


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 30
4 2020

Содержание

<i>ДОНЕЦКОМУ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКОМУ ИНСТИТУТУ ИМ. А.А. ГАЛКИНА – 55 ЛЕТ</i>	5
<i>БУТЬКО В.Г., ГУСЕВ А.А., ХАЧАТУРОВА Т.А.</i> Инкапсулирование углеродных нанотрубок цепочкой атомов Fe «зигзаг»	10
<i>ШЕЛЕСТ В.В., ХРИСТОВ А.В., ЧЕРВИНСКИЙ Д.А.</i> Влияние ком- плексного ангармонизма на дилатометрические и калориметричес- кие свойства конденсированных систем в формализме термодина- мики устойчивости равновесного фазового состояния	18
<i>ВАСИЛЬЕВ С.В.</i> Анализ математических моделей, описывающих нестационарный характер зарождения кристаллов в стеклах	34
<i>SAMOLETOV A.A., VASIEV B.N.</i> Some notes on dynamic principle for en- semble control tools	49
<i>ТИХИЙ А.А., ДЯЧЕНКО И.В., САРАЕВА Т.А., ИВАНИЦЫН Н.П., ТИВОНЕНКО А.А., ЖИХАРЕВ И.В.</i> Оптические свойства тонкопле- ночных органических покрытий на основе производных карбо[с]ан- нелированного пиридина	58

<i>ВЬЮНЕНКО Ю.Н., ХЛОПКОВ Е.А., ТУРЗАКОВ А.С.</i> Деформационно-силовые свойства равномассовых кольцевых силовых пучковых элементов	65
<i>БЕЛИЧКО Д.Р., КОНСТАНТИНОВА Т.Е., ВОЛКОВА Г.К., МАЛЕЦКИЙ А.В., БРЮХАНОВА И.И., ГОЛОВАНЬ Г.Н.</i> Структурообразование нанопорошков оксида гафния и керамики на их основе	70
<i>МАЛАШЕНКО В.В., ГЛАДКАЯ А.Д., МАЛАШЕНКО Т.И.</i> Неупругие процессы в биметаллических сплавах в условиях интенсивных внешних воздействий.....	78
<i>СТАРИКОВ Г.П., МЕЛЬНИК Т.Н., НЕСКРЕБА Д.А.</i> Определение прочности диспергированных горных пород	83
<i>СТАРИКОВ Г.П., СЛУЖБИН Ю.А., ШАЖКО О.В.</i> Шахтный измеритель массопереноса метана.....	93
<i>РУДЕНКО Е.А., ЗАКАРЛЮКА С.В., ГОНЧАРОВ В.Е., ЮРЧЕНКО Ю.И.</i> Повышение устойчивости катаных полос к потере плоской формы	99
<i>НОВИКОВ А.О., ШЕСТОПАЛОВ И.Н., ЛЕПЕШКИН В.Г.</i> О состоянии горных выработок на шахтах ГП «ДУЭК» и путях его улучшения	107
<i>ТАРЯНИК Н.В., ВАРЮХИН Д.В., ФЕДЮК Д.О., ШЕСТАВИН Н.С.</i> Магнитная система с большой угловой апертурой доступа в рабочую зону в осевом направлении.....	117
<i>АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ЗА 2020 ГОД</i>	124

Contents

<i>TO THE 55th ANNIVERSARY OF DONETSK INSTITUTE FOR PHYSICS AND ENGINEERING NAMED AFTER A.A. GALKIN</i>	5
<i>BOUTKO V.G., GUSEV A.A., KHACHATUROVA T.A.</i> Incapsulation of carbon nanotubes by the «zigzag» Fe atom chain	10
<i>SHELEST V.V., HRISTOV A.V., CHERVINSKII D.A.</i> Effect of complex anharmonicity on dilatometric and calorimetric properties of the con- densed systems studied by the methods of thermodynamics of stability of the equilibrium phase state	18
<i>VASILIEV S.V.</i> Analysis of mathematical models describing non-sta- tionary character of crystal nucleation in glasses	34
<i>SAMOLETOV A.A., VASIEV B.N.</i> Some notes on dynamic principle for en- semble control tools	49
<i>TIKHII A.A., DYACHENKO I.V., SARAeva T.A., IVANITSYN N.P., TIVONENKO A.A., ZHIKHAREV I.V.</i> Optical properties of thin-film or- ganic coatings based on derivatives of carbo[c]annelated pyridine	58

<i>VYUNENKO Yu.N., KHLOPKOV E.A., TURZAKOV A.S.</i> Deformation and force properties of equal-mass ring-shaped bundle force elements	65
<i>BELICHKO D.R., KONSTANTINOVA T.Ye., VOLKOVA G.K., MALET-SKII A.V., BRUKHANOVA I.I., GOLOVAN' G.N.</i> Structure formation in hafnia nanopowders and ceramics.....	70
<i>MALASHENKO V.V., GLADKAYA A.D., MALASHENKO T.I.</i> Inelastic processes in bimetallic alloys under intensive external impact.....	78
<i>STARIKOV G.P., MELNIK T.N., NESKREBA D.A.</i> Evaluation of the strength of dispersed rock materials	83
<i>STARIKOV G.P., SLUZHBIN Yu.A., SHAZHKO O.V.</i> Methane mass transfer meter for mining.....	93
<i>RUDENKO E.A., ZAKARLYUKA S.V., GONCHAROV V.E., YURCHENKO Y.I.</i> Increasing resistance of strip to loss of a flat form.....	99
<i>NOVIKOV A.O., SHESTOPALOV I.N., LEPESHKIN V.G.</i> On the state of mine workings at the mines of SE «DUEK» and ways of its improvement	107
<i>TARYANIK N.V., VARYUKHIN D.V., FEDYUK D.O., SHESTAVIN N.S.</i> Magnetic system of wide acceptance angle to the operating zone in axial direction.....	117
<i>AUTHOR'S INDEX 2020</i>	124

*Донецкому физико-техническому институту
им. А.А. Галкина – 55 лет*



Шестидесятые годы прошлого века ознаменовались бурным развитием Донбасса – важнейшего промышленного региона Советского Союза. Ощущалась острая необходимость в научном обеспечении производительных сил региона и подготовке высококвалифицированных специалистов. С целью организации фундаментальных и прикладных научных исследований, максимально ориентированных на решение наиболее важных для экономики региона научно-технических проблем угольной, металлургической и машиностроительной промышленности, было принято решение о создании в Донецке крупнейшего научного центра из четырёх новых академических учреждений и классического университета. Благодаря напряжённой подготовительной организационной работе местных органов власти во главе с Владимиром Ивановичем Дегтярёвым при активном содействии и непосредственном участии академика АН УССР Бориса Евгеньевича Патона на протяжении 1964–1965 гг. это решение было реализовано, а Донецк превратился в город большой науки и образования.

В текущем году исполнилось 55 лет с даты, когда согласно Постановлению Президиума Академии наук УССР от 8 июля 1965 г. был создан Донецкий физико-технический институт.

Организатором и первым директором Донецкого физико-технического института с 1965 по 1982 гг. был академик Александр Александрович Галкин, который вместе с небольшим «десантом» научных сотрудников приехал из харьковского Физико-технического института низких температур АН УССР.

На момент организации института его структуру составляли 13 научных подразделений, тематика исследований которых была связана с наиболее актуальными проблемами физики твёрдого тела. Умелый подбор кадров, стратегически правильный выбор основных направлений научной деятельности института на этапе создания обеспечили его быстрое развитие и становление как крупнейшего в Донбассе академического научного учреждения. В короткий срок было освоено получение криогенных жидкостей, что позволило институту развиваться как центру исследований при низких и сверхнизких температурах. Научным лицом института стали и до сих пор остаются комплексные исследования вещества в экстремальных условиях (низкие температуры, высокие давления и сильные магнитные поля), которые принесли ему мировую известность.

В последние годы жизни А.А. Галкин основное внимание сосредоточил на развитии физики высоких давлений, особенно её прикладного аспекта. Результаты этой работы стали научной базой новой технологии обработки материалов – гидроэкструзии. Данная технология, которая внедрялась в промышленность с целью безотходного формообразования изделий сложного профиля, позволила производить сверхпроводниковый многожильный провод с десятками миллионов жил. К 1978 г. институт стал головной организацией в СССР по этому направлению.

В дальнейшем институт возглавляли доктор физико-математических наук, профессор Н.М. Ковтун (1982–1986 гг.), член-корреспондент АН УССР, доктор физико-математических наук, профессор Э.А. Завадский (1986–1997 гг.), член-корреспондент НАН Украины, доктор физико-математических наук, профессор В.Н. Варюхин (1997–2019 гг.).

Расширение и углубление тематики исследований института привели к возникновению на его базе ряда новых научных учреждений, важных для промышленного развития региона. Среди них: Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР; Научно-исследовательский институт комплексной автоматизации Министерства промышленности и средств связи СССР; специализирующееся на решении проблем освоения космоса ОКБ «Луч» Министерства общего машиностроения СССР; Институт физики горных процессов НАН Украины.

Постоянная ориентация деятельности коллектива на разрешение актуальных приоритетных проблем развития науки и техники, правильная административная и кадровая политика, творческий труд учёных обеспечили быстрое становление института как центра исследований резонансных, магнитных, сверхпроводящих, оптических и механических свойств вещества в экстремальных условиях.

За прошедшие годы институт умножил научный потенциал, повысил уровень разработок, укрепил свой международный авторитет как ведущего в области физики твёрдого тела научного центра. Его сотрудниками был получен целый ряд фундаментальных научных результатов мирового значения. Среди них:

- открытие принципиально нового физического явления – промежуточного состояния в антиферромагнетиках;
- развитие теории экситонов, кинетических свойств полупроводников, дефектов в кристаллах;
- обнаружение и исследование необратимого индуцирования сильным магнитным полем новых состояний вещества;
- разработка качественно нового подхода к получению физической информации из туннельных характеристик сверхпроводников;
- открытие явления доплерон-фононного резонанса в металлах;
- обнаружение нового вида пластической деформации мезоскопического уровня – образование локальных дипольных изгибов кристаллической решетки и др.

Для большинства работ института характерна тесная связь фундаментальных исследований с решением прикладных задач. Наиболее ярким тому примером являются исследования в области физики и техники высоких давлений.

В институте разработаны:

- научные и технологические основы гидроэкструзии и винтовой экструзии;
- основы управления механическими свойствами высокоазотистых сплавов с использованием высоких давлений;
- методы и режимы формообразования изделий из порошков с использованием холодного изостатического прессования;
- новые принципы формирования наноструктурного состояния материалов в массивных образцах, основанные на использовании высоких гидростатических давлений и интенсивных пластических деформаций.

Учёными физтеха получен комплекс результатов, которые послужили развитию актуальнейших направлений науки: высокотемпературной сверхпроводимости, физики сильнокоррелированных систем, нанофизики и нанотехнологий, магнетизма, оптики, строения и свойств материалов, научных основ создания новых функциональных материалов.

Институт приобрел широкую известность как разработчик уникального криогенного, криомагнитного, радиоспектроскопического оборудования для научных экспериментов.

В институте успешно развиваются научные школы, основанные академиками А.А. Галкиным (физики высоких давлений и спектроскопии твёрдых тел), В.Г. Баряхтаром (теории магнетизма), В.И. Архаровым (мезоскопических явлений в твёрдых телах), членами-корреспондентами К.Б. Толпыго (теории динамики дефектов решетки и биофизики), Э.А. Завадским (физики фазовых превращений в экстремальных условиях), В.Н. Варюхиным (нанофизики и нанотехнологий). Эти научные школы получили широкую известность в мире.

В историю института навсегда внесены имена крупных учёных, работавших в нём. Кроме уже упомянутых, это члены-корреспонденты Б.И. Береснев, Л.Т. Цымбал, доктора наук: А.А. Боргардт, Ю.А. Браташевский, В.П. Буряк, С.Д. Вангенгейм, В.П. Дьяконов, В.И. Зайцев, Е.В. Зароченцев, В.И. Каме-

нев, В.И. Курочкин, В.П. Набережных, В.П. Пашенко, Е.П. Стефановский, Б.Я. Сухаревский, В.А. Тележкин, Е.П. Троицкая, Е.Ф. Ходосов и другие.

В 1994 г. институту было присвоено имя его основателя и первого директора – академика А.А. Галкина.

На сегодняшний день Государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина» является крупнейшим научным учреждением Донбасса. В семи научно-исследовательских, двух научно-вспомогательных отделах и 15 вспомогательных подразделениях сегодня работают 247 человек, в том числе научных сотрудников – 118. Среди них: 8 профессоров, 18 докторов и 48 кандидатов наук.

Институт обладает обширным экспериментальным парком. В распоряжении учёных имеется свыше 1600 единиц приборов и установок, десятки из которых являются уникальными.

Продолжая на современном уровне исследования, начатые основателями научных школ, институт развивает такие новые актуальные направления физической науки, как: нанофизика и наноэлектроника; физика и технология перспективных конструкционных и функциональных материалов; физика кристаллов в экстремальных условиях.

Наряду с важными фундаментальными исследованиями институт выполняет также разработки, направленные на создание новых технологий получения наноматериалов и аппаратуры для промышленных предприятий. Об актуальности и значимости этих разработок свидетельствует тот факт, что за годы существования института подано более 900 заявок и получено свыше 870 патентов и охранных документов на изобретения.

Стратегия деятельности института состоит в проведении фундаментальных и прикладных исследований, ориентированных на современные направления развития мировой науки, а именно:

- исследование микро- и макроскопических свойств твёрдого тела при различных внешних воздействиях (высоких и низких температур, высоких давлений и механических нагрузок, сильных магнитных и электрических полей, высокочастотного, радиочастотного и оптического излучений);
- разработка новых методов исследования механических, магнитных, сверхпроводящих, электрических, резонансных, оптических свойств материалов, изучение их кристаллической, магнитной и электронной структур, создание соответствующей аппаратуры и приборов;
- разработка физических основ производства материалов с заданными свойствами, изготовление опытных образцов и мелкосерийных партий изделий из таких материалов;
- практическое использование научных результатов прикладных разработок.

Большое внимание уделяется подготовке молодых учёных через аспирантуру и аттестации научных кадров высшей квалификации через диссертационный совет. С 1991 года институт издаёт научный журнал «Физика и техника высоких давлений», входящий в базу Российского индекса научного

цитирования и базу данных Всероссийского института научной и технической информации Российской академии наук.

По результатам исследований сотрудниками института издано свыше 100 монографий, ежегодно публикуется около 200 статей в ведущих отечественных и зарубежных научных изданиях. 18 сотрудников были удостоены Государственной премии в области науки и техники, 12 – именных академических и других премий, 3 – почётного звания «Заслуженный деятель науки и техники», 1 – звания «Заслуженный изобретатель», 6 стали лауреатами академической премии для молодых учёных.

В непростой период новейшей истории Государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина» по-прежнему остаётся крупнейшим и авторитетнейшим научно-исследовательским институтом Донбасса. Научный кадровый потенциал, уникальный парк экспериментального и технологического оборудования, большой опыт в проведении многоплановых научно-исследовательских работ позволили институту сохранить свои позиции в мировой науке и традиционно сотрудничать с научным сообществом Российской Федерации.

Институт вступает в своё следующее пятилетие и берёт с собой самое главное, что было создано и сохранено в течение предыдущих 55 лет, – целеустремлённость в познании законов природы, традиции доведения результатов фундаментальных исследований до готовых технологий и приборов, поддержку научных школ по широкому спектру физико-технических тематик. Перед институтом стоят задачи подготовки нового поколения молодых учёных для существующих научных школ, обновления парка научного и технологического оборудования, создания условий для выполнения научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ в интересах отечественной экономики.

Решение этих задач позволит реализовывать основную миссию института – осуществление перспективных научных проектов в целях экономического и социального развития Донецкой Народной Республики.

Редакционная коллегия

PACS: 73.22.-f, 61.48.De

В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Т.А. Хачатурова

ИНКАПСУЛИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ЦЕПОЧКОЙ АТОМОВ Fe «ЗИГЗАГ»

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

Статья поступила в редакцию 23 сентября 2020 года

В рамках теории функционала плотности проведены неэмпирические расчеты структурных, электронных и магнитных свойств углеродных нанотрубок (НТ) различных типов, инкапсулированных цепочкой атомов Fe_2 «зигзаг». Исследованы инкапсулированные атомами Fe_2 ахиральные НТ типов «зигзаг» и «кресло», а также хиральная НТ с индексами (8,2). Показано, что оптимизация структуры вдоль оси НТ может существенно увеличить энергию связи НТ с цепочкой атомов железа E_b . При больших (> 4.60 Å) радиусах инкапсулированной НТ величина E_b стремится к нулю, а магнитные моменты атомов Fe стремятся к значениям аналогичных величин в свободной цепочке атомов Fe_2 «зигзаг». Из расчетов следует, что структура $Fe_2@(5,5)$ является наиболее стабильной из всех изученных инкапсулированных НТ.

Ключевые слова: электронная структура, углеродные нанотрубки типов «зигзаг» и «кресло», хиральная нанотрубка $Fe_2@(8,2)$, инкапсулирование, цепочка атомов Fe_2 «зигзаг», энергия связи, магнитный момент атома Fe

Введение

В последнее время нанопровода переходных металлов привлекают повышенное внимание исследователей, поскольку их уникальные свойства предполагают широкое применение данных объектов во многих областях современных нанотехнологий: спинтронике, магнитной записи, высокочувствительных магнитных сенсорах [1–3]. Эти нанопровода интенсивно изучаются лабораторными методами [4–10]. Из теоретических исследований отметим первопринципные расчеты свободных нанопроводов переходных металлов [11–14]. Немало работ посвящено проблеме взаимодействия нанопроводов с кристаллической подложкой [15,16]. Но чаще всего рассматриваются нанопровода переходных металлов, находящиеся внутри углеродных НТ, которые защищают нанопровод от внешних воздействий [17–27]. Нужно заметить, что провести подобные расчеты корректно довольно сложно, поскольку в общем случае постоянные решетки вдоль оси трансляции углеродной НТ и нанопровода металла несоизмеримы.

Простейшим нанопроводом является линейная цепочка атомов. Но в обстоятельной работе [28] показано, что, по крайней мере, для $3d$ -переходных металлов энергетически существенно более выгодна зигзагообразная форма цепочки атомов. Выбор для данного исследования цепочки именно атомов Fe определяется тем, что железо является наиболее распространенным катализатором роста углеродных НТ. Таким образом, цель настоящей работы – изучение структурных, электронных и магнитных свойств углеродных НТ, инкапсулированных цепочкой атомов Fe «зигзаг». Особое внимание будет уделено энергии связи НТ с цепочкой атомов Fe.

Метод расчета

Электронное строение одномерных наноструктур рассчитывали в рамках теории функционала плотности методом проекционных присоединенных волн PAW [29] – программный пакет VASP (Vienna *ab initio* simulation package) [30]. Для обменно-корреляционного потенциала использовали не-локальное обобщенное градиентное приближение (GGA – generalized gradient approximation) в виде, предложенном Perdew–Burke–Ernzenhof [31]. В качестве псевдопотенциалов применяли стандартные псевдопотенциалы VASP. Число разбиений при интегрировании по неприводимой части зоны Бриллюэна в расчетах выбирали равным 36, а использованный максимальный волновой вектор в наборе плоских волн соответствовал энергии 400 eV. В результате самосогласованных расчетов находили оптимизированные позиции всех атомов и полную энергию системы, а затем рассчитывали зонную структуру соединения, плотность электронных и спиновых состояний и т.д. При оптимизации выполняли требование, чтобы силы, действующие на атомы, были меньше 0.02 eV/Å. Поскольку атомы Fe соседних НТ находятся на расстоянии не менее 14 Å, их взаимодействием пренебрегали.

Цепочка атомов Fe «зигзаг» и соразмерные углеродные НТ

Для линейной ферромагнитной цепочки атомов Fe постоянная решетки вдоль оси трансляции нанопровода $d = 2.28$ Å (равновесное расстояние между атомами, отвечающее минимальной энергии). В элементарной ячейке один атом Fe. Энергия связи между атомами Fe, приходящаяся на один атом, $E_b = -2.03$ eV. Отрицательное значение E_b означает, что состояние связанное. Магнитный момент атома Fe $m = 3.05_{mb}$.

Для ферромагнитной цепочки атомов Fe₂ «зигзаг» $d = 2.54$ Å. В элементарной ячейке 2 атома Fe, $E_b = -3.017$ eV, $m = 2.88_{mb}$. Иными словами, связь в случае цепочки атомов «зигзаг» существенно более прочная. Увеличение энергии связи по сравнению с таковой для линейной цепочки обусловлено тем, что в этом случае каждый атом железа фактически имеет четыре ближайших соседа (два атома на расстоянии 2.54 Å и два – на расстоянии 2.45 Å). Из проведенного анализа следует, что для НТ, инкапсулированных цепочкой атомов переходных металлов, энергетически выгодно состояние цепочки «зигзаг».

Таблица 1

Типы углеродных НТ, постоянные решетки которых соизмеримы с постоянной решетки цепочки атомов Fe₂ «зигзаг»

Индексы	C	m	mC	d	k	kd	$Q, \%$
$(n,0)$	4.26	3	12.78	2.54	5	12.70	0.63
(n,n)	2.4595	1	2.4595	2.54	1	2.54	-3.17
$(3n,n)$	15.3596	1	15.3596	2.54	6	15.24	0.78
$(3n,2n)$	18.5690	1	18.5690	2.54	7	17.78	4.44
$(4n,n)$	6.5073	2	13.0145	2.54	5	12.70	2.47
$(5n,2n)$	8.8679	2	17.7358	2.54	7	17.78	-0.25

Решетки НТ, наиболее соизмеримые с цепочкой атомов Fe₂ «зигзаг», приведены в табл. 1. Различие между кратными постоянными решетки НТ и цепочки Fe₂ показывает несоизмеримость Q . Ее величина определяется по формуле

$$Q = \frac{mC}{kd} - 1,$$

где C – постоянная решетки вдоль оси НТ, Å; m и k – количество элементарных ячеек соответственно НТ и цепочки Fe₂ в исследуемой структуре. При этом, чем Q по модулю меньше, тем точнее совпадают соответствующих решеток. В табл. 1 приведены структуры с $Q < 5\%$. На рис. 1 представлены инкапсулированные цепочкой атомов Fe₂ нанотрубки типов «зигзаг» и «кресло», а также НТ с хиральными индексами (8,2).

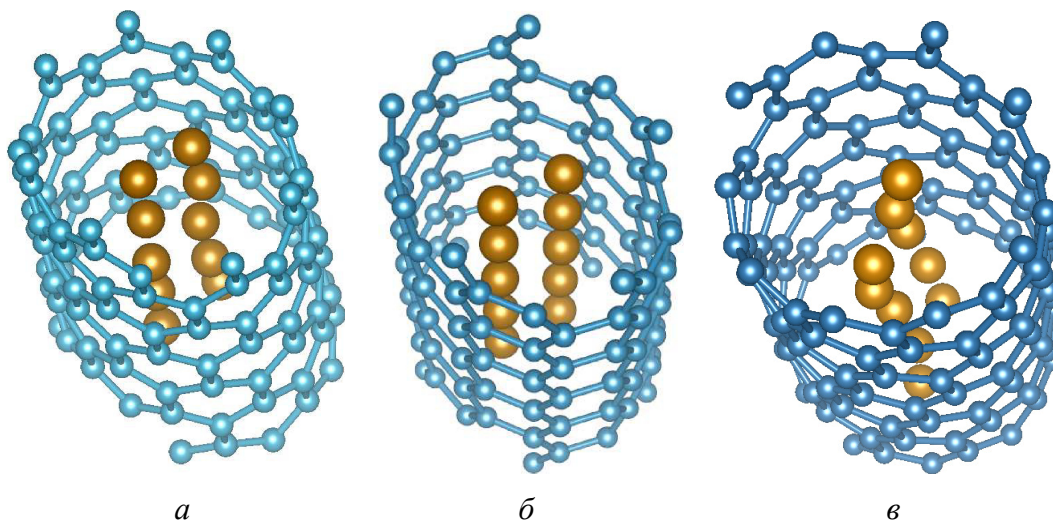


Рис. 1. Элементарные ячейки инкапсулированных цепочкой атомов Fe нанотрубок типов «зигзаг» Fe₁₀@(9,0)₃ (а), «кресло» Fe₂@(5,5) (б) и хиральной НТ Fe₁₀@(8,2)₂ (в)

Энергия связи НТ с цепочкой атомов железа E_b рассчитывается по формуле

$$E_b = \frac{E^{\text{NT+Fe}} - E^{\text{NT}}}{N_{\text{Fe}}} - E^{\text{Fe}},$$

где $E^{\text{NT+Fe}}$ – энергия ферромагнитного состояния НТ, инкапсулированной цепочкой атомов Fe; E^{Fe} – энергия свободной НТ; N_{Fe} – количество атомов Fe, приходящееся на одну элементарную ячейку; E^{Fe} – энергия свободной ферромагнитной цепочки атомов Fe, приходящаяся на один его атом.

В табл. 2 представлены результаты неэмпирических расчетов НТ типа «зигзаг», инкапсулированных цепочкой атомов Fe₂. В зависимости от радиуса НТ результаты (магнитные моменты, энергии связи) кардинально изменяются. С его ростом магнитные моменты атомов Fe увеличиваются, становятся одинаковыми и близкими к значениям в свободной цепочке Fe₂ «зигзаг» (последняя строка в табл. 2). Большая часть изученных состояний являются связанными, а самой стабильной оказывается структура Fe₁₀@(9,0)₃.

Таблица 2

Структурные, электронные и магнитные характеристики НТ Fe₁₀@(n,0)₃

Структура	N	R	m_{\min}	m_{\max}	m_{mid}	E_b
Fe ₁₀ @(7,0) ₃	84	2.91	-2.33	2.52	1.10	+0.262
Fe ₁₀ @(8,0) ₃	96	3.20	2.75	2.88	2.83	-0.013
Fe ₁₀ @(9,0) ₃	108	3.64	2.62	2.84	2.73	-0.061
Fe ₁₀ @(10,0) ₃	120	3.98	2.81	2.83	2.82	+0.052
Fe ₁₀ @(11,0) ₃	132	4.42	2.85	2.87	2.86	+0.007
Fe ₁₀ @(12,0) ₃	144	4.77	2.86	2.86	2.86	-0.021
Fe ₁₀ @(13,0) ₃	156	5.15	2.87	2.87	2.87	-0.019
Fe ₂	2	—	2.88	2.88	2.88	—

Примечание: N – количество атомов углерода в элементарной ячейке НТ; R – средний радиус НТ, инкапсулированной цепочкой атомов Fe, Å; m_{\min} , m_{\max} , m_{mid} – соответственно минимальный, максимальный, средний магнитные моменты на атоме Fe, в единицах μ_B .

Результаты исследования инкапсулированных цепочкой атомов Fe₂ «зигзаг» НТ типа «кресло» представлены в табл. 3. Незначительное количество атомов в элементарных ячейках N позволяет получить более точные значения энергий связи E_b при осуществлении процедуры оптимизации структуры по постоянной решетки C' вдоль оси НТ. Иными словами, для каждой НТ при различных значениях C' было выполнено достаточное количество расчетов энергий связи и найдено минимальное значение E_b .

Из табл. 3 хорошо видно, что оптимизация по C' существенно понижает энергию связи при небольших радиусах инкапсулированных НТ. При больших радиусах НТ ($R > 4.6$ Å) энергия связи как исходных, так и оптимизированных структур с увеличением радиуса постепенно уменьшается и становится незначительной (несколько сотых электрон-вольт). Кстати, подобная тенденция наблюдается и в инкапсулированных Fe₂ нанотрубках типа «зигзаг» (см. табл. 2). Это и понятно, поскольку при больших расстояниях между стенкой НТ и нанопроводом энергия связи должна стре-

миться к нулю, так как взаимодействие между НТ и цепочкой атомов Fe в данном случае становится достаточно малым.

Структура $\text{Fe}_2@ (5,5)$ выделяется своими характеристиками – значительным магнитным моментом (90% от максимально возможного) и максимальной энергией связи. Начиная со структуры $\text{Fe}_2@ (6,6)$, магнитные моменты атомов Fe очень близки к таким же характеристикам атомов Fe цепочки «зигзаг».

Таблица 3

Структурные, электронные и магнитные характеристики НТ $\text{Fe}_2@ (n,n)$

Структура	N	C'/C	R	m_1	m_2	E_b^*	E_b
$\text{Fe}_2@ (4,4)$	16	1.02	2.82	−0.15	2.17	+0.333	+0.245
$\text{Fe}_2@ (5,5)$	20	1.01	3.45	2.61	2.61	−0.062	−0.124
$\text{Fe}_2@ (6,6)$	24	1.0025	4.13	2.87	2.87	+0.029	+0.013
$\text{Fe}_2@ (7,7)$	28	1.005	4.80	2.88	2.88	−0.021	−0.041
$\text{Fe}_2@ (8,8)$	32	1.005	5.47	2.88	2.88	−0.021	−0.033
$\text{Fe}_2@ (9,9)$	36	1.005	6.16	2.88	2.88	−0.013	−0.025
Fe_2	2	1.00	—	2.88	2.88	—	—

Примечание: C'/C – постоянная решетки вдоль оси НТ, в относительных единицах; R – средний радиус НТ, инкапсулированной цепочкой атомов Fe, Å; m_i – магнитный момент на атоме Fe_i , в единицах μ_B ; E_b^* , E_b – энергии связи соответственно до и после оптимизации.

Плотность d -состояний электронов атомов Fe для всех исследуемых структур $\text{Fe}_2@ (n,n)$ представлена на рис. 2. Существенное расширение энергетического интервала d -состояний Fe в структуре $\text{Fe}_2@ (4,4)$ (рис. 2, кривые 2а, 2б) по сравнению с интервалом состояний Fe в свободной цепочке атомов Fe «зигзаг» (рис. 2, кривая 1) свидетельствует о сильной sd - и, в особенности, pd -гибридизации электронов НТ и нанопровода. Обращают на себя внимание и различия в плотности d -состояний Fe_1 и Fe_2 структуры $\text{Fe}_2@ (4,4)$. Для остальных рассматриваемых структур плотности d -состояний Fe_1 и Fe_2 одинаковы. В соединении $\text{Fe}_2@ (5,5)$ (рис. 2, кривая 3) гибридизация s -, p -электронов атомов углерода с d -электронами железа менее выражена, чем в $\text{Fe}_2@ (4,4)$. Для остальных структур гибридизация электронов атомов C и Fe практически отсутствует. Но даже в НТ с наибольшим радиусом – $\text{Fe}_2@ (9,9)$, плотности d -состояний Fe инкапсулированной НТ и свободного нанопровода не идентичны. Это связано в первую очередь с различной симметрией этих структур.

Таблица 4

Структурные, электронные и магнитные характеристики хиральной НТ $\text{Fe}_{10}@ (8,2)_2$

Структура	N	R	m_{\min}	m_{\max}	m_{mid}	E_b
$\text{Fe}_{10}@ (8,2)_2$	112	3.65	2.76	2.88	2.82	−0,031
Fe_2	2	—	2.88	2.88	2.88	—

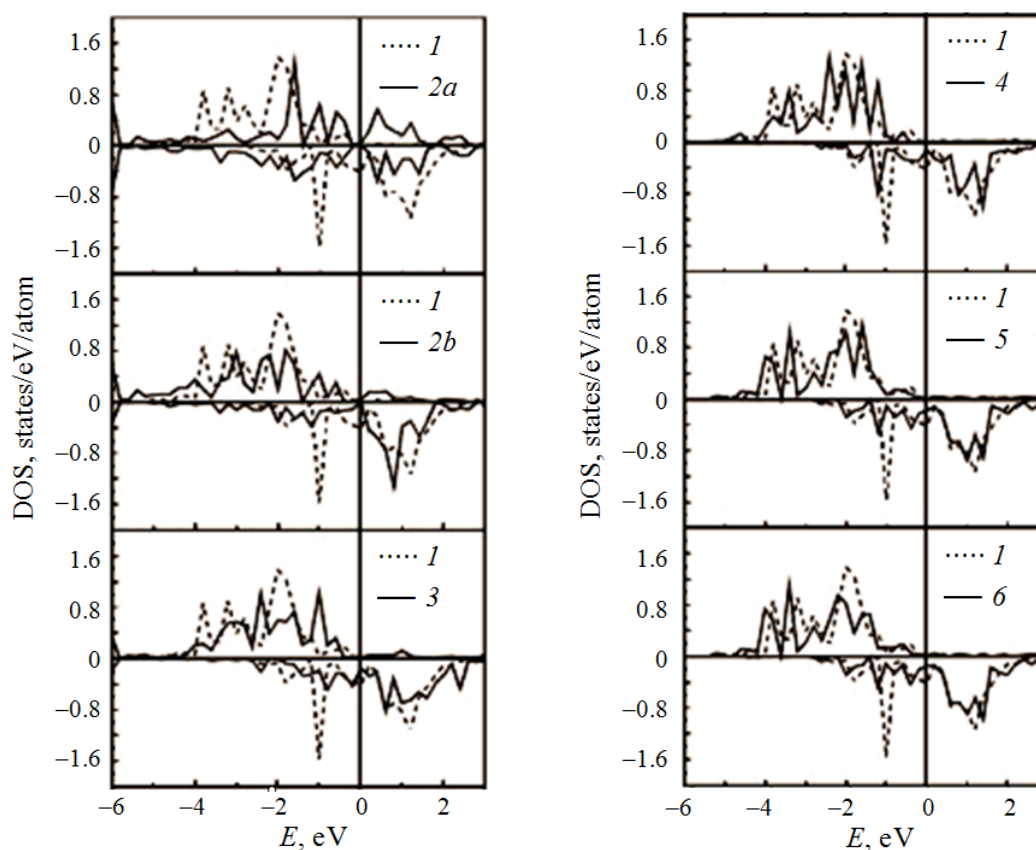


Рис. 2. Полная плотность d -состояний атома Fe в различных структурах: 1 – Fe_2 ; 2a – Fe_1 в $\text{Fe}_2@(\text{4,4})$; 2b – Fe_2 в $\text{Fe}_2@(\text{4,4})$; 3 – атомов Fe в $\text{Fe}_2@(\text{5,5})$; 4 – $\text{Fe}_2@(\text{6,6})$; 5 – $\text{Fe}_2@(\text{8,8})$; 6 – $\text{Fe}_2@(\text{9,9})$

Более сложной задачей оказались неэмпирические расчеты электронной структуры хиральной НТ, инкапсулированной цепочкой атомов Fe_2 «зигзаг» (табл. 4). Это связано и с большим количеством атомов в элементарной ячейке, и с винтообразностью атомной структуры НТ.

В результате неэмпирического расчета было получено энергетически выгодное связанное состояние с довольно большими магнитными моментами атомов Fe. Заметим, что подобные исследования инкапсулирования хиральной НТ цепочкой атомов Fe крайне редки [26].

На рис. 3 приведена зависимость энергии связи E_b от радиуса R для всех типов инкапсулированных НТ.

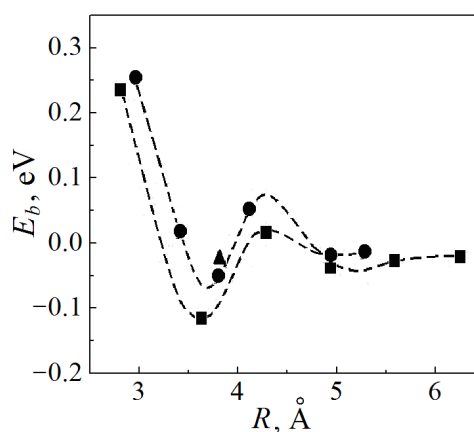


Рис. 3. Зависимость энергии связи E_b от радиуса R для всех инкапсулированных НТ: ■ – $\text{Fe}_2@(\text{n,n})$, ● – $\text{Fe}_{10}@(\text{n},0)_3$, ▲ – $\text{Fe}_{10}@(\text{8},2)_2$

При всем различии результатов можно отметить некоторые общие тенденции. При $R < 3.1 \text{ \AA}$ энергия связи положительна. НТ очень узкие, и имеет место сильная sd - и pd -гибридизация электронов НТ и нанопровода Fe. Если величина R находится в диапазоне $3.1\text{--}3.8 \text{ \AA}$, состояние инкапсулированной НТ связанное, sp -гибридизация электронов атомов C с d -электронами атомов Fe менее выражена. Следующий диапазон $R = 3.8\text{--}4.6 \text{ \AA}$ характеризуется положительной энергией связи между НТ и цепочкой атомов Fe, гибридизация электронов атомов C с электронами атомов Fe практически отсутствует. Наконец, когда $R > 4.6 \text{ \AA}$, небольшая (несколько сотых электрон-вольт) энергия связи постепенно уменьшается и стремится к нулю, поскольку взаимодействие между НТ и цепочкой атомов Fe в таком случае становится незначительным.

Заключение

Методами функционала плотности были проведены неэмпирические расчеты зонной структуры углеродных НТ различных типов, инкапсулированных цепочкой атомов Fe «зигзаг». Изучен ряд НТ типов «зигзаг» $\text{Fe}_{10}@(n,0)_3$ и «кресло» $\text{Fe}_2@(n,n)$, а также хиральная НТ $\text{Fe}_{10}@(8,2)_2$. Выяснилось, что для большинства исследуемых НТ инкапсулирование цепочкой атомов Fe энергетически выгодно. Если радиус инкапсулированных нанотрубок $R = 3.1\text{--}3.8 \text{ \AA}$, их состояние связанное. Это определяется sp -гибридизацией электронов атомов C с d -электронами атомов Fe.

Расчеты показали, что оптимизация структуры вдоль оси НТ может существенно изменять энергию связи НТ с цепочкой атомов Fe. Так, для структуры $\text{Fe}_2@(5,5)$ энергия связи изменяется в 2 раза – от -0.062 до -0.124 eV .

При больших радиусах ($R > 4.6 \text{ \AA}$) энергия связи инкапсулированной НТ и цепочки атомов Fe стремится к нулю, а магнитные моменты атомов Fe стремятся к значениям аналогичных величин в свободной цепочке атомов Fe «зигзаг».

1. K. Svensson, H. Olin, E. Olsson, Phys. Rev. Lett. **93**, 145901 (2004).
2. N.Y. Jin-Phillipp, M. Pühle, Phys. Rev. **B70**, 245421 (2004).
3. П.Н. Дьячков, Электронные свойства и применение нанотрубок, Бином. Лаборатория знаний, Москва (2011).
4. J.H. Warner, M.H. Rummeli, A. Bachmatiak, B. Büchner, Phys. Rev. **B81**, 155419 (2010).
5. C. Guerret-Piécourt, Y. Le Bouar, A. Loiseau, H. Pascard, Nature **372**, 761 (1994).
6. G.E. Grechnev, V.A. Desnenko, A.V. Fedorchenko, A.S. Panfilov, L.Yu. Matrui, Yu.I. Prylutskyy, M.I. Grybova, U. Ritter, P. Scharff, Yu.A. Kolesnichenko, ФНТ **36**, 1347 (2010).
7. S. Karmakar, S.M. Sharma, P.V. Teredesai, A.K. Sood, Phys. Rev. **B69**, 165414 (2010).
8. M.N. Ou, T.J. Yang, Y.Y. Chen, Chin. J. Phys. **47**, 848 (2009).
9. Т.А. Лень, Л.Ю. Магуй, И.В. Овсиенко, Ю.И. Прилуцкий, В.В. Андриевский, И.Б. Беркутов, Г.Е. Гречнев, Ю.А. Колесниченко, ФНТ **37**, 1027 (2011).
10. A. Briones-Leon, P. Ayala, X. Liu, K. Yanagi, E. Weschke, M. Eisterer, H. Jiang, H. Kautz, T. Pichler, H. Shiozawa, Phys. Rev. **B87**, 195435 (2013).
11. B. Hope, A. Horsfield, Phys. Rev. **B77**, 094442 (2008).

12. B.G. But'ko, A.A. Gusev, T.H. Shevtsova, Yu.G. Paishkevich, ФНТ **38**, 1433 (2012).
13. M. Zeleny, M. Sob, J. Hafner, Phys. Rev. **B79**, 134421 (2009).
14. T. Shimada, Y. Ishii, T. Kitamura, Phys. Rev. **B84**, 174405 (2011).
15. S.J. Luo, G.Y. Cuo, A. Laref, J. Phys. Chem. **113**, 14615 (2009).
16. J.C. Tung, G.Y. Guo, Comp. Phys. Commun. **182**, 84 (2011).
17. Y.J. Kang, J. Choi, C.Y. Moon, K.J. Chang, Phys. Rev. **B71**, 115441 (2005).
18. Y.J. Kang, K.J. Chang, Physica **B376–377**, 311 (2006).
19. E.M. Diniz, R.W. Nunes, H. Chacham, M.S.C. Mazzoni, Phys. Rev. **B81**, 153413 (2010).
20. M. Weissmann, G. Garsia, M. Kiwi, R. Ramirez, C.C. Eu, Phys. Rev. **B73**, 125435 (2006).
21. Y. Xie, J.M. Zhang, Y.P. Huo, Eur. Phys. J. **B81**, 459 (2011).
22. V.V. Ivanovskaya, C. Köhler, G. Seifert, Phys. Rev. **B75**, 075410 (2007).
23. S.F. Wang, Y. Zhang, L.Y. Chen, J.M. Zhang, K.W. Xu, Phys. Status Solidi **A208**, 97 (2011).
24. Y.R. Jang, J.I. Lee, Phys. Status Solidi **B244**, 4407 (2007).
25. Y. Sun, X. Yang, J. Ni, Phys. Rev. **B76**, 035407 (2007).
26. B.G. But'ko, A.A. Gusev, T.H. Shevtsova, Yu.G. Paishkevich, ФНТ **40**, 699 (2014).
27. J. Kazeroonski, S. Piskunov, Y.F. Zhukovskii, P.N. D'yachkov, S. Bellucci, Chem. Phys. Lett. **577**, 92 (2013).
28. J.C. Tung, G.Y. Guo, Phys. Rev. **B76**, 094413 (2007).
29. G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. **B59**, 1758 (1999).
30. G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. **B48**, 13115 (1993).
31. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).

V.G. Boutko, A.A. Gusev, T.A. Khachaturova

INCAPSULATION OF CARBON NANOTUBES BY THE «ZIGZAG» Fe ATOM CHAIN

In the framework of the density functional theory, *ab initio* calculations of the structural, electronic and magnetic properties of carbon nanotubes (NT) of various types encapsulated by a «zigzag» chain of Fe₂ atoms were carried out. We studied Fe₂ encapsulated achiral «zigzag» and «armchair» NTs as well as chiral NT with indices (8,2). It is shown that optimization of the structure along the NT axis can significantly increase the binding energy of the NT and the chain of Fe atoms. It follows from the calculations that Fe₂@(5,5) structure is the most stable of all the investigated encapsulated nanotubes. At large radii of the encapsulated NTs (> 4.60 Å), the binding energy of the NT and the chain of Fe atoms tends to zero, and the magnetic moments of the Fe atoms tend to the values of similar values in the free «zigzag» chain of Fe₂ atoms

Keywords: electronic structure, carbon NTs of «zigzag» and «armchair» types, chiral NT Fe₂@(8,2), encapsulation, «zigzag» Fe atom chain, binding energy, magnetic moment of the Fe atom

Fig. 1. Unit cells of NTs encapsulated by a chain of Fe atoms of «zigzag» Fe₁₀@(9,0)₃ type (a), «armchair» Fe₂@(5,5) (b) and chiral NT Fe₂@C(8,2) (c)

Fig. 2. Total density of *d*-states of the Fe atom in various structures: 1 – Fe₂; 2a – Fe₁ in Fe₂@(4,4); 2b – Fe₂ in Fe₂@(4,4); 3 – Fe atoms in Fe₂@(5,5); 4 – Fe₂@(6,6); 5 – Fe₂@(8,8); 6 – Fe₂@(9,9)

Fig. 3. Dependence of the binding energy *E_b* on the radius *R* for all encapsulated NTs: ■ – Fe₂@(*n*,*n*), ● – Fe₁₀@(*n*,0)₃, ▲ – Fe₁₀@(8,2)₂

PACS: 63.20.Ry, 63.20.-e, 64.70.qj, 65.40.-b

В.В. Шелест, А.В. Христов, Д.А. Червинский

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНОГО АНГАРМОНИЗМА
НА ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИЕ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ В ФОРМАЛИЗМЕ
ТЕРМОДИНАМИКИ УСТОЙЧИВОСТИ
РАВНОВЕСНОГО ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ

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

Статья поступила в редакцию 24 июня 2020 года

Изучены взаимообусловленность дилатометрических и калориметрических свойств конденсированной среды с точки зрения комплексного ангармонизма, а также их влияние на условия термодинамической устойчивости фазового состояния системы [1–9].

Ключевые слова: термодинамические коэффициенты, комплексный ангармонизм, параметр Грюнайзена, дилатометрия, термодинамика устойчивости, детерминант устойчивости

Введение

Дилатометрия – наука, изучающая свойства конденсированной среды, связанные с изменением объема (которое обусловлено влиянием температуры T , давления P , электрических и магнитных полей, ионизирующего излучения, внутренних физико-химических процессов и т.д.) и сопутствующих этому эффектов (локальное изменение физико-химических параметров среды, фазовые превращения) [1–4].

Основными измеряемыми характеристиками изотропной среды являются изобарический и адиабатический коэффициенты теплового расширения/сжатия среды α_P , α_S и параметр Грюнайзена γ_G :

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \alpha_S = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S, \quad \gamma_G = V \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V.$$

Физическая взаимообусловленность параметров связана с комплексным ангармонизмом и выражается через соотношение Грюнайзена, записанное в стандартной форме [2–4]:

$$\gamma_G = \frac{V}{C_V} \alpha_P K_T,$$

где $K_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$ – изотермический модуль упругости, $\beta_V = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ – термический коэффициент давления.

Легко показать, что параметр Грюнайзена может быть представлен и в нетрадиционной форме, в частности [2–5]:

$$\gamma_G = V \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V = -\frac{1}{T\alpha_S} = \frac{PV}{C_V} \beta_V.$$

Цель статьи – определение связей между тепловыми, механическими и калориметрическими коэффициентами, которые могут быть выражены через величины, характеризующие комплексный ангармонизм. Указанные коэффициенты составляют детерминант устойчивости D_y (см. ниже), который согласно принципам термодинамики является основной величиной, характеризующей равновесные и аномальные состояния.

1. Определение калориметрических величин

Калориметрические коэффициенты будем определять, исходя из второго принципа термодинамики, записанного в виде

$$\delta Q = T dS. \quad (1.1)$$

Дифференциалы в данном уравнении могут быть представлены зависящими от пары переменных (x, y) , выбираемых из множества термодинамических переменных (T, V, P) , которые связываются уравнением состояния $f(T, V, P) = 0$. В общем виде указанные дифференциалы могут быть записаны в форме

$$\delta Q(x, y) = A(x, y)dx + B(x, y)dy. \quad (1.2)$$

В развернутом виде эти же дифференциалы будут выглядеть следующим образом:

$$\delta Q(x, y) = \left(\frac{\partial Q}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial Q}{\partial y} \right)_x dy = T \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_y dx + T \left(\frac{\partial S}{\partial y} \right)_x dy. \quad (1.3)$$

Для более строгого обозначения соответствия коэффициентов тому или иному физическому процессу введем верхние индексы, описывающие принадлежность параметров поверхности $z = z(x, y)$. В этом контексте все калориметрические процессы можно разбить на три класса: термические ($z = T$), хориические ($z = V$) и барические ($z = P$).

Таким образом, для пары переменных $(x, y) = (T, V)$, когда переменная $z = P(V, T)$, имеем

$$C_V^{(P)}(T, V) = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V^{(P)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V^{(P)}, \quad (1.4)$$

$$l_T^{(P)}(T, V) = \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T^{(P)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T^{(P)}. \quad (1.5)$$

Здесь $C_V^{(P)}$ – изохорическая теплоемкость, характеризующая термическую зависимость соответствующего калориметрического коэффициента в барических процессах, а $l_T^{(P)}$ – изотермическая величина, характеризующая поглощение/выделение теплоты при изменении объема системы в барических процессах.

Для хорических процессов, когда $z = V$, а $(x, y) = (T, P)$, имеем

$$C_P^{(V)}(T, P) = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P^{(V)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P^{(V)}, \quad (1.6)$$

$$l_T^{(V)}(T, P) = \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_T^{(V)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T^{(V)}, \quad (1.7)$$

где $C_P^{(V)}$ – стандартная изобарическая теплоемкость [1–4], $l_T^{(V)}$ – изотермический коэффициент, характеризующий изменение теплоты при изотермическом сдавливании в хорических процессах [1–6].

Для термических процессов приняты обозначения

$$m_V^{(T)}(P, V) = \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_V^{(T)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V^{(T)}, \quad (1.8)$$

$$m_P^{(T)}(P, V) = \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_P^{(T)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P^{(T)}. \quad (1.9)$$

Здесь $m_V^{(T)}$, $m_P^{(T)}$ – коэффициенты соответственно изохорического сдавливания и изобарического расширения [1–6].

2. Определение связей калориметрических термодинамических коэффициентов между собой и с другими термодинамическими параметрами комбинированным методом внешних дифференциальных форм и якобианов

Задача получения всевозможных связей между термодинамическими производными одних переменных по другим на множестве (T, S, P, V) может быть решена методами внешних дифференциальных форм. В работах [4,10] продемонстрирована связь исчисления последних с методологией якобианов. В контексте этой идеологии любой якобиан символически можно рассматривать как дробь, представляющую собой отношение дифференциальных форм соответствующей размерности. В частности, якобиан размерности 2 можно представить в виде дроби как отношение 2-форм и в последующем работать с ними, опираясь на алгебраические правила (по аналогии с якобианами, см. [4,10]).

Поскольку в термодинамике мы имеем дело с поверхностями, каждая из переменных вышеуказанного множества может выступать в качестве функции любых двух из трех оставшихся.

Согласно вышеизложенному будем придерживаться следующей символики:

$$\frac{\tilde{d}u \wedge \tilde{d}v}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}, \quad (2.1)$$

где переменные $x \neq y \neq u \neq v$ выбираются из множества (T, S, P, V) . Доказательство соотношения (2.1) тривиально [4,10].

Имеют место очевидные соотношения

$$\frac{\tilde{d}u \wedge \tilde{d}y}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y} = \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y \quad \text{и} \quad \frac{\tilde{d}u \wedge \tilde{d}v}{\tilde{d}u \wedge \tilde{d}v} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(u, v)} = 1. \quad (2.2)$$

В последующих расчетах будем опираться на калибровочное соотношение [4,10]:

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} = 1. \quad (2.3)$$

Таким образом, из множества четырех переменных можно составить шесть независимых пар (T, S) , (T, P) , (T, V) , (S, P) , (S, V) , (P, V) и образовать соответственно шесть 2-форм вида $\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S$, $\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P$, $\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V$, $\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P$, $\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V$, $\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V$. Из этих 2-форм можно образовать шесть дробей типа условной единицы [4,10] (2-форма, деленная сама на себя):

$$\frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} = \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} = \dots = 1. \quad (2.4)$$

Кроме того, можно составить 10 пар взаимно обратных дробей из вышеприведенного ряда вида

$$\begin{aligned} & \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} \quad \text{и} \quad \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}; \\ & \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V} \quad \text{и} \quad \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}; \\ & \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P} \quad \text{и} \quad \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}; \\ & \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V} \quad \text{и} \quad \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}; \\ & \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \quad \text{и} \quad \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Остальные пары дробей образуются аналогично.

Таким образом, опуская верхние индексы в формулах (1.4)–(1.9) и используя символику условных единиц, найдем наиболее простые соотношения для соответствующих коэффициентов. Например,

$$\begin{aligned}
 C_V &= T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = T \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}V} \cdot 1 = T \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S} = \\
 &= T \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}V} = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, S)} \cdot \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = -T \frac{\partial(S, V)}{\partial(S, T)} \cdot \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = \\
 &= -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -TV P \alpha_S \beta_V. \quad (2.6)
 \end{aligned}$$

Если использовать обратную условную единицу, то будем иметь

$$\begin{aligned}
 C_V &= T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = T \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}V} \cdot 1 = T \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S}{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V} = \\
 &= T \left(\frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}V} \cdot 1 \right) \left(\frac{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S}{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V} \cdot 1 \right) = T \left(\frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V} \right) \left(\frac{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S}{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}S}{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}S} \right) = \\
 &= T \left(\frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}V} \right) \left(\frac{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S}{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}S}{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V} \right) = T \left(\frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \cdot \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \right) \left(\frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \cdot \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, V)} \right) = \\
 &= T \left(\frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \cdot 1 \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right) \left(\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \cdot \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, V)} \cdot 1 \right) = \\
 &= T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \cdot \frac{\partial(T, S)}{\partial(T, S)} \right) \left(\frac{\partial(V, S)}{\partial(P, V)} \cdot \frac{\partial(T, S)}{\partial(T, S)} \right) = \\
 &= T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, S)} \cdot \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} \right) \left(\frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \cdot \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} \right) = \\
 &= -T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \cdot 1 \right) \left(\frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \cdot 1 \right) = \\
 &= -T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = -T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = -TV P \beta_V \alpha_S.
 \end{aligned}$$

Если выбрать за условную единицу дробь вида $\frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T}{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T}$, то будем иметь

$$\begin{aligned}
 C_V &= T \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T}{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T} = T \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}V} = T \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T} \cdot \frac{\partial(P, T)}{\partial(T, V)} = \\
 &= T \left(-\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T} \cdot 1 = -T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S} = \\
 &= -T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T} = -T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, S)} \cdot \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, T)} =
 \end{aligned}$$

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

При переходе к термодинамическим коэффициентам получаем

$$C_V = -TVK_T\alpha_S\alpha_P. \quad (2.7)$$

Проверка данного соотношения методом якобианов элементарна.

Если в только что проведенных преобразованиях за вторую условную единицу возьмем $\frac{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T}$, то после элементарных преобразований придем к тождеству

$$C_V = -T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T} = -T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(-\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = C_V.$$

В то же время если использовать условную единицу вида $\frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}P}{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}P}$, то в результате стандартных преобразований получим соотношение, связывающее теплоемкость с механическими коэффициентами:

$$\begin{aligned} C_V &= T \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}P}{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}P} = T \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}P}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V} = T \frac{\partial(S,V)}{\partial(S,P)} \cdot \frac{\partial(S,P)}{\partial(T,V)} = \\ &= T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right\} = C_V \frac{K_T}{K_S} + TVP \frac{\beta_V}{K_S} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T. \end{aligned}$$

Преобразуем производную во втором слагаемом.

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

Таким образом, подставляя указанную величину в предшествующее соотношение, определяем из него изохорическую теплоемкость вида

$$C_V = \frac{TVP^2\beta_V^2}{K_S - K_T}. \quad (2.8)$$

Если в формуле (2.8) положим $P\beta_V = K_T\alpha_P$ (см. ниже), то получим эквивалентное выражение [6].

Теперь проведем подобные преобразования с изобарической теплоемкостью. Запишем:

$$\begin{aligned} C_P &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)} = T \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}P}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}P} \cdot 1 = T \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}P}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}S} = \\ &= T \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}P}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}P} = T \frac{\partial(S,P)}{\partial(T,S)} \cdot \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,P)} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = TPV\beta_S\alpha_P. \quad (2.9) \end{aligned}$$

Если в последнем преобразовании использовать инверсную условную единицу, то будем иметь

$$\begin{aligned}
 C_P &= T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} \cdot 1 = T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} = T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} = \\
 &= T \left(\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} \cdot 1 \right) \left(\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} \cdot 1 \right) = T \left(\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \right) \left(\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V} \right) = \\
 &= T \left(\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} \right) \left(\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} \right) = \\
 &= T \left(\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, P)} \right) \left(\frac{\partial(S, T)}{\partial(S, V)} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} \right) = T \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, P)} \cdot \frac{\partial(S, T)}{\partial(S, V)} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} = \\
 &= T \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, P)} \cdot \frac{\partial(S, T)}{\partial(S, V)} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} = T \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, P)} \cdot \frac{\partial(S, T)}{\partial(S, V)} \cdot \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} \cdot \frac{\partial(S, V)}{\partial(V, T)} = \\
 &= -T \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -\frac{1}{P\beta_V} \cdot \frac{1}{V\alpha_S} \cdot C_P \frac{C_V}{T} = C_P.
 \end{aligned}$$

Из последнего равенства найдем изохорическую теплоемкость в виде

$$C_V = -PVT\beta_V\alpha_S. \quad (2.10)$$

Исследуем изобарическую теплоемкость:

$$\begin{aligned}
 C_P &= T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} = T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} \cdot 1 = T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} = T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} = \\
 &= T \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, T)} \cdot \frac{\partial(V, T)}{\partial(T, P)} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, T)} = \frac{TV}{K_T} \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right\} = \\
 &= \frac{TV}{K_T} \left(\frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} \cdot 1 \cdot P\beta_V + \frac{C_V}{T} \cdot \frac{K_T}{V} \right) = \frac{TV P\beta_V}{K_T} \cdot \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} \cdot \frac{\partial(V, P)}{\partial(S, T)} + C_V = \frac{TV P^2 \beta_V^2}{K_T} + C_V.
 \end{aligned}$$

Таким образом, мы получили нестандартное термодинамическое соотношение

$$C_P = C_V + \frac{TV P^2 \beta_V^2}{K_T}. \quad (2.11)$$

Методами якобианов или внешних дифференциальных форм легко доказать справедливость связи между термодинамическими коэффициентами:

$$PV \frac{\beta_V}{K_T} = -\frac{\partial(P, V)/\partial(T, V)}{\partial(P, T)/\partial(V, T)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, T)} = V\alpha_P.$$

Последнее равенство позволяет нам записать (2.11) в другой форме

$$C_P = C_V + TPV\beta_V\alpha_P = C_V + TVK_T\alpha_P^2. \quad (2.12)$$

Свяжем изобарическую теплоемкость с параметром Грюнайзена [2–9]:

$$\gamma_G = \frac{V}{C_V} P \beta_V = \frac{V}{C_V} K_T \alpha_P. \quad (2.13)$$

Используя такое определение, из (2.12) получаем известную формулу [3–7], связывающую теплоемкости исключительно с величинами, характеризующими агармонизм изотропной среды, и температурой:

$$\frac{C_P}{C_V} = 1 + T \gamma_G \alpha_P. \quad (2.14)$$

Получим еще одно важное соотношение [6] (но полученное нами другим путем):

$$\begin{aligned} C_P &= T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S} = T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, S)} \cdot \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, P)} = \\ &= -T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \right] = \\ &= T \frac{K_S}{V} \left(V \alpha_P \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} \cdot \frac{\partial(V, P)}{\partial(V, P)} + \frac{V}{K_T} \cdot \frac{C_P}{T} \right) = \\ &= T \frac{K_S}{V} \left(V \alpha_P \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, P)} \cdot \frac{\partial(V, P)}{\partial(P, T)} + \frac{V}{K_T} \cdot \frac{C_P}{T} \right) = T \frac{K_S}{V} \left(-V \alpha_P \cdot 1 \cdot \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} + \frac{V}{K_T} \cdot \frac{C_P}{T} \right) = \\ &= T \frac{K_S}{V} \left[-(V \alpha_P)^2 + \frac{V}{K_T} \cdot \frac{C_P}{T} \right] = -TV K_S \alpha_P^2 + \frac{K_S}{K_T} C_P. \end{aligned}$$

Выразив отсюда C_P , получим искомое соотношение [6]:

$$C_P = TV \frac{K_S K_T}{K_S - K_T} \alpha_P^2. \quad (2.15)$$

Изучим изотермические калориметрические коэффициенты. Согласно определению и в соответствии с вышеизложенным имеем

$$l_T^{(V)} = T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} \cdot 1 = T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T} = T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -TV \alpha_P. \quad (2.16)$$

В случае условной единицы вида $\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V / \tilde{d}S \wedge \tilde{d}V$ получаем

$$\begin{aligned} l_T^{(V)} &= T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} \cdot 1 = T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V} = T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} = \\ &= T \frac{\partial(S, T)}{\partial(S, V)} \cdot \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, T)} = \frac{T}{V \alpha_S} \cdot \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \cdot \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, T)} = -\frac{T}{V \alpha_S} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{C_V}{\alpha_S K_T}. \quad (2.17) \end{aligned}$$

Аналогичным способом находим

$$\begin{aligned}
 l_T^{(V)} &= T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} \cdot 1 = T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P} = T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} = \\
 &= T \frac{1}{\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}} \left(- \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} \right) = -T \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -\frac{C_P}{P\beta_S}. \quad (2.18)
 \end{aligned}$$

Из (2.17) и (2.18) следует связь

$$K_S \alpha_S = -P\beta_S, \quad (2.19)$$

что легко доказывается с помощью внешних дифференциальных форм или методом якобианов.

Рассмотрим еще один вариант преобразования вышеупомянутой величины:

$$\begin{aligned}
 l_T^{(V)} &= T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} \cdot 1 = T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} = T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} = \\
 &= T \left(\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \right) = \\
 &= T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T (-1) \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} = T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -TV P \frac{\beta_V}{K_T}. \quad (2.20)
 \end{aligned}$$

С другой стороны, поскольку

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

из (2.20) следует (2.16).

Кроме этого, из уравнений (2.16) и (2.20) вытекает соотношение

$$K_T \alpha_P = P\beta_V. \quad (2.21)$$

Более того, опираясь на (2.19), (2.21), а также на равенство

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{K_S}{K_T}, \quad (2.22)$$

получаемое методами внешних дифференциальных форм либо якобианов, можно вывести дополнительные связи между термодинамическими коэффициентами.

Подобным образом преобразуем величину $l_T^{(P)}$:

$$\begin{aligned}
 l_T^{(P)} &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \cdot 1 = T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T} = \\
 &= T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} = T \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = TP\beta_V. \quad (2.23)
 \end{aligned}$$

При использовании обратной условной единицы будем иметь

$$l_T^{(P)} = T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} = T \left(\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \cdot 1 \right) \left(\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} \cdot 1 \right).$$

Если условные единицы в скобках одинаковы, то результат будет один, если разные – то другой. Продемонстрируем это.

$$\begin{aligned} l_T^{(P)} &= T \left(\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V} \right) \left(\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P} \right) = \\ &= T \left(\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \right) \left(\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} \right) = \\ &= T \left[\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \left(-\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right] \left[\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \left(-\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V \right] = C_V \frac{1}{(V\alpha_S)^2} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V. \end{aligned} \quad (2.24)$$

Для разных условных единиц имеем

$$\begin{aligned} l_T^{(P)} &= T \left(\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V} \right) \left(\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P} \right) = \\ &= T \left(\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \right) \left(\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} \right) = \\ &= T \left[\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \left(-\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right] \left[\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P \right] = -C_V \frac{1}{V\alpha_S P\beta_S} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Теперь для преобразования параметра $l_T^{(P)}$ используем другой тип условной единицы, а именно:

$$\begin{aligned} l_T^{(P)} &= T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} = T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} = \\ &= T \cdot 1 \cdot \frac{\partial(V, P)}{\partial(V, T)} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = TP\beta_V. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Опираясь на вышеизложенную методологию, нетрудно показать, что calorиметрические коэффициенты, характеризующие соответственно термические процессы (т.е. где температура выступает как параметр, обозначаемый верхним индексом) изменения теплоты в результате изохорического изменения давления $m_V^{(T)}$ и изобарического изменения объема $m_P^{(T)}$, выражаются формулами

$$m_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V = -TV\alpha_S = \frac{C_V}{P\beta_V} = \frac{V}{\gamma_G} = \frac{C_V}{K_T\alpha_P} = \frac{C_P}{K_S\alpha_P}, \quad (2.27)$$

$$m_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P = \frac{C_P}{V\alpha_P} = \frac{C_P}{C_V} \cdot \frac{K_T}{\gamma_G}. \quad (2.28)$$

Здесь и далее, когда отсутствует надобность, не пишем верхний индекс в обозначениях коэффициентов.

Вызывает интерес получение более сложной связи между коэффициентами, например

$$\begin{aligned} m_V &= T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V = T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} = T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} = \\ &= T \frac{1}{V\alpha_P} \cdot \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, T)} = \frac{T}{V\alpha_P} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right]. \end{aligned}$$

Определяя производную

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

и подставляя ее в предыдущее соотношение, получаем

$$m_V = \frac{T}{V\alpha_P} \left(V\alpha_P \frac{C_P}{T} + V\alpha_P \frac{V}{K_T} \right) = C_P + \frac{TV}{K_T}. \quad (2.29)$$

Аналогично находим

$$\begin{aligned} m_P &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P = T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} = T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} = \\ &= \frac{T}{P\beta_V} \cdot \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, T)} = \frac{T}{P\beta_V} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_V \right]. \end{aligned}$$

Поскольку $(\partial S / \partial V)_T = P\beta_V$ (см. выше), окончательно имеем

$$m_P = \frac{T}{P\beta_V} \left(P\beta_V \frac{C_V}{T} + \frac{K_T}{V} P\beta_V \right) = C_V + \frac{TK_T}{V}. \quad (2.30)$$

В последующих вычислениях будем опираться на уравнение [6]:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_z + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y, \quad (2.31)$$

где $\varphi = \varphi(x, y, z(x, y))$ при условии $y = \text{const}$, а переменные x, y, z пробегает значения (T, S, P, V) .

Запишем (2.31) с использованием внешних дифференциальных форм:

$$\frac{\tilde{d}\varphi \wedge \tilde{d}y}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y} = \frac{\tilde{d}\varphi \wedge \tilde{d}z}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}z} + \frac{\tilde{d}\varphi \wedge \tilde{d}x}{\tilde{d}z \wedge \tilde{d}x} \cdot \frac{\tilde{d}z \wedge \tilde{d}y}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y}. \quad (2.32)$$

В конкретном случае определения калориметрических параметров при использовании формулы (2.32) при $\varphi = S$ следует рассмотреть следующие три случая с разной фиксацией переменной y (выделяя в каждом два варианта – А и Б, соответствующих тому или иному выбору переменной x , при этом автоматически изменяется переменная $z = z(x, y)$): 1) $y = T$, тогда при $x = V$ (вариант А) $z = P(V, T)$, а при $x = P$ (вариант Б) $z = V(P, T)$; 2) $y = V$, тогда при $x = T$ (вариант А) имеем $z = P(V, T)$, а при $x = P$ (вариант Б) $z = T(V, P)$; 3) $y = P$, тогда при $x = T$ (вариант А) $z = V(T, P)$, а при $x = V$ (вариант Б) $z = T(V, P)$.

В первом случае для варианта А уравнение (2.32) приобретает вид

$$\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} = \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} + \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T}. \quad (2.33)$$

В терминологии якобианов данное соотношение можно записать как

$$\frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} = \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} + \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \cdot \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)}. \quad (2.34)$$

Равенство (2.34) определяет связь между термодинамическими производными:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T. \quad (2.35)$$

В свою очередь, выражение (2.35) можно представить как связь между термодинамическими коэффициентами:

$$l_T^{(P)} = m_P^{(T)} - m_V^{(T)} \frac{K_T}{V}. \quad (2.36)$$

Для варианта Б записываем:

$$\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} = \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} + \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}. \quad (2.37)$$

В терминологии якобианов это равенство будет выглядеть как

$$\frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} = \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} + \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} \cdot \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)}. \quad (2.38)$$

Соответствующая связь между термодинамическими производными имеет вид

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (2.39)$$

Выражение (2.39) может быть записано в терминах термодинамических коэффициентов:

$$l_T^{(V)} = m_V^{(T)} - m_P^{(T)} \frac{V}{K_T}. \quad (2.40)$$

Во втором случае (вариант А) выражения, аналогичные вышеприведенным, приобретают вид

$$\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V} = \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} + \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V}. \quad (2.41)$$

С помощью якобианов (2.41) записывается как

$$\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} + \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} \cdot \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)}. \quad (2.42)$$

Из равенства (2.42) следует соотношение между термодинамическими производными:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (2.43)$$

Выражение (2.35) представляется как связь между термодинамическими коэффициентами:

$$C_V = C_P + l_T^{(V)} P \beta_V. \quad (2.44)$$

Учитывая, что, как показано выше, $l_T^{(V)} = C_V / (K_T \alpha_S)$, а $\gamma_G = -1 / (T \alpha_S)$, из (2.44) можно получить соотношение (2.14).

Рассмотрим теперь вариант Б:

$$\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} = \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} + \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}. \quad (2.45)$$

После перехода к якобианам данное соотношение приобретает вид

$$\frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} = \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} + \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} \cdot \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)}. \quad (2.46)$$

Отсюда вытекает, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V. \quad (2.47)$$

Следовательно, для термодинамических коэффициентов верно такое равенство:

$$m_V^{(T)} = l_T^{(V)} + \frac{C_P}{P \beta_V}. \quad (2.48)$$

Если принять во внимание, что $C_V = P \beta_V m_V^{(T)}$ и $l_T^{(V)} P \beta_V = C_V T \gamma_G \alpha_P$ (см. выше), то вновь получим уравнение (2.14).

Наконец, рассмотрим третий случай. В варианте А имеем

$$\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} = \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V} + \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P}. \quad (2.49)$$

Последовательно переходя к якобианам, затем – к производным и далее – к коэффициентам, получаем равенство

$$C_P = C_V + T P V \beta_V \alpha_P. \quad (2.50)$$

Это уравнение в силу (2.21) приводится к виду

$$C_P = C_V + TVK_T \alpha_P^2. \quad (2.51)$$

Кроме того, если воспользоваться определением параметра Грюнайзена (2.13), то из (2.50) и (2.51) можно получить (2.14).

Для варианта Б аналогично вышесказанному имеем соотношение

$$\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} = \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} + \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P}, \quad (2.52)$$

которое может быть трансформировано в равенство

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_T \quad (2.53)$$

и далее записано в виде связи между калориметрическими коэффициентами:

$$m_P^{(T)} = l_T^{(P)} + \frac{C_V}{V \alpha_P}. \quad (2.54)$$

3. Термодинамика устойчивости фазы

Традиционно детерминант устойчивости – это якобиан вида [2–5,8,9]:

$$D_y = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \\ -\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V & -\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \end{vmatrix} = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, V)} = -\frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, V)} > 0. \quad (3.1)$$

В работах [3–5,8,9] методом якобианов получена связь детерминанта устойчивости с калориметрическими коэффициентами:

$$D_y = -\frac{T}{C_V} \cdot \frac{l_T^{(P)}}{l_T^{(V)}} = \frac{T}{C_P} \cdot \frac{m_P^{(T)}}{m_V^{(T)}} = \frac{T}{V} \cdot \frac{K_T}{C_V} = \frac{T}{V} \cdot \frac{K_S}{C_P}. \quad (3.2)$$

Запишем детерминант устойчивости в терминах внешних дифференциальных форм:

$$D_y = \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}. \quad (3.3)$$

Опираясь на вышеизложенную методику, используя условную единицу – калибровочное соотношение, получаем дополнительные равенства:

$$\begin{aligned} D_y &= \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V} \cdot 1 = \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} = \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V} = \\ &= -\frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \cdot \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = -\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = -\frac{1}{V^2} \cdot \frac{1}{\alpha_P \alpha_S}. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Теперь применим обратную условную единицу:

$$\begin{aligned}
 D_y &= \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V} \cdot 1 = \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}S} = \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V} = \\
 &= \left(\frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}S} \cdot 1 \right) \left(\frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V} \cdot 1 \right) = \left(\frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}S}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}S} \right) \left(\frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V} \right) = \\
 &= \left(\frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}S}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}S} \right) \left(\frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V} \right) = \\
 &= \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = T^2 P^2 \frac{\beta_S \beta_V}{C_P C_V}. \quad (3.5)
 \end{aligned}$$

В заключение выпишем наиболее употребляемые (см., напр., [3,8,9]) зависимости калориметрических коэффициентов и детерминанта устойчивости от параметров комплексного ангармонизма, которые можно получить вышеуказанным способом:

$$l_T^{(V)}(T, P) = -T\gamma_G \frac{C_V}{K_T} = \frac{C_V}{K_T \alpha_S} = -TV\alpha_P = \frac{C_P}{K_S \alpha_S}, \quad (3.6)$$

$$l_T^{(P)}(T, V) = T\gamma_G \frac{C_V}{V} = TP\beta_V = T\gamma_G \frac{C_P}{V} \cdot \frac{K_T}{K_S}, \quad (3.7)$$

$$m_V^{(T)} = -TV\alpha_S = \frac{C_V}{P\beta_V} = \frac{V}{\gamma_G} = \frac{C_V}{K_T \alpha_P} = \frac{C_P}{K_S \alpha_P}, \quad (3.8)$$

$$m_P^{(T)} = \frac{C_P}{V\alpha_P} = \frac{C_P}{C_V} \cdot \frac{K_T}{\gamma_G} = \frac{K_S}{\gamma_G}, \quad (3.9)$$

$$C_P = C_V(1 + T\gamma_G \alpha_P), \quad (3.10)$$

$$D_y = \frac{T}{V^2} \cdot \frac{\gamma_G}{\alpha_P}. \quad (3.11)$$

В отношении равенства (3.11) следует напомнить нестандартную связь детерминанта устойчивости с калориметрическими коэффициентами (3.2).

Замечания. Отметим широкие возможности выведения соотношений между термодинамическими коэффициентами, полученными в данной статье, нетрадиционными методами на основе уравнений (2.31) и (2.32). Вызывает интерес определение упругих модулей K_S и K_T в зависимости от других термодинамических коэффициентов, в частности от параметров ангармонизма. Так, если положить в (2.31), (2.32) $\phi = P$, $x = V$, $y = S$, $z = T(V, S)$, то после выкладок, аналогичных вышеприведенным, можно получить соотношение

$$K_S = K_T(1 + T\gamma_G \alpha_P),$$

которое эквивалентно равенству (2.22) при выполнении (2.14).

Кроме этого, отметим, что из (3.6)–(3.10) можно получить, например, следующие связи, наглядно демонстрирующие зависимость калориметрических свойств вещества от комплексного ангармонизма:

$$l_T^{(P)} m_P^{(T)} = \frac{T}{V} C_V K_S, \quad \frac{l_T^{(V)}}{m_V^{(T)}} = \frac{\alpha_P}{\alpha_S}, \quad l_T^{(P)} = \frac{T}{V} \gamma_G C_P \frac{1}{1 + T \gamma_G \alpha_P}.$$

В них справа наряду с термодинамическими переменными T и V фигурируют параметры, связанные исключительно с ангармонизмом.

Выводы

Показана фундаментальная связь между дилатометрией, калориметрией, комплексным ангармонизмом и формализмом термодинамики устойчивости фазового равновесия. Получены зависимости, в которых более явно по сравнению с общепринятым подходом демонстрируется связь тепловых и механических свойств системы с ангармонизмом.

1. *Физика* твердого тела: энциклопедический словарь, В.Г. Барьяхтар (гл. ред.), Наукова думка, Киев (1998).
2. В.В. Шелест, А.В. Христов, Д.А. Червинский, в сб. докл. VIII Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (ФТТ-2018), Ковчег, Минск (2018), с. 110–112.
3. В.В. Шелест, А.В. Христов, ФТВД **29**, № 4, 73 (2019).
4. В.В. Шелест, Д.А. Червинский, ФТВД **30**, № 2, 5 (2020).
5. В.В. Шелест, А.В. Христов, Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции «Информационные и инновационные технологии в науке и образовании», Таганрог (2019), с. 716.
6. Г. Стенли, Фазовые переходы и критические явления, Мир, Москва (1973).
7. Л. Жирифалько, Статистическая физика твердого тела, Мир, Москва (1975).
8. В.В. Шелест, А.В. Христов, Вестник ЛНУ им. В. Даля № 7 (25), 131 (2019).
9. В.В. Шелест, А.В. Христов, Материалы IV Международной научной конференции «Донецкие чтения 2019: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности», С.В. Беспалова (ред.), Изд-во ДонНУ, Донецк (2019), т. 1, ч. 2, с. 158–160.
10. В.В. Шелест, Д.А. Червинский, ФТВД **30**, № 3, 21 (2020).

V.V. Shelest, A.V. Hristov, D.A. Chervinskii

EFFECT OF COMPLEX ANHARMONICITY ON DILATOMETRIC AND CALORIMETRIC PROPERTIES OF THE CONDENSED SYSTEMS STUDIED BY THE METHODS OF THERMODYNAMICS OF STABILITY OF THE EQUILIBRIUM PHASE STATE

Interdependence of dilatometric and calorimetric properties of the condensed matter have been studied from the viewpoint of complex anharmonicity as well as the effect on the conditions of thermodynamic stability of the phase state of the system [1–9].

Keywords: thermodynamic coefficients, complex anharmonicity, Gruneisen parameter, dilatometry, thermodynamics of stability, determinant of stability

PACS: 61.43.Dg, 64.70.dg, 81.10.Aj

С.В. Васильев^{1,2}

АНАЛИЗ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ, ОПИСЫВАЮЩИХ НЕСТАЦИОНАРНЫЙ ХАРАКТЕР ЗАРОЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ В СТЕКЛАХ

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

²Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

Статья поступила в редакцию 26 июня 2020 года

С целью упрощения процедуры количественного описания кинетических кривых полиморфной и эвтектической кристаллизации металлических стекол впервые проведен анализ применимости модели Кэциева нестационарной скорости зарождения с пересуммированным бесконечным рядом, быстро сходящимся при малых временах (больших отклонениях от стационарного режима). Оценки остатков ряда позволили установить граничную степень нестационарности, выше которой для обеспечения точности в 1% достаточно учитывать только первый член ряда. Учет ранее полученных результатов анализа использования оригинальной модели Кэциева показал возможность описывать кинетику кристаллизации с любыми степенями отклонения скорости зарождения, характеризуемыми показателями Аврами, от стационарного значения, ограничиваясь только первыми членами соответствующих сумм. Корректность приближенных кинетических уравнений подтверждена хорошим согласием с результатами количественного анализа кинетики изотермической кристаллизации металлических стекол $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ и $Fe_{40}Co_{40}P_{14}B_6$, проведенного в рамках точной модели.

Ключевые слова: кристаллизация стекол, нестационарное зарождение, теоретические модели, показатель Аврами, характеристические времена

Введение

Кристаллизация металлических стекол, закономерности которой изучаются более полувека, до настоящего времени остается объектом многочисленных экспериментальных исследований и теоретического анализа. Важность этих исследований обусловлена тем, что кристаллизация, протекающая в далеких от равновесия условиях, определяет как условия формирования аморфного состояния при охлаждении и его устойчивость при последующем нагреве, так и структуру (и, следовательно, свойства) частично или полностью закристаллизованных образцов. Кристаллизация большинства стекол осуществляется по механизму зарождения и роста, в котором скорость зарождения J играет ключевую роль. По этой причине оценка величин

ны J и установление факторов, определяющих ее значение в различных сплавах, являются актуальной проблемой современной физики твердого тела.

Основным элементом в решении указанной проблемы является экспериментальное определение скоростей зарождения в металлических стеклах. Используемые для этой цели экспериментальные методы оценки J в стеклах, рассмотренные в обзоре [1], базируются либо на микроструктурных (оптическая и электронная микроскопия) оценках количества сформированных кристаллитов, либо на анализе кинетики кристаллизации. Ввиду того, что металлические стекла непрозрачны, для определения скоростей зарождения в них кристаллов используется преимущественно вторая группа методов [2–5]. Важным элементом количественного анализа кинетики кристаллизации стекла является выбор адекватной теоретической модели, описывающей этот процесс. До недавнего времени такой анализ проводился в рамках классического уравнения кинетики массовой кристаллизации, выведенного в первой половине XX в. независимо в работах Колмогорова [6], Джонсона и Мэла [7] и Аврами [8] (модель КДМА). В обобщенном виде это уравнение имеет вид $X(t) = 1 - \exp[-(Kt)^n]$, где K – кинетическая константа, зависящая от скоростей зарождения и роста U , а n – так называемый показатель Аврами, значение которого определяется механизмами зарождения и роста, а также размерностью растущих кристаллов. В частности, для кристаллизации по механизму стационарного зарождения и линейного трехмерного роста $K = (\pi/3)J_{st}U^3$, $n = 4$, а значения $n > 4$ являются индикаторами нестационарного процесса зарождения [9]. Анализ кинетики кристаллизации металлических стекол, проведенный в многочисленных работах, показал, что экспериментальные кинетические кривые, как правило, хорошо аппроксимируются в рамках модели КДМА, но определенные в процессе подгонки значения параметра K не связаны строго со скоростями зарождения и роста кристаллов.

Одной из причин отмеченного несоответствия является нестационарный (возрастающий со временем) характер скорости зарождения. Эта особенность процесса зарождения отражается в повышенных ($n > 4$) значениях показателя Аврами для процессов полиморфной и эвтектической кристаллизации [9]. Поскольку нестационарная скорость зарождения – достаточно распространенное явление, для ее описания было предложено несколько теоретических моделей, рассмотренных в работах [10,11]. Сопоставление с экспериментальными данными по зарождению кристаллов в неметаллических [12] и металлических [13] стеклах показало, что наиболее корректной является модель, предложенная Д. Кэшиевым [14], которая описывает возрастание скорости зарождения со временем $J(t)$.

В свою очередь, для описания кинетики кристаллизации с нестационарной скоростью зарождения в работе [4] было выведено аналитическое уравнение, представляющее собой комбинацию интегральной формы уравнения Колмогорова [6] и модели Кэшиева [14]. Достоинство полученного уравне-

ния (модели КК [20]) заключается в том, что оно содержит два свободных параметра – характерные времена кристаллизации τ_c и нестационарности τ_{ns} . Первый параметр определяется значениями стационарной скорости зарождения и скорости роста, а второй описывает переход скорости зарождения к стационарному значению. Проведенный в работах [4,5,15] анализ показал, что модель КК хорошо аппроксимирует форму экспериментальных кинетических кривых эвтектической кристаллизации металлических стекол $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ и $Fe_{40}Co_{40}P_{14}B_6$. Это позволило определить температурные зависимости характеристических времен τ_c и τ_{ns} . Было также установлено, что предложенный в работе [4] параметр Z , равный отношению τ_{ns}/τ_c и пропорциональный показателю Аврами n , может использоваться в качестве количественной характеристики степени отклонения скорости зарождения от стационарного значения.

Определенным недостатком уравнения КК является наличие в нем бесконечного знакопеременующегося ряда из модели Кэшиева, вследствие чего возникает вопрос о количестве членов ряда, учет которых необходим для обеспечения определенной точности оцениваемых параметров. Анализ [4,16] показал, что для верхней границы диапазона значений параметра Z , характерных для кристаллизации металлических стекол, число членов ряда не превышает 10 и может быть снижено для процессов, скорость зарождения в которых близка к стационарной. Необходимость учета большого числа членов ряда осложняет процесс подгонки. Это указывает на необходимость упрощенной модификации модели КК для описания кинетики кристаллизации с высокой степенью отклонения скорости зарождения от стационарного режима, что являлось целью настоящей работы.

1. Модель кинетики кристаллизации с высокой степенью нестационарности процесса зарождения

Как отмечалось выше, для анализа процессов изотермической кристаллизации металлических стекол, проходящих по эвтектическому или полиморфному механизму, была предложена модель [4,5], учитывающая возможный нестационарный характер поведения скорости зарождения $J(t)$. Модель базируется на интегральной форме кинетического уравнения Колмогорова [6]:

$$X(t) = 1 - \exp\{-X_{\text{ext}}(t)\},$$

$$X_{\text{ext}}(t) = \frac{4\pi}{3} \left[\int_0^t J(t') r^3(t-t') dt' \right] \quad (1)$$

и уравнения Кэшиева для нестационарной скорости зарождения [4]:

$$J_{ns}(t) = J_{st}(T) \left[1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp(-m^2 t / \tau_{ns}) \right], \quad (2)$$

где $X(t)$ и $X_{\text{ext}}(t)$ – доли соответственно реального и превращенного объемов; r – радиус кристалла (или эвтектической колонии), который растет с зависящей от температуры стационарной скоростью U ; τ_{ns} – характерное время нестационарности скорости зарождения. В работе [4] на основе уравнений (1) и (2) было получено выражение (3) для расширенного объема $X_{\text{ext}}(t)$:

$$X_{\text{ext}}(\theta) = Z^4 \left[\theta^4 - \frac{2\pi^2\theta^3}{3} + \frac{7\pi^4\theta^2}{30} - \frac{31\pi^6\theta}{630} + \Sigma \right],$$

$$\Sigma = 48 \left[\frac{127\pi^8}{1209600} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^8} \exp(-m^2\theta) \right]. \quad (3)$$

Здесь θ – приведенное время ($\theta = t / t_{\text{ns}}$); Z – параметр нестационарности, равный отношению характерного времени нестационарности к характерному времени кристаллизации: $Z = \tau_{\text{ns}} / \tau_c$ (где $\tau_c = [(\pi/3)J_{\text{st}}U^3]^{-1/4}$). Кроме этого, в [4] были проведены оценки числа слагаемых бесконечной суммы Σ , обеспечивающих требуемую точность в определении характерных времен. Оказалось, что для процесса кристаллизации, основная часть которой (изменение доли от 0.1 до 0.9) происходит при временах $\theta > 1$, в бесконечной сумме достаточно удержать не более двух слагаемых. Отметим, что условие $\theta > 1$ реализуется, когда параметр нестационарности $Z < 2$, что, в свою очередь, справедливо, если показатель Авраами $n < 7.5$ [16]. Для времен $\theta < 1$ число слагаемых резко возрастает с уменьшением безразмерного времени, что связано с медленной сходимостью ряда Кэшиева (2) при малых временах.

Однако в ряде случаев экспериментально наблюдаемые значения показателя Авраами оказываются выше 7.5 [5,15], достигая в некоторых стеклах величины 11 [17]. В таких случаях для достижения приемлемой точности число слагаемых в сумме Σ (3) должно быть не менее 6–7 [15], что осложняет использование выражения (3) при подгонке экспериментальных данных с целью нахождения характерных времен τ_c и τ_{ns} . Однако, как указано в монографиях [10,18], если пересуммировать ряд Кэшиева (2) с помощью формулы Пуассона [19], то в результате получится ряд, быстро сходящийся при малых временах, но медленно – при больших, поскольку ряд (2) записан для аргумента t , а ряд

$$J_{\text{ns}}(t) = J_{\text{st}}(T) \left(\frac{4\pi\tau_{\text{ns}}}{t} \right)^{1/2} \sum_{m=1}^{\infty} \exp \left(-\frac{(2m-1)^2 \pi^2 \tau_{\text{ns}}}{4t} \right) \quad (4)$$

– для аргумента t^{-1} .

Представлялось интересным оценить условия применения пересуммированного ряда (4) с целью подгонки экспериментальных кинетических кривых кристаллизации с различными степенями отклонения процесса зарождения от стационарного режима. Подставляя выражение (4) в уравнение Колмогорова (1) и переходя к безразмерному времени $\theta = t / t_{\text{ns}}$, получаем

$$X_{\text{ext}}(\theta) = 8\sqrt{\pi}Z^4 \sum_{m=1}^{\infty} \int_0^{\theta} \frac{(\theta - \theta')^3}{\sqrt{\theta'}} \exp\left\{-\frac{(2m-1)^2 \pi^2}{4\theta'}\right\} d\theta'. \quad (5)$$

Заменой переменных $y = \frac{1}{\sqrt{\theta'}}$ и интегрированием по частям интеграл в (5) сводится к интегралу вероятности, и окончательное выражение принимает вид

$$X_{\text{ext}}(\theta) = Z^4 \sum_{m=1}^{\infty} (A(m, \theta) - B(m, \theta)), \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} A(m, \theta) &= \frac{2\sqrt{\pi\theta}}{105} \exp\left(-\frac{(2m-1)^2 \pi^2}{4\theta}\right) \left[(2m-1)^6 \pi^6 + \right. \\ &\quad \left. + 40(2m-1)^4 \pi^4 \theta + 348(2m-1)^2 \pi^2 \theta^2 + 384\theta^3 \right], \\ B(m, \theta) &= \frac{(2m-1)}{105} \pi^2 \left[(2m-1)^6 \pi^6 + 42(2m-1)^4 \pi^4 \theta + \right. \\ &\quad \left. + 420(2m-1)^2 \pi^2 \theta^2 + 840\theta^3 \right] \operatorname{erfc}\left(\frac{\pi(2m-1)}{2\sqrt{\theta}}\right), \\ \operatorname{erfc}(y) &= 1 - \operatorname{erf}(y) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp(-t^2) dt. \end{aligned}$$

Для любого конечного θ ($0 \leq \theta < K < +\infty$) данный ряд сходится абсолютно. Для нахождения необходимого количества слагаемых, которые следует удерживать для нужной точности, требуется оценить остаток ряда:

$$R_N(\theta, Z) = Z^4 \sum_{m=N}^{\infty} (A(m, \theta) - B(m, \theta)).$$

Оценка остатка ряда сверху была проведена следующим образом:

$$R_N(\theta, Z) = Z^4 \sum_{m=N}^{\infty} (A(m, \theta) - B(m, \theta)) \leq Z^4 [J_1(N, \theta) + J_2(N, \theta)], \quad (7)$$

где

$$J_1(N, \theta) = \int_N^{\infty} A(y, \theta) dy, \quad J_2(N, \theta) = \int_N^{\infty} B(y, \theta) dy.$$

Оценим каждый из интегралов J_1 и J_2 . Оценка J_1 приводит к соотношению

$$\begin{aligned} J_1(N, \theta) &= \int_N^{\infty} A(y, \theta) dy \leq a_N(\theta) \frac{2\sqrt{\pi\theta}}{105} \pi^6 \int_N^{\infty} (2y-1)^6 \exp\left(-\frac{(2y-1)^2 \pi^2}{4\theta}\right) dy \leq \\ &\leq a_N(\theta) \frac{2\sqrt{\pi\theta}}{105} \pi^6 \int_N^{\infty} (2y-1)^7 \exp\left(-\frac{(2y-1)^2 \pi^2}{4\theta}\right) dy \leq \end{aligned}$$

$$\leq 2\theta^{3/2} \exp\left(-\frac{(2N-1)^2 \pi^2}{4\theta}\right) (2N-1)^6 \pi^6 a_N^2(\theta), \quad (8)$$

где

$$a_N(\theta) = 1 + \frac{40\theta}{(2N-1)^2 \pi^2} + \frac{348\theta^2}{(2N-1)^4 \pi^4} + \frac{384\theta^3}{(2N-1)^6 \pi^6} \leq 23 + \frac{1792\theta^3}{(2N-1)^6 \pi^6}.$$

Оценка J_2 дает выражение вида

$$J_2(N, \theta) = \int_N^\infty B(y, \theta) dy \leq b_N(\theta) \int_N^\infty \frac{(2y-1)^7 \pi^7}{(2\sqrt{\theta})^7} \operatorname{erfc}\left(\frac{(2y-1)\pi}{2\sqrt{\theta}}\right) d\left(\frac{(2y-1)\pi}{2\sqrt{\theta}}\right),$$

где

$$b_N(\theta) = \left(1 + \frac{42\theta}{(2N-1)^2 \pi^2} + \frac{420\theta^2}{(2N-1)^4 \pi^4} + \frac{840\theta^3}{(2N-1)^6 \pi^6}\right) \frac{128}{105} \theta^4.$$

Последний интеграл может быть взят точно, но его можно также оценить сверху, используя соотношение $\operatorname{erfc}(x) \leq \exp(-x^2)$ из [20], т.е.

$$\begin{aligned} J_2(N, \theta) &\leq b_N(\theta) \int_N^\infty \frac{(2y-1)^7 \pi^7}{(2\sqrt{\theta})^7} \exp\left(-\frac{(2y-1)^2 \pi^2}{4\theta}\right) d\left(\frac{(2y-1)\pi}{2\sqrt{\theta}}\right) = \left\{\psi = \frac{(2y-1)\pi}{2\sqrt{\theta}}\right\} = \\ &= \frac{1}{2} b_N(\theta) (6 + 6\psi^2 + 3\psi^4 + \psi^6) \exp(-\psi^2) \leq \frac{128\theta^4}{210} (15 + 10\psi^6) \left(38 + \frac{50}{\psi^6}\right) \exp(-\psi^2). \end{aligned}$$

Подставляя явное выражение для ψ , взятое при $y = N$, получаем

$$J_2(N, \theta) \leq \frac{128\theta^4}{210} \left(15 + 5 \frac{(2N-1)^6 \pi^6}{32\theta^3}\right) \left(38 + \frac{3200\theta^3}{(2N-1)^6 \pi^6}\right) \exp\left(-\frac{(2N-1)^2 \pi^2}{4\theta}\right). \quad (9)$$

Таким образом, подставляя выражения (8) и (9) в (7), получаем

$$\begin{aligned} R_N(\theta, Z) &\leq Z^4 \left[\left(23 + \frac{1792\theta^3}{(2N-1)^6 \pi^6}\right) 2\theta^{3/2} \exp\left(-\frac{(2N-1)^2 \pi^2}{4\theta}\right) (2N-1)^6 \pi^6 + \right. \\ &\quad \left. + \frac{128\theta^4}{210} \left(15 + 5 \frac{(2N-1)^6 \pi^6}{32\theta^3}\right) \left(38 + \frac{3200\theta^3}{(2N-1)^6 \pi^6}\right) \exp\left(-\frac{(2N-1)^2 \pi^2}{4\theta}\right) \right]. \quad (10) \end{aligned}$$

Зависимость остатка ряда R_N от безразмерного времени θ для различных значений параметра нестационарности Z с учетом удержания в выражении (6) одного либо двух слагаемых представлена на рис. 1. Как видно, остаток ряда для скорости зарождения, близкой к стационарному режиму ($Z = 1$), значительно ниже, чем для существенно нестационарной скорости, и резко

(на десятки порядков) уменьшается при увеличении числа удерживаемых слагаемых от 1 до 2 при одних тех же значениях безразмерного времени.

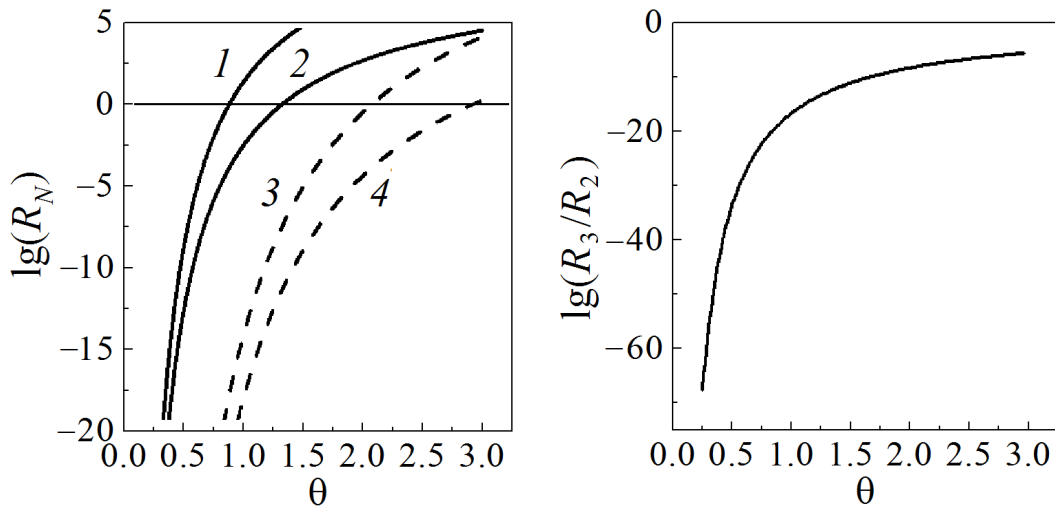


Рис. 1. Зависимость величины остатка ряда R_N (уравнение (10)) от времени θ для различного числа слагаемых N и различной степени нестационарности Z : кривая 1 – $N=1, Z=10$; кривая 2 – $N=1, Z=1$; кривая 3 – $N=2, Z=10$; кривая 4 – $N=10, Z=10$

Рис. 2. Отношение остатков ряда с двумя (R_3) и одним (R_2) слагаемыми как функция времени

Расчеты отношения остатков ряда при удержании двух (R_3) и одного (R_2) слагаемых в ряду (6) (рис. 2) показали, что эта величина является монотонно возрастающей функцией безразмерного времени, с ростом которого десятичный логарифм R_3/R_2 асимптотически приближается к предельному значению: $\lg(729/15625) \approx -1.33$.

Ввиду того, что остаток ряда в выражении (6) экстремально быстро уменьшается с ростом числа удерживаемых слагаемых, его оценка по соотношению (10) весьма вероятно является сильно завышенной, и представляется целесообразным выполнить более точную оценку остатка данного ряда $R_N^*(\theta, Z)$. Для этого следует в оценке «хвоста» ряда явно удержать несколько первых слагаемых, а для остальных воспользоваться выражением (10):

$$R_N^*(\theta, Z) = Z^4 \sum_{m=N}^{\infty} (A(m, \theta) - B(m, \theta)) \leq Z^4 \sum_{m=N}^{K \geq N} (A(m, \theta) - B(m, \theta)) + R_{K+1}(\theta, Z). \quad (11)$$

Сравнение соответствующих расчетных зависимостей $R_2(\theta, Z)$ по выражению (10) и $R_2^*(\theta, Z)$ по выражению (11) при $K=6$ представлено на рис. 3. Из рис. 4 видно, что значения остатка $R_2(\theta, Z)$ для различных степеней нестационарности существенно превышают значения $R_2^*(\theta, Z)$ (от 13 до 7 порядков величины в области значений $\theta \in [0.25; 3]$). По этой причине в дальнейшем будет использована оценка хвоста ряда в виде (11).

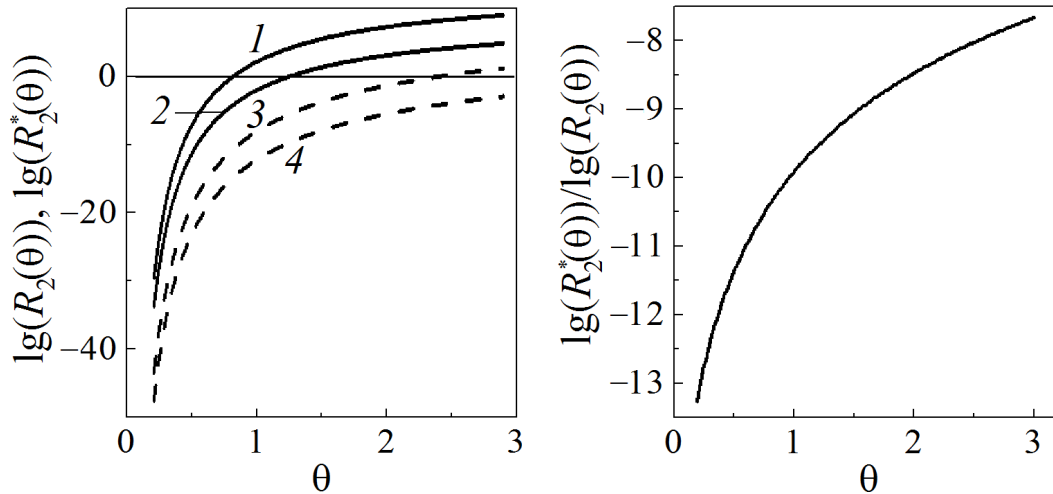


Рис. 3. Сравнение остатков рядов $R_2(\theta, Z)$ и $R_2^*(\theta, Z)$, рассчитанных по уравнениям (10) и (11) соответственно, для различной степени нестационарности: кривые 1, 2 – $R_2(\theta, Z)$ соответственно при $Z = 10$ и 1, кривые 3, 4 – $R_2^*(\theta, Z)$ соответственно при $Z = 10$ и 1

Рис. 4. Отношение остатков рядов R_2^* и R_2 как функция времени

Ввиду того, что кинетика процесса кристаллизации анализируется в диапазоне долей превращенного объема 0.1–0.9, а остаток ряда очень быстро убывает с уменьшением безразмерного времени θ , относительная погрешность, связанная с учетом конечного числа слагаемых в выражении (6), может быть представлена в следующем виде (оценка сверху):

$$\begin{aligned} \delta R_N(\theta, Z) &= \frac{X_{\text{ext}}(\theta, Z) - Z^4 \sum_{m=1}^{N-1} (A(m, \theta) - B(m, \theta))}{X_{\text{ext}}(\theta, Z)} \leq \frac{R_N^*(\theta_{0.9}, Z)}{X_{\text{ext}}(\theta_{0.1}, Z)} = \\ &= \frac{R_N^*(\theta_{0.9}, Z)}{-\ln(1 - 0.1)} < 10 R_N^*(\theta_{0.9}, Z), \end{aligned} \quad (12)$$

где $\theta_{0.1}$, $\theta_{0.9}$ – значения моментов времени, при которых доля превращенного объема составляет соответственно 10 и 90%.

С ограничением относительной точности в 1%, т.е. $\delta R_N(\theta, Z) = 0.01$ (что более чем достаточно, поскольку точность экспериментальных данных обычно существенно ниже), была определена область допустимых значений $(\theta; Z)$ удовлетворяющих этому условию. Найденная область, расположенная ниже сплошной кривой на рис. 5, удовлетворяет условию $\delta R_N(\theta, Z) \leq 0.01$, что соответствует удержанию в ряду (6) лишь одного первого слагаемого. Поскольку, как указывалось выше, подгонка экспериментальных кривых осуществляется в диапазоне долей превращенного объема 0.1–0.9 (что соответ-

ствует временам $\theta \in [\theta_{0.1}; \theta_{0.9}]$, на рис. 5 штриховой линией изображена зависимость $\theta_{0.9}(Z)$. Данная зависимость, получаемая в качестве численного решения уравнения $X_{\text{ext}}(Z, \theta_{0.9}) = -\ln(0.1)$, была ранее найдена в работах [4,16]. Критическое значение параметра нестационарности Z_{cr} , при котором зависимости $X_{\text{ext}}(Z, \theta_{0.9}) = -\ln(0.1)$ и $\delta R_2(\theta, Z) = 0.01$ пересекаются, определено численно и составляет ~ 0.124 . Таким образом, проведенный анализ показывает, что для описания процесса кристаллизации с параметром нестационарности $Z > Z_{\text{cr}}$ удержание в ряду (6) лишь одного слагаемого обеспечивает относительную точность не хуже 1%.

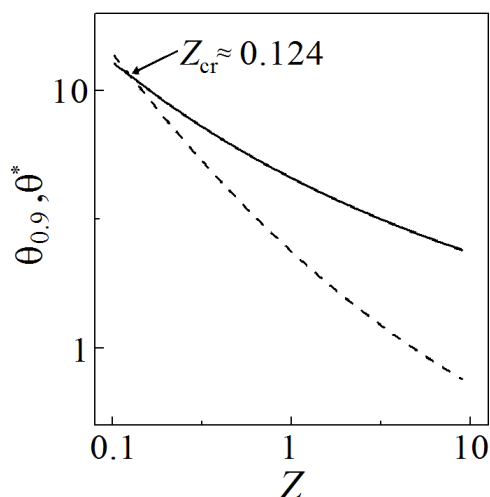


Рис. 5. Зависимость максимально возможного значения безразмерного времени θ^* , при котором относительная точность $\delta R_2(\theta, Z)$ равна 1%, от параметра нестационарности Z (сплошная линия), а также зависимости времени $\theta_{0.9}$, при котором доля превращенного объема равна 0.9, от параметра нестационарности (штриховая линия); Z_{cr} – точка пересечения данных зависимостей

Однако по виду экспериментальной кинетической кривой $X(t)$ величину параметра нестационарности Z установить невозможно и, следовательно, невозможно априорно определить, сколько слагаемых в ряду (6) необходимо удерживать для обеспечения нужной точности. В то же время, как отмечалось во введении, индикатором нестационарности процесса зарождения в модели КДМА являются значения показателя Аврами $n > 4$. В отличие от величины Z значения n определяются достаточно просто – как наклон линейной зависимости функции $\ln[-\ln(1 - X(t))]$ от $\ln t$ [9]. Несмотря на то, что величины n и Z , характеризующие степень нестационарности процесса зарождения, являются параметрами различных моделей, проведенный в работах [15,16] численный анализ позволил установить однозначную связь между средним значением показателя Аврами $\langle n \rangle$ (определенного в диапазоне долей превращенного объема 0.1–0.9) и значением параметра нестационарности Z . Согласно этим данным критическому значению $Z_{\text{cr}} = 0.124$ соответствует значение $\langle n \rangle_{\text{cr}} \approx 4.8$, что позволяет сделать следующий вывод: для анализа кинетики кристаллизации с $\langle n \rangle \geq 4.8$ с относительной точностью не хуже 1% в выражении (6) достаточно удержать лишь одно слагаемое. С другой стороны, в работах [4,16] было установлено, что для анализа процессов кристаллизации при относительно низкой степени нестационарности ($\langle n \rangle \leq 5.3$) с ана-

логичной точностью 1% при использовании выражения (3) в бесконечной сумме, входящей в это выражение, также достаточно удерживать всего одно слагаемое.

Следовательно, результаты, полученные в настоящей работе и опубликованные в [4,16], свидетельствуют о том, что кинетика кристаллизации металлических стекол по полиморфному и эвтектическому механизмам, включающая нестационарное зарождение ($\langle n \rangle > 4$), в зависимости от степени нестационарности может быть описана выражениями (3) или (6) с использованием всего лишь одного члена бесконечных сумм:

$$X_{\text{ext}}(t) \approx Z^4 \begin{cases} \theta^4 - \frac{2\pi^2}{3}\theta^3 + \frac{7\pi^4}{30}\theta^2 - \frac{31\pi^6}{630}\theta + \frac{127\pi^8}{25200} - 48\exp(-\theta), & 4 \leq \langle n \rangle \leq 5.3; \quad (13a) \\ \left[\frac{2\sqrt{\pi\theta}}{105} \exp\left(-\frac{\pi^2}{4\theta}\right) \left[\pi^6 + 40\pi^4\theta + 348\pi^2\theta^2 + 384\theta^3 \right] + \right. \\ \left. + \frac{1}{105} \pi^2 \left[\pi^6 + 42\pi^4\theta + 420\pi^2\theta^2 + 840\theta^3 \right] \operatorname{erfc}\left(\frac{\pi}{2\sqrt{\theta}}\right) \right], & \langle n \rangle \geq 4.8. \quad (13b) \end{cases}$$

Полученные в результате анализа соотношения (13) значительно удобнее, чем исходные выражения моделей (3) и (6), поскольку вместо операции суммирования содержат лишь первые слагаемые. Поэтому представлялось интересным провести сравнительный анализ применимости выражений (13) для описания экспериментальных кинетических кривых кристаллизации металлических стекол.

2. Анализ экспериментальных кинетических кривых и обсуждение

В качестве объекта для сравнительного анализа были взяты экспериментальные кинетические кривые кристаллизации металлических стекол $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, приведенные соответственно в работах [5,15]. Как установлено в этих работах, оба стекла кристаллизуются путем формирования эвтектических колоний, скорость зарождения которых в процессе выдержки непрерывно возрастает. Степень отклонения величины J от стационарного значения существенно зависит от температуры отжига, что проявляется в широком диапазоне значений показателя Аврами (от 4.4 до 9.4). С учетом условий применимости моделей (3) и (6) с одним слагаемым из суммы соответствующих рядов (уравнения (13)) и результатов [5,15] для анализа были выбраны кинетические кривые кристаллизации стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ при температурах 662 и 649 К и стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ при 704 К (рис. 6,а). Показатели Аврами – наклоны линейных аппроксимаций зависимостей X_{ext} от t , построенных в логарифмических координатах, – представлены на рис. 6,б. Ввиду того, что при перестройке кинетических кривых в координатах Аврами [8,9] наибольшие погрешности наблюдаются при малых и больших величинах X [21], значения расширенного объема, представленные на рис. 6,б, соответствуют диапазону 0.1–0.9 реальных превращенных объемов.

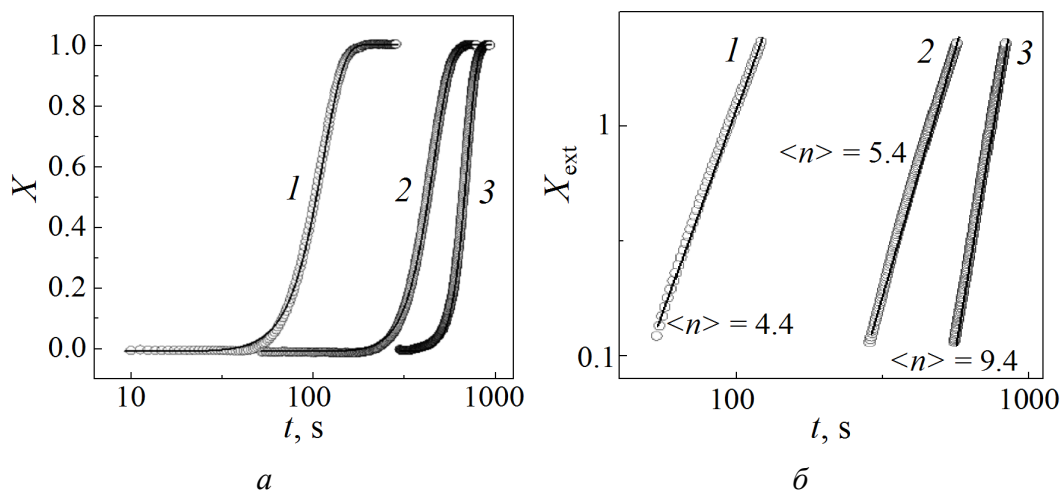


Рис. 6. Кинетические кривые кристаллизации металлических стекол $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ при температурах 662 (1) и 649 К (2) и $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ при 704 К (3) (а), а также их линейные аппроксимации в диапазоне значений $X = 0.1\text{--}0.9$, построенные в координатах Аврамы (б): символы – экспериментально измеренные величины, линии на рис. 6,а – результаты подгонки экспериментальных кривых в рамках уравнений (13а) и (13б)

Оцененные по графикам Аврамы величины n для стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ при температурах 662 и 649 К составляют 4.4 и 5.4 соответственно, а для стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ – 9.4. Из результатов анализа, проведенного в предыдущем разделе, следует, что кривая 1 с минимальным значением n должна корректно аппроксимироваться соотношением (13а), в то время как для аппроксимации кинетических кривых 2 и 3 корректно использовать уравнение (13б). Рассчитанные в соответствии с этими рекомендациями кинетические кривые показаны сплошными линиями на рис. 6,а. Как видно, приближенные соотношения (13а) и (13б) хорошо аппроксимируют экспериментальные данные (за исключением небольших расхождений X на начальных ($X < 0.05$) стадиях кристаллизации стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ при температуре 649 К). Все кинетические кривые были подогнаны с использованием соотношений (13), а также уравнения (3) с учетом 10 слагаемых входящего в него ряда, что, как показано в работах [5,15], обеспечивает точность выше 1% для любых физически разумных значений n . Рассчитанные по «точной» ($N = 10$) модели (3) кривые $X(t)$ оказались практически совпадающими с кривыми, показанными сплошными линиями на рис. 6,а. Для полноты анализа была проведена также подгонка кинетической кривой 1 (стекло $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ при температуре 662 К) с помощью уравнения (13б) и кривых 2 и 3 с помощью уравнения (13а). Оказалось, что рассчитанные в рамках уравнений (13б) и (13а) кинетические кривые 1 и 2 соответственно практически совпадают с «точными», однако уравнение (13а) является слишком грубым приближением для описания кинетики кристаллизации с высоким уровнем нестационарности зарождения.

Сказанное иллюстрируется данными на рис. 7, из которых следует, что для случая, когда скорость зарождения близка к стационарной (кривая 1 с $n = 4.4$),

отклонения всех расчетных кривых от экспериментальной практически совпадают (рис. 7,а), в то время как использование модели (13а) для описания кинетики кристаллизации с большим отклонением скорости зарождения от стационарного значения ($n = 9.4$) вызывает большие погрешности (рис. 7,б).

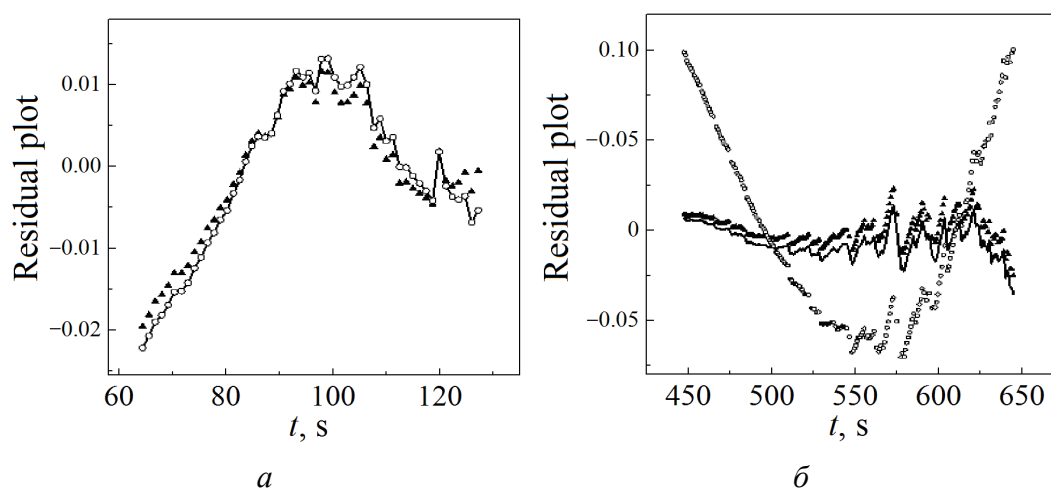


Рис. 7. Временные зависимости разности экспериментально найденного расширенного объема и подгоночных теоретических кривых для выражений (13а) (\circ), (13б) (\blacktriangle) и для «точного» выражения (3) (—) с $N = 10$: а – для сплава FeNiPB при $T = 662$ К ($\langle n \rangle = 4.4$), б – для сплава FeCoPB при $T = 704$ К ($\langle n \rangle = 9.4$)

Проведенный анализ показывает, что предложенная в работах [2,4] и успешно апробированная в [5,15] модель кинетики кристаллизации металлических стекол, представляющая собой комбинацию интегральной формы уравнения Колмогорова [6] и модели Кэшиева [14] (уравнение (3)), может быть существенно упрощена. Основное достоинство данной модели и принципиальное отличие от широко используемой в литературе модели КДМА заключается в том, что ее параметры (характерные времена кристаллизации τ_c и нестационарности τ_{ns}) имеют ясный физический смысл и их значения могут использоваться для определения скоростей зарождения и роста кристаллов. По этой причине помимо проведенного выше сравнения корректности приближенных моделей для описания кинетики кристаллизации более важным представляется сравнить значения характерных времен, полученных в различных приближениях и суммированных в таблице. В качестве базы для сравнения были взяты значения τ_c и τ_{ns} , оцененные подгонкой экспериментальных кривых уравнением (3) с учетом 10 слагаемых ряда.

Как видно из приведенных в таблице результатов, для описания кинетики кристаллизации с малым отклонением скорости зарождения от стационарного режима ($n \leq 5$) использование уравнения (13а) с одним слагаемым ряда (2) дает значения τ_c и τ_{ns} , совпадающие с «точной» оценкой. Аналогичное полное совпадение ($\leq 1\%$) «приближенных» и «точных» значений характерных времен получено при использовании уравнения (13б) с одним слагаемым

пересуммированного ряда уравнения (4) для описания кинетической кривой 3 (рис. 6,а) с $n = 9.4$. Отметим, что для кинетической кривой с $n = 5.4$ для подгонки могут использоваться уравнения как (13а), так и (13б).

Таблица

Характерные времена кристаллизации и нестационарности (в s), определенные подгонкой экспериментальных кинетических кривых кристаллизации с различной степенью нестационарности с использованием соотношений (3) с 10 слагаемыми, а также (13а) и (13б)

Сплав, температура отжига	$\langle n \rangle$	Модели					
		уравнение (3), $N = 10$		уравнение (13а)		уравнение (13б)	
		τ_c	τ_{ns}	τ_c	τ_{ns}	τ_c	τ_{ns}
FeNiPB, $T = 662$ K $T = 649$ K	4.4	100.9 ± 0.3	2.5 ± 0.2	100.9 ± 0.3	2.5 ± 0.2	96.9 ± 0.1	4.1 ± 0.1
	5.4	295.5 ± 0.8	68.9 ± 0.8	295.5 ± 0.8	68.9 ± 0.8	295.2 ± 0.8	69.2 ± 0.8
FeCoPB, $T = 704$ K	9.4	116.9 ± 0.4	788 ± 2	193.1 ± 0.7	480 ± 2	116.9 ± 0.4	788 ± 2

Выполненный анализ показал, что кинетика процессов полиморфной и эвтектической кристаллизации стекол с нестационарной скоростью зарождения может быть описана с высокой точностью моделью КК, в которой бесконечные суммы прямого и пересуммированного рядов соответственно для малых и больших отклонений от стационарности заменяются первыми членами. Впервые предложенный подход позволяет существенно упростить численную оценку параметров, контролирующих скорости зарождения и роста кристаллов, значения которых определяют термическую устойчивость аморфного состояния в металлических сплавах и структурные параметры частично или полностью закристаллизованных стекол.

Заключение

Проведена математическая оценка остатков пересуммированного бесконечного ряда модели Кэшиева, характеризующей переход скорости зарождения в стационарный режим в процессе кристаллизации металлических стекол. Установлено, что при увеличении степени нестационарности зарождения число членов суммы, необходимое для обеспечения определенного уровня точности, снижается. Показано, что для стекол, кинетика полиморфной или эвтектической кристаллизации которых характеризуется показателем Аврами, превышающим 4.8, точность расчета в 1% достигается при замене бесконечного ряда первым членом. С учетом ранее полученного результата о возможности использования первого члена оригинального ряда для анализа кинетики кристаллизации с малым отклонением скорости зарождения от стационарного значения ($\langle n \rangle \leq 5.3$) записаны два соотношения, описывающие кинетику кристаллизации в возможном диапазоне отклонений процесса зарождения от стационарного и не содержащие операций сумми-

рования. Показано, что приближенные соотношения не только хорошо аппроксимируют форму экспериментальных кинетических кривых изотермической кристаллизации металлических стекол $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ с показателями Аврами 4.4, 5.4 и 9.4, но и дают точные значения характерных времен кристаллизации и нестационарности, которые являются параметрами моделей.

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. В.И. Ткачу за ценные замечания, сделанные при подготовке рукописи к печати.

1. V.M. Fokin, E.D. Zanolto, N.S. Yuritsyn, J.W.P. Schmelzer, J. Non-Cryst. Solids **352**, 2681 (2006).
2. M. Buchwitz, R. Aldwath-Dieball, P.L. Ryder, Acta Metall. Mater. **41**, 1885 (1993).
3. Y.X. Zhuang, J.Z. Jiang, Z.G. Lin, M. Mezouar, W. Crichton, A. Inoue, Appl. Phys. Lett. **79**, 743 (2001).
4. С.В. Васильев, В.И. Ткач, Е.А. Свиридова, А.И. Лимановский, Т.В. Цветков, ФТВД **27**, № 1, 63 (2017).
5. S.V. Vasiliev, V.I. Tkatch, A.S. Aronin, O.V. Kovalenko, S.G. Rassolov, J. Alloys Compd. **744**, 141 (2018).
6. А.Н. Колмогоров, Изв. АН СССР. Сер. матем. № 3, 355 (1937).
7. W.A. Johnson, R.E. Mehl, Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Eng. **135**, 416 (1939).
8. M. Avrami, J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939).
9. Дж. Кристиан, Теория превращений в металлах и сплавах. Ч. 1, Мир, Москва (1978).
10. В.П. Скрипов, В.П. Коверда, Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей, Наука, Москва (1984).
11. K.F. Kelton, Solid State Physics: Advances in Research and Applications **45**, 75 (1991).
12. P.F. James, Phys. Chem. Glasses **15**, 95 (1974).
13. C.V. Thompson, A.L. Greer, F. Spaepen, Acta Metall. **31**, 1883 (1983).
14. D. Kashchiev, Surf. Sci. **14**, 209 (1969).
15. S.V. Vasiliev, V.I. Parfenii, V.I. Tkatch, J. Alloys Compd. **824**, 153926 (2020).
16. С.В. Васильев, В.И. Парфений, Т.В. Цветков, В.И. Ткач, ФТВД **28**, № 4, 66 (2018).
17. E. Coleman, Mater. Sci. Eng. **23**, 161 (1976).
18. D. Kashchiev, Nucleation: basic theory with applications, Butterworth-Heinemann, Barlington, MA (2000).
19. Р. Курант, Д. Гильберт, Методы математической физики. Т. 1, Высшая школа, Москва (1966).
20. М. Абрамовиц, И. Стиган, Справочник по специальным функциям, Наука, Москва (1979).
21. R.V. Muraleedharan, Scr. Mater. **40**, 1367 (1999).

S.V. Vasiliev

ANALYSIS OF MATHEMATICAL MODELS DESCRIBING NON-STATIONARY CHARACTER OF CRYSTAL NUCLEATION IN GLASSES

In order to simplify the procedure of quantitative description of kinetic of polymorphous and eutectic crystallization of metal glasses, applicability of Keschiev model has been analyzed that is related to non-stationary rate of nucleation with oversummed infinite series quickly-convergent at small time (high deviations from the stationary mode). The estimates of series reminders allowed fixation of the limiting degree of non-stationarity. Above it, account of the first term of the series provides accuracy of 1%. Addressing to the results reported earlier about the use of original Keschiev model demonstrated possible description of crystallization kinetics with only first terms of the related sums at any degree of deviation of the nucleation rate from the stationary value characterized by Avrami indices. Correctness of approximate kinetic equations is confirmed by a good agreement with the results of quantitative analysis of the kinetics of isothermal crystallization of metal glasses of $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ and $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ within the frameworks of an accurate model.

Keywords: crystallization of glasses, non-stationary nucleation, theoretical models, Avrami index, characteristic time

Fig. 1. Time θ dependence of the reminder of R_N (equation (10)) for varied number of terms N and degree of non-stationarity Z : curve 1 – $N = 1$, $Z = 10$; curve 2 – $N = 1$, $Z = 1$; curve 3 – $N = 2$, $Z = 10$; curve 4 – $N = 10$, $Z = 10$

Fig. 2. Time dependence of the ratio of the reminders with two terms (R_3) and one term (R_2)

Fig. 3. Comparison of the reminders $R_2(\theta, Z)$ and $R_2^*(\theta, Z)$ calculated by equations (10) and (11), respectively, at varied degree of non-stationarity: curves 1, 2 – $R_2(\theta, Z)$ at $Z = 10$ and 1, respectively, curves 3, 4 – $R_2^*(\theta, Z)$ at $Z = 10$ and 1, respectively

Fig. 4. Time dependence of the reminders of series R_2^* and R_2

Fig. 5. Maximum possible dimensionless time θ^* , when the relative accuracy $\delta R_2(\theta, Z)$ is 1%, vs the parameter of non-stationarity Z (solid line), dependence of time $\theta_{0.9}$, when the fraction of the transformed volume is 0.9, on the parameter of non-stationarity (dotted line); Z_{cr} – cross-point of the dependences

Fig. 6. Kinetic curves of crystallization of metal glasses $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ at the temperature of 662 (1) and 649 K (2) and $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ at 704 K (3) (a), and their linear approximations within the range of $X = 0.1$ –0.9 in Avrami coordinates (b): the symbols are experimental data, the lines in Fig. 6,a are the results of fitting of the experimental curves within the frameworks of equations (13a) and (13b)

Fig. 7. Time dependences of the differences between the experimentally found transformed volume and fitting curves for (13a) (\circ), (13b) (\blacktriangle) and for «accurate» relation (3) (—) with $N = 10$: a – alloy FeNiPB at $T = 662$ K ($\langle n \rangle = 4.4$), b – alloy FeCoPB at $T = 704$ K ($\langle n \rangle = 9.4$)

PACS: 02.70, 05.20.Gg, 05.70.Ln, 05.20.Jj, 47.11.Mn, 87.14.Gg

A.A. Samoletov^{1,2}, B.N. Vasiev²

SOME NOTES ON DYNAMIC PRINCIPLE FOR ENSEMBLE CONTROL TOOLS

¹Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin

²The University of Liverpool, Liverpool, UK

Received September 30, 2020

The purpose of these notes is a supplement of our recent findings [1] by theoretical constructions, which are important both for the theory of dynamic ensemble control tools and for derivation of new thermostats and their application. It is shown that the principle is applicable to dynamical systems that go beyond the Hamiltonian systems considered in the cited article. We pay special attention to gradient dynamical systems, for which we have obtained a new promising theoretical result.

Keywords: ensemble control tool, temperature expression, gradient system, invariant density

Introduction

In our paper [1], we presented a dynamic principle that was aimed to construction of ensemble control tools applied to Hamiltonian systems in contact with a thermostat and allowing deterministic and stochastic sampling schemes of the canonical ensemble. This new method was based on the fundamental laws of statistical physics, with reproduction of the known ones, as well as derivation of new dynamic thermostat equations.

Hamiltonian system consisting of N particles in d -dimensional space is described by the equations of motion $\dot{x} = \mathbf{J}\nabla H(x)$, where $H(x)$ is the Hamiltonian function, $x = (p, q) \in \mathbb{R}^{2dN}$, $\{p\}$ are momentum variables, $\{q\}$ are position variables, and \mathbf{J} is the symplectic unit. In article [1], we have shown how these equations should be modified if the Hamiltonian system is in contact with the thermal bath. In these Notes, we extend this theory so that it allows construction of a wider range of thermostats, deterministic and stochastic, which can also be used for gradient systems (in addition to Hamiltonian). Since this paper is a supplement to [1], it would be wasteful to reproduce here the corresponding definitions. We simply refer to [1] for details of notations and definitions. In short, the definition of temperature expression and the dynamic principle scheme are the same as in [1].

Equations of motion

Key properties of Hamiltonian equations of motion allowing their modification according to the dynamic principle with the canonical density being invariant are

$$\dot{H}(x) = \nabla H(x) \cdot \mathbf{J} \nabla H(x) = 0,$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{J} \nabla H(x)) = 0,$$

that is, $H(x)$ is a first integral and $\mathbf{J} \nabla H(x)$ is an incompressible vector field.

To generalize the theoretical scheme of [1], we set the probability density $\sigma(x)$ in the form

$$\sigma(x) \propto \exp \left\{ -\frac{1}{\vartheta} V(x) \right\},$$

$x \in M = \mathbb{R}^n$ (phase space is not necessarily even dimensional) so that $V(x) : M \rightarrow \mathbb{R}$ is a coercive function, that is, $V(x) \rightarrow +\infty$ as $|x| \rightarrow +\infty$. It is also assumed that $V(x) \in C^2$. Alternatively, we can set the potential function, $V(x)$, in the form

$$V(x) = -\vartheta \ln \sigma(x),$$

where $\vartheta > 0$ is a parameter.

Consider a pair of vector fields, namely, a potential field $\nabla V(x)$, and an incompressible one $\mathbf{G}(x)$, that is, $\nabla \cdot \mathbf{G}(x) = 0$ for all $x \in M$, such that

$$\nabla V(x) \cdot \mathbf{G}(x) = 0$$

for all $x \in M$ (in other words, $\nabla V(x)$ and $\mathbf{G}(x)$ form a cosymmetric pair as defined in [2]). Then we relate to system S the unperturbed equations of motion

$$\dot{x} = \mathbf{G}(x).$$

Thus, we arrive at the following properties,

$$\dot{V} = \nabla V(x) \cdot \mathbf{G}(x) = 0,$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{G}(x) \sigma(x)) = 0,$$

in other words, $V(x)$ is the first integral and density $\sigma(x)$ is invariant for the dynamics $\dot{x} = \mathbf{G}(x)$.

Examples of cosymmetric pairs $(\mathbf{G}(x), \nabla V(x))$ include, but are not limited to:

$$\mathbf{G}(x) = 0 \text{ (trivial case),}$$

$$\mathbf{G}(x) = \Lambda \nabla V(x),$$

where Λ is an antisymmetric constant matrix; in particular $\Lambda = \mathbf{J}$ (symplectic unit) in even-dimensional phase space,

$$\mathbf{G}(x) = \Lambda(x) \nabla V(x),$$

where $\Lambda(x)$ is a linear antisymmetric operator (matrix) depending on x , for example an antisymmetric operator $\Lambda(x)$ satisfying the Jacobi identity (Poisson system).

Vector fields $\mathbf{G}(x)$ are incompressible in all these cases.

When S system (please refer to article [1] for designation details) is in contact with the environmental reservoir $\Sigma = S^* + \Sigma \setminus S^*$ then since we do not aim to use the most general temperature expressions (ϑ -expressions) and their properties, for the purpose of simplicity and clarity of presentation, we take the following particular ϑ -expression as a basis,

$$\Theta(x, \vartheta) = \Phi(x, \vartheta) \cdot \nabla_x V(x) - \vartheta \nabla_x \cdot \Phi(x, \vartheta)$$

(as defined in the article [1]) and modify the equations of motion according to the dynamic principle, that is,

$$\nabla_x V(x) \cdot \mathbf{G}(x) \propto \Theta(x, \vartheta),$$

assuming the validity of the ergodic hypothesis. Note that it is always possible to expand $\mathbf{G}(x)$ into two parts, first, $\mathbf{G}_1(x)$ associated with cosymmetry of the potential vector field $\nabla_x V(x)$, namely $\nabla_x V(x) \cdot \mathbf{G}_1(x) = 0$ for all $x \in M$, and second, $\nabla_x V(x) \cdot \mathbf{G}_2(x) = 0$, that is vanishing on average only. Explicitly,

$$\mathbf{G}(x) = \mathbf{G}_1(x) + \mathbf{G}_2(x).$$

Similarly, we relate to the system S^* the equations of motion,

$$\dot{y} = \mathbf{G}^*(y), \quad y \in M^*,$$

the equilibrium probability density,

$$\sigma^*(y) \propto \exp \left\{ -\frac{1}{\vartheta} V^*(y) \right\},$$

and the ϑ -expression,

$$\Theta^*(y, \vartheta) = \Phi^*(y, \vartheta) \cdot \nabla_y V^*(y) - \vartheta \nabla_y \cdot \Phi^*(y, \vartheta).$$

When the S^* system is involved in a joint motion with the system S and an influence of $\Sigma \setminus S^*$ on the dynamics is ignored (in the general case of an infinite reservoir, it has to be stochastic by necessity), then, following the procedure described in [1], we arrive at the particular case of the thermostatted stable deterministic dynamics among others,

$$\dot{x} = \mathbf{G}_1(x) + \sum_{(l)} \Theta_l^*(y, \vartheta) \Phi_l(x, \vartheta),$$

$$\dot{y} = \mathbf{G}_1^*(y) - \sum_{(k)} \Theta_k(x, \vartheta) \Phi_k^*(y, \vartheta),$$

under reasonable conditions on vector fields $\{\Phi_k(x, \vartheta)\}$ and $\{\Phi_l^*(y, \vartheta)\}$. One can verify that the density $\rho(x, y) = \sigma(x) \sigma^*(y)$ is invariant for the dynamics. This form of deterministic equations of motion, that is a deterministic thermostat, covers a wide range of thermostats we can find in the literature. It is also evident that the expression

$$\sum_{(l)} \Theta_l^*(y, \vartheta) [\boldsymbol{\varphi}_l(x, \vartheta) \cdot \nabla_x V(x)] - \sum_{(k)} \Theta_k(x, \vartheta) [\boldsymbol{\varphi}_k^*(y, \vartheta) \cdot \nabla_y V^*(y)]$$

is zero on average as required. The proof is by direct calculation.

Stochastic dynamics

Following procedure described in [1], we consider a particular ϑ -expression of the form

$$\Theta_L(x, \vartheta) = \sum_{l=0}^L \Theta_l(x, \vartheta) \vartheta^{2l}$$

for all $L \in \mathbb{R}_{\geq 0}$, where

$$\Theta_l(x, \vartheta) = \boldsymbol{\varphi}_l(x) \cdot \nabla V(x) - \vartheta \nabla \cdot \boldsymbol{\varphi}_l(x), \quad l = 0, 1, \dots, L,$$

and $\{\boldsymbol{\varphi}_l(x)\}_{l=0}^L$ is a set of vector fields on M such that $\boldsymbol{\varphi}_l(x) \sigma(x) \rightarrow 0$ as $|x| \rightarrow \infty$, then introduce the set of independent vectors of white noises, $\{\xi(l; t)\}_{l=0}^L$, $L \in \mathbb{R}_{\geq 0}$ such that

$$\langle \xi(l; t) \rangle = 0, \quad \langle \xi_i(l; t) \xi_j(l'; t') \rangle = 2\lambda_l \vartheta \delta_{ij} \delta_{ll'} \delta(t - t'),$$

where $\{\lambda_l\}_{l=0}^L$ is a set of constant parameters, and also the set of vector fields, $\{\zeta(l; x)\}_{l=0}^L$, $L \in \mathbb{R}_{\geq 0}$ such that

$$\nabla \circ \zeta(l; x) = 0$$

for any $l \geq 0$, where « \circ » denotes the component-wise product of two vectors (the Hadamard product).

Starting with the relationship

$$\nabla V(x) \cdot \mathbf{G}_2(x, \lambda) = \sum_{l=0}^L \lambda_l \Theta_l(x, \vartheta) \vartheta^{2l},$$

and then strictly following the procedure outlined in [1], we arrive at the following stochastic dynamics:

$$\dot{x} = \mathbf{G}_1(x) - \sum_{l=0}^L \lambda_l \boldsymbol{\eta}(l; x) \circ \nabla V(x) \vartheta^{2l} + \sum_{l=0}^L \zeta(l; x) \circ \xi(l; t) \vartheta^l, \quad (1)$$

where $\boldsymbol{\eta}(x) \equiv \zeta(x) \circ \zeta(x)$. One can verify that the density $\sigma(x)$ is invariant for the dynamics as required. As for the stochastic dynamics, it is very likely that it is ergodic.

Deterministic dynamics

Utilizing the notations from [1], we consider the S^* system in the phase space M^* with the probability density function $\sigma^*(y) \propto \exp[-\vartheta^{-1} V^*(y)]$, $y \in M^*$, and the equations of motion, $\dot{y} = \mathbf{G}^*(y)$, where the vector field $\mathbf{G}^*(y)$ is cosymmetric

to the potential vector field $\nabla_y V^*(y)$ on M^* . When the S^* system is involved in a joint motion with the S system and they are in a contact with the reservoir then, following the procedure described in article [1], we arrive, among other things, at the following deterministic dynamics

$$\begin{aligned}\dot{x} &= \mathbf{G}(x) + \sum_{l=0}^L \Theta_l^*(y, \vartheta) \vartheta^{2l} \boldsymbol{\varphi}_l(x), \\ \dot{y} &= \mathbf{G}^*(y) - \sum_{l=0}^L \Theta_l^*(x, \vartheta) \vartheta^{2l} \boldsymbol{\varphi}_l^*(y),\end{aligned}\quad (2)$$

where

$$\Theta_l^*(y, \vartheta) = \boldsymbol{\varphi}_l^*(y) \cdot \nabla_y V^*(y) - \vartheta \nabla_y \cdot \boldsymbol{\varphi}_l^*(y), \quad l = 0, 1, \dots, L,$$

and $\{\boldsymbol{\varphi}_l^*(y)\}_{l=0}^L$ is a set of vector fields on M such that $\boldsymbol{\varphi}_l^*(y) \sigma^*(y) \rightarrow 0$ as $|y| \rightarrow +\infty$. One can verify that $\rho(x, y) = \sigma(x) \sigma^*(y)$ is invariant for the dynamics. However, the ergodicity of these equations of motion is generally unsolvable. For specific systems, the expected answer to the question of their ergodicity will be rather negative than positive. Nevertheless, numerical simulation of a system can demonstrates its ergodicity from a practical point of view. This last point underlies the use of deterministic thermostats in molecular dynamics.

Thus, it is obvious that, following the dynamic principle presented in article [1], we obtain various stochastic as well as deterministic thermostat equations of motion. In the next section, we will expand the use of the dynamic principle by considering an important case of a gradient dynamical system.

Gradient dynamical systems

A gradient system on phase space $M = \mathbb{R}^n$ is described by the dynamical equations of the form

$$\dot{x} = -\nabla V(x), \quad (3)$$

where $x \in M = \mathbb{R}^n$, $V(x)$, is the potential function of the gradient system (it is assumed that $V(x)$ is twice continuously differentiable) such that $V(x) \rightarrow +\infty$ as $|x| \rightarrow +\infty$, or of the form

$$\dot{x} = -\boldsymbol{\Omega}(x) \nabla V(x),$$

where $\boldsymbol{\Omega}(x)$ is a symmetric positive definite operator (matrix) so that $\boldsymbol{\Omega}(x)$ can be regarded as a Riemannian metric, and the scalar product has the form $[\mathbf{A}(x), \mathbf{B}(x)] = \mathbf{A}(x) \cdot \boldsymbol{\Omega}(x) \mathbf{B}(x)$. In both cases, potential $V(x)$ is a Lyapunov function rather than a first integral, that is,

$$\dot{V}(x) = -\nabla V(x) \cdot \boldsymbol{\Omega}(x) \nabla V(x) \leq 0,$$

and $\dot{V}(x) = 0$ if and only if $\nabla V(x) = 0$. The gradient system has the properties: (a) gradient flow is perpendicular to the level set $V(x) = v = \text{const}$; (b) the equation $\nabla V(x) = 0$ defines the equilibrium points; (c) an isolated equilibrium point is asymptotically stable (for example, [3]).

It is worth noting that, if the dynamical equations have the form of the generalized gradient system,

$$\dot{x} = -\nabla V(x) + \mathbf{G}(x), \quad (4)$$

or $\dot{x} = -\Omega(x)\nabla V(x) + \mathbf{G}(x)$, where $\mathbf{G}(x)$ and $\nabla V(x)$ form a cosymmetric pair, then $V(x)$ is still a Lyapunov function,

$$\dot{V}(x) = -\nabla V(x) \cdot \mathbf{G}(x) - \nabla V(x) \cdot \Omega(x)\nabla V(x) = -\nabla V(x) \cdot \Omega(x)\nabla V(x) \leq 0.$$

The vector field $\mathbf{G}(x)$ is tangential to the level set $V(x) = v = \text{const}$.

An important property of the generalized gradient system concerns the equilibrium condition. Let us assume that

$$-\nabla V(x) + \mathbf{G}(x) = 0. \quad (5)$$

Then it follows that

$$\nabla V(x) = 0.$$

The proof is simple, multiplying equation (5) by the potential vector field $\nabla V(x)$ and taking into account that $\mathbf{G}(x)$ and $\nabla V(x)$ form a cosymmetric pair we arrive at the relationship

$$-\nabla V(x) \cdot \nabla V(x) = -|\nabla V(x)|^2 = 0,$$

which is the only possible if $\nabla V(x) = 0$. The converse is not true, that is, from $\nabla V(x) = 0$ does not follow equation (5).

It was shown [2] that the existence of a cosymmetry, that is, a vector field $\mathbf{G}(x)$ such that $\mathbf{F}(x) \cdot \mathbf{G}(x) = 0$ for all $x \in M$, provided that x_0 is a non-cosymmetric critical point, that is, $\mathbf{F}(x_0) = 0$, but $\mathbf{G}(x_0) \neq 0$, leads to the equilibrium point x_0 being an element of a one-parameter continuous family of solutions of the equation $\mathbf{F}(x) = 0$ (see [2] for details). It can be expected that taking this fact into account in one way or another in the equations of motion can significantly affect the dynamic behavior of the gradient systems. However, as far as we know, there is no systematic method for finding a nontrivial cosymmetry.

First, let us consider modified dynamical equations with trivial cosymmetry, $\mathbf{G}_1(x) \equiv 0$, and, for simplicity, but without prejudice to the content, we take $L = 0$. Then, for example, as a direct consequence of equation (1), we arrive at a modified gradient system which is given by the stochastic equation

$$\dot{x} = -\lambda \eta(x) \circ \nabla V(x) + \zeta(x) \circ \xi(t), \quad (6)$$

Which is none other than the Smoluchowski stochastic equation (in a slightly generalized form). Probability density $\sigma(x) \propto \exp\{-\vartheta^{-1}V(x)\}$ is invariant for dynamics (6), the proof is by direct calculation, as well as the ergodicity property is very likely expected. It should be noted that equation (6) is a stochastic equation with additive noise so that its appearance should not be misleading.

In the case of deterministic dynamics, we get a diverse thermostatted equations of motion in depends on the form of configuration temperature expression. For example, assume that

$$\varphi(x) = -\nabla V(x),$$

then we get equations of motion

$$\begin{aligned}\dot{x} &= -\Theta^*(y, \vartheta) \nabla V(x), \\ \dot{y} &= -\Theta(x, \vartheta) \varphi^*(y),\end{aligned}\tag{7}$$

which the vector field $\varphi^*(y)$ and the temperature expressions $\Theta(x, \vartheta)$ and $\Theta^*(y, \vartheta)$ are as defined above. Probability density $\rho(x, y) = \sigma(x) \sigma^*(y)$ is invariant for the dynamics. However, if we attempt to sample the probability density with dynamical equations (7), then we immediately arrive at a wrong result. The reason is simple, dynamics (7) is not ergodic. Indeed, at an equilibrium point $\nabla V(x) = 0$, the evolution comes to halt and no longer fluctuates, irrespective to time dependence of $\Theta^*(y, \vartheta)$. For initial conditions with $\nabla V(x) \neq 0$, equations (7) define a gradient flow and all trajectories move along paths in x with equilibrium point at either end. That is to say, the dynamics (7) is not ergodic.

Note that when the expression $\Theta^*(y, \vartheta)$ is defined by the functions $\varphi^*(y) = Q^{-1} = \text{const}$ and $V^*(y) = \frac{1}{2} Q y^2$, $y \in \mathbb{R}$, that is, $\Theta^*(y, \vartheta) = y$, then we arrive at a very special case considered in [4,5]. The case of the potential function $V^*(y) = \frac{1}{2}(y, Qy)$, $y \in \mathbb{R}^n$, where Q is a symmetric, positive definite matrix, can be considered in the same way.

If now we try to generate the required statistics by replacing the equations for y -variable with stochastic ones, that is,

$$\begin{aligned}\dot{x} &= -\Theta^*(y, \vartheta) \nabla V(x), \\ \dot{y} &= -\Theta(x, \vartheta) \varphi^*(y) - \lambda \eta(y) \circ \nabla V^*(y) + \zeta(y) \circ \xi(t),\end{aligned}\tag{8}$$

where $\nabla_y \circ \zeta(y) = 0$ and $\eta(y) \equiv \zeta(y) \circ \zeta(y)$, then we come to the same conclusion regarding ergodicity.

Now, it has to be expected that addition of cosymmetry of the potential vector field $\nabla V(x)$ to the equations of motion can significantly change the dynamic scenario, provided that the probability density $\rho(x, y) = \sigma(x) \sigma^*(y)$ remains invariant

for the modified dynamics. It is also evident that a cosymmetry with cosymmetric critical points is insufficient for our purposes. A way to overcome this difficulty is to supplement the system with constrain on forces as it described in [4]. However, that way appears as an *ad hoc* trick even if we can give physical meaning to such kind of constrain in some cases.

Since there is no method for finding a nontrivial cosymmetry in its classical sense, in order to consider an appropriate analogue of the equations of motion in the form,

$$\begin{aligned}\dot{x} &= -\Theta^*(y, \vartheta) \nabla V(x) + \mathbf{G}(x), \\ \dot{y} &= -\Theta(x, \vartheta) \Phi^*(y),\end{aligned}\tag{9}$$

when an extra dynamic variable (phase-space vector) $z \in M^n$ is added to equations of motion instead of vector field $\mathbf{G}(x)$, and then the concept of cosymmetry on average is introduced. In other words, we propose an algorithmic method to generate the vector field orthogonal a given potential vector field in a wider sense.

In order to explicitly implement this kind of algorithm in the form of dynamic equations, we will use an analogue of the well-proven dynamic principle [1]. For the sake of clarity, as for the statistical properties of the dynamical variable z , we restrict ourselves to the Gaussian equilibrium density. In a generalized form, this theoretical construction will be considered separately. Thus, we assume that the equilibrium density of the dynamic variable $z \in M$ is Gaussian with zero mean,

$$\sigma_z \propto \exp\left\{-\frac{1}{\vartheta} b(z)\right\} \equiv \exp\left\{-\frac{1}{\vartheta} \frac{1}{2} (z \cdot \mathbf{Q} z)\right\},$$

where \mathbf{Q} is a symmetric, positive definite operator (matrix), and then we require that

$$\nabla b(z) \cdot \dot{z} + \Psi(z) \cdot \nabla V(x) \mathbb{R} 0,$$

provided that $E\{\nabla b(z) \cdot \dot{z} + \Psi(z) \cdot \nabla V(x)\} = 0$, as described in [1]. A solution of the above functional equation is as follows. Let the vector field $\Psi(z)$ be $\Psi(z) = \nabla b(z) = \mathbf{Q}z$, then

$$\dot{z} = -\nabla V(x).$$

Thus, we arrive at the following equations of motion in the extended phase space,

$$\dot{x} = -\Theta^*(y, \vartheta) \nabla V(x) + \mathbf{Q}z,$$

$$\dot{y} = -\Theta(x, \vartheta) \Phi^*(y),$$

$$\dot{z} = -\nabla V(x).$$

It is easy to prove by direct calculation that the density

$$\rho \propto \exp\left\{-\frac{1}{\vartheta} V(x)\right\} \exp\left\{-\frac{1}{\vartheta} V^*(y)\right\} \exp\left\{-\frac{1}{\vartheta} \frac{1}{2} (z \cdot \mathbf{Q} z)\right\}$$

is invariant for the deterministic dynamics above.

Stochastic extension of these deterministic equations can be made in accordance with the procedure described above, e.g., in the form of following stochastic equations of motion:

$$\begin{aligned}\dot{x} &= -\Theta^*(y, \vartheta) \nabla V(x) + \mathbf{Q}z, \\ \dot{y} &= -\Theta(x, \vartheta) \Phi^*(y) - \lambda \eta(y) \circ \nabla V^*(y) + \zeta(y) \circ \xi(t), \\ \dot{z} &= -\nabla V(x).\end{aligned}$$

This and other forms of stochastic equations of motion will be considered separately.

Summary

We have shown that the dynamic principle [1] allows using cosymmetric vector pairs to construct stochastic and deterministic temperature control tools. We have also shown that the dynamic principle is applicable to several systems that go beyond the Hamiltonian ones considered in [1]. Special attention is paid to gradient systems for which new thermostat schemes were obtained.

This work has been supported by the EPSRC grant EP/N014499/1.

1. *A. Samoletov, B. Vasiev, J. Chem. Phys.* **147**, 204106 (2017).
2. *V.I. Yudovich, Math. Notes* **49**, 540 (1991).
3. *A. Katok, B. Hasselblatt, Introduction to the Modern Theory of Dynamical Systems*, Cambridge University Press (1995).
4. *A. Samoletov, C. Dettmann, M. Chaplain, J. Stat. Phys.* **128**, 1321 (2007).
5. *A. Samoletov, C. Dettmann, M. Chaplain, J. Chem. Phys.* **132**, 246101 (2010).

A.A. Самолетов, Б.Н. Васиев

НЕСКОЛЬКО ЗАМЕЧАНИЙ О ДИНАМИЧЕСКОМ ПРИНЦИПЕ КОНТРОЛЯ СТАТИСТИЧЕСКОГО АНСАМБЛЯ

Цель настоящих заметок – дополнить наши недавние результаты [1] теоретическими конструкциями, важными как для теории инструментов динамического контроля статистического ансамбля, так и для получения новых термостатов и их практического использования. Показано, что динамический принцип применим к системам, выходящим за пределы ранее рассмотренных гамильтоновых систем. Специальное внимание уделено градиентным динамическим системам, для которых получен новый перспективный теоретический результат.

Ключевые слова: инструмент контроля ансамбля, выражение температуры, градиентная система, инвариантная плотность

PACS: 78.20.-e, 78.15.+e

А.А. Тихий¹, И.В. Дяченко¹, Т.А. Сараева¹, Н.П. Иваницын²,
А.А. Тивоненко¹, И.В. Жихарев³

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБО[С]АННЕЛИРОВАННОГО ПИРИДИНА

¹Луганский государственный педагогический университет

²Донецкий национальный университет

³Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 24 сентября 2020 года

Впервые изучены спектры оптической плотности растворов 2-(1-фенил-4-циано-5,6,7,8-тетрагидроизохинолин-3(2H)-илиден)малононитрила и 2-(1-метил-4-циано-2,5,6,7,8,9-гексагидро-3H-циклогепта[с]пиридин-3-илиден)малононитрила в интервале длин волн от 300 до 1100 нм. Рассмотрена их связь со структурой указанных веществ. Исследованы оптические свойства пленок данных соединений, полученных на стеклянных подложках методом центрифугирования.

Ключевые слова: тонкие пленки, оптическая плотность, рассеяние Ми, пиридины

Введение

Тонкопленочные покрытия широко применяются в различных областях науки и техники. Их использование во многих случаях позволяет не только существенно уменьшить габариты устройств, но и получить эффекты, достижение которых невозможно в массивных материалах [1]. В настоящее время сохраняется тенденция к постепенному переходу на использование органических материалов вместо неорганических. Особенно успешно применяются тонкие органические пленки в лазерной и нелинейной оптике [2–4], в оптоэлектронике [5], а также в системах оптической передачи информации для преобразования оптических сигналов. Оптические свойства органических покрытий варьируются в широких пределах. К тому же такие покрытия могут иметь произвольные размеры и форму, обладают малым (порядка нескольких десятков пикосекунд) временем отклика на внешние воздействия, а их производство возможно без использования малораспространенных химических элементов и не требует высоких энергетических затрат. Таким образом, применение органических материалов способствует снижению конечной стоимости продукции.

Производные карбо[с]аннелированного пиридина входят в структуру различных алкалоидов и используются в качестве полупродуктов для их синтеза. Вещества, содержащие в своей структуре этот фрагмент, могут применяться в качестве оптических материалов для пленок Лангмюра–Блоджетта и хромофоров [6]. Все это стимулирует научные исследования и всестороннее изучение данного класса соединений.

1. Эксперимент

В работе впервые получены спектры оптической плотности растворов 2-(1-фенил-4-циано-5,6,7,8-тетрагидроизохинолин-3(2*H*)-илиден)малононитрила (соединение **1**) и 2-(1-метил-4-циано-2,5,6,7,8,9-гексагидро-3*H*-циклогепта[с]пиридин-3-илиден)малононитрила (соединение **2**) (рис. 1), которые были синтезированы ранее реакцией нуклеофильного винильного замещения ($S_N\text{Vin}$) [7,8]. В твердом состоянии данные вещества демонстрируют флуоресценцию в желтой области видимого спектра при возбуждении излучением с длиной волны 395 nm.

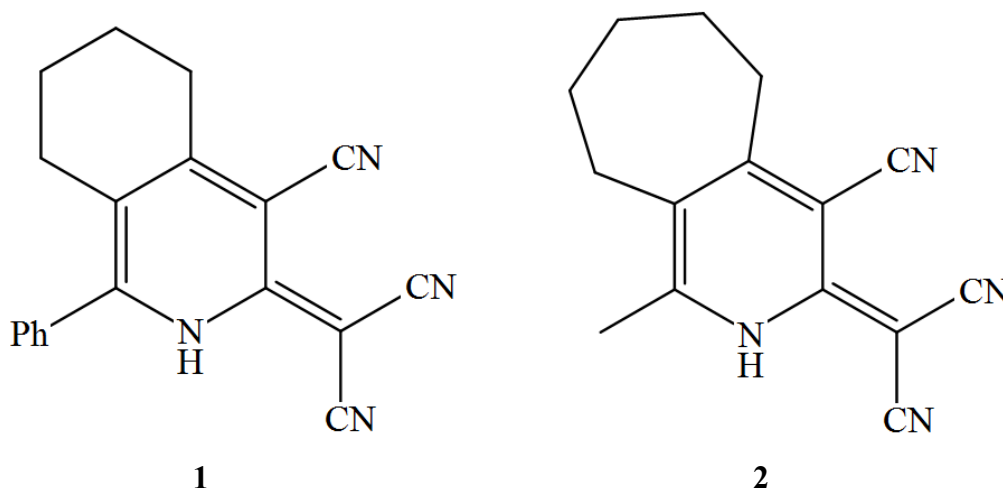


Рис. 1. Структурные формулы 2-(1-фенил-4-циано-5,6,7,8-тетрагидроизохинолин-3(2*H*)-илиден)малононитрила (соединение **1**) и 2-(1-метил-4-циано-2,5,6,7,8,9-гексагидро-3*H*-циклогепта[с]пиридин-3-илиден)малононитрила (соединение **2**)

При исследовании спектров оптической плотности D использовали растворы в диметилформамиде с концентрацией $4 \cdot 10^{-3}$ М. Измерения проводили в интервале длин волн от 300 до 1100 nm с применением кювет из силикатного стекла на спектрофотометре Shimadzu UV-2450 относительно чистого диметилформамида. Последнее позволило исключить вклад отражений в полученные значения, т.е. они однозначно определяются только процессами поглощения.

Помимо растворов также были изучены пленки **1** и **2** на подложках из силикатного стекла. Пленки получены осаждением из насыщенного раствора в ацетоне методом центрифугирования. Скорость вращения центрифуги со-

ставляла 1700 г/мл. Выбор растворителя обусловлен его химической инертностью по отношению к наносимым веществам, а также высокой скоростью испарения, которая не дает молекулам растворенного вещества достаточно времени для формирования на поверхности пленки макроскопических структур.

2. Результаты и обсуждение

Оптическое поглощение соединений исследованного класса обусловлено процессами возбуждения системы π -сопряженных связей. Для сопоставления данных процессов с наблюдаемой структурой спектров воспользуемся правилами Вудворда–Физера [9]. Спектры исследованных соединений (рис. 2)

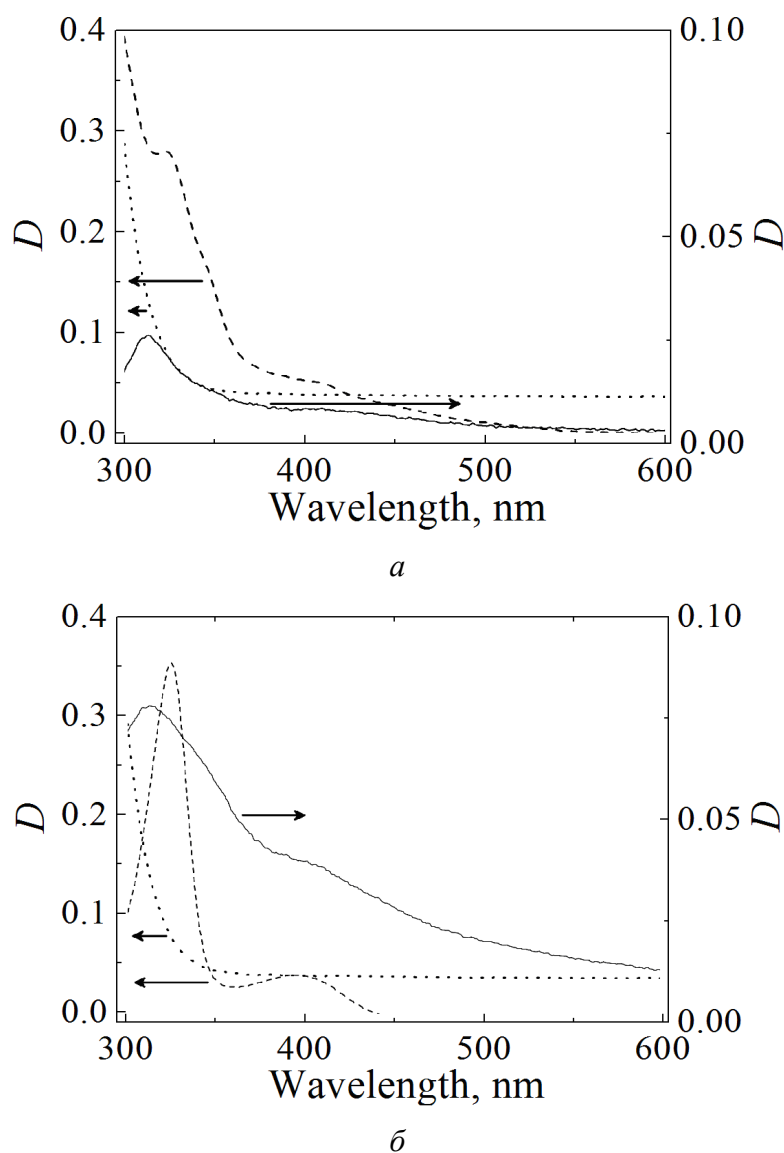


Рис. 2. Сравнение спектров оптической плотности растворов (----) и пленок (—) соединений 1 (а) и 2 (б); — оптическая плотность чистой подложки относительно воздуха

содержат два выраженных пика – «коротковолновый» при 325 nm для обоих соединений и «длинноволновый». Последний отчетливо виден при 393 nm для вещества **2**, а для вещества **1** обладает меньшей интенсивностью и проявляется как резкое изменение наклона кривой оптической плотности при 410 nm, так как расположен на краю более широкого пика при 325 nm, к тому же в области интенсивного фона. При этом в структуре данных соединений можно выделить два диена – цис-, образованный атомами 3, 4, 5, 6 пиридинового цикла, и транс-, состоящий из атомов 2, 3, 4 этого цикла и центрального атома малононитрила.

Можно предположить, что «длинноволновый» пик ассоциируется с цис-, а «коротковолновый» – с транс-диеном. В пользу последнего свидетельствует батохромный сдвиг «длинноволнового» пика при замещении в 6-й позиции

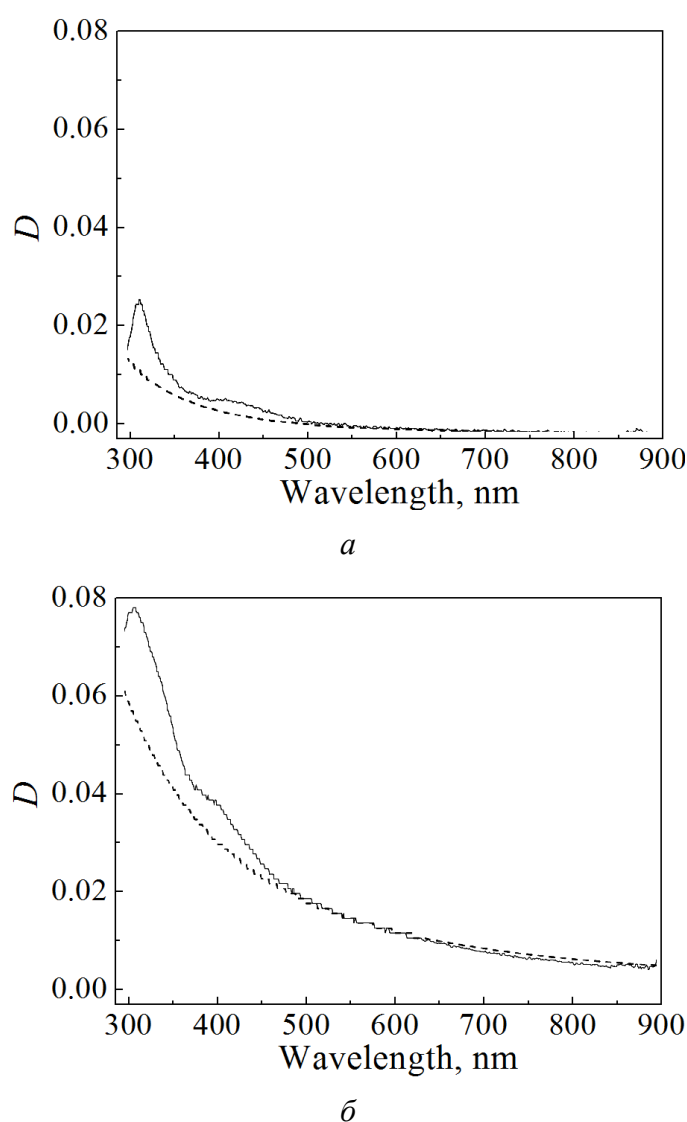


Рис. 3. Сравнение экспериментальных спектров оптической плотности пленок **1** (а) и **2** (б) (—) с расчетными (----)

пиридинового цикла алкила в соединении **2** на финильный радикал в соединении **1**. Другие различия в спектрах этих соединений могут быть обусловлены различным характером геометрических искажений системы π -сопряженных связей, связанных прежде всего с размерами карбоциклического фрагмента.

Спектры оптической плотности полученных пленок (рис. 3) представлены относительно подложек. В области прозрачности подложки они демонстрируют в целом плавный рост оптической плотности, который можно объяснить наличием микроскопических неоднородностей в структуре исследованных пленок. Для соединения **1** (рис. 3,а) такой рост полностью описывается выражением для рэлеевского рассеяния:

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 C_{\text{vol}} V,$$

где I_0 , I_s – интенсивности соответственно падающего и рассеянного света; λ – длина волны падающего света; n_1 , n_0 – показатели преломления соответственно дисперсной фазы и дисперсионной среды; C_{vol} – объемная доля дисперсной фазы; V – объем частицы.

Величина $\left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 C_{\text{vol}} V$ для пленки **1** составила 0.35 nm^4 . В то же

время оптическая плотность пленки **2** возрастает медленнее, чем это возможно при рэлеевском рассеянии. Это указывает на наличие в ней более крупных неоднородностей, в результате чего рассеяние Рэля переходит в рассеяние Ми, которое можно описать эмпирическим уравнением Геллера:

$$D = \text{const} \cdot \lambda^{-\alpha},$$

где показатель степени α позволяет оценить размеры неоднородностей. Согласно калибровочной кривой Геллера для белых (не поглощающих) зольей размеры неоднородностей пленки **2** составляют порядка 175 nm при $\alpha = 2.4$, а размеры неоднородностей пленки **1** – менее 60 nm (поскольку выполняется закон Рэля) при $\alpha = 4$.

Также на фоне роста оптической плотности, обусловленного рассеянием, наблюдаются слабовыраженные максимумы. Они обусловлены поглощением света в материале пленки, поскольку положение одного из них практически совпадает с положением «длинноволнового» пика поглощения растворов, а второй имеет гипсохромный сдвиг относительно «коротковолнового» пика растворов (рис. 2). Этот сдвиг одинаков для обеих пленок и составляет 12 nm . Его причиной является взаимодействие полярных молекул растворителя с тремя полярными нитрильными группами, которые представляют собой продолжение системы сопряженных связей транс-диена [9]. В то же время цис-диен граничит только с одной нитрильной группой и полностью входит в состав пиридинового цикла, поэтому влияние растворителя на энергию его воз-

буждения мало. Таким образом, наблюдаемые различия в спектрах растворов и пленок исследованных веществ подтверждают предложенные выше отнесения.

В изученных спектрах отсутствуют какие-либо особенности, которые могли бы указывать на формирование посторонних веществ в процессе осаждения. В завершение следует отметить низкую адгезию пленок **2** к подложке (пленка легко счищается краем бумажного листа).

Заключение

Полученные спектры оптической плотности могут быть использованы как для обнаружения исследованных веществ методами оптической спектроскопии, так и для выбора оптимальной длины волны при возбуждении флуоресценции. Экспериментально показана возможность применения веществ **1** и **2** для формирования макроскопически однородных покрытий методом центрифугирования. В дальнейшем эта технология может быть использована для создания интерфейса пленок данных веществ с токопроводящими покрытиями на основе In_2O_3 [10] с целью изучения электрооптических свойств первых.

1. Э. Родунер, Мир материалов и технологий. Размерные эффекты в наноматериалах, Техносфера, Москва (2010).
2. T.A. Vakhonina, S.M. Sharipova, N.V. Ivanova, O.D. Fominykh, N.N. Smirnov, A.V. Yakimansky, M.Yu. Balakina, O.G. Sinyashin, Mendeleev Commun. **21**, 75 (2011).
3. M.J. Cho, D.H. Choi, P.A. Sullivan, A.J.P. Akelaitis, L.R. Dalton, Prog. Polym. Sci. **33**, 1013 (2008).
4. A. Stanculescu, F. Stanculescu, in: Optoelectronics – Materials and Devices. Ch. 10. Organic Semiconductors for Non-Linear Optical Applications, S. Pyshkin, J. Ballato (Eds.), InTech, Publisher, Rijeka (2015), p. 235–273; DOI: 10.5772/59334.
5. J.D. Myers, J. Xue, Polym. Rev. **52**, 1 (2012); DOI: 10.1080/15583724.2011.644368.
6. И.В. Дяченко, В.Д. Дяченко, Журн. орг. химии **53**, 1735 (2017).
7. И.В. Дяченко, Э.Б. Русанов, А.В. Гутков, М.В. Вовк, Журн. общ. хим. **83**, 1132 (2013).
8. И.В. Дяченко, Материалы Междунар. науч. конф., посвящ. 100-летию кафедры органической химии ПГНИУ, отв. за выпуск С.Б. Лавриков, Перм. гос. нац. исслед. ун-т., Пермь (2018), с. 113–114.
9. L.D.S. Yadav, Organic Spectroscopy, Kluwer Academic Publishers (2005).
10. А.А. Тихий, Ю.М. Николаенко, Ю.И. Жихарева, А.С. Корнеевец, И.В. Жихарев, Физика и техника полупроводников **52**, 337 (2018).

A.A. Tikhii, I.V. Dyachenko, T.A. Saraeva, N.P. Ivanitsyn, A.A. Tivonenko, I.V. Zhikharev

OPTICAL PROPERTIES OF THIN-FILM ORGANIC COATINGS BASED ON DERIVATIVES OF CARBO[C]ANNELATED PYRIDINE

The spectra of optical density of solutions of 2-(4-cyano-1-phenyl-5,6,7,8-tetrahydroiso-quinolin-3(2H)-ylidene)malononitrile and 2-(4-cyano-1-methyl-2,5,6,7,8,9-hexahydro-3H-cy-

cyclohepta[*c*]pyridin-3-ylidene)malononitrile have been studied for the first time in the wavelength range from 300 to 1100 nm. Their relation to the structure of these compounds is considered. The optical properties of the films of these compounds obtained by spin coating on glass substrates are studied.

Keywords: thin films, optical density, Mie scattering, pyridines

Fig. 1. Structural formulas of 2-(4-cyano-1-phenyl-5,6,7,8-tetrahydroisoquinolin-3(2*H*)-ylidene)malononitrile (compound **1**) and 2-(4-cyano-1-methyl-2,5,6,7,8,9-hexahydro-3*H*-cyclohepta[*c*]pyridin-3-ylidene)malononitrile (compound **2**)

Fig. 2. Comparison of the spectra of optical density of solutions (----) and films (—) of compounds **1** (*a*) and **2** (*b*); ···· shows the optical density of a clean substrate with respect to air

Fig. 3. Comparison of the experimental spectra of optical density of films **1** (*a*) and **2** (*b*) (—) with the calculated ones (----)

PACS: 62.20.-x, 81.30.kf

Ю.Н. Вьюненко¹, Е.А. Хлопков², А.С. Турзаков³

ДЕФОРМАЦИОННО-СИЛОВЫЕ СВОЙСТВА РАВНОМАССОВЫХ КОЛЬЦЕВЫХ СИЛОВЫХ ПУЧКОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

¹ООО «ОПТИМИКСТ ЛТД», Санкт-Петербург, РФ

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, РФ

³АО «ГосНИИхиманалит», Санкт-Петербург, РФ

Статья поступила в редакцию 16 сентября 2020 года

Представлены данные о деформационно-силовых свойствах кольцевых силовых пучковых элементов (КСПЭ), изготовленных из проволоки Ti–55.16 wt % Ni диаметрами 1, 2 и 2.5 мм. С целью обеспечения одинаковой массы элементов они выполнены из 24, 6 и 4 витков соответственно.

Ключевые слова: эффект памяти формы, никелид титана, кольцевые силовые пучковые элементы, деформационно-силовые свойства

Наблюдение за работой малогабаритных прессов конструкции Шер [1] выявило значительное влияние на их эксплуатационные характеристики ряда факторов. В работе [2] было показано различие деформационно-силовых свойств двух пар КСПЭ («металлических мышц»), которые не только отличались геометрическими параметрами конструкции, но и были изготовлены из разных композиций никелида титана. Вследствие этого и ввиду необходимости поиска путей совершенствования технологического оборудования, действующего на основе эффекта памяти формы (ЭПФ), встал вопрос о выборе исходного сортамента металла (в данном случае – проволоки соответствующего диаметра) для изготовления «металлических мышц» кольцевой формы.

Сравнительное исследование деформационно-силовых свойств было проведено на силовых элементах, изготовленных из сплава Ti–55.16 wt % Ni. Для получения близких по массе «металлических мышц» были изготовлены бухты, содержащие 24 витка из проволоки диаметром 1 мм, 6 витков из двухмиллиметровой проволоки и 4 витка из проволоки диаметром 2.5 мм. Масса образцов оказалась равной 26 ± 1 г, диаметр бухты каждого КСПЭ $d_0 \sim 60$ мм. Все образцы отжигали при 773 К в течение 20 min.

Для сравнения деформационно-силовых характеристик на установке ЛИНД (схема устройства приведена на рис. 1) «металлические мышцы» термоциклировали под нагрузкой. Силовые элементы приобрели форму вытянутого овала. Их характеристическим размером было выбрано макси-

мальное расстояние между двумя равноудаленными по контуру овала точками $d(t)$. Для всех образцов максимальное значение $d(t)$ достигло величины $d_{\max} = 79.65 \pm 0.05$ mm.

Нагрев силовых элементов проводили от 279 К. Максимальная температура в экспериментах была равной 410 К. График изменения температуры при нагреве приведен на рис. 2. Средняя скорость охлаждения в интервале прямого мартенситного превращения составляла 0.5 К/min.

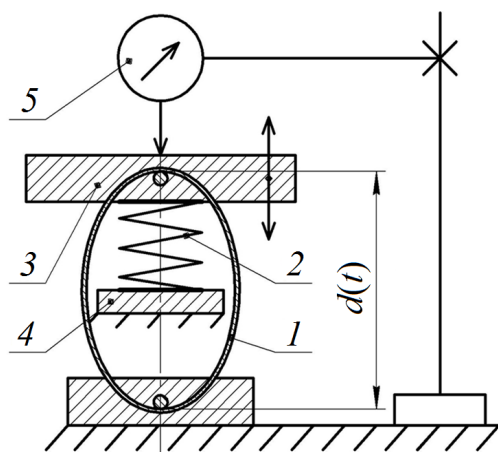


Рис. 1. Схема нагружения КСПЭ в динамометре ЛИНД: 1 – КСПЭ, 2 – контртело (спиральная пружина), 3 – подвижная пластина, 4 – регулирующая подвижная пластина, 5 – измерительная система, $d(t)$ – характеристический размер КСПЭ

Деформационные процессы инициировали двумя способами. Во-первых, при комнатной температуре в промежутке между циклами нагрев–охлаждение постепенно наращивали формоизменение «металлических мышц» за счет поджатия контртела гайкой, регулирующей силовое взаимодействие. В качестве контртела использовали спиральную пружину (рис. 1). Во-вторых, деформационные процессы интенсивно развивались во время остывания силовых элементов в интервале температур прямого мартенситного превращения. Учитывая прикладную направленность проводимых исследований, в динамометре ЛИНД деформировали расположенные параллельно пары КСПЭ. Это обусловлено условиями их эксплуатации в малогабаритных прессах Шер.

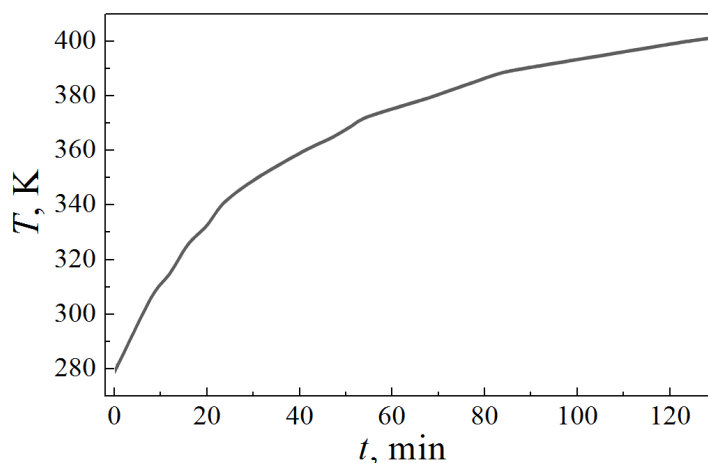


Рис. 2. Режим нагрева силовых элементов

Силовые элементы, изготовленные из проволоки диаметром 1 mm, были доведены до формы с $d_{\max} = 79.65$ mm за 14 термоциклов. Формоизменение ($\Delta d = d_{\max} - d_0$), накопленное за счет активной деформации в мартенситном состоянии, составило $\sim 63\%$ от общей величины. Начальное силовое взаимодействие F_0 с контртелом в 15-м термоцикле достигло ~ 870 N.

Конструкция из двухмиллиметровой проволоки была доведена до величины d_{\max} в результате 13 термоциклов. В начале 14-го нагрева $F_0 = 485$ N. В этом случае формоизменение, полученное за счет пластичности превращения, оказалось в 2 раза больше изотермического и достигло 66%.

У третьего варианта силовых элементов (из проволоки диаметром 2.5 mm) деформация в условиях пластичности превращения также была превалирующей в процессе формоизменения образцов. Этот фактор обеспечил более 61% удлинения 4-витковых КСПЭ. При этом до d_{\max} данная пара была доведена лишь шестью термоциклами. К 7-му нагреву $F_0 = 530$ N.

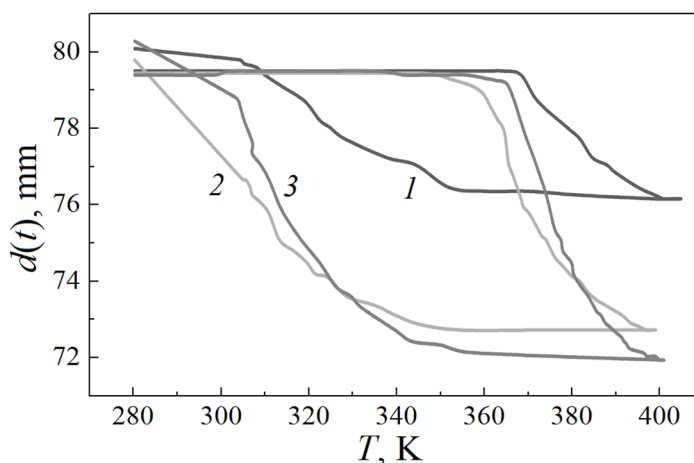


Рис. 3. Температурная зависимость характеристического размера КСПЭ $d(t)$ из проволоки диаметром, mm: 1 – 1, 2 – 2, 3 – 2.5

Нагрев всех образцов от комнатной температуры до $T \sim 350$ K не вызывает изменений $d(t)$. Вблизи этой температуры отмечено начало формоизменения у пары 6-витковых КСПЭ (рис. 3, кривая 2), обусловленное развитием ЭПФ. При $T \sim 360$ K начинаются деформационные процессы у 4-витковой пары «металлических мышц» (рис. 3, кривая 3). И лишь при $T \sim 370$ K замечено начало изменения формы пары КСПЭ из проволоки диаметром 1 mm. Наиболее вероятно, что такая очередность срабатывания силовых элементов при нагреве обусловлена их начальным силовым взаимодействием с контртелом в контрольных опытах, когда начальное значение $d(t) = d_{\max}$. Величина F_0 минимальна у 6-витковой пары и максимальна у конструкции из проволоки диаметром 1 mm.

Процесс формоизменения сопровождается нарастанием силового воздействия на контртело (рис. 4). У 6-витковой пары «металлических мышц» из-

менение физико-механических характеристик завершается вблизи $T \sim 400$ К. У 4-витковой пары это происходит при нагреве до $T \sim 403$ К, а у конструкции, изготовленной из миллиметровой проволоки, формоизменение останавливается при достижении $T \sim 406$ К.

Максимальное усилие F было развито парой 4-витковых «металлических мышц». Оно достигло 1290 N. У 6-витковых силовых элементов максимум генерируемой силы оказался равным 1170 N. Немного выше результат у 24-витковой конструкции: $F_{\max} = 1210$ N. Таким образом, конструкции из проволоки 2.5 mm превосходят в силовом эффекте другие рассмотренные варианты. Однако это преимущество не превышает 10%.

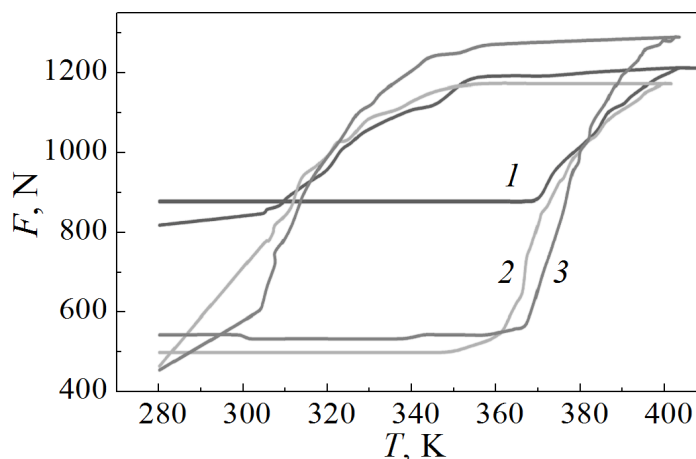


Рис. 4. Температурная зависимость изменения силового взаимодействия КСПЭ с контртелом F ; диаметр проволоки, mm: 1 – 1, 2 – 2, 3 – 2.5

Иная ситуация наблюдается в деформационных эффектах. Если формоизменение в результате ЭПФ ($\Delta d_{\text{SME}} = d_{\text{max}} - d_A$, где d_A – величина $d(t)$ в аустенитном состоянии материала «металлических мышц») при максимальном силовом противодействии со стороны контртела у 4-витковых конструкций составляет 7.6 mm, а у 6-витковых – 6.9 mm, то у пары КСПЭ из миллиметровой проволоки этот параметр равен 3.4 mm.

Полученные результаты показывают преимущество силовых элементов, изготовленных из проволоки никелида титана диаметром 2.5 mm. Вероятнее всего, это обусловлено тем, что одинаковое изменение формы исследованных конструкций сопровождается разной степенью деформации материала. Обладая максимальным диаметром проволоки, 4-витковые «металлические мышцы» в процессе изгиба (в данном случае он не идеален) раньше других конструкций достигают предела упругости материала в наружных слоях. В результате степень неупругой деформации в них выше и больше объем материала, претерпевший неупругую деформацию. Это обеспечивает преимущество в силовых характеристиках и, в данной ситуации, больший эффект формоизменения при наименьшем количестве витков.

Результаты исследования ставят вопрос об оптимальном соотношении активного деформирования в изотермических условиях и использования пластичности превращения при термоциклировании для получения максимальных деформационно-силовых характеристик КСПЭ. Необходимо отметить и тот факт, что проволока большего диаметра, как правило, дешевле. В данном случае это является дополнительным преимуществом 4-витковых «металлических мышц».

1. Ю.Н. Вьюненко, Е.А. Хлопков, Г.А. Волков, в кн.: Перспективные материалы и технологии: монография. Т.1., УО «ВГТУ», Витебск (2017), с. 412–429.
2. Ю.Н. Вьюненко, Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки **18**, № 4-2, 2023 (2013).

Yu.N. Vyunenکو, E.A. Khlopkov, A.S. Turzakov

DEFORMATION AND FORCE PROPERTIES OF EQUAL-MASS RING-SHAPED BUNDLE FORCE ELEMENTS

The data on the deformation and force properties of ring-shaped bundle force elements (RBFE) made of Ti–55.16 wt % Ni wires of 1, 2 and 2.5 mm in diameter are reported. To ensure the equal-mass elements, they have been made from 24, 6 and 4 bundle, respectively.

Keywords: shape memory effect, titanium-nickel, ring-shaped bundle force elements, deformation and force properties

Fig. 1. RBFE's strain scheme in dynamometer LIND: 1 – RBFE, 2 – counter-body (coil spring), 3 – movable plate, 4 – regulating movable plate, 5 – measuring system, $d(t)$ – characteristic size of the RBFE

Fig. 2. Power element heating mode

Fig. 3. Temperature dependence of the characteristic RBFE size $d(t)$; wire diameter, mm: 1 – 1, 2 – 2, 3 – 2.5

Fig. 4. Temperature dependence of the force interaction change of the RBFE and the counterbody F ; wire diameter, mm: 1 – 1, 2 – 2, 3 – 2.5

PACS: 81.07.Wx, 81.20.Ev, 81.70.Cv

Д.Р. Беличко, Т.Е. Константинова, Г.К. Волкова,
А.В. Малецкий, И.И. Брюханова, Г.Н. Головань

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА ГАФНИЯ И КЕРАМИКИ НА ИХ ОСНОВЕ

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

Статья поступила в редакцию 20 июля 2020 года

Изучены процессы формирования керамики на основе нанопорошков оксида гафния HfO_2 , стабилизированных оксидом иттрия Y_2O_3 в диапазоне концентраций 0, 3, 6, 8, 12 mol %. Проведены спекание керамики при $T = 1500^\circ\text{C}$ и испытания ее физико-механических свойств. Установлено, что керамика из моноклинного оксида гафния обладает более высокими механическими характеристиками, чем из кубического.

Ключевые слова: оксид гафния, нанопорошки, керамика, фазовый состав, физико-механические характеристики

Введение

В настоящее время в технике и промышленности большое распространение получили керамические материалы, поскольку они обладают высоким уровнем механических и трибологических свойств, термической и химической устойчивостью, а также хорошей биологической совместимостью. Так, керамика на основе оксидов алюминия широко используется в качестве материала с высокой твердостью, значение которой может достигать $H_V = 25 \text{ GPa}$ [1]. Композиты на основе муллитов и карбидов способны выдерживать большие термоциклические нагрузки и термоудары [2], что дает возможность применять их в узлах механизмов и машин, работающих при высоких температурах. Тем не менее они все же уступают иным керамикам по прочности и твердости. Среди них, например, материалы на основе диоксида циркония, которые обладают высокой износостойкостью [3], биологической совместимостью [4], радиационной стойкостью [5]. Благодаря этому ZrO_2 находит свое применение и в медицине в качестве материала для протезирования, и в ядерной энергетике в качестве защитного покрытия ТВЭЛов.

Развитие техники и промышленности требует расширения поиска новых материалов, в том числе керамических. Одним из них может выступать малоизученный к настоящему времени оксид гафния HfO_2 , который является структурным аналогом широко известного оксида циркония. Они оба существуют в трех кристаллографических модификациях – моноклинной (М),

тетрагональной (Т) и кубической (К), а также имеют одинаковые ионные радиусы ($Zr^{4+} = Hf^{4+} = 0.82 \text{ \AA}$ при координационном числе 8). Однако при этом оксид гафния обладает более высокой плотностью, g/cm^3 : М $HfO_2 = 9.68$, Т $HfO_2 = 10.01$, К $HfO_2 = 10.43$ [6], что дает возможность рассматривать его, с одной стороны, как легирующую примесь для ZrO_2 , а с другой – как самостоятельный материал.

Данная работа посвящена исследованию процесса структурообразования нанопорошков и керамик на основе оксида гафния, стабилизированного оксидом иттрия.

Материалы и методы исследований

В качестве материала для исследования были взяты нанопорошки оксида гафния, стабилизированного различным количеством оксида иттрия: $HfO_2 + nY_2O_3$, где $n = 0, 3, 6, 8, 12 \text{ mol \%}$, которые получали методом совместного химического осаждения из солей нитрата гафния $Hf(NO_3)_3$ при комнатной температуре. Нанопорошки HfO_2 прокаливали при $T_{\text{ann}} = 1000$ и 1400°C на воздухе в течение 2 h. Компакты получали путем одноосного формования в стальных пресс-формах с последующей обработкой в условиях высокого гидростатического давления $P = 400 \text{ МПа}$ и спекали при $T_{\text{sint}} = 1500^\circ\text{C}$ на воздухе в течение 1 h.

Для исследования фазового состава исходных порошков и керамик на их основе применяли метод рентгеноструктурного анализа. По методу Ритвельда [7] рассчитывали значения параметров решетки и объема элементарной ячейки, а также оценивали величины областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей. Плотность и пористость образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Твердость по Виккерсу измеряли на установке ТП-7Р-1 с нагрузкой, равной 30 kgf.

Результаты исследования

Анализ диаграммы состояния системы $HfO_2-Y_2O_3$. Необходимую информацию, связывающую равновесие фаз, температуры и концентрации компонентов дают диаграммы состояний.

Рассмотрим диаграмму состояния системы $HfO_2-Y_2O_3$ (рис. 1). Как видим, в моноклинном оксиде гафния может раствориться менее 1% Y_2O_3 , и в таком однофазном состоянии он способен находиться до $T \sim 1800^\circ\text{C}$. Тетрагональный оксид гафния существует в виде твердого раствора оксида иттрия, устойчив при $T \geq 1770^\circ\text{C}$ [8] и поэтому при использованных нами температурах не наблюдается. В области концентраций Y_2O_3 от 1 и до 5.5% существуют твердые растворы моноклинного и кубического оксидов гафния в разных соотношениях. Кубический оксид гафния (структурный тип флюорита F) существует при концентрации иттрия от 5.5 до 55%.

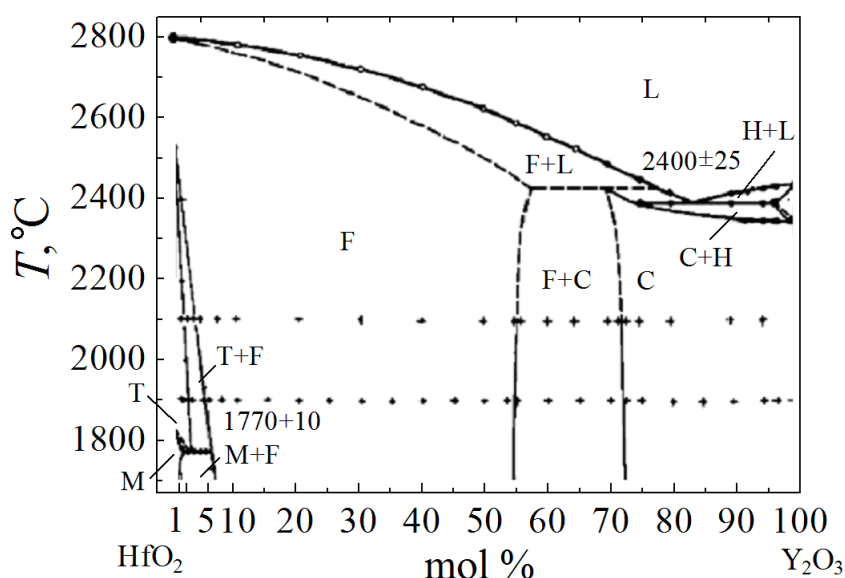


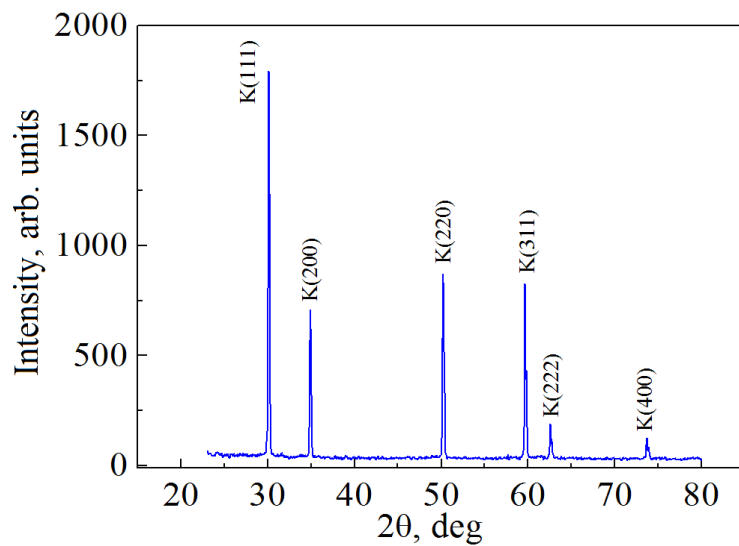
Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ [9]: L – жидкая фаза, C – кубическая, H – высокотемпературная, T – тетрагональная, M – моноклинная, F – флюорит

Анализ результатов экспериментального исследования гафнийсодержащих нанопорошков. Дифрактограммы порошков HfY , отожженных при температурах 1000 и 1400°C, представлены на рис. 2.

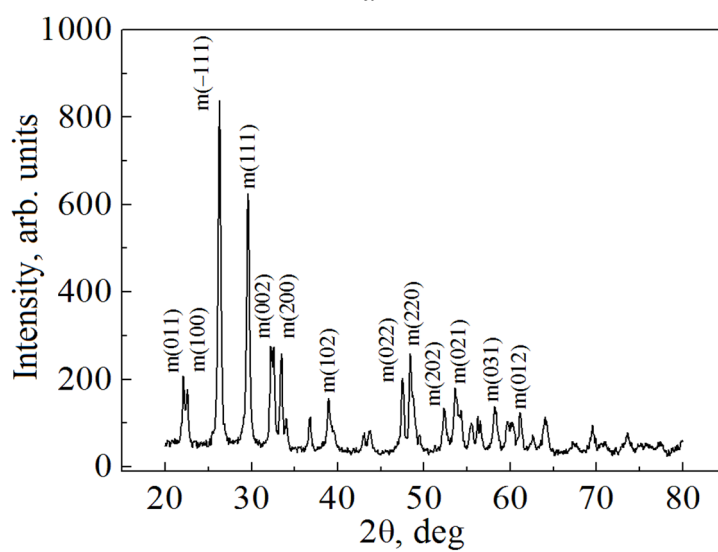
По результатам рентгеноструктурного анализа установлены фазовый состав и величины ОКР присутствующих фаз нанопорошковой системы состава $\text{HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ (табл. 1). Данные таблицы свидетельствуют, что порошки системы $\text{HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ при всех использованных температурах отжига являются практически однофазными с незначительным содержанием сопутствующей фазы: при концентрации Y_2O_3 , равной 3%, – моноклинными, при 12% – кубическими.

В порошковой двухфазной системе количество гафниевого флюорита при концентрации Y_2O_3 , равной 6%, составляет менее 50%, при 8% Y_2O_3 – более 60%. На первый взгляд, это не соответствует диаграмме состояний системы $\text{HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ (см. рис. 1), согласно которой при 8% Y_2O_3 в составе должно быть 100% флюорита. Однако противоречия здесь нет, поскольку диаграммы состояний описывают сосуществование фаз, находящихся в равновесии при конкретной температуре. Используемая нанопорошковая система далека от равновесия в силу избыточной свободной энергии, поэтому однофазный гафниевый флюорит наблюдается в ней лишь при $T = 1400^\circ\text{C}$, имея в своем составе Hf_{12}Y .

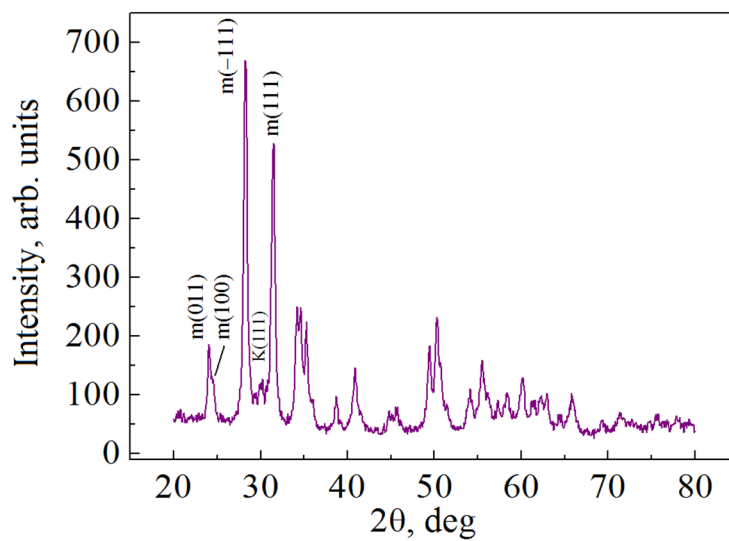
Величина ОКР является структурно-чувствительной характеристикой порошков наряду с такой важной характеристикой, как жесткость агрегатов (агломератов) частиц. Поэтому в исследованных порошках были рассчитаны размеры ОКР для моноклинной и кубической фаз. Как видно из табл. 1, величина ОКР растет с повышением температуры отжига в обеих фазах.



a



b



c

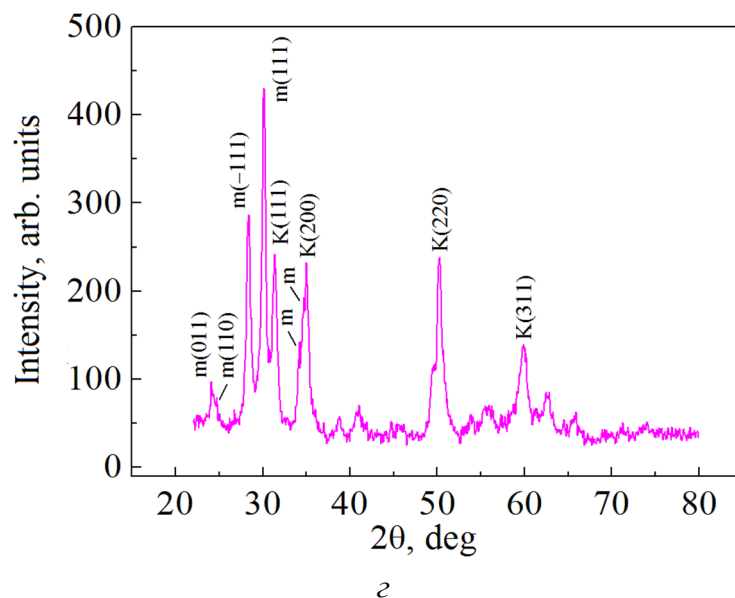


Рис. 2. Дифрактограммы порошков $\text{Hf}n\text{Y}$: *a* – Hf_{12}Y , 1400°C; *б* – HfO_2 , 1000°C; *в* – Hf_3Y , 1000°C; *г* – Hf_6Y , 1000°C

Таблица 1

Фазовый состав нанопорошковой системы $\text{HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ и величины ОКР присутствующих фаз

Состав порошков	$T_{\text{ann}}, ^\circ\text{C}, 2 \text{ h}$	Фазовый состав, %	Величина ОКР, nm
HfO_2	1000	100M	$D_M = 20$
Hf_3Y		98M + 2K	
Hf_6Y	1000	52M + 48K	$D_M = 22, D_K = 17.5$
	1400	51M + 49K	$D_M = 92, D_K = 92$
Hf_8Y	1000	23M + 77K	$D_M = 17.8, D_K = 22.7$
	1400	33M + 67K	$D_M = 93, D_K = 94$
Hf_{12}Y	1000	2M + 98K	$D_K = 32$
	1400	0M + 100K	$D_K = 97$

Примечание: D_M, D_K – величины ОКР соответственно М- и К-фаз.

Влияние роста концентрации оксида иттрия на величину ОКР в этих фазах при низких (1000°C) температурах не обнаруживается. Однако при повышении температуры до 1400°C размер ОКР в обеих модификациях (особенно в моноклинной) резко увеличивается примерно в 2 раза и составляет: $D_M = 92$ и $D_K = 93$ nm. Необходимо отметить, что после нагрева до 1400°C величины ОКР в кубическом и моноклинном порошках HfO_2 при всех исследованных концентрациях Y_2O_3 примерно одинаковы. Сравнивая размеры ОКР в обеих фазах при 1000 и 1400°C, можно видеть, что во втором случае данная характеристика возросла примерно в 4 раза. Это объясняется тем, что температура 1000°C для оксида гафния является низкой, в силу чего процессы коалесценции и рекристаллизации частиц заторможены, в то время как при нагреве

до 1400°C и выше процессы идут очень активно, а величины ОКР достигают предела наноразмерности (100 nm).

Ответ на вопрос, является ли кубический оксид гафния твердым раствором, дают параметры его решетки, измеренные при разных концентрациях оксида иттрия. Результаты расчета параметров решетки a_k и объема элементарной ячейки V_k гафниевого флюорита приведены в табл. 2. Параметры решетки оксида гафния рассчитаны только для нанопорошков, отожженных при 1400°C, поскольку их кристаллическая решетка более совершенна по сравнению с низкотемпературными формами, где погрешность расчета параметров на порядок больше.

Таблица 2

Параметры решетки и объем элементарной ячейки нанопорошков кубического оксида гафния, отожженного при 1400°C в течение 2 h

Состав порошка	Параметр a_k , Å	Объем ячейки V_k , Å ³
Hf6Y	5.1241 ± 0.0002	134.59
Hf8Y		
Hf12Y	5.1271 ± 0.0002	134.77

Данные табл. 2 свидетельствуют, что для порошков гафниевого флюорита с концентрацией примеси Y_2O_3 , равной 6 и 8%, параметры решетки и объемы ячейки равны и составляют соответственно $a_k = 5.1241$ Å, $V_k = 134.59$ Å³. Лишь для порошка с 12% Y_2O_3 наблюдается заметный рост указанных параметров: $a_k = 5.1271$ Å, $V_k = 134.77$ Å³. Увеличение параметра решетки в этом порошке могло произойти в соответствии с правилом Вегарда [10].

Анализ результатов экспериментального исследования гафниевой керамики. Из гафниевых нанопорошков указанных ранее составов, отожженных при 1000°C в течение 2 h, были изготовлены компакты при $P = 400$ МПа и спечены при 1500°C в течение 1 h. Как следует из табл. 3, фазовые составы керамики и исходных порошков отличаются незначительно, т.е. доля действия фазовых превращений мала и основным процессом является спекание.

Таблица 3

Фазовый состав гафниевых порошков и керамики ($T_{\text{сint}} = 1500^\circ\text{C}$, 1 h)

Фазовый состав, %	HfO ₂	Hf3Y	Hf6Y	Hf12Y
Исходных порошков	100M	98M + 2K	52M + 48K	2M + 98K
Керамики	100M	90M + 10K	50M + 50K	100K

Керамика любого состава, особенно конструкционная, должна иметь высокие физико-механические характеристики: плотность, пористость, твердость и др. Измеренные в данной работе физико-механические характеристики керамики $HfO_2-nY_2O_3$ ($n = 0, 3, 6\%$) приведены в табл. 4. Как видим, керамики с моноклинным оксидом гафния составов HfO₂ и Hf3Y показали

наиболее высокий уровень плотности (соответственно 9.65 и 9.85 g/cm³), величины которой оказались лишь на 0.03 g/cm³ меньше теоретических. Эти же керамики обнаружили наиболее высокую твердость (1165 и 1130 HV соответственно) при низком уровне пористости (0.31 и 0.3% соответственно).

Таблица 4

Физико-механические характеристики керамики на основе HfO₂

Характеристики керамики	HfO ₂	Hf3Y	Hf6Y
$\rho_{\text{теор}}, \text{g/cm}^3$	9.68	9.88	10.06
$\rho_{\text{exp}}, \text{g/cm}^3$	9.65	9.85	8.1
HV	1165	1130	1040
$\varepsilon, \%$	0.31	0.3	24

Примечание: $\rho_{\text{теор}}$, ρ_{exp} – соответственно теоретическая и экспериментальная плотности, HV – твердость по Виккерсу, ε – пористость.

Низкие значения физико-механических свойств, особенно пористости, показала двухфазная керамика состава Hf6Y, в которой соотношение кубического и моноклинного оксидов гафния составило 1:1. Вероятно, наличие соседствующих друг с другом разноплотных участков М- и К-фаз, отличающихся по плотности на ~ 7.75%, и привело к значительному росту пористости и, как следствие, к низкой плотности.

Выводы

1. Синтезированы химическим методом и аттестованы нанопорошки состава Hf n Y, на их основе получена керамика с плотностью, близкой к теоретической, низким уровнем пористости и высокой твердостью.
2. Керамика на основе моноклинного оксида гафния (0 mol % Y₂O₃) продемонстрировала высокий уровень физико-механических свойств: $\rho = 9.65 \text{ g/cm}^3$, $\varepsilon = 0.31$, $H_V = 1165$.
3. Экспериментально показана зависимость физико-механических характеристик гафниевой керамики от фазового состава исходных порошков: наиболее высокими свойствами обладает керамика из моноклинного HfO₂ (при концентрации Y₂O₃, равной 0 и 3 mol %); низкие свойства обнаружены у керамик из кубического (12 mol % Y₂O₃) и двухфазного (1:1) HfO₂ (6 и 8 mol % Y₂O₃).
4. На основе проведенных исследований можно сделать вывод о том, что использование керамики на основе моноклинного оксида гафния (0 и 3 mol % Y₂O₃) представляет несомненный интерес, поскольку она имеет высокие физико-механические характеристики. Кроме того, эта керамика обладает высоким сопротивлением к истиранию [11], что позволяет применять ее в трущихся деталях машин и механизмов даже без введения дорогостоящего стабилизатора Y₂O₃.

1. *M.S. Wahsh, R.M. Khattab, M. Awaad*, Materials & Design **41**, 31 (2012).
2. *С.С. Стрельникова, Н.Т. Андрианов, А.С. Анохин*, Труды Кольского научного центра РАН № 5 (31), 479 (2015).
3. *Н.Л. Савченко, Т.Ю. Саблина, С.Н. Кульков*, Известия Самарского научного центра РАН **13**, 857 (2011).
4. *Д.Р. Беличко, Т.Е. Константинова, А.В. Малецкий, В.А. Клёмин*, Зубной техник № 5, 6 (2020).
5. *М.М. Михайлов*, Радиационное и космическое материаловедение: учебное пособие, Изд-во Томского ун-та, Томск (2008).
6. *А.Л. Мецкерских, А.В. Кузьмин, В.П. Горелов, С.В. Плаксин*, Труды Кольского научного центра РАН № 5 (31), 413 (2015).
7. *Р.В. Смелый, Е.В. Канева, А.В. Ощепкова, В.А. Бычинский, Т.С. Айсуева, А.А. Щетников, Г.В. Пашкова, И.С. Якимов, А.Л. Финкельштейн*, Журнал СФУ. Химия **12**, 382 (2019).
8. *Е.Н. Прямилова, В.З. Пойлов, Ю.Б. Лямин*, Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология № 4, 55 (2014).
9. *E.R. Andrievskaya*, J. Eur. Ceram. Soc. **28**, 2363 (2008).
10. *Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев*, Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия, Металлургия, Москва (1982).
11. *D.W. Stacy, D.R. Wilder*, J. Amer. Ceram. Soc. **58**, 285 (1975).

*D.R. Belichko, T.Ye. Konstantinova, G.K. Volkova,
A.V. Maletskii, I.I. Brukhanova, G.N. Golovan'*

STRUCTURE FORMATION IN HAFNIA NANOPOWDERS AND CERAMICS

The processes of formation of ceramics based on nanopowders of hafnium oxide HfO_2 stabilized with yttrium oxide Y_2O_3 in the concentration range of 0, 3, 6, 8, 12 mol % have been studied. Sintering of ceramics at $T = 1500^\circ\text{C}$ and testing of its physical and mechanical properties have been carried out. It has been established that ceramics made of monoclinic hafnia have higher mechanical characteristics than those made of the cubic one.

Keywords: hafnia, nanopowders, ceramics, phase composition, physical and mechanical characteristics

Fig. 1. Diagram of the state of the $\text{HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ system [9]: L – liquid phase, C – cubic phase, H – high-temperature phase, T – tetragonal phase, M – monoclinic phase, F – fluorite

Fig. 2. Diffraction patterns of the $\text{Hf}n\text{Y}$ powders: *a* – Hf12Y , 1400°C ; *б* – HfO_2 , 1000°C ; *в* – Hf3Y , 1000°C ; *г* – Hf6Y , 1000°C

PACS: 61.72.Ji, 61.72.Lk

В.В. Малашенко^{1,2}, А.Д. Гладкая³, Т.И. Малашенко^{3,4}

НЕУПРУГИЕ ПРОЦЕССЫ В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ В УСЛОВИЯХ ИНТЕНСИВНЫХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

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

²Донецкий национальный университет

³Донецкий национальный университет экономики и торговли им. М. Туган-Барановского

⁴Донецкий национальный технический университет

Статья поступила в редакцию 9 сентября 2020 года

Теоретически проанализированы неупругие процессы в состаренных бинарных сплавах в условиях высокоэнергетических внешних воздействий. На основе теории динамического взаимодействия структурных дефектов получена аналитическая зависимость динамического предела текучести от концентрации структурных дефектов и упругих модулей кристалла. Определены условия нарушения соотношения Тейлора в бинарных сплавах. Приведено качественное объяснение полученного результата.

Ключевые слова: структурные дефекты, дислокации, прочность, пластичность, высокоскоростная пластическая деформация, зоны Гинье–Престона, биметаллические сплавы

Бурное развитие науки и техники способствует все более широкому распространению процессов, связанных с высокоэнергетическим воздействием на различные функциональные материалы, в том числе биметаллические сплавы. Последние используются в различных отраслях промышленности, в частности самолето- и машиностроении, космической индустрии [1]. Современные сверхмощные лазеры способны создавать давления и температуры, по величине сопоставимые со значениями этих термодинамических параметров в условиях Большого Взрыва, в результате которого, согласно современным представлениям, и возникла наша Вселенная. Кроме того, интенсивное внешнее воздействие реализуется в таких процессах, как обработка и сварка металлов взрывом, ударное повреждение авиационных и космических летательных аппаратов и конструкций, высокоскоростная обработка материалов, динамическое канально-угловое прессование, воздействие высокоэнергетическими корпускулярными потоками, в экспериментах по пробиванию оболочек [2–7]. Неупругие процессы, происходящие в функциональных материалах под действием высоких энергий, весьма существенно отличаются от подобных процессов в обычных условиях.

При исследовании материалов в условиях интенсивных внешних воздействий весьма эффективны методы компьютерного моделирования, в частности метод молекулярной динамики. Этот метод позволяет изучать многие важные особенности быстротекущих процессов, однако не дает возможности получать аналитические зависимости механических свойств материалов от их структурных особенностей. Развита нами теория динамического взаимодействия структурных дефектов позволяет в целом ряде случаев находить аналитические решения задач такого типа, объясняя имеющиеся экспериментальные данные и предсказывая новые динамические эффекты. Цель настоящей работы – исследование неупругих процессов в состаренных биметаллических сплавах в условиях высокоэнергетических внешних воздействий.

Рассмотрим движение ансамбля бесконечных краевых дислокаций под действием постоянного внешнего напряжения σ_0 в положительном направлении оси OX с постоянной скоростью v в кристалле, содержащем зоны Гинье–Престона и атомы второго компонента. Линии дислокаций параллельны оси OZ , их векторы Бюргерса $\mathbf{b} = (b, 0, 0)$ одинаковы и параллельны оси OX . Плоскость скольжения дислокаций совпадает с плоскостью XOZ .

Плоскости зон Гинье–Престона параллельны плоскости скольжения дислокаций, а их центры распределены в кристалле случайным образом. Для простоты все зоны будем считать одинаковыми, т.е. имеющими одинаковые радиусы R , одинаковую толщину, равную диаметру атома второго компонента, и одинаковые векторы Бюргерса $\mathbf{b}_0 = (0, -b_0, 0)$, параллельные оси OY .

Динамический предел текучести бинарного сплава является суммой вкладов динамического торможения дислокации зонами Гинье–Престона τ_G , торможения атомами второго компонента τ_d и торможения другими дислокациями τ_T , фононного торможения τ_f . Вклады дислокаций и фононного торможения хорошо известны, вклады зон Гинье–Престона и атомов второго компонента могут быть вычислены согласно теории динамического взаимодействия структурных дефектов по формуле

$$\tau = \frac{nb}{8\pi^2 m} \int d^3 q |q_x| \cdot |\sigma_{xy}(\mathbf{q})|^2 \delta(q_x^2 v^2 - \omega^2(q_z)), \quad (1)$$

где n – объемная концентрация соответствующих структурных дефектов; b – модуль вектора Бюргерса; m – масса единицы длины дислокации; $\sigma_{xy}(\mathbf{q})$ – фурье-образ соответствующей компоненты тензора напряжений, создаваемых дефектом; $\omega(q_z)$ – спектр дислокационных колебаний.

Выполняя необходимые вычисления, получаем выражение для динамического предела текучести бинарного сплава в следующем виде:

$$\tau = \mu \left(\frac{\rho b c}{\dot{\epsilon}_{cr}} \right) \left(n_G b^2 R + n_d \chi^2 \frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_{cr}} \right) + \alpha \mu b \sqrt{\rho} + B \left(\frac{\dot{\epsilon}}{\rho b c} \right), \quad (2)$$

где μ – модуль сдвига; ρ – плотность дислокаций; n_G – объемная концентрация зон Гинье–Престона; n_d – безразмерная концентрация атомов второго компонента; χ – параметр их размерного несоответствия; α – безразмерный коэффициент порядка единицы; B – константа демпфирования, обусловленная фононными, магнонными или электронными механизмами диссипации; $\dot{\epsilon}$ – скорость пластической деформации; $\dot{\epsilon}_{cr}$ – критическая скорость пластической деформации, ниже которой динамическое торможение дислокаций зонами Гинье–Престона приобретает характер сухого трения, т.е. перестает зависеть от скорости движения дислокаций:

$$\dot{\epsilon}_{cr} = \rho b c \sqrt{\rho b^2 + \sqrt{n_d \chi^2}}. \quad (3)$$

Рассмотрим случай, когда главный вклад в формирование колебательного спектра дислокации вносит коллективное дислокационное взаимодействие, а главный вклад в динамическое торможение дислокаций – их взаимодействие с зонами Гинье–Престона. Это возможно при больших значениях плотности дислокаций и концентраций зон Гинье–Престона: $\rho = 10^{15} - 10^{16} \text{ м}^{-2}$, $n_G = 10^{23} - 10^{24} \text{ м}^{-3}$. Выполним численные оценки основных вкладов в динамический предел текучести сплавов. Для значений $\rho = 5 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$, $b = 4 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $R = 4 \cdot 10^{-9} \text{ м}$, $n_d = 10^{-4}$, $\chi = 10^{-1}$, $c = 3 \cdot 10^3 \text{ м/с}$, $n_G = 10^{23} \text{ м}^{-3}$, $B = 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$, $\dot{\epsilon} = 10^6 \text{ с}^{-1}$ получим следующие оценки порядка величины, Па: $\tau_T = 10^8$, $\tau_G = 10^8$, $\tau_d = 10^5$, $\tau_f = 10^{-7}$.

При таких значениях параметров основной вклад в торможение ансамбля движущихся дислокаций вносят торможение зонами Гинье–Престона и торможение дислокациями, определяемое соотношением Тейлора. Зависимость динамического предела текучести бинарного сплава от плотности дислокаций в этом случае становится немонотонной: корневой рост сменяется спадом. Максимум соответствует значению плотности, при которой дислокации начинают вносить главный вклад в формирование дислокационного спектра.

Отклонение от соотношения Тейлора в условиях высокоэнергетических воздействий является важной особенностью неупругих процессов, реализующихся при надбарьерном движении дислокаций. Чтобы дать качественное объяснение данному эффекту, необходимо учесть, что механизм диссипации дислокационной энергии при высокоскоростной деформации заключается в необратимом переходе кинетической энергии поступательного движения дислокации в энергию ее изгибных колебаний в плоскости скольжения, которые возникают при взаимодействии дислокаций с другими дефектами структуры. Именно это взаимодействие оказывает определяющее влияние на формирование механических свойств различных материалов.

Как следует из теории динамического взаимодействия дислокаций со структурными дефектами [2–7], динамика дислокаций при таком механизме диссипации зависит от вида спектра дислокационных колебаний, в первую

очередь от наличия щели в дислокационном спектре. При интенсивных внешних воздействиях наблюдается существенное возрастание дислокационной плотности, которая может достигать значений $\rho = 5 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$. В этом случае именно коллективное междислокационное взаимодействие является доминирующим при формировании дислокационного спектра и прежде всего спектральной щели.

Наличие такой щели означает, что дислокация совершает колебания в параболической потенциальной яме, перемещающейся по кристаллу вместе с ней. Рост плотности дислокаций приводит к увеличению щели, т.е. углублению потенциальной ямы, ограничивающей размах дислокационных колебаний, а следовательно, снижает эффективность динамического торможения. При высокой концентрации в сплаве зон Гинье–Престона именно они вносят главный вклад в динамическое торможение дислокаций. Поскольку с ростом плотности дислокаций величина этого торможения снижается, предел текучести начинает убывать, и возникает отклонение плотностной зависимости предела текучести бинарного сплава от соотношения Тейлора.

Полученный результат может быть весьма полезным при анализе поведения бинарных сплавов в условиях экстремальных нагрузок.

1. P.N. Mayer, A.E. Mayer, J. Appl. Phys. **120**, 075901 (2016).
2. J. Lee, D. Veyssset, J. Singer, M. Retsch, G. Saini, T. Pezeril, K. Nelson, E. Thomas, Nat. Commun. **3**, 1164 (2012).
3. D. Batani, EPL **114**, 65001 (2016).
4. D. Tramontina, P. Erhart, T. Germann, J. Hawreliak, A. Higginbotham, N. Park, R. Ravelo, A. Stukowski, M. Suggit, Y. Tang, J. Wark, E. Bringa, High Energy Density Physics **10**, 9 (2014).
5. D. Batani, H. Stabile, A. Ravasio, G. Lucchini, F. Strati, T. Desai, J. Ullschmied, E. Krouskey, J. Skala, L. Juha, B. Kralikova, M. Pfeifer, Ch. Kadlec, T. Mocek, A. Präg, H. Nishimura, Y. Ochi, Phys. Rev. **E68**, 067403 (2003).
6. Y. Wang, Z.-K. Liu, L.-Q. Chen, L. Burakovsky, D.L. Preston, W. Luo, B. Johansson, R. Ahuja, Phys. Rev. **B71**, 054110 (2005).
7. D. Batani, F. Strati, H. Stabile, M. Tomasini, G. Lucchini, A. Ravasio, M. Koenig, A. Benuzzi-Mounaix, H. Nishimura, Y. Ochi, J. Ullschmied, J. Skala, B. Kralikova, M. Pfeifer, Ch. Kadlec, T. Mocek, A. Präg, T. Hall, P. Milani, E. Barborini, P. Piseri, Phys. Rev. Lett. **92**, 065503 (2004).
8. B.B. Малащенко, ФТТ **10**, 1683 (2020).
9. B.B. Малащенко, Письма в ЖТФ **46**, 39 (2020).
10. V.V. Malashenko, Physica B Condens. Matter **404**, 3890 (2009).
11. B.H. Варюхин, B.B. Малащенко, Известия РАН. Серия физическая **82**, 37 (2018).

V.V. Malashenko, A.D. Gladkaya, T.I. Malashenko

INELASTIC PROCESSES IN BIMETALLIC ALLOYS UNDER INTENSIVE EXTERNAL IMPACT

The inelastic processes in the aged binary alloys under high-energy external influences have been theoretically analyzed. The analytical dependence of the dynamic yield stress on the defect concentration and elastic constants has been obtained on the basis of the theory of dynamical interaction. The conditions for deviation of the Taylor relation in binary alloys have been determined. A qualitative explanation of the obtained result is given.

Keywords: structural defects, dislocations, strength, plasticity, high-rate strain, Guinier–Preston zones, bimetallic alloys

PACS: 62.20.M-, 62.20.F-

Г.П. Стариков¹, Т.Н. Мельник², Д.А. Нескреба¹

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЧНОСТИ ДИСПЕРГИРОВАННЫХ ГОРНЫХ ПОРОД

¹Институт физики горных процессов, Донецк

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

Статья поступила в редакцию 23 октября 2020 года

Представлены результаты экспериментов по одноосному сжатию порошков, полученных при разрушении объемных образцов горной породы (глинистого сланца). Выполнен анализ процессов, происходящих при одноосном сжатии фракций диспергированных материалов, характеризующихся разным размером частиц. Результаты предложены в качестве обоснования экспериментального метода определения прочностных характеристик диспергированных материалов, в частности горных пород.

Ключевые слова: прочность, одноосное сжатие, естественные горные породы, разрушение

Введение

Одной из важнейших характеристик любого твердого тела является прочность, или способность материала сопротивляться разрушению, а также необратимому изменению формы под действием внешних нагрузок. Ввиду особой важности определения и прогнозирования изменения прочности конструкционных материалов в настоящее время имеется большое число методов установления физических параметров, характеризующих прочность материала в конкретных условиях эксплуатации объекта.

Разрушающие методы состоят в выявлении предельных несущих способностей в ходе испытания контрольных образцов до их полного разрушения. Эти методы являются наиболее точными, и результаты, полученные в процессе их применения, максимально приближены к реальным физическим характеристикам материалов. К сожалению, далеко не всегда методы данной группы возможно применить на практике. Неразрушающий контроль построен на косвенном определении свойств и характеристик материалов.

Однако указанные методы основаны на исследовании свойств макроскопического сплошного объекта. В то же время диспергированные материалы (к примеру, порошковые) также могут стать источником информации о прочности.

При определении прочности горных пород наиболее доступными и производительными методами являются испытания на одноосное сжатие или растяжение при различных конфигурациях измерительных установок. Со-

гласно действующим ГОСТам (ГОСТ 24941-81, ГОСТ 21153.5-88, ГОСТ 21153.8-88, ГОСТ 21153.2-84, ГОСТ 21153.3-85 и т.д.) для лабораторных исследований необходима тщательная обработка и подготовка серии идентичных образцов, что может быть в некоторых случаях затруднительным ввиду сложности выполнения регламентированных требований к их размерам и форме из-за хрупкости изучаемой породы.

Заслуживает внимания и тот факт, что горные породы по своей сути являются существенно неоднородными объектами как по своей структуре, так и по химическому составу, причем размер неоднородностей вполне может быть сравним с размером исследуемых образцов [1]. Таким образом, образцы, изготовленные из материала, взятого на некотором ограниченном участке породного пласта, могут не отражать целостной картины распределения механических характеристик по его толщине или протяженности.

Кроме того, изготовление образцов предписанной формы с поверхностью, обработанной надлежащим образом, для хрупких материалов с развитой поровой или трещиноватой структурой (каковыми является большое число естественных горных пород) может быть весьма трудоемким процессом, требующим значительного времени на выполнение подготовительных действий.

Поэтому представляется целесообразным разработка метода определения прочности образцов диспергированных горных пород, т.е. анализ прочности измельченных образцов, разделенных на фракции с различающимися размерами частиц. В данном случае имеется возможность значительно сократить длительность подготовительного этапа измерений и избежать искажений их результатов вследствие локальных отклонений в структурном и химическом составе породы.

Эксперимент и обработка данных

Суть экспериментов, положенных в основу экспресс-метода определения прочности, состоит в следующем. Вначале проводится отбор образцов, изготавливается кубический образец с гранями размером 55 mm. В данной работе отбирались образцы песчано-глинистого сланца (нарушенной породы), взятые на шахте им. А.А. Скочинского.

Подготовленный образец устанавливали на пресс с регистрирующей аппаратурой (записываются давление и смещение поршня) и нагрузку увеличивали вплоть до полного разрушения образца (рис. 1). Измерение прочности требовалось в дальнейшем лишь для того, чтобы можно было ориентироваться, в каком диапазоне нагрузок происходит разрушение.

Из диспергированной породы, образовавшейся после разрушения образца, отбирали фракции разных размеров. Следует отметить, что и само распределение частиц по размеру уже является характеристикой прочности [2], в частности особое значение имеет минимальный достижимый размер частиц, напрямую связанный с коэффициентом вязкости разрушения и твердостью материала.

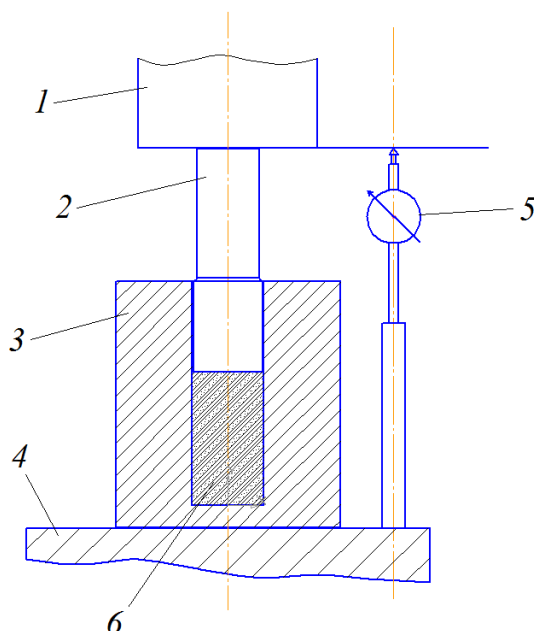


Рис. 1. Схема установки одноосного сжатия, используемой в эксперименте по определению прочности: 1 – шток пресса, 2 – шток камеры, 3 – камера, 4 – установочная плита, 5 – индикатор часового типа, 6 – образец

В данной работе были отобраны три фракции с диаметром гранул 0.4–0.5; 2–2.5 и 5 mm с навеской по 35 g. Фракции поочередно засыпали в контейнер высокого давления, который устанавливали на тот же пресс с регистрирующей аппаратурой.

Результаты измерений позволили построить графики нагрузка–относительная деформация для каждой из фракций (рис. 2). Из графиков видно, что имеются существенные различия между кривыми нагрузки для фракций раз-

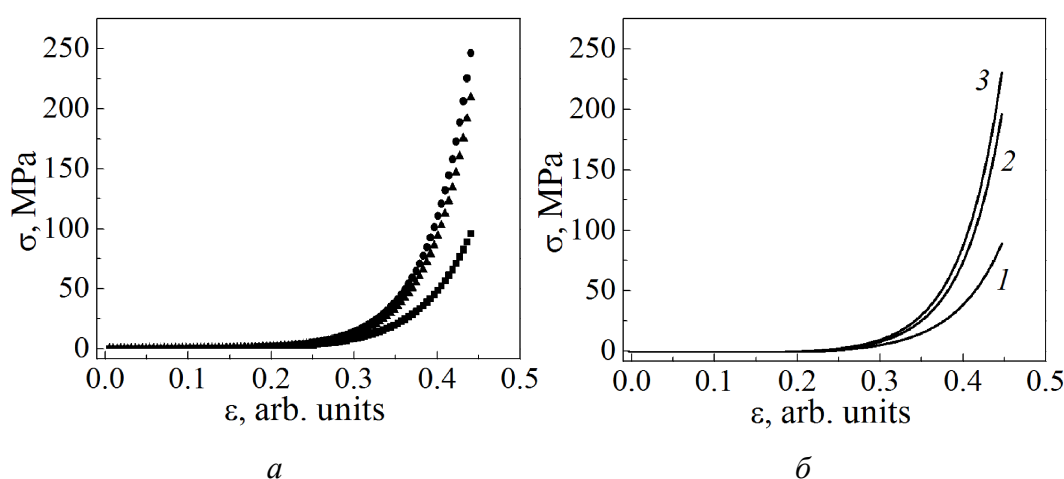


Рис. 2. Соотношение усилия нагрузки и относительной деформации для фракций разного размера: а – экспериментальные данные для фракций размером, mm: 0.4–0.5 (■), 2–2.5 (▲), 5 (●); б – экспоненциальная аппроксимация

ного размера. Несмотря на то, что численные характеристики кривых разнятся от образца к образцу (что вполне естественно), имеются закономерности, общие для всех наборов экспериментальных данных. Экспериментальные кривые хорошо аппроксимируются экспоненциальными зависимостями вида $\sigma(\epsilon) = \sigma_0 + A \exp(R_0 \epsilon)$. Данные о параметрах аппроксимации представлены в таблице.

Таблица

Параметры аппроксимации экспериментальных кривых усилие–деформация

Фракция образца, mm	σ_0 , МПа		A , МПа		R_0	
	значение	стандартная ошибка	значение	стандартная ошибка	значение	стандартная ошибка
0.4–0.5	–0.2235	–	0.05367	–	16.65599	–
2–2.5	–0.0957	–	0.03427	–	19.74227	–
5	0.12901	10^{-15}	0.02903	10^{-17}	19.74945	10^{-15}

Как видно из рис. 2, на начальном этапе нагружения наблюдается резкое уменьшение объема измельченной породы. Очевидно, что данный этап соответствует первоначальному уплотнению породы и вытеснению пустот. Кривые нагружения практически совпадают для обеих фракций. Далее начинается механическое воздействие на собственно гранулы. Здесь наблюдается различие между кривыми нагружения: в случае фракции с меньшим размером гранул для достижения одной и той же степени деформации требуется приложить большее усилие.

Анализ и обсуждение результатов

Толчок к активной работе по теоретическому анализу проблемы сжатия диспергированных материалов был дан еще в 60-х гг. XX в. в связи с развитием и широким применением методов порошковой металлургии. Именно в это время создаются основы дискретно-контактной теории прессования порошков [3,4], которая ввиду ее удобства и наглядности не утратила актуальности и в настоящий момент, несмотря на последующее развитие континуальной теории процесса.

Суть дискретно-контактных представлений о прессовании порошков состоит в анализе условий контактного взаимодействия и деформаций отдельных частиц. О поведении прессуемой навески как единого объекта судят на основании гипотезы об идентичности условий деформирования отдельной частицы и брикета в целом [5].

Исходной посылкой дискретно-контактных теорий служит уравнение прессования, которое в общем виде можно записать следующим образом:

$$\sigma = \beta \sigma_g, \quad (1)$$

где σ и σ_g – параметры, характеризующие прочность соответственно брикета и отдельной частицы; β – коэффициент, отражающий свойства порошкового материала, обусловленные его дискретностью. Как один из вариантов (см. [4]):

$$\sigma = \frac{\gamma}{1 - 2\nu} \sigma_g. \quad (2)$$

Здесь ν – коэффициент Пуассона; γ – безразмерный фактор прочности,

$$\gamma = \theta^2 \left(\frac{\theta - \theta_0}{1 - \theta_0} \right)^b, \quad (3)$$

где θ и θ_0 – относительные плотности навески соответственно в сжатом и исходном (относительно плотности монолитного образца) состояниях; $b > 1$. Зачастую данные параметры выступают в качестве подгоночных при обработке результатов конкретного эксперимента.

Дискретно-контактная теория позволила объяснить стадийный характер процесса прессования, отраженный впоследствии и в континуальной теории [4,5]. На первой стадии уплотнения порошков, названной структурным уплотнением, деформация осуществляется за счет более рациональной структурной укладки частиц и их взаимной упругой деформации. Вторая стадия ассоциируется с возникновением и ростом поверхностей взаимного контакта частиц порошка, а третья – с их пластической деформацией.

Здесь следует отметить, что вторая и третья стадии прессования характерны в основном для обработки металлических, полимерных и керамических порошковых материалов. Что же касается естественных горных пород, то здесь имеет смысл ограничиться только первой стадией уплотнения, поскольку о последующей консолидации частиц речь не идет.

В экспериментах, выполненных в данной работе, в начале процесса прессования под действием прикладываемого внешнего давления происходят перемещение частиц в пустоты и разрушение имеющихся в свободно насыщенном порошке арок и мостиков между частицами.

После достижения максимально плотной укладки частиц дальнейшее уплотнение (т.е. заполнение оставшихся пустот) может осуществляться в основном лишь за счет их деформации. Затем происходит хрупкое разрушение (для твердых материалов, как в рассматриваемом здесь случае) или пластическая деформация частиц.

Упругая деформация отдельных частиц может быть описана на основе решения широко известной контактной задачи Герца [6]. Ее решением является следующее соотношение между сдвливающей силой F и сближением частиц h :

$$h = F^{2/3} \left[D^2 \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \right]^{1/3}. \quad (4)$$

Здесь

$$D = \frac{3}{4} \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right), \quad (5)$$

где ν_1, ν_2 – коэффициенты Пуассона сжимаемых тел; E_1, E_2 – модули растяжения.

Учитывая, что в рассматриваемом эксперименте размер частиц и их состав (значит, и упругие характеристики) одинаковы, можно записать усилие сжатия как

$$F = h^{3/2} \left(\frac{R}{2} \right)^{1/2} \frac{2E}{3(1 - \nu^2)}. \quad (6)$$

Потенциальная энергия соприкасающихся тел

$$U = \frac{4E}{15(1 - \nu^2)} \left(\frac{R}{2} \right)^{1/2} h^{5/2}. \quad (7)$$

Давление на поверхность частицы

$$P = \left(\frac{h}{R} \right)^{3/2} \frac{\sqrt{2}E}{3\pi(1 - \nu^2)}. \quad (8)$$

Теперь при переходе от зависимости $P(h)$ к экспериментально регистрируемой зависимости $\sigma(\varepsilon)$ и с учетом (2) получим

$$\sigma = \frac{\sqrt{2} l^{3/2} \gamma}{3\pi} \left(\frac{\varepsilon}{R} \right)^{3/2} \frac{E}{(1 - \nu^2)(1 - 2\nu)}, \quad (9)$$

где l – толщина слоя навески частиц горной породы, а ε – ее относительное изменение.

Таким образом, можно ожидать, что наблюдаемое на опыте соотношение усилие–деформация на второй стадии сжатия будет описываться законом $\sigma \sim \varepsilon^{3/2}$.

Существенную информацию о прочностных характеристиках исследуемых образцов горных пород предоставляет именно сравнение экспериментальных результатов, полученных для порошков с разным размером гранул. Сложность структуры испытываемых образцов не позволяет точно разграничить области, где упругая деформация сменяется пластической и последующим разрушением, как это делается при изучении деформации металлов или других пластичных материалов. Помимо того, что даже в твердотельных системах с малым числом дефектов нет четко сформулированной расчетной зависимости $\sigma(\varepsilon)$ для пластической деформации, в хрупких материалах (к которым относится большее число горных пород) величина предела текуче-

сти (при которой деформация растет без значительного увеличения нагрузки) близка к пределу прочности. Поэтому хрупкие материалы испытывают малую пластическую деформацию, быстро переходя при повышении напряжений к стадии разрушения.

В рассматриваемом в настоящей работе случае одноосного сжатия гранул горной породы следует учитывать, что разрушение не является одномоментным, как это происходит для традиционного макроскопического кубического образца. Разрушение отдельных гранул (пусть даже эти гранулы одного размера) может осуществляться в разные моменты времени, под разным нагружением. В качестве объяснения приведем критерий разрушения Гриффитса в его простейшей форме: $\sigma_{cr} \sqrt{a} = \text{const}$, где σ_{cr} – напряжение разрушения, a – длина трещины (или иного дефекта). В реальных горных породах размер трещин и пор, по которым может произойти разрушение, варьируются в широком диапазоне. Только диаметр пор может составлять от 1 до 10^4 нм, а, кроме того, следует учитывать и наличие щелевидных трещин, длина которых, очевидно, как минимум того же порядка. Размер рассматриваемых гранул составляет от 400 до 5000 мкм, поэтому они могут включать в себя поры и трещины разного размера. Распределение трещин и пор по отдельным гранулам является хаотичным. Соответственно развитие данных дефектов вплоть до разрушения гранул происходит под разной нагрузкой, без четко выделенного диапазона.

Поставить в прямое соответствие экспериментальным кривым аппроксимацию типа $\sigma \sim \varepsilon^{3/2}$ ожидаемо оказывается возможным только в ограниченном диапазоне деформаций – до $\varepsilon \sim 0.12\text{--}0.15$. Далее все больший вклад в соотношение усилие–деформация вносится разрушением и уплотнением разрушенных фрагментов гранул.

Поэтому представляется целесообразным исключить вклад в зависимость $\sigma(\varepsilon)$ пластической деформации (пусть и незначительной) и разрушения частиц породы. Для этого можно найти разность экспериментальных кривых, измеренных для частиц разных диаметров, полагая, что, в силу широкого разброса дефектов по размерам и случайности их распределения по объему частиц и по отдельным частицам, данный вклад в среднем будет одинаков для навесок гранул разных размеров, взятых из одного и того же образца породы.

На рис. 3 представлена разность деформации навесок гранул разных размеров при одной и той же нагрузке. Видно, что в определенный момент разница в деформации достигает постоянного значения либо начинает нарастать более медленно, практически линейно. Имеются основания полагать, что в этот момент полностью заканчивается стадия упругого деформирования гранул как отдельных объектов, где приложенное усилие зависит от размера гранул (9). Происходит разрушение гранул по линиям содержащихся в них пор и трещин, и далее максимально уплотнившаяся навеска ведет себя подобно консолидированному материалу. Косвенно данное суждение подтверждается тем, что по окончании нагружения и после снятия на-

грузки деформация навески остается практически на том же максимальном уровне. Следовательно, именно этот уровень нагружения может быть интерпретирован как предел прочности данного материала.

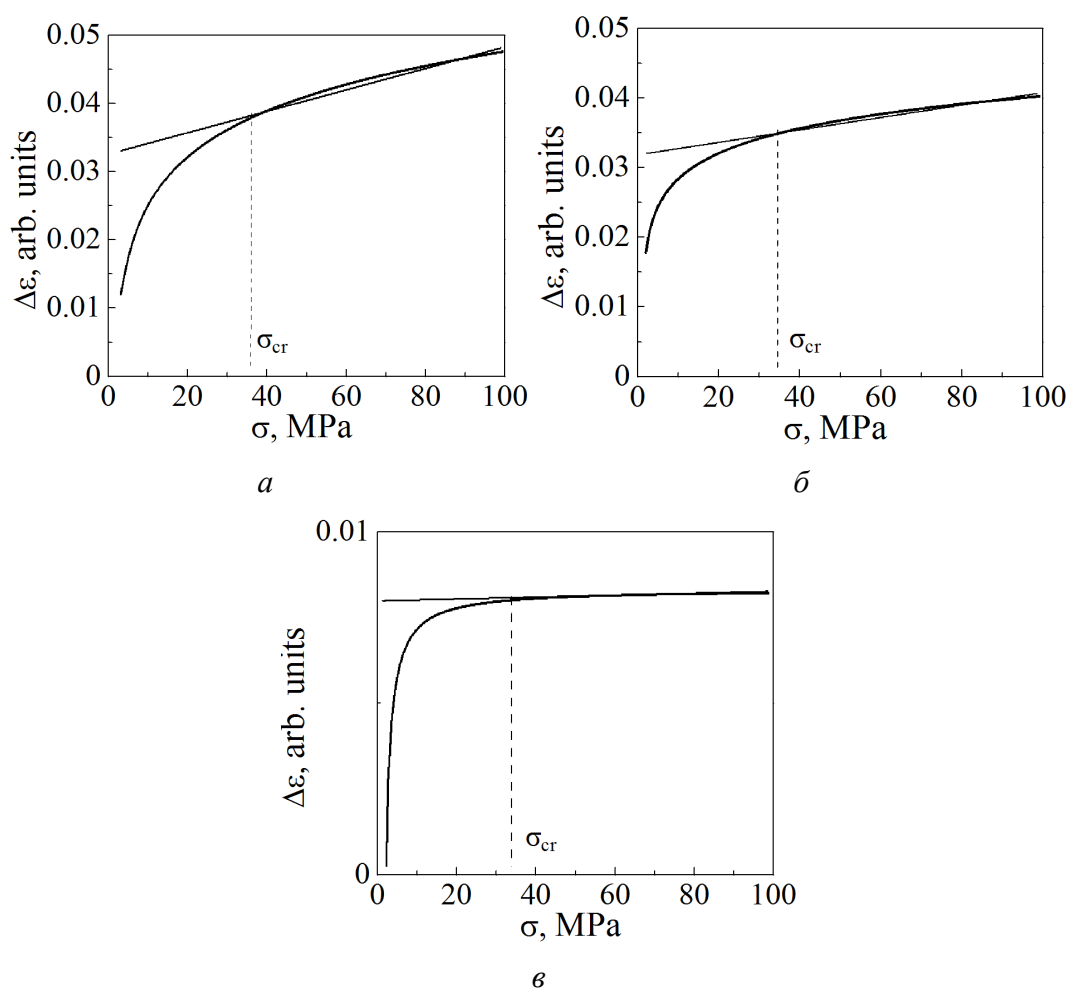


Рис. 3. Разность деформации навесок гранул разных размеров при одной и той же нагрузке, мм: *a* – 2.5 и 0.5; *b* – 5 и 0.5; *v* – 2.5 и 5

Подобная интерпретация экспериментальных результатов по сжатию и разрушению частиц малых размеров была изложена в [7]. Там было отмечено, что при сжатии отдельных частиц кварца кривая нагрузка–деформация перед моментом разрушения приобретала линейную форму.

Как видно на рис. 3, начало заключительной стадии деформации при любой разнице в размерах гранул происходит на одном и том же уровне нагружения. Для данных образцов он составляет 34 МПа. Иными словами, при любой разности размеров гранул оцениваемый предел прочности не изменяется. Единственное отличие состоит в том, что при близких размерах гранул (рис. 3, *v*, где размер гранул отличается в 2 раза, а не в 5 раз (*a*) или в 10 (*b*)) график разности деформаций практически выходит на горизонтальную прямую насыщения, что облегчает нахождение σ_{cr} .

Полученная таким образом величина предела прочности $\sigma_{cr} = 34$ МПа находится в пределах известных табличных параметров данной породы (глинистого сланца). Помимо того, она близка к нагрузке, при которой был разрушен исходный монолитный образец (28 МПа).

Выводы

При анализе деформационно-прочностных характеристик природных материалов (грунта и горных пород) наступление заключительной стадии деформации, когда гранулированный образец максимально уплотнен вследствие разрушения гранул и заполнения пустот, можно трактовать как достижение предела прочности материала. Кривые деформация–напряжение на этой стадии демонстрируют форму, близкую к линейной. Проведенные на этом участке секущие (для определения секущего модуля деформации) практически совпадают с касательными. Данная ситуация является, в принципе, обычной для методов определения механических характеристик пород и грунтов, когда вместо единого параметра, определяющего кривую нагружения, выделяются по отдельности начальный касательный (т.е. модуль Юнга), секущий и касательный модули деформации.

Подводя итоги, на основании экспериментальных данных можно выделить следующие стадии сжатия измельченных горных пород. Первоначальное уплотнение частиц (до $\varepsilon \sim 0.1$) сменяется стадией их упругой деформации (до $\varepsilon \sim 0.15$). Дальнейшее разрушение частиц, продолжающееся до момента достижения предела прочности горной породы, приводит к более плотной упаковке порошка и его последующей деформации, по характеру напоминающей деформацию монолитного образца, с зависимостью между нагрузкой и деформацией, близкой к линейной. Поэтому представляется целесообразным рассматривать начало заключительного этапа (выражающегося в линеаризации экспериментальных кривых) как предел прочности данной горной породы.

Предлагаемый способ установления предела прочности гранулированного материала имеет существенное преимущество – его применение не требует изготовления образца строго определенных формы и размера. Для образцов естественного происхождения, как правило хрупких, этот факт позволяет значительно сократить время, затрачиваемое на подготовку и проведение эксперимента.

1. *А.Д. Алексеев*, Физика угля и горных процессов, Наукова думка, Киев (2010).
2. *Д.В. Дмитренко*, Новые материалы и технологии в машиностроении. Сборник научных трудов по итогам научно-технической конференции, Е.А. Памфилов (ред.), БГИТУ, Брянск (2012), вып. 16, с. 23–26.
3. *М.Б. Штерн, Г.Г. Сердюк, Л.А. Максименко и др.*, Феноменологические теории прессования порошков, Наукова думка, Киев (1982).
4. *М.Ю. Бальшин*, Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна, Металлургия, Москва (1972).

5. М.Н. Самодурова, Л.А. Барков, В.А. Иванов, Б.А. Яров, Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия» **13**, № 2, 65 (2013).
6. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Теория упругости, Наука, Москва (1965).
7. Г.С. Ходаков, Физика измельчения, Наука, Москва (1972).

G.P. Starikov, T.N. Melnik, D.A. Neskreba

EVALUATION OF THE STRENGTH OF DISPERSED ROCK MATERIALS

The results of the experiments on uniaxial compressing of powders produced by the fracture of bulk samples of rock materials (clay argillite) are reported. The analysis of the processes that occur in the course uniaxial compression of fractions of dispersed materials of different particle size is presented. The results are interpreted as a substantiation of an experimental method of estimation of strength characteristics of dispersed materials, in particular, natural rocks.

Keywords: strength, uniaxial compression, natural rocks, fracture

Fig. 1. Scheme of uniaxial compression installation employed by the experiment on strength evaluation: 1 – plunger, 2 – chamber rod, 3 – chamber, 4 – maintaining plate, 5 – clock-type indicator, 6 – sample

Fig. 2. Loading-strain curves for the fractions of different size: a – experimental data for the fractions, mm: 0.4–0.5 (■), 2–2.5 (▲), 5 (●); $\bar{\sigma}$ – exponential approximation

Fig. 3. Strain difference under the same loading for the subsamples of the granules of different size, mm: a – 2.5 and 0.5; $\bar{\sigma}$ – 5 and 0.5; σ – 2.5 and 5

PACS: 91.60.Tn

Г.П. Стариков¹, Ю.А. Службин^{1,2}, О.В. Шажко¹

ШАХТНЫЙ ИЗМЕРИТЕЛЬ МАССОПЕРЕНОСА МЕТАНА

¹Институт физики горных процессов, Донецк

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

Статья поступила в редакцию 16 октября 2020 года

Разработан переносной прибор, позволяющий прогнозировать степень выбросоопасности угольного пласта на основе анализа коэффициентов диффузии и массопереноса метана.

Ключевые слова: метан, угольный пласт, коэффициент диффузии, выбросоопасность

Для повышения безопасности отработки выбросоопасных пластов необходим постоянный мониторинг фазового состояния и количества метана в призабойной части угольного массива. Одним из возможных направлений решения этой проблемы является разработка экспресс-методов и технических средств для установления кинетики десорбции метана непосредственно в пластовых горных выработках.

Ключевой параметр, характеризующий скорость переноса и накопления метана, — соотношение интерполяционных компонент экспериментально определяемых релаксационных зависимостей эффективного коэффициента диффузии метана [1].

На базе установленных закономерностей истечения метана из угля в замкнутый объем в условиях совместного протекания фильтрации и диффузии был разработан шахтный измеритель массопереноса метана (рис. 1) [2].

Прибор реализует принцип интегральной десорбметрии, основанный на регистрации процесса накопления газа в двух герметичных кюветах с пробоотборниками и образцами штыба угольного пласта фракций R_1 (0.2–0.3 mm) и R_2 (0.4–0.8 mm) за определенное время. Коэффициент диффузии метана в угле



Рис. 1. Внешний вид прибора

путем математической обработки зафиксированных зависимостей рассчитывается по формуле

$$D = \frac{R_1^2 \ln\left(\frac{P_{t_2}}{P_{k_2}}\right) - R_2^2 \ln\left(\frac{P_{t_1}}{P_{k_2}}\right)}{6t \ln\left(\frac{P_{t_1}}{P_{t_2}}\right)}, \quad (1)$$

где P_{t_1} , P_{t_2} – текущие давления в пробоотборниках со штыбом соответственно фракций R_1 и R_2 ; P_{k_2} – давление в пробоотборнике с углем фракции R_2 после окончания времени измерения; t – текущее время измерения.

$$D_{\text{eff}} = a \exp\left(-\frac{t}{b}\right) + d \exp\left(\frac{t}{c}\right) + k, \quad (2)$$

где a , d – соответственно фильтрационная и диффузионная составляющие эффективной диффузии метана из угольного пласта, m^3/s ; b , c – времена релаксации, s .

Отсюда определяется критерий выбороопасности

$$B = \frac{b}{c}, \quad (3)$$

увеличение которого свыше 0.5 сигнализирует о нарастании выбороопасности угольного пласта.

Блок-схема прибора представлена на рис. 2. Пробоотборники 1–4 предназначены для размещения образцов штыба угольных пластов фракций R_1 и R_2 .

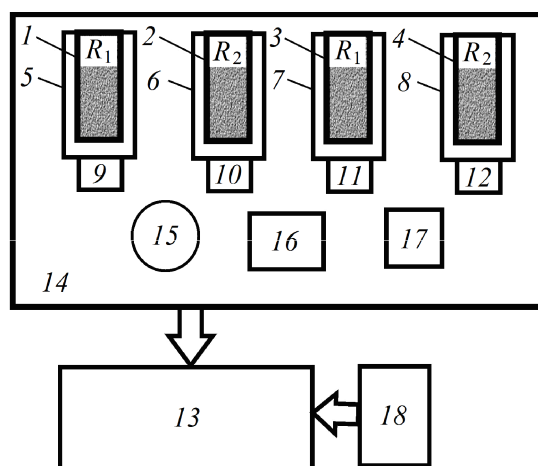


Рис. 2. Блок-схема прибора: 1–4 – пробоотборники; 5–8 – кюветы; 9–12 – датчики давления; 13 – микроконтроллер; 14 – лицевая панель; 15 – кнопки управления; 16 – дисплей; 17 – коммуникационный порт; 18 – блок питания; R_1 , R_2 – образцы штыба двух фракций

Пробоотборники установлены в герметичных кюветах 5–8, которые в зависимости от модификации прибора оборудованы датчиками давления 9–12 типа MPX5010D (при 10 kPa) или MPX5050D (при 50 kPa). Две пары кювет 5, 6 и 7, 8 и пробоотборников 1, 2 и 3, 4 позволяют исследовать одновременно две пробы штыба, взятого из разных мест угольного пласта. На лицевой панели 14 (рис. 3) прибора размещены кюветы с пробоотборниками, кнопки управления 15, разъем подключения к порту USB 17 и двухстрочный 20-символьный жидкокристаллический индикатор 16. Управление прибором, сбор данных и их математическая обработка осуществляются микроконтроллером 13 типа STM32L152T6, для которого разработана программа прошивки ShIMM Embedded (меню управления прибором изображено на рис. 4). Питание прибора осуществляется от источника 18, который выполнен во взрывобезопасном исполнении на основе литий-ионного аккумулятора.

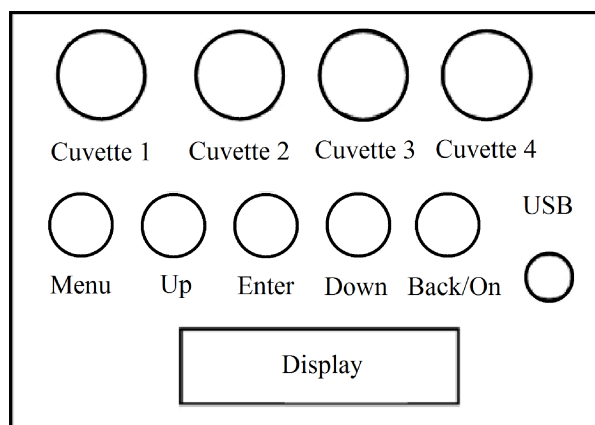


Рис. 3. Лицевая панель

Прибор работает следующим образом. С помощью меню выбирается режим «Кюветы 1, 2» и «Начать подготовку». После бурения угольного пласта с помощью сит отсеваются образцы штыба фракций R_1 и R_2 . Затем в пробоотборники 1 и 2 помещаются образцы штыба фракций соответственно R_1 и R_2 . Пробоотборник 1 размещается в герметичной кювете 5, оборудованной датчиком давления 9, а пробоотборник 2 – в герметичной кювете 6, оборудованной датчиком 10. Кнопками 15 на панели управления 14 запускается процесс измерения и отсчет времени, который составляет от 900 до 1800 с для разных условий измерения. Из образцов штыба фракций R_1 и R_2 выделяется газ, что приводит к постепенному во времени повышению давления в герметичных кюветах 5 и 6. Отсчеты давления P_{1i} и P_{2i} , полученные с помощью датчиков давления 9 и 10, с периодичностью 30–60 с заносятся в память микроконтроллера 13 и отображаются на индикаторе 16. По окончании отсчета времени микроконтроллер обрабатывает отсчеты давления P_{1i} и P_{2i} , вычисляет эффективную диффузию газа в угле $D(t)$ и коэффициент B (который характеризует степень выбросоопасности пласта), заносит их в память и выводит на индикатор. Для анализа и последующей обработки данные из памяти могут быть считаны и сохранены на внешнем устройстве при подключении прибора через коммуникационный USB-порт 17 к компьютеру с помощью программы ShIMM. Аналогично проводятся измерения для кювет 3, 4 или для всех четырех кювет 1–4.

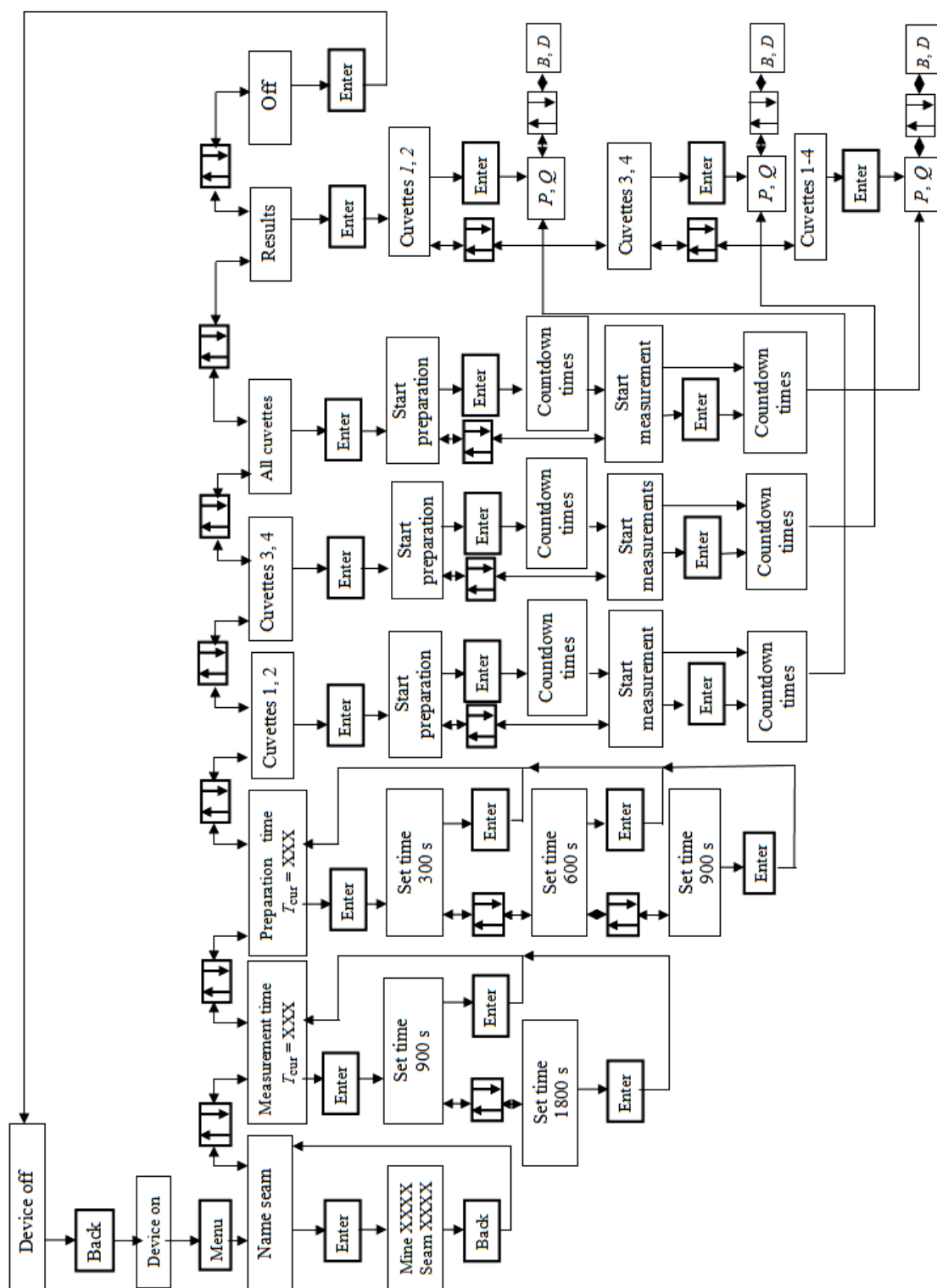


Рис. 4. Меню управления

Программа ShIMM работает под операционной системой Windows и обеспечивает связь прибора с компьютером через USB-порт. Она позволяет записать в память прибора и считать:

- наименование шахты;
- наименование пласта;
- паспорт пласта, полученный в лаборатории;
- поправки смещения датчиков давления;
- данные об измерении давления в кюветах 1–4;
- данные математической обработки: коэффициент диффузии D и критерий выбороопасности угольного пласта B .

Краткие технические характеристики прибора:

- количество измерительных кювет.....4
- диапазон измеряемых давлений, кПа.....0–10, 0–50
- время:
 - подготовки, s.....300, 600, 900
 - измерения, s.....900, 1800
 - непрерывной работы, h.....не менее 6
- габаритные размеры, mm.....240×200×200
- масса, kg.....не более 4
- измеряемые и индицируемые параметры с сохранением в памяти:
 - P – давление метана в пласте;
 - Q – удельный объем метана в пласте;
 - D – коэффициент диффузии;
 - B – критерий выбороопасности угольного пласта.

Разработанный прибор позволяет провести экспресс-анализ состояния призабойной части угольного пласта и спрогнозировать его выбороопасность, что повышает безопасность труда горнорабочих.

1. Г.П. Стариков, В.М. Юрченко, Т.Н. Мельник, О.Г. Худолей, А.В. Кравченко, ФТВД 29, № 3, 122 (2019).
2. Пат.105584 Україна, МПК Е 21 F 5/00. Пристрій для вимірювання ефективної дифузії газу у вугіллі, В.Г. Грінюв, Г.П. Старіков, В.В. Завражин, Ю.А. Службін, О.Г. Худолей, Е.П. Навка, № а201307863; Заявник і патентовласник ІФГП НАН України; Заявл. 29.03.13; Опубл. 26.05.14; Бюл. № 10.
3. <https://ru.scribd.com/doc/299748989/C-Program-for-Curve-Fitting>.

G.P. Starikov, Yu.A. Sluzhbin, O.V. Shazhko

METHANE MASS TRANSFER METER FOR MINING

A portable device has been developed that makes it possible to predict the degree of outburst hazard of a coal seam that is based on the analysis of the diffusion and mass transfer coefficients of methane.

Keywords: methane, coal seam, diffusion coefficient, outburst hazard

Fig. 1. Device appearance

Fig. 2. Block diagram of the device: *1–4* – samplers; *5–8* – cuvettes; *9–12* – pressure sensors; *13* – microcontroller; *14* – front panel; *15* – control buttons; *16* – display; *17* – communication port; *18* – source of power; R_1 , R_2 – samples of the spear of two fractions

Fig. 3. Front panel

Fig. 4. Control menu

PACS: 89.20.Bb

Е.А. Руденко, С.В. Закарлюка, В.Е. Гончаров, Ю.И. Юрченко

ПОВЫШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ КАТАНЫХ ПОЛОС К ПОТЕРЕ ПЛОСКОЙ ФОРМЫ

Донецкий национальный технический университет

Статья поступила в редакцию 11 июня 2020 года

Предложен метод создания при прокатке напряженно-деформированного состояния полосы, повышающего ее устойчивость к потере плоской формы на основе принципа дробления деформаций. Показано, что локальные участки сжимающих и растягивающих остаточных напряжений рационально располагать в шахматном порядке. Найдены теоретические зависимости расчета параметров локальных участков при дроблении остаточных напряжений, установлены граничные условия получения полосы без дефектов. Показаны предельные возможности стабилизации плоскостности при прокатке стальных и алюминиевых полос.

Ключевые слова: полоса, стабилизация плоскостности, критические напряжения, дробление остаточных напряжений, прокатка

Введение

Одним из основных показателей качества листопрокатной продукции является плоскостность. При холодной прокатке в результате неравномерного распределения деформации по ширине полосы и, как следствие, появления остаточных сжимающих напряжений происходит потеря плоской формы. После деформации полоса может приобретать различные виды дефектов плоскостности – волнистость, коробоватость, локальную неплоскостность и др. [1,2].

Из-за большого числа факторов, вызывающих неравномерность деформации по ширине полосы [3–5] и, как следствие, возникновение различных дефектов ее формы, управлять плоскостностью становится крайне сложно. Способы и устройства по управлению плоскостностью направлены в основном на снижение в полосе сжимающих остаточных напряжений. При этом повышение критических напряжений и, соответственно, стабилизация плоского состояния полосы остаются актуальными.

Целью настоящей работы является улучшение плоскостности прокатываемых полос за счет повышения их устойчивости к потере плоской формы.

Результаты исследования

Для того чтобы участок полосы не потерял плоскую форму, необходимо выполнение следующего условия:

$$\sigma_{sq} < \sigma_{cr}, \quad (1)$$

где σ_{sq} – сжимающие остаточные напряжения, приложенные к участку полосы; σ_{cr} – критическое напряжение для рассматриваемого участка полосы.

Устойчивость полосы к потере плоской формы тем выше, чем выше критические напряжения σ_{cr} участка полосы (при прочих равных условиях). Из теории расчета гибких пластин [6] известна формула критического напряжения сжатия, при котором пластина теряет устойчивость:

$$\sigma_{cr} = k_1 k_2 \left(\frac{h}{b} \right)^2, \quad (2)$$

где k_1 – коэффициент, зависящий от отношения длины a к ширине b пластины и от условий ее закрепления; $k_2 = \frac{\pi^2 E}{12(1-\gamma^2)}$ – показатель, зависящий от упругих свойств пластины (модуля упругости E и коэффициента Пуассона γ); h – толщина пластины.

Из формулы (2) следует, что повысить напряжение σ_{cr} можно путем увеличения модуля упругости, коэффициента Пуассона и толщины пластины, уменьшения ее ширины и отношения длины к ширине, а также за счет изменения условий закрепления пластины.

Потеря участком полосы устойчивости при прокатке происходит и под действием сжимающих напряжений [7], возникающих из-за неравномерного обжатия между смежными участками полосы. Эпюра продольных остаточных напряжений вне очага деформации должна быть равновесной. Вследствие этого на участках, получивших большие обжатия, действуют сжимающие напряжения, а на менее обжатых участках – растягивающие. Для сохранения полосой плоской формы необходимо выполнение условия (1).

Применительно к прокатке полос и листов наиболее приемлемым вариантом повышения σ_{cr} является уменьшение длины и ширины участков, на которые действуют остаточные сжимающие напряжения. Этого можно достичь путем сокращения размеров смежных участков полосы, прокатываемых с разным уровнем деформации.

При обычной листовой прокатке ширина участков полосы, на которых действуют остаточные сжимающие напряжения, составляет приблизительно 1/3 ширины полосы [7], а длина этих участков превышает их ширину и может быть равна расстоянию между прокатной клетью и моталкой. При таких размерах участков, как известно, очень сложно сохранить устойчивость полосы, и она теряет плоскую форму. По сравнению с традиционной прокаткой сократить размеры локальных участков полосы, на которые действуют остаточные сжимающие напряжения, можно путем уменьшения:

- 1) ширины локальных участков b_{loc} при сохранении длины a_{loc} ;
- 2) их длины при сохранении ширины;

3) одновременно их длины и ширины.

Для указанных вариантов эпюры остаточных напряжений в плоскости полосы будут иметь соответственно: 1) чередующиеся по ее ширине участки растягивающих и сжимающих напряжений; 2) чередующиеся по ее длине участки растягивающих и сжимающих напряжений; 3) чередующиеся участки растягивающих и сжимающих напряжений, расположенные в шахматном порядке.

Отсюда следует, что согласно выражению (2) по критерию плоскостности наиболее эффективно располагать участки сжимающих и растягивающих напряжений в шахматном порядке, так как в этом случае размеры локальных участков будут наименьшими, а значит, величина σ_{cr} будет наибольшей.

Авторами разработана схема напряженного состояния, обладающая наибольшей устойчивостью к потере плоской формы полосы за счет наименьших размеров ее участков, на которые действуют сжимающие напряжения (рис. 1). Такое напряженное состояние в полосе можно реализовать путем дробления деформаций в плоскости листа посредством чередования большего и меньшего уровней деформаций на локальных участках. Для получения остаточных сжимающих напряжений полосу на соответствующих участках подвергают большей деформации, для получения растягивающих напряжений – меньшей деформации.

Достижение положительного эффекта от дробления деформаций в плоскости листа требует выполнения следующих условий, вытекающих из анализа эпюры напряженного состояния полосы (рис. 1):

1) осуществления дробления остаточных напряжений в плоскости листа при максимальных растягивающих напряжениях σ_{str} от дробления деформаций, превышающих максимальные сжимающие напряжения σ_{sq}^0 , полученные от неравномерности деформации при прокатке (например, от изгиба валков):

$$\sigma_{str} > \sigma_{sq}^0 ; \quad (3)$$

2) сохранения плоской формы локального участка полосы при максимальных суммарных сжимающих напряжениях σ_{sq}^{Σ} , не превышающих критических σ_{cr} :

$$\sigma_{sq}^{\Sigma} > \sigma_{cr} ; \quad (4)$$

3) сохранения сплошности полосы при максимальных растягивающих суммарных напряжениях σ_{str}^{Σ} , не превышающих временного сопротивления на разрыв σ_t :

$$\sigma_{str}^{\Sigma} < \sigma_t \quad (5)$$

или, с учетом напряжения натяжения σ_u

$$\sigma_{str}^{\Sigma} + \sigma_u < \sigma_t . \quad (6)$$

Только при одновременном выполнении условий (3)–(5), зависящих (при неизменном режиме прокатки) от параметров локальных участков полосы: длины, ширины и неравномерности деформаций между локальными участками можно прокатать плоскую и без нарушений сплошности полосу. Нахождение параметров локальных участков заключается в решении системы неравенств

$$\begin{cases} \sigma_{\text{str}} > \sigma_{\text{sq}}^0, \\ \sigma_{\text{sq}}^{\Sigma} > \sigma_{\text{cr}}, \\ \sigma_{\text{str}}^{\Sigma} < \sigma_t. \end{cases} \quad (7)$$

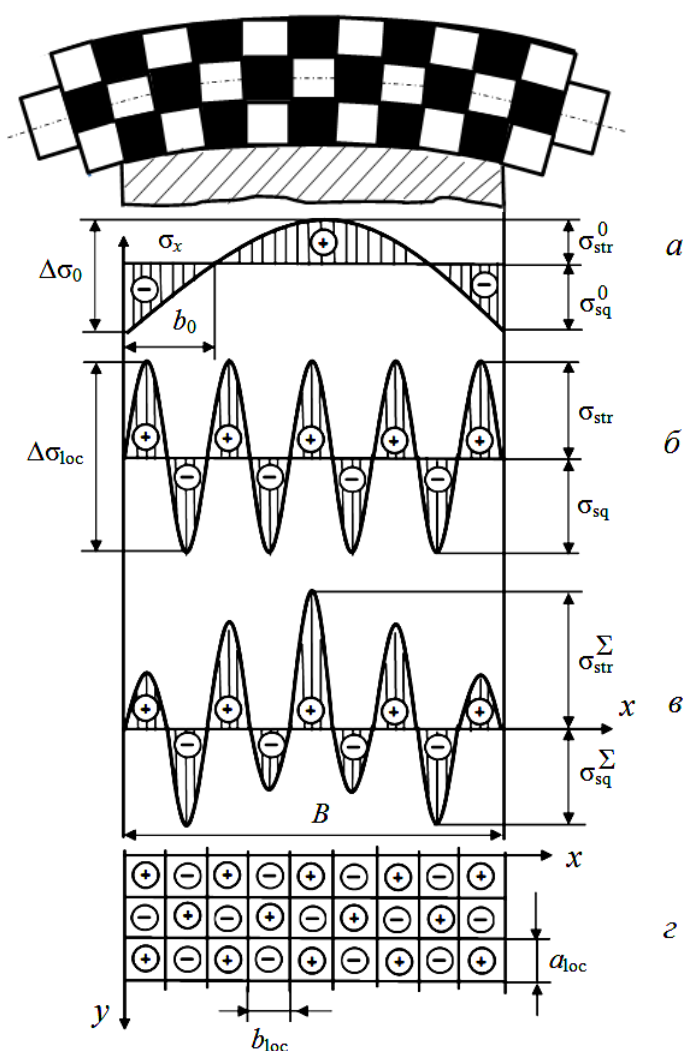


Рис. 1. Эпюры распределения остаточных напряжений в полосе после прокатки с дроблением деформаций по ширине и длине проката: *а* – от искажения активной образующей валков; *б* – от дробления деформаций; *в* – от совместного действия *а* и *б*; *з* – в плоскости полосы

При условиях тонколистовой прокатки допускаем, что на локальных участках полосы отсутствует поперечное течение металла.

Систему (7) последовательно решаем относительно размеров локальных участков a_{loc} , b_{loc} и неравномерности деформаций $\Delta\epsilon_{loc}$ между ними, необходимых для получения полос, качественных по плоскостности и без нарушения сплошности.

Как видно из рис. 1,б, при условии большого числа локальных участков по ширине ($b_{loc} \ll B$) и равновесного состояния эпюры можно принять, что

$$\sigma_{str} = \frac{\Delta\sigma_{loc}}{2}, \quad (8)$$

где $\Delta\sigma_{loc}$ – неравномерность напряжений, возникающих от неравномерности деформаций $\Delta\epsilon_{loc}$ между локальными участками.

Поскольку напряжения, возникающие в полосе вне очага деформации, находятся в упругой области и полоса сохраняет плоскую форму, величину $\Delta\sigma_{loc}$ определяем из выражения

$$\Delta\sigma_{loc} = E\Delta\epsilon_{loc}. \quad (9)$$

Зная закон распределения напряжений по ширине полосы от деформации, например, валков, величину σ_{sq}^0 находим по формуле

$$\sigma_{sq}^0 = m\Delta\sigma_0. \quad (10)$$

Здесь m – коэффициент, зависящий от закона распределения напряжений по ширине полосы (например, для параболического закона $m = 2/3$, для синусоидального – $m = 1/2$); $\Delta\sigma_0$ – неравномерность напряжений между кромкой и серединой полосы (рис. 1,а), которую можно непосредственно измерить в полосе либо выразить через параметры неплоскостности, используя зависимость, полученную в работе [7]:

$$\Delta\sigma_0 = E \left(\frac{A_{max} \pi}{2\lambda_{max}} \right)^2, \quad (11)$$

где A_{max} , λ_{max} – соответственно максимальные амплитуда и период неплоскостности, которая может образовываться от неравномерности деформаций по ширине полосы (например, от деформации валков).

С использованием принципа суперпозиции (рис. 1,в), находим

$$\sigma_{sq}^{\Sigma} = \sigma_{sq}^0 + \sigma_{sq}. \quad (12)$$

Учитывая условия $b_{loc} \ll B$ и $|\sigma_{sq}| \cong \sigma_{str}$, определяем σ_{sq} аналогично (8).

Величину σ_{cr} находим из выражения (2) для участка полосы, наиболее склонного к потере плоской формы. Известно, что менее устойчив прикромочный участок. При этом с учетом моделей, проверенных практикой [7],

принимая, что коэффициент k_1 в этом случае определяется из условия, когда один из ненагруженных краев участка полосы зашпелен, а другой – свободен. Например, при $a_{\text{loc}}/b_{\text{loc}} = 1$ согласно [6] $k_1 = 1.7$.

Из рис. 1, в следует, что

$$\sigma_{\text{str}}^{\Sigma} = \sigma_{\text{str}}^0 + \sigma_{\text{str}} \quad (13)$$

или, с учетом натяжения полосы:

$$\sigma_{\text{str}}^{\Sigma} = \sigma_{\text{str}}^0 + \sigma_{\text{str}} + \sigma_u, \quad (14)$$

где σ_{str}^0 – максимальное растягивающее напряжение от неравномерности деформаций между кромками и серединой полосы, которое определяем аналогично σ_{sq}^0 из выражения (10).

Решая систему (7) относительно $\Delta\epsilon_{\text{loc}}$, получаем:

– из условия дробления остаточных напряжений (3) с учетом (8)–(11):

$$\Delta\epsilon_{\text{loc}} > 2m \left(\frac{A_{\text{max}}\pi}{2\lambda_{\text{max}}} \right)^2, \quad (15)$$

– из условия ненарушения сплошности полосы из (5) с учетом (14):

$$\Delta\epsilon_{\text{loc}} < \frac{2}{E} \left[\sigma_t - \sigma_u - mE \left(\frac{A_{\text{max}}\pi}{2\lambda_{\text{max}}} \right)^2 \right]. \quad (16)$$

Из (15) и (16) следует, что допустимая величина неравномерности деформаций между локальными участками составляет

$$\Delta\epsilon_{\text{loc}} = (\sigma_t - \sigma_u)/E. \quad (17)$$

Размеры локальных участков (приняв $a_{\text{loc}} = b_{\text{loc}}$) находим из (4) с учетом (2) и (12):

$$a_{\text{loc}} = b_{\text{loc}} < \left\{ \frac{k_1 k_2 h_1^2}{E \left[m \left(\frac{A_{\text{max}}\pi}{2\lambda_{\text{max}}} \right)^2 + \Delta\epsilon_{\text{loc}}^*/2 \right]} \right\}^{1/2}, \quad (18)$$

где h_1 – толщина полосы после прокатки; $\Delta\epsilon_{\text{loc}}^*$ – величина неравномерности деформаций между локальными участками, выбранная из интервала, определяемого неравенствами (15) и (16).

Максимально допустимые размеры локальных участков $[a_{\text{max}}]$ и $[b_{\text{max}}]$, которые не потеряют плоской формы, находим из (18), т.е. используя предельное состояние полосы, когда растягивающие напряжения близки к временным σ_t , а сжимающие – к критическим σ_{cr} :

$$[a_{\max}] = [b_{\max}] = h_1 [k_1 k_2 / (\sigma_t - \sigma_u)]^{1/2}. \quad (19)$$

На рис. 2 графически показана зависимость (19) при $\sigma_u = 0$ для алюминиевых ($E = 6.75 \cdot 10^4$ МПа, $\sigma_t = 168$ МПа) и стальных ($E = 2.1 \cdot 10^5$ МПа, $\sigma_t = 700$ МПа) полос [8]. Область выше прямых для соответствующего материала полосы свидетельствует о ее локальной неплоскостности, область ниже прямых – о плоском состоянии полосы.

Кроме того, приравнявая (15) и (16), получаем максимальные значения амплитуды неплоскостности, которую можно «подавить» дроблением деформаций, не нарушая сплошности полосы:

$$[A_{\max}] = \frac{2[\lambda_{\max}]}{\pi} \left[\frac{\sigma_t - \sigma_u}{2mE} \right]^{1/2}. \quad (20)$$

Из (20) следует, что максимальная величина амплитуды неплоскостности, которую можно «подавить» дроблением деформаций, для стальных полос составляет 31.8 mm/m, для алюминиевых – 27.5 mm/m.

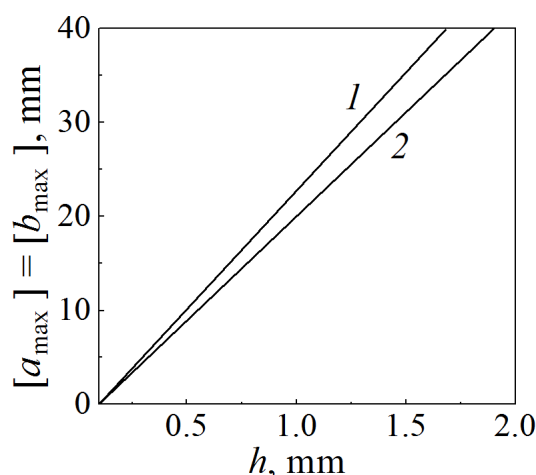


Рис. 2. Зависимость максимальных размеров локальных участков от толщины полосы: 1 – алюминиевой, 2 – стальной

Выводы

1. Разработан метод создания напряженно-деформированного состояния прокатанной полосы, повышающего ее устойчивость к потере плоской формы на основе принципа дробления деформаций. Обоснована более высокая эффективность расположения локальных участков сжимающих и растягивающих остаточных напряжений в шахматном порядке.

2. Предложены теоретические зависимости расчета параметров локальных участков при дроблении остаточных напряжений, установлены граничные условия получения полосы без дефектов.

3. Показаны предельные возможности стабилизации плоскостности при прокатке стальных и алюминиевых полос.

1. С.М. Бельский, И.П. Мазур, С.Н. Лежнев, Е.А. Панин, *Формоизменение полосы при тонколистовой прокатке: монография*, КГИУ, Темиртау (2016).
2. А.И. Божков, *Известия ВУЗов. Черная металлургия* № 8, 44 (1998).
3. А.Б. Найзабеков, О.Н. Кривцова, А.С. Вивенцев, В.А. Талмазан, А.В. Горшкова, *Обработка материалов давлением* № 3, 164 (2012).
4. С.М. Бельский, Ю.А. Мухин, С.И. Мазур, А.И. Гончаров, *Сталь* № 5, 52 (2013).
5. В.А. Николаев, С.В. Жученко, *Металл и литье Украины* № 6, 21 (2009).
6. А.С. Вольмир, *Устойчивость деформируемых систем: практическое пособие*, Наука, Москва (1967).

7. Ю.Д. Железнов, Прокатка ровных листов и полос, Металлургия, Москва (1971).
8. И.Н. Францевич, Ф.Ф. Воронов, С.А. Бакута, Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов, Наукова думка, Киев (1982).

E.A. Rudenko, S.V. Zakarlyuka, V.E. Goncharov, Y.I. Yurchenko

INCREASING RESISTANCE OF STRIP TO LOSS OF A FLAT FORM

A method is proposed for creating a stress-strain state of a strip that increases its resistance to loss of a flat shape based on the crushing deformations principle. It is shown that it's rational to stagger local sections of compressive and tensile residual stresses. Theoretical dependences of the parameters of local sections during crushing residual stresses are obtained. The boundary conditions for obtaining a defectless strip are defined. The limits of flatness stabilization are shown, when rolling steel and aluminum strips.

Keywords: strip, flatness stabilization, critical stresses, crushing of residual stresses, rolling

Fig. 1. Diagram of the distribution of residual stresses in the strip after rolling with crushing deformations along the width and length of the strip: a – from distortion of the active generatrix of the rolls; δ – from crushing deformations; ϵ – from joint contribution of a and δ ; z – in the plane of the strip

Fig. 2. Strip thickness dependence of the maximum sizes of local sections: 1 – for aluminum strip, 2 – for steel strip

PACS: 62.20F, 91.10.Kg

А.О. Новиков¹, И.Н. Шестопапов¹, В.Г. Лепешкин²

О СОСТОЯНИИ ГОРНЫХ ВЫРАБОТОК НА ШАХТАХ ГП «ДУЭК» И ПУТЯХ ЕГО УЛУЧШЕНИЯ

¹Институт физики горных процессов, Донецк

²ГП «Донецкая угольная энергетическая компания»

Статья поступила в редакцию 3 июля 2020 года

Приведены результаты обследования состояния горных выработок, поддерживаемых на шахтах ГП «Донецкая угольная энергетическая компания». Проанализировано состояние различных видов выработок с учетом применяемых конструкций крепи. Описаны характерные виды деформаций крепи в условиях шахт ГП «ДУЭК». Намечены возможные пути решения проблемы повышения длительной устойчивости выработок.

Ключевые слова: горная выработка, устойчивость, эксплуатационное состояние, неудовлетворительное состояние, методика обследования, характерные деформации крепи, мероприятия по повышению устойчивости

Введение

Угольная промышленность – ведущая отрасль народного хозяйства ДНР, основа его экономической безопасности. Устойчивое развитие угледобычи в сложных горно-геологических условиях неразрывно связано с необходимостью проведения, крепления и содержания в устойчивом состоянии больших объемов горных выработок, что уже многие десятилетия составляет сложнейшую научную и производственную проблему [1]. Несмотря на достигнутые учеными и производственниками значительные успехи в горной геомеханике по изучению закономерностей проблем горного давления, прогнозированию устойчивости горных выработок различного назначения, разработке способов и средств, направленных на обеспечение длительной устойчивости выработок, проблема далека от своего окончательного решения.

Особенно обострена эта проблема на шахтах Донбасса, где в связи с усложнением горно-геологических условий отработки шахтопластов протяженность выработок, находящихся в неудовлетворительном состоянии, ежегодно увеличивается. При этом ремонтируется не более 30–40% протяженности таких выработок [2,3].

Основным способом обеспечения нормального эксплуатационного состояния выработок на шахтах остается их периодический ремонт (перекреп-

ление и подрывка почвы). Его обычно выполняют при отсутствии требуемых Правилами безопасности [4] зазоров между транспортными средствами и крепью, а также при нарушениях эксплуатационного режима, оговоренных в Правилах технической эксплуатации [5]. Проведение ремонта усложняет работу добычных участков, снижает общую безопасность горных работ, требует для их выполнения значительного количества рабочих-крепильщиков, повышает себестоимость и трудоемкость добычи угля. Кроме того, практически все операции при перекреплении выработок (установка усиливающей крепи, разборка затяжки, выпуск и погрузка породы, установка временной крепи, демонтаж и монтаж крепежных рам и т.п.) не механизированы.

В этой связи являются актуальными исследования, направленные на разработку новых, малозатратных, ресурсосберегающих инновационных технологий обеспечения длительной устойчивости выработок без проведения работ по их расширению до проектных размеров и замене крепи. Цель работы – обосновать необходимость таких исследований.

Объектом исследования являются поддерживаемые на шахтах горизонтальные (штреки) и наклонные (бремсберги, уклоны, ходки) горные выработки, а предметом – характерные деформации крепи в этих выработках, позволяющие обосновать возможность обеспечения их длительной устойчивости без проведения работ по перекреплению.

1. Анализ состояния горных выработок на шахтах ГП «ДУЭК»

В 2018–2020 гг. авторами статьи было проведено обследование состояния горных выработок шахт ГП «ДУЭК», которые характеризуются следующими горно-геологическими условиями: глубина заложения выработок 600–1300 м, прочность вмещающих пород 30–70 МПа, угол падения пластов 12–18°. Эти шахты отличаются высокими (от 25000 руб./м в год – шахта им. Челюскинцев) затратами на поддержание выработок. По данным маркшейдерской службы ГП «ДУЭК», общая протяженность действующих выработок за последние пять лет существенно не изменилась и составила 135 km (в том числе по шахте им. Е.Т. Абакумова – 17.3 km, по шахте им. Челюскинцев – 28.2 km, по шахте им. А.А. Скочинского – 89.5 km). Данные о распределении выработок по их назначению и об объемах применения различных видов крепи в этих выработках представлены соответственно на рис. 1 и 2.

Обследование включало оценку как горно-технических (прочность вмещающих выработку пород, площадь поперечного сечения, вид крепи и ее состояние и др.), так и организационных факторов (вид контроля за состоянием выработок, организация ремонтной службы, технология ведения ремонта, качество работ по креплению и ремонту и др.). К деформированным были отнесены выработки и их участки, в которых ведутся работы по ремонту, а также выработки, состояние которых не соответствовало требованиям Правил безопасности [4] и Правил технической эксплуатации [5].

Как видно из данных, представленных в табл. 1, за последние 7 лет протяженность выработок, закрепленных металлической, сборной бетонной и

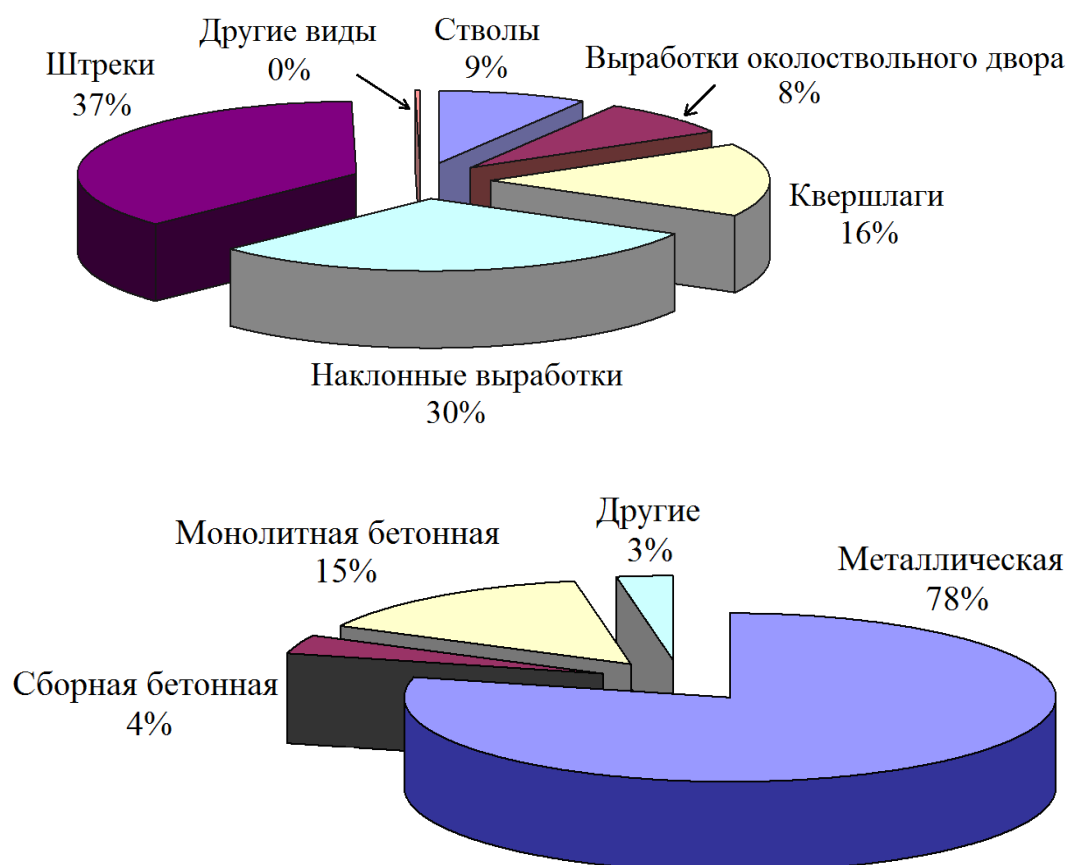


Рис. 1. Распределение выработок ГП «ДУЭК» по их назначению по состоянию на 2017 г., % от общей протяженности

Рис. 2. Объемы применения различных видов крепи в действующих выработках ГП «ДУЭК» по состоянию на начало 2020 г.

монолитной бетонной крепью, находящихся в неудовлетворительном состоянии, увеличилась соответственно на 5.5, 1.1 и 1.8%. В наихудшем состоянии находится металлическая арочная крепь, объем применения которой в основных подготовительных выработках наиболее высок. Причем каждый год ремонтируется на 1–2% больше выработок, закрепленных этой крепью. Рост удельного объема деформированной металлической податливой крепи объясняется прежде всего изменением горно-геологических и технических условий поддержания выработок (с 2014 по 2020 гг. средняя глубина ведения горных работ увеличилась на 60 м, а площадь поперечного сечения выработок – на 0.4 м²).

Проведенное обследование шахт по такому показателю, как протяженность деформированных участков крепи в выработках различного типа (табл. 2), свидетельствует о том, что в наихудшем состоянии находятся штреки – 53.6%, а также бремсберги, уклоны и ходки – 26.7%.

Таблица 1

Протяженность выработок, закрепленных различными видами крепи на шахтах ГП «ДУЭК», находящихся в неудовлетворительном состоянии (% от объема применения каждой из конструкций)

Год	Тип крепи			
	металлическая	сборная бетонная	монолитная бетонная	другие
2014	36.4	17.2	10.9	35.5
2017	39.2	18.3	12.9	29.5
2018	40.5	18.3	13.5	27.7
2019	42.2	18.3	12.5	27.0
2020	41.9	18.3	12.7	27.1

Затраты на их ремонт составляют соответственно 42 и 25% от общих затрат на ремонт горных выработок по шахтам. Затраты на поддержание подготовительных выработок, закрепленных металлической арочной податливой крепью, в зависимости от площади поперечного сечения и степени его деформации к моменту ремонта изменяются от 70 до 130% от стоимости их крепления, в среднем составляют около 50 тыс. руб./м и увеличиваются на 1–2% ежегодно [2].

Таблица 2

Данные о протяженности деформированных участков крепи в выработках различного типа на шахтах ГП «ДУЭК» (% от их протяженности)

Год	Типы выработок			
	околовольные дворы	квершлагги	уклоны, бремсберги	штреки
2014	8.0	13.9	26.2	51.9
2017	9.5	11.8	26.5	52.2
2018	9.5	12.4	25.6	52.5
2019	7.9	10.9	25.3	55.9
2020	8.9	10.8	26.7	53.6

Таблица 3

Результаты анализа наиболее характерных деформаций крепи в выработках шахт ГП «ДУЭК» (% от общей протяженности)

Год	Характерные направления деформаций крепи со стороны:			
	кровли и боков	кровли	боков	почвы
2014	17.7	8.3	49.1	24.9
2017	18.0	1.3	55.4	25.4
2018	22.4	1.3	51.7	24.6
2019	23.7	2.7	51.0	22.7
2020	20.5	3.8	52.6	23.1

Анализ наиболее характерных направлений деформаций крепи в выработках, находящихся в неудовлетворительном состоянии (табл. 3) свидетельствует о том, что за последние 7 лет наблюдается устойчивый тренд на увеличение протяженности участков с деформациями кровли и боков, почвы, а также боков. В этой связи с целью улучшения состояния выработок необходимо применять конструкции крепи с повышенной боковой податливостью, осуществлять мероприятия, снижающие боковые смещения, использовать способы, направленные на борьбу с пучением пород почвы.

2. Анализ наиболее характерных деформаций крепи в выработках шахт ГП «ДУЭК»

В ГП «ДУЭК» наиболее тяжелое состояние поддерживаемого фонда подготовительных и подготавливающих выработок сложилось на шахтах им. Челюскинцев и им. А.А. Скочинского. Так, по данным маркшейдерской службы, к началу 2020 г. на шахте им. Челюскинцев деформированы 44.9% уклонов и 29.8% штреков, а на шахте им. А.А. Скочинского – 19.5% уклонов и 67.8% штреков.

Представленные на рис. 3 данные свидетельствуют о том, что деформации крепей происходили:

– на шахте им. Челюскинцев: *в уклонах* в 61.4% случаев – со стороны кровли и боков выработок, в 33.1% – со стороны кровли (рис. 3, I, а); *в штреках* в 57.6% случаев – со стороны боков, в 26.1% – со стороны кровли и боков выработок (рис. 3, II, а);

– на шахте им. А.А. Скочинского: *в уклонах* в 70.4% случаев – со стороны боков выработок, в 28.3% – со стороны кровли и боков (рис. 3, I, б), *в штреках* в 52.7% случаев – со стороны боков выработок, в 25.6% – со стороны кровли и боков (рис. 3, II, б).

Преобладание в уклонах деформаций крепи от смещений пород кровли и боков отчасти объясняется сложными горно-геологическими условиями поддержания (большая глубина и слабые вмещающие породы) и особенностями формирования вокруг выработок зон разрушенных пород, а также соизмеримыми величинами вертикальных и боковых смещений, характерными для такого расположения выработок, относительно вмещающих пород [2].

В штреках (в боках которых залегают породы более слабые, чем в кровле и почве), подверженных непосредственному влиянию очистных работ, преобладают боковые смещения пород над вертикальными, что проявляется в характерных деформациях боковых элементов крепи, разрывах хомутов в замках и выдавливании пород почвы.

Обобщив данные анализа причин, вызвавших деформации выработок, в качестве основных можно выделить следующие:

– несоответствие технической характеристики крепей условиям их применения (40% случаев) (рис. 4);

– низкое качество производства работ по креплению и ремонту выработок

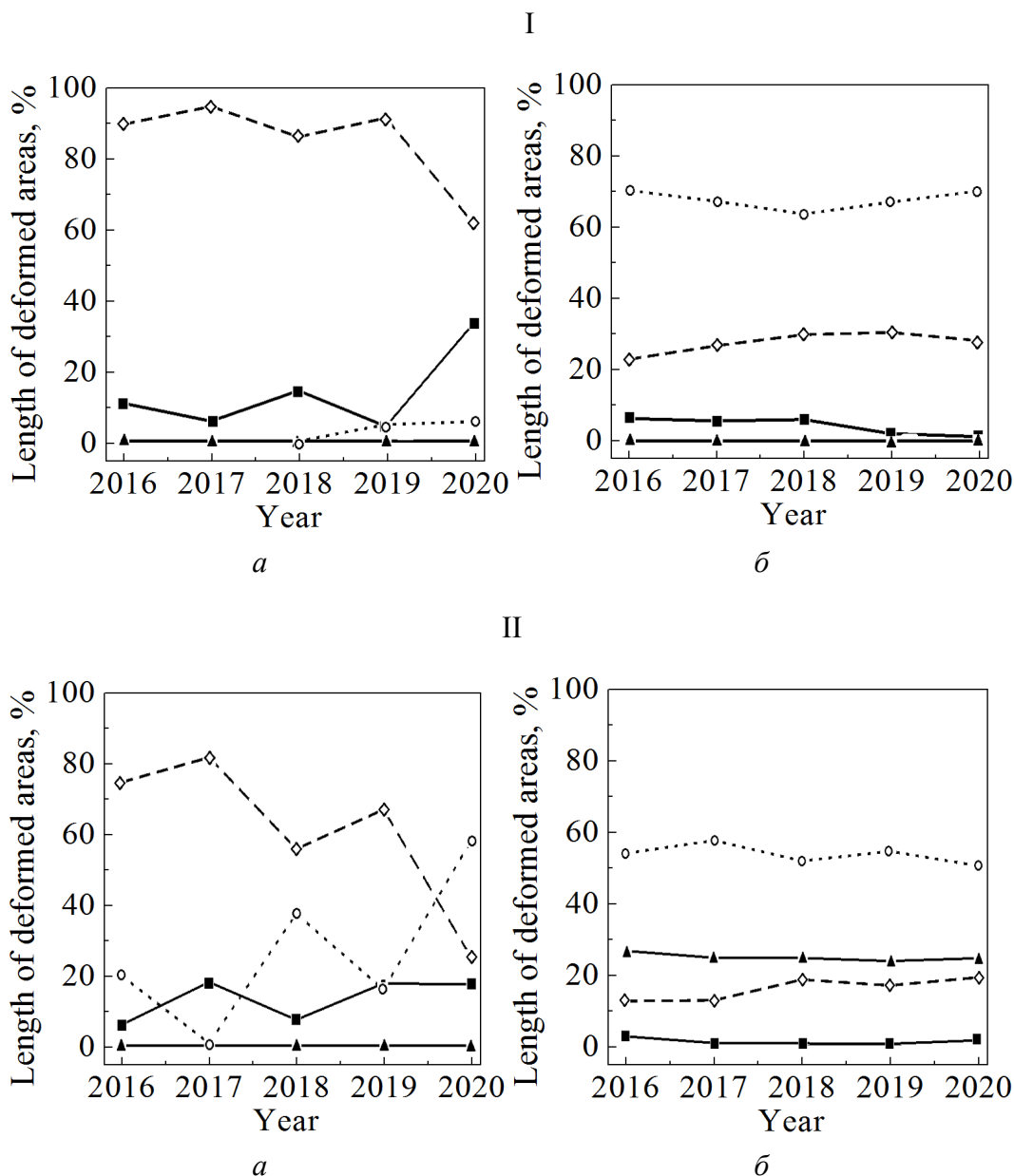


Рис. 3. Протяженности участков уклонов (I) и штреков (II) на шахте им. Челюскинцев (a) и шахты им. А.А. Скочинского (б) с деформациями кровли и боков (—◇—), кровли (—■—), боков (—○—) и почвы (—▲—), % от общей протяженности

(в том числе зафиксированное авторами в ходе замеров с помощью щупа по периметру крепи наличие пустот: в боках, на высоте от почвы выработки от 1 м до верхней части стойки (2–2,5 м) размеры пустот составляли 0,4–0,7 м, а по верхняку – 0,25–0,4 м). Это приводит к отсутствию контакта породного обнажения с крепью, что предопределяет характер развития нагрузки по периметру крепи. Кроме того, установленная таким образом в выработках крепь имеет несущую способность в 2–5 раз ниже от расчетной (рис. 5), в результате чего быстро деформируется (до 30% случаев);

- повторные нарушения установившегося равновесного состояния породного массива (рис. 6), вызванные ведением горных работ (15% случаев);
- непрекращающееся развитие смещений в пределах участков породного массива (рис. 7), вмещающего выработки (их участки), находящиеся под вышерасположенными целиками (15% случаев).

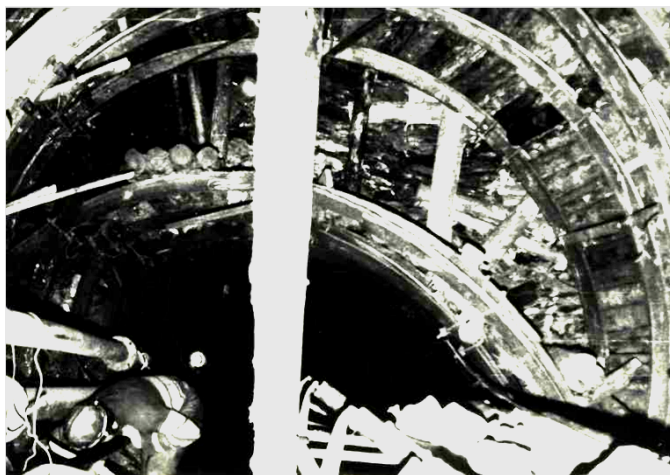


Рис. 4. Состояние квершлага № 10 на шахте им. Челюскинцев

Рис. 5. Деформации крепи 2-го восточного откаточного штрека шахты им. Челюскинцев

Ведение ремонта в выработках затрудняет работу добычных участков и шахты в целом (так, при ремонте в уклонах шахты им. Челюскинцев прекращается транспортировка полезного ископаемого со всех участков к скиповому стволу), усложняет работу шахтного транспорта, требует выдачи дополнительного объема породы из шахты, вынуждает привлекать к этим работам значительное количество рабочих-ремонтников (до 15% подземных рабочих), повышает себестоимость добываемого угля на 40–50%.



Рис. 6. Состояние ходка механической доставки 3-й ступени пласта k_8 шахты им. Челюскинцев

Рис. 7. Состояние ходка 1-й ступени шахты им. Челюскинцев

Выводы

1. Анализ результатов обследования показал, что неудовлетворительное состояние выработок при их эксплуатации объясняется тем, что контроль за состоянием выработок осуществляется недостаточно полно и своевременно, представляя собой констатацию фактического положения, выполняемую часто формально и с большими промежутками во времени. Как следствие, своевременно не выполняются локальные мероприятия по повышению устойчивости крепи (усиление, способы охраны, текущий ремонт и т.д.), которые позволили бы при незначительных материальных и трудовых затратах продлить межремонтный период в выработках, не доводя до дорогостоящего и трудоемкого капитального ремонта, связанного с необходимостью расширять выработки до проектных размеров. Кроме того, организация на шахтах службы непрерывного контроля за состоянием поддерживаемых выработок

позволила бы не только принимать соответствующие оперативные решения по обеспечению их длительной устойчивости, но и с высокой достоверностью прогнозировать ожидаемое состояние.

2. Для улучшения состояния действующих горных выработок при существующих технологиях их поддержания необходимо существенно (в 2–3 раза) увеличить численность подземных рабочих-крепыльщиков либо количество специализированных участков по ремонту выработок, что нереально в настоящих условиях финансирования горнодобывающей отрасли.

3. С целью решения задачи обеспечения длительной устойчивости действующих на шахтах выработок авторами статьи предлагаются следующие перспективные направления деятельности:

- совершенствование существующей технологии ремонта выработок, возрастание уровня их механизации, что повысит безопасность выполнения технологических процессов и обеспечит послеремонтную устойчивость выработок;

- разработка малозатратных, ресурсосберегающих, инновационных технологий обеспечения длительной устойчивости действующих выработок, нуждающихся в капитальном ремонте, которые позволят достигать ожидаемого технического эффекта без проведения работ по расширению выработок до проектных размеров и по замене крепи.

1. Г.В. Бабюк, Управление надежностью горных выработок: монография, Світ книги, Донецк (2012).
2. К.В. Кошелев, Ю.А. Петренко, А.О. Новиков, Охрана и ремонт горных выработок: монография, Недра, Москва (1990).
3. Ю.А. Петренко, А.О. Новиков, А.В. Захаренко, Известия Донецкого горного института № 1, 12 (1998).
4. Правила безопасности в угольных шахтах, утвержденные совместным Приказом Государственного Комитета Гортехнадзора ДНР и Министерства угля и энергетики ДНР от «18» апреля 2016 г. №36/208.
5. Правила технічної експлуатації вугільних шахт, Мінвуглепром України, Київ (2006).

A.O. Novikov, I.N. Shestopalov, V.G. Lepeshkin

ON THE STATE OF MINE WORKINGS AT THE MINES OF SE «DUEK» AND WAYS OF ITS IMPROVEMENT

The results of a survey of the state of the mine workings supported at the mines of SE «DUEK» are presented. The state of various types of workings is analyzed with taking into account the applied support structures. The characteristic types of deformations of the lining in the mines of SE «DUEK» are described. Possible ways of solving the problem of increasing the long-term stability of mine workings are outlined.

Keywords: mine working, stability, operational condition, unsatisfactory condition, survey methodology, characteristic deformations of the lining, measures to increase stability

Fig. 1. Application distribution of workings of SE «DUEK» as on 2017, % of total dimension

Fig. 2. Amount of application of different types of lining at workings of SE «DUEK» as on beginning of 2020

Fig. 3. Dimensions of the zones of internal inclined shafts (I) and coal headings (II) at Cheluskintsev mine (*a*) and A.A. Skochinskii mine (*b*) with deformations of the roof and the walls (—◇—), roof (—■—), walls (—○—) and ground (—▲—), % of total dimension

Fig. 4. State of cross-drift № 10 at Cheluskintsev mine

Fig. 5. Deformation of the lining of the 2nd east haulage gate of Cheluskintsev mine

Fig. 6. State of the passage way of mechanical delivery of the 3rd bench of k₈ bed of Cheluskintsev mine

Fig. 7. State of the passage way of the 1st bench of Cheluskintsev mine

PACS: 07.55.Db, 84.32.Nh, 84.40.Ik, 84.71.Ba, 84.71.Mn

Н.В. Таряник¹, Д.В. Варюхин¹, Д.О. Федюк¹, Н.С. Шеставин²

МАГНИТНАЯ СИСТЕМА С БОЛЬШОЙ УГЛОВОЙ АПЕРТУРОЙ ДОСТУПА В РАБОЧУЮ ЗОНУ В ОСЕВОМ НАПРАВЛЕНИИ

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

²Донецкий национальный университет

Статья поступила в редакцию 28 августа 2020 года

Проведена оптимизация расхода материала для сверхпроводниковых соленоидов с прямоугольным сечением обмотки, а также для комбинированной системы, состоящей из соленоида с трапецевидным сечением, вставленного в соленоид с прямоугольным сечением, при условии сохранения свободного доступа в виде угловой апертуры к рабочей зоне. Показано, что оптимальной является комбинированная система. Для повышения однородности магнитного поля предложено использовать поперечную щель или расположенную в щели обмотку с обратным направлением тока.

Ключевые слова: комбинированный сверхпроводниковый соленоид, угловая апертура, прямоугольное и трапецевидное сечения обмоток, форм-фактор соленоида, поперечная щель, обмотка с обратным направлением тока

Задаче оптимизации размеров сверхпроводниковых соленоидов посвящен ряд работ [1,2]. Если в качестве условия оптимизации соленоида выбирается возможность свободного доступа в виде угловой апертуры к рабочей зоне, то будем называть такие соленоиды апертурными.

Применение соленоидов с прямоугольным сечением обмотки в магнито-оптических исследованиях [3] и соленоидов с трапецевидным сечением обмотки в качестве поляризованных мишеней для пучка протонов [4,5] ставит задачу оптимизации таких соленоидов.

Соленоиды с прямоугольным или с трапецевидным сечением обмотки при условии сохранения свободного доступа в рабочую зону не всегда соответствуют требованию минимального расхода сверхпроводника. По нашему мнению, оптимальной конструкцией будет комбинированная магнитная система, в которой часть обмотки имеет прямоугольное сечение (внешний соленоид), а часть обмотки – трапецевидное (внутренний соленоид).

Напряженность магнитного поля в центре такой системы выражается обычным образом [7] через его геометрические параметры:

$$H_0 = Ina_1 F(\alpha, \beta). \quad (1)$$

Здесь I – ток в сверхпроводниковом соленоиде; n – плотность намотки; $F(\alpha, \beta)$ – форм-фактор, безразмерная величина, характеризующая зависимость напряженности магнитного поля от геометрии соленоида, где $\alpha = a_2/a_1$ и $\beta = b/a_1$ – приведенные размеры соленоида, a_1 , a_2 и b – параметры, указанные на рис. 1. Угловая апертура доступа в рабочую зону будет определяться углом 2θ , при этом $\beta = \text{ctg}\theta$ и $b = b_t$, $a_c = a_1$.

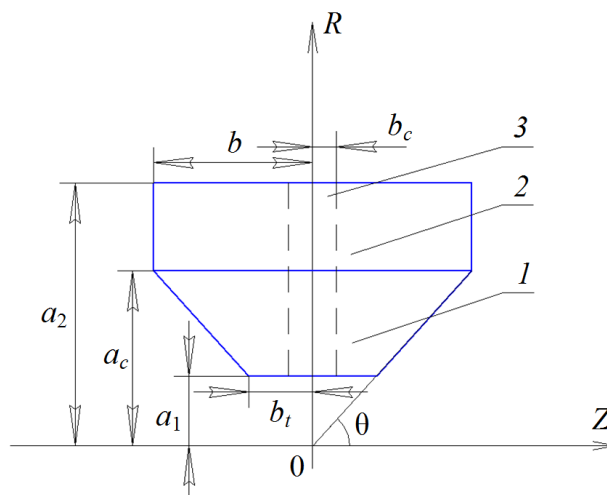


Рис. 1. Геометрические параметры соленоида: 1, 2 – обмотки соответственно трапециевидного и прямоугольного сечений, 3 – корректирующий элемент

Рассмотрим соленоиды с прямоугольным сечением обмотки и одинаковыми значениями тока I и плотности намотки n , но с различными α , β и a_1 , которые будут создавать поле одинаковой напряженности, например 60 кОе. Считаем, что токи в соленоидах одинаковые и равны 60 А. Тогда коэффициент эффективности соленоида [8] запишем в виде

$$K = H / In \text{ (Oe/A} \cdot \text{loop/cm}^2\text{)}, \quad (2)$$

где плотность намотки провода НТ-50 диаметром 0.5 mm $n = 315 \text{ loop/cm}^2$. Отсюда коэффициент $K = 3.18$.

С учетом (1) и (2) внутренний радиус соленоида можно найти из выражения

$$a_1 = K / F(\alpha, \beta) \text{ (cm)}. \quad (3)$$

Объем, занимаемый обмоткой соленоида, выражается через геометрические параметры следующим образом:

$$V(\alpha, \beta) = a_1^3 W(\alpha, \beta), \quad (4)$$

где $W(\alpha, \beta) = 2\pi \beta(\alpha^2 - 1)$ – приведенный объем [7].

На рис. 2 представлена зависимость объема обмотки от внутреннего радиуса, из которой следует, что по мере увеличения внутреннего радиуса a_1 при сохранении значения коэффициента $K = 3.18$ и угловой апертуры 2θ

происходит уменьшение объема обмотки соленоида до минимального значения V_{\min} , а затем его увеличение с прохождением значения объема, называемого оптимальным объемом Фабри [2]. Минимальные значения объема при фиксированном значении угловой апертуры всегда меньше соответствующих значений Фабри. Таким образом, решение задачи по определению параметров соленоидов, оптимальных по расходу сверхпроводника, сводится к нахождению минимума функции $V(\alpha, \beta)$ при дополнительном условии $\beta = \text{const}$.

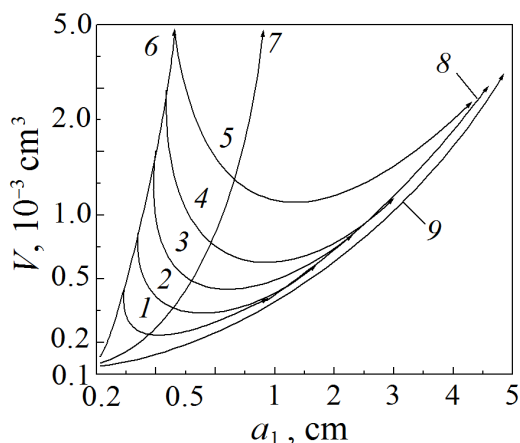


Рис. 2. Зависимость объема от внутреннего радиуса соленоидов с $k = 3.18$: 1 – $\beta = 3.0$ ($2\theta = 36^\circ$); 2 – $\beta = 2.0$ ($2\theta = 50^\circ$); 3 – $\beta = 1.4$ ($2\theta = 70^\circ$, $\beta = \text{const}$); 4 – $\beta = 1.0$ ($2\theta = 90^\circ$); 5 – $\beta = 0.7$ ($2\theta = 11^\circ$); 6 – $\alpha = 24^\circ$; 7 – $\alpha = 10^\circ$; 8 – $\alpha = 2^\circ$; 9 – оптимальные значения Фабри

Однородность магнитного поля вдоль оси симметрии соленоида определяется в первую очередь вторым членом разложения напряженности в ряд Маклорена:

$$H(\gamma) = H(0)[1 + E_2\gamma^2 + \dots], \quad (5)$$

где $\gamma = z/a_1$ – приведенная координата на оси симметрии Z , $H(0)$ – напряженность магнитного поля в центре соленоида, E_2 – коэффициент, который находят по формуле для коэффициентов ряда Тейлора.

Соленоиды с прямоугольным сечением обмотки невыгодно использовать для создания сильного магнитного поля при выполнении условия сохранения апертурного доступа к рабочей зоне вдоль оси симметрии, когда размеры этой зоны значительно меньше внутренних размеров соленоида. В таком случае можно применять соленоиды с трапецевидным сечением обмотки [4,5], но преимущественно при условии больших угловых апертур доступа в рабочую зону [6].

В противном случае целесообразно использовать комбинированную систему, состоящую из соленоида с трапецевидным сечением обмотки, вставленного в соленоид с прямоугольным сечением (рис. 1). Такая система при $\alpha_c = \alpha_1$ переходит в обычный соленоид с прямоугольным сечением, а при $\alpha_c = \alpha_2$ – в соленоид с трапецевидным сечением.

Форм-фактор соленоида с трапецевидным сечением обмотки можно записать в виде [6]:

$$F_t(\alpha_c, \beta_t) = 0.4\pi\beta_t C_1^{1/2} (\alpha_c - 1), \quad (6)$$

где $\alpha_c = a_c/a_1$, $\beta_t = b_t/a_1$ – приведенные размеры соленоида, $\beta_t = \operatorname{ctg}\theta$, $C_1 = 1/(1 + \beta_t^2)$.

Определим приведенный объем обмотки:

– трапецевидного сечения

$$W_t(\alpha_c, \beta_t) = 4/3\pi\beta_t (\alpha_c^3 - 1), \quad (7)$$

– прямоугольного сечения

$$W_r(\alpha, \beta) = 2\pi a_1^3 (\alpha - 1). \quad (8)$$

Требуется найти минимум объема комбинированной апертурной системы (рис. 1) путем вариации границы раздела α_c обмоток с прямоугольным и трапецевидным сечениями:

$$W_t(\alpha_c, \beta_t) + W_r(\alpha, \beta) - W(\alpha_c, \beta) = \min. \quad (9)$$

Минимум выражения (9) находим при условии постоянства форм-фактора:

$$F_t(\alpha_c, \beta_t) + F_r(\alpha, \beta) - F(\alpha_c, \beta) = F_0 = \text{const}. \quad (10)$$

Выражение (10) соответствует условию получения при заданном внутреннем радиусе соленоида необходимого значения магнитного поля, соответствующего значению форм-фактора F_0 .

С учетом того, что $\alpha > \alpha_c > 1$, для значений форм-фактора в пределах его значений (1)–(10) получены решения, которые представлены кривыми зависимости приведенной длины β (рис. 3,а), приведенного радиуса α (рис. 3,б) и приведенного радиуса α_c трапецевидной части обмотки (рис. 4) от угловой апертуры θ оптимальной комбинированной системы.

Область существования комбинированных апертурных систем со стороны малых угловых апертур ограничена кривой зависимости $\beta_t = \operatorname{ctg}\theta$ (рис. 3,а). При увеличении угловой апертуры граница раздела α_c асимптотически стремится к наружному радиусу α_2 (рис. 3,б и 4). Поэтому можно сделать вывод, что соленоиды с трапецевидным сечением обмотки при любых угловых апертурах будут иметь больший объем, чем комбинированные апертурные соленоиды.

Такие оптимальные комбинированные апертурные системы отличаются небольшой длиной, поэтому однородность их магнитного поля невысокая, как у всякого короткого некорректированного соленоида с прямоугольным сечением обмотки. Повысить однородность поля можно следующими способами. Например, выполнить в обмотке соленоида поперечную щель шириной $2bc$ (см. рис. 1) или заполнить поперечную щель обмоткой с обратным направлением тока по отношению к остальной части обмотки соленоида.

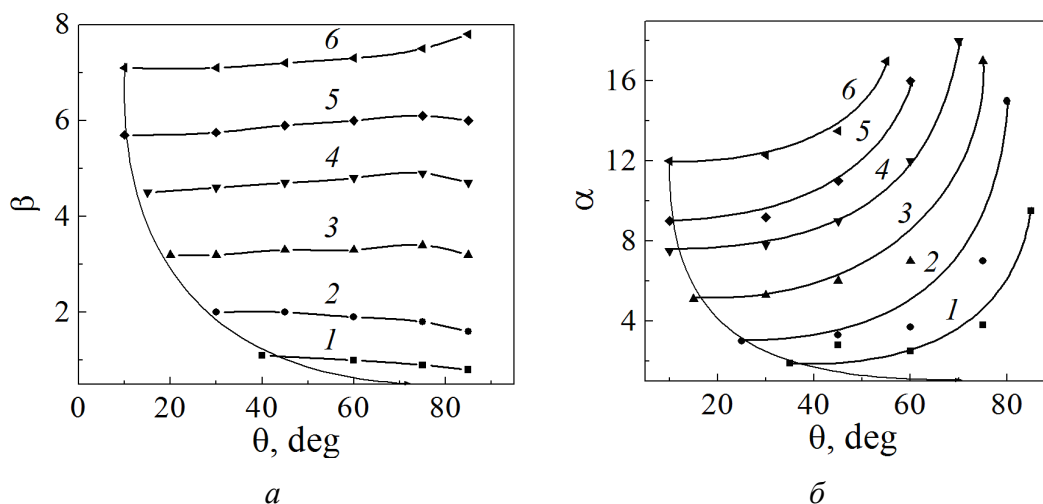


Рис. 3. Зависимости приведенной длины (а) и приведенного наружного радиуса (б) комбинированной системы от угловой апертуры: 1 – $F_0 = 1$, 2 – 2, 3 – 4, 4 – 6, 5 – 8, 6 – 10

Ширину поперечной щели определим из условия

$$F_0 E_2 - F_r(\alpha, \beta_c) E_2(\alpha, \beta_c) = 0, \quad (11)$$

где $\beta_c = b_c/a_1$ – приведенная ширина щели.

Ширину поперечной щели, заполненной обмоткой с обратным направлением тока, находим из условия

$$F_0 E_2 - 2F(\alpha, \beta_c) E_2(\alpha, \beta_c) = 0. \quad (12)$$

Область существования поперечной щели в комбинированных апертурных системах ограничена со стороны больших угловых апертур углом $2\theta \sim 120^\circ$,

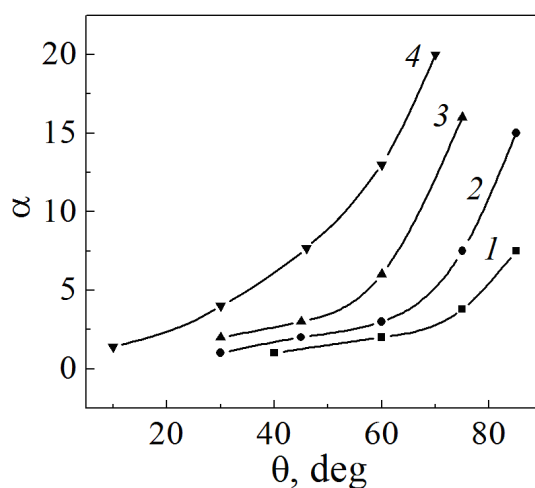


Рис. 4. Зависимость приведенного радиуса трапециевидной части соленоида от угловой апертуры: 1 – $F_0 = 1$, 2 – 2, 3 – 5, 4 – 10

а область существования обмотки с обратным направлением тока не ограничена. Следует отметить, что при использовании любого корректирующего элемента происходит уменьшение форм-фактора соленоида, причем для поперечной щели более сильное, чем в случае обмотки с обратным направлением тока.

По результатам исследований были разработаны три комбинированные апертурные системы с одинаковыми размерами: 1) без корректирующего элемента, 2) скорректированная поперечной щелью, 3) скорректированная обмоткой с обратным направлением тока. В расчетах соленоидов плотность намотки проводом диаметром 0.5 mm принималась равной 315 loop/cm^2 .

Геометрические размеры и рабочие характеристики систем приведены в таблице. Из таблицы следует, что использование поперечной щели в предложенной конструкции повышает однородность магнитного поля на порядок, но абсолютная величина поля уменьшается на 19%, в то время как использование обмотки с обратным направлением тока приводит к уменьшению магнитного поля на 10%. Вес соленоида не превышает 3.5 kg.

Таблица

Геометрические размеры и рабочие характеристики систем

№ п/п	Геометрические размеры, mm					Диаметр границы раздела обмотки, mm	Угол 2θ , deg	Магнитная постоянная, T/A	Индукция поля, T ($I = 60 \text{ A}$)	Однородность поля на 1 cm, %
	внутренний диаметр	наружный диаметр	длина	ширина поперечной щели	ширина обмотки с обратным током					
1	30.0	116.0	63.5	–	–	63.5	90	1.07	6.4	1.4
2				11.5	–			0.87	5.2	0.14
3				–	4.5			0.97	5.82	0.34

Применение рассмотренных конструкций позволяет более рационально расходовать сверхпроводниковый материал при изготовлении соленоидов с большой апертурой доступа в рабочую зону в осевом направлении.

Выводы

1. Рассмотрены сверхпроводниковые системы с большой угловой апертурой доступа в рабочую зону в осевом направлении с точки зрения расхода материала. Оптимальной конструкцией является комбинированная система с прямоугольным и трапецевидным сечениями обмоток.

2. С целью минимизации объема системы в качестве варьируемого параметра выбрана граница раздела цилиндрической и трапецевидной обмоток. Приведены зависимости длины и внешнего диаметра комбинированной апертурной системы, а также внешнего диаметра трапецевидной части обмотки от угловой апертюры при постоянном значении форм-фактора.

3. Для улучшения однородности магнитного поля в качестве корректирующего элемента предложено использовать поперечную щель или расположенную в щели обмотку с обратным направлением тока.

4. Приведены результаты разработки трех сверхпроводниковых систем с угловой апертурой 90° в направлении оси симметрии.

1. В.Г. Мануйлов, ЖТФ **35**, 1077 (1965).
2. В.И. Курочкин, В.П. Набережных, В.В. Пермяков, В.А. Ядрошников, А.А. Удод, ЖТФ **45**, 943 (1975).
3. И.И. Засавицкий, Б.Н. Мацонашвили, А.П. Шотов, ПТЭ № 2, 219 (1970).
4. В.Б. Зенкевич, В.В. Сычев, Магнитные системы на сверхпроводниках, Наука, Москва (1972).
5. S. Wang, F. Onesto, D. Hill, P. Arand, IEEE Trans. Magn. **13**, 74 (1977).
6. Н.С. Шеставин, В.В. Пермяков, В.В. Сухой, Н.В. Таряник, в сб.: Вопросы атомной науки и техники. Серия: фундаментальная и прикладная сверхпроводимость. Вып. 1(5), ХФТИ АН УССР, Харьков (1977), с. 40–43.
7. Д. Монтгомери, Получение сильных магнитных полей с помощью соленоидов, Мир, Москва (1971).
8. B. Girard, M. Sauzade, Nucl. Instr. Meth. **25**, 269 (1964).

N.V. Taryanik, D.V. Varyukhin, D.O. Fedyuk, N.S. Shestavin

MAGNETIC SYSTEM OF WIDE ACCEPTANCE ANGLE TO THE OPERATING ZONE IN AXIAL DIRECTION

Material consumption has been optimized for superconducting solenoids characterized by rectangular cross-section of the coil, a combined system composed by a solenoid of trapezoidal cross-section inserted to a solenoid of rectangular cross-section with retained free access to the operation zone in the form of angular aperture. It has been shown that the combined system is optimum. To enhance the uniformity of the magnetic field, a transverse slot or a winding with the reverse current are suggested to be used.

Keywords: combined superconducting solenoid, angular aperture, rectangular and trapezoidal cross-section of the windings, solenoid form-factor, transverse slot, winding with reverse current

Fig. 1. Geometrical parameters of the solenoid: 1, 2 – windings of rectangular and trapezoidal cross-sections, respectively, 3 – correcting element

Fig. 2. Internal radius dependence of the solenoid volume at $k = 3.18$: 1 – $\beta = 3.0$ ($2\theta = 36^\circ$); 2 – $\beta = 2.0$ ($2\theta = 50^\circ$); 3 – $\beta = 1.4$ ($2\theta = 70^\circ$, $\beta = \text{const}$); 4 – $\beta = 1.0$ ($2\theta = 90^\circ$); 5 – $\beta = 0.7$ ($2\theta = 11^\circ$); 6 – $\alpha = 24^\circ$; 7 – $\alpha = 10^\circ$; 8 – $\alpha = 2^\circ$; 9 – optimum values by Fabry

Fig. 3. Angular aperture dependences of the reduced length (a) and reduced external radius (\bar{c}) of the combined system: 1 – $F_0 = 1$, 2 – 2, 3 – 4, 4 – 6, 5 – 8, 6 – 10

Fig. 4. Angular aperture dependence of the reduced radius of the trapezoidal part of the solenoid: 1 – $F_0 = 1$, 2 – 2, 3 – 5, 4 – 10

Авторский указатель за 2020 год

Samoletov A.A., Vasiev B.N. Some notes on dynamic principle for ensemble control tools.....	4	49
Teytel Ye. Structural aspects of severe plastic deformation.....	1	96
Vasiev B.N. (см. Samoletov A.A.).....	4	49
Аликин Д. (см. Сайпулаева Л.А.).....	3	63
Аникеев С.Г., Моногенов А.Н., Артюхова Н.В., Ходоренко В.Н., Гарин А.С., Кокорев О.В., Гюнтер В.Э. Исследование структурных особенностей пористого сплава на основе TiNi, полученного спеканием.....	1	42
Антонишин Ю.Т. (см. Эфрос Б.М.).....	1	77
Артюхова Н.В. (см. Аникеев С.Г.).....	1	42
Бабушкин А.Н. (см. Сайпулаева Л.А.).....	3	63
Беличко Д.Р., Константинова Т.Е., Волкова Г.К., Малецкий А.В., Брюханова И.И., Головань Г.Н. Структурообразование нанопорошков оксида гафния и керамики на их основе.....	4	70
Бойло И.В. Влияние дефицита кислорода в лантан-кальциевом манганите на частотную зависимость площади петли гистерезиса электрический ток–напряжение.....	1	49
Борзенко А.П. (см. Дроботько В.Ф.).....	2	98
Брюханова И.И. (см. Беличко Д.Р.).....	4	70
Будаква С.А. (см. Руденко Е.А.).....	2	88
Бурховецкий В.В. (см. Грибанов И.Ф.).....	1	83
Бутько В.Г., Гусев А.А., Хачатурова Т.А. Инкапсулирование углеродных нанотрубок цепочкой атомов Fe «зигзаг».....	4	10
Вальков В.И. (см. Грибанов И.Ф.).....	1	83
Вальков В.И. (см. Шаповалов В.В.).....	3	49
Варюхин Д.В. (см. Соколовский Я.С.).....	1	126
Варюхин Д.В. (см. Таряник Н.В.).....	1	119
Варюхин Д.В. (см. Таряник Н.В.).....	4	117
Варюхин Д.В., Таряник Н.В., Прокофьева Л.Н., Федюк Д.О. Устойчивый бесконтактный подвес сверхпроводникового соленида в криостате.....	3	114
Васильев С.В. Анализ математических моделей, описывающих нестационарный характер зарождения кристаллов в стеклах.....	4	34
Волкова Г.К. (см. Беличко Д.Р.).....	4	70
Вьюненко Ю.Н., Хлопков Е.А., Турзаков А.С. Деформационно-силовые свойства равномассовых кольцевых силовых пучковых элементов.....	4	65

Гаджиалиев М.М. (см. Сайпулаева Л.А.).....	3	63
Галинский М.К., Румянцев В.В., Федоров С.А., Петренко А.Г.		
Конденсация Бозе–Эйнштейна фотонов и поляритонов	1	17
Гангало А.Н. (см. Сенникова Л.Ф.).....	2	65
Гарин А.С. (см. Аникеев С.Г.).....	1	42
Гладкая А.Д. (см. Малашенко В.В.).....	4	78
Глазунова В.А. (см. Лихтенштейн И.Я.).....	2	81
Головань Г.Н. (см. Беличко Д.Р.).....	4	70
Головчан А.В. (см. Грибанов И.Ф.).....	1	83
Гончаров В.Е. (см. Руденко Е.А.).....	2	88
Гончаров В.Е. (см. Руденко Е.А.).....	4	99
Горбенко Е.Е. (см. <u>Троицкая Е.П.</u>).....	2	39
Гребнева Е.А. Полуэмпирическая потенциальная функция Толпыго и Гребневой и ее вклад в обоснование полимеразно-таутомерных моделей.....	1	110
Грибанов И.Ф., Бурховецкий В.В., Вальков В.И., Головчан А.В., Запорожец В.Д., <u>Каменев В.И.</u>, Сиваченко Т.С. Нетривиальные особенности магнитоструктурных фазовых превращений в магнитокалорических сплавах системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ ($0 < x < 0.25$).....		
Гусев А.А. (см. Бутко В.Г.)	4	10
Гюнтер В.Э. (см. Аникеев С.Г.)	1	42
Довгий В.Т. (см. Метлов Л.С.)	1	66
Дроботько В.Ф., Мясникова Л.П., Марихин В.А., Письменова Н.Е., Терехов С.А., Борзенко А.П. <i>In situ</i> изучение высокотемпературной рентгеновской дифракции в насцентном порошке сверхвысокомолекулярного полиэтилена		
Дяченко И.В. (см. Тихий А.А.)	4	58
Жихарев И.В. (см. Тихий А.А.)	4	58
Заворотнев Ю.Д. (см. Метлов Л.С.).....	2	56
Заворотнев Ю.Д., Румянцев В.В., Федоров С.А., Томашевская Е.Ю. Особенности формирования бозе-эйнштейновского конденсата экситонов в кристаллах с дефектами.....		
Закарлюка С.В. (см. Руденко Е.А.).....	2	88
Закарлюка С.В. (см. Руденко Е.А.).....	4	99
Запорожец В.Д. (см. Грибанов И.Ф.).....	1	83
Иваницын Н.П. (см. Тихий А.А.).....	4	58
Ивлева Н.И. (см. Яковченко А.В.).....	3	103
Ивлева Н.И. (см. Яковченко А.В.).....	3	87
Изотов А.И., Сироткин В.В., Кильман Г.В., Шалаев Р.В. Получение наноструктурных композитов в условиях сверхкритического флюида		
<u>Каменев В.И.</u> (см. Грибанов И.Ф.)	1	83
Касьяненко А.Л. (см. Петренко Ю.А.)	2	112
Кильман Г.В. (см. Изотов А.И.)	3	121

Кокорев О.В. (см. Аникеев С.Г.)	1	42
Коледов В.В. (см. Метлов Л.С.)	2	56
Коледов В.В. (см. Шаповалов В.В.)	3	49
Константинова Т.Е. (см. Беличко Д.Р.)	4	70
Корнеевец А.С. (см. Николаенко Ю.М.)	3	79
Краснюк И.Б., Мельник Т.Н., Юрченко В.М. Нестандартная версия теоремы Романенко–Шарковского для простого логистического отображения	3	37
Куранова Н.Н. (см. Пушин В.Г.)	2	73
Куранова Н.Н. (см. Свирид А.Э.)	1	30
Лепешкин В.Г. (см. Новиков А.О.)	4	107
Лесников В.П. (см. Эфрос Б.М.)	1	77
Линник А.И. (см. Метлов Л.С.)	1	66
Лихтенштейн И.Я., Шемченко Е.И., Глазунова В.А. Особенности структуры пленок $\text{CN}_x\text{:Eu}_y\text{O}_z$, полученных с помощью магнетрона постоянного тока	2	81
Макаров В.В. (см. Свирид А.Э.)	1	30
Малашенко В.В., Гладкая А.Д., Малашенко Т.И. Неупругие процессы в биметаллических сплавах в условиях интенсивных внешних воздействий	4	78
Малашенко Т.И. (см. Малашенко В.В.)	4	78
Малецкий А.В. (см. Беличко Д.Р.)	4	70
Марихин В.А. (см. Дроботько В.Ф.)	2	98
Мельник Т.Н. (см. Краснюк И.Б.)	3	37
Мельник Т.Н. (см. Стариков Г.П.)	4	83
Мельникова Н.В. (см. Сайпулаева Л.А.)	3	63
Метлов Л.С., Коледов В.В., Шавров В.Г., Заворотнев Ю.Д., Техтелев Ю.В. Теория движения доменных границ в структурных переходах первого рода в системах с многомнимным потенциалом	2	56
Метлов Л.С., Линник А.И., Довгий В.Т., Техтелев Ю.В., Петренко А.Г. Особенности флуктуаций в окрестности критической точки структурного фазового перехода, сопровождающегося изменением магнитного упорядочения	1	66
Моногенов А.Н. (см. Аникеев С.Г.)	1	42
Мороз О.К. (см. Новиков А.О.)	1	102
Мороз Т.Т. (см. Сенникова Л.Ф.)	2	65
Мясникова Л.П. (см. Дроботько В.Ф.)	2	98
Нескреба Д.А. (см. Стариков Г.П.)	4	83
Николаенко Ю.М., Эфрос Н.Б., Корнеевец А.С., Федюк Д.О. Особенности изменения физических характеристик пленочной структуры $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}/\text{NdGaO}_3$ в процессе термообработки на воздухе	3	79

Новиков А.О., Шестопапов И.Н., В.Г. Лепешкин В.Г. О состоянии горных выработок на шахтах ГП «ДУЭК» и путях его улучшения.....	4	107
Новиков А.О., Шестопапов И.Н., Мороз О.К. Обеспечение устойчивости выработок в условиях НШУ «Яреганефть» ООО «ЛУКОЙЛ-Коми».....	1	102
Петренко А.Г. (см. Галинский М.К.).....	1	17
Петренко А.Г. (см. Метлов Л.С.).....	1	66
Петренко Ю.А., Шажко Я.В., Соловьев Г.И., Касьяненко А.Л. Особенности деформирования пород почвы выработки глубоких шахт при наличии в ее текстуре прочного слоя	2	112
Пилипенко В.В. (см. Яковченко А.В.)	3	103
Пилипенко В.В. (см. Яковченко А.В.)	3	87
Пилипенко Е.А. (см. <u>Троицкая Е.П.</u>).....	2	39
Письменова Н.Е. (см. Дроботько В.Ф.).....	2	98
Потапская О.Н. (см. Шаповалов В.В.).....	3	49
Прокофьева Л.Н. (см. Варюхин Д.В.).....	3	114
Прохоров А.А., <u>Черныш Л.Ф.</u>, Прохоров А.Д. Сверхтонкая структура спектра ЭПР иона Er^{3+} в кристаллах $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$	3	71
Прохоров А.Д. (см. Прохоров А.А.)	3	71
Пушин А.В. (см. Пушин В.Г.)	2	73
Пушин А.В. (см. Свирид А.Э.)	1	30
Пушин В.Г. (см. Свирид А.Э.)	1	30
Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Пушин А.В., Свирид А.Э., Устюгов Ю.М. О возможности пластификации поликристаллических сплавов системы Cu-Al-Ni с эффектом памяти формы при высокотемпературной изотермической осадке на большие степени	2	73
Руденко Е.А., Закарлюка С.В., Гончаров В.Е., Юрченко Ю.И., Будакова С.А. Упругое растяжение неплоских полос при синусоидальном законе распределения напряжений.....	2	88
Руденко Е.А., Закарлюка С.В., Гончаров В.Е., Юрченко Ю.М. Повышение устойчивости катаных полос к потере плоской формы	4	99
Румянцев В.В. (см. Галинский М.К.)	1	17
Румянцев В.В. (см. Заворотнев Ю.Д.).....	3	5
Сайпулаева Л.А., Мельникова Н.В., Бабушкин А.Н., Тебеньков А.В., Аликин Д., Гаджиалиев М.М. Релаксационные эффекты в гранулированных структурах $\text{Cd}_{48.6}\text{Mn}_{11.4}\text{As}_{40}$ и $\text{Cd}_{50.3}\text{Mn}_{8.2}\text{As}_{41.5}$ при высоких давлениях.....	3	63
Сараева Т.А. (см. Тихий А.А.)	4	58
Свирид А.Э. (см. Пушин В.Г.)	2	73
Свирид А.Э., Куранова Н.Н., Макаров В.В., Пушин А.В., Пушин В.Г. Высокопрочные и пластичные мелкозернистые сплавы Cu-Al-Ni с эффектом памяти формы, полученные изотермической осадкой	1	30

Сенникова Л.Ф., Ткаченко В.М., Гангало А.Н., Мороз Т.Т. Влияние разных схем комбинированной пластической деформации на физико-механические свойства меди марки М06	2	65
Сиваченко Т.С. (см. Грибанов И.Ф.)	1	83
Сироткин В.В. (см. Изотов А.И.)	3	121
Службин Ю.А. (см. Стариков Г.П.)	4	93
Службин Ю.А. (см. Шаповалов В.В.)	3	49
Снитко С.А. (см. Яковченко А.В.)	3	103
Снитко С.А. (см. Яковченко А.В.)	3	87
Соколовский Я.С., Варюхин Д.В. Использование вторичного материала при изготовлении заготовок из карбидо-легированной стали методом порошковой металлургии в присутствии жидкой фазы	1	126
Соловьев Г.И. (см. Петренко Ю.А.)	2	112
Стариков Г.П., Мельник Т.Н., Нескреба Д.А. Определение прочности диспергированных горных пород	4	83
Стариков Г.П., Службин Ю.А., Шажко О.В. Шахтный измеритель массопереноса метана	4	93
Таряник Н.В. (см. Варюхин Д.В.)	3	114
Таряник Н.В., Варюхин Д.В., Федюк Д.О. Сверхпроводниковая магнитная система с индукцией магнитного поля 9.5 Т для спектрометра ЯМР	1	119
Таряник Н.В., Варюхин Д.В., Федюк Д.О., Шестакин Н.С. Магнитная система с большой угловой апертурой доступа в рабочую зону в осевом направлении	4	117
Тебеньков А.В. (см. Сайпулаева Л.А.)	3	63
Терехов С.А. (см. Дроботько В.Ф.)	2	98
Терехов С.В. Кинетика упорядочения при ограничении диффузией	3	17
Терехов С.В. Термические изменения состояния металлических стекол	1	5
Техтелев Ю.В. (см. Метлов Л.С.)	1	66
Техтелев Ю.В. (см. Метлов Л.С.)	2	56
Тивоненко А.А. (см. Тихий А.А.)	4	58
Тихий А.А., Дяченко И.В., Сараева Т.А., Иваницын Н.П., Тивоненко А.А., Жихарев И.В. Оптические свойства тонкопленочных органических покрытий на основе производных карбо [с]аннелированного пиридина	4	58
Ткаченко В.М. (см. Сенникова Л.Ф.)	2	65
Токий В.В. (см. Токий Н.В.)	1	58
Токий Н.В., Токий В.В. Гидроксидация поверхности (100) пластины анатаза методом DFT	1	58
Томашевская Е.Ю. (см. Заворотнев Ю.Д.)	3	5
Троицкая Е.П., Пилипенко Е.А., Горбенко Е.Е. Влияние трехчастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек		

атомов на энергию нулевых колебаний сжатых кристаллов Ag, Kг и Хе	2	39
Турзаков А.С. (см. Вьюненко Ю.Н.)	4	65
Тютенко В.С. (см. Эфрос Б.М.)	1	77
Устюгов Ю.М. (см. Пушин В.Г.)	2	73
Федоров С.А. (см. Галинский М.К.)	1	17
Федоров С.А. (см. Заворотнев Ю.Д.)	3	5
Федюк Д.О. (см. Варюхин Д.В.)	3	114
Федюк Д.О. (см. Николаенко Ю.М.)	3	79
Федюк Д.О. (см. Таряник Н.В.)	1	119
Федюк Д.О. (см. Таряник Н.В.)	4	117
Хачатурова Т.А. (см. Бутько В.Г.)	4	10
Хлопков Е.А. (см. Вьюненко Ю.Н.)	4	65
Ходоренко В.Н. (см. Аникеев С.Г.)	1	42
Христов А.В. (см. Шелест В.В.)	4	18
Червинский Д.А. (см. Шелест В.В.)	2	5
Червинский Д.А. (см. Шелест В.В.)	3	33
Червинский Д.А. (см. Шелест В.В.)	4	18
Черныш Л.Ф. (см. Прохоров А.А.)	3	71
Шавров В.Г. (см. Метлов Л.С.)	2	56
Шавров В.Г. (см. Шаповалов В.В.)	3	49
Шажко О.В. (см. Стариков Г.П.)	4	93
Шажко Я.В. (см. Петренко Ю.А.)	2	112
Шалаев Р.В. (см. Изотов А.И.)	3	121
Шаповалов В.А. (см. Шаповалов В.В.)	3	49
Шаповалов В.В., Шаповалов В.А., Вальков В.И., Шавров В.Г., Коледов В.В., Службин Ю.А., Потапская О.Н. Самоорганизация монокристалла шпинели $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ и распределение в нем $3d^3$ -ионов хрома	3	49
Шелест В.В., Христов А.В., Червинский Д.А. Влияние комплексного ангармонизма на дилатометрические и калориметрические свойства конденсированных систем в формализме термодинамики устойчивости равновесного фазового состояния	4	18
Шелест В.В., Червинский Д.А. Применение исчисления дифференциальных форм в термодинамике. V. Аспекты применения внешних дифференциальных форм к системам с переменным числом частиц	2	5
Шелест В.В., Червинский Д.А. Сравнение формализма исчисления внешних дифференциальных форм с методом якобианов	3	33
Шемченко Е.И. (см. Лихтенштейн И.Я.)	2	81
Шестакин Н.С. (см. Таряник Н.В.)	4	117
Шестопалов И.Н. (см. Новиков А.О.)	1	102
Шестопалов И.Н. (см. Новиков А.О.)	4	107

Эфрос Б.М., Лесников В.П., Антонишин Ю.Т., Эфрос Н.Б., Тютенко В.С. Баротермомеханическая обработка жаропрочных сплавов	1	77
Эфрос Н.Б. (см. Николаенко Ю.М.)	3	79
Эфрос Н.Б. (см. Эфрос Б.М.).....	1	77
Юрченко В.М. (см. Краснюк И.Б.)	3	37
Юрченко Ю.И. (см. Руденко Е.А.)	2	88
Юрченко Ю.М. (см. Руденко Е.А.).....	4	99
Яковченко А.В., Снитко С.А., Пилипенко В.В., Ивлева Н.И. Математическая модель процесса прокатки колец	3	87
Яковченко А.В., Снитко С.А., Пилипенко В.В., Ивлева Н.И. Метод расчета силы в радиальном очаге деформации при прокатке колец.....	3	103

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, украинском 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 «exр», а не как «е» 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.

Все перечисленные требования распространяются и на оформление рукописи **краткого сообщения**, объем которого не должен превышать 3 с.

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*
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 24.11.2020 г. Формат 70x108/16. Бумага офс. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 11.02. Уч.-изд. л. 11.72. Тираж 100 экз. Зак. № 201. Цена свободная.