с ростом степени обжатия ε при ГЭ также способствует активизации двойникования за счет уменьшения энергии дефектов упаковки: $\partial\gamma_{\text{ст.т}}/\partial P = -(6.0\text{--}6.5) \text{ GPa}\cdot\text{m}^2$ [5]. Это приводит к формированию при относительно небольших величинах ε в структуре аустенита дислокационных петель, скоплений и переплетений дислокаций, причем скопления являются преимущественно планарными. Более высокие степени ε вызывают образование дисперсных деформационных двойников. При этом на кривых пластического течения не выявлено характерного снижения нагрузки при зарождении первых двойников. Возможно, это связано с возникновением мелкодисперсных двойников деформации, что приводит к уменьшению напряжения зарождения двойников по сравнению с напряжением, связанным с развитием γ -двойника [3].

С увеличением степени обжатия ε наблюдается заметное возрастание количества двойников деформации. На ранних стадиях ГЭ микродвойники деформации имеют малую толщину и невысокую плотность. Двойники расположены преимущественно по одной системе плоскостей $\{111\}_\gamma$. При повышении ε плотность двойников возрастает, их толщина увеличивается, очень часто двойники образуются в пересекающихся плоскостях $\{111\}_\gamma$. При этом все больше зерен, а также двойников первого порядка становятся двойникованными.

Рост степени ε вызывает также повышение плотности дислокаций в промежутках между двойниками. При $\varepsilon \geq 30\%$ двойниковая мода затухает, и наблюдается дальнейшее развитие процессов фрагментации в аустенитной матрице. Данный факт связан с тем, что при взаимодействии двойников с границами зерен и друг с другом растет количество нерасщепленных единичных дислокаций, способствующих релаксации напряжений вблизи концентраторов. Это не дает возможности достичь напряжений, необходимых для срабатывания новых двойниковых источников. В результате деформация двойникованием при высоких уровнях ε исчерпывается как в силу действия механизма «самоторможения», так и вследствие усиливающейся конкуренции со стороны деформации скольжением.

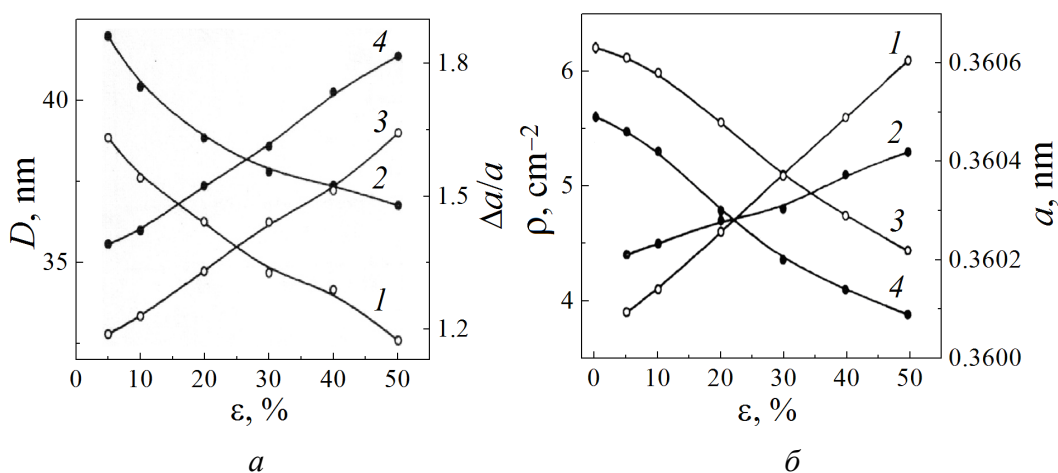


Рис. 1. Изменение параметров тонкой структуры $\Delta a/a$, D , ρ и a стали 10X12H17M3T3G2 в зависимости от степени обжатия ε при ГЭ (○) и ГЭ + старение ($T_{\text{ag}} = 750^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{ag}} = 2$ h) (●): а: 1, 2 – D , 3, 4 – $\Delta a/a$; б: 1, 2 – ρ , 3, 4 – a

Характер изменения параметров тонкой структуры аустенита в экструдатах исследованной стали 10X12H17M3T3G2 приведен на рис. 1. Видно, что с повышением степени обжатия ε величина микроискажений $\Delta a/a$ растет, размер областей когерентного рассеяния D уменьшается, при этом в областях между двойниками растет плотность дислокаций ρ . Кроме того, при ГЭ уменьшается параметр кристаллической решетки a ГЦК-матрицы, что, по-видимому, свидетельствует о протекании процессов распада в пересыщенном твердом растворе. Изменение параметров тонкой структуры $\Delta a/a$, D , ρ и a

обусловлено как наличием особенностей пластической деформации данных сталей в условиях ВГД, так и стабильностью высоколегированного аустенита в процессе ГЭ [1–3].

Полученные результаты свидетельствуют, что ВГД, способствующее снижению энергии дефектов упаковки, активизирует протекание деформационного двойникования на ранних стадиях пластического течения при ГЭ. При этом процесс двойникования усиливается с ростом степени обжатия ($\varepsilon \approx 30\%$). Видно, что помимо непосредственного влияния на изменения, происходящие в деформированной матрице пересыщенного твердого раствора, ГЭ оказывает на них и опосредованное влияние при последующем старении (рис. 1).

На основании измерения относительного удельного электросопротивления ρ_T/ρ_0 и данных дифференциального термического анализа ΔT , а также результатов электронно-микроскопического исследования можно судить об особенностях развития структурных превращений при последеформационном старении. Необходимо отметить, что наиболее эффективным путем достижения высокого уровня механических свойств стареющих аустенитных сталей типа 10X12H17M3T3Г(2-6) является проведение термомеханической обработки, включающей холодную пластическую деформацию и старение. В закаленном состоянии ($T_q = 1050^\circ\text{C}$) расположенные непосредственно на границах зерен немногочисленные мелкие выделения идентифицируются как кубические карбиды типа M_6C или M_{23}C_6 .

Нагрев экструдатов исследованной стали 10X12H17M3T3Г2 в интервале $180\text{--}300^\circ\text{C}$ приводит к некоторому повышению удельного электросопротивления ρ_T . Однако дальнейшее увеличение температуры вызывает снижение относительного удельного электросопротивления ρ_T/ρ_0 , наиболее заметно происходящее в интервале температур $380\text{--}480^\circ\text{C}$ и $600\text{--}700^\circ\text{C}$ (рис. 2).

На кривых дифференциального термического анализа выделение тепла регистрируется при нагреве выше $T \sim 200^\circ\text{C}$, а в температурных интервалах $450\text{--}480^\circ\text{C}$ и $580\text{--}600^\circ\text{C}$ отмечается появление экзотермических пиков. Наблюдаемое повышение ρ_T/ρ_0 , а также выделение тепла ΔT , фиксируемое на этих кривых в низкотемпературной области ($200\text{--}300^\circ\text{C}$), следует связать с протеканием процессов концентрационного расслоения γ -твердого раствора, приводящего к формированию сегрегаций [6].

На следующей стадии распада (в интервале $380\text{--}480^\circ\text{C}$), вероятно, происходит выделение метастабильной интерметаллидной фазы типа $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ с ГЦК-решеткой [2,6]. Заключительные стадии распада (нагрев выше $T \approx 600^\circ\text{C}$) связаны с выделением стабильной интерметаллидной фазы $\eta\text{-Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ с ГПУ-решеткой и фазы Лавеса $\text{Fe}_2(\text{Ti}, \text{Mo})$ [2], что подтверждают и электронно-микроскопические исследования.

Необходимо отметить, что в отличие от η -фазы, частицы которой располагаются в теле зерна, скопления частиц фазы Лавеса находятся вблизи границ зерен.

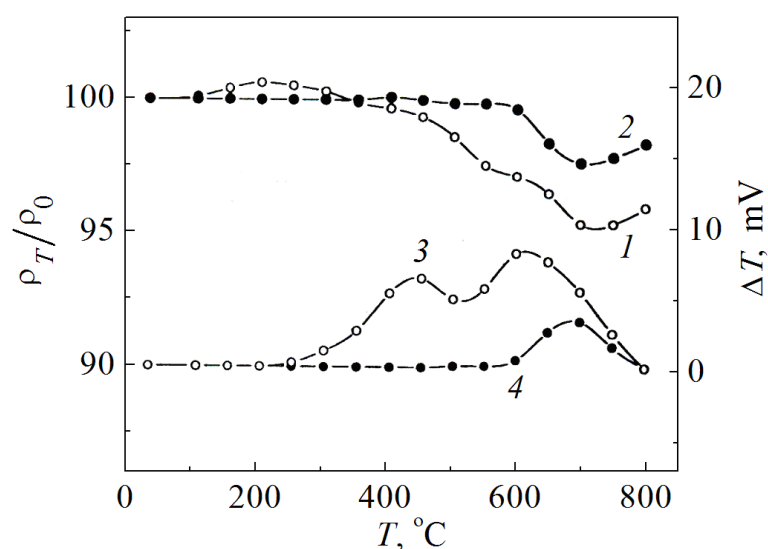


Рис. 2. Влияние температуры нагрева на относительное удельное электросопротивление ρ_T/ρ_0 (1, 2) и величину дифференциального термического анализа ΔT (3, 4) экструдатов стали 10X12H17M3T3Г2 при ГЭ ($\varepsilon = 50\%$) (○) и ГЭ + старение ($T_{ag} = 750^\circ\text{C}$, $\tau_{ag} = 2\text{ h}$) (●)

Изложенную трактовку структурных превращений при нагреве образцов стали 10X12H17M3T3Г2 подтверждают результаты термического анализа и резистометрического исследования экструдатов, подвергнутых перед нагревом старению (рис. 2). Видно, что нагрев до $T \approx 600^\circ\text{C}$ не сопровождается изменением свойств, обусловленных развитием ранних стадий старения. Наблюдаемое изменение свойств при температурах выше $T \approx 600^\circ\text{C}$ свидетельствует о том, что предварительное старение не приводит к полному завершению структурных превращений, которое происходит при нагреве.

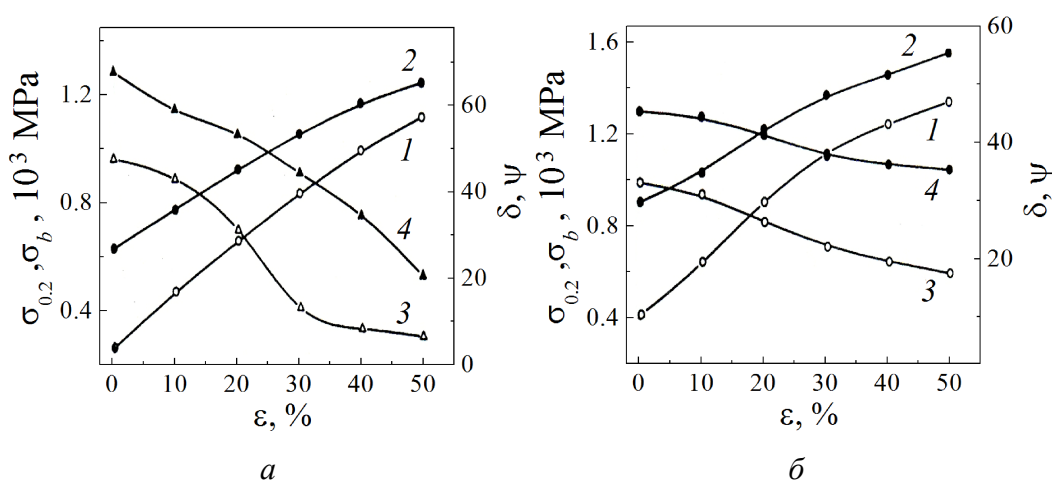


Рис. 3. Изменение механических свойств стали 10X12H17M3T3Г2 в зависимости от степени обжатия ε при ГЭ (а) и ГЭ + старение ($T_{ag} = 700^\circ\text{C}$, $\tau_{ag} = 2\text{ h}$) (б): 1 – $\sigma_{0.2}$, 2 – σ_b , 3 – δ , 4 – ψ

Влияние рассмотренных структурных превращений при ГЭ и последующем старении на механические свойства исследованной стали 10X12H17M3T3Г2 проиллюстрировано на рис. 3. Деформационное упрочнение стали при ГЭ в значительной мере обусловлено процессами, приводящими к повышению общей плотности дислокаций, изменению характера их распределения и измельчению области когерентного рассеяния, а также возникновением барьеров Ломера–Коттрелла, деформационным двойникованием и образованием дефектов упаковки.

Упрочнение состаренных экструдатов в цикле термомеханической обработки в значительной степени связано с особенностями формирования дисперсной дефектной структуры, в частности с диспергированием частиц вторых фаз и их более равномерным распределением в аустенитной матрице в процессе ГЭ.

Полученные результаты позволяют сформулировать некоторые особенности стареющих аустенитных сталей при термомеханической обработке с использованием ГЭ [2,7]: уменьшение плотности матричных выделений на дефектах, характерных для исходного твердого раствора; образование частиц вторых фаз на дислокациях любых ориентаций, дефектах упаковки и границах двойников; изменение морфологии частиц с уменьшением, как правило, их мерности; снижение температуры старения; увеличение количества дисперсных частиц, уменьшение скорости их роста и коагуляции при нагреве; повышение равномерности распределения частиц вторых фаз в аустенитной матрице.

Выводы

Показано, что предварительная ГЭ наряду с упрочнением существенно повышает пластические характеристики исследуемой стали в состаренном состоянии, что в значительной мере связано с уменьшением объемной доли выделений вторых фаз по границам зерен при пластической деформации в условиях ВГД. Сделано предположение, что данный эффект связан с особенностями распада деформированного аустенита.

1. В.В. Сагарадзе, А.И. Уваров, Упрочнение аустенитных сталей, Наука, Москва (1989).
2. В.М. Блинов, В.А. Богданов, Б.М. Эфрос, Металлы № 6, 57 (2000).
3. В.Н. Варюхин, Б.М. Эфрос, Л.В. Лоладзе, Т.П. Заика, ФТВД 6, № 2, 106 (1996).
4. T. Kakeshita, K. Shimizu, Yu. Akahama, S. Endo, F.E. Fujita, Trans. Jpn. Inst. Met. 29, 109 (1987).
5. Ю.П. Петров, И.А. Якубцов, В.А. Астанин, В.Ф. Мазанко, в сб.: Физика и техника высоких давлений, Наукова думка, Киев (1987), вып. 26, с. 77–81.
6. В.Ф. Суховаров, Прерывистое выделение фаз в сплавах, Наука, Новосибирск (1983).
7. Я.Е. Бейгельзимер, Л.В. Лоладзе, Б.М. Эфрос, ФТВД 4, № 3, 79 (1994).

B.M. Efros, L.N. Solov'eva, N.B. Efros, V.S. Tyutenko

THERMOMECHANICAL TREATMENT OF THE AGING AUSTENITIC CHROMIUM-NICKEL STEELS

The effect of a combined pre-straining under pressure followed by thermal treatment on structure-phase state and mechanical properties of the aging austenitic steels of the 10X12H17M3T3Г(2-6) type has been investigated. It is shown that a considerable hardening is possible at the expense of phase transition in disperse deformation structure of austenitic matrix during the subsequent aging.

Keywords: austenitic aging steels 10X12H17M3T3Г(2-6), hydroextrusion, aging, structure, phase content, mechanical properties

Fig. 1. Parameters of fine structure $\Delta a/a$, D , ρ and a for steel 10X12H17M3T3Г2 vs degree of compression ε in the course of hydroextrusion (\circ) and hydroextrusion + aging ($T_{\text{ag}} = 750^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{ag}} = 2$ h) (\bullet): a : 1, 2 – D , 3, 4 – $\Delta a/a$; b : 1, 2 – ρ , 3, 4 – a

Fig. 2. Heat temperature effect on the specific resistivity ρ_T/ρ_0 (1, 2) and the value of differential thermal analysis ΔT (3, 4) of extrudates of 10X12H17M3T3Г2 in the course of hydroextrusion ($\varepsilon = 50\%$) (\circ) and hydroextrusion + aging ($T_{\text{ag}} = 750^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{ag}} = 2$ h) (\bullet)

Fig. 3. Mechanical properties of steel 10X12H17M3T3Г2 vs degree of compression ε in the course of hydroextrusion (a) and hydroextrusion + aging ($T_{\text{ag}} = 700^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{ag}} = 2$ h) (b): 1 – $\sigma_{0.2}$, 2 – σ_b , 3 – δ , 4 – ψ

PACS: 62.20.F, 91.10.Kg

П.С. Дрипан¹, Я.В. Шажко², Н.И. Василенко²

ОЦЕНКА УСИЛИЙ ЗАПРЕССОВКИ АНКЕРОВ В ГОРНЫЙ МАССИВ

¹Донецкий национальный технический университет

²Институт физики горных процессов, Донецк

Статья поступила в редакцию 11 декабря 2018 года

Приведены результаты лабораторных испытаний на статическое вдавливание/извлечение модели анкера в модель шпура с использованием метода прессовой посадки. Установлены закономерности, позволяющие определить коэффициент запрессовки по отношению усилия вдавливания к глубине закрепления. Подтверждена возможность использования нового способа закрепления анкеров. Обоснованы геометрические размеры анкера с учетом физико-механических свойств горных пород.

Ключевые слова: анкер, шпур, статическая нагрузка, горная порода, прессовая посадка

Эффективность любых анкерных систем, направленных на повышение устойчивости подземных горных выработок за счет минимизации неупругих деформаций в окружающих породах, зависит от способа закрепления анкеров в шпурах. В условиях Донецкого угольного бассейна получили распространение сталеполимерные анкера [1–7]. Одним из существенных недостатков, ограничивающих широкое применение разработанной технологии для различных горно-геологических условий, является высокая стоимость полимерных составов, используемых для закрепления анкеров в горном массиве.

В настоящее время в мировой практике для закрепления анкеров в массиве горных пород разработаны и используются различные технические решения, в частности ввинчивание армированных винтов; распор тонкостенных трубчатых С-образных анкеров, стенки которых упруго деформируются в пробуренном шпуре; развальцовывание (расширение) полых анкеров высоким давлением воды или давлением газа при взрывании взрывчатых веществ, приводящем к пластической деформации материала анкеров [8].

Однако используемая за рубежом методология закрепления анкеров, несмотря на целый ряд конструктивных достоинств, не нашла применения в отечественной практике из-за высокой стоимости и сложности изготовления пустотелых анкеров, дорогостоящего оборудования для их установки, возможности потери их устойчивости при закреплении вследствие неоднородного деформирования анкеров по длине скважины.

Одним из перспективных способов бесклеевого закрепления анкеров [9,10] является прессовая посадка цельнометаллических стержней диаметром, превышающим диаметр шпура, пробуренного в горном массиве. Для подтверждения возможности закрепления анкеров предлагаемым способом необходимо определить конструкцию и параметры их установки. Цель работы – определение оптимальных значений диаметров и глубины запрессовки анкера, исключающих пластическую деформацию породы и обеспечивающих максимальное усилие закрепления запрессованного анкера.

При проведении испытаний применяли метод физического моделирования с учетом силового и геометрического подобия [11]. Для исследований отбирали керны породы, полученные при бурении геологоразведочных скважин диаметром 100 mm по песчанику, песчаному и глинистому сланцам. Из кернов изготавливали образцы в форме цилиндра высотой 50 mm и определяли их физико-механические свойства. В каждом образце сверлили отверстие диаметром $d_m = 3.2$ mm, которое с учетом геометрического масштаба 1:10 соответствовало диаметру шпура в горном массиве $d_n = 32$ mm. Из стали марки Ст. 5 изготавливали модели анкеров длиной $L = 100$ mm и диаметрами $D_m = 3.27, 3.3, 3.33$ mm, что соответствовало диаметрам анкеров в натуральных условиях $D_n = 32.7, 33, 33.2$ mm.

Для каждого значения прочности породы и для каждого соотношения D_m/d_m было испытано по три образца (всего 27 образцов). Цикл измерений включал два этапа: определение усилий вдавливания модели анкера в породные образцы и извлечения из них.

При запрессовке модели анкера в отверстие породного образца со скоростью $0.4 \cdot 10^{-3}$ m/s фиксировали глубину и усилие вдавливания. Извлечение производили тем же прессом с использованием специальной обоймы, расположенной на его станине, на которую устанавливали образцы с закрепленными стержнями и производили его извлечение с фиксацией тех же параметров. За показатель эффекта закрепления анкера в реальных горных породах принимали максимальное усилие извлечения металлического стержня.

Все образцы горных пород подвергали вдавливанию. Однако только в образцы песчаника, обладающие максимальными значениями прочности σ_p и модулем упругости E , удалось вдавить анкеры (рис. 1), остальные образцы разрушились. Анализ представленных закономерностей свидетельствует о возможности закрепления анкера за счет упругого деформирования пришпурового объема горной породы при соотношении $D_m/d_m = 1.02$ и усилие вдавливания и извлечения, равном 24 kN. При соотношении $D_m/d_m > 1.02$ усилие вдавливания возрастает на порядок и более.

Установленные закономерности позволяют определять коэффициенты запрессовки K , аналогичные модулю упругости, по отношению усилия вдавливания P к глубине погружения анкера L : $K = P/L$. При этом учитывается, что при прочих равных условиях величина силы, необходимая для запрес-

совки анкера [7], прямо пропорциональна модулю упругости горной породы. Зависимости $K = f(D_m/d_m)$ представлены на рис. 2.

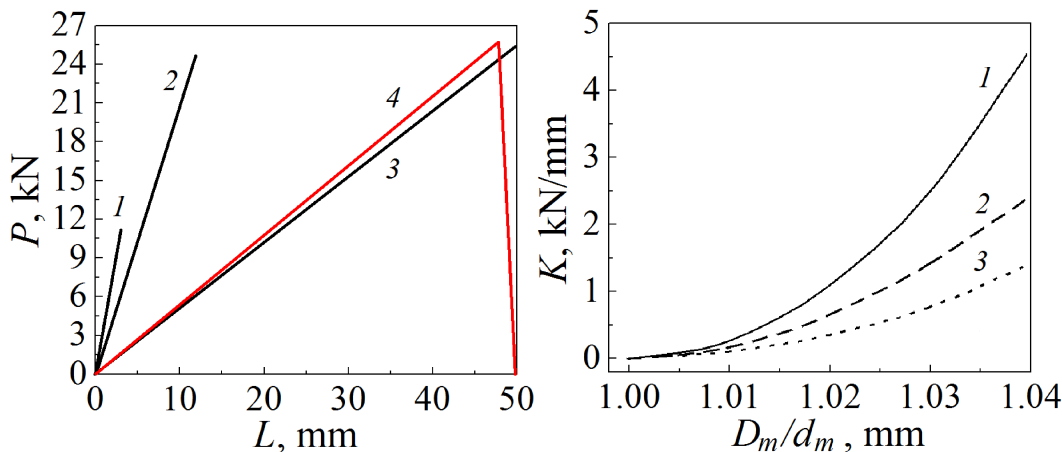


Рис. 1. Усилия вдавливания (1, 2, 3) и извлечения (4) анкера для образцов песчаника в зависимости от величины соотношения D_m/d_m : 1 – 1.04, 2 – 1.03, 3 – 1.02; 4 – 1.02

Рис. 2. Зависимости коэффициента запрессовки от геометрических размеров анкера и шпура, а также модуля упругости горных пород: 1 – песчаник: $\sigma_p = 60$ МПа, $E = 35.6 \cdot 10^3$ МПа; 2 – песчано-глинистый сланец: $\sigma_p = 40.8$ МПа, $E = 18.9 \cdot 10^3$ МПа; 3 – глинистый сланец: $\sigma_p = 30.3$ МПа, $E = 10.8 \cdot 10^3$ МПа

Результаты проведенных лабораторных исследований подтвердили техническую возможность использования эффекта прессовой посадки для закрепления анкеров, а также обосновать геометрические размеры анкера и шпура с учетом физико-механических свойств горных пород.

1. КД 12.01.01.201-98. Расположение, охрана и поддержание горных выработок при отработке угольных пластов на шахтах. Методические указания, УкрНИМИ, Донецк (1998).
2. СОУ 10.1.00185790.011:2007. Підготовчі виробки на пологих пластах. Вибір кріплення, способів та засобів охорони, Мінвуглепром України, Київ (2007).
3. СОУ 10.1.05411357.010:2014. Система забезпечення надійного та безпечного функціонування гірничих виробок із анкерним кріпленням. Загальні технічні вимоги, Міненерговугілля України, Київ (2014).
4. Временная методика по выбору параметров сталеполлимерного анкерного крепления подготовительных выработок в качестве основного и усиливающего вида крепи, ДонУГИ, Донецк (2005).
5. Указания по рациональному расположению, охране и поддержанию горных выработок на угольных шахтах СССР, ВНИМИ, Ленинград (1986).
6. СОУ 10.1-00185790-002-2005. Правила технічної експлуатації вугільних шахт, Мінвуглепром України, Київ (2006).
7. Н.Н. Касьян, Ю.А. Петренко, А.О. Новиков, И.Н. Шестопалов и др., Методика определения параметров анкерных породо-армирующих систем для обеспече-

- ния устойчивости горных выработок: СТП (02070826) (26319481), Донецк–Доброполье (2010).
8. М.П. Зборицки, А.П. Ключев, Н.Н. Касьян, П.С. Дрипан, Уголь Украины № 10, 24 (1999).
 9. П.С. Дрипан, Сборник научных трудов ДонГТУ, Алчевск (1999), с. 131.
 10. Пат. 55763 Україна, МПК Е 21 D 20/00. Спосіб встановлення анкера, М.М. Касьян, О.О. Новіков, Ю.А. Петренко, П.С. Дріпан, І.М. Шестопапов, С.Ю. Гладкий, Д.Д. Виговський, № u201006908; Заявл. 04.06.2010; Опубл. 27.12.2010; Бюл. № 24.
 11. Г.Н. Кузнецов, К.А. Ардашев, Н.А. Филатов, Методы и средства решения задач горной геомеханики, Недра, Москва (1987).

P.S. Dripan, Ya.V. Shagko, N.I. Vasilenko

ASSESSMENT OF THE PRESSING FORCE FOR ANCHORS IN THE ROCK MASSIF

The results of laboratory tests for static indentation/removal of an anchor model into a hole model with using the method of press fit are presented. The regularities are found, which allow evaluate the coefficient of adhesion related to the ratio of the pressing force and the depth of anchoring. The possibility of application of a new method of anchoring is confirmed. The anchor size is substantiated with taking into account the physical and mechanical properties of rocks.

Keywords: anchor, hole, static load, rock, press fit

Fig. 1. Anchor pressing force (1, 2, 3) and pressing-out force (4) for a sand-rock sample vs the ratio D_m/d_m : 1 – 1.04, 2 – 1.03, 3 – 1.02, 4 – 1.02

Fig. 2. Coefficient of adhesion vs the size of the anchor and the hole and elastic characteristics of rocks: 1 – sand rock: $\sigma_p = 60$ MPa, $E = 35.6 \cdot 10^3$ MPa; 2 – sandy shale: $\sigma_p = 40.8$ MPa, $E = 18.9 \cdot 10^3$ MPa; 3 – shale rock: $\sigma_p = 30.3$ MPa, $E = 10.8 \cdot 10^3$ MPa

PACS: 91.60.Np, 91.60.Tn

Г.П. Стариков¹, В.М. Юрченко², Т.Н. Мельник², А.А. Подрухин¹

КИНЕТИКА ФИЛЬТРАЦИИ И ВЫДЕЛЕНИЯ МЕТАНА НА ПОВЕРХНОСТЬ ПРИ ПРЕКРАЩЕНИИ ВЕДЕНИЯ РАБОТ В УГОЛЬНЫХ ШАХТАХ

¹Институт физики горных процессов, Донецк

²Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 9 февраля 2019 года

Проведен теоретический анализ кинетики фильтрации метана из выработанного пространства угольных шахт по направлению к поверхности и накопления метана внутри сооружений, расположенных над закрытыми выработками, где не проводятся вентиляция и водоотлив. Оценено время достижения взрывоопасной концентрации метана внутри помещений и определена длительность периода ожидания с момента закрытия выработки, пока отсутствует проникновение газа в помещение. По данным о скорости накопления газа в помещении можно делать выводы о степени нарушенности и газопроницаемости нижележащих пород. Расчеты дают возможность прогнозировать результат закрытия отдельных выработок и нерентабельных шахт в целом.

Ключевые слова: метан, углепородный массив, кинетика, фильтрация, взрывоопасность

Введение

При закрытии угольных шахт, отрабатывающих высокогазоносные угольные пласты, неизбежно происходит выделение метана на земную поверхность. Это обусловлено прекращением работы вентиляционного и насосного оборудования, определяющего заполнение выработанного пространства метаном.

При наличии на поверхности над этим пространством зданий и сооружений возникает вероятность вытеснения из них воздуха метаном, обладающим более низкой плотностью и вязкостью. Опасность этого явления заключается в способности метана замещать кислород, создавая атмосферу, опасную для жизни человека, а также формировать взрывоопасные концентрации.

Проблема прогнозирования выхода метана на поверхность и накопления его в зданиях и сооружениях приобрела особую актуальность в последние годы, когда закрытие нерентабельных шахт и консервация выработок разными методами стали массовым явлением. В таких условиях выход метана на поверхность представляет особую опасность. При отсутствии контроля и меро-

приятый по предотвращению чрезвычайных ситуаций, помимо экологических последствий, серьезную угрозу представляет накопление метана в подземных и надземных частях зданий и сооружений до взрывоопасного уровня.

Необходимо отметить, что недостаточное внимание этой проблеме уделяется еще и потому, что выход метана на поверхность не является быстрым процессом и возможные последствия непродуманного подхода к отмене проветривания и водоотлива могут сказываться по прошествии длительного времени. Опасность для людей вследствие данного факта не уменьшается, но притупляется осознание необходимости прогнозирования, контроля и проведения комплекса мероприятий по обеспечению безопасности.

К наиболее известным случаям выделения метана в здания и сооружения с последующим воспламенением и взрывом относятся:

- взрыв метана в складском помещении в 1996 г. на территории горного отвода шахты № 5-6, закрытой в 1966 г. в Калининском районе г. Донецка;
- взрыв метана в 2000 г. в Червоногвардейском районе г. Макеевки в гараже, расположенном на территории горного отвода шахты им. С. Орджоникидзе, закрытой в 1997 г.;
- возгорание метана в 2002 г. в г. Горловке в коммуникационном колодце на территории поселка Майский, расположенном на территории горного отвода шахты «Кочегарка», закрытой в 1997 г.

Эти и другие многочисленные факты [1,2] являются свидетельствами необходимости тщательного анализа кинетики переноса метана, содержащегося в угольных пластах и вмещающих породах, на поверхность с целью усовершенствования оценок и методов прогнозирования его накопления до взрывоопасного уровня.

Основные соотношения

Кинетика протекания метана к поверхности и накопления в замкнутых объемах определяется проницаемостью горных пород, зависящей от степени их нарушенности и уровня напряженно-деформированного состояния горного массива. Данный вопрос неоднократно анализировали многие авторы [3–5], но ряд аспектов требует дополнительного теоретического рассмотрения. При описании кинетики выхода метана на поверхность часто использовали оценочный подход, не включавший в себя изучение особенностей массопереноса газа на большие расстояния в толще угольного вещества и вмещающих пород.

Массоперенос метана в горных породах в направлении к поверхности, в отличие от перераспределения его в горных выработках в процессе проходки и угледобычи, происходит благодаря фильтрации газа по системе микроскопических открытых пор и каналов, пронизывающих уголь и вмещающие породы. Суммарный объем этой системы, по разным оценкам, составляет около 10%, поэтому перенос газа по открытым порам обеспечивает его перемещение на более дальние расстояния и с большей скоростью, чем диффузия в толще твердого тела.

Необходимо отметить, что анализ кинетики газовыделения в процессе угледобычи предусматривает, что метан высвобождается, во-первых, из фрагментированных кусков угля, отколотых от угольного массива, а во-вторых, из обнажившихся участков пласта. В обоих случаях интенсивное газовыделение происходит вследствие массопереноса метана с глубины угольного вещества порядка нескольких сантиметров (для отколотых фрагментов) или нескольких метров (для оставшегося пласта). Метан начинает высвобождаться сразу, достаточно быстро и в большом объеме, при этом безопасность проведения работ (исчезающе низкая концентрация метана в выработках менее 1.5%) обеспечивается интенсивной вентиляцией и системой газовой сигнализации.

При перемещении метана к поверхности расстояние, которое преодолевают молекулы газа, составляет порядка нескольких сотен метров, а порой километр и более. Если глубина выработок на закрытых в данный момент шахтах, заложенных около 70 лет назад, составляла 300–400 м, то в последние годы на более современных и работающих шахтах добыча ведется на горизонтах 700–1300 м. Эти шахты также исчерпываются, признаются нерентабельными и консервируются, водоотлив и вентиляция выработок, естественно, прекращаются. Газовыделение же продолжается, метан неконтролируемо накапливается в выработанном пространстве в гораздо большей концентрации, нежели в момент проведения добычных работ при наличии интенсивной вентиляции, и начинает перемещаться к поверхности. Тем самым дается старт возможному возникновению техногенной и экологической угрозы.

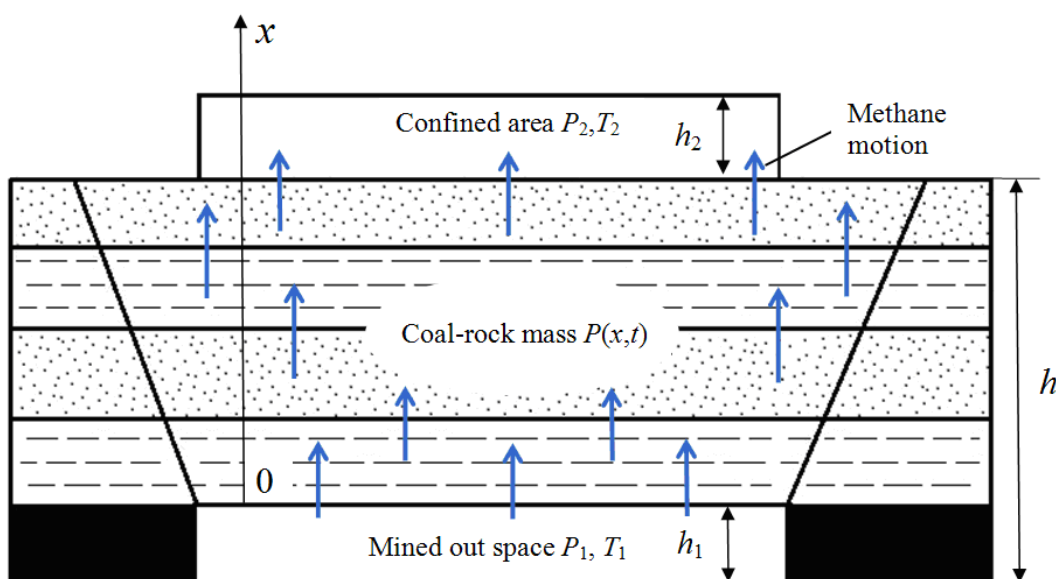


Рис. 1. Схема процессов перемещения метана из выработанного пространства к поверхности и его накопления в замкнутом объеме

Схематическое изображение процесса перемещения метана из выработанного пространства к поверхности представлено на рис. 1. Газ поднимается вверх по системе каналов, пронизывающих угольные пласты и вмещающие породы. Ось $0x$ направлена вертикально вверх, начало отсчета совпадает с верхней границей выработанного пространства. Высота выработанного пространства обозначена как h_1 , давление и температура метана – соответственно $P_1(t)$, T_1 . В вышележащих породах общей толщиной h давление метана обозначено $P(x, t)$. На поверхности (в некотором помещении высотой h_2) метан накапливается (давление $P_2(t)$, температура T_2). Разность температур в выработке T_1 (40–50°C) и на поверхности T_2 (~ 20°C) составляет порядка 20–30°C.

Теоретически массоперенос метана из выработанного пространства на поверхность можно описать как фильтрацию, используя при этом известное уравнение Дарси [6]:

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = D_f(x) \frac{\partial^2 \rho(x, t)}{\partial x^2}, \quad (1)$$

где $\rho(x, t)$ – плотность метана (число частиц в единице объема) в фильтрационном объеме (каналах и открытых порах), $D_f(x)$ – коэффициент фильтрации. Чтобы упростить процесс решения, можно заменить коэффициент фильтрации, зависящий от координаты, его усредненным значением [7]:

$$D_f = \frac{1}{h} \int_0^h D_f(x) dx. \quad (2)$$

Поток молекул метана через границы $x = 0$ и $x = h$ записывается как

$$j = -D_f \frac{\partial \rho(x)}{\partial x}. \quad (3)$$

С учетом уравнения состояния идеального газа выражение (3) позволяет записать граничные условия, дополняющие уравнение фильтрации. Приращение числа молекул метана N в замкнутом объеме на поверхности (и соответственно убывание в выработанном пространстве) в расчете на единицу поверхности равно потоку через соответствующую границу

$$\frac{dN}{dt} = j. \quad (4)$$

Следовательно,

$$\frac{h_1}{RT_1} \frac{dP_1}{dt} = -D_f \left. \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0}, \quad \frac{h_2}{RT_2} \frac{dP_2}{dt} = -D_f \left. \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial x} \right|_{x=h}. \quad (5)$$

Для удобства вычислений имеет смысл перейти к безразмерным переменным и измерять расстояние в единицах h , время – в единицах h^2 / D_f , а плотность метана в фильтрационном объеме – в единицах ρ_0 (начальной концентрации метана в открытых порах и каналах, связанной с давлением соотношением $P = \rho_0 RT$). Тогда система уравнений (1), (5) примет вид

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 \rho(x, t)}{\partial x^2}, \quad (6)$$

$$\frac{h_1}{h R \rho_0 T_1} \frac{dP_1(t)}{dt} = - \left. \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0}, \quad (7)$$

$$\frac{h_2}{h R \rho_0 T_2} \frac{dP_2(t)}{dt} = - \left. \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial x} \right|_{x=1}. \quad (8)$$

Начальные условия к уравнениям (6)–(8) записываются как

$$\rho(x, 0) = 1, \quad P_1(0) = P_1, \quad P_2(0) = 0. \quad (9)$$

В данной формулировке начальные условия предполагают, что в выработанном пространстве скопился некий избыток метана под давлением P_1 , который и начинает перемещаться к поверхности. Кроме того,

$$P_1(t) = RT_1 \rho_0 \rho(0, t), \quad P_2(t) = RT_2 \rho_0 \rho(1, t). \quad (10)$$

Решение задачи, сформулированной таким образом, позволяет получить подробные данные о кинетике переноса метана в процессе фильтрации и его накоплении в замкнутых помещениях на поверхности.

Результаты и обсуждение

Основной величиной, важной с практической точки зрения, является давление метана в объеме на поверхности $P_2(t)$. Решение представленной задачи, полученное при помощи преобразования Лапласа, имеет вид

$$P_2(t) = P_e + 8 \rho_0 R T_2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1 - \frac{P_1}{RT_1}}{n^2 \pi^2 - 1} \exp(-n \pi t), \quad (11)$$

где

$$P_e = P_1 \frac{h_1}{T_1} \left(\frac{h_1}{T_1} + \frac{h \gamma}{\tilde{T}} + \frac{h_2}{T_2} \right)^{-1} \quad (12)$$

– равновесная величина, достигаемая по окончании процесса и определяемая из условия материального баланса; $\tilde{T} = \frac{1}{h} \int_0^h T(x) dx$ – средняя температура

ратура в толще породы; γ – объем фильтрационных каналов (открытая пористость горного массива), $\gamma \sim 0.1$. В упрощенном случае

$$P_e = P_1 \frac{T_2}{T_1} \frac{h_1}{\gamma h + h_2}. \quad (13)$$

При естественных для углепородного массива условиях ($T_1 = 313$ К, $T_2 = 293$ К, $h = 700$ м, $h_1 = 2$ м, $h_2 = 2$ м) результирующее давление P_e составляет около 3% от P_0 . Соответственно при $P_1 = 3 \cdot 10^5$ Па [3] парциальное давление метана $P_e \sim 10^4$ Па, т.е. достигает 10% от атмосферного давления. Такая концентрация метана в воздухе является взрывоопасной.

Более распространенной является ситуация, когда выработанное пространство после окончания разработки постепенно затопливается водой. В этом случае граничное условие (10) приобретает вид $P_1(t) = \text{const} = P_1$. В известной мере такая постановка задачи упрощает решение уравнения в частных производных (6) (см. [7]), позволяя записать результат как

$$P_2(t) = P_1 \frac{T_2}{T_1} \frac{h_1}{\gamma h + h_2} \left(1 - \text{erf} \left(\frac{1}{2\sqrt{t}} \right) \right). \quad (14)$$

Возвращаясь к размерным величинам времени и учитывая, что

$$D_f = \frac{\kappa}{\mu} P_1 \quad (15)$$

(где κ – коэффициент проницаемости породы, м^2 ; μ – динамическая вязкость метана, $\text{Па} \cdot \text{с}$ [6]), получаем

$$P_2(t) = P_1 \frac{T_2}{T_1} \frac{h_1}{\gamma h + h_2} \left(1 - \text{erf} \left(\frac{h}{2} \sqrt{\frac{\mu}{\kappa P_1 t}} \right) \right). \quad (16)$$

Результат расчета для указанных естественных условий при начальной плотности метана в фильтрационном объеме $\rho_0 = 0.095$ представлен на рис. 2.

Из рис. 2 хорошо видно, что периоду заполнения метаном помещения на поверхности предшествует довольно длительный период ожидания, необходимый для перемещения газа в толще пород. Длительность этого периода варьируется от нескольких недель до нескольких лет в зависимости от проницаемости и степени нарушенности породы.

Накопление метана на начальном этапе можно описать асимптотической формулой

$$\Delta P_2(t) \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{P_e}{h} \sqrt{D_f t}. \quad (17)$$

Отсюда можно получить оценку времени достижения взрывоопасной концентрации метана, поскольку эта концентрация является весьма малой величиной. Диапазон взрывоопасной концентрации составляет 4.4–16% [8].

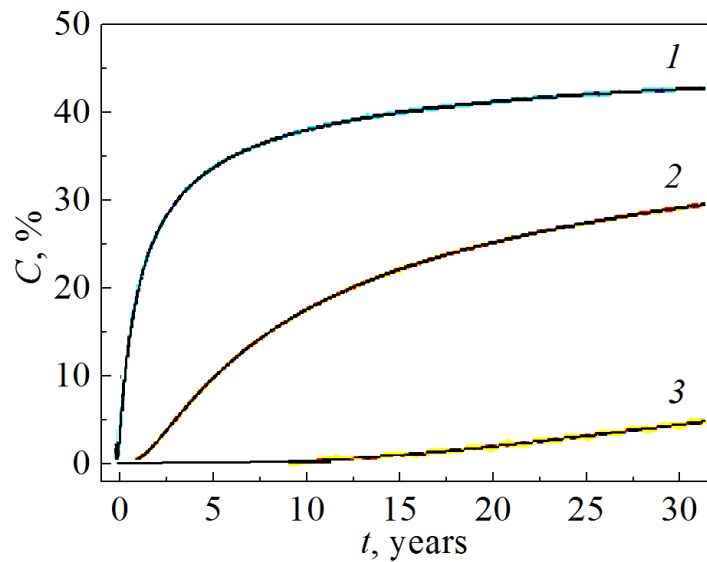


Рис. 2. Зависимость концентрации метана в замкнутом объеме на поверхности от времени при затоплении выработанного пространства для различной проницаемости породы κ, m^2 : 1 – 10^{-18} (ненарушенные породы), 2 – 10^{-17} (трещиноватые), 3 – 10^{-16} (разрушенные)

При дальнейшем увеличении концентрации метановоздушная смесь воспламеняется, но не взрывается. Оценка дает время достижения взрывоопасного уровня содержания метана в воздухе

$$t_* = \frac{\pi h^2 \mu}{4 \kappa P_1} \left(\frac{P_{atm} C_*}{P_e} \right)^2. \quad (18)$$

Расчет величины t_* иллюстрирует рис. 3. Здесь отображен начальный период накопления газа (см. рис. 2). Расчет показывает, что при величине $\kappa = 10^{-18} \text{ m}^2$, характерной для ненарушенных пород, время $t_* \sim 10^9 \text{ s} \sim 30$ лет. С увеличением проницаемости (сообразно степени нарушенности) период накопления уменьшается: при $\kappa = 10^{-17} \text{ m}^2$ $t \sim 10^8 \text{ s} \sim 3$ лет, а при $\kappa = 10^{-16} \text{ m}^2$ $t \sim 10^7 \text{ s} \sim 4$ месяцев.

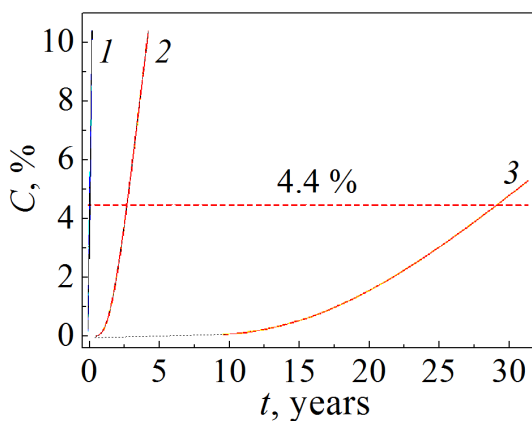


Рис. 3. Время достижения опасной концентрации метана ($C = 4.4\%$) для различной газопроницаемости κ, m^2 : 1 – 10^{-16} , 2 – 10^{-17} , 3 – 10^{-18}

Результаты расчета подтверждаются имеющимися данными о случаях взрыва или воспламенения метана в помещениях, расположенных над закрытыми некоторое время назад и затопленными выработками [1,2].

Выводы

Проведенный теоретический анализ процесса фильтрации метана из выработанного пространства угольных шахт по направлению к поверхности и кинетики накопления метана внутри сооружений, расположенных над закрытыми выработками, где не проводятся вентиляция и водоотлив, позволили оценить время достижения взрывоопасной концентрации метана внутри помещений и определить длительность периода ожидания с момента закрытия выработки, пока отсутствует проникновение газа в помещение. При наличии данных о скорости накопления газа в помещении можно делать выводы о степени нарушенности и газопроницаемости нижележащих пород. С другой стороны, расчеты позволяют прогнозировать результат закрытия отдельных выработок и нерентабельных шахт в целом, поскольку газоносность разрабатываемых пластов и вероятность (а также скорость) их затопления при остановке работы оборудования известна.

1. Ю.Н. Гавриленко, В.Н. Ермаков, Ю.Ф. Кренида, О.А. Улицкий, В.А. Дрибан, Техногенные последствия закрытия угольных шахт Украины, Норд-Пресс, Донецк (2004).
2. Г.П. Стариков, А.А. Подрухин, Э.В. Борисенко, Труды РАНМИ: сб. науч. трудов, Донецк (2018), № 5 (20), с. 128–144.
3. Е.В. Мазаник, Д.В. Борисенко, П.В. Ларионов, Горный информационно-аналитический бюллетень. Отдельный выпуск № 8. Экология, метанобезопасность, Горная книга, Москва (2011), с. 407–419.
4. Н.М. Качурин, Д.Н. Шкурятский, Л.Л. Рыбак, Р.В. Сидоров, Известия Тульского государственного университета. Науки о Земле вып. 2, 42 (2015).
5. А.Ф. Булат, И.Н. Слащев, Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць, ІГТМ НАНУ, Дніпропетровськ (2017), вип. 132, с. 3–16.
6. А.Д. Алексеев, Физика угля и горных процессов, Наукова думка, Киев (2010).
7. И.Г. Араманович, В.И. Левин, Уравнения математической физики, Наука, Москва (1969).
8. К.З. Ушаков, А.С. Бурчаков, И.И. Медведев, Рудничная аэрология, Недра, Москва (1978).

G.P. Starikov, V.M. Yurchenko, T.N. Melnik, A.A. Podrukhin

KINETICS OF METHANE FILTRATION AND RELEASE ON THE LAND SURFACE AFTER EXCAVATION SHUTDOWN IN COAL MINES

Theoretical analysis of the kinetics of surface-directed methane filtration from the mined-out space of coal mines has been carried out with respect to methane accumulation within buildings located above workings closed without ventilation and pumping. The time of

accumulation of an explosive concentration of methane inside the buildings is estimated and the duration of a latent period since the working has been closed when no gas penetrates the building. The data about the rate of gas accumulation within a building allow conclusions about the condition of ground and gas permeability of underlying rocks. The calculation provides a forecast of the results of shutdown of single workings and an unprofitable mine as a whole.

Keywords: methane, coal-rock massif, kinetics, filtration, explosion hazard

Fig. 1. Scheme of methane motion from a mined-out space to the ground and accumulation within a closed volume

Fig. 2. Time dependence of methane concentration in a confined area on the ground surface under flooding of the mined-out space with water at varied rock penetrability κ , m^2 : $1 - 10^{-18}$ (undisturbed rock), $2 - 10^{-17}$ (fractured rock), $3 - 10^{-16}$ (decomposed rock)

Fig. 3. Time of accumulation of methane of explosive concentration ($C = 4.4\%$) at varied gas penetrability κ , m^2 : $1 - 10^{-16}$, $2 - 10^{-17}$, $3 - 10^{-18}$

PACS: 44.10.+I, 44.35.+C, 44.90.+C

В.В. Мурга¹, И.В. Жихарев², С.А. Юрьев¹

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВОЗДУШНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ ЭЛЕКТРОДВИГАТЕЛЯ С ПОЛЫМ РОТОРОМ

¹Донбасский государственный технический университет, Алчевск

²Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 29 января 2019 года

Рассмотрены различные способы интенсификации теплоотдачи с поверхности вращающегося полого ротора. Показано существование локальных перегревов на его поверхности, обусловленных наличием макровихревой структуры течения воздуха в зазоре между ротором и статором. На основе приведенных данных предложен способ охлаждения полого ротора электродвигателя и получены оптимальные значения сопротивления щелей ротора, обеспечивающие равномерный проток воздуха сквозь его поверхность.

Ключевые слова: электродвигатель с полым ротором, теплообмен, вращающийся проницаемый цилиндр

Электрические двигатели с полым ротором являются в настоящее время весьма распространенными исполнительными двигателями переменного тока. Они применяются в различных схемах автоматических устройств. Благодаря весьма малой массе полый ротор обладает незначительным моментом инерции – очень ценным свойством двигателя, способствующим его широкому распространению.

Одной из главных проблем эксплуатации электродвигателей является нагревание ротора. Его охлаждение осуществляется как воздушным (для двигателей малой мощности), так и жидкостным (для двигателей средней и большой мощности) способами [1]. Очевидно, что жидкостное охлаждение намного эффективнее воздушного, однако значительно осложняет конструктивное исполнение электродвигателя, связанное с подводом к вращающемуся ротору и отводом от него охладителя, а также с изоляцией его от токоведущих частей. Система охлаждения воздухом может быть достаточно эффективной при относительной простоте конструктивного исполнения.

Существует несколько способов повышения теплоотдачи с вращающейся цилиндрической поверхности ротора. К основным из них можно отнести увеличение скорости вращения, наложение вынужденного осевого течения, нанесение на поверхность рельефной структуры (например, продольных пазов). В работе [2] представлен анализ влияния различных способов интен-

сификации теплообмена между вращающейся цилиндрической поверхностью и потоком воздуха. Так, например, использование рельефной структуры поверхности незначительно повышает теплоотдачу, существенно увеличивая гидродинамические потери, а вынужденное осевое течение воздуха заметно усиливает теплоотдачу только при высоких значениях скорости осевого потока.

Более интенсивную теплоотдачу с вращающейся проницаемой цилиндрической поверхности можно получить за счет течения воздуха сквозь эту поверхность [3–5]. Сравнение различных способов повышения теплоотдачи представлено на рис. 1. Из рисунка видно, что проток воздуха через проницаемую поверхность обеспечивает значительный прирост теплоотдачи (кривая 2). Наличие шероховатостей и продольных пазов, а также увеличение скорости вращения ротора демонстрируют ограниченные возможности повышения теплообмена.

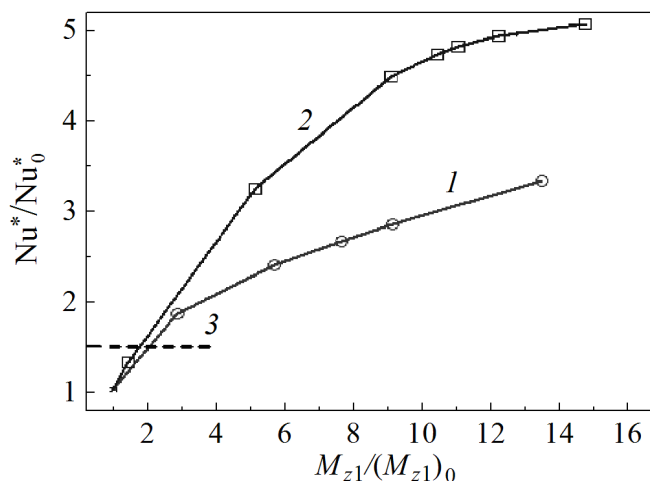


Рис. 1. Увеличение коэффициента теплообмена Nu^*/Nu_0^* в зависимости от прироста момента гидродинамического сопротивления $M_{z1}/(M_{z1})_0$ при протоке воздуха: 1 – вдоль непроницаемой гладкой поверхности ротора, 2 – через проницаемую поверхность, 3 – вдоль гладкой непроницаемой поверхности с нанесенными продольными пазами

Таким образом, используя вынужденное течение воздуха сквозь проницаемую поверхность ротора, можно повысить коэффициент теплоотдачи в 3–5 раз по сравнению со случаем непроницаемого гладкого ротора. Этот эффект, как минимум, на 20% выше, чем результат применения других известных способов интенсификации теплообмена, в частности комбинирования осевого потока воздуха и нанесения пазов на поверхности ротора.

При одинаковом увеличении момента гидродинамического поверхностного трения проток воздуха через поверхность проницаемого вращающегося ротора при его неизменной угловой скорости обеспечивает прирост коэффициента теплообмена, в 1.5–2 раза больший, чем при увеличении на порядок угловой скорости непроницаемого ротора [6].

В некоторых случаях важное значение имеет не только интенсивность теплоотвода от поверхности ротора, но и отсутствие его локальных перегревов, т.е. равномерность охлаждения всей поверхности. В большинстве практически значимых случаев при отсутствии протока воздуха в зазоре между ротором и статором электродвигателя имеет место макровихревое движение воздуха [7], следствием которого является неравномерность распределения температуры ротора в осевом направлении (рис. 2). Рассмотрим пример вращения ротора с радиусом $R_1 = 0.1099$ м и высотой зазора $h = 0.035$ м с угловой скоростью, соответствующей окружному числу Рейнольдса, характеризующему скорость вращения [2]:

$$\text{Re}_\varphi = \frac{WR_1^2}{\nu} = 1.6 \cdot 10^5, \quad (1)$$

где W – скорость вращения ротора, $W = \Omega R_1$ (Ω – угловая скорость вращения); ν – кинематическая вязкость воздуха.

При отсутствии протока воздуха через поверхность ротора осевая неравномерность распределения температуры составляет

$$\delta_T = \frac{T_1^{\max} - T_1^{\min}}{\bar{T}_1} = 31.6\%, \quad (2)$$

где T_1^{\max} , T_1^{\min} – соответственно максимальное и минимальное значения температуры поверхности ротора, \bar{T}_1 – средняя температура поверхности ротора.

Интенсивность вынужденного радиального течения воздуха в кольцевой области характеризуется радиальным числом Рейнольдса [2]:

$$\text{Re}_r = \frac{V_{r1}R_1}{\nu}, \quad (3)$$

где V_{r1} – скорость протока воздуха через поверхность проницаемого вращающегося ротора.

При протоке воздуха через 16 продольных щелей, выполненных в роторе с коэффициентом «живого» сечения $k_S = 0.17$ и скоростью протока, равной радиальному числу Рейнольдса $\text{Re}_r = 750$, средняя температура \bar{T}_1 снижается на 17.8%, а $\delta_T = 22.6\%$. При увеличении скорости протока воздуха до $\text{Re}_r = 1500$ снижение средней температуры поверхности ротора по сравнению со

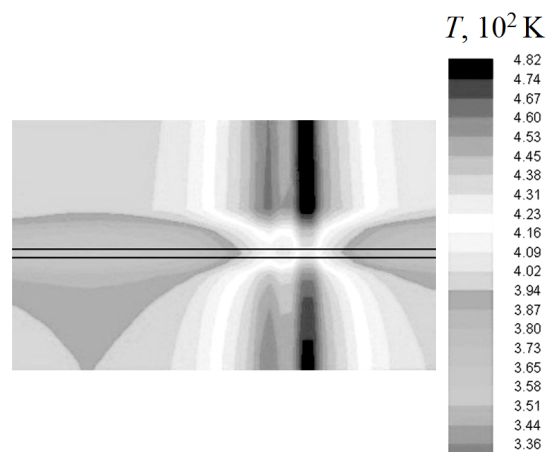


Рис. 2. Распределение температуры T вдоль поверхности вращающегося ротора (горизонтальными линиями условно показано расположение щели)

случае $Re_r = 0$ составляет 22%, а неравномерность ее температуры уменьшается до 8.5%.

При стабилизации течения за счет протока воздуха через щели неравномерность распределения температуры имеет место в окружном направлении. Чем выше угловая скорость и больше число щелей, тем ниже неравномерность распределения температуры.

С целью сравнения рассмотрим также данные для случая $Re_\phi = 4.1 \cdot 10^4$. При $Re_r = 0$ в условиях макровихревого движения воздуха величина $\delta_T = 56.5\%$. При $Re_r = 750$ и наличии 16 продольных щелей с $k_S = 0.17$ величина \bar{T}_1 снижается до 38%, а значение $\delta_T = 26\%$ характеризует окружную неравномерность распределения температуры при соответствующем значении угловой скорости и режиме течения воздуха без макровихрей. Дальнейшее увеличение скорости протока воздуха практически не дает снижения ни средней температуры ротора, ни неравномерности ее распределения в окружном направлении.

Таким образом, при относительно небольших значениях Re_ϕ рост величины Re_r свыше 500 малоэффективен с точки зрения понижения температуры ротора и неравномерности ее распределения. В этом случае следует увеличивать количество щелей либо повышать угловую скорость.

Поток воздуха, неравномерно проходящий через поверхность вращающегося ротора, приводит к существенному повышению локальных скоростей движения воздуха через щели и, как следствие, к неравномерному распределению температуры поверхности ротора [8]. Для устранения локальных перегревов и обеспечения равномерного охлаждения поверхности вращающегося ротора необходимо, чтобы весь поток воздуха протекал через поверхность одинаково вдоль щелей. Это обеспечивается посредством сочетания величин сопротивления проницаемой щели b_r и скорости протока воздуха, при которых коэффициент неравномерности протекания воздуха через вращающийся проницаемый цилиндр k_{vr} будет иметь минимальное значение [8].

Вместо размерного коэффициента сопротивления пористой щели b_r удобно рассматривать безразмерный аналог, учитывающий толщину и радиус щели [8]:

$$\tilde{b}_r = b_r \varepsilon_f R_1, \quad (4)$$

где ε_f – толщина пористой щели.

При невысоких скоростях вращения ротора ($Re_\phi = 10^4$) скорость радиального потока воздуха через его поверхность слабо сказывается на равномерности протока вдоль щели в диапазоне величин коэффициента сопротивления $\tilde{b}_r = 3.85\text{--}3.85 \cdot 10^3$. Дальнейший рост коэффициента сопротивления пористой щели приводит к значительному снижению коэффициента неравномерности k_{vr} (рис. 3,а).

Проток воздуха приобретает более существенную роль при равномерном распределении потока воздуха через поверхность ротора с ростом скорости его вращения (рис. 3,б,в).

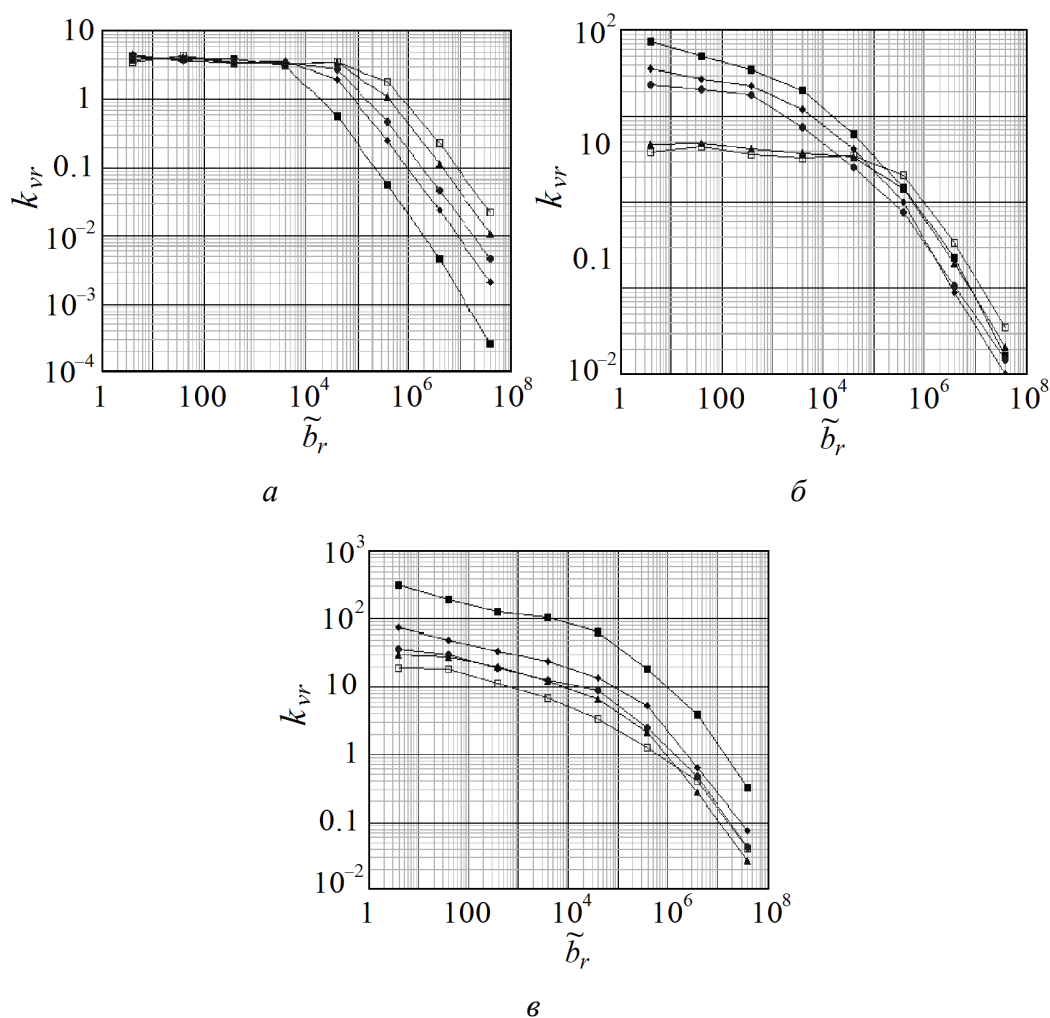


Рис. 3. Зависимость коэффициента неравномерности протекания воздуха через вращающийся пронизываемый цилиндр от коэффициента сопротивления пористой щели и радиального числа Рейнольдса при окружном числе Рейнольдса $Re_\phi = 10^4$ (а), $5 \cdot 10^4$ (б), $2 \cdot 10^5$ (в): ■ – $Re_r = 100$, ◆ – 500, ● – 1000, ▲ – 2500, □ – 5000

Выводы

Применение наложенного вынужденного радиального течения воздуха через поверхность вращающегося пронизываемого ротора позволяет увеличить коэффициент теплоотдачи с его поверхности от 3 до 5 раз по сравнению со случаем непроницаемого гладкого ротора.

Устранение локальных перегревов и равномерное охлаждение вращающегося пронизываемого ротора обеспечиваются путем распределения протока воздуха сквозь его пронизываемую поверхность. Для этого необходимо задать величину коэффициента сопротивления пористой щели \tilde{b}_r в диапазоне от $3.5 \cdot 10^5$ ($Re_r = 100$) до $3.5 \cdot 10^8$ ($Re_r = 5000$) для значений окружного числа Рейнольдса Re_ϕ от 10^4 до $2 \cdot 10^5$.

1. А.Б. Грумбина, Электрические машины и источники питания РЭА, Энергоатомиздат, Москва (1990).
2. Е.В. Мочалин, С.А., С.А. Юрьев, Технологический аудит и резервы производства **3**, № 1(11), 45 (2013).
3. Е.В. Мочалин, С.А. Юрьев, Промислова гідравліка і пневматика № 4(34), 11 (2011).
4. С.О. Юр'єв, Технологический аудит и резервы производства **5**, № 1(7), 19 (2012).
5. С.А. Юрьев, Всеукраїнська конференція «Відкриті фізичні читання»: Збірник тез доповідей, ДонДТУ, Алчевськ (2012), с. 39.
6. Е.В. Мочалин, С.А. Юрьев, Промислова гідравліка і пневматика № 3(41), 33 (2013).
7. Е.В. Мочалин, А.А. Халатов, Теплообмен и гидродинамика в полях центробежных массовых сил, Т. 8: Гидродинамика закрученного потока в ротационных фильтрах, Ин-т техн. теплофизики НАН Украины, Киев (2010).
8. С.А. Юрьев, Сборник научных трудов Донбасского государственного технического университета № 2(45), 136 (2015).

V.V. Murga, I.V. Zhikharev, S.A. Yuriev

IMPROVEMENT OF EFFICIENCY OF AIR COOLING OF AN ELECTRIC MOTOR WITH A HOLLOW ROTOR

Various methods of intensification of heat transfer from the surface of a rotating hollow rotor are considered. The existence of local overheatings on the rotor surface is shown that are due to the presence of the macro-vortex structure of air flow in the gap between the rotor and the stator. On the basis of the reported data, a method for cooling of a hollow rotor of an electric motor has been proposed. The optimal values of the resistance of the rotor slots are presented that ensure uniform air flow through the rotor surface.

Keywords: electric motor with a hollow rotor, heat exchange, rotating permeable cylinder

Fig. 1. Increase in heat transfer coefficient Nu^* / Nu_0^* depending on the increase in the moment of hydrodynamic resistance $M_{z1} / (M_{z1})_0$: 1 – an impermeable smooth surface, 2 – gas flow through the permeable surface, 3 – longitudinal grooves on smooth, impermeable surface

Fig. 2. Temperature distribution T along the surface of the rotating rotor (the horizontal lines mark the slot positions)

Fig. 3. Coefficient of non-uniformity of the flow of air through a rotating porous cylinder vs the resistance coefficient of the porous partition and the radial Reynolds number $Re_\varphi = 10^4$ (a), $5 \cdot 10^4$ (b), $2 \cdot 10^5$ (c): ■ – $Re_r = 100$, ♦ – 500, ● – 1000, ▲ – 2500, □ – 5000

PACS: 62.20.F, 91.10.Kg

А.О. Новиков¹, И.Н. Шестопапов²

ШАХТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФОРМИРОВАНИЯ МАССИВА, ВМЕЩАЮЩЕГО ВЫРАБОТКИ С КОМБИНИРОВАННОЙ РАМНО-АНКЕРНОЙ КРЕПЬЮ

¹Донецкий национальный технический университет

²Институт физики горных процессов

Статья поступила в редакцию 22 октября 2018 года

Представлены сводные результаты шахтных инструментальных наблюдений за смещениями вмещающих пород в подготовительных выработках, закрепленных анкерно-рамными и рамно-анкерными крепями. Исследования проведены на комплексных замерных станциях, оборудованных на экспериментальных и контрольных участках. Установлены особенности развития деформационных процессов, протекающих и развивающихся в породном массиве, вмещающем выработки с комбинированной крепью.

Ключевые слова: выработка, рама, оболочка из скрепленных анкерами пород, особенности деформирования, методика расчета, комбинированная крепь

Введение

Перспективы развития угледобывающей отрасли связаны с усложнением горно-геологических условий отработки пластов (глубина работ достигает 1400 м). Все более актуальной становится проблема обеспечения длительной устойчивости выработок, от успешного решения которой зависит безопасность и эффективность работы предприятий. На шахтах Донбасса для поддержания выработок преимущественно используются арочные металлокрепя из спецпрофиля, объем применения которых достигает 95%, а металлоемкость – 1 т/м. Уже сейчас средний размер поперечного сечения выработки в свету превышает 13.8 м², при этом почти 35% выработок закреплены рамами из СВП-33 с плотностью 2 рамы на метр. Однако состояние поддерживаемых выработок ежегодно ухудшается. Так, средняя протяженность ежегодно ремонтируемых выработок составляет 57%, а полностью перекрепляемых – 25%. Это увеличивает эксплуатационные затраты и ограничивает нагрузку на лавы.

Одним из перспективных направлений повышения устойчивости выработок является усиление рамной крепи анкерами, которые дают возможность использовать природную прочность пород, вовлекая массив в совместную работу с крепью. Вместе с тем опыт применения комбинированного крепления [1] пока-

зывает, что эффективность его использования зависит от степени развития деформационных процессов во вмещающем выработку породном массиве к моменту выполнения работ по усилению крепи. В этой связи проведение исследований, направленных на обоснование рациональных параметров комбинированного рамно-анкерного крепления, обеспечивающего длительную устойчивость поддерживаемых выработок, является весьма актуальным.

Анализ публикаций, посвященных изучению взаимодействия комбинированной крепи и массива, а также разработке методик расчета их параметров, позволил разделить эти публикации на 3 большие группы, в которых:

1) учитывается наличие анкерной крепи с помощью коэффициента упрочнения вмещающих пород, зависящего от плотности установки и параметров анкеров [2,3];

2) рассматривается комбинированная крепь как единая грузонесущая конструкция, параметры которой определяются ожидаемыми смещениями контура незакрепленной выработки, зависящими от горно-геологических и горнотехнических факторов, характеризующих условия ее заложения [4];

3) рассматривается комбинированная крепь как единая связная конструкция, параметры которой рассчитываются теоретически с использованием положений строительной механики [5–7].

Необходимо отметить, что перечисленные направления имеют ряд системных недостатков, что в определенных геомеханических условиях приводит к ошибкам проектирования. Во-первых, указанные подходы рассматривают породно-анкерную конструкцию как статическую систему с фиксированными физико-механическими свойствами. В то же время по мере развития полей деформаций и напряжений в массиве либо часть, либо вся система переходит в предельное состояние, сохраняя при этом определенную несущую способность. Во-вторых, ввиду необратимости геомеханических процессов поведение системы существенным образом зависит от стадии ее ввода в работу по отношению к степени реализации необратимого деформирования вмещающего массива при проходке выработки до установки анкеров.

Следствием указанных обстоятельств явилось то, что на данный момент отсутствуют четкие разграничения между существующими конструкциями комбинированных крепей на основе анкерных систем, а расчетные методики не принимают к учету изменение грузонесущей способности породно-анкерных конструкций в процессе эксплуатации, что не позволяет достоверно рассчитать параметры крепи, обеспечивающие длительную устойчивость выработок. Таким образом, можно констатировать, что в настоящее время отсутствуют научно обоснованные рекомендации по определению времени и места установки анкеров относительно проходческого забоя.

В результате проведенных авторами лабораторных исследований [1] обнаружено, что эффективность усиления рамной крепи анкерами зависит от размеров зоны разрушенных пород (ЗРП), образовавшейся вокруг выработки на момент установки анкеров. Так, при размере ЗРП до половины глубины анке-

рования остаточная прочность укрепленных пород составляет не менее 50% от первоначальной, и соответственно смещения контура выработки уменьшаются на 40% и более. Указанное обстоятельство дает основание полагать, что управление пространственно-временными параметрами установки анкерных систем позволяет существенно повысить устойчивость горных выработок.

Целью проведенных исследований являлось изучение с помощью натуральных наблюдений особенностей деформирования массива, вмещающего выработку с комбинированным рамно-анкерным креплением, в зависимости от временных и пространственных параметров установки усиливающей крепи.

Изложение результатов исследований

Шахтные исследования проведены авторами в подготовительных выработках шахты «Добропольская». Комплексные станции (рис. 1) устанавливали в забое выработок, при этом усиление рамной крепи анкерами осуществляли с различным отставанием во времени после выемки породы. Контрольные замерные станции устанавливали на участках выработок, закрепленных только рамной крепью. Были также проанализированы результаты шахтных наблюдений, выполненных на глубинных замерных станциях в трех подготовительных выработках ОАО «Шахта им. А.Ф. Засядько» инженерами технической службы шахты А.А. Цикра, Ю.С. Опрышко [8].

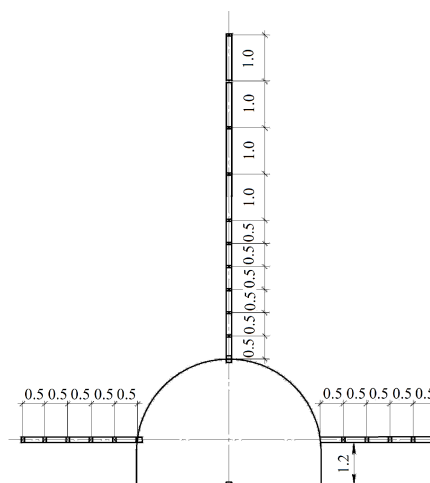


Рис. 1. Схема замерной станции

Характеристики выработок, в которых были оборудованы комплексные замерные станции, приведены в таблице.

Таблица

№ п/п	Наименование выработки	Глубина заложения выработки, м	Прочность вмещающих пород, МПа	Мощность пласта, м	Площадь поперечного сечения вычерне, м ²
1	5-й южн. конв. штр. пл. m ₄ ⁰ шахты «Добропольская»	700	15–45	1.2	15.5
2	17-й зап. конв. штр. пл. m ₃ шахты им. А.Ф. Засядько	920	15–35	1.76–2.33	19.5
3	Кор. зап. штр. пл. k ₇ ⁵ гор. 1078 м шахты им. А.Ф. Засядько	1082	25–35	–	19.5

5-й южный конвейерный штрек пласта m_4^0 шахты «Добропольская»

Первые 5 пикетов выработки закрепляли рамной податливой крепью с шагом 0.5 m. Экспериментальный участок выработки закрепляли комбинированной рамно-анкерной крепью, шаг установки рам составлял 0.8 m с плотностью анкерования 1 анкер на квадратный метр (длина анкеров 2.4 m). Усиливающую анкерную крепь в месте заложения комплексных замерных станций устанавливали с различным разрывом во времени между установкой анкерной крепи и выемкой породы в забое, который составлял 0, 0.68, 1.14, 2.27 d.

На рис. 2 показан график изменения размера ЗРП во времени на контрольной замерной станции. Как видно из графика, к моменту возведения анкеров с отставанием 0, 3, 5 и 10 m от забоя вокруг выработки образовалась ЗРП с размером соответственно 0, 0.28, 0.44 и 1.3 m.

Результаты наблюдений представлены в виде графиков смещений глубинных реперов и изменения коэффициента разрыхления k_{loos} на участках скважины между реперами в зависимости от времени установки анкерной крепи после выемки породы в забое (рис. 3).

На 5-е сутки наблюдений на контрольной замерной станции (рис. 3, I, a) смещения кровли выработки составили 32 mm, что по графику изменения k_{loos} (рис. 3, I, б) соответствует развитию разрушений на участке 0–0.45 m ($k_{loos} = 1.040$). Фронт разрушения движется от контура выработки в глубь массива (рис. 3, б). По мере удаления от этого участка смещения контура затухают. Размер зоны неупругих деформаций (ЗНД) в кровле превышает 7.0 m.

На участке выработки, где установку анкеров производили в забое, смещения со стороны кровли составили 20 mm. При этом скрепленная анкерами породная оболочка (участок скважины 0–2.1 m) смещалась единым блоком без разрушения ($k_{loos}^{max} < 1.003$).

Аналогичные выводы можно сделать по результатам анализа деформаций пород на других станциях, установленных в местах, где усиление рамной крепи анкерами производили с отставанием от забоя на 3, 5 и 10 m. Смещения кровли выработки при этом составили соответственно 22, 26 и 28 mm. На участках скважины между контуром и 2-м репером (0–0.5 m) происходило интенсивное разрушение массива. При этом была выявлена следующая особенность процесса: чем больше был разрыв времени между выемкой породы и последующей установкой анкеров, тем выше была степень разрых-

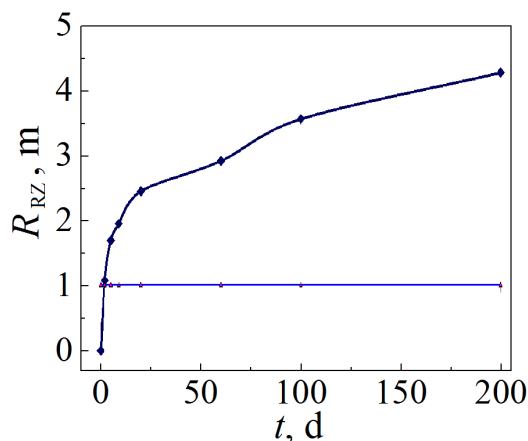


Рис. 2. Изменение размера ЗРП во времени на контрольной замерной станции

ления приконтурного участка массива: $k_{\text{loos}}^{\text{max}} = 1.008, 1.015$ и 1.028 соответственно величине отставания от забоя.

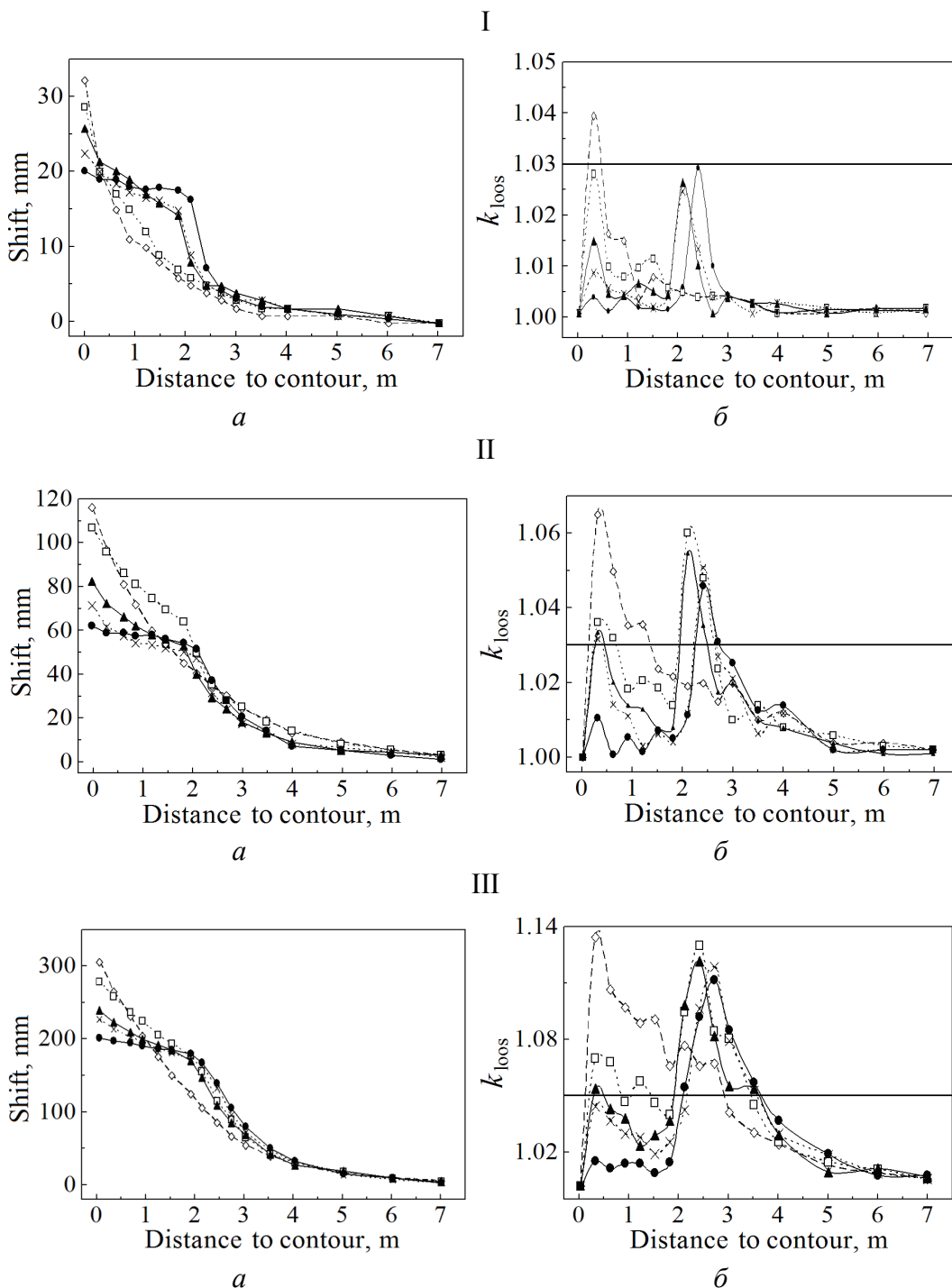


Рис. 3. Изменения смещений глубинных реперов в кровле выработки (а) и коэффициента k_{loos} на участках скважины между реперами (б) на 5-е (I), 20-е (II) и 220-е (III) сутки наблюдений в зависимости от времени установки анкерной крепи, d: \square – 2.27, \blacktriangle – 1.14, \times – 0.68, \bullet – 0; \diamond – данные контрольного участка; горизонтальная линия – критерий разрушения породы (для глинистого сланца $k_{\text{loos}}^{\text{max}} = 1.03$)

На 20-е сутки наблюдений на контрольной замерной станции и станциях с комбинированной крепью смещения кровли составили соответственно 116, 62, 71, 82 и 107 mm (рис. 3, II, а). При этом размер ЗРП, сформировавшейся вокруг выработки, достиг значений 1.35, 0.45, 0.7, 0.85 и 0.75 m соответственно. Размер ЗНД в боках остался неизменным.

На момент окончания наблюдений смещения кровли выработки составили 307, 204, 229, 241 и 280 mm (рис. 3, III, а). Размер ЗРП, сформировавшейся вокруг выработки, в пределах замерных станций составил 3.45, 2.3, 2.0, 2.05 и 3.8 m соответственно при следующих итоговых результатах:

а) на контрольном участке наблюдали дальнейший рост ЗРП от контура в глубь массива: в интервале 0–3.45 m $k_{\text{loos}}^{\text{max}} = 1.136$;

б) на участке, где анкерную крепь устанавливали сразу же после выемки породы, нарушена только часть приконтурного массива, расположенная за анкерами: 1.95–4.25 m, $k_{\text{loos}}^{\text{max}} = 1.112$;

в) на участках, где анкерную крепь возводили с отставанием 3 и 5 m, частично разрушалась приконтурная часть породного массива: 0–0.85 и 0–1.05 m, $k_{\text{loos}}^{\text{max}} = 1.043$ и 1.053 соответственно. Основные разрушения происходили за пределами породно-анкерной оболочки: 1.9–3.9 m, $k_{\text{loos}}^{\text{max}} = 1.119$ (при отставании 3 m) и 1.122 (при 5 m);

г) при отставании 10 m приконтурный массив был полностью нарушен. Однако основные разрушения произошли не на контуре выработки, а за пределами укрепленной анкерами области: 0–1.8 m, $k_{\text{loos}}^{\text{max}} \leq 1.070$; 1.8–4.0 m, $k_{\text{loos}}^{\text{max}} = 1.131$.

Анализ происходивших в дальнейшем смещений пород на станциях позволяет сделать следующие выводы:

- максимальный технический эффект достигается при усилении рамной крепи анкерами сразу же после выемки породы в забое. При этом скрепленная анкерами оболочка не разрушается и испытывает нагрузки со стороны вмещающего массива, выполняя роль крепи. Фронт разрушения переносится за ее пределы. Смещения кровли выработки в этом случае уменьшаются приблизительно на треть по сравнению с выработкой, закрепленной только рамной крепью. Суммарный размер ЗРП уменьшается на 50%;

- при усилении рамной крепи анкерами в случае, когда размер ЗРП, сформировавшейся к моменту усиления рамной крепи анкерной, не превышает половины глубины анкерования, установлены следующие особенности деформирования вмещающего массива. Сразу же после выемки породы в забое начинается развитие ЗРП от контура в глубь массива. Благодаря своевременной установке анкеров появляется возможность замедлить этот процесс, а затем и остановить. Породно-анкерная оболочка сохраняет целостность, а смещения кровли уменьшаются на 20%;

- при большем разрыве во времени между выемкой породы и установкой анкеров полностью остановить развитие ЗРП от контура в глубь массива не удается. Скрепленная анкерами оболочка разрушается полностью, а смеще-

ния контура выработки с комбинированной рамно-анкерной крепью приближаются к смещениям контура выработки, закрепленной в аналогичных условиях только рамными конструкциями крепи.

17-й западный конвейерный штрек пласта m_3 шахты им. А.Ф. Засядько

Выработка была закреплена комбинированной рамно-анкерной крепью, шаг установки арочной податливой крепи КМП-А4К составил 0.65 м, плотность анкерования – 1.92 анкера на квадратный метр (длина анкеров 2.4 м). Паспорт крепления выработки приведен на рис. 4.

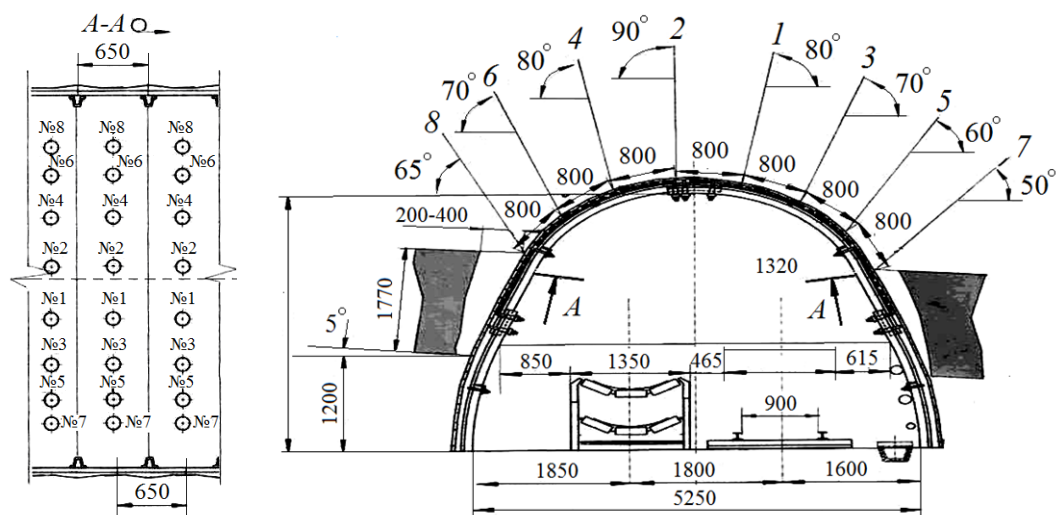


Рис. 4. Паспорт крепления 17-го западного конвейерного штрека

Для наблюдения за смещениями пород кровли в выработке были оборудованы глубинные замерные станции ю022, ю040, ю049 и ю061 (глубина вертикальных скважин составляла от 5.5 до 8.1 м). Наблюдения проводили в течение 252–461 суток.

На рис. 5 представлены зависимости смещений глубинных реперов на замерных станциях (а), а также коэффициентов разрыхления k_{loos} на участках между реперами от расстояния до контура на момент окончания наблюдений (б).

Как видно из графиков рис. 5,а, на всех замерных станциях (ю022, ю040, ю049, ю061) на 252–461-е сутки наблюдений произошло разрушение пород на глубину соответственно 2.5, 0.8, 1.9 и 2.3 м от контура. Конечный размер ЗНД в кровле составил соответственно более 5.9, 5.5, 6.9, 8.1 м, среднее значение k_{loos} – соответственно 1.03, 1.047, 1.024 и 1.033 (рис. 5,б). Учитывая, что глубина анкерования составляла 2.2 м, на станциях ю022 и ю061 скрепленная анкерами оболочка была разрушена полностью, а на станциях ю040 и ю049 – на 36.4 и 86.4%. Однако при визуальном осмотре состояния крепи в выработке не обнаружено высыпаний пород между анкерами, обрывов анкеров, разрушений контурных замков и межрамных ограждений. Следовательно, состояние выработки удовлетворительное.

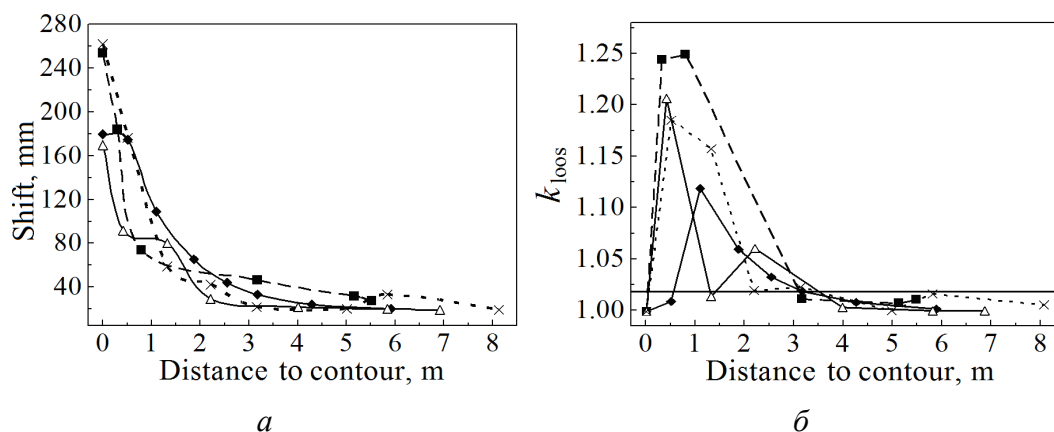


Рис. 5. Зависимости смещений глубинных реперов в кровле выработки (а) и коэффициента k_{loos} на участках скважины между реперами (б) от расстояния до контура на момент окончания наблюдений на замерных станциях: \blacklozenge – ю022 (на 461-е сутки), \blacksquare – ю040 (на 377-е), \triangle – ю049 (на 341-е), \times – ю061 (на 252-е); горизонтальная линия – критерий разрушения породы (для песчаного сланца $k_{\text{loos}}^{\text{max}} = 1.02$)

Выполненный анализ результатов наблюдений за смещениями пород на глубинных замерных станциях в выработке позволил сделать следующие выводы:

- 1) интенсивное разрушение пород кровли выработки на всех станциях начинается от контура выработки, затем происходит его плавное затухание. Такой характер деформирования вмещающего массива характерен для выработок, закрепленных только рамными конструкциями крепи, либо для выработок с комбинированной рамно-анкерной крепью, в которых установку анкеров производили со значительным разрывом во времени между выемкой породы и последующим анкерованием;
- 2) вследствие установки анкерной крепи со значительным отставанием от забоя на трех станциях из четырех скрепленная анкерами оболочка разрушилась полностью;
- 3) применение анкерной крепи не позволило замедлить развитие деформационных процессов в приконтурном массиве. Однако применение анкеров в составе комбинированной рамно-анкерной крепи дало возможность снизить смещения на контуре выработки, а также уменьшить общую степень нарушения приконтурного массива по сравнению с выработками, закрепленными только рамной крепью.

**Коренной западный штрек пласта k_7^5 горизонта 1078 m
шахты им. А.Ф. Засядько**

Выработка была закреплена рамно-анкерной крепью, шаг установки арочной крепи КМП-А4К составил 0.65 m, плотность анкерования 2 анкера на квадратный метр. Усиление рамной крепи анкерами производили вслед за

проходом лавы. В выработке была оборудована комплексная замерная станция, представляющая собой скважину длиной 5.35 m, пробуренную в кровлю выработки, в которую устанавливали глубинные реперы. Кроме того, в бока и почву выработки были установлены контурные реперы. Следует отметить, что по техническим причинам, связанным, очевидно, с обрывом нитей на первых трех глубинных реперах, данные по их перемещению после 82.6 суток отсутствовали.

Анализ механизма деформирования вмещающего выработку массива производили путем построения графиков перемещений глубинных реперов в кровле (рис. 6,а), изменений k_{loos} между реперами (рис. 6,б).

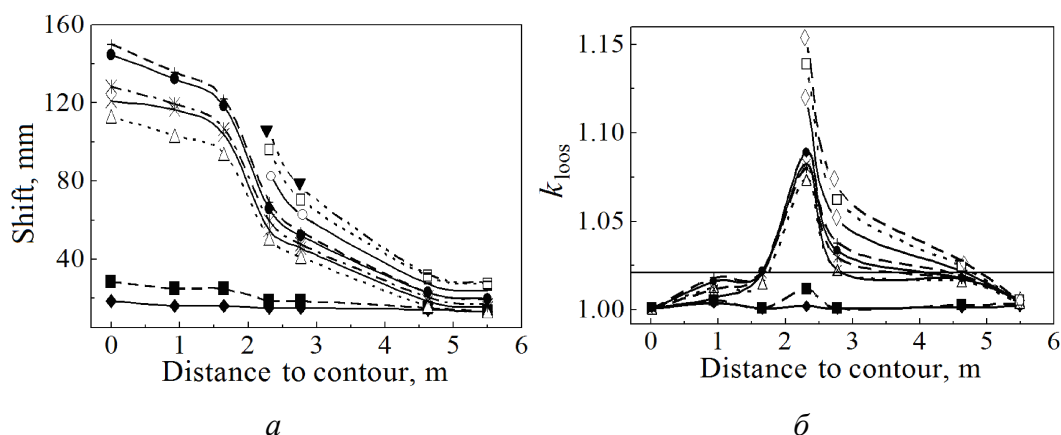


Рис. 6. Зависимости смещений глубинных реперов в кровле выработки (а) и коэффициента k_{loos} на участках скважины между реперами (б) от расстояния до контура с учетом расстояния до лавы, m: \blacklozenge – 1, \blacksquare – 4.2, \triangle – 49.5, \times – 61.5, ж – 64, \bullet – 77, \circ – 82.6, \diamond – 112.5, \square – 188.8, \blacktriangledown – 380.2; горизонтальная линия – критерий разрушения породы (для песчаного сланца $k_{\text{loos}}^{\text{max}} = 1.02$)

Из графика рис. 6,б видно, что при отходе лавы на 49.5 m разрушился участок скважины 1.7–3.3 m (размер ЗРП 1.6 m). При этом максимальное значение k_{loos} составило 1.08, размер ЗНД – 5.35 m.

При дальнейшем отходе лавы от замерной станции происходит интенсивное увеличение ЗРП на уже разрушившемся участке. При этом она росла как в глубь массива, так и в сторону контура выработки:

- а) при отходе лавы на 64 m разрушился участок скважины 1.6–4.0 m;
- б) при отходе лавы на 82.6 m – участок 1.4–4.4 m.

Установлено также, что в течение периода наблюдений приконтурный участок скважины 0–1.4 m не разрушился. Таким образом, применение усиливающей раму анкерной крепи позволило частично сохранить целостность приконтурного массива, который испытывал нагрузки со стороны вмещающего массива, выполняя роль крепи.

Следует отметить, что частичное разрушение скрепленной анкерами оболочки (участок скважины 1.4–2.2 m) обусловлено, по нашему мнению, либо

сокращением фактической активной длины анкера до 1.4–1.5 m, либо некачественным закреплением стержня анкера в шпуре.

Выводы

Проведенные шахтные исследования особенностей деформирования массива, вмещающего выработки с комбинированным рамно-анкерным креплением в зависимости от времени установки усиливающей крепи относительно выемки породы в забое позволили сделать следующие выводы:

- использование рамной крепи совместно с анкерованием кровли с плотностью 1 анкер на квадратный метр дает возможность параллельно с уменьшением плотности установки рам уменьшить смещения кровли до 66% по сравнению с участками выработок, закрепленных только рамной крепью;
- применение анкерования позволяет уменьшить общую степень нарушенности вмещающего массива по сравнению с выработками, закрепленными только рамной крепью;
- при использовании анкерно-рамных конструкций крепи «сшитый» анкерами участок (0–2.2 m) не разрушается и выполняет роль крепи, испытывая нагрузки со стороны вмещающего массива;
- усиление рамной крепи анкерами с отставанием до 5 m от забоя позволило замедлить, а затем остановить начавшееся после выемки породы развитие деформационных процессов от контура в глубь массива. Благодаря установке анкером основные повреждения происходили за пределами скрепленной анкерами оболочки;
- усиление рамной крепи анкерами с отставанием 5–10 m не позволяет полностью остановить начавшееся развитие ЗРП от контура. Скрепленная анкерами оболочка разрушается полностью. Однако благодаря установке анкером степень нарушенности приконтурного массива существенно меньше, чем в выработках, закрепленных только рамной крепью;
- установка анкером с отставанием более 10 m нецелесообразна. В этом случае смещения пород кровли приближаются к смещениям в выработках, закрепленных только рамной крепью, поддерживаемых в аналогичных условиях.

1. А.О. Новиков, Ю.А. Петренко, И.Н. Шестопалов, А.В. Резник, Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія «Гірнично-геологічна», ДонНТУ, Донецьк (2012), вип. 16(206), с. 179–184.
2. Указания по рациональному расположению, охране и поддержанию горных выработок на угольных шахтах СССР, ВНИМИ, Ленинград (1986).
3. КД 12.01.01.201–98. Расположение, охрана и поддержание горных выработок при отработке угольных пластов на шахтах. Методические указания, УкрНИМИ, Донецк (1998).
4. СОУ 10.1.05411357.010:2014. Система забезпечення надійного та безпечного функціонування гірничих виробок із анкерним кріпленням. Загальні технічні вимоги, Мінергосугілля України, Київ (2014).

5. Ю.И. Бурчаков, В.Е. Гнедин, В.М. Денисов, Строительная механика: учеб. пособие для вузов, Высшая школа, Москва (1983).
6. М.В. Корнилов, Проблемы геотехнологии и недроведения (Мельниковские чтения) **3**, 189 (1998).
7. Д.А. Черев, Автореф. дис. ... канд. техн. наук, УГГУ, Екатеринбург (2004).
8. А.О. Новиков, И.Н. Шестопалов, Исследования влияния усиления рамной крепи анкерами на процесс формирования вокруг выработки зоны разрушенных пород, ДонНТУ, Донецк (2012)
9. Б.В. Бокий, А.А. Цикра, Ю.С. Опришко, в сб. научн. тр. «Геотехническая механика», ИГТМ НАНУ, Днепропетровск (2005), вып. 57, с. 60–66.

A.O. Novikov, I.N. Shestopalov

MINE STUDIES OF THE DEFORMATION OF THE MASSIF CONTAINING THE OUTPUT WITH A COMBINED FRAME-ANCHOR LINING

The article presents summary results of mine instrumental observations of the moving of adjacent rocks in 12 preparatory workings fixed with anchor-frame and frame-anchor lining. The tests were carried out at complex metering stations equipped at experimental and control divisions. The peculiarities of the development of deformation processes are established, which take place and develop in the rock massive containing host excavation and combined lining.

Keywords: working, frame, shell held together with rock anchors, deformation features, methods of calculation, combined lining

Fig. 1. Scheme of a metering station

Fig. 2. Time dependence of the size of the ruptured zone at the control metering station

Fig. 3. Shifts of deep bench marks in the roof (*a*) and coefficient k_{loos} at the borehole zones between the benchmarks (*b*) in 5 (I), 20 (II) and 220 (III) days of observation vs the time of installation of the anchor lining, d: \square – 2.27, \blacktriangle – 1.14, \times – 0.68, \bullet – 0; \diamond – the data of the control area; the horizontal line is the criterion of the loosening ($k_{loos}^{max} = 1.03$ for shale)

Fig. 4. Face-timbering plan of the 17th west belt entry

Fig. 5. Shifts of deep bench marks in the roof (*a*) and coefficient k_{loos} at the borehole zones between the benchmarks (*b*) vs the distance to the contour at the moment of the end of observation at the metering stations: \blacklozenge – ю022 (461st day), \blacksquare – ю040 (377th day), \triangle – ю049 (341st day), \times – ю061 (252nd day); the horizontal line is the criterion of the loosening ($k_{loos}^{max} = 1.02$ for fakes)

Fig. 6. Shifts of deep bench marks in the roof (*a*) and coefficient k_{loos} at the borehole zones between the benchmarks (*b*) vs the distance to the face, m: \blacklozenge – 1, \blacksquare – 4.2, \triangle – 49.5, \times – 61.5, ж – 64, \bullet – 77, \circ – 82.6, \diamond – 112.5, \square – 188.8, \blacktriangledown – 380.2; the horizontal line is the criterion of the loosening ($k_{loos}^{max} = 1.02$ for fakes)

PACS: 76.60.-k, 84.32.Hh, 84.71.Ba, 84.71.Mn

Д.О. Федюк, Д.В. Варюхин, Л.Н. Прокофьева, Н.В. Таряник

СВЕРХПРОВОДНИКОВЫЙ СОЛЕНОИД ДЛЯ СПЕКТРОМЕТРА ЯМР ШИРОКИХ ЛИНИЙ НА 300 МГц

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 6 ноября 2018 года

Дано описание сверхпроводникового соленоида (СПС) с индукцией магнитного поля 7.4 Т для спектрометра ЯМР широких линий на 300 МГц. Неоднородность магнитного поля в объеме ампулы диаметром $d = 10$ мм и длиной $l = 10$ мм равна $5 \cdot 10^{-7}$, а при $d = 5$ мм и $l = 10$ мм – 10^{-7} Ое. Исследована стабильность магнитного поля соленоида в режиме «замороженного» потока в зависимости от способа запитки. При возбуждении магнитного поля с переманчиванием, например, величиной 0.53% стабильность поля уже в первые часы достигает уровня 10^{-7} Ое/ч, в то время как при возбуждении поля без переманчивания – 10^{-4} – 10^{-5} Ое/ч. Исследовано также влияние колебаний температуры жидкого гелия на стабильность магнитного поля соленоида.

Ключевые слова: сверхпроводниковый соленоид, индукция магнитного поля, однородность и стабильность магнитного поля, критический ток, переманчивание обмотки

Сильные магнитные поля с высокой однородностью получают с помощью СПС. На сегодняшний день в странах СНГ имеются разработки только соленоидов для спектрометров ЯМР высокого разрешения на 200 МГц (индукция магнитного поля 4.7 Т) [1,2]. Зарубежными фирмами Bruker, Varian и Oxford Instrument освоен широкий класс СПС для спектрометров ЯМР высокого разрешения до 500 МГц, однако в своих рекламных проспектах они, как правило, приводят только основные характеристики устройств.

В настоящей работе представлены результаты исследований созданного соленоида с высокой однородностью магнитного поля, изготовленного из сверхпроводникового провода НТ-50, для спектрометров ЯМР широких линий на 300 МГц. Резонансное значение индукции магнитного поля данного СПС равно 7.05 Т. Разработанный СПС конструктивно состоит из двух коаксиальных секций одинаковой длины (таблица). Секции изготовлены из многожильного сверхпроводника диаметром 0.5 мм, при этом внутренняя секция намотана проводником с коэффициентом заполнения по сверхпроводнику 48%, наружная – 39%. Число витков во внутренней секции 15783, в наружной – 14430. Для изготовления СПС использовано 9.1 км провода, что всего лишь на 14% больше, чем для оптимального по объему СПС, скорректированного внутренним пазом [3].

Размеры паза внутренней секции выбраны из условия коррекции магнитного поля одновременно двух секций. Расчетная неоднородность поля составляет $2 \cdot 10^{-6}$ Ое на длине 10 mm вдоль оси СПС.

Таблица

Геометрические размеры секций, mm						Магнитная постоянная, Т/А	Индуктивность, Н
Диаметр		Длина	Размеры внутреннего паза				
внутренний	наружный		Диаметр		Длина		
			внутренний	наружный			
62.0	99.7	220	62.0	66.2	60.6	0.0783	5.6
106.0	143.0	220	–	–	–	0.0770	8.3

Перед испытаниями СПС сначала были проведены измерения критического тока секций, которые показали, что имеет место его «тренировка» (рис. 1). Максимальная величина критического тока внутренней секции составила 68 А, наружной – 57, а всего СПС – 48 А, при этом магнитная индукция составила 7.4 Т. Хотя обмотка соленоида не компаундирована, он сохранил величину достигнутого критического тока в последующих экспериментах при многократном его отогреве до комнатной температуры. Магнитное поле вдоль оси СПС измеряли автодинным ЯМР-тесламетром [4]. Неоднородность поля в центре соленоида составила $6 \cdot 10^{-5}$ на длине 10 mm вдоль его оси. Отличие измеренной неоднородности поля от расчетной обусловлено, по-видимому, различной плотностью витков секций (в силу того, что диаметр сверхпроводника отличался от куска к куску в пределах 0.02 mm), а также изменением размеров обмотки при охлаждении до 4.2 К, действием электромагнитных сил и др.

Чтобы уменьшить токи коррекции в сверхпроводниковых шиммах, при настройке высокой однородности поля была проведена его докоррекция

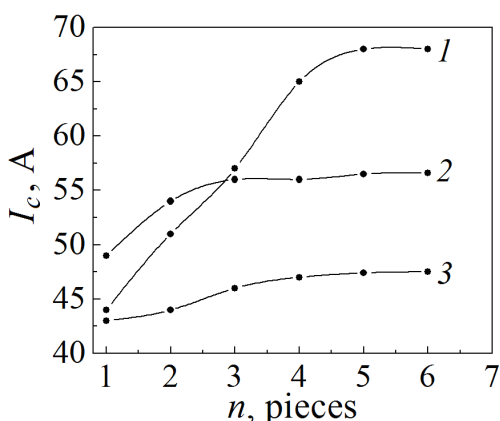


Рис. 1. Зависимость критического тока от числа переходов в нормальное состояние: 1 – внутренней секции, 2 – наружной, 3 – всего СПС

вдоль оси СПС. Обработка на ЭВМ исходного распределения поля соленоида позволила определить его градиенты dB/dz и d^2B/dz^2 , которыми обусловлена низкая однородность поля. По значениям этих градиентов были определены размеры и количество витков обмотки докоррекции поля. Обмотка градиента dB/dz выполнена в виде двух встречно-включенных однослойных катушек длиной 8 mm с межцентровым расстоянием 156 mm, а обмотка градиента d^2B/dz^2 – в виде однослойной катушки длиной 220 mm. Эти обмотки изготовлены из того же сверхпроводника, что и обмотка СПС, установлены на поверхности наружной секции и соединены последовательно с ней. После выполнения докоррекции неоднородность поля уменьшилась до $3 \cdot 10^{-6}$ на длине 10 mm вдоль оси СПС.

Дальнейшее повышение однородности поля в объеме ампул размерами $d = 5$ mm, $l = 10$ mm и $d = 10$ mm, $l = 10$ mm со спин-содержащим веществом, включающим ядра водорода, производили с помощью сверхпроводниковых шиммов [5] в составе обмоток осевых dB/dz и d^2B/dz^2 и радиальных dB/dx , dB/dy , $d^2B/dzdx$ и $d^2B/dzdy$ градиентов поля. Как и СПС, шиммы закорочены сверхпроводниковыми ключами, а соединения выводов выполнены холодной сваркой сверхпроводников. Шиммы установлены на отдельном каркасе и расположены в отверстиях СПС.

В этом случае магнитное поле измеряли магнитометром ЯМР высокого разрешения ВР-200 [6], а его неоднородность в объеме ампул определяли по ширине сигнала поглощения от ядер H воды.

Исходная неоднородность поля в объеме ампулы диаметром $d = 10$ mm и длиной $l = 10$ mm составила всего лишь $6 \cdot 10^{-5}$, а при $d = 5$ mm и $l = 10$ mm – $2 \cdot 10^{-5}$ Ое, что намного больше, чем вдоль оси СПС. В процессе корректирования установлено, что неоднородность поля в объеме обусловлена присутствием в распределении поля большого радиального градиента dB/dx . Для его компенсации в соответствующую шимму вводили ток 7 А, в то время как в остальных шиммах ток не превышал 0.5 А. Легко достигаемая неоднородность поля в объеме размерами $d = 10$ mm и $l = 10$ mm составила $5 \cdot 10^{-7}$, а при $d = 5$ mm и $l = 10$ mm – 10^{-7} Ое. После достижения заданной неоднородности поля ключи шимм «замораживали» и СПС переводили в режим «замороженного» магнитного потока с высокой стабильностью поля.

В этом режиме исследовали нестабильность магнитного поля соленоида. Поле возбуждали двумя способами: 1) без перемагничивания – путем увеличения тока от нуля до заданного значения с последующим «замораживанием» ключа СПС; 2) с перемагничиванием – путем ввода тока величиной на 0.3–1.5% больше рабочего, уменьшения его до рабочего значения с последующим «замораживанием» ключа СПС [7].

На рис. 2 приведены результаты вычисления нестабильности магнитного поля в первые часы после его возбуждения. Как видим, самая большая нестабильность поля 10^{-4} Ое/ч имеет место в слабом поле 1.65 Т при возбуждении

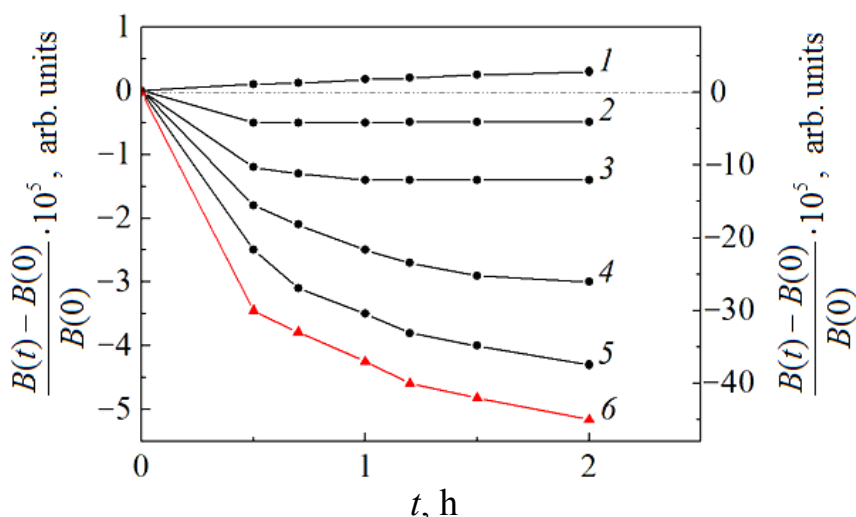


Рис. 2. Изменение магнитного поля СПС во времени: 1, 2 и 3 – нестабильность поля при возбуждении его с перемагничиванием обмотки СПС током величиной 0.53% от рабочего значения; 4, 5 и 6 – то же без перемагничивания; кривые 3 и 6 соответствуют индукции 1.65 Т, 2 и 5 – 4.7 Т, 1 и 4 – 7.05 Т

его без перемагничивания. В полях 4.7 и 7.05 Т нестабильность поля меньше и равна $3 \cdot 10^{-5}$ Ое/ч, причем во всех случаях наблюдается его затухание.

Перемагничивание существенно уменьшает нестабильность магнитного поля. Так, в поле 1.65 Т (кривая 3) она составила около $5 \cdot 10^{-6}$ Ое/ч, а в полях 4.7 и 7.05 Т (кривые 2 и 1) – $(2-3) \cdot 10^{-7}$ Ое/ч (причем в этих поля наблюдается дрейф магнитного поля вверх). Причиной большой нестабильности поля СПС в начальный период времени после ввода тока и «замораживания» ключа являются токи Фуко в композитном сверхпроводнике, которые индуцируются в нем при возбуждении поля и медленно затухают после завершения возбуждения. Затухание токов Фуко индуцирует дополнительный транспортный ток в СПС, который может складываться с основным «замороженным» током или вычитаться из него и, следовательно, приводит к возрастанию или затуханию магнитного поля соленоида.

Таким образом, перемагничивание обмотки СПС током величиной 0.53% от рабочего значения наиболее эффективно в поле 4.7 Т, поскольку по истечении 1 ч после введения тока в СПС поле практически не изменилось во времени. Для поля 1.65 Т такого перемагничивания недостаточно, для поля 7.05 Т оно несколько велико. Долговременная нестабильность магнитного поля, вычисленная по истечении 270 ч с момента его возбуждения, составила менее $5 \cdot 10^{-10}$ Ое/ч. Это свидетельствует о том, что сопротивление соединительных контактов сверхпроводников менее 10^{-12} Ω.

Ранее при настройке СПС спектрометра ЯМР высокого разрешения на 200 МГц [2] был замечен дрейф сигнала ЯМР относительно исходного положения примерно на 10 Hz (на уровне $5 \cdot 10^{-8}$ Ое). Позже было установлено, что подобный дрейф обусловлен изменением давления газообразного гелия

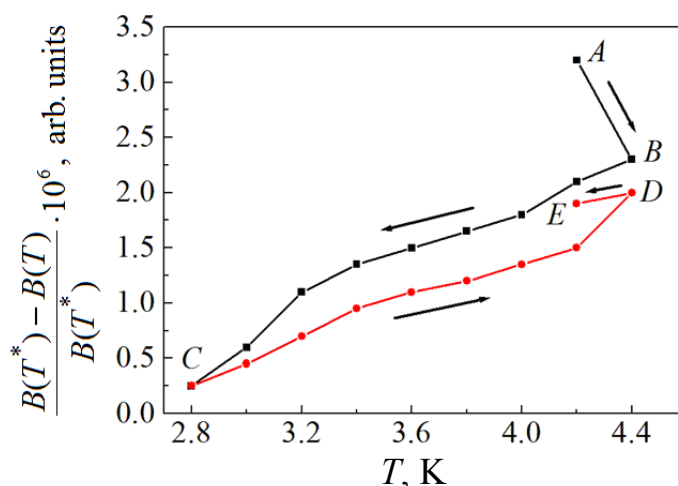


Рис. 3. Зависимость магнитного поля от температуры обмотки СПС: $A-B$, $C-D$ – повышение температуры; $B-C$, $D-E$ – понижение

в газгольдере, а следовательно, и температуры жидкого гелия в криостате, и соответственно температуры СПС.

Исследована нестабильность магнитного поля по изменению резонансной частоты сигнала ЯМР при изменении температуры жидкого гелия в диапазоне 2.8–4.4 К. Температурный коэффициент изменения частоты сигнала ЯМР при индукции 4.7 Т ($f_0 = 200$ МГц) вблизи $T^* = 4.2$ К составил 10^{-6} deg^{-1} , вблизи 3 К – примерно $2 \cdot 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$ (рис. 3). То есть колебания температуры жидкого гелия в пределах 1% (0.05 К) приводят к нестабильности магнитного поля на уровне $5 \cdot 10^{-8}$ Ое.

Выводы

1. Установлена возможность получения высокооднородного магнитного поля с индукцией 7.4 Т в рабочем отверстии СПС диаметром 62 мм и длиной обмотки 220 мм. Неоднородность магнитного поля в объеме ампулы диаметром $d = 10$ мм и длиной $l = 10$ мм равна $5 \cdot 10^{-7}$, а при $d = 5$ мм и $l = 10$ мм – 10^{-7} Ое.

2. Исследования по затуханию магнитного поля во времени в режиме «замороженного» потока показали преимущества возбуждения магнитного поля с переманчиванием для достижения высокой стабильности поля. Так, переманчивание поля величиной 0.53% обеспечивает высокую стабильность поля сразу после запитки СПС током на уровне 10^{-7} Ое/ч, в то время как при возбуждении поля без переманчивания нестабильность поля находится на уровне 10^{-4} – 10^{-5} Ое/ч.

3. По изменению резонансной частоты сигнала ЯМР изучена нестабильность магнитного поля при изменении температуры жидкого гелия в диапазоне 2.8–4.4 К.

1. И.С. Краинский, И.Ф. Щеголев, В.А. Рубцов, в кн.: Сверхпроводящие сплавы и соединения, Наука, Москва (1972), с. 177.
2. В.И. Курочкин, А.Я. Лаптиенко, Н.В. Таряник, В.П. Луценко, ПТЭ № 2, 183 (1983).
3. В.В. Сухой, В.В. Пермяков, Н.В. Таряник, В.В. Шапаренко, в сб.: Вопросы атомной науки и техники. Серия: Фундаментальная и прикладная сверхпроводимость, ННЦ ХФТИ, Харьков (1976), вып. 1(4), с. 46–49.
4. А.А. Глуценко, А.Я. Лаптиенко, Н.Н. Карагай, В.И. Курочкин, Измерительная техника № 6, 56 (1984).
5. В.Б. Назаров, В.А. Забродин, И.С. Краинский, Л.И. Гальперин, ПТЭ № 5, 208 (1971).
6. В.И. Курочкин, А.Я. Лаптиенко, В.П. Луценко, ПТЭ № 2, 239 (1984).
7. А.с. № 546048 (СССР), Способ возбуждения магнитного поля в сверхпроводящем соленоиде, В.П. Бубнов, И.С. Краинский, И.Ф. Щеголев, Опуб. 05.02.77, Бюл. № 5.

D.O. Fedyuk, D.V. Varyukhin, L.N. Prokof'eva, N.V. Taryanik

SUPERCONDUCTING SOLENOID FOR THE SPECTROMETER OF NMR OF WIDE LINES AT 300 MHz

A description of a superconducting solenoid (SCS) characterized by magnetic field induction of 7.4 T for the spectrometer of NMR of wide lines at MHz is presented. Inhomogeneity of the magnetic field within the ampulla of 10×10 mm and 5×10 mm in size is equal to $5 \cdot 10^{-7}$ Oe and 10^{-7} Oe, respectively. The stability of the solenoid magnetic field is tested in the mode of «frozen flux» with respect to the method of feeding. When the field excitation is combined with the magnetic reversal, for example, by 0.53%, the field stability achieves 10^{-7} Oe/h in the first hours, whereas excitation without a reversal is characterized by 10^{-4} – 10^{-5} Oe/h. The effect of oscillations of the liquid helium temperature on the stability of the solenoid magnetic field is studied.

Keywords: superconducting solenoid, magnetic field induction, homogeneity and stability of magnetic field, critical current, magnetic reversal of the coil

Fig. 1. Critical current vs the number of transitions to the normal state: 1 – internal section, 2 – external section, 3 – the whole SCS

Fig. 2. Time dependence of the magnetic field of the SCS: 1, 2 and 3 – field instability in the course of excitation with magnetic field reversal of the SCS coil by the current of 0.53% of the operating value; 4, 5 and 6 – the same without a reversal; curves 3 and 6, 2 and 5, 1 and 4 are related to induction of 1.65 T, 4.7 T, and 7.05 T, respectively

Fig. 3. SCS coil temperature dependence: A–B, C–D – temperature increase; B–C, D–E – decrease

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

PACS: 81.15.Gh, 81.60.-j

А.И. Изотов, Г.В. Кильман, В.В. Сироткин, Р.В. Шалаев

ВОЗДЕЙСТВИЕ ОТЖИГА НА ХАРАКТЕР ПРОВОДИМОСТИ
УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК, ЛЕГИРОВАННЫХ НИКЕЛЕМ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 21 ноября 2018 года

Исследовано влияние отжига на вольт-амперные характеристики (ВАХ) тонких пленок углерода, легированных никелем.

Ключевые слова: углеродные пленки, никель, вольт-амперные характеристики, отжиг, проводимость

Введение в углеродные пленочные структуры различных примесей позволяет в широких пределах изменять оптические и электрические свойства таких покрытий, что, благодаря довольно широкому спектру применения углеродных пленок [1,2], может быть весьма интересно во многих прикладных областях. Ниже рассмотрены некоторые особенности проводимости углеродных пленок, легированных никелем, а также влияние отжига на их ВАХ.

Пленки для исследований выращивали методом магнетронного распыления комбинированной мишени в атмосфере аргона. Подложки из пьезоэлектрического стекла предварительно очищали в смеси растворителей. Плазму создавали с помощью магнетрона планарной конструкции с плоским катодом и кольцевым анодом мощностью не более 20 W. Никель вводили в структуру пленки в процессе ее роста (использовали комбинированную мишень углерод-никель). Полученные пленки последовательно отжигали на воздухе при температурах 200, 300, 400, 500 и 600°C (каждый раз в течение 20 min). Изменения ВАХ пленок фиксировали после каждого отжига 4-зондовым методом при различных температурах (от комнатной до 100°C).

На рис. 1,а представлены ВАХ исходной пленки, не подвергнутой отжигу. Видно, что для данного образца в целом наблюдается тенденция роста тока с повышением температуры, что в общем характерно для полупроводников, хотя в отдельности оба материала (никель и углерод) демонстрируют «металлический» характер проводимости – уменьшение тока с повышением температуры.

После отжига образца при температуре 200°C (рис. 1,б) наблюдается некоторая термостабилизация ВАХ пленки – кривые фактически сливаются и не зависят от температуры. Переход в оксид никеля с характерной «полупроводниковой» зависимостью проводимости и нелинейным поведением

ВАХ наблюдается после отжига всего лишь при 300°C (рис. 1,в), что существенно отличается от стандартной температуры перехода $\text{Ni} \rightarrow \text{NiO}$, которая составляет $\sim 550\text{--}600^\circ\text{C}$ для чистых никелевых образцов.

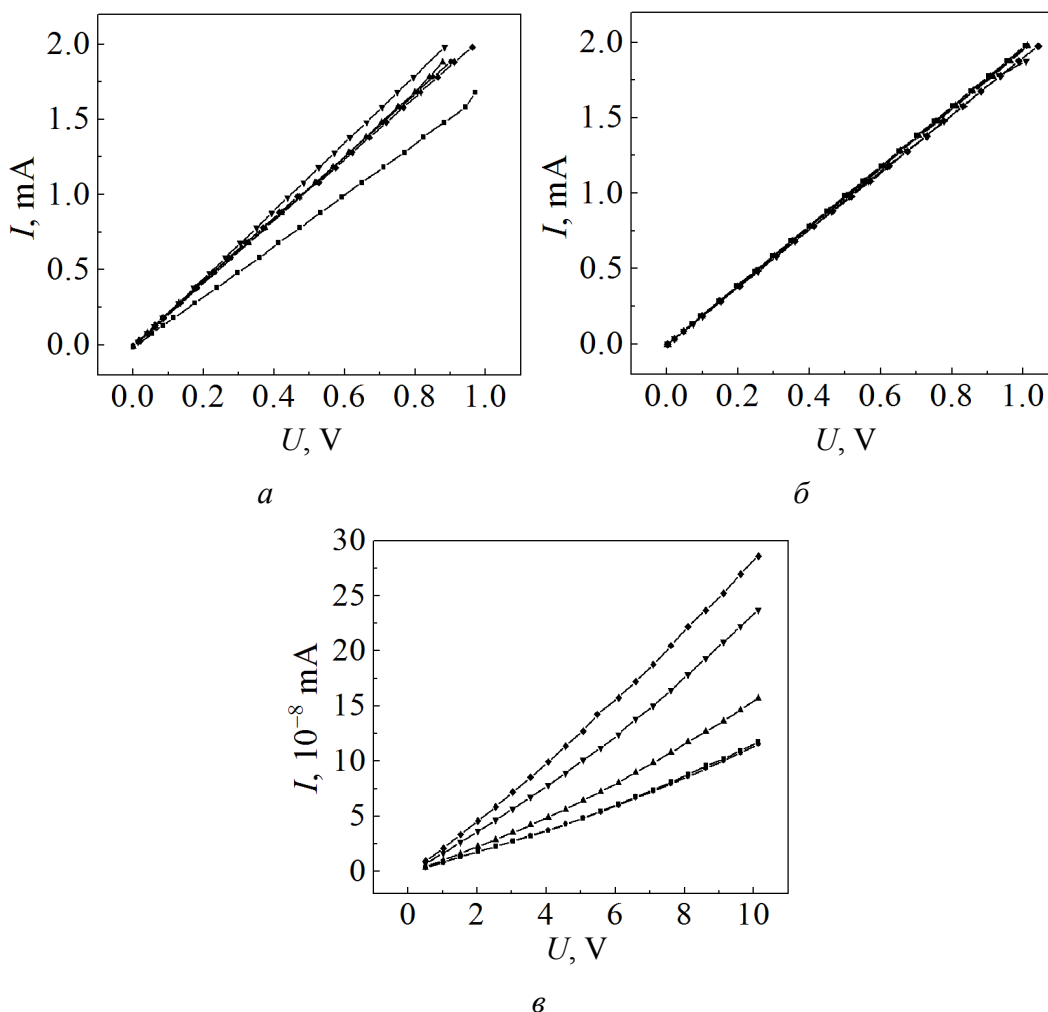


Рис. 1. ВАХ пленки углерода, легированной никелем, до отжига (*a*) и после отжига при 200°C (*б*) и 300°C (переход в NiO) (*в*), полученные при различных температурах, °C: *a*: ■ – 17, ● – 30, ▲ – 60, ▼ – 80, ◆ – 100; *б, в*: ■ – 20, ● – 40, ▲ – 60, ▼ – 80, ◆ – 100

Такое поведение может объясняться взаимным влиянием углерода и никеля, а также формой их вхождения в структуру (предположительно образуется структура ядро–оболочка, где никель представлен в виде ядра, облаченного в углеродную оболочку).

1. M. Sibinski, M. Jakubowska, K. Znajdek, M. Słoma, B. Guzowski, *Optica Applicata* **41**, 375 (2011).
2. H. Zhu, J. Wei, K. Wang, D. Wu, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 1461 (2009).

A.I. Izotov, G.V. Kilman, V.V. Sirotkin, R.V. Shalaev

ANNEALING EFFECT ON THE CONDUCTIVITY OF NICKEL-DOPED CARBON FILMS

The annealing effect on the current-voltage characteristics of carbon films doped with nickel has been studied.

Keywords: carbon films, nickel, current-voltage characteristics, annealing, conductivity

Fig. 1. Current-voltage characteristics of a nickel-doped carbon film before annealing (*a*) and after annealing at 200°C (*a*) and 300°C (conversion to NiO) (*б*) at different temperatures, °C: *a*: ■ – 17, ● – 30, ▲ – 60, ▼ – 80, ◆ – 100; *б*, *в*: ■ – 20, ● – 40, ▲ – 60, ▼ – 80, ◆ – 100

Правила оформления рукописей для авторов журнала «ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»

Редакция журнала просит авторов при подготовке статей руководствоваться изложенными ниже правилами. Материалы, оформленные без соблюдения последних, к рассмотрению не принимаются.

В журнале публикуются статьи на русском и английском языках.

В редакцию направляются 2 экземпляра рукописи (включая все ее элементы), набранной шрифтом типа Times размером 14 п.т. через 1,5 интервала на одной стороне листа формата А4.

Поля: левое – не менее 3, верхнее и нижнее – 2, правое – 1,5 см. Все страницы необходимо пронумеровать.

Рукопись должна быть вычитана и подписана автором (соавторами).

Необходимо предоставление электронной версии статьи на цифровом носителе либо передача электронной почтой по адресу:

E-mail: ftvd_donetsk@mail.ru

Комплектность рукописи

Рукопись должна содержать текст статьи, аннотации, ключевые слова, список литературы, подрисуночные подписи, комплект рисунков, сведения об авторах.

1. Текст статьи. На первой странице указываются:

- классификационный индекс по системе PACS;
- инициалы и фамилии авторов;
- название статьи;
- полный почтовый адрес учреждения, в котором выполнена работа.

Название статьи должно быть кратким, но информативным. Недопустимо 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 следует набирать в редакторе уравнений. *Все индексы должны быть на английском языке.* Экспоненту следует обозначать как «exp», а не как «e» в степени.

4. Рисунки требуется предоставить в черно-белом варианте отдельными файлами. Рисунок, помещаемый на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на ½ страницы – 7 см. Для рисунков в растровых (bitmap) форматах допустимое разрешение – не менее 300 dpi. При этом в файле размер изображения по горизонтали, включая подписи по осям,

должен быть не менее 800 пикселей для рисунка на $\frac{1}{2}$ ширины страницы и 1600 пикселей – на всю ширину. *Все надписи на рисунках должны быть на английском языке, а их число сведено к минимуму.*

5. Аннотация (не более 15 строк) должна содержать цель работы, метод ее достижения, основные результаты. В редакцию представляется текст аннотации (*с указанием авторов и названия статьи*) на русском и английском языках на отдельных страницах.

6. Ключевые слова (не более 10 терминов) на русском и английском языках должны отражать суть статьи. Не допускается использование аббревиатур.

7. Список литературы приводится в конце статьи в порядке упоминания в тексте. В библиографическом описании указываются инициалы и фамилии всех авторов, а далее:

а) для книги – названия книги, издательства и города, год издания (в круглых скобках):

А.Ф. Иоффе, Физика кристаллов, ГИЗ, Москва (1929).

б) для статьи в журнале – название, том, номер журнала, номер первой страницы статьи, год издания (в круглых скобках):

С.А. Фирстов, Ю.Н. Подрезов, Н.И. Даниленко, Е.М. Борисовская, Н.В. Миныхов, ФТВД **13**, № 3, 36 (2003).

8. Подрисуночные подписи должны содержать текст, объясняющий рисунок; представляются на русском и английском языках. Описание элементов рисунка желательно выносить в подрисуночную подпись.

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

- полные имя, отчество и фамилия авторов;
- их служебные адреса и телефоны.

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

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

Обращаем внимание авторов на то, что журнал ФТВД включен в систему Российского индекса научного цитирования.

Полная версия журнала размещена на сайте: <http://www.donfti.ru/main/ftvd-journal/>

Редакторы: *С.С. Фомина, Т.Н. Алехова*
Компьютерный набор *В.И. Колывайло*
Компьютерная верстка *Д.О. Федюк*

Государственное учреждение
«Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина»
«Физика и техника высоких давлений»

Издатель: ГУ ДонФТИ
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114
Св. № 000102, сер. ААА, 15.02.2017 г.

Отпечатано в Цифровой типографии (ФЛП Артамонов Д.А.)
Свидетельство о регистрации ДНР серия АА02 № 51150 от 9 февраля 2015 г.
г. Донецк. Тел. (050) 886-53-63

Подп. в печать 09.04.2019 г. Формат 70х108/16. Бумага офс. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 10.93. Уч.-изд. л. 11.64. Тираж 100 экз. Зак. № . Цена свободная.