

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

2 том 31
2021

Содержание

<i>ГАНГАЛО А.Н., СЕННИКОВА Л.Ф., БУРХОВЕЦКИЙ В.В., ЯНЧЕВ А.И.</i> Разработка методики получения микропровода из титана ВТ1-0 для медицины	5
<i>ЧЕРВИНСКИЙ Д.А., ХРИСТОВ А.В., ШЕЛЕСТ В.В.</i> Взаимосвязь термодинамических коэффициентов, их связь с комплексным ангармонизмом и акустикой, особенности их влияния на термодинамику устойчивости фазового равновесия в формализме внешних дифференциальных форм.....	12
<i>МЕТЛОВ Л.С., КОЛЕДОВ В.В., ШАВРОВ В.Г., ТЕХТЕЛЕВ Ю.В., ПЕТРЕНКО А.Г.</i> Расщепление и гистерезис магнитного момента в процессе мартенситного фазового перехода на примере сплава Гейслера.....	28
<i>БАРБАШОВ В.И., ЧАЙКА Э.В.</i> Электропроводность мембран на основе поливинилового спирта, шитого сульфоянтарной кислотой.....	39
<i>ПРОХОРОВ А.А., МИНИКАЕВ Р.А., ПРОХОРОВ А.Д.</i> Высокотемпературный фазовый переход в кристалле $\text{EuGa}_3(\text{VO}_3)_4$ по данным ЭПР иона Gd^{3+}	47

<i>НИКОЛАЕНКО Ю.М., ФЕДЮК Д.О.</i> Нелинейные эффекты теплопереноса в болометрической структуре (численное моделирование)	56
<i>БУКИН Г.В., ДРОБОТЬКО В.Ф., КАСЬЯНОВ А.И., БОРЗЕНКО А.П., ПИСЬМЕНОВА Н.Е.</i> Установка для измерения интерференционных спектров пропускания анизотропных пленок сверхвысокомолекулярного полиэтилена	63
<i>САЙПУЛАЕВА Л.А., ЧЕХИЛОВ М.А., ТЕБЕНЬКОВ В., МЕЛЬНИКОВА Н.В., БАБУШКИН А.Н., РИЛЬ А.И., МАРЕНКИН С.Ф., ЗАХВАЛИНСКИЙ В.С.</i> Влияние магнитного поля на электрические характеристики диарсенида кадмия при давлениях до 50 ГПа	71
<i>СТАРИКОВ Г.П., МЕЛЬНИК Т.Н., НЕСКРЕБА Д.А.</i> Методические основы определения прочности угля способом одноосного сжатия гранулированных образцов	79
<i>НОВИКОВ А.О., ШЕСТОПАЛОВ И.Н., ШАЖКО Я.В.</i> Исследование кинетики деформирования породного массива, вмещающего монтажные камеры	91
<i>СНИТКО С.А., ДЕНИЩЕНКО Н.П., ЯКОВЧЕНКО А.В., ДЕНИЩЕНКО П.Н., ИВЛЕВА Н.И.</i> Метод автоматизированного проектирования калибровок валков для прокатки круглых профилей по системе калибров овал–круг	101

Contents

<i>GANGALO A.N., SENNIKOVA L.F., BURKHOVETSKII V.V., YANCHEV A.I.</i> Development of a method of production of a microwire of titanium BT1-0 for medicine.....	5
<i>CHERVINSKII D.A., HRISTOV A.V., SHELEST V.V.</i> Interrelation of thermodynamic coefficients, relation to complex anharmonicity and acoustics, features of the effect on the thermodynamics of stability of the equilibrium phase state within the frameworks of formalism of external differential forms	12
<i>METLOV L.S., KOLEDON V.V., SHAVROV V.G., TEKHTELEV Yu.V., PETRENKO A.G.</i> Splitting and hysteresis of magnetic moment in the course of a martensitic phase transition by the example of a Heusler alloy.....	28
<i>BARBASHOV V.I., CHAIKA E.V.</i> Electric conductivity of membranes based on polyvinyl alcohol crosslinked with sulfosuccinic acid	39
<i>PROKHOROV A.A., MINIKAEV R.A., PROKHOROV A.D.</i> High-temperature phase transition in the $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal by EPR data of Gd^{3+}	47

<i>NIKOLAENKO Yu.M., FEDYUK D.O.</i> Non-linear effects of heat transfer in a bolometric structure (numerical simulation)	56
<i>BUKIN G.V., DROBOT'KO V.F., KASYANOV A.I., BORZENKO A.P., PIS'MENOVA N.Ye.</i> Measuring equipment for interference transmittance spectra of anisotropic films of ultrahigh molecular polyethylene	63
<i>SAYPULAEVA L.A., CHEKHILOV M.A., TEBE'NKOV A.V., MELNIKOVA N.V., BABUSHKIN A.N., RIL A.I., MARENKIN S.F., ZAKHVALLINSKII V.S.</i> Magnetic field effect on the electrical characteristics of cadmium diarsenide under pressure up to 50 GPa	71
<i>STARIKOV G.P., MELNIK T.N., NESCREBA D.A.</i> Basic procedure for estimation of coal strength by uniaxial compression of granulated samples.....	79
<i>NOVIKOV A.O., SHESTOPALOV I.N., SHAZHKO Ya.V.</i> Study of the kinetics of deformation of a rock massive containing assembly stables	91
<i>SNITKO S.A., DENISCHENKO N.P., YAKOVCHENKO A.V., DENISCHENKO P.N., IVLEVA N.I.</i> Method of computer-aided design of roll calibrations for the rolling of round profiles according to the oval–circle gauge system	101

PACS: 81.40.Gh, 81.40.Lm, 81.70.Bt

А.Н. Гангало, Л.Ф. Сенникова, В.В. Бурховецкий, А.И. Янчев

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОПРОВОЛОКИ ИЗ ТИТАНА VT1-0 ДЛЯ МЕДИЦИНЫ

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

Статья поступила в редакцию 20 апреля 2021 года

Путем комбинирования деформационных методов экструзии и волочения с термообработкой разработана методика изготовления микропроволоки из титана VT1-0 диаметром 100 мкм и менее. На основе серии экспериментов по подбору наиболее рациональных режимов отжига заготовок получена микропроволока с механическими характеристиками, позволившими изготовить из нее сетчатые изделия размерами 40 × 40 мм.

Ключевые слова: титановая микропроволока, экструзия, волочение, отжиг, механические свойства, медицинская сетка

Введение

В настоящее время для медицины актуально применение максимально биологически совместимых материалов, к которым относится и нелегированный титан. Благодаря свойству инертности к тканям живого организма чистый титан как материал для имплантов постепенно вытесняет традиционно используемые для этих целей стальные и синтетические материалы. Изготовленные из него импланты лишены ряда проблем, таких как ограничение по сроку службы в организме ввиду деградации, риск возникновения аллергических реакций и послеоперационных осложнений [1].

Хорошие перспективы для технического и медицинского применения имеет микропроволока (диаметром 50–100 мкм), изготовленная из титановой нити высокой степени чистоты. Она рассматривается в качестве исходного сырья для производства вязаных или тканых сетчатых имплантов, а также монофиламентных/полифиламентных тросиков, востребованных в различных областях здравоохранения. Основными ее преимуществами перед стальными аналогами являются меньший удельный вес, коррозионная стойкость в агрессивных средах, сохранение механических свойств при высокой температуре и главное – предельная биологическая совместимость. Сеточки, изготовленные из сверхтонкой титановой нити, эластичны благодаря «трикотажному» плетению, что позволяет моделировать их по форме операционной области путем растяжения. Также они допускают разрезание ножницами или скальпелем без распускания структуры. С учетом сказанного более

высокая стоимость титановых сетчатых имплантов оправдана ввиду снижения себестоимости операции в целом [2], однако задача оптимизации и удешевления технологии их изготовления остается актуальной.

Основная цель предпринятого исследования заключалась в отработке методики и режимов получения микропроволоки диаметром 50 μm из титана марки ВТ1-0 путем комбинации деформационных методов экструзии и волочения с термообработкой. При этом механические характеристики микропроволоки должны допускать плетение из нее сетчатого изделия.

Методика получения титановой микропроволоки

Сложившаяся технология получения полуфабрикатов и готовой продукции из титана и его сплавов является многооперационной, энергоемкой, с невысоким коэффициентом использования исходного сырья [3]. В настоящее время существует ряд способов изготовления прутков и проволоки из титана, в основе которых лежат процессы обработки давлением (прессование, волочение, ротационная ковка) при повышенных температурах. Их применение сталкивается с проблемой образования на поверхности заготовки хрупких газонасыщенных слоев ввиду активного взаимодействия титана с газами атмосферы при нагреве. Это существенно ухудшает механические свойства титана и требует либо введения дополнительной технологической операции очистки поверхности заготовки, либо нагрева титана в защитной атмосфере, созданной путем герметизации контейнера, что существенно усложняет процесс обработки. Более того, диаметр проволоки, получаемой указанными методами, не ниже 0.6 mm [4–7].

Один из вариантов совершенствования технологии изготовления титановой продукции связан с использованием водородного пластифицирования как технологического приема, обеспечивающего возможность горячей обработки давлением титана с большими суммарными обжатиями без промежуточных отжигов [8]. Свойства готовых изделий в этом случае необходимо восстанавливать путем дегидрирования. Кроме того, для данной технологии предпочтительным является сырье в виде порошкового или гранулированного титана.

Хорошие результаты были достигнуты с применением пакетной технологии обработки, предусматривающей многократное деформирование многожильных заготовок. В частности, пакетная прокатка, волочение в комбинации с водородным пластифицированием титана и тщательно подобранной многостадийной термообработкой позволили достичь снижения диаметра микропроволоки до десятков микрон [9,10]. Недостатком данного метода является сложность разделения композита после обработки на отдельные волокна.

В настоящей работе получение титановой микропроволоки предлагается посредством комбинирования традиционных методов обработки давлением – экструзии и волочения. При этом для решения проблемы газонасыщения

поверхностных слоев титановый пруток предварительно помещают в медную оболочку, которую герметизируют медной пробкой с последующим небольшим обжатием комбинированной заготовки с целью уплотнения. В дальнейшем проводят обработку уже биметаллической заготовки. Такой технологический прием дополнительно предотвращает налипание материала на деформирующий инструмент и позволяет увеличивать вытяжку титанового сердечника за счет варьирования исходной толщины медной оболочки. После необходимых этапов обработки медный слой удаляют путем травления в растворе азотной кислоты.

Отработка технологии

Для получения микропроволоки использовали нелегированный титан марки ВТ1-0 (99.7% Ti) в оболочке из технической чистой меди М1. Экспериментальные образцы подвергали экструзии на установке для горячего прессования с рабочим диаметром контейнера 30 mm.

В результате серии предварительных экспериментов, в которых варьировали исходный диаметр титанового сердечника (8–16 mm), температуру нагрева биметаллической заготовки (650–950°C) и коэффициент вытяжки (14–56), установлены наиболее рациональные геометрические параметры биметаллической заготовки: титановый пруток диаметром 12 mm, длиной 50 mm, размещенный в медном стакане с внешним диаметром 30 mm и внутренним 12 mm.

Следует отметить, что при увеличении температуры нагрева биметаллической заготовки свыше 900°C начинались процессы контактной плавки меди с титаном, тогда как снижение температуры приводило к значительному росту давления экструзии. Уменьшение диаметра титанового сердечника менее 12 mm приводило к сильному искажению его формы в процессе экструзии.

Схема деформационной обработки биметаллической заготовки для получения титановой микропроволоки представлена на рис. 1.

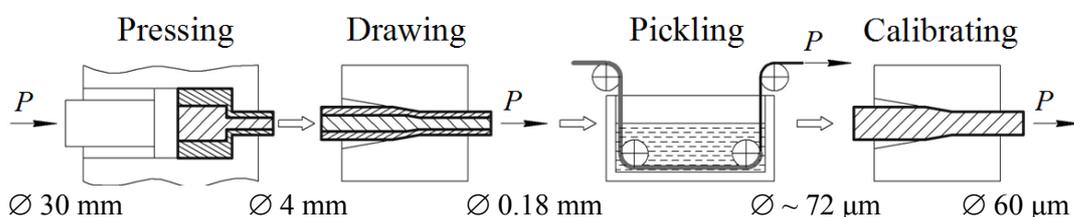


Рис. 1. Схема деформационной обработки для получения микропроволоки из титана ВТ1-0

В индукционной печи осуществляли предварительный нагрев заготовки до 900°C, после чего ее экструдировали за один проход до диаметра 4 mm. Максимальный уровень давления экструзии при этом не превышал 1250 МПа. Полученную заготовку подвергали дальнейшей деформации холодным волочением на твердосплавных волоках с единичными вытяжками 15% до диаметра 0.3 mm. При этом после накопления суммарной деформации 50–60% про-

водили промежуточные отжиги в муфельной печи при температуре 530–630°C. После достижения биметаллической проволокой диаметра менее 0.3 mm промежуточные отжиги осуществляли уже с использованием вакуумной печи, поскольку процент потери медной оболочки в окалину становился значительным.

Таблица

Влияние режима термообработки биметаллической проволоки на пластические свойства титанового сердечника

Режим отжига	δ , %
Без отжига	1.3
530°C, 30 min	5.2
530°C, 60 min	7.8
580°C, 30 min	5.9
580°C, 60 min	8.9
630°C, 30 min	8.5
630°C, 60 min	3.8

Наиболее эффективный режим указанной термообработки определили на основе оценки пластических свойств титанового сердечника. Для этого после достижения биметаллической заготовкой диаметра 0.5 mm ее отжигали по режимам, приведенным в таблице, стравливали медную оболочку и проводили испытания на разрыв титанового сердечника. Поскольку поперечное сечение сердечника имело неправильную геометрическую форму (рис. 2), предел прочности в данном испытании не анализировали.

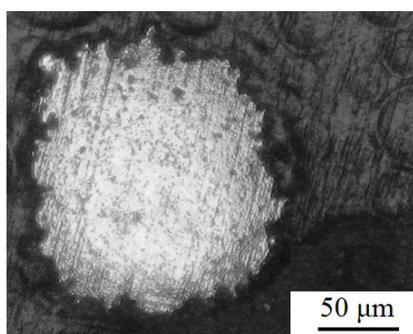


Рис. 2. Поперечное сечение титанового сердечника после удаления медной оболочки диаметром 0.5 mm

Как следует из таблицы, предпочтительные режимы термообработки составляют 1 h при 580°C и 0.5 h при 630°C. Дальнейшее увеличение как температуры, так и времени выдержки приводит к существенному снижению относительного удлинения δ титановой проволоки.

После стравливания медной оболочки диаметром 0.3 mm была получена титановая микропроволока с приведенным диаметром $\sim 120 \mu\text{m}$, который путем калибровки на алмазных волокнах был доведен до круглого сечения 100 μm . С целью формирования благоприятных механических свойств изде-

лия микропроволоку подвергали финальному вакуумному отжигу с выдержкой 1 h. Анализ температурных режимов последнего приведен на рис. 3.

Необходимо отметить, что для получения титановой микропроволоки диаметром менее 100 μm биметаллическую проволоку проволочивали до меньших размеров (см. рис. 1), а все последующие операции проводили по тем же режимам, что и для 100 μm -микропроволоки.

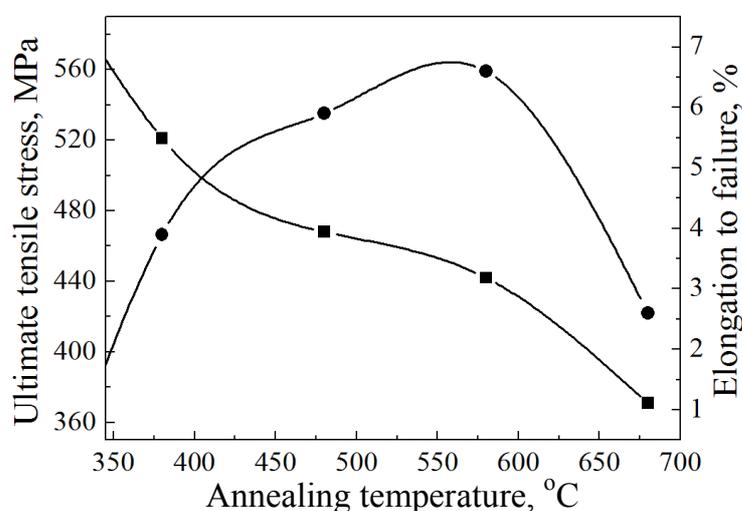


Рис. 3. Зависимость предела прочности (■) и относительного удлинения (●) от температуры вакуумного отжига с выдержкой 1 h титановой микропроволоки диаметром 100 μm

Из рис. 3 следует, что оптимальный температурный режим вакуумного отжига находится в диапазоне 500–600°C. Он позволяет получать микропроволоку с относительным удлинением $\delta = 5.9\text{--}6.6\%$ и пределом прочности $\sigma_b = 442\text{--}468$ МПа. Заметим, что установленный температурный интервал для микропроволоки диаметром 100 μm по меньшей мере на 150°C ниже рекомендуемого в работе [3] для проволоки диаметром более 1 mm. Кроме того, вакуумный отжиг полученного изделия при температурах свыше 750°C приводил к его разрушению в процессе разматывания с катушки.

С целью обеспечения чистоты боковой поверхности титановой микропроволоки согласно медицинским требованиям с нее был удален поверхностный слой при помощи химического травления. Для этого изделие пропускали через чередующиеся ванны травления и промывки с уменьшением наружного слоя титана примерно на 5–10 μm . В качестве травителя использовали водный раствор плавиковой и азотной кислот. Качество поверхности оценивали посредством электронной микроскопии.

Таким образом, по предложенной методике была получена микропроволока диаметром 50 μm с удовлетворительной поверхностью, что иллюстрирует рис. 4,а. Пластические характеристики данной проволоки позволили изготовить из нее сетчатые образцы размерами 40 × 40 mm, которые были

переданы в Донецкий национальный медицинский университет им. М. Горького для дальнейших исследований. Микрофотография сетчатого образца представлена на рис. 4,б.

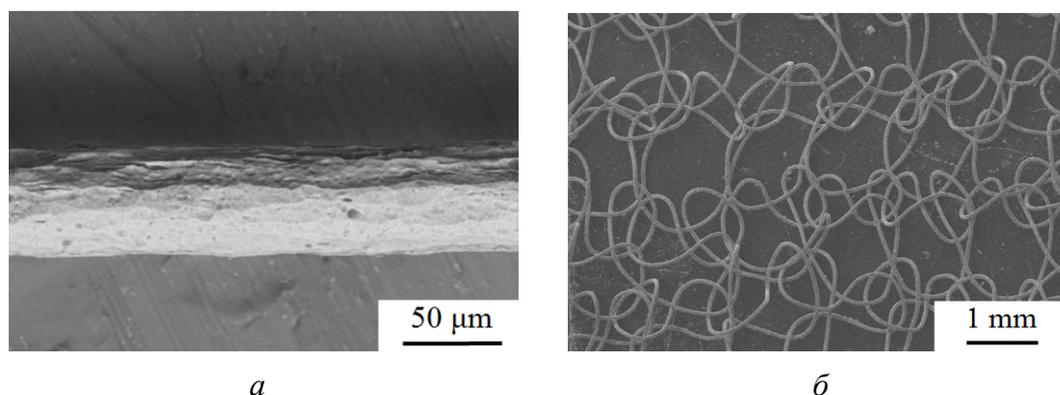


Рис. 4. Полученная микропроволока из титана ВТ1-0 диаметром 50 μm (а) и изготовленный из нее образец сетки (б)

Заключение

1. Разработана методика получения микропроволоки из титана ВТ1-0, которая включает герметичное размещение титанового прутка в медной оболочке с последующей деформацией биметаллических заготовок путем экструзии и волочения в условиях пластификации обрабатываемого материала отжигами. После удаления материала оболочки для достижения необходимого диаметра требуются калибровка титановой микропроволоки, вакуумный отжиг и финальное травление для очистки поверхностного слоя.

2. Показано, что для получения благоприятных механических свойств титановой микропроволоки диаметром 100 μm и менее температурный интервал окончательного вакуумного отжига должен составлять 500–600 $^{\circ}\text{C}$.

3. Характеристики полученной титановой микропроволоки диаметром 50 μm позволили изготовить из нее сетчатые образцы размерами 40 \times 40 мм.

1. М.Ю. Коллеров, В.С. Спектор, А.М. Мамонов, С.В. Скворцова, Д.Е. Гусев, Г.В. Гуртовая, Титан № 2 (48), 42 (2015).
2. А.А. Казанцев, В.В. Паршиков, К.А. Шемятовский, А.И. Алехин, Д.Л. Титаров, А.А. Колпаков, С.В. Осадченко, Хирургия. Журнал им. Н.И. Пирогова № 4, 86 (2016).
3. В.К. Александров, Н.Ф. Аношкин, Г.А. Бочвар, М.Я. Брун, А.А. Гельман, Полуфабрикаты из титановых сплавов, Металлургия, Москва (1979).
4. Г.С. Хаяк, Волочение проволоки из цветных металлов и сплавов, Металлургия, Москва (1967).
5. Пат. RU № 1476718, МПК В21В 3/00; заявка 4292778/02 от 03.08.1987 г.
6. М.З. Ерманок, Л.С. Ватрушин, Волочение легких сплавов, ВИЛС, Москва (1999), с. 95–108.
7. Пат. 2460825 Россия, МПК С22F 1/18 В21В 3/00. Способ получения высокопрочной проволоки из сплава на основе титана конструкционного назначения,

- Л.А. Снегирева, Н.И. Колодкин, А.Н. Козлов; патентообладатель ОАО «ВИЛС». – № 2011140698; заявл. 07.10.2011; опубл. 10.09.2012.
8. *Yu.A. Aksyonov, L.I. Anisimova, V.L. Kolmogorov*, J. Mater. Process Technol. **40**, 477 (1994).
 9. *Пат* RU 2146975 С1. Способ изготовления микропроволоки из труднодеформируемых материалов, 2000 г.
 10. *Пат* RU 2315674 С2. Способ изготовления микропроволоки из труднодеформируемых материалов, 2008 г.

A.N. Gangalo, L.F. Sennikova, V.V. Burkhovetskii, A.I. Yanchev

DEVELOPMENT OF A METHOD OF PRODUCTION OF A MICROWIRE OF TITANIUM BT1-0 FOR MEDICINE

A method of production of titanium BT1-0 microwire of 100 μm in diameter and smaller was developed on the basis of combination of deformation methods of extrusion and drawing with thermal processing. A series of experiments aimed at selection of the most reasonable mode of annealing of the billets allowed obtaining of a microwire with mechanical characteristics providing production of net-shaped articles of 40 \times 40 mm in size.

Keywords: titanium microwire, extrusion, drawing, anneal, mechanical properties, medicinal mesh

Fig. 1. Scheme of deformation processing for production of titanium BT1-0 microwire

Fig. 2. Cross-section of a titanium core after elimination of copper shell of 0.5 mm in diameter

Fig. 3. Strength limit (■) and relative elongation (●) with respect to the temperature of vacuum anneal of titanium microwire of 100 μm in diameter for 1 h

Fig. 4. Titanium BT1-0 microwire of 50 μm in diameter (*a*) and the produced mesh specimen (*b*)

PACS: 62.20.Dc, 62.30.+d, 63.20.Ry, 63.20.-e, 64.70.qj, 65.40.-b

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

ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ,
ИХ СВЯЗЬ С КОМПЛЕКСНЫМ АНГАРМОНИЗМОМ И АКУСТИКОЙ,
ОСОБЕННОСТИ ИХ ВЛИЯНИЯ НА ТЕРМОДИНАМИКУ
УСТОЙЧИВОСТИ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ
В ФОРМАЛИЗМЕ ВНЕШНИХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ФОРМ

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

Статья поступила в редакцию 31 марта 2021 года

С использованием принципов исчисления внешних дифференциальных форм определены взаимосвязи термодинамических коэффициентов, характеризующих различные свойства упруго деформированной среды, установлена связь с ангармонизмом и звуковыми волнами в системе. Показано влияние акустики на термодинамику устойчивости фазового равновесия.

Ключевые слова: термодинамические коэффициенты, ангармонизм, параметр Грюнайзена, дилатометрия, калориметрия, акустика, детерминант устойчивости, внешние дифференциальные формы

Введение. В настоящее время при изучении конденсированного состояния вещества, подверженного различным возмущающим факторам, многие фундаментальные проблемы не находят должного объяснения из-за ограничений, заложенных в традиционном математическом аппарате. Применение такой математической дисциплины, как исчисление внешних дифференциальных форм [1–4], позволяет расширить сферу применения, в частности, термодинамического языка и дает возможность по-новому взглянуть на известные соотношения [1–8]. Такой подход позволяет более глубоко взглянуть на физические законы с точки зрения абстрактного векторного анализа, его геометрических положений и образов, раскрывающих природу физической реальности еще с одной, фундаментальной стороны, которую математика описывает понятиями внешнего умножения и внешнего дифференцирования.

В работах [2–4] развивается концепция, базирующаяся на понятиях термодинамики устойчивости, описываемых в терминах комплексного ангармонизма. При этом компонентами, определяющими такую основную величину, как детерминант устойчивости, являются параметры комплексного ангармонизма, а именно коэффициенты теплового расширения (изобарический и адиабатический) и параметр Грюнайзена [3–6]. Авторы [2–4] особо выделяют ключевое положение об ангармонизме как о комплексном явлении.

нии, влияющем на фазовую устойчивость любой динамической системы. В этом контексте демонстрируется связь дилатометрии, калориметрии и акустики с устойчивостью фазового состояния системы.

Формализм внешних дифференциальных форм имеет широкий спектр приложений. В данной работе использован один из способов такого приложения, связанный с методологией якобианов, тогда как ранее применялись дифференциальные соотношения различного характера. И в физике, и в математике часто ставится задача перехода от одних переменных к другим, традиционно решаемая при помощи якобианов. В исчислении внешних дифференциальных форм переход от одних переменных (u, v) к другим (x, y) записывается как

$$\tilde{d}u \wedge \tilde{d}v = J \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y.$$

Авторами предлагается формально переписать указанное соотношение в виде дроби

$$J \equiv \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\tilde{d}u \wedge \tilde{d}v}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y}.$$

По сути дела, предлагается другая форма якобиана. В развернутом виде эта формула запишется как

$$J = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)_x - \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_y = \frac{\tilde{d}u \wedge \tilde{d}y}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y} \cdot \frac{\tilde{d}v \wedge \tilde{d}x}{\tilde{d}y \wedge \tilde{d}x} - \frac{\tilde{d}u \wedge \tilde{d}x}{\tilde{d}y \wedge \tilde{d}x} \cdot \frac{\tilde{d}v \wedge \tilde{d}y}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y}.$$

Обратная связь будет иметь вид

$$J^{-1} \equiv \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = \frac{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y}{\tilde{d}u \wedge \tilde{d}v}.$$

Очевидно, что $J \cdot J^{-1} = 1$. Данное равенство получается автоматически, если работать с якобианами как с дробями.

В настоящей статье показано, что правила работы с отношениями 2-форм аналогичны правилам работы с обычными дробями. Для убедительности приведены примеры использования такого аппарата в термодинамике, в том числе для получения соотношений между различными термодинамическими коэффициентами.

В этом контексте в рамках методологии внешних дифференциальных форм рассмотрена задача о влиянии комплексного ангармонизма на дилато- и калориметрические свойства конденсированных систем в формализме термодинамики устойчивости равновесного фазового состояния. Показано, что такое взаимное влияние носит фундаментальный характер. Коэффициенты, описывающие тепловые и механические свойства системы, выражены через параметры комплексного ангармонизма, выведены соотношения между этими коэффициентами. Кроме того, через вышеупомянутые величины выражен также детерминант устойчивости D_y , который согласно принци-

пам термодинамики является основной величиной, характеризующей фазовое равновесие.

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

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}P}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}P}, \quad (1)$$

$$\alpha_S = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}S}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S}, \quad (2)$$

$$\gamma_G = V \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}U \Lambda \tilde{d}V}. \quad (3)$$

Соотношение Грюнайзена в формализме исчисления внешних дифференциальных форм. Параметры (1)–(3), характеризующие дилатометрию системы, не являются независимыми, поскольку связаны соотношением Грюнайзена, которое может быть представлено как в стандартной [2–4,6,7], так и в нестандартной формах [1–4].

Получим упомянутое равенство в стандартном виде с использованием внешних дифференциальных форм:

$$\begin{aligned} \gamma_G &= \frac{V}{C_V} \cdot \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}V} = \frac{V}{C_V} \cdot \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T}{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T} = \\ &= \frac{V}{C_V} \cdot \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}V} = -\frac{V}{C_V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{V}{C_V} \alpha_P K_T. \end{aligned} \quad (4)$$

Преобразуем теперь параметр γ_G , выразив его через термодинамические коэффициенты. Исходя из определения (3), при учете калибровочного соотношения $(\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V)/(\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}T) = 1$ (или $\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V = \tilde{d}S \Lambda \tilde{d}T$) будем иметь

$$\begin{aligned} \gamma_G &= V \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}U \Lambda \tilde{d}V} = V \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}U \Lambda \tilde{d}V} \cdot 1 = V \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}U \Lambda \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}T}{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}T} = \\ &= V \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}T}{\tilde{d}U \Lambda \tilde{d}V} = V \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S} \cdot \frac{1}{(\tilde{d}U \Lambda \tilde{d}V)/(\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}T)} = \\ &= -V \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S}{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}T} \cdot \frac{1}{(\tilde{d}U \Lambda \tilde{d}V)/(\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}V)} = \\ &= V \cdot 1 \cdot \frac{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}V} \cdot \frac{1}{C_V} = \frac{V}{C_V} \cdot \frac{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V} = \frac{V}{C_V} \cdot \frac{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S}{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}V} = \\ &= -\frac{V}{C_V} \cdot \frac{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S}{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}S} \cdot \frac{C_V}{T} = -\frac{V}{T} \cdot \frac{1}{(\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}S)/(\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S)} = -\frac{V}{T} \cdot \frac{1}{V \alpha_S} = -\frac{1}{T \alpha_S}. \end{aligned} \quad (5)$$

Полученное нестандартное равенство эквивалентно общепринятому соотношению Грюнайзена.

Связь калориметрических коэффициентов с параметрами комплексного ангармонизма. Вычислим изохорическую теплоемкость:

$$\begin{aligned} C_V^{(P)}(T, V) &= \frac{\tilde{\delta} Q \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}V} = T \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}V} = T \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S} = -T \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}V} = \\ &= -T \frac{\partial(S, V)}{\partial(S, T)} \cdot \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -TV P \alpha_S \beta_V. \end{aligned} \quad (6)$$

С другой стороны, можно вычислить ту же величину следующим образом:

$$\begin{aligned} C_V &= -T \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}V} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \frac{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}V} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \frac{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T}{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T} = \\ &= -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \frac{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S}{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}V} = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T}{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}T} = \\ &= T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -TV \alpha_S \alpha_P K_T. \end{aligned} \quad (7)$$

Из равенств (6) и (7) получаем соотношение

$$\alpha_P K_T = P \beta_V. \quad (8)$$

Воспользовавшись выражением (4), равенство (7) можно представить как

$$C_V = \frac{V \alpha_P K_T}{\gamma_G}. \quad (9)$$

Последнее уравнение можно также получить из стандартного соотношения Грюнайзена (5). Наконец, на основании (8) из (9) получаем

$$C_V = \frac{V \beta_V}{\gamma_G}. \quad (10)$$

Теперь рассчитаем изобарическую теплоемкость:

$$\begin{aligned} C_P^{(V)}(T, P) &= \frac{\tilde{\delta} Q \Lambda \tilde{d}P}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}P} = T \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}P}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}P} = T \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}P}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S} = \\ &= T \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}P}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}P} = T \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}S}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}P}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}P} = \\ &= T \frac{\partial(S, P)}{\partial(S, T)} \cdot \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = TV P \beta_S \alpha_P. \end{aligned} \quad (11)$$

Если провести вычисления другим путем, то получим следующий результат:

$$\begin{aligned}
 C_P &= T \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}P}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V} = T \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}P}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}P} = \\
 &= 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}T}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T} - \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V} \right) \cdot \frac{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}P} = \\
 &= T \left(\frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V} - \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T} \cdot \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}T\Lambda\tilde{d}P} \right) = \\
 &= T \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T} \right\} = \\
 &= T \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right\} = \\
 &= T \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right\} = \\
 &= T \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right\} = \\
 &= T \left(\frac{C_V}{T} - \frac{1}{V\alpha_S} \cdot \frac{C_V}{T} \cdot V\alpha_P \right) = C_V \left(1 - \frac{\alpha_P}{\alpha_S} \right). \quad (12)
 \end{aligned}$$

Равенство (12) эквивалентно важному термодинамическому соотношению между теплоемкостями:

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{\alpha_S - \alpha_P}{\alpha_S}. \quad (13)$$

Равенство (13) дополнительно подтверждается тем, что $\alpha_P > 0$ и $\alpha_S < 0$ (последнее неравенство следует из (4)).

Разделив равенство (11) на (6), получим соотношение

$$\frac{C_P}{C_V} = - \frac{\beta_S \alpha_P}{\beta_V \alpha_S}. \quad (14)$$

С другой стороны, разделив (11) на (12), получим следующую связь:

$$C_V = TVP \frac{\beta_S \alpha_S \alpha_P}{\alpha_S - \alpha_P}. \quad (15)$$

Очевидно, что из (15) с учетом (14) можно получить

$$C_P = -TVP \frac{\beta_S^2 \alpha_P^2}{\beta_V (\alpha_S - \alpha_P)}. \quad (16)$$

Кроме этого, на основании (12) и (15) находим

$$C_P = TVP\beta_S\alpha_P. \quad (17)$$

Исходя из равенства (14), с учетом определений параметра Грюнайзена (4) и (5) получим формулу, подобную (8), а именно:

$$\alpha_S K_S = -P\beta_S. \quad (18)$$

Если использовать соотношение Грюнайзена вида (4), то из (12) и (13) получим известное равенство, связывающее теплоемкости и параметры ангармонизма [2–4,6,7]:

$$C_P = C_V(1 + T\alpha_P\gamma_G). \quad (19)$$

Определим calorиметрический коэффициент изотермического сдвливания:

$$\begin{aligned} l_T^{(V)}(T, P) &= \frac{\tilde{\delta}Q\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T} = T \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T} = T \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T} = \\ &= T \frac{1}{(\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V)/(\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}T)} \cdot \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T} = \\ &= -\frac{T}{V\alpha_S} \cdot \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T} = \frac{C_V}{\alpha_S K_T}. \end{aligned} \quad (20)$$

Аналогично равенству (20) получим соотношение

$$l_T^{(V)} = \frac{C_P}{\alpha_S K_S}, \quad (21)$$

а с помощью параметра Грюнайзена (4) этот же calorиметрический коэффициент выразим в виде

$$l_T^{(V)} = -\gamma_G \frac{TC_V}{K_T} = -\gamma_G \frac{TC_P}{K_S}. \quad (22)$$

Наконец, используя калибровочное равенство, данный коэффициент можно преобразовать следующим образом:

$$l_T^{(V)} = T \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T} = T \frac{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}P}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T} = -TV\alpha_P. \quad (23)$$

Приравнявая (21) к (22) и учитывая (4), получаем известное соотношение [2–5], связывающее теплоемкости и коэффициент упругой жесткости $C_P/C_V = K_S/K_T$, доказательство которого будет приведено далее (см. формулу (37)).

Приравнявая теперь (21) к (23), будем иметь

$$C_P = -TV\alpha_P\alpha_S K_S. \quad (24)$$

Исходя из (22) и (23), находим параметр Грюнайзена в виде

$$\gamma_G = \frac{V}{C_P} K_S \alpha_P. \quad (25)$$

На основании вышеприведенных соотношений эквивалентность равенств (4) и (25) очевидна.

Найдем коэффициент изотермического расширения:

$$\begin{aligned} l_T^{(P)}(T, V) &= \frac{\tilde{\delta} Q \Lambda \tilde{d}T}{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}T} = T \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}T}{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}T} = T \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}T}{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T}{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T} = \\ &= T \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}T}{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T}{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}T} = T \frac{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}P}{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T}{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}T} = \\ &= -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -T \alpha_P K_T. \end{aligned} \quad (26)$$

Используя выражения (4) и (5), данный параметр можно записать также в виде

$$l_T^{(P)} = -T \frac{C_V}{V} \gamma_G = \frac{C_V}{\alpha_S V}. \quad (27)$$

Из равенств (26) и (27) получаем

$$C_V = -TV \alpha_P \alpha_S K_T. \quad (28)$$

Рассчитаем коэффициент изохорического сжатия:

$$\begin{aligned} m_V^{(T)}(V, P) &= \frac{\tilde{\delta} Q \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V} = T \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V} = T \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S} = \\ &= -T \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}T} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = -TV \alpha_S. \end{aligned} \quad (29)$$

Исходя из равенства (4), выражение (29) можно представить как

$$m_V^{(T)} = \frac{V}{\gamma_G}. \quad (30)$$

Определим теперь коэффициент изобарного расширения:

$$m_P^{(T)}(V, P) = \frac{\tilde{\delta} Q \Lambda \tilde{d}P}{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}P} = T \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}P}{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}P} = T \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}P}{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}T} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S = TP \beta_S. \quad (31)$$

Вышеупомянутый коэффициент также возможно записать в виде

$$\begin{aligned} m_P^{(T)} &= T \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}P}{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}P} = T \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}P}{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T}{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T} = \\ &= T \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}P}{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T}{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}P} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = \frac{C_P}{V \alpha_P}. \end{aligned} \quad (32)$$

Из уравнений (31) и (32) можно получить формулу (11).

На основании соотношений (19) и (32) величину $m_P^{(T)}$ можно выразить непосредственно через коэффициенты комплексного ангармонизма:

$$m_P^{(T)} = \frac{C_V}{V\alpha_P} (1 + T\gamma_G\alpha_P). \quad (33)$$

Детерминант устойчивости. Согласно традиционному и нетрадиционному (используемому авторами) определениям детерминант устойчивости равновесного состояния системы на языке термодинамики имеет вид

$$D_y = -\frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} = \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V}. \quad (34)$$

Как известно [2–4,8], якобиан, приведенный к диагональной форме, позволяет выразить детерминант устойчивости через соответствующие термодинамические коэффициенты, а именно:

$$D_y = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{T}{V} \cdot \frac{K_T}{C_V}, \quad (35)$$

$$D_y = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \frac{T}{V} \cdot \frac{K_S}{C_P}. \quad (36)$$

Очевидно, что из равенств (35) и (36) следует известная связь между отношениями механических и калориметрических термодинамических коэффициентов:

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{K_S}{K_T}. \quad (37)$$

Представляет фундаментальный интерес получение выражений для детерминанта устойчивости, что можно осуществить, во-первых, опираясь на развиваемую авторами (в том числе в данной статье) методологию внешних дифференциальных форм, а во-вторых, используя калориметрические коэффициенты

$$D_y = -\frac{T}{C_V} \cdot \frac{l_T^{(P)}}{l_T^{(V)}} = \frac{T}{C_P} \cdot \frac{m_P^{(T)}}{m_V^{(T)}} = T^2 P^2 \frac{\beta_S \beta_V}{C_P C_V} \quad (38)$$

либо параметры комплексного ангармонизма (4), (5):

$$D_y = \frac{T}{V^2} \cdot \frac{\gamma_G}{\alpha_P} = -\frac{1}{V^2} \cdot \frac{1}{\alpha_P \alpha_S}. \quad (39)$$

В прил. 1 представлены доказательства вышеприведенных соотношений (38) и (39) на основе исчисления внешних дифференциальных форм. В прил. 2 с использованием внешних дифференциальных форм доказываются равенства

некоторых термодинамических коэффициентов, полученных ранее в статье путем приравнивания калориметрических величин.

Влияние фоновой подсистемы на упругие свойства среды и ее термодинамическую устойчивость. Выведем основополагающие формулы, демонстрирующие связь детерминанта устойчивости (а также параметров комплексного ангармонизма) с акустикой [2–4,8].

Известно, что классические колебания в твердом теле осуществляются без переноса тепла. Поэтому все коэффициенты, используемые ниже, вне зависимости от наличия или отсутствия маркировки, являются адиабатическими [4,6].

Детерминант устойчивости непосредственно связан с параметрами комплексного ангармонизма γ_G , α_S и α_P (см. (39)). Выразим последние через определяемые экспериментально характеристики звуковых волн, а именно продольную и поперечную скорости звука в твердом теле.

Согласно концепции сплошной среды тензор напряжений связан с тензором деформаций через такие параметры, как коэффициенты Ляме [4,6], которые имеют различный физический смысл. Причем скорости продольной и поперечной звуковых волн, распространяющихся в среде, выражаются через эти коэффициенты следующим образом:

$$v_{\perp} = \sqrt{\frac{\mu_S}{\rho}}, \quad (40)$$

$$v_{\parallel} = \sqrt{\frac{\lambda_S + 2\mu_S}{\rho}}. \quad (41)$$

Поскольку такие термодинамические коэффициенты, как адиабатический модуль упругости K_S и модуль сдвига G_S , связаны с коэффициентами Ляме согласно равенствам

$$G_S = \mu_S, \quad (42)$$

$$K_S = \lambda_S + \frac{2}{3}\mu_S, \quad (43)$$

то и формулы (40), (41) могут быть представлены в виде

$$v_{\perp} = \sqrt{\frac{G_S}{\rho}}, \quad (44)$$

$$v_{\parallel} = \sqrt{\frac{K_S + (4/3)G_S}{\rho}}. \quad (45)$$

Согласно теории упругости тензор напряжений может быть связан с тензором деформации также посредством модулей упругости [4,6]. Из этого следует связь

$$K_S = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}, \quad (46)$$

$$G_S = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}. \quad (47)$$

В этом контексте, исходя из (40)–(47), соответствующие фазовые скорости звуковых волн могут быть выражены непосредственно через адиабатические модули упругости C_{ij} в виде

$$v_{\perp} = \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12}}{2\rho}} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}, \quad (48)$$

$$v_{\parallel} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}. \quad (49)$$

Известно, что в кристаллах кубической симметрии могут распространяться три типа волн разной поляризации (одна продольная и две поперечные). При этом в определенных направлениях наблюдается вырождение скоростей поперечных волн ($v_{\perp}^{(1)} = v_{\perp}^{(2)}$) [4]. В то же время средняя квадратическая скорость звуковой волны в кристалле есть величина инвариантная, равная

$$\bar{v}^2 = \frac{v_{\parallel}^2 + v_{\parallel}^{(1)2} + v_{\parallel}^{(2)2}}{3}. \quad (50)$$

Для сплошной среды, которая является континуальным пределом дискретного состояния вещества, будем иметь изотропный случай, когда существует один тип поперечных волн. При этом средняя квадратическая скорость волн в среде будет такой же, как и в кристаллах:

$$\bar{v}^2 = \frac{v_{\parallel}^2 + 2v_{\perp}^2}{3}. \quad (51)$$

С другой стороны, скорость (51) может быть определена через термодинамические коэффициенты следующим образом [4]:

$$\rho \bar{v}^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{C_P}{\alpha_P} \cdot \frac{1}{V}. \quad (52)$$

Используя соотношение Грюнайзена вида (5) и равенство

$$\frac{K_S}{\rho} = v_{\parallel}^2 - \frac{4}{3}v_{\perp}^2, \quad (53)$$

которое следует из (44) и (45), получим связь параметров комплексного ангармонизма с акустическими величинами:

$$\gamma_G = \frac{9}{2} \cdot \frac{v_{\parallel}^2 - (4/3)v_{\perp}^2}{v_{\parallel}^2 + 2v_{\perp}^2}, \quad (54)$$

$$\alpha_P = \frac{9}{2} \cdot \frac{C_P}{v_{\parallel}^2 + 2v_{\perp}^2} \cdot \frac{1}{\rho V}. \quad (55)$$

В равенстве (55) использован постулат $\rho V = \text{const}$, которого будем придерживаться и в дальнейшем.

Учитывая, что теплоемкость при постоянном давлении, как и термодинамический адиабатический модуль упругости, связаны с параметрами комплексного ангармонизма [4,6,7] согласно формулам

$$C_P = C_V (1 + \gamma_G \alpha_P T), \quad (56)$$

$$K_S = K_T (1 + \gamma_G \alpha_S T), \quad (57)$$

из (53) и (55) находим равенства

$$\frac{K_T}{\rho} (1 + \gamma_G \alpha_S T) = v_{\parallel}^2 - \frac{4}{3} v_{\perp}^2, \quad (58)$$

$$\alpha_P = \frac{3}{2} \cdot \frac{C_V}{\bar{v}^2 \rho V} (1 + \gamma_G \alpha_P T). \quad (59)$$

Подчеркнем, что (59) можно получить из (58), применяя соотношение $C_P / C_V = K_S / K_T$. Удобно разрешить уравнение (59) относительно изобарического коэффициента теплового расширения α_P , используя (54). В результате находим

$$\alpha_P = \frac{3}{2} \cdot \frac{C_V}{\bar{v}^2 \rho V} \left[1 - \frac{27}{4} \cdot \frac{C_V T}{\bar{v}^4 \rho V} \left(v_{\parallel}^2 - \frac{4}{3} v_{\perp}^2 \right) \right]^{-1}. \quad (60)$$

Учтем, что объем системы зависит от температуры по закону $V = V_0 (1 + \alpha_P T)$. Принимая во внимание равенство (54) и то, что $\rho V = \text{const}$, из формулы (39) получим выражение для детерминанта устойчивости фазового состояния изотропной среды через акустические величины:

$$D_y = \frac{T}{V_0^2 (1 + \alpha_P T)^2} \cdot \frac{9}{2} \cdot \frac{v_{\parallel}^2 - (4/3)v_{\perp}^2}{\alpha_P (v_{\parallel}^2 + 2v_{\perp}^2)}. \quad (61)$$

Отсюда с использованием (60) можно получить более детальное выражение для детерминанта устойчивости [3,4].

Замечания. Отметим, что комплексный ангармонизм будет прежде всего проявляться в формулах, где явным образом присутствует такая термодинамическая координата, как объем, зависящая от температуры, а именно $V = V_0 \{1 + \alpha_P (T - T_0)\}$ (традиционно считается $T_0 = 0$). Существенная зависимость термодинамических коэффициентов от параметров комплексного ангармонизма выражает тот фундаментальный принцип, что устойчивость системы зависит не только от гармонических, но и от ангармонических величин.

Из соотношений (4) и (54) можно получить зависимость изоадиабатического термического коэффициента изменения объема от параметра Грюнайна, а также от скоростей распространения звуковых волн в среде:

$$\alpha_S = -\frac{1}{T\gamma_G} = -\frac{2}{9} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{v_{\parallel}^2 + 2v_{\perp}^2}{v_{\parallel}^2 - (4/3)v_{\perp}^2} = -\frac{2}{9} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{\bar{v}^2}{\bar{v}^2 - (10/3)v_{\perp}^2}. \quad (62)$$

С одной стороны, исходя из соотношений $v_{\perp}^2 = \mu_S / \rho$ и $v_{\parallel}^2 = (\lambda_S + 2\mu_S) / \rho$, адиабатические коэффициенты Ляме можно выразить непосредственно через скорости звуковых волн:

$$\mu_S = \rho v_{\perp}^2, \quad (63)$$

$$\lambda_S = \rho (v_{\parallel}^2 - v_{\perp}^2). \quad (64)$$

С другой стороны, исходные коэффициенты можно выразить через упругие модули среды C_{ij} согласно равенствам (42), (43), (46) и (47) в виде

$$\mu_S = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}, \quad (65)$$

$$\lambda_S = C_{12}. \quad (66)$$

Дальнейшие преобразования соотношений (65) и (66) на основании (63) и (64) приводят нас к известным выражениям, определяющим скорости продольных и поперечных звуковых волн:

$$v_{\perp}^2 = \frac{C_{11} - C_{12}}{2\rho}, \quad (67)$$

$$v_{\parallel}^2 = \frac{C_{11}}{\rho}. \quad (68)$$

Очевидно, что только в изотропном представлении, когда $C_{11} - C_{12} = 2C_{44}$, мы имеем стандартное, используемое в литературе [4,6,7] определение квадрата скорости поперечной звуковой волны $v_{\perp}^2 = C_{44} / \rho$.

В прил. 2 при доказательстве некоторых соотношений продемонстрирована фрактальность (т.е. самоподобие) работы с так называемыми «условными единицами».

Выводы. На основе исчисления внешних дифференциальных форм доказаны соотношения между термодинамическими коэффициентами, параметрами комплексного ангармонизма и скоростями распространения звуковых волн в упруго деформированной среде. Показано влияние акустики на термодинамику устойчивости фазового состояния среды.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Проведем доказательство соотношений (38) и (39), опираясь на положения исчисления внешних дифференциальных форм. Так,

$$\begin{aligned}
 D_y &= T^2 P^2 \frac{\beta_S \beta_V}{C_P C_V} = \frac{(\partial P / \partial T)_S}{(\partial S / \partial T)_P} \cdot \frac{(\partial P / \partial T)_V}{(\partial S / \partial T)_V} = \\
 &= \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}S}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}P}{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V} = \\
 &= -\frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}P}{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V} = -\frac{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}P}{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V} = \\
 &= -\frac{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}P}{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}T}{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}T} = \frac{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}P}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}T}{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V} = \\
 &= -\frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T}{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}T} \cdot \frac{1}{(\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V) / (\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}V)} = \\
 &= -\frac{(\partial P / \partial V)_T}{(\partial S / \partial T)_V} = \frac{T}{V} \cdot \frac{K_T}{C_V}. \tag{П1.1}
 \end{aligned}$$

Сравнивая (П1.1) с определением D_y согласно (35), приходим к выводу, что равенство (38) верно.

Для доказательства (39) выполним преобразования детерминанта устойчивости, исходя непосредственно из определения последнего на языке внешних дифференциальных форм:

$$\begin{aligned}
 D_y &= \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T}{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V} = \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T}{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V} \cdot 1 = \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T}{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}T}{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}P} = \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}T}{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}T}{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V} = \\
 &= -\frac{1}{(\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}P) / (\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}P)} \cdot \frac{1}{(\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}S) / (\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S)} = \\
 &= -\frac{1}{(\partial V / \partial T)_P} \cdot \frac{1}{(\partial V / \partial T)_S} = -\frac{1}{V^2 \alpha_P \alpha_S}. \tag{П1.2}
 \end{aligned}$$

Приложение 2

Опираясь на связь теории якобианов с исчислением внешних дифференциальных форм, докажем некоторые полученные в статье равенства между термодинамическими коэффициентами. Сформулируем уравнение (14) в виде отношения 2-форм:

$$\frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}P}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}P} \Big/ \frac{\tilde{d}S \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}V} = \left(\frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}S}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S} \Big/ \frac{\tilde{d}P \Lambda \tilde{d}V}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}V} \right) \left(\frac{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}P}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}P} \Big/ \frac{\tilde{d}V \Lambda \tilde{d}S}{\tilde{d}T \Lambda \tilde{d}S} \right).$$

Преобразуем правую часть этого равенства, оперируя с отношениями 2-форм как с обычными дробями. Тогда после элементарных вычислений получим

$$\left(\frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} \right) / \left(\frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V} \right).$$

Учитывая антикоммутационные свойства 2-форм и калибровочное соотношение $(\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T) / (\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P) = 1$ [1], будем иметь

$$\left\{ \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} \cdot (-1) \right\} / \left(1 \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V} \right) = -\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} / \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V},$$

откуда и следует доказываемое равенство (14).

Докажем теперь равенство (18), представив его как

$$\frac{\alpha_S K_S}{P \beta_S} = -1.$$

Перепишем его с использованием якобианов:

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

С применением внешних дифференциальных форм данное равенство будет выглядеть так:

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

После преобразований (напомним, что с отношениями 2-форм можно оперировать как с дробями) получим

$$\frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S} = 1,$$

т.е. тождество. Таким образом, равенство (18) доказано.

Вышеупомянутое уравнение можно доказать и по-другому.

Отталкиваясь от калибровочного соотношения, записанного в виде дроби $(\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V) / (\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S) = 1$, преобразуем его следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} \cdot 1 &= \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S} = \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} = \\ &= -V \alpha_S \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S} = V \alpha_S \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S} = \\ &= -\alpha_S K_S \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} = -\alpha_S K_S \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S} = \end{aligned}$$

$$= -\alpha_S K_S \frac{1}{(\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S) / (\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S)} = -\frac{\alpha_S K_S}{P \beta_S},$$

что и требовалось доказать.

Можно также вывести это соотношение при ином выборе «условной единицы» [1], например $(\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S) / (\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S) = 1$.

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S} \cdot 1 = \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S} = \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S / \tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S / \tilde{d}V \wedge \tilde{d}S} = \\ &= -\frac{K_S}{V} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S} \cdot 1 = -\frac{K_S}{V} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} = \\ &= -\frac{K_S}{V} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S} = -K_S \alpha_S \frac{1}{(\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S) / (\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S)} = -\frac{K_S \alpha_S}{P \beta_S}, \end{aligned}$$

что и требовалось доказать

Докажем равенство (24). Перепишем его в «дробях», составленных из 2-форм:

$$T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} = T \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}.$$

Преобразуем теперь правую часть данного соотношения:

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S} &= \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} = \\ &= -1 \cdot 1 \cdot \left(-\frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} \right) = \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P}. \end{aligned}$$

Здесь использована антикоммутативность внешнего умножения [1]. Следовательно, уравнение (24) доказано.

Аналогичным образом доказывается равенство (28), которое через 2-формы записывается как

$$T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V} = T \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T}.$$

Преобразуем правую часть, которая примет вид

$$\frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} = 1 \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V} \cdot 1,$$

что и доказывает требуемое равенство.

1. В.В. Шелест, Д.А. Червинский, ФТВД **30**, № 3, 33 (2020).
2. В.В. Шелест, А.В. Христов, ФТВД **29**, № 4, 73 (2019).
3. В.В. Шелест, А.В. Христов, Д.А. Червинский, ФТВД **30**, № 4, 18 (2020).
4. В.В. Шелест, Д.А. Червинский, А.В. Христов, ФТВД **31**, № 1, 5 (2021).
5. Г. Стенли, Фазовые переходы и критические явления, Мир, Москва (1973).

6. В.С. Постников, Физика и химия твердого состояния, Металлургия, Москва (1978).
7. Л. Жирифалько, Статистическая физика твердого тела, Мир, Москва (1975).
8. И.П. Базаров, Термодинамика, Высшая школа, Москва (1991).

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

INTERRELATION OF THERMODYNAMIC COEFFICIENTS,
RELATION TO COMPLEX ANHARMONICITY AND ACOUSTICS,
FEATURES OF THE EFFECT ON THE THERMODYNAMICS
OF STABILITY OF THE EQUILIBRIUM PHASE STATE WITHIN
THE FRAMEWORKS OF FORMALISM
OF EXTERNAL DIFFERENTIAL FORMS

With using the rules of calculation of external differential forms, interrelations between thermodynamic coefficients characterizing different properties of the elastic matter have been found. The relation to anharmonicity and sound waves in the system has been established. Effect of acoustics on the thermodynamics of stability of the phase equilibrium has been demonstrated.

Keywords: thermodynamic coefficients, anharmonicity, Gruneisen parameter, dilatometry, calorimetry, acoustics, determinant of stability, external differential forms

PACS: 64.70.Kb

Л.С. Метлов^{1,2}, В.В. Коледов³, В.Г. Шавров³,
Ю.В. Техтелев^{1,4}, А.Г. Петренко²

РАСЩЕПЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ И ГИСТЕРЕЗИС МАГНИТНОГО МОМЕНТА В ПРОЦЕССЕ МАРТЕНСИТНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НА ПРИМЕРЕ СПЛАВА ГЕЙСЛЕРА

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

²Донецкий национальный университет

³Институт радио и электроники им. А.А. Котельникова РАН, Москва

⁴Луганский государственный педагогический университет

Статья поступила в редакцию 20 февраля 2021 года

В рамках феноменологической теории Ландау методом компьютерного эксперимента в области температур структурного фазового перехода при выполнении условия $T_C > T_M$ обнаружено расщепление кинетических кривых магнитного момента. Для различных соотношений критических температур $T_C > T_M$, $T_C = T_A$, $T_C = T_M$ и $T_C < T_M$ рассчитаны гистерезисные кривые для магнитного момента. Установлено, что во всех этих случаях имеет место гистерезис компонент магнитного момента, что является признаком магнитного фазового перехода первого рода. Кроме того, обнаружено, что различные компоненты магнитного момента имеют разные критические температуры, вследствие чего магнитный момент сложно изменяет свою ориентацию в пространстве.

Ключевые слова: магнитные фазовые переходы, структурные (мартенситные) фазовые переходы, критические температуры, гистерезис

Введение

Сплавы и соединения, обладающие эффектом памяти формы, составляют важный класс материалов, имеющих практическое и научное значение [1–3]. В подавляющем большинстве случаев они относятся к материалам кубической симметрии [4–7] и при понижении температуры испытывают структурные (мартенситные) фазовые переходы первого рода с разрывом параметра порядка в критической области температур и внешних воздействий [8–11]. Некоторые из этих сплавов обладают магнитными свойствами, что увеличивает возможности их практического применения.

Сплавы Гейслера относятся к кристаллам кубической симметрии и испытывают как структурные, так и магнитные фазовые переходы. Для состава Ni_2MnGa температура магнитного фазового перехода $T_C \sim 400$ К лежит вы-

ше температуры мартенситного фазового перехода $T_M \sim 200$ К. В этом случае последний протекает в условиях наличия заметного спонтанного магнитного момента, что может существенно отразиться на его характере. Ранее в компьютерном эксперименте было обнаружено, что в точке структурного фазового перехода магнитный момент скачком меняет свое направление («расщепление» кинетических кривых компонент намагниченностей) [12].

Причина «расщепления» достаточно проста. В высокосимметричной кубической фазе магнитный момент ориентирован вдоль или против одной из главных диагоналей куба (8 магнитных состояний и соответственно 8 вариантов магнитных доменов). После перехода в один из трех (для сплава Гейслера) вариантов мартенсита направление этой диагонали изменяется скачком, а вместе с ним изменяется и направление магнитного момента. При этом общее количество магнитных состояний утраивается и достигает 24 [12,13].

Необходимо отметить, что новые магнитные состояния являются простым следствием искажения элементарной кристаллической ячейки при структурном фазовом переходе, а изменение направлений магнитных моментов – результатом происходящих структурных изменений. Этот простой факт, однако, может иметь важное практическое значение для изучения динамики и кинетики структурного фазового перехода, так как магнитные свойства поддаются измерению гораздо легче, чем механические.

Сплавы Гейслера имеют кубическую структуру аустенита O_h . При температурах ниже температуры мартенситного перехода T_M сплав переходит в низкосимметричную фазу мартенсита D_{4h} . С учетом структурного, смешанного и магнитного вкладов свободная энергия для сплавов Гейслера имеет вид [12–15]:

$$\begin{aligned} \Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}a(e_2^2 + e_3^2) + \frac{1}{3}be_3(e_3^2 - 3e_2^2) + \frac{1}{4}c(e_2^2 + e_3^2)^2 + \\ + B_2 \left[\frac{1}{\sqrt{2}}e_2(m_1^2 - m_2^2) + \frac{1}{\sqrt{6}}e_3(3m_3^2 - m^2) \right] + \\ + \frac{1}{2}\alpha(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2) + \frac{1}{4}\delta(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2)^2 + K(m_1^2m_2^2 + m_2^2m_3^2 + m_3^2m_1^2), \quad (1) \end{aligned}$$

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

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

m и m_1, m_2, m_3 – соответственно модуль вектора намагниченности и его компоненты. Температурная зависимость осуществляется через коэффициенты при вторых степенях структурного и магнитного параметров порядка:

$$a = a_0(T - T_M), \quad \alpha = \alpha_0(T - T_C), \quad (3)$$

где a_0 и α_0 – некоторые новые феноменологические постоянные, T_C – температура Кюри, T_M – температура абсолютной неустойчивости аустенитной фазы. Далее нам понадобится такая величина, как температура абсолютной неустойчивости мартенситной фазы T_A (определение для сплавов Гейслера см., напр., в работах [12,13]).

При структурном фазовом переходе аустенит переходит в один из трех минимумов мартенсита (рис. 1, в качестве концептуального взят из работы [16]).

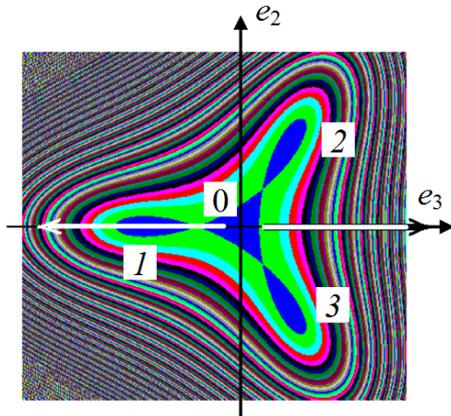


Рис. 1. Рельеф свободной энергии на плоскости параметров порядка e_2 и e_3 при температуре T_{eq} [16]: 0 – аустенитный минимум A ; 1, 2 и 3 – мартенситные минимумы M_1, M_2, M_3

Из фактов расщепления кинетических кривых намагниченности и скачкообразного изменения направления магнитного момента следует, что данный переход имеет все признаки фазового перехода первого рода и это предопределяет возможность гистерезиса намагниченности при циклическом охлаждении и нагревании сплава. Однако данный аспект не был рассмотрен в предыдущих работах [12,13] и является целью настоящего исследования.

Гистерезис намагниченности в области структурного фазового перехода

Для расчетов гистерезисных кривых воспользуемся одним из вариантов эволюционных уравнений Ландау с учетом случайных источников $f_k(t)$ в форме «белого шума» [12,13,17,18]:

$$\frac{\partial \eta_k}{\partial t} = \gamma_k \frac{\partial \Phi}{\partial \eta_k} + f_k(t). \quad (4)$$

Здесь γ_k – соответствующий кинетический коэффициент, в нашем случае $\eta_k = e_2, e_3, m_1, m_2, m_3$.

Компьютерный эксперимент проводили при следующих параметрах модели: $T_M = 150$ К, $b = 0.3$, $a_0 = 0.005$, $c = 1$, $T_C = 250$ К, $B_2 = 0.02$ Дж/м³, $\alpha_0 = 1$ Дж/(м³·К), $\delta = 1$ Дж/м³, $K = -1$ Дж/м³. Выбор параметров модели осуществляли из соображений удобства для численного моделирования. Например, реальные температуры T_C и T_M для чистого сплава Гейслера составляют соответственно ~ 400 и 200 К, что существенно увеличивает время счета, когда необходимо охватить сразу магнитный и структурный фазовые переходы.

Поэтому данные температуры были сдвинуты навстречу друг другу. При необходимости пересчет на реальные параметры представляет собой несложную техническую задачу.

Изменение температуры в компьютерном эксперименте осуществляли с постоянной по абсолютной величине скоростью в условных единицах. По этой причине графики кинетических кривых параметров порядка строили в зависимости не от времени, а от температуры, что удобно с точки зрения сопоставления с критическими точками фазового перехода.

Будем различать три принципиально важных варианта соотношения критических температур:

1) $T_C > T_M$ – к моменту структурного фазового перехода магнитный момент уже имеет большую величину, что согласно выражению (1) может напрямую повлиять на его протекание, в том числе оказать обратное влияние на магнитное состояние, например, в форме расщепления кривых намагниченности [12,13]. Однако критичность структурного фазового перехода является доминирующей, что приводит к типичному для фазового перехода первого рода скачкообразному изменению структурного и магнитного параметров порядка;

2) $T_C \sim T_A, T_M$ – критичности структурного и магнитного состояний находятся в одной области температур, вследствие чего сплав особенно чувствителен как к внешним условиям, так и к взаимным изменениям состояния магнитной и структурной подсистем. В этом смысле их роль в протекании и структурного, и магнитного фазовых переходов приблизительно одинакова;

3) $T_C < T_M$ – к моменту начала структурного фазового перехода магнитная подсистема находится в парамагнитном состоянии и ввиду отсутствия макроскопического магнитного момента согласно (1) не должна оказывать заметного влияния на общее состояние системы. Однако в силу флуктуационного характера процесса фазового перехода магнитные фазы могут возникнуть при температурах выше температуры T_C , где парамагнитная фаза должна господствовать и носить отпечаток фазового перехода первого рода.

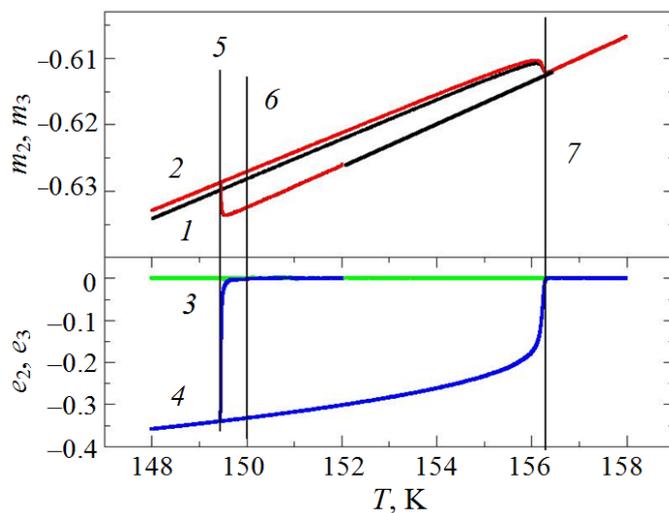
Рассмотрим указанные варианты более подробно.

1. Вариант $T_C > T_M$. Для этого варианта компьютерный эксперимент стартовал с температуры 158 К, которая снижалась с постоянной скоростью до значения 148 К, а затем снова повышалась до начального значения (рис. 2,а). На этом интервале проявлялся гистерезис компонент как структурного, так и магнитного параметров порядка. Причем их изменения протекали абсолютно синхронно, и переходы осуществлялись при одних и тех же температурах. Магнитное состояние не обладало никакой самостоятельностью и полностью следовало за структурным.

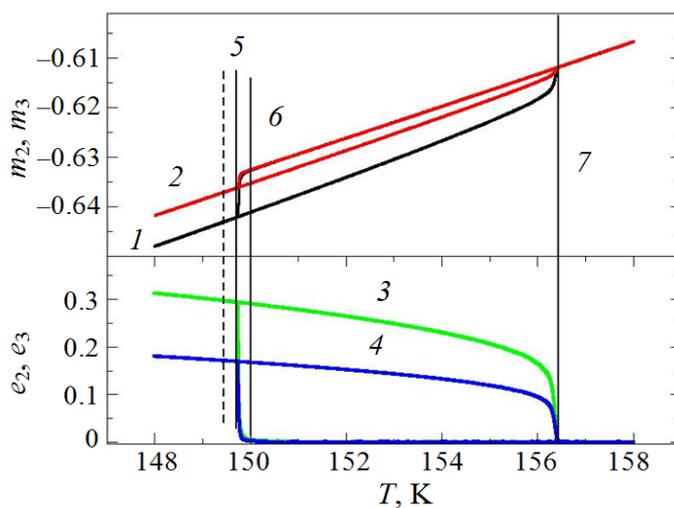
По знакам и значениям компонент структурного параметра порядка ($e_2 = 0$, $e_3 < 0$) при температурах ниже температуры T_M видно, что благодаря случайной комбинации флуктуаций в данном конкретном компьютерном эксперименте система выбрала переход $A \rightarrow M_1$ (см. рис. 1). Начальные зна-

чения магнитного момента были выбраны системой следующими: $m_1 = 0.6066$, $m_2 = m_3 = -0.6066$. Мартенситный минимум M_1 соответствует сокращению стороны z куба элементарной ячейки кристалла сплава Гейслера.

Ясно, что если многократно повторять данный эксперимент, то каждый раз система будет переходить не в одно и то же состояние, а приблизительно



a



б

Рис. 2. Температурные зависимости компонент магнитных m_2 (1), m_3 (2) и структурных e_2 (3), e_3 (4) параметров порядка при циклическом охлаждении–нагреве в окрестности интервала лабильности фазовых переходов $A \rightarrow M_1$ (а) и $A \rightarrow M_2$ (б). Прямые 5, 7 фиксируют температуры соответственно прямого и обратного мартенситных переходов, прямая 6 отмечает температуру T_M . Компонента m_1 имеет положительные значения, приблизительно равные компонентам m_2 и m_3 , взятым по абсолютной величине (ввиду избранного масштаба компонента m_1 не изображена). Вертикальная штриховая линия на рис. 2,б соответствует линии 5 на рис. 2,а

с одинаковой вероятностью случайным образом во все три состояния, изображенные на рис. 1. Например, на рис. 2,б приведен случай, когда система выбрала переход $A \rightarrow M_2$ ($e_2 > e_3 > 0$).

Последний случай соответствует сокращению стороны куба элементарной ячейки кристалла вдоль оси y декартовой системы координат. Сравнивая рис. 2,а и 2,б, видим, что прямой мартенситный переход на рис. 2,б происходит при несколько более высокой температуре. Этот факт связан с влиянием тепловых флуктуаций и шумов, а, возможно, и с взаимодействием подсистем.

Если сближать критические температуры T_C и T_M , но таким образом, чтобы разница между ними оставалась еще значительной, то качественная картина будет оставаться такой же, как описано выше. Отличие будет состоять лишь в том, что величина спонтанного магнитного момента, а следовательно, и ширина скачка по параметру порядка в области критических температур структурного фазового перехода будут меньше.

2. Варианты $T_C = T_A$ и $T_C = T_M$. Данные варианты интересны тем, что на интервале лабильности структурного фазового перехода $T_M - T_A$ параметры порядка обеих подсистем только зарождаются и сопоставимы по величине (рис. 3). Поскольку критические точки этих подсистем сближены, компьютерный эксперимент в обоих случаях стартовал из парамагнитной аустенитной фазы при нулевых значениях всех параметров порядка.

В варианте $T_C = T_A$ (рис. 3,а) с учетом выполнения неравенств $e_3 > 0$ и $e_2 < 0$ при понижении температуры система выбрала переход $A \rightarrow M_3$ (см. рис. 1). Этот случай соответствует сокращению стороны куба элементарной ячейки кристалла вдоль оси x декартовой системы координат. Компоненты магнитного момента с небольшой задержкой выходят на кривую типа Кюри–Вейса и вдоль нее изменяются синхронно до тех пор, пока система остается в аустенитном состоянии, т.е. до температуры T_M . Строго в точке T_M система переходит в мартенситное состояние M_3 , и параллельно с этим кинетические кривые компонент магнитного момента расщепляются, а именно: m_2 остается на месте; m_1 на продолжении кривой типа Кюри–Вейса скачком возрастает по абсолютной величине; m_3 , наоборот, уменьшается по абсолютной величине. При обратном мартенситном переходе имеет место гистерезис всех компонент магнитного момента, который заканчивается в окрестности точки $T_C = T_A$.

В компьютерном эксперименте, удовлетворяющем условию $T_C = T_M$ (рис. 3,б), с понижением температуры система вновь выбрала переход $A \rightarrow M_2$ (см. рис. 3,а). Все три компоненты магнитного момента выходят на разные уровни и имеют разные начала фазового перехода, т.е. разные критические температуры. Причем вначале все три компоненты переходят в мартенситное состояние при температурах чуть ниже T_C , но затем (по-видимому, в результате флуктуационной конкуренции) компонента m_1 возвращается снова к нулевому значению и ненулевые значения приобретает при температурах заметно ниже T_C .

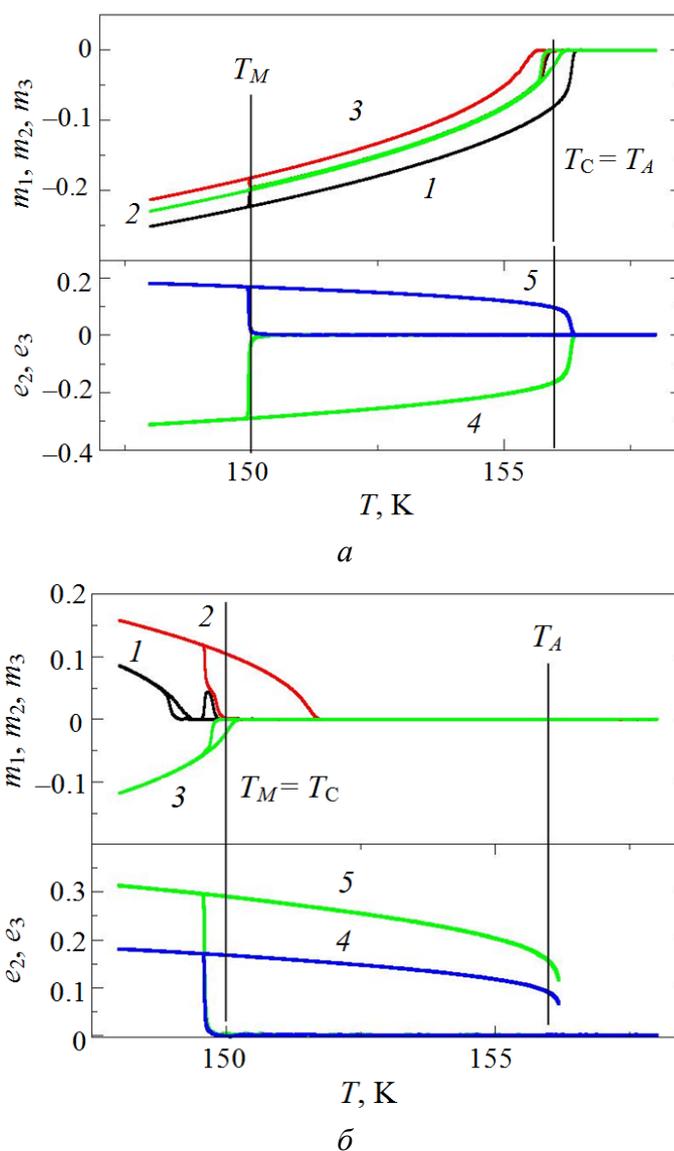


Рис. 3. Температурные зависимости компонент магнитных m_1 (1), m_2 (2), m_3 (3) и структурных e_2 (4), e_3 (5) параметров порядка при циклическом охлаждении–нагреве в условиях совпадения температур T_C и T_A (а), а также T_C и T_M (б)

При нагреве каждая из компонент магнитного момента демонстрирует свой гистерезис, причем последний тем шире, чем больше абсолютная величина компоненты. Факт наличия гистерезиса сам по себе примечателен, ибо свидетельствует о том, что в данном случае имеет место магнитный фазовый переход первого рода. По-видимому, на изменение рода фазового перехода повлияла связь со структурным фазовым состоянием.

Ориентация магнитного момента сложным образом направлена в пространстве и, очевидно, сильно отклоняется от направления главных диагоналей параллелепипеда элементарной ячейки мартенситной фазы. В то же время в процессе нагрева, когда компоненты m_1 и m_3 обращаются в нуль,

единственная ненулевая компонента m_2 свидетельствует о том, что ось магнитной анизотропии в данном случае направлена строго вдоль стороны y параллелепипеда. Кроме того, поскольку эта область лежит выше T_C , благодаря влиянию состояния структурной подсистемы магнитный порядок поддерживается в области парамагнитного состояния чисто магнитной подсистемы.

3. Вариант $T_C < T_M$. В данном варианте критические точки разнесены по температуре и, казалось бы, структурный и магнитный фазовые переходы должны протекать независимо и не могут воздействовать друг на друга. Что касается влияния магнитного фазового перехода на структурный, то здесь это очевидно, поскольку в области структурного фазового перехода макроскопический магнитный момент равен «тождественно» нулю. В то же время обратное утверждение неверно, поскольку структурные параметры порядка в области магнитного фазового перехода имеют конечное значение и согласно (1) могут вносить вклад в его протекание. На вопрос, каков характер этого влияния, помогает ответить специальный компьютерный эксперимент, в котором значение температуры Кюри выбрано равным 148 К, что на 2 К меньше температуры мартенситного фазового перехода, в данных экспериментах равной 150 К (рис. 4).

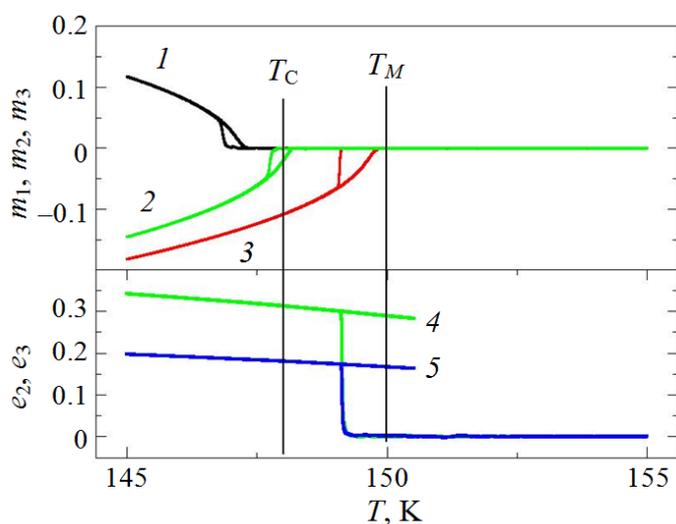


Рис. 4. Температурные зависимости компонент магнитных m_1, m_2, m_3 и структурных e_2, e_3 параметров порядка при циклическом охлаждении–нагреве для варианта $T_C < T_M$. Обозначения те же, что и на рис. 3

Из рис. 4 видно, что каждая компонента магнитного момента имеет как бы свою температуру Кюри. Вначале в процессе охлаждения фазовый переход испытывает компонента m_3 , затем – m_2 и наконец – m_1 . Причем компонента m_3 начинает фазовый переход раньше, чем его совершила бы чисто магнитная подсистема, а компонента m_1 – позже. Таким образом, мы имеем сложную картину вращения магнитного момента в пространстве. Вначале на некотором интервале температур он направлен вдоль оси z , потом его ори-

ентация выходит в плоскость yz , а на последней стадии фазового перехода – в пространственную область xuz .

В процессе нагрева картина разворачивается в обратном направлении, демонстрируя некоторый гистерезис по каждой компоненте. Таким образом, в последнем случае магнитный фазовый переход благодаря взаимодействию со структурной подсистемой, находящейся в одном из вариантов мартенситной фазы, приобретает черты фазового перехода первого рода. В завершение отметим, что ширина температурного гистерезиса для варианта $T_C < T_M$ тем меньше, чем больше разница между T_M и T_C , и в пределе, по-видимому, стремится к нулю.

Заключение

В рамках феноменологической теории Ландау с привлечением и с учетом тепловых флуктуаций и шумов по типу уравнений Ланжевена методом компьютерного эксперимента обнаружено и исследовано явление расщепления кинетических кривых магнитного момента для варианта $T_C > T_M$ в области температур структурного фазового перехода. Это расщепление связано с простым изменением направления главных диагоналей куба, вдоль которых ориентирован магнитный момент, вследствие тетрагонального сокращения одной из сторон куба при фазовом переходе.

Кроме того, в области температур структурного фазового перехода рассчитаны гистерезисные кривые для вариантов $T_C > T_M$, $T_C = T_A$, $T_C = T_M$ и $T_C < T_M$. Установлено, что во всех этих вариантах имеет место гистерезис компонент магнитного момента, что является признаком магнитного фазового перехода первого рода. Изменение рода фазового перехода связано с влиянием на магнитный фазовый переход структурной подсистемы. Если наличие гистерезиса компонент магнитного явления для варианта $T_C > T_M$ вполне очевидно, то природу гистерезиса в остальных случаях еще предстоит выяснить.

Предстоит также еще установить и природу того факта, что различные компоненты магнитного момента имеют разные критические температуры, вследствие чего при магнитном фазовом переходе магнитный момент сложно изменяет свою ориентацию в пространстве. Смещение начала магнитного фазового перехода для каждой компоненты магнитного момента в этом случае можно трактовать как некоторое расщепление кинетических кривых.

Результаты по расщеплению линий магнитного момента и гистерезису намагниченности были получены и в более ранних наших работах [12,13] для конкретных сплавов типа Гейслера. Однако вполне очевидно, что аналогичные явления будут иметь место и в других сплавах и соединениях, для которых характерно наличие одновременно структурного и магнитного фазовых переходов. Например, такого рода расщепления кинетических кривых магнитных моментов возможны в соединениях пниктидов марганца $MnAs$ и неполных сплавах Гейслера $MnNiGe$, которым свойственны ромбоэдрические искажения при структурном фазовом переходе [19,20]. Подобное возможно и для соединений $TiNi$.

Работа частично профинансирована грантом РФФ № 20-17-00748.

1. *P. Chowdhury, H. Sehitoglu*, Prog. Mater. Sci. **88**, 49 (2017).
2. *J. Zhang, C.C. Tasan, M.J. Lai, A.-C. Dippel, D. Raabe*, Nat. Commun. **8**, 1 (2017).
3. *S. Sadeghpour, S.M. Abbasi, M. Morakabati, L.P. Karjalainen*, J. Alloys Compd. **808**, 151741 (2019).
4. *F. Falk, P. Konopka*, J. Phys.: Condens. Matter **2**, 61 (1990).
5. *V.I. Levitas, D.L. Preston*, Phys. Rev. **B66**, 134206 (2002).
6. *P.J. Brown, J. Crangle, T. Konomata, M. Matsumoto, K.-U. Neumann, B. Ouladdiaf, K.R.A. Ziebeck*, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 10159 (2002).
7. *J.-Y. Chu*, Ph. D., London University (2005).
8. *V.A. L'vov, A. Kosogor, J.M. Barandiaran, V.A. Chernenko*, Acta Mater. **60**, 1587 (2012).
9. *Shape Memory Alloys – Processing, Characterization and Application*, F.M.B. Fernandes (Ed.), InTech, Janeza Trdine, Rijeka, Croatia (2013).
10. *L. Mañosa, A. Gonz`alez-Comas, E. Obradó, A. Planes, V.A. Chernenko, V.V. Kokorin, E. Cesari*, Phys. Rev. **B55**, 11068 (1997).
11. *A. Planes, L. Mañosa*, Solid State Physics **55**, 159 (2001).
12. *Л.С. Метлов, В.Д. Пойманов*, ФТВД **28**, № 1, 62 (2018).
13. *Л.С. Метлов, В.В. Коледов, В.Г. Шавров*, ФТВД **28**, № 1, 46 (2018).
14. *V.A. L'vov, E.V. Gomonaj, V.A. Chernenko*, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 4587 (1998).
15. *A.N. Vasil'ev, A.D. Bozhko, V.V. Khovailo, I.E. Dikshtein, V.G. Shavrov, V.D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, J. Tani*, Phys. Rev. **B59**, 1113 (1999).
16. *Л.С. Метлов, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, Ю.Д. Заворотнев, Ю.В. Техтелев*, ФТВД **30**, № 2, 56 (2020).
17. *L.M.A. Bettencourt*, Phys. Rev. **D53**, 045020 (2001).
18. *Л.С. Метлов, А.Г. Петренко*, ФТВД **28**, № 3, 46 (2018).
19. *В.И. Вальков, В.И. Каменев, В.И. Митюк, И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, Т.Ю. Деликатная*, ФТТ **59**, 266 (2017).
20. *В.И. Вальков, А.В. Головчан, В.В. Коледов, Б.М. Тодрис, В.И. Митюк*, ФТТ **62**, 710 (2020).

L.S. Metlov, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, Yu.V. Tekhteleev, A.G. Petrenko

SPLITTING AND HYSTERESIS OF MAGNETIC MOMENT IN THE COURSE OF A MARTENSITIC PHASE TRANSITION BY THE EXAMPLE OF A HEUSLER ALLOY

Within the frameworks of phenomenological theory by Landau, a splitting of kinetic curves of the magnetic moment has been found by computer experiment in the temperature range of the structural phase transition under the condition of $T_C > T_M$. Hysteresis curves of the magnetic moment have been calculated at varied ratio of the critical temperatures $T_C > T_M$, $T_C = T_M$ and $T_C < T_M$. It has been established that the hysteresis of the components of the magnetic moment is present in all the cases that is a sign of the first-order magnetic phase transition. Besides, it has been found that the components of the magnetic moment are characterized by different critical temperatures. That is the reason why the change in the spatial orientation of the magnetic moment is complex.

Keywords: magnetic phase transitions, structural (martensitic) phase transitions, critical temperatures, hysteresis

Fig. 1. Relief of the free energy on the plane of order parameters e_2 and e_3 at temperature T_{eq} [16]: 0 – austenitic minimum A ; 1, 2 and 3 – martensitic minima M_1, M_2, M_3

Fig. 2. Temperature dependences of the components of the magnetic order parameters m_2 (1), m_3 (2) and the structural ones e_2 (3), e_3 (4) under cyclic cooling and heating in the vicinity of the lability area of phase transitions $A \rightarrow M_1$ (a) and $A \rightarrow M_2$ (b). Lines 5, 7 fix the temperatures of the direct and reverse martensitic transitions, respectively, line 6 marks temperature T_M . Component m_1 is of a positive value close to absolute values of components m_2 and m_3 (component m_1 has not been drawn because of the selected scale). The vertical dashed line in fig. 2,b corresponds to line 5 in fig. 2,a

Fig. 3. Temperature dependences of the components of magnetic order parameters m_1 (1), m_2 (2), m_3 (3) and the structural ones e_2 (4), e_3 (5) under cyclic cooling and heating at coinciding temperatures T_C and T_A (a), T_C and T_M (b)

Fig. 4. Temperature dependences of the components of the magnetic order parameters m_1, m_2, m_3 and the structural ones e_2, e_3 under cyclic cooling and heating at $T_C < T_M$. The symbols are the same as in fig. 3

PACS: 66.30.Hs, 82.35.Cd, 82.45.Gj, 82.45.Wx, 88.30.pd

В.И. Барбашов, Э.В. Чайка

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, СШИТОГО СУЛЬФОЯНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ

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

Статья поступила в редакцию 5 января 2021 года

Методом импедансной спектроскопии экспериментально исследовано влияние рабочей температуры и концентрации сульфоянтарной кислоты (SSA) на электропроводность мембран на основе поливинилового спирта (PVA). Установлен рост удельной проводимости пленок с увеличением концентрации сульфоянтарной кислоты от 30 до 40 wt% и с уменьшением температуры от 40 до 7°C. Сделан вывод о перспективности использования полимерных пленок изученных составов при их последующем протонном допировании.

Ключевые слова: протонпроводящие полимерные пленки, поливиниловый спирт, сульфоянтарная кислота, электропроводность, импеданс

Введение

В настоящее время технологии получения энергии с применением топливных элементов выступают в качестве перспективной и экологичной альтернативы традиционной энергетике, основанной на использовании ископаемого топлива. Значительный прогресс в этой области был достигнут в разработке полимерных мембран – главных компонентов низкотемпературных топливных элементов для электрогенераторов, электролизеров и биофильтров [1]. На сегодняшний день критическими факторами, препятствующими коммерческому успеху внедрения топливных элементов из полимерных электролитических мембран, являются низкая долговечность и высокая стоимость мембранных материалов и платинового катализатора. В качестве примера можно привести топливные элементы, устанавливаемые в автомобилях. Стоимость применяемых в них полимерных электролитических мембран типа Nafion™ N117 общей площадью 9 m^2 равна 17919 \$, что составляет 31% от продажной цены автомобиля [2]. Кроме того, большинство мембран нуждаются в особых условиях проведения электролиза. Например, широко используемые на практике мембраны Nafion работают в жидкости только с низкой кислотностью и только с определенными катализаторами.

Актуальность практического применения мембран из протонпроводящих полимерных пленок в альтернативной энергетике стимулировала исследова-

ния в направлениях как улучшения эксплуатационных свойств и снижения себестоимости пленок типа Nafion, так и создания новых полимерных протонпроводящих материалов с низкой газовой проницаемостью. По мнению исследователей, при оптимизации существующих и создании новых полимерных электролитов необходимо обеспечить устойчивость материалов к водным растворам кислот, их биосовместимость, а также соответствующее содержание воды, необходимое для протонной проводимости. Кроме того, требуется ограничить набухание полимерных материалов с целью повышения их механической стабильности [4–7]. Для этого используют различные типы и методы получения полимерных электролитических мембран, в частности сополимеризацию, сшивание, термическую обработку, допирование твердыми донорами, смешивание полимеров и др.

Среди электролитов, альтернативных патентованным коммерческим пленкам, центральное место занимают мембраны на основе PVA, отличающиеся низкой себестоимостью и малой собственной газопроницаемостью при относительно высоких значениях удельной электропроводности [2,4–10]. Для достижения высокой катионной проводимости в электролиты на основе PVA практически всегда вводят протонный донор в виде твердых неорганических или органических кислот. Одним из эффективных протонных доноров, используемых в пленках на основе PVA, является SSA.

Ранее влияние концентрации сульфоянтарной кислоты C_{SSA} на электропроводность таких мембран исследовалось при разработке сепараторов для микробных топливных элементов [9]. Было показано, что наилучшую электрическую производительность среди сшитых мембран PVA с величиной C_{SSA} от 5 до 20 wt% дают мембраны с $C_{SSA} = 15$ wt%. Такая сшитая мембрана была рентабельной, не поддавалась биологическому разложению и рекомендовалась в качестве сепаратора для микробного топливного элемента.

Из других последних работ в этой области необходимо отметить исследование влияния величины C_{SSA} с допированием бемитом γ -AlO(OH) на производительность мембраны на основе PVA [8]. Авторами было установлено, что протонная проводимость напрямую зависит от количества сульфонатных групп, присутствующих в мембране.

Перспективы изготовления мембран PAV/SSA с высокими функциональными свойствами путем дальнейшего их допирования широким спектром химических соединений стали основанием для изучения влияния более значительных концентраций SSA на протонную проводимость мембран на основе PVA. Так, высокие проводящие свойства в системе PVA/SSA (10 wt%) были получены при допировании ее монтмориллонитом. Этот протонный донор представляет собой минерал класса слоистых силикатов, отличающийся от каолина практически полным отсутствием алюминия [7].

Во всех указанных работах, как и в других аналогичных исследованиях, в качестве базового соединения использовался PVA, молекулы которого сшивались либо SSA в различной пропорции, либо с помощью других методик, упомянутых выше.

В данной работе методом импедансной спектроскопии изучено влияние рабочей температуры и концентрации SSA на проводимость полимерных пленок на основе PVA.

Материалы и методика эксперимента

Композитные полимерные мембраны на основе PVA были получены методом литья из его раствора. Сначала растворением 10 wt% порошка PVA готовили его гомогенный раствор в дистиллированной воде при перемешивании и нагревании до 90°C. Навеску SSA, соответствующую конечной композиции 30, 35 и 40 wt% SSA, растворяли в воде и выливали в раствор PVA. Затем раствор PVA/SSA повторно нагревали до 90°C при перемешивании. Горячую гомогенную смесь немедленно (во избежание испарения воды) выливали на чистые стеклянные пластины и сушили в комнатных условиях окружающей среды (ГОСТ 6433.1–71). Полученные пленки были достаточно прочными и эластичными, имели слабую адгезию со стеклом, а также отличались хорошей однородностью и отсутствием пузырьков. Все исследуемые пленки имели постоянную (0.45 ± 0.05 mm) толщину по всей рабочей поверхности площадью $S \approx 1.76$ cm². Хранение в воздушной среде при комнатной температуре в течение 4 месяцев не оказало заметного влияния на электрические характеристики пленок, что свидетельствует об их высокой стабильности.

Измерения ионной проводимости осуществляли при равновесном давлении водяных паров при каждой температуре в диапазоне от 7 до 43.5°C. Отклонение от заданного значения при 7°C не превышало $\pm 2^\circ$, при всех других температурах – $\pm 0.5^\circ$.

Ионную проводимость полученных тонкопленочных образцов твердых полимерных электролитов исследовали методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот 0.2 Hz–300 kHz. В экспериментах использовали симметричную ячейку с блокирующими электродами из нержавеющей стали. Блок-схема установки приведена на рис. 1.

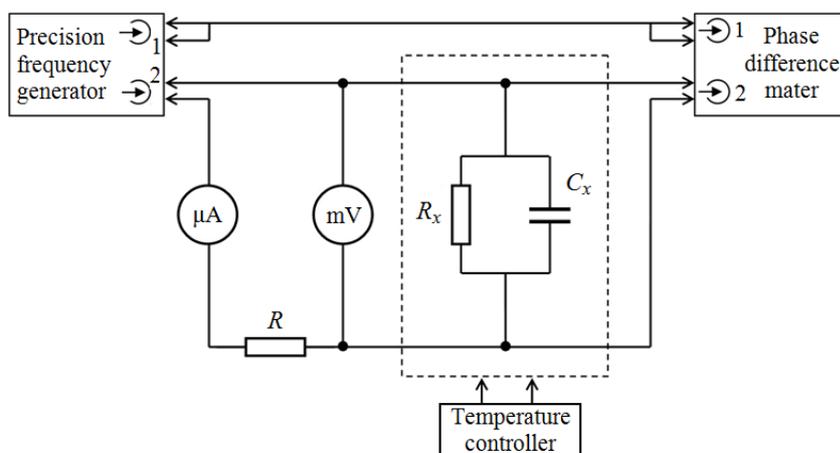
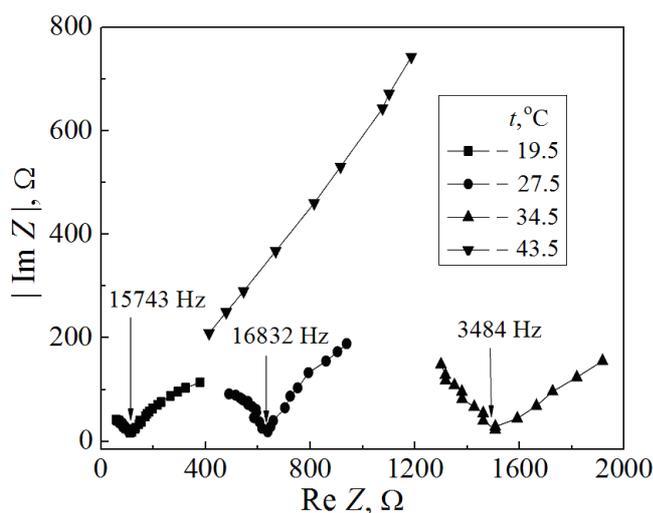


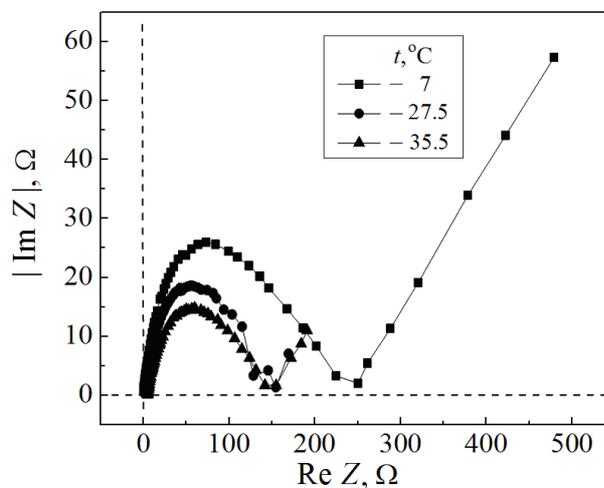
Рис. 1. Блок-схема установки для измерения низкочастотного импеданса полимерных пленок

Результаты и их обсуждение

При различных температурах были измерены годографы импеданса пленок на основе PVA, не сшитого (рис. 2,*a*) и сшитого 40 wt% SSA (рис. 2,*б*). Как видно из рис. 2,*б*, сшивание молекул PVA приводит к снижению сопротивления пленок более чем на порядок вследствие роста концентрации протонных доноров. Представленные годографы импеданса показывают уменьшение величины активного электрического сопротивления R пленок при понижении температуры. Реактивная составляющая комплексного сопротивления $\text{Im } Z$ увеличивается с уменьшением температуры. Приведенные зависимости свидетельствуют не только о слабости термоактивационного процесса, связанного с допированием протонов, но и о проявлении эффекта «металлизации» в виде уменьшения величины R с ростом температуры.



a



б

Рис. 2. Годографы импеданса пленок на основе PVA, не сшитого (*a*) и сшитого 40 wt% SSA (*б*), полученные при различных температурах t

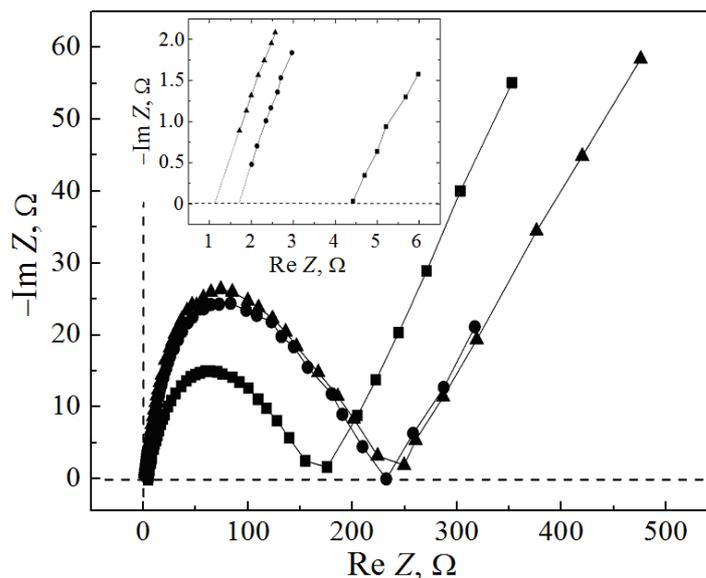


Рис. 3. Нодографы полимерных пленок на основе PVA, сшитого SSA различной концентрации (C_{SSA} , wt%: ■ – 30, ● – 35, ▲ – 40), измеренные при 7°C в интервале используемых частот 3 Hz– 50 kHz; на вставке – интервал частот 8–50 kHz

На рис. 3 показана зависимость от концентрации SSA комплексного сопротивления Z мембран, измеренного при различных частотах. Величину R находили экстраполяцией кривых нодографов (см. вставку на рис. 3) при значениях реактивной части комплексного сопротивления $\text{Im } Z = 0$. Удельную проводимость исследуемых полимерных мембран вычисляли по закону Ома:

$$\sigma = \frac{d}{RS},$$

где d – толщина полимерной мембраны, S – ее площадь.

Метод «отсечки» (определение величины электросопротивления при экстраполяции кривой нодографа к оси $\text{Re } Z$) используется в большинстве работ в качестве способа установления электрических характеристик мембраны. Задачей исследователей является получение минимального значения объемной составляющей реальной части комплексного сопротивления Z . Величина реактивной части комплексного сопротивления $\text{Im } Z$ отражает тот факт, что измерительная ячейка представляет собой конденсатор.

Как отмечалось выше, PVA, сшитый SSA в различной пропорции, является базовым соединением, которое при последующем его допировании используется для получения полимерных мембран с высокой удельной проводимостью. На рис. 4 приведены литературные данные и результаты настоящих исследований зависимости удельной проводимости пленок PVA/SSA от величины C_{SSA} . Сравнение результатов, полученных при различных температурах, позволяет сделать важный вывод: технология изготовления пленок

PVA/SSA, используемая в настоящей работе, отвечает современным требованиям. При этом значения удельной проводимости близки к экстремальным.

Необходимо отметить, что результаты настоящего исследования не согласуются с данными работы [10], где утверждается, что на зависимостях σ – C_{SSA} максимум величины σ пленок PVA/SSA наблюдается при $C_{SSA} = 15$ wt%, а также с результатами работы [11], в которой указывается, что максимальное значение σ таких пленок не превышает величину $2.4 \cdot 10^{-2}$ S/cm.

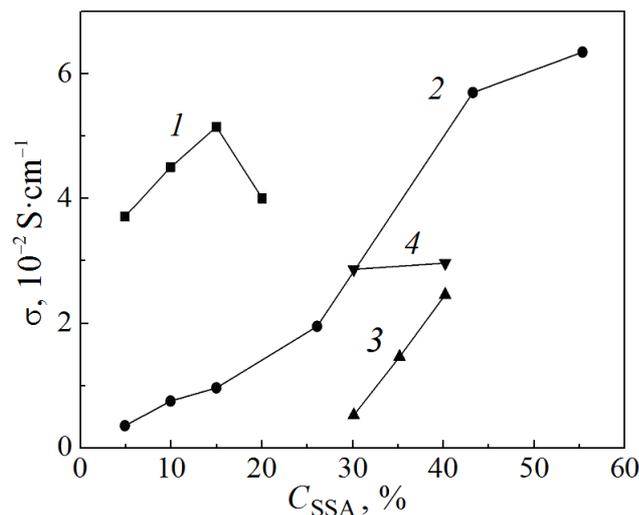


Рис. 4. Зависимости удельной проводимости σ мембран PVA/SSA от величины C_{SSA} и температуры: 1 – данные [9], $t = 25^{\circ}\text{C}$; 2 – данные [8], $t = 20^{\circ}\text{C}$; 3, 4 – результаты настоящей работы при температурах соответственно 7 и 29°C

Наблюдаемые расхождения в значениях удельной проводимости могут носить и объективный характер. В частности, важными факторами являются процент сшивок, температура и влажность окружающей среды, размеры пленок, материал электродов, величина амплитуды напряжения, прикладываемого к образцу, и др. [1,2,4,8].

В заключение отметим, что исследованные в работе пленки PVA/SSA обладали высокой прочностью, стабильностью электрических свойств и достаточно высокой удельной проводимостью при относительно низких температурах. Все указанные характеристики имеют существенное значение при использовании методик дополнительного протонного допирования пленок с целью повышения их удельной электропроводности.

Выводы

Методом импедансной спектроскопии исследовано влияние рабочей температуры и концентрации SSA на проводимость полимерных пленок на основе PVA.

Установлен рост удельной проводимости таких пленок при повышении концентрации сульфоянтарной кислоты от 30 до 40 wt%, а также при снижении температуры эксперимента с 40 до 7°C.

Авторы выражают глубокую признательность канд. физ.-мат. наук И.Ю. Прохорову за изготовление полимерных пленок указанных составов.

1. И.А. Стенина, Е.Ю. Сафронова, А.В. Левченко, Ю.А. Добровольский, А.Б. Ярославцев, Теплоэнергетика № 6, 4 (2016).
2. C.Y. Wong, W.Y. Wong, K.S. Loh, W.R.W. Daud, K.L. Lim, M. Khalid, R. Walvekar, Polym. Rev. **60**, 171 (2020).
3. F. Altaf, R. Gill, R. Batoool, M. Drexler, F. Alamgir, G. Abbas, K. Jacob, Eur. Polym. J. **110**, 155 (2019).
4. И.Ю. Прохоров, Электрохимическая энергетика **17**, 89 (2017).
5. И.Ю. Прохоров, ФТВД **29**, № 2, 98 (2019).
6. В.И. Барбашов, Э.В. Чайка, ФТВД **29**, № 3, 116 (2019).
7. А.И. Карелин, А.В. Писарева, Р.В. Писарев, Ю.А. Добровольский, Высокомолекулярные соединения. Серия Б **60**, 41 (2018).
8. P.N. Oliveira, M. Catarino, C.M.O. Müller, L. Brandão, D.A. Pacheco Tanaka, J.R. Bertolino, A.M. Mendes, A.T.N. Pires, J. Appl. Polym. Sci. **131**, 40148 (2014).
9. Y. Hou, K. Li, H. Luo, G. Liu, R. Zhang, B. Qin, S. Chen, Front. Environ. Sci. Eng. **8**, 137 (2014).
10. F.A.M. Loureiro, E.S. de Marins, G.D.C. dos Anjos, A.M. Rocco, R.P. Pereira, Polímeros **24**, 49 (2014).
11. M.S. Boroglu, S.U. Celik, I. Boz, A. Bozkurt, J. Mater. Res. **28**, 1458 (2013).

V.I. Barbashov, E.V. Chaika

ELECTRIC CONDUCTIVITY OF MEMBRANES BASED ON POLYVINYL ALCOHOL CROSSLINKED WITH SULFOSUCCINIC ACID

The effects of the operating temperature and the concentration of sulfosuccinic acid (SSA) on the electrical conductivity of membranes based on polyvinyl alcohol (PVA) were studied by impedance spectroscopy. It was found that an increase in the concentration of sulfosuccinic acid from 30 to 40 wt% and a decrease in the operating temperature from 40 to 7°C cause an increase in the specific conductivity of the films. A conclusion has been made that the use of the studied polymer films is promising in the case of their subsequent proton doping.

Keywords: proton-conductive polymer films, polyvinyl alcohol, sulfosuccinic acid, electrical conductivity, impedance

Fig. 1. Flow chart of the device for low-frequency impedance spectroscopy of polymer films

Fig. 2. Hodographs of impedance of the PVA-based films, without cross-linking (a) and with cross-linking with 40 wt% SSA (b), registered at different temperatures *t*

Fig. 3. Hodographs of PVA-based polymer films crosslinked with SSA of varied concentration (C_{SSA} , wt%: ■ – 30, ● – 35, ▲ – 40), registered at 7°C within the frequency range of 3 Hz–50 kHz; on the inset – in the high frequency range of 8–50 kHz

Fig. 4. Dependences of the specific conductivity σ of PVA/SSA membranes on the concentration of sulfosuccinic acid and the temperature: 1 – data reported in [9], $t = 25^\circ\text{C}$; 2 – data reported in [8], $t = 20^\circ\text{C}$; 3, 4 – results of the present work at the temperature of 7 and 29°C , respectively

PACS: 71.70.-d, 75.10.Dq, 75.30.Et, 76.30.-v

А.А. Прохоров¹, Р.А. Миникаев³, А.Д. Прохоров²

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В КРИСТАЛЛЕ EuGa₃(VO₃)₄ ПО ДАННЫМ ЭПР ИОНА Gd³⁺

¹Institute of Physics AS CR, Prague, Czech Republic

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

³Institute of Physics P.A.S., Warsaw, Poland

Статья поступила в редакцию 31 марта 2021 года

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) изучено основное состояние примесных ионов Gd³⁺ в кристалле EuGa₃(VO₃)₄ в интервале температур 4–560 К. Обнаружен фазовый переход при 380 К, при котором параметры спектра резко изменяются. Спектр интерпретируется с помощью спинового гамильтониана аксиальной симметрии ($g = 1.993 \pm 0.001$, $b_2^0 = 256.5 \pm 0.3$, $b_4^0 = -13.03 \pm 0.14$, $b_6^0 = 0.21 \pm 0.2$ при $T = 298$ К, параметры b_n^m указаны в единицах 10^{-4} ст⁻¹). В рамках суперпозиционной модели кристаллического поля проанализированы искажения ближайшего окружения иона гадолиния и их изменения при фазовом переходе.

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, мультиферроик, редкая земля, алюмоборат, галлоборат, спиновый гамильтониан

Введение

Бораты с общей формулой RM₃(VO₃)₄ (где R – редкоземельные ионы или иттрий, а M – трехвалентные ионы Al, Fe, Ga, Cr, Sc) привлекают внимание исследователей благодаря их уникальным физическим характеристикам. Редкоземельные ионы расположены на достаточно большом расстоянии друг от друга, вследствие чего значительно уменьшаются спин-спиновые взаимодействия и улучшаются люминесцентные характеристики, что, в свою очередь, важно для твердотельных лазеров. Особый интерес проявляется к небольшим лазерам с накачкой светодиодами в зелено-голубой спектральной области [1–3].

Возможность вводить в кристаллы как редкоземельные ионы, так и ионы группы железа делает их привлекательными с точки зрения магнетизма, поскольку взаимодействие двух магнитных подсистем приводит к ряду особенностей. Взаимодействие между ионами железа в квазиодномерных цепочках GdFe₃(VO₃)₄ вызывает антиферромагнитное упорядочение при 37 К, а взаимодействие с редкоземельной подсистемой – спин-переориентационный переход при 10 К [4,5]. В кристаллах TbAl₃(VO₃)₄ при температуре 0.4 К на-

блюдался фазовый переход в магнитоупорядоченную фазу [6]. В кристаллах $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ обнаружен гигантский магнитоэлектрический эффект, что позволяет отнести их к разряду мультиферроиков [7,8]. Серия работ посвящена исследованию спектров ЭПР в боратах алюминия [9–21].

Примеси во многих случаях определяют полезные свойства кристаллов, поэтому энергетические состояния, местоположение примеси и искажения кристаллической структуры, которые они создают, являются предметом многих исследований. Электронный парамагнитный резонанс является весьма информативным методом, позволяющим установить симметрию активного центра, его зарядовое состояние, направление магнитных осей и в ряде случаев расположение компенсатора, если заряд примеси не совпадает с зарядом замещенного иона хозяйской решетки. Но даже при изовалентном замещении примесный ион искажает локальное окружение. Определить такие искажения можно, анализируя изменения спектра с помощью осевого и всестороннего давления [22] или же прибегая к эмпирической модели суперпозиции, которая показала свою адекватность при анализе локальных искажений примесных ионов [23]. Примесные центры являются полезным зондом, отражающим состояние кристалла, в частности структурные фазовые переходы.

Кристаллы $\text{RGa}_3(\text{VO}_3)_4$, которые, по данным работ [24–28], относятся к той же пространственной группе $R32$, что и алюмобораты, изучены значительно меньше. Недавно был обнаружен большой магнитоэлектрический эффект в кристаллах $\text{HoGa}_3(\text{VO}_3)_4$ [29], который сравним с аналогичным эффектом в алюмоборате гольмия. Таким образом, исследование различных свойств ReGa -боратов представляет интерес не только в познавательном плане, но и в связи с практическим применением в области лазерной и нелинейной оптики и спинтроники.

Цель настоящей работы – изучение спектра ЭПР иона Gd^{3+} , внедренного в кристалл $\text{EuGa}_3(\text{VO}_3)_4$ в качестве примеси, в широком интервале температур и давлений, а также анализ спектра на основе суперпозиционной модели кристаллического поля [23].

Экспериментальные результаты

Кристаллы семейства боратов, такие как $\text{RGa}_3(\text{VO}_3)_4$, кристаллизуются в структуре хантита $\text{CaMg}_3(\text{VO}_3)_4$ с пространственной группой $R32$. На рис. 1 показан фрагмент кристаллической структуры $\text{EuGa}_3(\text{VO}_3)_4$. Элементарная ячейка бората галлия содержит $Z = 3$ формульных единиц. Координационные многогранники Eu^{3+} , Ga^{3+} и V^{3+} представляют собой тригональные призмы, октаэдры и треугольники, образованные атомами кислорода. Редкоземельные ионы расположены вдоль оси C_3 в слегка искаженных призмах с верхними треугольниками, повернутыми относительно нижних. Ионы Ga^{3+} находятся в кислородных октаэдрах, которые связаны по краям, образуя скрученные столбцы вдоль оси C_3 . Атомы B1 и B2 расположены в кисло-

родных треугольниках двух типов: B1 – в треугольниках, перпендикулярных тройным осям и чередующихся с Eu-призмами; B2 – в треугольниках, соединяющих витые столбцы Ga-октаэдров.

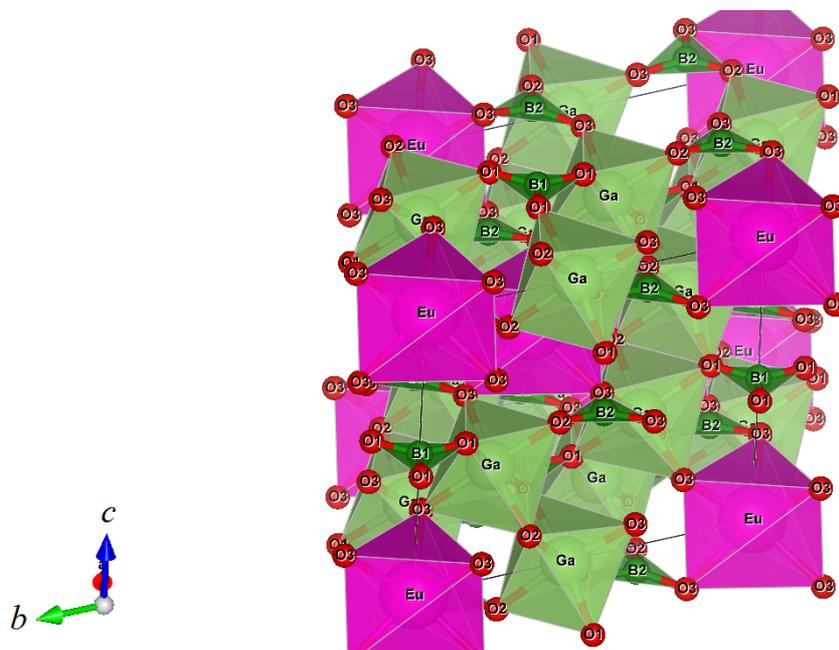


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$

Кристаллы $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$, легированные 0.2% Gd^{3+} , были получены путем спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. В качестве растворителя использовали $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$ [24,25]. Рост происходил при охлаждении раствора от 900 до 700°C со скоростью 2 deg/h. В результате были получены прозрачные ограненные кристаллы размером 0.5–1 mm. Спектры ЭПР измеряли в X-диапазоне при температурах 4–560 K.

Ион трехвалентного гадолиния имеет наполовину заполненную электронную оболочку с конфигурацией $4f^7$. Основной мультиплет $^8S_{7/2}$ ($L = 0$, $S = 7/2$) восьмикратно вырожден в свободном ионе. В тригональном кристаллическом поле европий-галлиевого бората вырожденное состояние расщепляется на четыре крамеровских дублета. Спектр ЭПР состоит из семи линий поглощения, обязанных своим происхождением внутри- и междублетным переходам.

На рис. 2 показаны спектры ЭПР иона Gd^{3+} в ориентациях, когда внешнее магнитное поле параллельно оси C_3 кристалла и перпендикулярно ей. Угловая зависимость спектра в плоскости $(10\bar{1}0)$ представлена на рис. 3. В плоскости (0001) , перпендикулярной оси C_3 , спектр не изменяется. Поскольку ион Gd^{3+} замещает в исследуемом кристалле ион Eu^{3+} , находящийся в узле с симметрией D_3 , для описания спектра ЭПР взят спиновый гамильтониан тригональной симметрии [30]:

$$H = \beta \mathbf{V} g \hat{S} + \frac{1}{3} b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{60} (b_4^0 O_4^0 + b_4^3 O_4^3) + \frac{1}{1260} (b_6^0 O_6^0 + b_6^3 O_6^3 + b_6^6 O_6^6), \quad (1)$$

где β – магнетон Бора, \mathbf{V} – вектор магнитной индукции, \hat{S} – оператор электронного спина, b_n^m – определяемые параметры, O_n^m – спиновые операторы Стивенса [30].

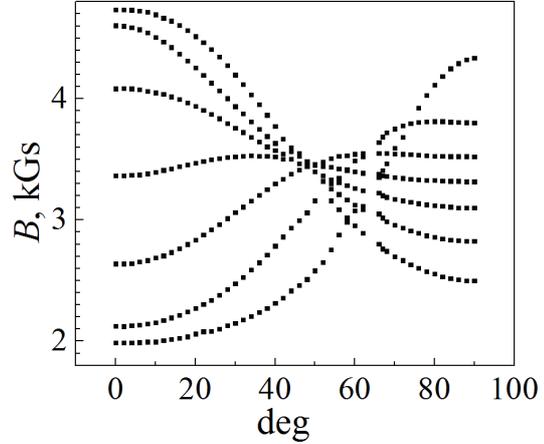


Рис. 2. Спектры ЭПР иона Gd^{3+} в кристалле $EuGa_3(BO_3)_4$ при магнитном поле, параллельном (кривая 1) и перпендикулярном (кривая 2) оси C_3

Рис. 3. Угловая зависимость спектра ЭПР иона Gd^{3+} в кристалле $EuGa_3(BO_3)_4$ в плоскости $(10\bar{1}0)$ от оси $C_3(0)$ к перпендикулярной (90) плоскости

В результате обработки экспериментальных данных и расчета параметров спинового гамильтониана получено: $g = 1.993 \pm 0.001$, $b_2^0 = 256.5 \pm 0.3$, $b_4^0 = -13.03 \pm 0.14$, $b_6^0 = 0.21 \pm 0.2$. Параметры b_n^m указаны в единицах 10^{-4} cm^{-1} . Поскольку параметры b_4^3 , b_6^3 , b_6^6 значимо не улучшают результат, при описании спектра можно ограничиться только аксиальными членами спинового гамильтониана.

В итоге получаем, что g -фактор практически изотропный, а начальное расщепление спектра определяют три параметра: b_2^0 , b_4^0 и b_6^0 , т.е. спектр очень близок к чисто аксиальному. Знак параметра b_2^0 находим по соотношению интенсивностей низко- и высокополевой линий спектра при низкой температуре. При понижении температуры интенсивность низкополевой линии спектра уменьшается относительно интенсивности высокополевой линии, что однозначно определяет знак параметра $b_2^0 > 0$.

Таким образом, самым нижним по энергии оказывается дублет $\pm 1/2$, и далее по мере возрастания $\pm 3/2$, $\pm 5/2$, $\pm 7/2$. Получены следующие энергетические расстояния между дублетами, cm^{-1} : $\Delta_1(\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2) = 670.4 \cdot 10^{-4}$, $\Delta_2(\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2) = 1153.36 \cdot 10^{-4}$, $\Delta_3(\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2) = 1277.34 \cdot 10^{-4}$.

Ширины линий поглощения, относящихся к переходам между уровнями энергии с различными квантовыми числами, отличаются и составляют 63 Gs для перехода ($\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$), 45 Gs – для перехода ($\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$), 30 Gs – для перехода ($\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$). Минимальную ширину (15 Gs) имеет переход ($+1/2 \leftrightarrow -1/2$).

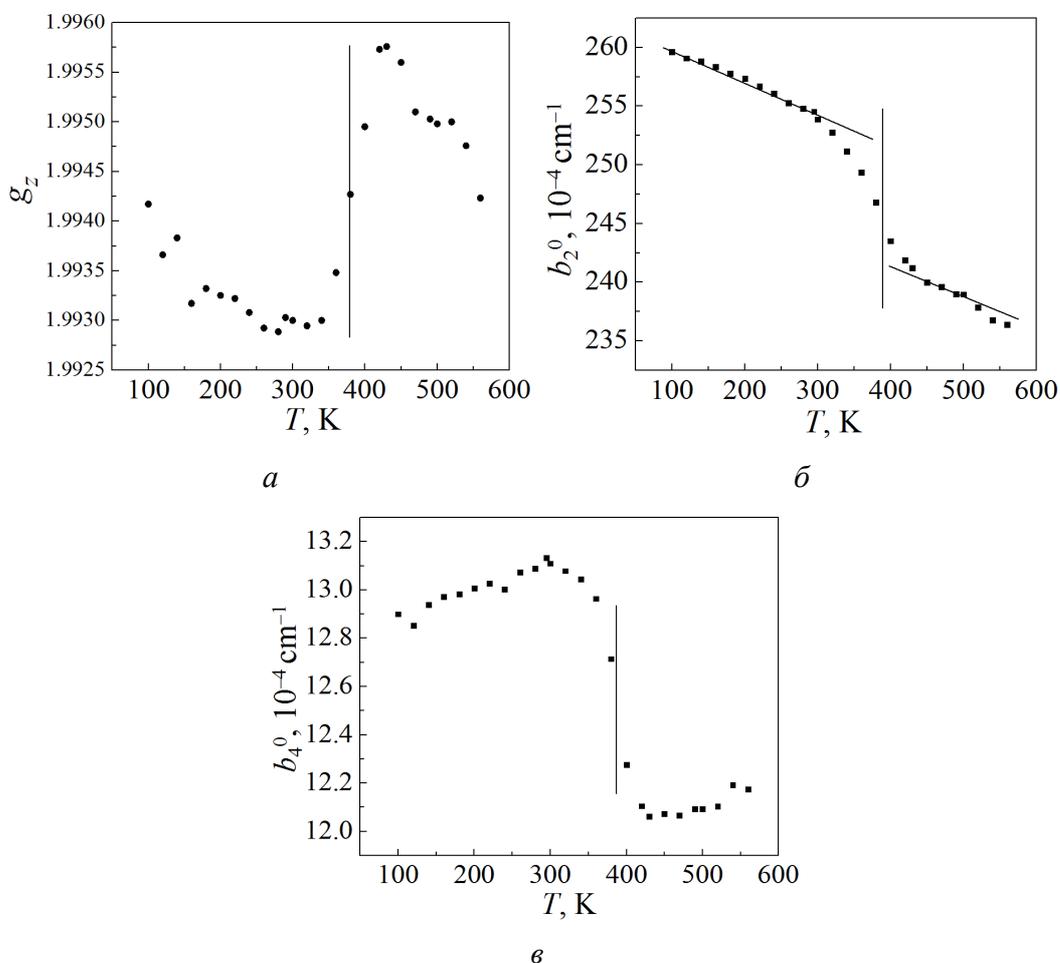


Рис. 4. Температурные зависимости g -фактора (а), а также параметров спинового гамильтониана b_2^0 (б) и b_4^0 (в)

Ширина линии поглощения определяется несколькими факторами: спин-спиновым взаимодействием между ионами гадолиния, электронно-ядерным взаимодействием ионов Gd^{3+} с ядерными моментами окружающих их соседей, неоднородностью кристаллического поля. Спин-спиновое взаимодействие между ионами гадолиния мало из-за низкой концентрации примесных ионов Gd^{3+} . Электронно-ядерное взаимодействие ионов Gd^{3+} с ядерными моментами окружающих их соседей является основной причиной уширения центрального перехода ($+1/2 \leftrightarrow -1/2$). В ближайшем окружении иона Gd^{3+} находятся ядра бора (ядерный спин 3/2 и магнитный момент 2.688 ядерных магнетонов Бора, относительная распространенность 80.39%), а также ядра

алюминия (ядерный спин $5/2$, магнитный момент 3.64, относительная распространенность 100%). Первые два механизма, влияющие на ширину линии, дают незначительный вклад. Таким образом, основной причиной уширения переходов ($\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$) и ($\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$) является неоднородность кристаллического поля в местах расположения примеси гадолиния. Оценка показывает, что разброс параметра b_2^0 в пределах 1% объясняет наблюдаемое уширение.

Температурная зависимость спектра ЭПР Gd^{3+} была измерена в широком диапазоне от 4 до 560 К. Во всем диапазоне спектр может быть описан аксиальным спиновым гамильтонианом, параметры которого в зависимости от температуры показаны на рис. 4. В области от 4 до 100 К спектр изменяется очень незначительно. При температурах выше 100 К на зависимостях можно выделить три интервала: от 100 до 300 К и от 420 до 560 К, на которых параметры изменяются линейно, что связано с температурным расширением кристалла, и от 300 до 420 К, на котором наблюдается резкое нелинейное изменение параметров. Последний участок температурной зависимости можно трактовать как структурный фазовый переход с центром 380 К, при котором изменяются параметры кристаллического поля в узле с редкоземельным ионом.

Обсуждение результатов

Обсудим полученные результаты с точки зрения суперпозиционной модели кристаллического поля [23]. Эта модель основана на предположении, что кристаллическое поле может быть выражено как сумма аксиально-симметричных вкладов всех ближайших лигандов, окружающих парамагнитный ион.

Применительно к ионам, находящимся в S -состоянии, предполагается, что параметры спинового гамильтониана, описывающего расщепление основного состояния (в нашем случае это $^8S_{7/2}$), можно представить в следующем виде:

$$b_2^m = \sum b_2(R_i) K_2^m(\vartheta_i, \varphi_i), \quad b_2(R_i) = b_2(R_0)(R_0/R_i)^t, \quad (2)$$

где $K_2^m(\vartheta_i, \varphi_i)$ – координатный фактор, определяемый угловыми координатами лигандов; $b_2(R_0)$ – внутренний параметр; R_0 – справочная величина, найденная из анализа ранее проведенных исследований, в которых определялся параметр $b_2(R_0)$; t – показатель степени.

В исследуемом кристалле $EuGa_3(VO_3)_4$ примесный ион Gd^{3+} окружен шестью ионами O^{2-} , которые расположены в вершинах призмы с одинаковыми расстояниями. Таким образом, выражение для b_2^0 имеет вид

$$b_2^0 = 3b_2(R_0)(R_0/R)^t(3\cos^2\vartheta - 1). \quad (3)$$

Согласно работе [32] для лигандов O^{2-} с координационным числом шесть $b_2(R_0) = -(2000 \pm 500) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $t = 2,5 \pm 1,5$, $R_0 = 2.699 \text{ \AA}$.

Поскольку ион Gd^{3+} замещает ион Eu^{3+} , расстояние до лиганда изменяется, и его можно оценить по формуле $R = R_h + (r_i - r_h) / 2$, где r_i , r_h – радиусы ионов соответственно примеси и основной решетки [31]. Согласно данным работы [31] ионный радиус Eu^{3+} равен 1.087 \AA , ионный радиус Gd^{3+} – 1.078 \AA , а значит, с учетом вышесказанного расстояние $Gd^{3+}-O^{2-}$ равно 2.3585 \AA . Для того чтобы рассчитанный параметр b_2^0 совпал с экспериментально измеренным, необходимо угол связи $Gd^{3+}-O^{2-}$ увеличить на 2.226° . Тогда его величина будет равна 55.352° (угол в кристалле $EuGa_3(BO_3)_4$ равен 53.124°). Как следует из вышесказанного, основной вклад в изменение величины параметра b_2^0 вносит изменение угла связи. Изменение же длины связи приводит к очень незначительному увеличению или уменьшению параметра b_2^0 . Например, если зафиксировать угол при переходе от $YGa_3(BO_3)_4$ к $EuGa_3(BO_3)_4$ и учесть только изменение длины связи, величина b_2^0 изменится всего на 2%.

Предполагая, что параметр b_2^0 зависит в основном от величины угла ϑ , и используя формулу (3), получаем, что угол ϑ при фазовом переходе уменьшается от 55.352 до 55.317° , т.е. $\Delta\vartheta = 0.035^\circ$.

Выводы

Проведенные измерения позволили определить параметры спектра ЭПР иона Gd^{3+} , замещающего в кристалле $EuGa_3(BO_3)_4$ ион Eu^{3+} . Соотношение параметров спинового гамильтониана свидетельствует о том, что спектр очень близок к чисто аксиальному. Показано, что ширина линий спектра определяется двумя механизмами – разбросом параметров кристаллического поля и взаимодействием парамагнитного иона с ядерными моментами атомов бора и алюминия. Резкое изменение параметров спектра ЭПР при температуре 380 K позволяет утверждать, что обнаружен структурный фазовый переход, при котором происходит уменьшение угла связи ϑ между осью C_3 и направлением $Gd^{3+}-O^{2-}$.

1. *D. Jaque, J. Capmany, Z.D. Luo, J. García Sole*, J. Phys. Condens. Matter **9**, 9715 (1997).
2. *P. Wang, J.M. Dawes, P. Dekker, J.A. Piper*, Opt. Commun. **174**, 467 (2000).
3. *P.A. Burns, J.M. Dawes, P. Dekker, J.A. Piper, J. Li, J.Y. Wang*, Opt. Commun. **207**, 315 (2002).
4. *A.D. Balaev, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov, S.G. Ovchinnikov, S.A. Kharlamova*, J. Magn. Magn. Mater. **258**, 532 (2003).
5. *S.A. Kharlamova, S.G. Ovchinnikov, A.D. Balaev, M.F. Thomas, I.S. Lyubutin, A.G. Gavriiliuk*, ЖЭТФ **128**, 1252 (2005).

6. В.А. Бедарев, М.И. Пащенко, М.И. Кобеи, К.Г. Дергачев, Е.Н. Хацько, С.Л. Гнатченко, А.А. Звягин, Т. Zajarniuk, A. Szewczyk, M.U. Gutowska, Л.Н. Безматерных, В.Л. Темеров, ФНТ **41**, 687 (2015).
7. W. Liang, X.H. Zhang, J. Xia, G.Y. Jin, L.J. Xu, G.C. Sun, Z.M. Zhao, Laser Phys. **21**, 861 (2011).
8. А.И. Бегунов, А.А. Демидов, И.А. Гудим, Е.В. Еремин, Письма в ЖЭТФ **97**, 611 (2013).
9. A.A. Prokhorov, A.D. Prokhorov, L.F. Chernush, V.P. Dyakonov, H. Szymczak, A. Dejneka, Phys. Scr. **90**, 065805 (2015).
10. A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, V. Babin, M. Buryi, D. Savchenko, J. Lanćok, M. Nikl, A.D. Prokhorov, Opt. Mater. **66**, 428 (2017).
11. A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, V.P. Dyakonov, H. Szymczak, A.D. Prokhorov, J. Magn. Magn. Mater. **420**, 285 (2016).
12. J.P.R. Wells, M. Yamaga, T.P.J. Han, M. Honda, J. Phys. Condens. Matter **15**, 539 (2003).
13. A.D. Prokhorov, E.E. Zubov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, R. Minyakaev, V.P. Dyakonov, H. Szymczak, Phys. Status Solidi **B250**, 1331 (2013).
14. A.A. Prokhorov, J. Mater. Sci. **51**, 4762 (2016).
15. G. Wang, H.G. Gallagher, T.P.J. Han, B. Henderson, M. Yamaga, T. Yosida, J. Phys. Condens. Matter **9**, 1649 (1997).
16. A. Watterich, P. Aleshkevych, M.T. Borowiec, T. Zayarnyuk, H. Szymczak, E. Beregi, L. Kovacs, J. Phys. Condens. Matter **15**, 3323 (2003).
17. A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernysh, P. Aleshkevich, V. Dyakonov, H. Szymczak, J. Magn. Magn. Mater. **326**, 162 (2013).
18. А.Д. Прохоров, А.А. Прохоров, Э.Е. Зубов, Л.Ф. Черныш, В.П. Дьяконов, Г. Шумчак, ФНТ **40**, 939 (2014).
19. A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, R. Minyakaev, V.P. Dyakonov, H. Szymczak, Phys. Status Solidi **B251**, 201 (2014).
20. A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, R. Minyakaev, A. Mazur, T. Zajarniuk, A. Szewczyk, V. Dyakonov, J. Lanćok, A.D. Prokhorov, J. Alloys Compd. **765**, 710 (2018).
21. A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, T.N. Melnik, R. Minikayev, A. Mazur, V. Babin, M. Nikl, J. Lanćok, A.D. Prokhorov, Sci. Rep. **9**, 12787 (2019).
22. В.Н. Васюков, Б.Я. Сухаревский, ФНТ **21**, 247 (1995).
23. D.J. Newman, B. Ng, Rep. Prog. Phys. **52**, 699 (1989).
24. N.I. Leonyuk, L.I. Leonyuk, Prog Cryst Growth Ch **31**, 179 (1995).
25. L.I. Alshinskaya, N.I. Leonyuk, T.I. Timchenko, Krist. Tech. **14**, 897 (1979).
26. Е.Л. Белоконева, Л.И. Альшинская, М.А. Симонов, Н.И. Леонюк, Т.И. Тимченко, Н.В. Белов, ЖСХ **19**, 382 (1978).
27. E. Beregi, A. Watterich, J. Madarasz, M. Toth, K. Polgar, J. Cryst. Growth **237**, 874 (2002).
28. E.Y. Borovikova, K.N. Boldyrev, S.M. Aksenov, E.A. Dobretsova, V.S. Kurazhkovskaya, N.I. Leonyuk, A.E. Savon, D.V. Deyneko, D.A. Ksenofontov, Opt. Mater. **49**, 304 (2015).
29. Н.В. Волков, И.А. Гудим, Е.В. Еремин, А.И. Бегунов, А.А. Демидов, К.Н. Болдырев, Письма в ЖЭТФ **99**, вып. 2, 72 (2014).
30. С.А. Альтигулер, В.М. Козырев, Электронный парамагнитный резонанс, Наука, Москва (1972).

31. R.D. Shannon, Acta Crystallogr. **A32**, 751 (1976).
32. W.C. Zheng, S.Y. Wu, Physica **B304**, 137 (2001).

A.A. Prokhorov, R.A. Minikaev, A.D. Prokhorov

HIGH-TEMPERATURE PHASE TRANSITION IN THE $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$ CRYSTAL BY EPR DATA OF Gd^{3+}

The method of electron paramagnetic resonance (EPR) was applied to the study of the ground state of doping ions of Gd^{3+} in the $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal within the range of 4–560 K. A phase transition was found at 380 K, that was accompanied by a sharp change in the spectrum parameters. The spectrum was interpreted by a spin Hamiltonian of axial symmetry ($g = 1.993 \pm 0.001$, $b_2^0 = 256.5 \pm 0.3$, $b_4^0 = -13.03 \pm 0.14$, $b_6^0 = 0.21 \pm 0.2$ at $T = 298$ K, parameters b_n^m are measured in the units of 10^{-4} cm^{-1}). Within the frameworks of a superposition model of crystal field, the distortions of the environment of the gadolinium ion and the changes in the course of the phase transition were analyzed.

Keywords: electron paramagnetic resonance, multiferroics, rare-earth, aluminum borates, gallium borate, spin Hamiltonian

Fig. 1. Fragment of crystal structure of $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$

Fig. 2. EPR spectrum of Gd^{3+} in $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$ under magnetic field parallel (curve 1) and normal to the C_3 axis (curve 2)

Fig. 3. Angular dependence of Gd^{3+} in $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$ in $(10\bar{1}0)$ plane from the $C_3(0)$ axis to the normal plane (90)

Fig. 4. Temperature dependences of g -factor (a), spin Hamiltonian parameters b_2^0 (δ) and b_4^0 (ϵ)

PACS: 73.61.-r

Ю.М. Николаенко, Д.О. Федюк

НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ ТЕПЛОПЕРЕНОСА В БОЛОМЕТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ (ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ)

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

Статья поступила в редакцию 6 мая 2021 года

С помощью численного моделирования исследован процесс распространения тепла в пленочной структуре с целью выяснения практически важных характеристик временной функции нагрева пленки $T_f(t)$, позволяющих оценить численные значения теплопроводности и теплоемкости подложки нестационарным методом. Рассмотрены аналитические решения в рамках приближенных физических моделей, позволившие однозначно связать отдельные временные участки функции $T_f(t)$ с конкретными процессами теплопереноса и характеризовать их набором трех температурных амплитуд и трех постоянных времени. Обнаружен интересный динамический эффект. Установлено, что после включения мощности нагрева, в момент времени, приблизительно равный постоянной времени релаксации теплового потока на толщине подложки τ_2 , разность температур на толщине подложки на треть превышает значение T_2 , которое устанавливается в режиме стационарного теплопереноса. Рассмотрены особые точки и численные характеристики функции $T_f(t)$, которые следует использовать при разработке практических методов оценки набора тепловых кинетических коэффициентов (ТКК) нестационарным методом.

Ключевые слова: пленочная структура, нестационарный метод, теплоемкость, теплопроводность, интерфейс, постоянная времени, температурная амплитуда

Химический состав, микро- и наноструктура материала подложки влияют на электрические и магнитные свойства тонких пленок, а также существенно отражаются на величине ТКК пленочных структур. Поэтому на практике помимо уточнения элементного состава контроль ТКК материала подложек может быть крайне полезным для обеспечения устойчивых характеристик технических устройств микроэлектроники, работающих в режиме выделения или поглощения тепла. В отношении пленочных структур на основе многокомпонентных оксидных соединений актуальным является контроль удельной теплоемкости и теплопроводности материала подложки.

Возможность диагностики полного набора ТКК пленочной (боллометрической) структуры в рамках одного эксперимента нестационарным методом была продемонстрирована в ряде работ (см., напр., [1,2]). Под боллометрической структурой мы понимаем тонкую (~ 100 nm) электропроводящую пленку с ненулевым температурным коэффициентом сопротивления на относи-

тельно толстой (~ 0.5 mm) диэлектрической подложке. Ранее метод успешно применялся для исследований теплового сопротивления интерфейса пленка–подложка [3,4], величина которого актуальна для функционирования активных элементов микроэлектроники на основе пленочных структур [5–7]. В данной работе главное внимание сосредоточено на диагностике ТКК подложечного материала.

Метод основан на регистрации и количественном анализе резистивного отклика пленки на облучение микроволновой или инфракрасной мощностью. В рамках этого метода пленка одновременно используется в качестве нагревателя и термометра. Временная структура наблюдаемого болометрического отклика пленки после включения мощности нагрева отражает процесс распространения тепла в системе пленка–подложка–термостат. Процесс завершается установлением стационарного теплопереноса в течение промежутка времени в несколько десятков секунд. При этом на интерфейсе пленка–подложка, на толщине подложки и на интерфейсе подложка–термостат возникает разность температур $\Delta T_1 \ll \Delta T_2 \ll \Delta T_3$ (рис. 1). Температурные амплитуды существенно отличаются по величине, а время установления стационарных значений характеризуется набором временных констант $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$ соответственно. Значения температурных амплитуд и постоянных времени функционально связаны с набором ТКК пленочной структуры, что в принципе позволяет восстановить их величины. Для разработки конкретных методик восстановления значений ТКК нестационарным методом важно знать особенности физических процессов передачи тепла в пленочной болометрической структуре, соответствующих отдельным участкам временной функции нагрева пленки $T_f(t)$ в масштабах времени порядка τ_1 , τ_2 и τ_3 .

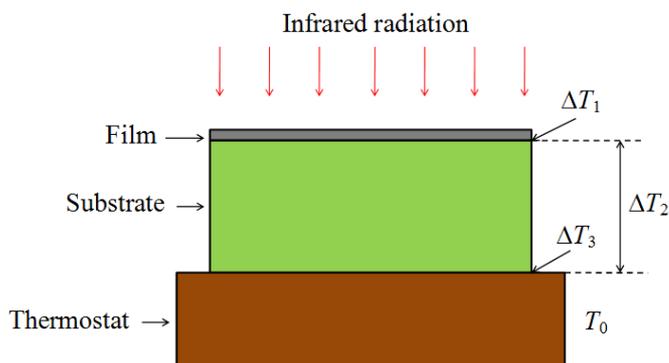


Рис. 1. Схема эксперимента

Математическую основу метода диагностики ТКК для описания теплообмена в системе пленка–подложка–термостат составляет система уравнений [2]:

$$c_f \rho_f V_f (\partial T_f / \partial t) = - (S \lambda_{fs}) (T_f - T_s(x=0, t)) + P_j, \quad (1)$$

$$c_s \rho_s (\partial T_s / \partial t) = \lambda_s (\partial^2 T_s / \partial x^2). \quad (2)$$

Здесь c_f, c_s – удельная теплоемкость материала соответственно пленки и подложки; ρ_f, ρ_s – плотность материала соответственно пленки и подложки; V_f – объем пленки; S – площадь пленки; λ_{fs} – теплопроводность интерфейса пленка–подложка; P_j – джоулева мощность; λ_s – коэффициент удельной теплопроводности подложки. Начальные и граничные условия задавали в виде

$$T_f = T_s = T_0, \quad t = 0, \quad (3)$$

$$\lambda_s (\partial T_s / \partial x) = \lambda_{fs} (T_f - T_s), \quad x = 0, \quad (4)$$

$$\lambda_s (\partial T_s / \partial x) = \lambda_{st} (T_s - T_0), \quad x = D, \quad (5)$$

где λ_{st} – теплопроводность интерфейса подложка–термостат.

Как видно из приведенных уравнений, тепловой поток через интерфейсы пленка–подложка и подложка–термостат пропорционален разнице температур в первой степени. Это соответствует модели диффузного распространения фононов через границу раздела двух сред, которая справедлива для описания теплопереноса при относительно высоких температурах, в частности в области «комнатных» температур. Следует также отметить, что модель не учитывает процесс распространения тепла по толщине пленки ввиду малости последней.

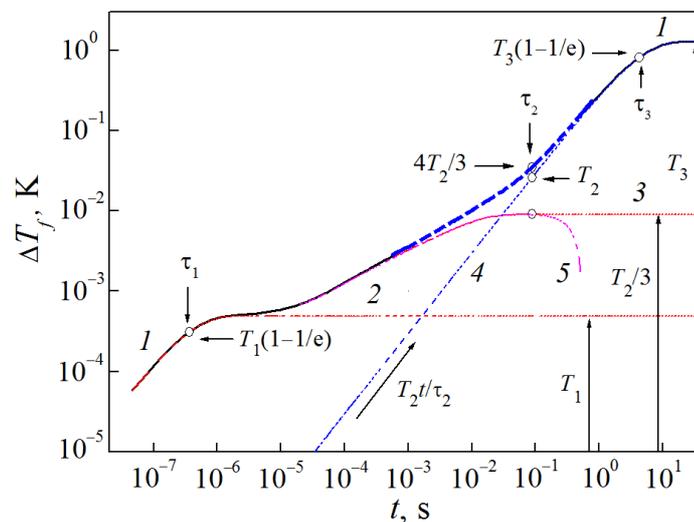


Рис. 2. Временная зависимость температуры нагрева пленки после включения мощности нагрева P_j : 1 – численное решение уравнений (1), (2); 2–5 – решения уравнений в рамках приближенных моделей (см. текст)

Временная зависимость температуры нагрева пленки представлена на рис. 2 кривой 1. Она соответствует численному решению системы уравнений (1), (2) с начальными и граничными условиями (3)–(5). Расчетные значения ТКК соответствуют литературным данным для пленочной структуры $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ на подложке LaAlO_3 . Параметры структуры приведены в таблице [8,9].

Термодинамические и геометрические параметры пленочной структуры LSMO/LaAlO₃

c_f , J/(kg·K)	ρ_f , kg/m ³	c_s , J/(kg·K)	ρ_s , kg/m ³	λ_s , W/(m·K)	D , m	d , m	S , m ²
545.4	6700	427	6510	11.6	$6 \cdot 10^{-4}$	10^{-8}	$2.04 \cdot 10^{-5}$

Как видно, диапазон изменения временной функции $T_f(t)$ характеризуется большим (на 4 порядка) изменением температуры в интервале времени, превышающем 8 порядков величины. Задача заключается в том, чтобы из количественного анализа функции $T_f(t)$ получить оценку пяти значений ТКК: λ_{fs} , λ_{st} , λ_s , c_f и c_s .

Рассмотрение начнем с участка зависимости $T_f(t)$ в минимальном масштабе времени порядка $\tau_1 = c_f \rho_f d_f / \lambda_{sf} = c_f \rho_f V_f R_{fs}$, где $R_{fs} = (S \lambda_{sf})^{-1}$ – тепловое сопротивление интерфейса пленка–подложка. Кривая 2 на рис. 2 показывает зависимость температуры нагрева пленки, соответствующей решению уравнения (1) в рамках упрощенной физической модели, не учитывающей нагрев подложки. Иными словами, подложка считается идеальным термостатом ($c_s = \infty$). В этом случае решение имеет простой вид

$$T_f = T_1 [1 - \exp(-t / \tau_1)], \quad (6)$$

где $T_1 = P_j R_{fs}$, $P_j = 10$ mW – выделяемая в пленке джоулева мощность. Как видно на рис. 2, кривая 2 хорошо воспроизводит значения кривой 1 при $t < 3\tau_1$ и заметно отклоняется при $t > 10\tau_1$. При $t = \tau_1$ (особая точка) величина температуры нагрева пленки $T_f = T_1(1 - 1/e) \approx 0.632T_1$.

Более сложный (составной) процесс происходит в масштабе времени порядка τ_2 . Для качественного понимания физики процесса полезно рассмотреть аналитическое решение уравнений (1) и (2) в рамках упрощенной модели, не учитывающей распространение тепла через интерфейс подложка–термостат [2,10]:

$$\begin{aligned} T_s(x=0, t) &= T_0 + \frac{P_j t}{c_s \rho_s V_s} + \frac{T_2}{3} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{t}{\tau^2}\right) \right] = \\ &= T_0 + \frac{T_2 t}{\tau_2} + \frac{T_2}{3} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{t}{\tau^2}\right) \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь V_s – объем подложки; $T_2 = P_j D / (S \lambda_s) = P_j R_s$ – температурная амплитуда на толщине подложки D ; $\tau_2 = c_s \rho_s D^2 / \lambda_s$ [2]. Структурно выражение (7) вклю-

чает три члена: 1) начальная температура T_0 , 2) линейное по времени повышение средней температуры подложки после включения мощности нагрева P_j , 3) распространение потока тепла по толщине подложки. Линейный член на рис. 2 представлен линией 4, а третий – представляет собой насыщающуюся функцию, показанную кривой 3. Сумма величин второго и третьего членов выражения (7) приведена жирной штриховой линией, которая в довольно большом интервале времен порядка τ_2 хорошо совпадает с кривой 1. Интересно отметить, что величина температуры в точке $t = \tau_2$ для линейной части зависимости соответствует T_2 , а насыщающейся части – $T_2/3$. То есть суммарное значение температуры подложки на интерфейсе пленка–подложка на треть превышает равновесное значение T_2 (рис. 2). При больших временах, когда становится актуальным теплообмен на интерфейсе подложка–термостат, температурный перепад на толщине подложки становится равным T_2 . Этот эффект демонстрирует кривая 5, которая представляет собой разность значений кривой 1 и линейной зависимости 4, описываемой вторым членом уравнения (7).

Процесс нагрева пленки в масштабе самой большой постоянной времени τ_3 можно приближенно описать в рамках модели, рассматривающей теплообмен пленочной структуры через интерфейс пленка–подложка как целого. Соответствующее решение представляет выражение

$$T_f = T_{\text{sum}} [1 - \exp(-t/\tau_3)]. \quad (8)$$

Здесь $T_{\text{sum}} = T_1 + T_2 + T_3$, (где $T_3 = P_j/S\lambda_{st} = P_j R_{st}$, $R_{st} = 1/S\lambda_{st}$ – тепловое сопротивление интерфейса подложка–термостат), $\tau_3 = (c_f \rho_f V_f + c_s \rho_s V_s) R_s$. На рис. 2 зависимость, соответствующая выражению (8), представлена кривой 4. В интервале времени порядка τ_3 она совпадает со значениями кривой 1, представляющей собой численное решение уравнений (1), (2).

Таким образом, на основе проведенного рассмотрения можно сделать вывод, что ключевыми параметрами для оценки численных значений ТКК пленочной структуры являются три температурные амплитуды и три постоянных времени. Кроме этого, полезным параметром является наклон T_2/τ_2 линейного члена в выражении (7). Во временном масштабе порядка τ_2 линейная часть зависимости $T_f(t)$ достаточно точно описывается также выражением (8). Это позволяет из экспериментальной зависимости оценить теплоемкость подложки. Для оценки постоянной времени τ_2 необходимо выделить нелинейную часть зависимости $T_f(t)$, соответствующую кривой 5. Полезными для анализа экспериментальных данных являются также значения температуры пленки в контрольных точках τ_1 , τ_2 и τ_3 , приведенных на рис. 2.

В заключение обратим внимание на нелинейный эффект, связанный с распространением фронта теплового потока в подложке. В масштабе време-

ни порядка τ_2 он приводит к перегреву подложки. Разность температур на толщине подложки на треть превышает температурную амплитуду T_2 , которая устанавливается в режиме стационарного теплопереноса. В дальнейшем (см. кривую 5) эта температурная добавка быстро убывает и становится исчезающе малой в масштабе времени порядка τ_3 .

1. Ю.В. Медведев, Ю.М. Николаенко, А.М. Гришин, С.И. Харцев, ЖТФ **72**, № 1, 117 (2002).
2. Ю.М. Николаенко, Ю.Г. Паишкевич, P. Lemmens, ПТЭ № 6, 133 (2002).
3. Yu.M. Nikolaenko, Yu.V. Medvedev, Yu.A. Genenko, M. Ghafari, H. Hahn, Phys. Status Solidi **C3**, 1343 (2006); DOI: 10.1002/pssc.200563135.
4. Патент на корисну модель UA 100008, F28F 13/18, Конструкційний тепловий матеріал з низькою теплопровідністю, Ю.М. Ніколаєнко, О.Б. Мухін, Н.Ю. Старостюк, Н.Б. Ефрос, Н.В. Шишкова; Заявл. 05.05.2014; Опубл. 10.07.2015, Бюл. № 13.
5. D.G. Cahil, W.K. Ford, K.E. Goodson, G.D. Mahan, A. Majumdar, H.J. Maris, R. Merlin, S.R. Phillpot, J. Appl. Phys. **93**, 793 (2003).
6. D.G. Cahil, P.V. Braun, G. Chen, D.R. Clarke, S. Fan, K.E. Goodson, P. Keblinski, W.P. King, G.D. Mahan, A. Majumdar, H.J. Maris, S.R. Phillpot, E. Pop, L. Shi, Appl. Phys. Rev. **1**, 011305 (2014); DOI: 10.1063/1.4832615.
7. R.S. Prasher, P.E. Phelan, J. Supercond. Nov. Magn. **10**, 473 (1997).
8. И.Г. Кожевников, Л.А. Новицкий, Теплофизические свойства материалов при низких температурах, Машиностроение, Москва (1982).
9. <http://www.mateck.com>.
10. Г. Карлслоу, Д. Егер, Теплопроводность твердых тел, Наука, Москва (1964).

Yu.M. Nikolaenko, D.O. Fedyuk

NON-LINEAR EFFECTS OF HEAT TRANSFER IN A BOLOMETRIC STRUCTURE (NUMERICAL SIMULATION)

The process of heat propagation in a film structure was modeled in order to specify practically important characteristics of temporal function of the film heating $T_f(t)$ that allow evaluation of heat conductivity and heat capacity of the substrate by a non-stationary method. Analytical solutions are considered within the frameworks of approximate physical models that relate separated temporal areas of $T_f(t)$ and concrete processes of heat transfer characterized by a set of three temperature amplitudes and three time constants. An interesting dynamical effect has been found. After the heater is on, at the time moment close to the relaxation constant of the heat flux for the substrate thickness τ_2 , the temperature difference on the substrate thickness exceeds T_2 achieved in the stationary heat transfer mode by a third. The singular points and characteristics of $T_f(t)$ are analyzed to be used for designing practical methods of estimation of the set of thermal kinetic coefficients (ТКС) by a non-stationary method.

Keywords: film structure, non-stationary method, heat capacity, heat conductivity, interface, time constant, temperature amplitude

Fig. 1. Experimental scheme

Fig. 2. Time dependence of the film temperature after the switching of the heat power P_j :
1 – numerical solution of equations (1), (2); 2–5 – solutions within the frameworks of approximate models (see the text)

PACS: 64.90.-i, 81.40.Vw, 82.80.Ch

Г.В. Букин, В.Ф. Дроботько, А.И. Касьянов,
А.П. Борзенко, Н.Е. Письменова

УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫХ СПЕКТРОВ ПРОПУСКАНИЯ АНИЗОТРОПНЫХ ПЛЕНОК СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

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

Статья поступила в редакцию 28 мая 2021 года

Разработана установка для измерения интерференционных спектров пропускания анизотропных пленок сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Изготовлено устройство, повышающее точность анализа света, рассеянного неравномерно распределенными в пленке неоднородностями, а также точность измерения интерференционных спектров пропускания. В результате анализа измеренного интерференционного спектра пропускания определены параметры спектральных полос, составляющих интерференционную окраску исследованного образца пленки СВМПЭ.

Ключевые слова: спектроскопия, интерференция, поляризация, двойное лучепреломление, показатель преломления, суперпозиция волн

Введение

Как известно [1], при наложении естественно поляризованных световых пучков они не искажаются и не взаимодействуют друг с другом, а просто световой вектор одной световой волны складывается с вектором другой волны. Однако при сложении векторов отдельных волн может получиться результирующая волна, амплитуда которой не равна сумме амплитуд складывающихся волн.

Интенсивность результирующей волны может быть равна квадрату суммы амплитуд складывающихся волн, а не сумме квадратов их амплитуд, т.е. сумме их интенсивностей:

$$I = A^2 = (A_1 + A_2)^2 \neq A_1^2 + A_2^2 = I_1 + I_2. \quad (1)$$

Суммирование интенсивностей накладывающихся световых пучков в соответствии с выражением (1) легко объяснить, если учесть разность фаз исходных колебаний и принять во внимание тот факт, что эти колебания не являются строго гармоническими (т.е. длящимися бесконечно долго с неизменной амплитудой), а исчезают и возникают вновь, но уже с иной фазой. При этом результирующая интенсивность также изменяется с течением вре-

мени, а из-за высокой частоты ее изменений экспериментально регистрируется некоторое среднее по времени значение интенсивности.

Сложение гармонических колебаний

$$s_1 = A_1 \sin(\omega t + \varphi_1) \text{ и } s_2 = A_2 \sin(\omega t + \varphi_2) \quad (2)$$

с одинаковой частотой дает результат, зависящий от соотношения между их фазами. Если за время регистрации суммирующиеся гармонические колебания оказываются когерентными, то имеет место интерференция колебаний, при которой результирующая интенсивность в точке наблюдения отличается от суммы их средних интенсивностей и может быть больше или меньше ее в зависимости от разности фаз:

$$I = A^2 = A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2). \quad (3)$$

При сложении когерентных колебаний в разных точках пространства формируется интерференционная картина, обусловленная разностью хода интерферирующих волн, т.е. разностью расстояний от источников исходных колебаний. Благодаря этой разности расстояний колебания, вызванные этими волнами в точке их встречи, будут обладать разностью фаз, даже если начальные фазы обеих волн были одинаковы.

В случае, когда складывающиеся когерентные световые волны являются поляризованными, интерференция возникнет только при условии, что направления исходных колебаний не перпендикулярны друг другу и лежат в одной плоскости. При этом максимальная спектральная световая эффективность интерференционной картины достигается, если интерферирующие волны параллельны и имеют одинаковую поляризацию.

Методика эксперимента

Для исследования явлений интерференции поляризованного света в кристаллических пластинах (пленках) можно использовать оптическую систему поляризатор–кристаллическая пластина–анализатор, схема которой показана на рис. 1.

Свет проходит через поляризатор P, кристаллическую пластину P1 толщиной d и анализатор A. Поляризатор и анализатор могут вращаться вокруг

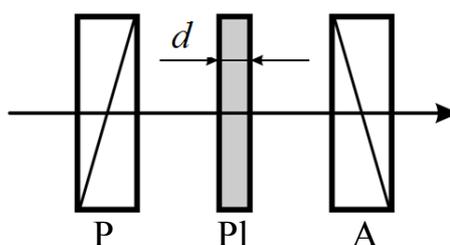


Рис. 1. Схема оптической системы для исследования явлений интерференции света в кристаллических пластинах

оптической оси системы. Пропущенный поляризатором линейно-поляризованный свет проникает в кристаллическую пластину, обладающую свойством двояко преломлять проходящие через нее световые лучи. Внутри пластины каждый параллельный луч света раскладывается на два луча, поляризованных взаимно перпендикулярно, которые проходят через пластину с разными скоростями. В результате на выходе из пластины между этими лучами возникает разность хода $\delta = \frac{2\pi d}{\lambda}(n_1 - n_2)$. Анализатор сводит лучи в одну плоскость колебаний.

При прохождении параллельного луча света через систему поляризатор–кристаллическая пластина–анализатор соблюдаются необходимые условия возникновения интерференции поляризованных лучей: когерентность взаимодействующих лучей и общая для обоих лучей плоскость колебаний.

С учетом того, что интенсивность колебания пропорциональна квадрату его амплитуды, после несложных преобразований выражений (1)–(3) получим формулу для коэффициента пропускания в виде

$$T = \frac{I}{I_0} = \cos^2(\beta - \alpha) - \sin 2\alpha \sin 2\beta \sin^2 \left[\frac{\pi d}{\lambda}(n_1 - n_2) \right], \quad (4)$$

где I_0 – интенсивность света, падающего на систему поляризатор–кристаллическая пластина–анализатор; β и α – углы ориентации плоскости соответственно анализатора и поляризатора относительно оптической оси системы.

Выражение (4) содержит пять независимых переменных: углы β и α , толщина кристаллической пластины d , сила двулучепреломления $(n_1 - n_2)$ и длина волны λ . Формулу пропускания можно представить в виде $T = B + C$, где B – «белая» компонента, которая выражает неокрашенную часть пропускания, а C – «цветная» компонента, содержащая длину волны λ .

В случае скрещенных поляризаторов (поляризатора с анализатором) «белая» компонента исчезает (слагаемое $B = 0$), а оставшаяся «цветная» компонента представляет собой окраску интерференционной картины при интерференции поляризованных когерентных волн, прошедших через систему поляризатор–кристаллическая пластина–анализатор.

Результаты эксперимента

Информацию о внутренней анизотропной структуре бесцветных, прозрачных и слабо светорассеивающих пленок СВМПЭ можно получить из анализа их интерференционных спектров пропускания поляризованного света.

Качественно оценить светорассеивающую способность исследуемого образца пленки СВМПЭ можно по его микрофотографии, представленной на рис. 2. Как видим, образец содержит множество светорассеивающих центров с разными размерами и формой, которые распределены неравномерно по площади изображения пленки. Поэтому количество рассеянного света зависит от того, какая именно часть образца сфокусирована на входную щель спектрального прибора в процессе измерения (рис. 3).

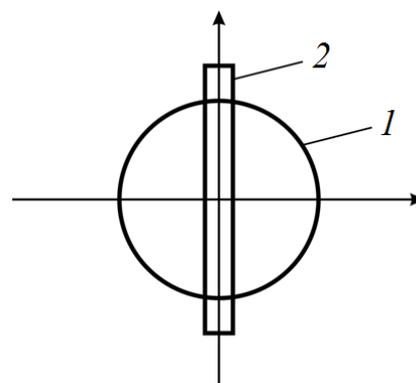
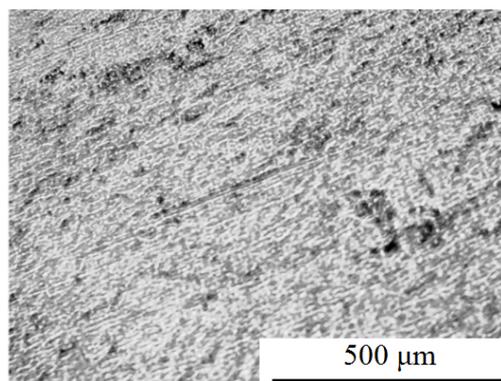


Рис. 2. Образец пленки СВМПЭ

Рис. 3. Схема формирования изображения образца 1 в плоскости входной щели спектрального прибора 2 в процессе измерения

Кроме того, ориентация осей анизотропных молекул в объеме пленки является произвольной и определяется технологическими процессами ее производства. Соответственно интерференционная картина формируется только теми молекулами образца, которые, как и в случае рассеянного света, принимают участие в процессе измерения. Чтобы получить более полную и достоверную информацию о количестве рассеянного света, а также с целью наложения интерференционных картин от всей площади пленки, в процессе измерения образец необходимо вращать вокруг оптической оси системы.

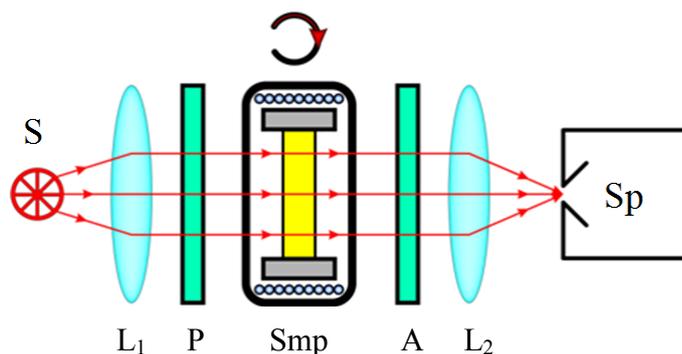


Рис. 4. Принципиальная схема экспериментальной установки для измерения интерференционных спектров пропускания анизотропных пленок СВМПЭ

Для измерения интерференционных спектров пропускания анизотропных пленок СВМПЭ создана экспериментальная установка, принципиальная схема которой (рис. 4) находится в соответствии со схемой оптической системы поляризатор–кристаллическая пластина–анализатор (см. рис. 1). Вращение образца вокруг оптической оси установки осуществляется при помощи разработанного и изготовленного устройства, узлы которого показаны на рис. 5.

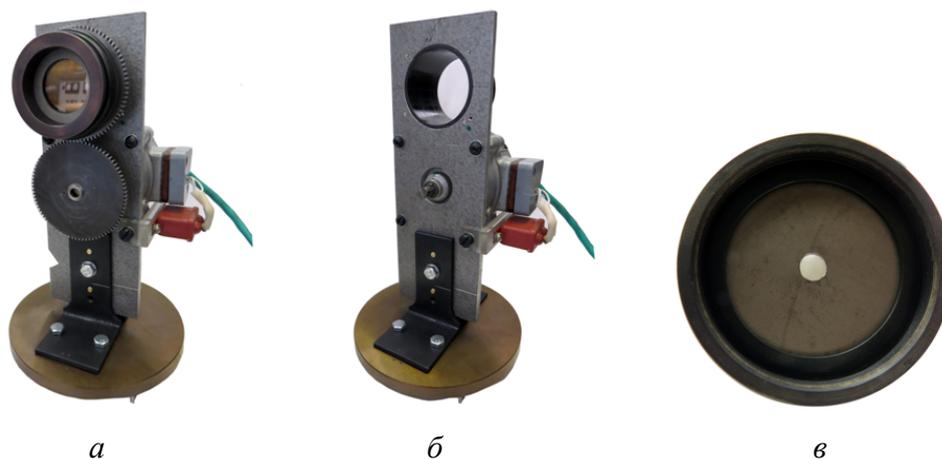


Рис. 5. Узлы устройства для вращения образца вокруг оптической оси экспериментальной установки с кюветным узлом (*a*) и без него (*б*); *в* – кюветный узел

Естественно поляризованное излучение лампы накаливания S в виде параллельных лучей направляется конденсором L_1 на линейный поляризатор P . На выходе из поляризатора линейно-поляризованный свет проходит через вращающийся образец Smp , анализатор A и фокусируется конденсором L_2 на входной щели S_p модифицированного спектрографа (спектрофотометр) PGS-2 [2]. Интенсивность света, прошедшего через систему, измеряется фотоприемным устройством на основе спектрофотометрического детектора СФД-1 с фотодиодом ФДУК-100УТ [3] на выходной щели и документируется при помощи персонального компьютера.

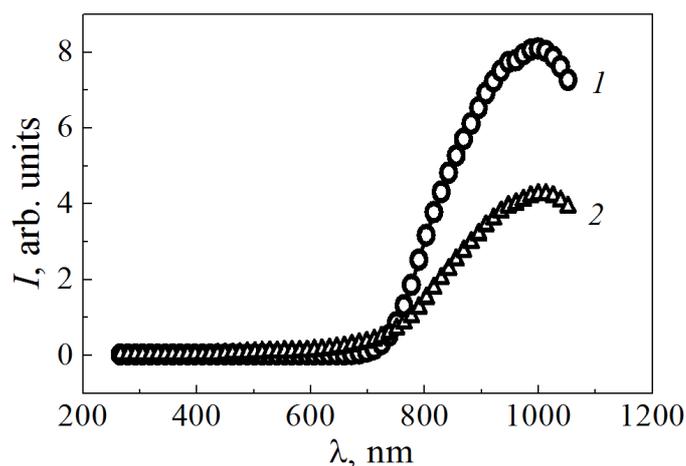


Рис. 6. Спектры интенсивности света, прошедшего через установку без образца (кривая 1) и с образцом (кривая 2)

Измеренные спектры интенсивности света, прошедшего через установку без образца (кривая 1) и с образцом (кривая 2) показаны на рис. 6.

Интерференционный спектр пропускания рассчитывали по измеренным интенсивностям:

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}, \quad (5)$$

где $I(\lambda)$, $I_0(\lambda)$ – спектры интенсивности света, прошедшего через установку соответственно с образцом и без образца.

На рис. 7 приведены интерференционный спектр пропускания исследованного образца пленки СВМПЭ и результат его подгонки суммой двух кривых с гауссовой формой $y(\lambda) = \text{const} + \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\text{Area}}{\Delta\lambda\sqrt{\pi/2}} \exp\left(-2\frac{(\lambda - \lambda_{\max})^2}{(\Delta\lambda)^2}\right) \right)_i$

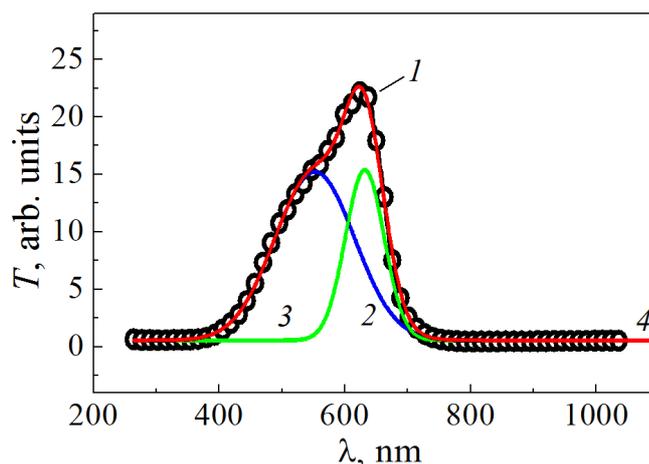


Рис. 7. Интерференционный спектр пропускания образца пленки СВМПЭ (1) и результат его подгонки гауссовыми кривыми 2 и 3. Кривая 4 – сумма кривых 2 и 3

Таблица

Подгоночные параметры спектральных полос интерференционной окраски исследованного образца пленки СВМПЭ (см. рис. 7)

Параметр	Кривая 2	Кривая 3
λ_{\max}	553.59232	631.97019
$\Delta\lambda$	124.89069	60.95158
Area	2231.50788	1100.09278
Const	0.58028	
Коэффициент детерминации R^2	0.99878	

Проведенный анализ интерференционного спектра пропускания позволил определить подгоночные параметры (длину волны максимума λ_{\max} , полуширину $\Delta\lambda$ и площадь $A_{\text{геа}}$) спектральных полос, составляющих интерференционную окраску изученного образца, которые сведены в таблице.

Из таблицы следует, что в формировании интерференционной окраски образца пленки СВМПЭ степени вклада составляющих ее полос при $\lambda_{\max} = 553.59232$ и 631.97019 nm соотносятся как 1: 0.49298.

Выводы

1. Разработана установка для измерения интерференционных спектров пропускания анизотропных пленок СВМПЭ.

2. Изготовлено устройство, позволяющее путем вращения образца использовать для измерения всю площадь его изображения, которое фокусируется в плоскости входной щели PGS-2. При этом повышаются точность и достоверность анализа света, рассеянного неравномерно распределенными в образце неоднородностями, а также измеряемых интерференционных спектров пропускания, которые формируются большим количеством анизотропных молекул образца.

3. С использованием измеренных спектров интенсивности рассчитан интерференционный спектр пропускания образца пленки СВМПЭ.

4. В результате проведенного спектрального анализа интерференционного спектра пропускания определены параметры полос, составляющих интерференционную окраску исследованного образца.

1. *И.М. Нагибина*, Интерференция и дифракция света, Машиностроение, Ленинград (1986).
2. *Г.В. Букин, Г.Г. Левченко, А.В. Galet, J.A. Real*, ФТВД **16**, № 1, 51 (2006).
3. *В. Суханов, В. Забродский, П. Аруев, Е. Шерстнев, П. Втулкин, С. Марченко*, Фотоника № 1, 74 (2014).

G.V. Bukin, V.F. Drobot'ko, A.I. Kasyanov, A.P. Borzenko, N.Ye. Pis'menova

MEASURING EQUIPMENT FOR INTERFERENCE TRANSMITTANCE SPECTRA OF ANISOTROPIC FILMS OF ULTRAHIGH MOLECULAR POLYETHYLENE

A measuring equipment is designed for interference transmittance spectra of anisotropic films of ultrahigh molecular polyethylene (UHMPE). A device has been produced that enhances the accuracy of analysis of the light scattered by inhomogeneities distributed non-uniformly over the film and the accuracy of the measurement of interference transmittance spectra. As a result of the analysis of the registered interference transmittance spectrum, the parameters of the spectral bands as components of interference color of the tested specimen of an UHMPE film have been evaluated.

Keywords: spectroscopy, interference, polarization, birefringence, refraction index, wave superposition

Fig. 1. Scheme of the optical system for testing of light interference in crystal plates

Fig. 2. UHMPE film specimen

Fig. 3. Scheme of image formation for specimen 1 in the plane of the entrance slit of the spectrum device 2 in the course of measurement

Fig. 4. Principal scheme of the measuring equipment for interference transmittance spectra of anisotropic films of UHMPE

Fig. 5. Device nodes for rotation of the specimen trough the optical axis of the device with cuvette node (a) and without it (б); ϵ – cuvette node

Fig. 6. Intensity spectra of the light transmitted through the device without a specimen (curve 1) and with a specimen (curve 2)

Fig. 7. Interference transmittance spectrum of an UHMPE film (1) and the result of approximation by Haussian curves 2 and 3. Curve 4 is the sum of curves 2 and 3

PACS: 72.20.-i, 72.10.-d, 07.35.+k, 72.80.-r

Л.А. Сайпулаева¹, М.А. Чехилов¹, В. Тебеньков², Н.В. Мельникова²,
А.Н. Бабушкин², А.И. Риль³, С.Ф. Маренкин^{3,4}, В.С. Захвалинский⁵

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИАРСЕНИДА КАДМИЯ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 50 GPa

¹Институт физики ДФИЦ РАН, Махачкала, Республика Дагестан, Россия

²Уральский федеральный университет, Институт естественных наук и математики, Екатеринбург, Россия

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

⁴Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

⁵Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия

Статья поступила в редакцию 21 января 2021 года

Приведены результаты исследований магниторезистивного эффекта в диарсениде кадмия при давлениях до 50 GPa. Установлено, что увеличение магнитного поля приводит к уменьшению электросопротивления. Обнаружен резкий рост отрицательного магнитосопротивления (ОМС) в областях давлений, предшествующих структурным изменениям.

Ключевые слова: отрицательное магнитосопротивление, высокие давления, диарсенид кадмия, полупроводник

Введение

Впервые отрицательное магнитосопротивление в полупроводниках было обнаружено в теллуре [1]. В работе [2] проанализированы ОМС, полученные при низких температурах для n -CdAs₂ в соответствии с моделью Тояцавы [3]. Согласно его гипотезе между локализованными спинами и электронами проводимости возможно обменное взаимодействие. Во внешнем магнитном поле происходит ориентация спинов по полю, причем доля ориентированных по полю спинов возрастает с увеличением поля и уменьшением температуры.

Сравнение результатов расчета Тояцавы [3] с экспериментом показывает, что ряд экспериментальных фактов нельзя непротиворечиво объяснить в рамках данной модели. Например, для согласования теории [3] с экспериментом приходилось предполагать наличие большого количества гигантских по величине локализованных магнитных моментов, в частности, в кристаллах, не содержащих магнитную примесь.

Принципиально новая возможность объяснения ОМС открылась с изучением влияния магнитного поля на квантовые поправки к кинетическим коэффициентам слабо разупорядоченных электронных систем [4]. В работе [5] экспериментальные данные о влиянии ОМС на n -CdAs₂ были проанализированы в соответствии с теорией Альтшулера [4].

В данной статье представлены результаты исследования магниторезистивного эффекта в n -CdAs₂ при давлениях до 50 GPa в области комнатных температур.

Методика и техника эксперимента

Монокристаллы диарсенида кадмия получены методом направленной кристаллизации расплава по методу Бриджмена [6].

Влияние магнитного поля на электросопротивление CdAs₂ изучали в полях до 1 Т. Поперечное магнитное поле прикладывали после выдержки образца под давлением до установления не изменяющегося во времени электросопротивления измерительной ячейки. Принцип создания давлений до 50 GPa, технические характеристики и градуировка камеры высокого давления описаны в деталях в [7–9].

Результаты и их обсуждение

Диарсенид кадмия CdAs₂ кристаллизуется в тетрагональной сингонии (рис. 1) с пространственной группой $D_4^{10} = I4_122$, которая представляет собой эллипсоид вращения, ориентированный вдоль оси C_4 . Модель формирования зонной структуры CdAs₂ представлена на рис. 2. Значения ширины запрещенной зоны и энергии активации донорного уровня в CdAs₂ составили соответственно 1 и 0.02 eV.

Изучение нелегированных образцов n -CdAs₂ показало, что в запрещенной зоне имеются один мелкий донорный уровень с энергией $\varepsilon_{1c} \leq 0.02$ eV и два глубоких с энергиями $\varepsilon_{2c} \leq 0.26$ eV и $\varepsilon_{3c} \leq 0.42$ eV (индекс c означает, что энергия отсчитывается от дна зоны проводимости).

Влияние всестороннего сжатия до давлений 9 GPa на удельное электросопротивление ρ и коэффициент Холла R_H исследовано на образцах n -CdAs₂ [11–23]. Параметры изученных образцов представлены в табл. 1.

Кристаллы CdAs₂ испытывали фазовый переход полупроводник–полупроводник: на образцах, вырезанных в направлении [100], удельное электросопротивление и коэффициент Холла с ростом давления падали. На зависимостях $\rho(P)$ и $R_H(P)$ при давлениях $P = 3$ и 5.5 GPa наблюдаются два четких пика. Зависимость удельного электросопротивления для образцов n -CdAs₂, ориентированных в направлении [100], имеет более сложный характер. Величина ρ с повышением давления растет, на зависимости $\rho(P)$ наблюдаются три пика при $P = 1.8, 3$ и 5.5 GPa.

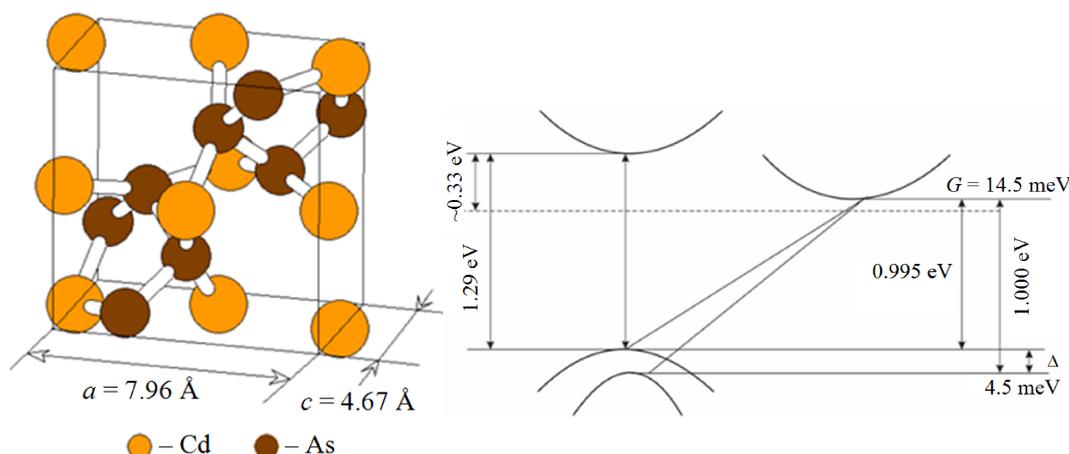


Рис. 1. Кристаллическая структура диарсенида кадмия CdAs_2 [6].

Рис. 2. Модель структуры энергетических зон CdAs_2 в области минимума межзонного промежутка [6].

Таблица 1

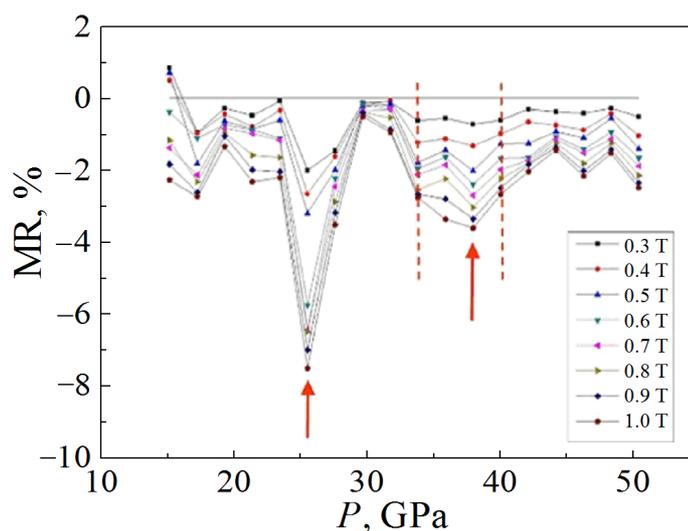
Основные характеристики исследованных образцов [20]

Образцы	ρ , $\Omega\text{-cm}$	R_H , cm^3/C	N , cm^{-3}	Ориентация
$n\text{-CdAs}_2$	11.2	16892	$3.7 \cdot 10^{14}$	[100]
$n\text{-CdAs}_2$	8.6	21750	$2.9 \cdot 10^{14}$	[100]
$n\text{-CdAs}_2$	7.4	15037	$4.0 \cdot 10^{14}$	[100]
$n\text{-CdAs}_2$	27	5840	$4.28 \cdot 10^{15}$	[001]
$n\text{-CdAs}_2$	40	3289	$1.9 \cdot 10^{15}$	[001]
$n\text{-CdAs}_2$	40	3500	$1.8 \cdot 10^{15}$	[001]

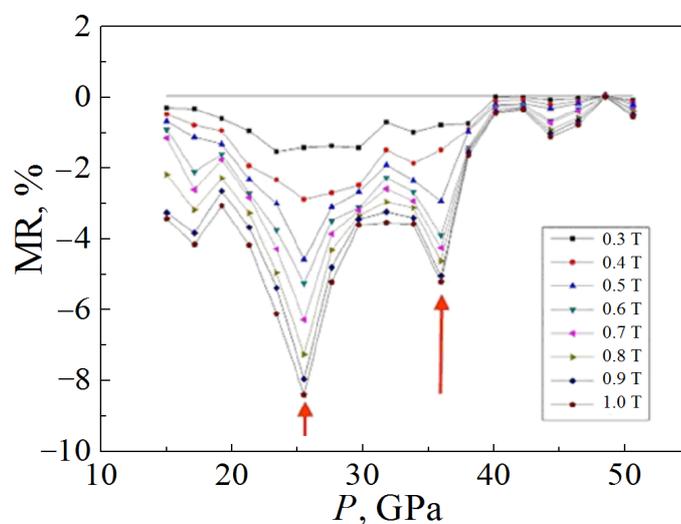
Максимум при $P = 5.5$ ГПа идентифицирован как структурный фазовый переход. На барических зависимостях $\rho(P)$ и $R_H(P)$ при сбросе давления также наблюдался фазовый переход при $P = 3.6$ ГПа. Известно, что в запрещенной зоне диарсенида кадмия имеются один мелкий и два глубоких донорных уровня, с ростом давления зона легких дырок смещается вверх по энергии, приближаясь к вырожденным p -зонам. При этом зазор между s - и p -зонами $\varepsilon_g = \varepsilon_g(s) - \varepsilon_g(p)$ изменяется практически линейно с ростом давления:

$$\varepsilon_g = \varepsilon_g(0) + \beta P, \quad (1)$$

где $\varepsilon_g(0)$ – величина зазора при атмосферном давлении, $\beta = d\varepsilon_g/dP$ – барический коэффициент. При некотором значении давления P_{cr} величина $|\varepsilon_g|$ обращается в нуль: $\varepsilon_g(P_{\text{cr}}) = 0$. При дальнейшем повышении давления до $P > P_{\text{cr}}$ между s - и p -зонами образуется щель $\varepsilon_g > 0$, и при $P = P_{\text{cr}}$ происходит электронный фазовый переход полупроводник–полупроводник.



a



б

Рис. 3. Зависимость магнитосопротивления CdAs₂ от давления при различных магнитных полях; *a*, *б* – первый и второй циклы увеличения давления соответственно

Кинетика фазового превращения, находящегося в однородном внешнем поле (при условии, что не происходят релаксации внутренних напряжений) подробно изучалась [22]. Были определены характеристические точки, параметры фазового перехода и динамика изменения фазового состава с ростом давлением (табл. 2).

Наряду с исследованием удельного электросопротивления, эффекта Холла и величины термоэдс [23], характеризующими тип и концентрацию носителей заряда, весьма информативным эффектом является магнитосопротивление, величина и знак которого определяются характеристиками носителей заряда и особенностями дефектной структуры образца.

Таблица 2

Основные параметры и барические характеристики диарсенида кадмия в области фазового перехода при комнатной температуре [22]

Образцы	$P = 0.1 \cdot 10^{-4}$ GPa			ρ_m/ρ_0	$ R_m / R $	$P = 9$ GPa		Ориентация
	$\rho_0, \Omega \cdot \text{cm}$	$ R , \text{cm}^3/\text{C}$	$ \mu , \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$			$\mu_k, \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	N_k, cm^{-3}	
<i>n</i> -CdAs ₂	11.2	16892	1508	5.6	–	–	–	[100]
<i>n</i> -CdAs ₂	8.6	21750	2529	5.1	–	–	–	[100]
<i>n</i> -CdAs ₂	7.4	15037	2032	4.7	$8.4 \cdot 10^{-2}$	368	$5.84 \cdot 10^{16}$	[100]
<i>n</i> -CdAs ₂	27.0	5840	216	28	$1.7 \cdot 10^{-1}$	–	$1.8 \cdot 10^{17}$	[001]
<i>n</i> -CdAs ₂	40.0	3289	82	37	$2.5 \cdot 10^{-1}$	715	$1.7 \cdot 10^{16}$	[001]
<i>n</i> -CdAs ₂	40.0	3500	87.5	39.2	$2.4 \cdot 10^{-1}$	735	$3.19 \cdot 10^{16}$	[001]

Здесь ρ , R , μ и N – удельное электросопротивление, коэффициент Холла, подвижность электронов и концентрация носителей соответственно.

На рис. 3,а представлены барические зависимости относительного магнитосопротивления MR в различных магнитных полях для первого цикла роста давления. Для каждого фиксированного значения давления MR оценивали по следующей формуле:

$$MR = 100 \cdot \frac{R(B) - R(0)}{R(0)}$$

Здесь $R(B)$ и $R(0)$ – электросопротивления в поперечном магнитном поле B и в отсутствие магнитного поля соответственно (при одном и том же заданном фиксированном значении давления).

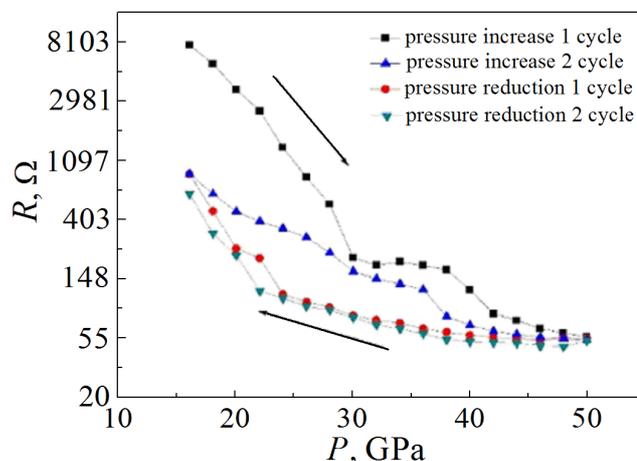


Рис. 4. Барическая зависимость электросопротивления

Как видно из рис. 3,а, во всем диапазоне давлений наблюдалось ОМС. По графику можно выделить две области наибольшего изменения электросопротивления в магнитном поле (отмечены стрелками). Первый пик при 26 GPa соответствует магниторезистивному эффекту величиной $\sim 8\%$ в поле 1 Т. Второй пик, более широкий и плавный, находится в диапазоне давлений 34–40 GPa со значением ОМС $\sim 4\%$.

При втором цикле увеличения давления (рис. 3,б) два пика сохраняются (отмечены стрелками), но изменяется их форма. Первый пик, соответствующий давлению 26 GPa, становится более широким, но сохраняет свое положение и не смещается в область более низких давлений. Величина ОМС составила 9%.

Иное поведение показал второй пик. Он локализовался, стал более широким и сместился к более низким давлениям до 36 GPa. Величина ОМС выросла до 6%. Во всех экспериментах по измерению магниторезистивного эффекта CdAs₂ положение первого пика не изменялось при циклировании давления, тенденцию к смещению в область низких давлений имел только второй пик.

В ходе экспериментов, действительно, удалось наблюдать резкое увеличение ОМС в областях давлений, предшествующих структурным изменениям в исследуемом образце. Однозначно определить природу описанного явления пока сложно. В качестве объекта исследования мы имеем сильно дефектную структуру с большим градиентом механических напряжений, вызванным сжатием на наковальнях.

В отсутствие магнитного поля CdAs₂ переходит в низкоомное состояние при давлении порядка 25–30 GPa (рис. 4). После снижения давления электросопротивление образцов не возвращается в исходное состояние, что связано с необратимыми изменениями в структуре материалов.

Выводы

Согласно модели [3] уменьшение сопротивления в магнитном поле связано с локализацией электронов в примесной зоне полупроводника вблизи водородоподобного центра. Между локализованными спинами и электронами проводимости возможно обменное взаимодействие. Так как спины взаимодействующих электронов могут быть и не параллельны, то при рассеянии возможна и переориентация спина, т.е. наряду с обычными механизмами появляется дополнительный неупругий механизм рассеяния. Во внешнем магнитном поле происходит ориентация спинов по полю, причем доля таких спинов возрастает с увеличением поля и уменьшением температуры.

В нашем случае высокое давление действует так же, как низкая температура. Неупругий механизм рассеяния как бы частично выключается магнитным полем, что и приводит к уменьшению сопротивления кристалла, появлению ОМС и его повышению с увеличением магнитного поля.

1. P.A. Chensov, ЖЭТФ **18**, 374 (1948).
2. A.A. Oubraham, G. Biskupski, E. Zdanowicz, Solid State Commun. **77**, 351 (1991).
3. Y. Toyozawa, J. Phys. Soc. Jpn. **17**, 986 (1962).
4. B.L. Al'tshuler, A.G. Aronov, D.E. Khmel'nitskii, JETP Lett. **36**, 195 (1982).
5. E. Żdanowicz, W. Wojciechowski, J. Misiewicz, K.G. Lisunov, Mater. Sci. Eng. **B26**, 19 (1994).
6. С.Ф. Маренкин, А.М. Раухман, А.Б. Маймасов, В.А. Попов, Неорган. материалы **33**, 1439 (1997).
7. L.F. Vereschagin, E.N. Yakovlev, B.V. Vinogradov, G.N. Stepanov, K.Kh. Bibaev, T.I. Alaeva, V.P. Sakun, High Temp High Press **6**, 499 (1974).
8. A.N. Babushkin, G.I. Pilipenko, F.F. Gavrilov, J. Phys. Condens. Matter **5**, 8659 (1993).
9. A.N. Babushkin, High Press Res **6**, 349 (1992).
10. С.Ф. Маренкин, В.М. Трухан, Фосфиды, арсениды цинка и кадмия, Вараскин, Минск (2010).
11. А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпулаева, Р.К. Арсланов, С.Ф. Маренкин, Неорган. материалы **37**, 405 (2001).
12. A.Y. Mollaev, L.A. Saypulaeva, R.K. Arslanov, S.F. Gabibov, S.F. Marenkin, High Press Res **22**, 181 (2002).
13. А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпулаева, Р.К. Арсланов, С.Ф. Габибов, С.Ф. Маренкин, А.Ю. Вольфкович, Неорган. материалы **38**, 263 (2002).
14. А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, Л.А. Сайпулаева, А.Н. Бабушкин, Т.С. Лях, С.В. Татур, С.Ф. Маренкин, С.Г. Михайлов, ФТВД **15**, № 1, 102 (2005).
15. А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, Л.А. Сайпулаева, А.Н. Бабушкин, С.В. Татур, С.Ф. Маренкин, А.Ю. Вольфкович, Неорган. материалы **41**, 135 (2005).
16. А.Ю. Моллаев, С.Ф. Маренкин, С.А. Варнавский, Инженерная физика № 2, 6 (2005).
17. А.Н. Бабушкин, С.В. Татур, Т.С. Лях, А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, Л.А. Сайпулаева, С.Ф. Маренкин, ФТВД **16**, № 2, 51 (2006).
18. A.N. Babushkin, S.V. Perevalova, A.Yu. Mollaev, L.A. Saypulaeva, S.F. Marenkin, V.A. Morozova, ФТВД **17**, № 1, 67 (2007).
19. А.Ю. Моллаев, И.К. Камиров, Р.К. Арсланов, Л.А. Сайпулаева, Р.Г. Джамамедов, С.Ф. Маренкин, А.Н. Бабушкин, Ж. неорган. химии **54**, 122 (2009).
20. А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпулаева, А.Г. Алибеков, С.Ф. Маренкин, А.Н. Бабушкин, ФТП **43**, 730 (2009).
21. А.Ю. Моллаев, С.Ф. Маренкин, А.Г. Алибеков, Р.К. Арсланов, А.Н. Бабушкин, Л.А. Сайпулаева, А.В. Тебеньков, Ж. неорган. химии **58**, 402 (2013).
22. А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпулаева, С.Ф. Маренкин, Сб. трудов Международного симпозиума «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» (ОМА – 2003), Сочи, 2–5 сентября 2003 г., Изд-во Ростовского государственного педагогического университета, Ростов н/Д (2003), с. 289–291.
23. А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпулаева, Р.К. Арсланов, А.Н. Бабушкин, Неорган. материалы **50**, 934 (2014).
24. Ю.В. Шмарцев, Е.Ф. Шендер, Т.А. Полянская, ФТП **4**, 2311 (1970).

L.A. Saypulaeva, M. A. Chekhilov, A.V. Teben'kov, N.V. Melnikova,

A.N. Babushkin, A.I. Ril, S.F. Marenkin, V.S. Zakhvalinskii

MAGNETIC FIELD EFFECT ON THE ELECTRICAL CHARACTERISTICS OF CADMIUM DIARSENIDE UNDER PRESSURE UP TO 50 GPa

The results of studies of the magnetoresistive effect in cadmium diarsenide under pressure up to 50 GPa are presented. It has been found that an increase in the magnetic field results in a decrease in electrical resistance. A sharp increase in negative magnetoresistance (NMR) has been found in the pressure ranges preceding structural changes

Keywords: negative magnetoresistance, high pressure, cadmium diarsenide, semiconductor

Fig. 1. Crystal structure of cadmium diarsenide CdAs₂ [6]

Fig. 2. Model of the structure of energy bands of CdAs₂ in the vicinity of the minimum of the interband gap [6]

Fig. 3. Pressure dependence of the magnetoresistance of CdAs₂ at different magnetic fields; a , \bar{b} – the first and the second cycles of pressure increase, respectively

Fig. 4. Baric dependence of resistance

PACS: 62.20.M-, 81.05.Rm, 91.60.Ba

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

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОЧНОСТИ УГЛЯ СПОСОБОМ ОДНООСНОГО СЖАТИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ

¹Институт физики горных процессов, Донецк

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

Статья поступила в редакцию 2 апреля 2021 года

Предложен удобный метод расчета прочности угля, который не предусматривает сложной процедуры подготовки образца строго определенных формы и размера. Основой метода является легко выполняемая численная обработка экспериментальных данных по одноосному сжатию фракций дробленого угля. Значение предела прочности рассчитывается по изменению угла наклона кривых разности деформации гранул разных размеров при одном и том же нагружении. Параметры прочности, определенные таким способом, находятся в хорошем соответствии с результатами оценок, выполненных другими методами.

Ключевые слова: уголь, одноосное сжатие, прочность, напряжение, деформация

Введение

Оценка механических свойств каменного угля является крайне актуальной и важной задачей. В первую очередь речь идет о прочности угольного вещества как о параметре, во многом определяющем безопасность подземных работ и склонность углепородного пласта к газодинамическим явлениям. Однако каменный уголь представляет собой твердое тело с крайне сложной и многоуровневой структурой, элементы которой отличаются по своим характеристикам [1]. Хрупкость угля зачастую не позволяет в точности выполнить требования к подготовке образцов для испытаний на прочность согласно ГОСТам (ГОСТ 24941–81, ГОСТ 21153.5–88, ГОСТ 21153.8–88, ГОСТ 21153.2–84, ГОСТ 21153.3–85 и др.). Поэтому целью настоящей работы была разработка метода определения прочности угольного вещества, который даст возможность тестировать раздробленные образцы малых размеров и получать данные о механических характеристиках массива в целом.

1. Экспериментальные результаты

Для решения поставленной задачи проведены исследования по одноосному деформированию диспергированного угля, образовавшегося после раз-

рушения исходного образца [2]. Использовали уголь марки Ж из шахты им. А.А. Скочинского. Отбирали уголь в виде трех фракций с диаметром гранул 0.4–0.5, 2–2.5 и 5 mm каждая навеской по 35 g. Фракции поочередно засыпали в контейнер высокого давления, который устанавливали на пресс с регистрирующей аппаратурой.

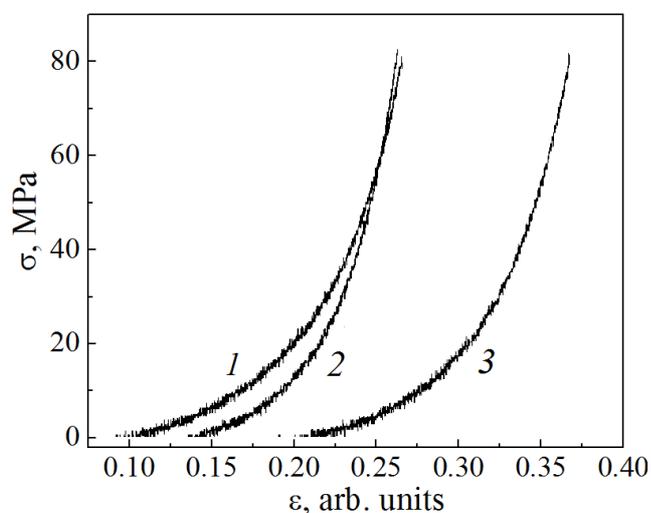


Рис. 1. Экспериментальные кривые нагрузка–относительная деформация для ненарушенного угля фракцией, mm: 1 – 0.4, 2 – 2.5, 3 – 5

Результаты измерений дали возможность построить графики нагрузка–относительная деформация для каждой из фракций (рис. 1). Для более удобной обработки данных (рис. 2) применяли их экспоненциальную аппроксимацию вида $\sigma(\epsilon) = \sigma_0 + A \exp(R_0 \epsilon)$, которая практически точно воспроизводила ход экспериментальных кривых с крайне малой погрешностью. Параметры экспоненциальной аппроксимации представлены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры экспоненциальной аппроксимации экспериментальных кривых усилие–деформация

Фракция образца, mm	σ_0		A		R_0	
	MPa					
	значение	стандартная ошибка	значение	стандартная ошибка	значение	стандартная ошибка
0.4–0.5	-1.4736	0.136	0.42356	0.019	19.907	0.183
2–2.5	-0.694	0.095	0.043	0.002	29.175	0.23
5	-0.5	0.01	0.018	0.0002	23.399	0.0366

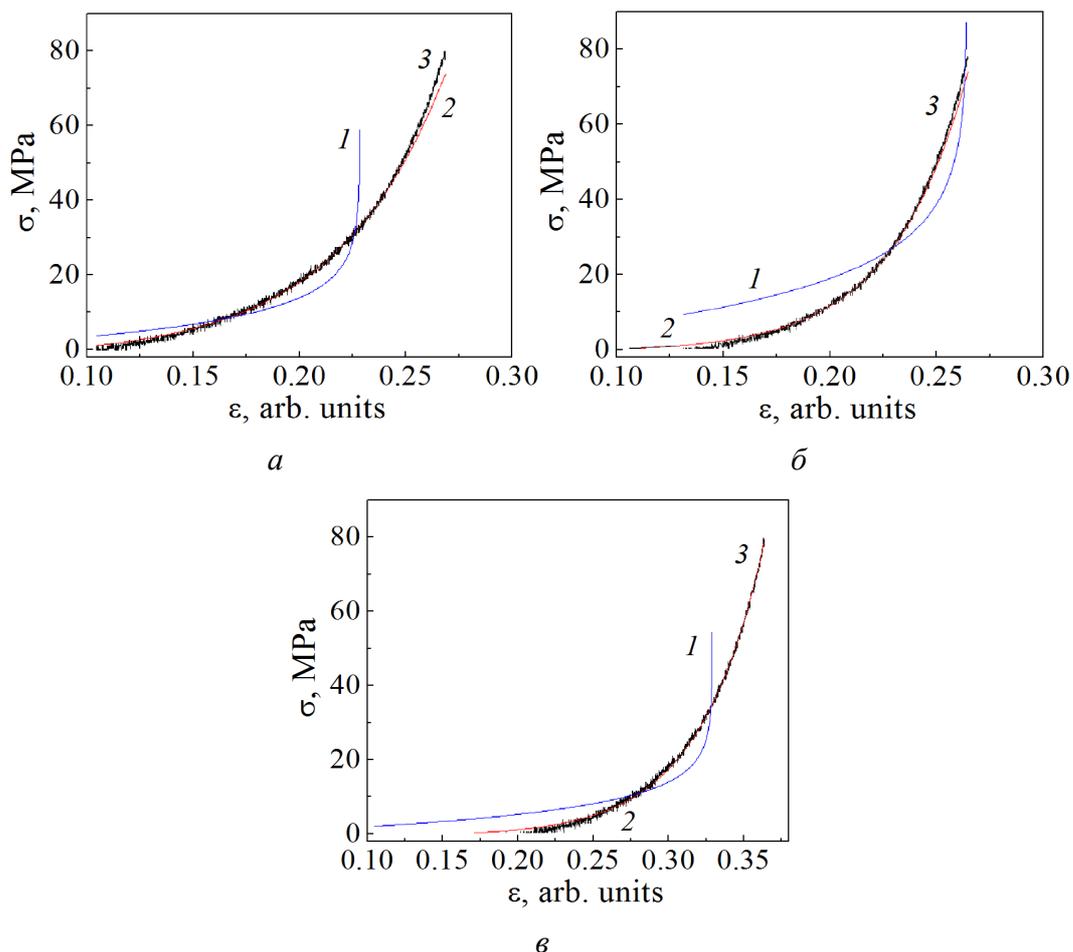


Рис. 2. Логарифмическая (1) и экспоненциальная (2) аппроксимации экспериментальных результатов (3) для ненарушенного угля фракцией, мм: *a* – 0.4, *б* – 2.5, *в* – 5

Помимо экспоненциальной выполнена аппроксимация при помощи логарифмической зависимости вида $\sigma(\varepsilon) = \sigma_0 \ln(1 - A\varepsilon)$ (табл. 2), которая представляет интерес благодаря возможности прямой интерпретации параметров аппроксимации, как будет показано ниже. К сожалению, в данном случае совпадение с экспериментальными кривыми хуже (рис. 2).

Таблица 2

Параметры логарифмической аппроксимации экспериментальных кривых усилие–деформация

Фракция образца, мм	σ_0 , МПа		A , МПа	
	значение	стандартная ошибка	значение	стандартная ошибка
0.4–0.5	–6.8	0.403	4.53	0.003
2–2.5	–13.70	0.137	3.89	0.0005
5	–5.83	0.26	3.09	0.002

2. Анализ теоретических моделей

Подробный теоретический анализ процессов, происходящих при прессовании порошкового материала, был представлен Г.М. Ждановичем в его монографии [3]. С опорой на принципы контактной теории, заложенные еще в решении задачи Герца [4], в этой работе получены соотношения, характеризующие ход прессования. В частности, для общего случая нагружения контакта частицы рассчитаны компоненты напряжений в зоне контакта, определена приближенная величина давления контактного взаимодействия частиц, установлены приближенный закон упрочнения частиц в зоне контакта, а также взаимосвязь между нормальной деформацией материала в окрестностях зоны контакта и плотностью порошкового тела.

На основе анализа большого числа экспериментальных и теоретических исследований в работе [3] отмечено, что материал в зоне контакта частиц находится в состоянии, близком к предельному. Уже в свободно насыпанных порошках контактные давления достигают величин, когда начинается пластическая деформация материала (или его разрушение, если материал хрупкий) в окрестностях зоны контакта. Поэтому, по мнению автора, можно считать, что материал частицы в зоне деформации находится в предельном напряженном состоянии, характеризуемом величиной приведенного напряжения σ_r , которое можно представить как отношение усилия пресса к площади прессовки.

Даже в начальный период прессования, когда давления еще малы, основное ядро частиц уже начинает воспринимать контактную нагрузку. Поэтому контактные давления должны зависеть от прочностных характеристик основного материала частиц. Г.М. Ждановичем были выписаны компоненты нормальных и тангенциальных напряжений в зоне контакта для нахождения величины давления контактного взаимодействия частиц. Но поскольку для определения этой величины необходимо дополнительное условие, в его качестве было принято условие предельного состояния в форме критерия Губера–Мизеса (теории формоизменения) с поправкой, позволяющей применить его для материалов с разным сопротивлением растяжению и сжатию:

$$(\sigma_x - \sigma_y)^2 + (\sigma_y - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_x)^2 + 6(\tau_{xy}^2 + \tau_{yz}^2 + \tau_{zx}^2) = \frac{2}{\nu} \sigma_r^2, \quad (1)$$

где $\nu = \sigma_r^{\text{tens}} / \sigma_r^{\text{comp}} \leq 1$ – поправка, представляющая собой отношение пределов прочности материала по отношению к растяжению и сжатию.

Для рассматриваемой задачи в грубом приближении $\sigma_x = \sigma_y$. Обозначив $\tau_r^2 = \tau_{xy}^2 + \tau_{yz}^2 + \tau_{zx}^2$, $0 \leq \tau_r \leq \sigma_r / \sqrt{3\nu}$, автор [3] получил условие предельного напряженного состояния в виде

$$(\sigma_z - \sigma_x)^2 + 3\tau_r^2 = \frac{1}{\nu} \sigma_r^2, \quad (2)$$

где τ_r и σ_r – величины приведенных касательных и нормальных напряжений. По нашему мнению, полагая механические свойства материала изотропными, характеризующимися величинами предела текучести σ_l и предела прочности σ_{cr} , можно считать $\sigma_r \approx \sigma_{cr}$ для хрупких материалов, каковым и является уголь.

На основании расчетов в работе [3] сделан вывод, что при деформации металлических частиц величиной 13.9% значение приведенного напряжения близко к предельной прочности материала. Нам представляется, что для угля этот параметр будет, по крайней мере, таким же или даже ниже. Дальнейшее увеличение давления прессования приведет к массовому интенсивному разрушению частиц угля. Г.М. Жданович отмечал, что в области высоких давлений прессования исчезает не только возможность скольжения частиц, но и тенденция к относительному сдвигу, как межчастичному, так и внутрочастичному. В этом состоянии порошковое тело по своим свойствам приближается к жидкости.

Таким образом, в работе [3] теоретически доказано, что анализ хода нагружения гранулированного материала дает возможность судить о прочности материала гранул. Более того, как показано в [5], предел прочности σ_c , определяемый при одноосном сжатии куба, связан с пределом прочности угля в пласте σ_l простым соотношением: $\sigma_l = 0.7\sigma_c$. Это позволяет с величиной σ_c , определяемой в лабораторных условиях, связать скорость нарастания напряжений по мере удаления от края пласта: $k_* \sim \sigma_c$. Соответственно, зная скорость нарастания, можно рассчитать среднее давление в пласте и его максимальное значение, равное коэффициенту формы пласта, т.е. отношению средних нормальных напряжений к пределу прочности на одноосное сжатие. А следовательно, устанавливается прямая связь между лабораторно определяемыми прочностными свойствами фрагментированного угля и параметрами напряженного состояния конкретного угольного пласта, что представляется крайне важным с точки зрения прогнозирования выбросов и обеспечения безопасности горных работ.

3. Обсуждение результатов

В настоящее время большое число работ посвящено анализу процесса прессования методом конечных элементов, который позволяет достигать хорошего совпадения с результатами эксперимента [6]. Однако данный метод хорошо применим к пластичным материалам, в частности к металлам. Хрупкие же природные материалы с гранулами неправильной формы предполагают использование более общих, полуэмпирических подходов.

В теории статического прессования порошковых керамических и металлических материалов наибольшую известность приобрели логарифмические уравнения. Первое логарифмическое уравнение прессования керамических порошковых материалов, полученное на основе контактной теории дискретных сред, было предложено в 1947 г. А.С. Бережным [7] в записи

$$\gamma = a - b \lg P, \quad (3)$$

где γ – пористость; P – давление; a и b – коэффициенты прессования, которые могут быть определены из эксперимента [8] по установлению значений пористости γ_1 и γ_2 при получении прессовок под воздействием давлений P_1 и P_2 , когда

$$a = P_1 + \left(\frac{\lg P_1}{\lg P_2/P_1} \right) (\gamma_1 - \gamma_2), \quad (4)$$

$$b = \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\lg P_2/P_1}. \quad (5)$$

Наилучшими результатами применения уравнения А.С. Бережного характеризуется область прессования изделий из малопластичных порошков керамики с низким содержанием связки. В других областях керамических технологий применимость уравнения ограничена.

Уголь сам по себе является хрупким и малопластичным материалом. Применительно к условиям выполняемого эксперимента уравнение прессования (3) можно преобразовать следующим образом.

В первую очередь удобно перейти от десятичного к натуральному логарифму $\gamma = a - bM \ln P$, где $M = \lg e$. Тогда

$$P = \exp \frac{a - \gamma}{bM}. \quad (6)$$

Угольный порошок объемом V_0 , засыпанный в капсулу, содержит поры, объем которых V_p можно представить в виде суммы избыточного объема порошка по сравнению с монолитом той же массы (т.е. пустот между гранулами) V_e и объема внутренних микропор угольного вещества V_i . Общая пористость порошка $\gamma = V_p/V_0$ представима в виде

$$\gamma = \gamma_e (1 - \varepsilon) + \gamma_i, \quad (7)$$

где $\gamma_e = V_e/V_0$, $\gamma_i = V_i/V_0$.

Следовательно, соотношение (6) трансформируется в выражение

$$P = \exp \frac{a - \gamma_e (1 - \varepsilon) - \gamma_i}{bM} = A \exp B\varepsilon, \quad (8)$$

где $A = \exp \frac{a - \gamma_e - \gamma_i}{bM}$, а $B = \frac{\gamma_e}{bM}$.

Именно экспоненциальная зависимость наилучшим образом аппроксимирует экспериментальные кривые $\sigma(\varepsilon)$ (рис. 2), что подтверждает применимость вышеизложенной теории к интерпретации экспериментальных результатов для угля. Однако в данной работе основной интерес представляли прочностные свойства исходного материала гранул, а не пористость или плотность прессовки.

Еще одно уравнение прессования для порошковых металлических материалов, полученное также на основе контактной теории дискретных сред, было предложено М.Ю. Бальшиным [9]:

$$\lg P = m \lg \rho + \lg P_{\max}, \quad (9)$$

где P – действующее удельное усилие прессования, m – фактор прессования, ρ – относительная плотность прессовки, P_{\max} – усилие, необходимое для получения прессовки 100%-ной плотности.

Анализ уравнения прессования (9) в записи

$$\lg P_{\max} - \lg P = L(\beta - 1) \quad (10)$$

(где P_{\max} – давление, соответствующее максимальному уплотнению; P – давление прессования; L – коэффициент прессования; β – относительный объем прессовки) представлен в монографии Г.М. Ждановича [3]. При этом приняты допущения:

- 1) деформация частиц описывается законом Гука;
- 2) частицы при прессовании подвергаются одноосному сжатию;
- 3) контактные давления между частицами среды в процессе прессования постоянны.

В нашем случае уравнение (10) также приводит к экспоненциальной зависимости давления от относительной деформации:

$$P = P_{\max} \exp \frac{L}{M} \varepsilon. \quad (11)$$

Соответственно выражения (8) и (11) позволяют определить физический смысл коэффициентов при экспоненциальной аппроксимации экспериментальных данных.

Сравнивая поведение жидкости и гранулированного материала при большом нагружении, необходимо отметить, что для жидкости характерен логарифмический закон зависимости деформации от давления (закон Тейта): $\varepsilon = a \ln[(b + P)/b]$. Следовательно, обратная зависимость является экспоненциальной, что мы и наблюдаем в ходе эксперимента.

Достаточно точную экспоненциальную аппроксимацию экспериментальных кривых можно соотнести как с уравнениями прессования (8) и (11), так и с законом Тейта, который ассоциируется с полным переходом материала в критическое состояние на заключительном этапе сжатия. Поскольку уголь – хрупкий материал, то и давления, необходимые для достижения данного состояния, относительно невелики по сравнению с таковыми для металлических или керамических порошков.

В отличие от вышеописанных модель Торре [10] представляет собой прямую зависимость между давлением прессования и пределом текучести материала:

$$P = 2\sigma_t \ln \frac{\gamma_0}{\gamma}, \quad (12)$$

где σ_t – предел текучести, а γ_0 и γ – соответственно начальная и текущая пористость прессовки. В случае прессования угля предел текучести можно считать совпадающим с пределом прочности. Именно для соотнесения экспериментальных данных с этой моделью была выполнена логарифмическая аппроксимация (рис. 2). Хотя ее точность ниже, чем у экспоненциальной аппроксимации, из рис. 2 видно, что на начальной стадии сжатия угол наклона аппроксимирующей кривой (который, собственно, и представляет интерес для оценки предела прочности) практически совпадает с углом наклона экспериментального графика. Согласно приведенным выше аргументам [3], именно окончание стадии относительно медленного набора деформации и означает достижение предела прочности материала. Результат расчета предела прочности в рамках модели Торре представлен в табл. 3.

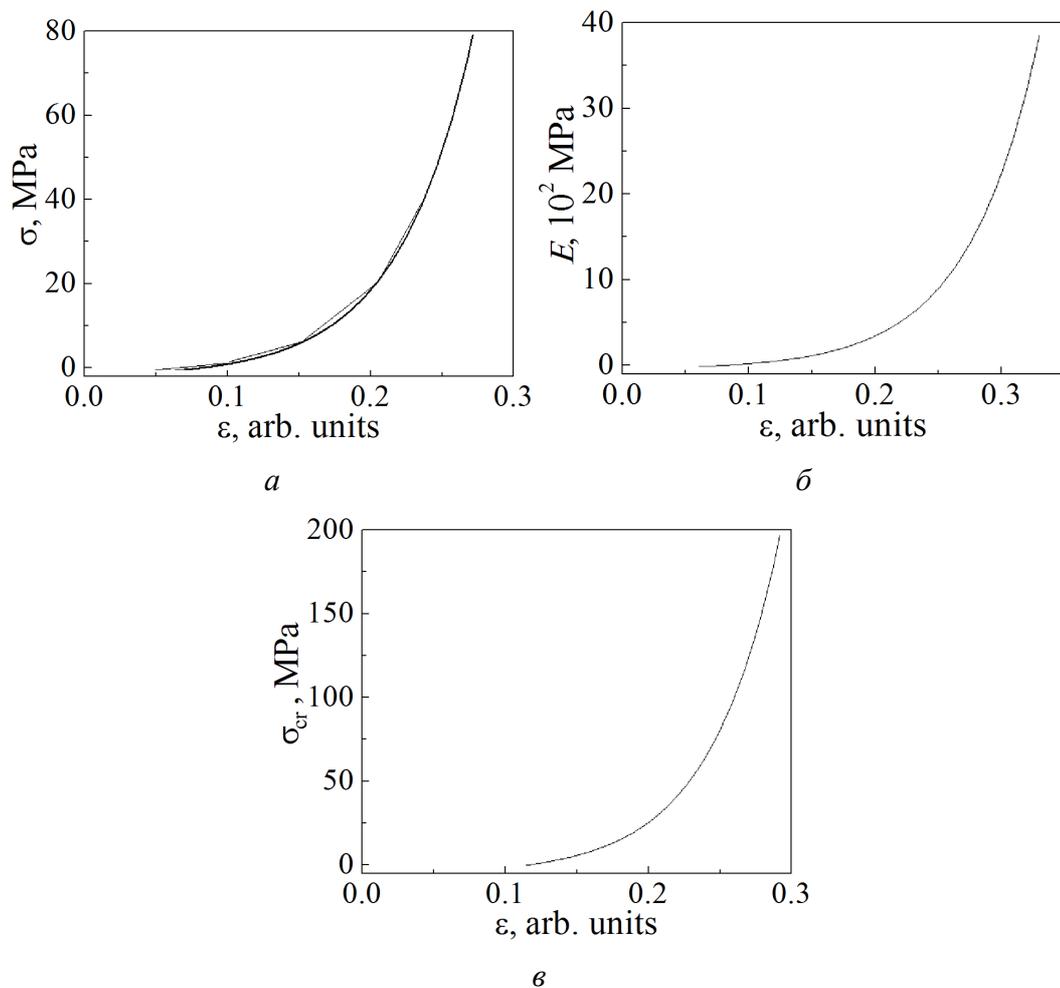


Рис. 3. Вычисление предела прочности угля фракции 0.4–0.5 mm методом секущих: *a* – аппроксимация экспериментальной кривой с проведенными секущими; *б, в* – зависимости соответственно модуля упругости и предела прочности от деформации

Таблица 3

Оценка предела прочности угля в логарифмической модели Торре

Фракция образца, mm	σ , МПа
0.4–0.5	3.4
2–2.5	6.8
5	2.9

Представленные данные также позволили определить прочность угля с помощью метода секущих, широко распространенного при анализе механических свойств грунтов. Суть метода состоит в том, что к кривой нагрузка–деформация строится набор секущих и определяется модуль упругости E на отдельных участках экспериментальной зависимости. Участки выбирали в пределах ненулевой относительной деформации, т.е. после уплотнения угольного порошка ($\varepsilon \sim 0.05 - 0.1$).

В нашем случае при наличии аппроксимирующей кривой (рис. 3,а) построение многочисленных секущих можно заменить дифференцированием зависимости $\sigma(\varepsilon)$ в полном соответствии с определением модуля упругости $E = d\sigma/d\varepsilon$ [4]. График модуля упругости для фракции 0.4–0.5 mm представлен на рис. 3,б.

Далее интегрированием аппроксимирующей кривой на соответствующем участке определяли энергию, переданную порошку при нагрузке J .

С другой стороны, увеличение энергии твердого тела при сжатии записывается как

$$J = \frac{\sigma^2}{2E} \cdot \frac{(1+\alpha)(1-2\alpha)}{1-\alpha}, \quad (13)$$

где α – коэффициент Пуассона. Поскольку уголь – материал хрупкий и его коэффициент Пуассона составляет порядка 10^{-1} , с точностью до 3% можно использовать упрощенную формулу

$$J = \frac{\sigma^2}{2E} \quad (14)$$

и вычислять предел прочности как

$$\sigma = \sqrt{2EJ}. \quad (15)$$

Полученные данные о модуле упругости и пределе прочности усредняли по числу измерений как $\langle E \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n E_i$, $\langle \sigma \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \sigma_i$.

При вычислениях было обнаружено, что, начиная с $\varepsilon \sim 0.2$, модуль упругости увеличивается на порядок и более. Поэтому при данном методе расчета предела прочности представлялось разумным ограничиться начальными частями экспериментальных и аппроксимирующих кривых. Результаты расчета по методу секущих для угля приведены в табл. 4.

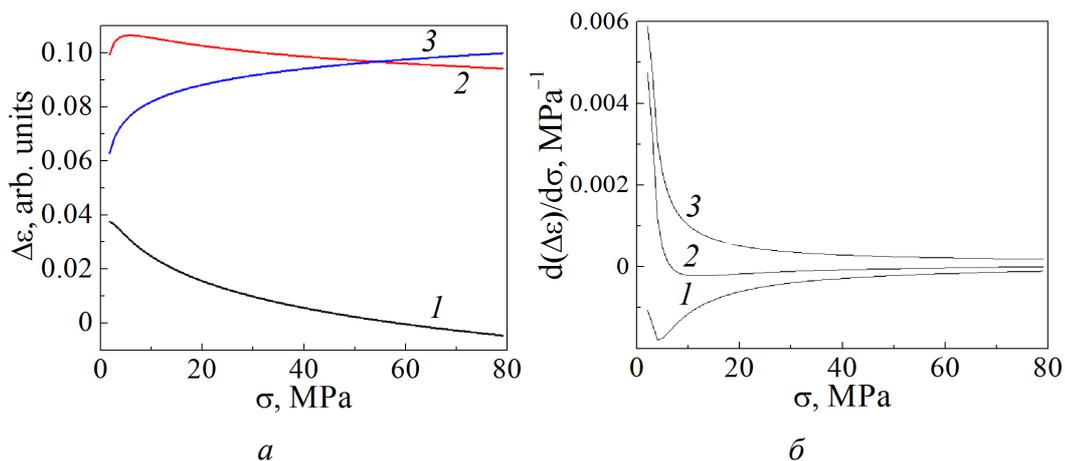


Рис. 4. Разность деформаций при одной и той же нагрузке на уголь с фракциями разного размера, mm: 1 – 2.5 и 0.4–0.5; 2 – 5 и 0.4–0.5; 3 – 5 и 2.5

Таблица 4

Параметры угля, рассчитанные по методу секущих

Фракция образца, mm	Модуль упругости	Прочность
	MPa	
0.4–0.5	68.5	4.15
2–2.5	70.1	4.16
5	62.5	3.32

Однако особый интерес для анализа и последующего определения прочности представила собой зависимость разности деформации порошков, состоящих из гранул разного размера при одном и том же нагружении [2]. Как видно из рис. 4, начиная с некоторой величины нагружения, разность деформаций становится практически постоянной. По-видимому, данный факт связан с тем, что здесь уже произошло интенсивное разрушение частиц и влияние их размера на деформационные кривые малó. Однако на начальной стадии нагружения (до 20 МПа) кривые демонстрируют более выраженную зависимость от нагрузки. При дифференцировании этих кривых оказывается, что угол их наклона существенно изменяется при давлении ~ 3 МПа. Так, на кривой 2, соответствующей наибольшей разнице в размерах гранул (0.5 и 5 mm), при такой нагрузке наблюдается даже максимум. Следовательно, здесь изменяется характер происходящих процессов, и данный уровень нагружения можно считать пределом прочности материала гранул, выше которого происходит их массовое разрушение.

В работе [2] при анализе подобных кривых для более прочного природного материала – глинистого сланца – с целью выделения точки, соответствующей достижению предела прочности, использовались касательные к экспериментальным кривым, проведенные на заключительных отрезках. Численное дифференцирование представляется более точным способом определения точки, где характер кривой изменяется.

Изменение угла наклона графиков разности деформации во всех случаях происходит при $\sigma = 3$ МПа. Поэтому именно данную величину следует считать экспериментально определенным пределом прочности угля. Этот результат совпадает с оценкой, полученной сравнением с моделью Торре (см. табл. 3), и качественно совпадает с расчетом по методу секущих. Кроме того, данный результат находится в пределах известных оценок прочности угля исследуемой марки.

Выводы

Таким образом, результаты эксперимента по одноосному сжатию угля в виде фракций с различным размером частиц могут составить основу удобного метода определения прочности угля или иных хрупких материалов. В отличие от существующих методов предлагаемый вариант не предусматривает сложной процедуры подготовки образца строго определенных формы и размера, которую затруднительно выполнить для многих естественных материалов (горных пород). Основой метода является легко выполняемая численная обработка экспериментальных данных по одноосному сжатию фракций измельченного угля с частицами разного размера. Значение предела прочности рассчитывается по изменению угла наклона кривых зависимости разности деформации гранул разных размеров от нагружения в его начальной стадии. Величина предела прочности, вычисленная таким способом, находится в хорошем соответствии с результатами оценок, полученными другими методами. В дальнейшем значения прочности, определенные в лабораторных условиях, могут быть использованы для расчета распределения напряжений в конкретном угольном пласте и прогнозирования поведения пласта в целом с точки зрения обеспечения безопасности горных работ.

1. *А.Д. Алексеев*, Физика угля и горных процессов, Наукова думка, Киев (2010).
2. *Г.П. Стариков, Т.Н. Мельник, Д.А. Нескреба*, ФТВД **30**, № 4, 83 (2020).
3. *Г.М. Жданович*, Теория прессования металлических порошков, Металлургия, Москва (1969).
4. *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц*, Теория упругости, Наука, Москва (1965).
5. *И.М. Петухов, А.М. Линьков*, Механика горных ударов и выбросов, Недра, Москва (1983).
6. *В.Н. Цеменко, Д.В. Фук, С.В. Ганин*, Научно-технические ведомости СПбГПУ 2(243), 124 (2016).
7. *А.С. Бережной*, Огнеупоры № 3, 124 (1947).
8. *Р.Я. Попильский, Ю.Е. Пивинский*, Прессование порошковых керамических масс, Металлургия, Москва (1983).
9. *М.Ю. Бальшин*, Порошковое металловедение, Металлургиздат, Москва (1948).
10. *C. Torre*, Berg und Huttenmannische monatsh № 93, 62 (1948).

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

BASIC PROCEDURE FOR ESTIMATION OF COAL STRENGTH BY UNIAXIAL COMPRESSION OF GRANULATED SAMPLES

A convenient method for estimation of coal strength is suggested that does not imply a complex procedure of sample preparation with respect to proper shape and size. The basis of the method is easy numerical processing of experimental data provided by uniaxial compression of granulated fossil coal. The strength limit is fixed at the moment of the change of the slope angle of the curves of difference of deformation of the coal fractions of varied size at the same loading. The evaluated parameters are in a good agreement with the results obtained by other methods.

Keywords: coal, uniaxial compression, strength, stress, deformation

Fig. 1. Experimental stress–strain curves for unbroken coal fractions with the particle size, mm: 1 – 0.4, 2 – 2.5, 3 – 5

Fig. 2. Logarithmic (1) and exponential (2) approximation of the experimental results (3) for unbroken coal fractions with the particle size, mm: a – 0.4, b – 2.5, c – 5

Fig. 3. Calculation of strength limit of coal of 0.4-0.5 mm in size by secant method: a – approximation of an experimental curve and drawn secants; b – modulus of elasticity; c – strength limit

Fig. 4. Difference in deformation at the same loading on coal of different particle size, mm: 1 – 2.5 and 0.4 – 0.5; 2 – 5 and 0.4–0.5; 3 – 5 and 2.5

PACS: 62.20.F, 91.10.Kg

А.О. Новиков¹, И.Н. Шестопапов², Я.В. Шажко²

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОРОДНОГО МАССИВА, ВМЕЩАЮЩЕГО МОНТАЖНЫЕ КАМЕРЫ

¹Донецкий национальный технический университет

²Институт физики горных процессов, Донецк

Статья поступила в редакцию 4 апреля 2021 года

Изложены результаты шахтных инструментальных наблюдений на глубинных замерных станциях, заложенных в монтажном ходке пятой северной лавы уклона пласта m_4^0 горизонта 450 м шахты «Добропольская». Нестандартная, оригинальная методика обработки замеров позволяет по-новому взглянуть на особенности деформирования породного массива, вмещающего монтажные ходки с анкерно-рамным креплением.

Ключевые слова: монтажный ходок, анкерно-рамная крепь, вмещающий массив, глубинные реперы, относительные деформации, кинетика разрушения

В настоящее время на шахтах Донбасса от 70 до 80% от объема угля добывается в комплексно-механизированных очистных забоях. Причем до 40% от общей численности механизированных комплексов постоянно монтируются и демонтируются с целью обновления фронта очистных работ.

К основным факторам, определяющим трудоемкость и продолжительность монтажно-демонтажных работ в ходках, относятся:

- соответствие необходимых размеров камер требованиям Правил техники безопасности и Правил технической эксплуатации;
- обеспечение требуемых темпов проведения и устойчивого состояния камер на протяжении всего срока их эксплуатации.

Комплексное решение проблемы своевременного осуществления монтажно-демонтажных работ невозможно без внедрения передового опыта. Оно должно базироваться не только на использовании рациональных технологических схем и нового оборудования при проведении монтажных камер, но и на внедрении инновационных технологий их крепления и поддержания, в том числе с применением анкерных систем.

Несмотря на имеющийся зарубежный и отечественный положительный опыт [1] использования анкерных систем (одно- и многоуровневые схемы крепления) при проведении и поддержании монтажных камер, данные технологии широкого внедрения на шахтах Донбасса не нашли. Это связано с целым рядом причин.

Во-первых, при сооружении монтажных камер более технологичным является проведение выработок с прямоугольной или трапециевидной формой поперечного сечения, что позволяет эффективнее использовать поперечное сечение выработки и, как следствие, увеличить темпы проходки камер. Однако по мере ухудшения горно-геологических условий разработки месторождений полезных ископаемых обеспечение устойчивости выработок с плоской кровлей сопряжено с необоснованным увеличением затрат на их поддержание.

Во-вторых, для монтажа современных механизированных комплексов необходимо проведение выработок со значительным (5–7 м) пролетом по их ширине. При этом наличие в боках монтажных камер пласта и слабых, неустойчивых вмещающих пород способствует существенным деформациям стенок выработок за счет отжима угля и частичного разрушения пород, что негативно сказывается на состоянии кровли выработки. В результате выработки теряют устойчивость даже с учетом краткосрочности использования (до 2 месяцев) и, как следствие, требуют проведения в них ремонтных работ.

В-третьих, механизм деформирования и разрушения породного массива, вмещающего монтажные камеры с анкерными и комбинированными (анкерно-рамной или рамно-анкерной) крепями, изучен недостаточно полно.

В этой связи исследования, направленные на установление закономерностей кинетики деформирования массива, вмещающего выработку с комбинированной крепью, и расширение области применения, являются актуальной задачей.

Шахтные исследования включают визуальные наблюдения за состоянием крепи и вмещающих пород, а также изучение физико-механических и деформационных свойств с помощью контурных и глубинных станций [2].

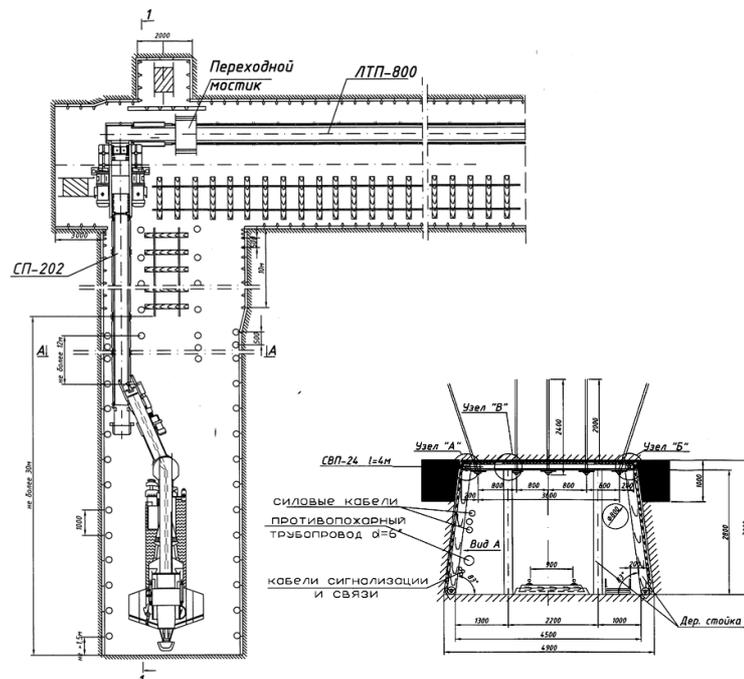


Рис. 1. Паспорт проведения и крепления выработки



Рис. 2. Место установки комплексной замерной станции

Монтажный ходок пятой северной лавы уклона пласта m_4^0 горизонта 450 m проводили комбайном в направлении снизу вверх с нижней подрывкой пород. Крепление выработки осуществляли комбинированной анкерно-рамной крепью в соответствии с паспортом проведения и крепления выработки (рис. 1). Плотность установки анкеров в кровлю – $1 \text{ апс}/\text{м}^3$. Анкеры длиной 2.4 m устанавливали под металлическую полосу длиной 3.5 m между рамами крепи из СВП-22, расстояние между рядами анкеров составляло 1 m. Бурение шпуров для установки анкеров в кровлю производили при помощи буровой колонки, расположенной на комбайне. Стальные анкеры закрепляли в шпурах химическим способом. На удалении 30 m от сопряжения монтажного ходка с конвейерным штреком в забое выработки оборудовали контурную и глубинную замерные станции (рис. 2). В замерном сечении были оборудованы 5 скважин с глубинными реперами (3 скважины в кровлю и 2 – в бока) и 3 пары контурных реперов (рис. 3). Наблюдения за перемещениями пород проводили в течение двух месяцев.

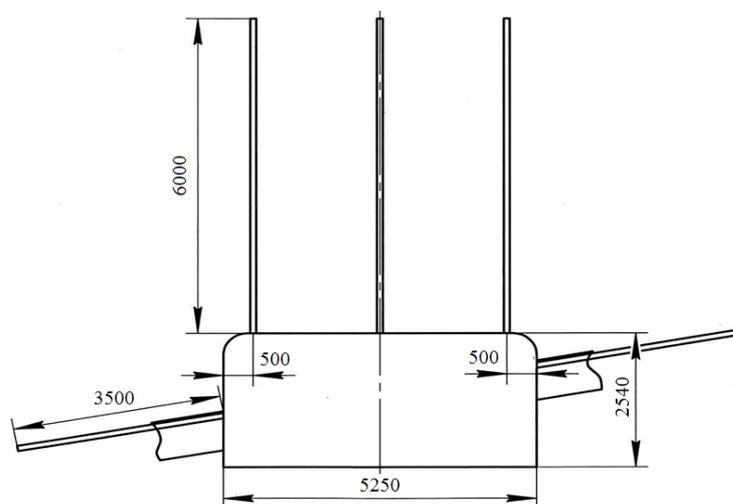


Рис. 3. Схема замерной станции и расположения глубинных реперов в скважинах

Перемещения пород в глубине массива определяли с помощью глубинных реперов, установленных в скважинах, пробуренных на глубину 2.5–3 м (в бока выработки) и 6 м (в кровлю) от контура с интервалом 0.5–1 м. Относительные перемещения контурных реперов к моменту замера рассчитывали как разность предыдущего и последующего замеров.

Относительные смещения между соседними реперами определяли как разность расстояний между концами металлических тяг, соединенных с соответствующими реперами.

При выборе участков выработок для проведения натуральных наблюдений были учтены требования к их представительности [3]. Смещения реперов измеряли рулеткой, обеспечивающей точность замеров до 0.1 мм.

Обработку результатов замеров выполняли путем расчета относительных деформаций участков скважин между глубинными реперами во времени в соответствии с методикой, предложенной в работе [4].

Глубинные реперы, установленные в скважинах, являются фиксированными точками в массиве. Информация об их перемещениях появляется только в моменты выполнения замеров. При образовании и росте зоны разрушенных пород от контура выработки в глубь массива перемещения глубинных реперов носят дискретный характер, поэтому и относительные деформации участков скважины между реперами ε_i определяли за период между предыдущим и текущим замерами. При этом рассматривали величины перемещений реперов за данный период по всему пути их установки.

Величину ε_i определяем по формуле

$$\varepsilon_i^{N[(n-1)-n]} = \frac{(U_{n-1}^N - U_{n-1}^{N-1}) - (U_n^N - U_n^{N-1})}{h_n}, \quad (1)$$

где $\varepsilon_i^{N[(n-1)-n]}$ – относительные деформации пород на участке между реперами, имеющими номера $(n-1)$ и n , за период, равный текущему замеру N ; U_{n-1}^N , U_n^N и U_{n-1}^{N-1} , U_n^{N-1} – абсолютные перемещения рассматриваемых реперов соответственно на текущий замер N и на период предыдущего замера; h_n – начальное расстояние между парой рассматриваемых реперов.

В процессе образования и формирования зоны неупругих деформаций в породном массиве происходят процессы расширения и сжатия уже разрушенных пород, что необходимо учитывать при расчете расстояния между реперами на момент предыдущего замера. Тогда расстояние между реперами для последующего замера находим по формуле

$$h_{(n-1)-n}^N = h_{(n-1)-n}^{N-1} + (U_{n-1}^{N-1} - U_n^{N-1}), \quad (2)$$

где $h_{(n-1)-n}^N$ – расстояние между реперами $(n-1)$ и n на момент N -го замера; $h_{(n-1)-n}^{N-1}$ – расстояние между рассматриваемой парой реперов на момент преды-

дущего замера $(N-1)$; $(U_{n-1}^{N-1} - U_n^{N-1})$ – разность в перемещениях рассматриваемых реперов на момент предыдущего замера (характеризует величину, на которую изменяется расстояние между реперами за счет их смещений на момент предыдущего замера).

Для того чтобы учесть изменение расстояния между реперами вследствие их предыдущего перемещения, в формуле (1) вместо h_n используем выражение (2).

При анализе результатов наблюдений за допредельные значения деформаций принимали их величины, не превышающие для глинистого сланца $3 \cdot 10^{-2}$, а для песчаного сланца – $2 \cdot 10^{-2}$ [5]. При бóльших значениях деформаций породы переходят в запредельную область деформирования.

Рассмотрим более детально процессы деформирования пород во вмещающем массиве на участках скважин, пробуренных в кровле и боках монтажного ходка на 14, 46 и 60-е сутки наблюдений (рис. 4).

На 14-е сутки наблюдений (рис. 4,а) перемещения контурных реперов, установленных в кровле выработки, составили: 46 мм – левая скважина, 51 мм – центральная, 99 мм – правая (соответственно 29, 38 и 46% от конечной их величины за весь период наблюдений). Анализ величин относительных деформаций участков скважин, пробуренных в боках выработки, показал, что все участки подвержены воздействию растягивающих деформаций. При этом разрушения происходят: в левой стенке – на участке 1.5–2 м, а в правой стенке – на участках 0–1.5 и 2–2.5 м.

В кровле выработки наблюдается следующая картина. По всем трем скважинам на участках от контура до глубины 0.5 м развиваются небольшие, допредельные (до 0.002 ед.) растягивающие деформации. Это, по нашему мнению, связано с недостаточным натяжением гаек на контурных замках анкеров. В *левой* скважине на участке 1–2.5 м растягивающие деформации несколько увеличиваются (до 0.004 ед.) в сравнении с участком 0–0.5 м, не достигая предельных значений. В *центральной* и *правой* скважинах на участках 0.5–1 м имеет место развитие допредельных сжимающих деформаций, которые в центральной скважине на участке 1–2 м обнуляются. В правой же скважине на участке 1–1.5 м допредельные сжимающие деформации сначала переходят в допредельные растягивающие, а затем и в запредельные (участок 1.5–2 м). Нам представляется, что это объясняется более интенсивным деформированием пород в правом боку выработки.

С удалением от контура выработки в глубь массива в *левой* вертикальной скважине наблюдается развитие допредельных растягивающих деформаций (0.002 ед.) на участке 3–5 м, постепенно переходящих в сжимающие (–0.002 ед.) на участке 5–6 м.

В *центральной* вертикальной скважине образуются запредельные растягивающие деформации (0.04 ед.) на участке 2–3 м, переходящие в допредельные: 0.002 ед. на участке 3–5 м и 0.001 ед. на участке 5–6 м.

В *правой* вертикальной скважине возникают допредельные сжимающие деформации (-0.011 ед.) на участке 2–3 м, переходящие в допредельные растягивающие (0.019 и 0.009 ед.) на участках 3–4.0 и 4–5 м соответственно.

Таким образом, на 14-е сутки наблюдений очаги разрушений образовались на следующих участках скважин: 1.5–2 м в левом боку выработки; 0–1.5 и 2–2.5 м – в правом боку выработки; 2–3 м – в центральной части кровли; 1.5–2 м – в кровле у правой стенки выработки.

На 46-е сутки наблюдений (рис. 4,б) бока выработки охвачены растягивающими деформациями, от которых разрушения происходят: в левой стенке на участках 0–0.5 и 2.5–3 м, а в правой стенке – по всей длине скважины (участок 0–2.5 м).

В кровле выработки деформирование пород характеризуется следующим. В *левой* скважине на участке 0–2.5 м имеют место допредельные растягивающие деформации, которые на участке 2.5–3 м переходят в допредельные сжимающие (-0.006 ед.), на участке 3–5 м – в допредельные растягивающие (до 0.095 ед.), а затем на участке 5–6 м – снова в допредельные сжимающие (-0.096 ед.).

В *центральной* скважине на участке 0–1 м наблюдаются допредельные растягивающие деформации пород (до 0.002 ед.), которые на участке 1–1.5 м сменяются допредельными сжимающими (-0.019 ед.), а на участке 1.5–2 м – допредельными растягивающими (0.002 ед.). На участке 2–3 м имеют место запредельные растягивающие деформации (0.057 ед.), переходящие на участке 3–4 м в допредельные сжимающие (-0.002 ед.), а на участке 4–6 м – снова в допредельные растягивающие (до 0.014 ед.).

В *правой* скважине на участке 0–0.5 м деформации отсутствуют. На участке 0.5–1 м имеют место допредельные сжимающие деформации (-0.002 ед.), переходящие на участке 1–1.5 м в допредельные растягивающие (0.004 ед.), а на участке 1.5–2 м – в запредельные растягивающие (0.042 ед.). На участке 2–3 м продолжают нарастать запредельные сжимающие деформации (-0.028 ед.), которые на участках 3–4 и 4–5 м переходят соответственно в запредельные (0.023 ед.) и допредельные растягивающие деформации (0.008 ед.). На участке 5–6 м они сменяются допредельными сжимающими деформациями (-0.006 ед.).

Вышеописанная картина деформирования пород позволяет говорить о том, что очаги разрушений на 46-е сутки наблюдений образовались на следующих участках скважин: 0–0.5 и 2.5–3 м – в левом боку выработки; по всей длине скважины (участок 0–2.5 м) – в правом боку выработки; 2–3 м – в центральной части кровли; 1.5–4 м – в кровле у правой стенки выработки.

К моменту окончания наблюдений (на 60-е сутки) (рис. 4,в) смещения контура выработки посередине пролета в кровле составили 133 мм, а по контурным реперам, установленным в устьях левой и правой скважин, – со-

ответственно 114 и 112 мм. Размер зоны неупругих деформаций составил: в кровле – более 6 м, в боках выработки – более 3 м.

Бока выработки охвачены растягивающими деформациями, от которых разрушения происходят: в левой стенке – на участках 0–1.5 и 2.5–3 м, а в правой стенке – по всей длине скважины (участок 0–2.5 м).

В кровле выработки деформирование пород характеризуется следующим. В *левой* скважине на участке 0–5 м имеют место допредельные растягивающие деформации (до 0.013 ед.), переходящие в допредельные сжимающие (–0.001 ед.) на участке 5–6 м. В *центральной* скважине на участке 0–1 м наблюдаются допредельные растягивающие деформации пород, сменяющиеся на участке 1–1.5 м допредельными сжимающими (–0.019 ед.), а на участке 1.5–2 м – допредельными растягивающими (0.002 ед.). На участке 2–3 м имеют место запредельные растягивающие деформации (0.057 ед.), переходящие на участке 3–4 м в допредельные сжимающие (–0.003 ед.), а на участке 4–6 м – снова в допредельные растягивающие (до 0.015 ед.).

В *правой* скважине на участке 0–0.5 м имеют место допредельные растягивающие деформации (0.001 ед.), переходящие на участке 0.5–1 м в допредельные сжимающие (–0.002 ед.), а на участках 1–1.5 м и 1.5–2 м – в допредельные (0.002 ед.) и запредельные (0.045 ед.) растягивающие соответственно. На участке 2–3 м продолжают нарастать запредельные сжимающие деформации (–0.034 ед.), которые на участках 3–4 и 4–5 м переходят соответственно в запредельные (0.03 ед.) и допредельные (0.01 ед.) растягивающие. На участке 5–6 м они сменяются допредельными сжимающими деформациями (–0.01 ед.).

Таким образом, к моменту окончания наблюдений (на 60-е сутки) очаги разрушений образовались на следующих участках скважин: 0–0.5 и 2.5–3 м – в левом боку выработки; по всей длине скважины (участок 0–2.5 м) – в правом боку выработки; 2–3 м – в центральной части кровли; 1.5–4 м – в кровле у правой стенки выработки.

Проведенные исследования позволили установить следующее. Изначально наиболее значительные разрушающие деформации распространились в правом боку выработки, что предопределило дальнейшее развитие деформаций в кровле. Следует также отметить, что запредельные деформации пород со временем происходили в глубине массива за пределами укрепленного анкерами участка кровли.

Так, на 14-е сутки наблюдений в правом боку разрушились породы на участках 0–1.5 и 2–2.5 м от контура, а в левом – на удалении 1.5–2 м. В кровле разрушением охвачены: в центре – участок 2–3 м от контура, справа – участок 1.5–2 м от контура.

На 60-е сутки наблюдений очаги разрушений образуются дополнительно: в правом боку – на участке скважины 2.5–3 м, в левом боку – на участке 0–0.5

и 2.5–3 м, в кровле – на участке 1.5–4 м.

Меньшая интенсивность деформирования и разрушения пород в левом боку выработки предопределила отсутствие очагов разрушений в месте заложения левой скважины в кровле и локализацию запредельных деформаций на участке 2–3 м от контура в центральной скважине.

Следует отметить, что если деформирование пород, залегающих в стенках выработки, происходило исключительно за счет растяжения, то деформирование пород кровли носило волнообразный знакопеременный характер с изменяющейся во времени интенсивностью и местом локализации очагов разрушения.

Наибольшие перемещения породного обнажения в кровле выработки наблюдались посредине пролета (происходит плавный прогиб), а вблизи стенок образовались пластические шарниры. Пласт и породы в боках выработки разрушились на глубину более 2.5 м, что проявилось в виде выдавливания верхней пачки угля и пород непосредственной почвы пласта. Это связано с наличием в боках выработки слабых вмещающих пород, которые не закреплены. Деформирование пород носило квазипластический характер.

В дальнейшем планируется проведение инструментальных наблюдений в других выработках шахт Донбасса с целью расширения представлений о закономерностях изменения породно-анкерной оболочки.

1. *А.Ф. Борзых*, Содержание, ремонт и ликвидация выработок угольных шахт: монография, ДонГТУ, Алчевск (2004).
2. *А.П. Широков*, Анкерная крепь: справочник, Недра, Москва (1990).
3. *Н.И. Мельников*, Анкерная крепь, Недра, Москва (1980).
4. *Н.Н. Касьян*, Известия Донецкого горного института № 1(5), 93 (1997).
5. *И.Л. Черняк*, Повышение устойчивости подготовительных выработок, Недра, Москва (1993).

A.O. Novikov, I.N. Shestopalov, Ya.V. Shazhko

STUDY OF THE KINETICS OF DEFORMATION OF A ROCK MASSIVE CONTAINING ASSEMBLY STABLES

The results of mine instrumental researches are reported that have been performed at the deep measuring stations laid down in the mounting passage of the fifth northern face of the slope of the 450 m layer of Dobropolskaya mine. A non-standard and original method of data processing allows taking a new look at the features of deformation of a rock containing mounting passages with an anchor-frame support.

Keywords: assembly stable, anchor-frame support, host rock, deep reference points, relative deformations, fracture kinetics

Fig. 1. Chart of drivage and lining of a working

Fig. 2. Location of a combined measuring station

Fig. 3. Scheme of a measuring station and location of deep reference points within holes

Fig. 4. Relative deformation distribution in the holes drilled in the roof and the sides of a mounting passage, on the 14th (*a*), 46th (*b*) and 60th (*c*) day of observation. Tensile (+) and compressive (–) deformations are marked by blue and red color, respectively

PACS: 81.20.Nu, 83.50.Uv

С.А. Снитко¹, Н.П. Денищенко², А.В. Яковченко¹,
П.Н. Денищенко², Н.И. Ивлева³

МЕТОД АВТОМАТИЗИРОВАННОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ КАЛИБРОВОК ВАЛКОВ ДЛЯ ПРОКАТКИ КРУГЛЫХ ПРОФИЛЕЙ ПО СИСТЕМЕ КАЛИБРОВ ОВАЛ–КРУГ

¹Донецкий национальный технический университет

²Донбасский государственный технический институт, Алчевск

³Донничермет, Донецкий НИИ черной металлургии

Статья поступила в редакцию 1 марта 2021 года

Предложены математическая модель системы калибров овал–круг и метод расчета параметров овального калибра. Обеспечены одновременный контакт соответствующего овального раската с круглым калибром в первый момент касания и одинаковая длина очага деформации по всей его ширине при установившемся процессе прокатки. Разработана специализированная компьютерная программа автоматизированного проектирования калибровок валков для прокатки круглых профилей по системе калибров овал–круг.

Ключевые слова: прокатка круглых профилей, система калибров овал–круг, устойчивость овального раската, математическая модель, метод и компьютерная программа проектирования калибровок

Введение

Использование при прокатке круглых профилей в системе калибров овал–круг однорадиусного овала [1] имеет недостаток, который связан с плохой устойчивостью раската в круглом калибре. Даже в случае применения вводной проводковой арматуры незначительная «свобода» раската приводит к его «сваливанию», что снижает точность размеров круглых профилей и способствует образованию дефектов. Двух- и трехрадиусные овалы [1] позволяют обеспечить более интенсивную деформацию и устойчивость полосы, а также более чистую поверхность готового проката.

Задача повышения качества круглого проката неоднократно затрагивалась в технической литературе [1–9 и др.]. Значения радиусов овальных калибров на практике определяют на базе эмпирических данных [1,6 и др.]. Поэтому в первый момент касания не обеспечивается одновременный по периметру круглого калибра контакт с поверхностью овального раската, и при незначительном отклонении оси овала от оси калибра возникает крутящий

момент в очаге деформации, что снижает устойчивость раската в калибре и точность размеров, а также способствует образованию дефектов. Наряду с этим отсутствие в первый момент касания одновременного контакта и соответственно одновременного обжатия металла по дну и боковым стенкам ручьев круглого калибра не обеспечивает условий для создания схемы всестороннего сжатия прокатываемого металла в указанной зоне. Это способствует возникновению опасных для сплошности металла зон, в которых действуют растягивающие напряжения.

В настоящей работе поставлена задача повысить качество круглых профилей за счет увеличения точности их размеров путем улучшения устойчивости овального раската в круглом калибре и уменьшения количества трещин на поверхности проката. Такой результат достигается за счет одновременного обжатия металла по дну и боковым стенкам ручьев круглого калибра в момент захвата и соответственно всестороннего сжатия в зоне контакта поверхностных слоев прокатываемого металла, которое исключает опасные для сплошности металла растягивающие напряжения. Поставлена также задача обеспечить самоцентрировку овального раската при его прокатке в круглом калибре.

Цель данной работы – создание метода расчета параметров овального калибра, обеспечивающего одновременный контакт соответствующего овального раската с круглым калибром в первый момент касания при захвате, и разработка специализированной компьютерной программы автоматизированного проектирования калибровок валков для прокатки круглых профилей по системе калибров овал–круг.

Метод расчета параметров круглого калибра

Круглый и овальный калибры являются симметричными относительно своих горизонтальных и вертикальных осей, поэтому рассмотрим их четвертые части (рис. 1, 2).

На рис. 1 показаны основные параметры круглого калибра: R , B_0 – соответственно его радиус и ширина, h – глубина ручья, S – межвалковый зазор, D – диаметр валка по разъему калибра. Незаполнение круглого калибра рассчитываем по формуле

$$B_1 = \frac{B_0}{2} - \left(\frac{B}{2} + \frac{\delta}{2} \right), \quad (1)$$

где B – ширина овального калибра (рис. 2) (соответственно и ширина овального раската), δ – уширение металла при прокатке в круглом калибре.

Из точки с координатами $\left(\frac{B_0}{2}, \frac{S}{2} \right)$ (рис. 1) проводим касательную к окружности с радиусом R , у которой центр имеет координаты $(0, y_n)$

$(y_n = \frac{S}{2} + h - R)$, и определяем угол u_k между прямой, соединяющей точку касания (z_k, y_k) с центром координат, и осью Oy .

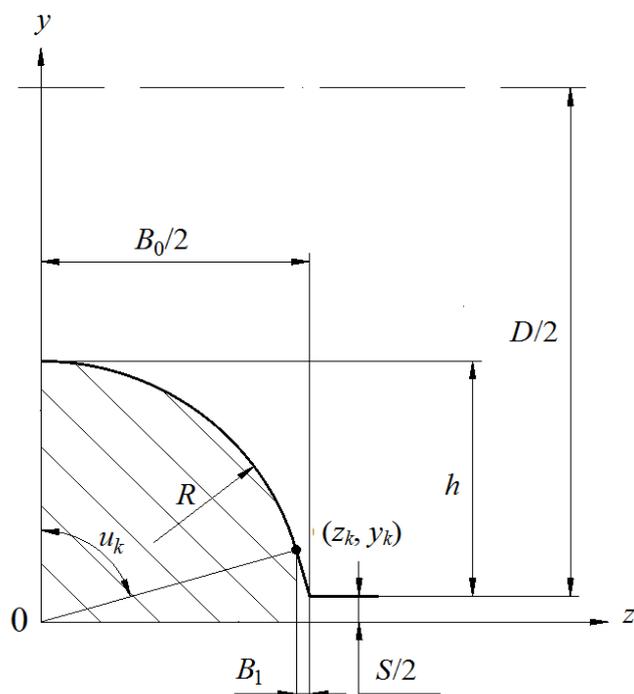


Рис. 1. Сечение круглого калибра в плоскости выхода металла из очага деформации yOz

Получим формулы для расчета координат z_k, y_k и угла u_k .

Координаты точки (z_k, y_k) определяются в результате совместного решения уравнений окружности с радиусом R и прямой с угловым коэффициентом k :

$$z^2 + (y - y_n)^2 = R^2, \quad (2)$$

$$y = k \left(z - \frac{B_0}{2} \right) + \frac{S}{2}. \quad (3)$$

Угловым коэффициентом k определяем из условия, что дискриминант квадратного уравнения, полученного в результате подстановки уравнения прямой в уравнение окружности, равняется нулю. В этом случае получаем касание прямой и окружности. Выражение для углового коэффициента касательной будет иметь вид

$$k = \frac{-\left(\frac{S}{2} - y_n\right) \frac{B_0}{2} + R \sqrt{\left(\frac{B_0}{2}\right)^2 + \left(\frac{S}{2} - y_n\right)^2 - R^2}}{R^2 - \left(\frac{B_0}{2}\right)^2}. \quad (4)$$

Соответственно для координат точки касания (z_k, y_k) получаем следующие выражения:

$$z_k = \frac{\frac{B_0}{2}k^2 - k\left(\frac{S}{2} - y_n\right)}{1+k^2}, \quad y_k = k\left(z_k - \frac{B_0}{2}\right) + \frac{S}{2}. \quad (5)$$

Угол между прямой, соединяющей центр окружности с точкой касания, и вертикальной осью находим по формуле

$$u_k = \frac{180}{\pi} \arcsin\left(\frac{z_k}{R}\right). \quad (6)$$

Метод расчета параметров овального калибра

На четвертой части овального раската (рис. 2) имеется три участка. Первый обжимается дном круглого калибра, второй – боковой стенкой ручья круглого калибра. Граница этих участков на рис. 2 имеет координаты (z_1, y_1) . Третий участок, который лежит справа от точки с координатами (z_2, y_2) , сформирован дном овального калибра и при прокатке в круглом калибре перемещается в уширение.

Контур овального раската на первом и втором участках должен обеспечить одновременный контакт с круглым калибром в момент захвата, причем с учетом заданной вытяжки $\mu = S_z / S_k$ (S_z, S_k – площади сечений соответственно овального и круглого раскатов). Данное условие может быть достигнуто за счет того, что боковые контуры каждого ручья овального калибра, расположенные между его разъемом и дном, выполняются двумя соответствующими сопряженными дугами окружностей (рис. 2) с радиусами R_1 и R_0 у дуг окружности, примыкающих соответственно к разьему (первый участок) и ко дну ручья (второй участок) овального калибра. Получим формулы для расчета этих радиусов.

Найдем поверхность вращения (относительно оси валка, имеющего диаметр D) дуги окружности l (рис. 3), имеющей радиус R , с центром в точке (z_c, y_c) , которая описывает контур ручья круглого калибра.

Из уравнения окружности $(z - z_c)^2 + (y - y_c)^2 = R^2$ находим уравнение дуги l :

$$y = y_c - \sqrt{R^2 - (z - z_c)^2}. \quad (7)$$

Чтобы получить уравнение поверхности, образованной вращением дуги l вокруг оси валка, нужно в уравнение (7) вместо y подставить выражение для радиуса вращения R_{rot} произвольной точки кривой, которое имеет вид

$$R_{\text{rot}} = \sqrt{X^2 + \left[Y - \left(\frac{S}{2} + \frac{D}{2} \right) \right]^2}. \quad (8)$$

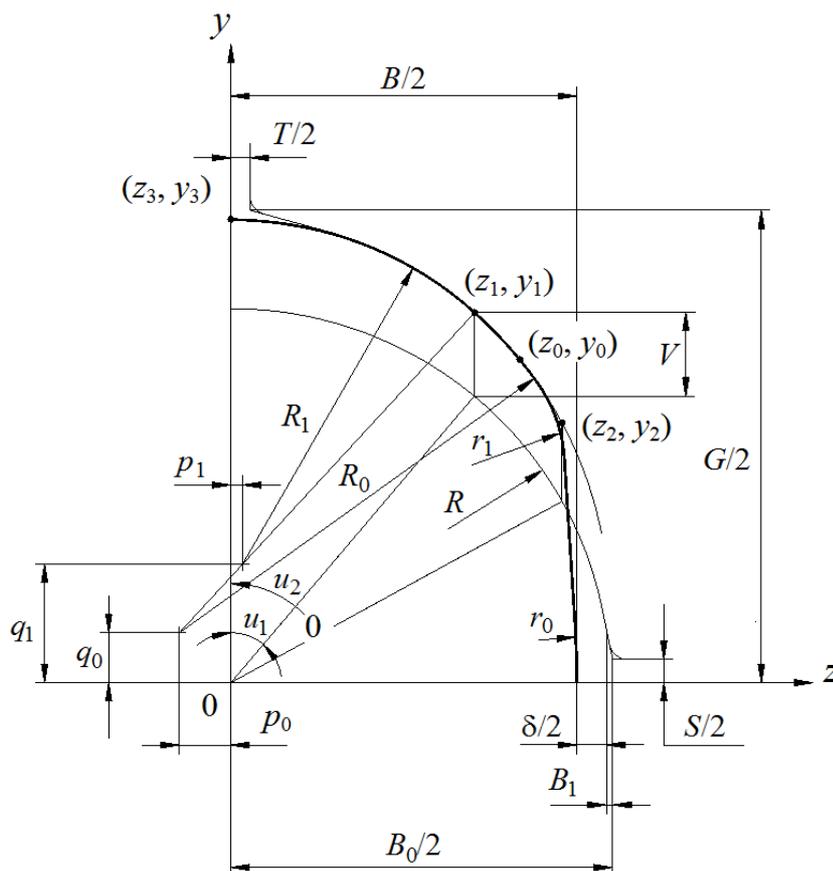


Рис. 2. Совмещенное построение контуров круглого и овального калибров и соответствующих раскатов в плоскости yOz

В результате этой подстановки получим

$$\sqrt{X^2 + \left[Y - \left(\frac{S}{2} + \frac{D}{2} \right) \right]^2} = y_c - \sqrt{R^2 - (Z - z_c)^2}, \quad (9)$$

где X, Y, Z – координаты точки на поверхности вращения дуги l .

Возведя обе части уравнения (9) в квадрат, получим выражение для поверхности вращения

$$X^2 + \left[Y - \left(\frac{S}{2} + \frac{D}{2} \right) \right]^2 - y_c^2 + 2y_c \sqrt{R^2 - (Z - z_c)^2} - R^2 + (Z - z_c)^2 = 0. \quad (10)$$

На основании выражения (10) определим радиусы R_0 и R_1 дуг окружностей (см. рис. 2), которые образовали боковые контуры каждого ручья овального калибра. Для этого необходимо выполнить расчет координат точек контура сечения поверхности вала в зоне круглого калибра (рис. 3) плоскостью yOz , которая расположена на расстоянии L (длины очага деформации) от плоскости выхода раската из очага деформации (рис. 4).

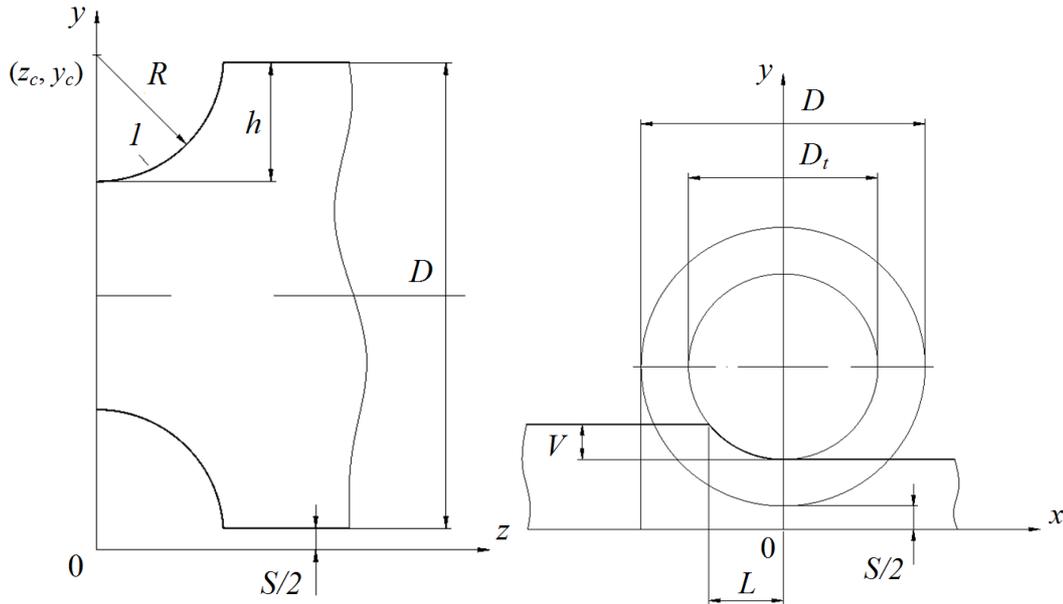


Рис. 3. Контур сечения валка в плоскости yOz : I – дуга окружности радиуса R с центром в точке (z_c, y_c) , которая описывает контур ручья круглого калибра ($z_c = 0$, $y_c = \frac{S}{2} + D - h + R$)

Рис. 4. Сечение валка в зоне круглого калибра и овального раската в плоскости yOx (сечение выполнено при $z = z_1$, $D_t = D + S - 2y_1$, рис. 2)

Если рассмотренный контур сечения поверхности валка в зоне круглого калибра будет также и контуром овального раската (и соответственно овального калибра) при $0 \leq z \leq z_2$, то это и обеспечит одновременный контакт соответствующего овального раската с круглым калибром в первый момент касания, а также выполнение условия $L = \text{const}$ в указанном диапазоне по его ширине при установившемся процессе прокатки.

Из рис. 2 следует, что $z_3 = 0$, а $z_1 = R \sin\left(\frac{\pi}{180} u_1\right)$, где u_1 – угол, разделяющий контуры донной и боковой частей ручья круглого калибра. Его величина задается по эмпирическим данным, например $u_1 = u_2/2$.

Максимальное значение $z_2 = z_k$ (z_k определено формулой (5)), тогда

$$u_2 = u_{2\max} = \frac{180}{\pi} \arcsin\left(\frac{z_k}{R}\right). \quad (11)$$

Если $z_2 < z_k$, тогда

$$u_2 = \frac{180}{\pi} \arcsin\left(\frac{z_2}{R}\right). \quad (12)$$

Выражение для координаты y_1 (рис. 2) имеет вид

$$y_1 = \left(\frac{S}{2} + h - R \right) + \sqrt{R^2 - z_1^2} + V, \quad (13)$$

где V – обжатие металла в ручье круглого калибра в точке, соответствующей углу u_1 .

Значения V и u_1 определяют координаты (z_1, y_1) точки на боковом контуре ручья овального калибра, в которой сопряжены дуги окружностей с радиусами R_0 и R_1 . Величину V находим из условия равенства вытяжки $\mu = S_z / S_k$ (при прокатке овального раската в круглом калибре) ее заданному по эмпирическим данным значению.

При известных координатах точки контакта (z_1, y_1) соответствующую координату x_1 , равную длине очага деформации L , определяем из уравнения поверхности вращения (10) и получаем выражение

$$L = \sqrt{\left[y_1 - \left(\frac{S}{2} + \frac{D}{2} \right) \right]^2 - y_c^2 + 2y_c \sqrt{R^2 - (z_1 - z_c)^2} - R^2 + (z_1 - z_c)^2}. \quad (14)$$

Из уравнения (10) при известных значениях координат $x_1 = L$ и z_2 находим координату y_2 :

$$y_2 = \frac{S}{2} + \frac{D}{2} + \sqrt{-L^2 + y_c^2 - 2y_c \sqrt{R^2 - z_2^2} + R^2 - z_2^2}; \quad (15)$$

при известных значениях координат $x_1 = L$ и z_3 – координату y_3 :

$$y_3 = \frac{S}{2} + \frac{D}{2} + \sqrt{-L^2 + y_c^2 - 2y_c \sqrt{R^2 - z_3^2} + R^2 - z_3^2}; \quad (16)$$

при известных значениях координат $x_1 = L$ и z_0 – координату y_0 :

$$y_0 = \frac{S}{2} + \frac{D}{2} + \sqrt{-L^2 + y_c^2 - 2y_c \sqrt{R^2 - z_0^2} + R^2 - z_0^2}. \quad (17)$$

Затем, используя уравнение (10), при $x_1 = L$ в диапазоне $0 \leq z \leq z_2$ определяем (с шагом Δz) массив точек контура сечения круглого калибра $y = f(z)$.

Для практического использования полученных результатов необходимо контур $y = f(z)$, состоящий из множества точек, аппроксимировать двумя дугами с радиусами R_0 и R_1 (см. рис. 2). Контур $y = f(z)$, который определен найденным выше массивом точек, на завершающем этапе используем для оценки точности указанной аппроксимации.

Радиус R_0 и соответствующие координаты центра дуги (p_0, q_0) находим из условия прохождения ее через три точки с координатами (z_0, y_0) , (z_1, y_1) , (z_2, y_2) . Подставив указанные координаты точек в уравнение поверхности вращения (10), получаем систему трех уравнений для определения искомых величин.

Радиус R_1 и соответствующие координаты центра дуги (p_1, q_1) находим из условия прохождения ее через две точки с координатами (z_3, y_3) , (z_1, y_1) , а

также из условия общей касательной в точке (z_1, y_1) для дуг с радиусами R_0 и R_1 . То есть также получаем систему трех уравнений для определения искомых величин. Решая эти системы уравнений, выводим следующие формулы:

$$R_0 = \sqrt{(z_2 - p_0)^2 + (y_2 - q_0)^2}, \quad R_1 = \sqrt{(z_1 - p_1)^2 + (y_1 - q_1)^2}, \quad (18)$$

где z_2 – заданная по эмпирическим данным ширина контакта овального раската с круглым калибром в момент захвата;

$$p_0 = \frac{w_1 v_2 - w_2 v_1}{g_1 v_2 - g_2 v_1}; \quad q_0 = \frac{w_1 g_2 - w_2 g_1}{g_2 v_1 - g_1 v_2}; \quad (19)$$

$$g_1 = 2(z_2 - z_1); \quad v_1 = 2(y_2 - y_1); \quad w_1 = z_2^2 + y_2^2 - z_1^2 - y_1^2;$$

$$g_2 = 2(z_2 - z_0); \quad v_2 = 2(y_2 - y_0); \quad w_2 = z_2^2 + y_2^2 - z_0^2 - y_0^2;$$

$$p_1 = \frac{-E - 2(y_1 - y_3)(y_1 - z_1 F)}{2(z_1 - z_3) + 2(y_1 - y_3)F}; \quad q_1 = (y_1 - z_1 F) + p_1 F; \quad (20)$$

$$E = (z_3^2 - z_1^2) + (y_3^2 - y_1^2); \quad F = \frac{y_1 - q_0}{z_1 - p_0}.$$

Проектируемый овальный калибр (см. рис. 2) образован двумя ручьями в прокатных валках и разъемом между ними. Боковые контуры каждого ручья данного калибра, расположенные между его разъемом (зазором), равным T , и дном, выполнены двумя сопряженными в точке с координатами (z_1, y_1) дугами окружностей с радиусами R_0 и R_1 . Одна часть бокового контура ручья овального калибра, расположенная между его разъемом и точкой с координатами (z_1, y_1) , выполнена дугой окружности с радиусом R_1 , другая часть, расположенная между точками с координатами (z_1, y_1) и (z_2, y_2) , выполнена дугой окружности с радиусом R_0 .

Дно ручья овального калибра, расположенное между точками с координатами (z_2, y_2) и $(z = B/2, y = 0)$, проектируется по эмпирическим данным. У овального калибра с вогнутым дном (рис. 2) контуры бокового участка и дна могут сопрягаться дугой окружности с радиусом r_1 . Также в его контуре может быть предусмотрена дуга окружности с радиусом r_0 , имеющая координаты центра $(z = B/2, y = 0)$. Дуги окружностей с радиусами r_1 и r_0 могут быть сопряженными между собой или сопряженными отрезком прямой линии.

Высота овального калибра G (рис. 2) зависит от его выпуска, который задается по эмпирическим данным. Если калибр проектируется без выпуска, то $G = 2y_3$. Ширину овального калибра B (а соответственно и ширину овального раската) задаем по эмпирическим данным с учетом величины уширения металла δ (см. рис. 1) при прокатке в круглом калибре. При этом незаполнение последнего равно B_1 .

В зависимости от диаметра круглого профиля, ширины бокового участка овального калибра (определяемой координатой z_2), уширения металла δ и заданной вытяжки в круглом калибре μ овальный калибр может быть спроектирован с вогнутым, плоским или выпуклым дном.

Учет заданной вытяжки выполняем путем реализации несколько итерационных циклов расчетов. Так, если вытяжка $\mu = S_z/S_k$ (соответствующая контуру овального калибра, полученному после первого цикла расчетов) окажется, например, меньше заданного значения, то величина V (рис. 2, 4), входящая в формулу (13), растёт с некоторым шагом, в противном случае V уменьшается. При переходе от увеличения к уменьшению и наоборот шаг делим пополам (т.е. используем метод половинного деления). С учетом измененных значений V каждый раз проектируем скорректированный контур овального калибра. В итоге находим величины длины очага деформации L , а также радиусов R_0 и R_1 , при которых площадь сечения овального подката соответствует заданной вытяжке с требуемой точностью.

На основе разработанных математической модели и метода проектирования калибровок валков для прокатки круглых профилей в системе калибров овал–круг создана компьютерная программа, окно которой показано на рис. 5.

С использованием программы выполнено проектирование овального калибра для прокатки круглого профиля диаметром 120 mm на крупносортом стане 600 (рис. 5–7).

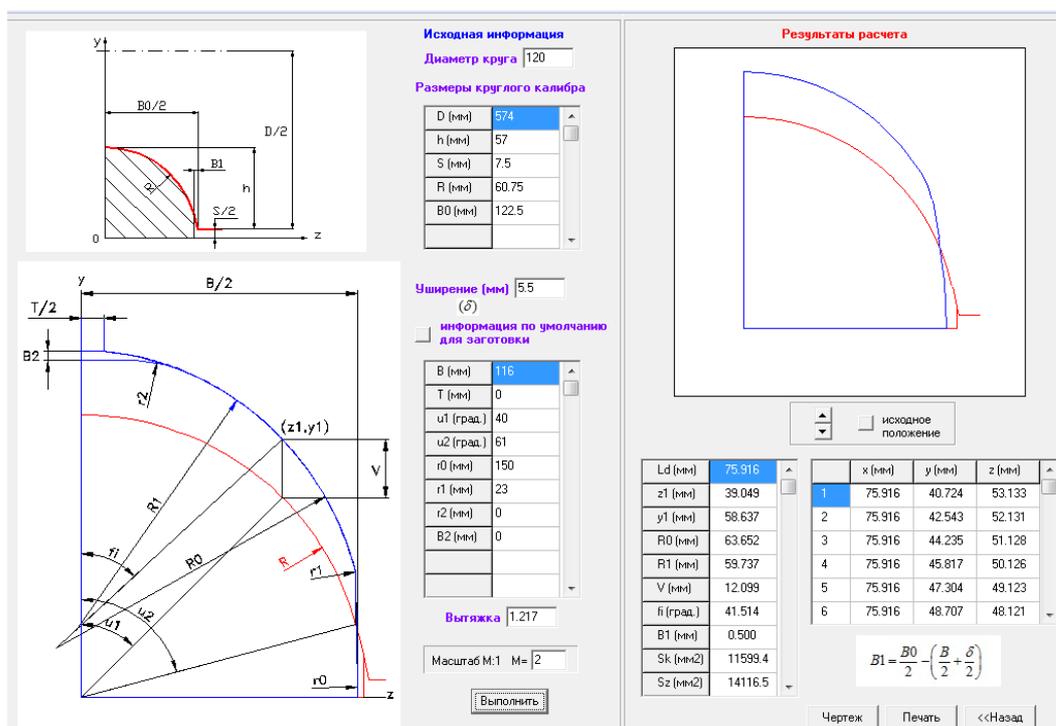


Рис. 5. Окно программы проектирования калибровок валков для прокатки круглых профилей по системе калибров овал–круг

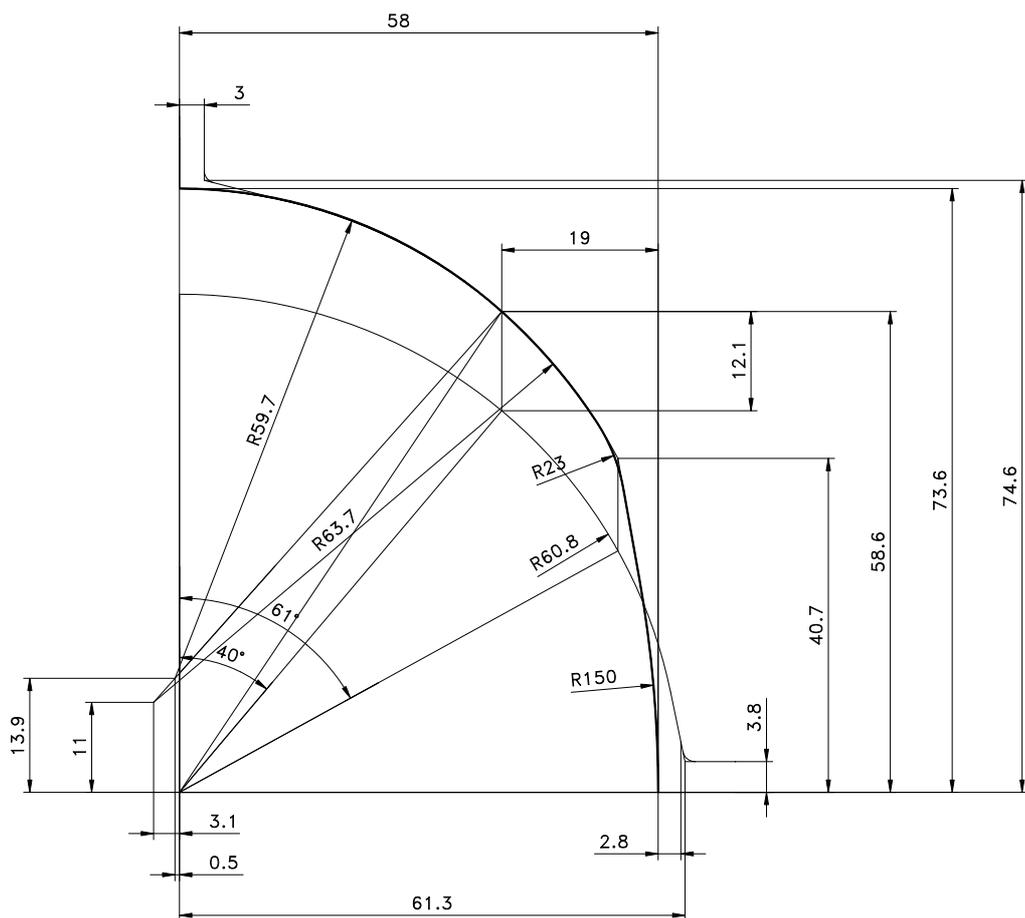


Рис. 6. Чертеж круглого и овального калибров и соответствующих раскатов (показано расчетное заполнение овального калибра ($y_3 = 73.6$ mm) с выпуском по касательной)

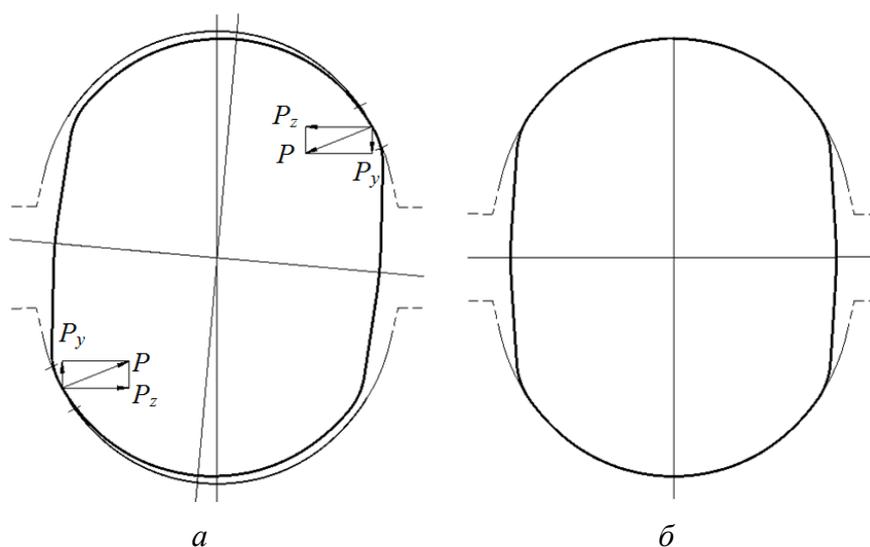


Рис. 7. Механизм самоцентрировки овального раската в первый момент контакта с круглым калибром: *а* – наклон овала на угол 5° , *б* – устойчивое положение овала после его самоцентрировки

Исходная информация

Диаметр валка по разъему круглого калибра D , mm	574
Радиус круглого калибра R , mm	60.75
Глубина ручья круглого калибра h , mm	57
Ширина овального калибра B , mm	116
Ширина круглого калибра B_0 , mm	122.5
Межвалковый зазор в круглом калибре S , mm	7.5
Заданная вытяжка в круглом калибре μ	1.217
Заданная ширина контакта овального раската с круглым калибром в момент захвата (см. рис. 2) z_2 , mm	53.1

Результаты расчета

Площади раската, полученного в калибрах:	
круглом S_k , mm ²	11599.4
овальном S_z , mm ²	14116,5
Незаполнение круглого калибра B_1 , mm	0.5
Обжатие металла в ручье круглого калибра в точке, соответствующей углу $u_1 = 40^\circ$, определенное из условия равенства вытяжки $\mu = S_z / S_k$ ее заданному значению ($\mu = 1.217$), V , mm	12.1
Длина очага деформации, показанная на рис. 4, L , mm	75.9

Радиусы овального калибра $R_0 = 63.7$ mm и $R_1 = 59.7$ mm и другие его размеры приведены на рис. 6.

В точках с координатами (z_0, y_0) , (z_1, y_1) , (z_2, y_2) , (z_3, y_3) радиусы R_0 и R_1 точно описывают контур сечения поверхности валка в зоне круглого калибра на расстоянии $L = 75.9$ mm. Ошибка при описании указанного контура между точками с координатами (z_0, y_0) , (z_1, y_1) , (z_2, y_2) , (z_3, y_3) составила 0.001–0.05 mm.

Механизм самоцентрировки овального раската в первый момент контакта с круглым калибром представлен на рис. 7.

Выводы

Предложены математическая модель системы калибров овал–круг и метод расчета параметров овального калибра, которые позволяют обеспечить одновременный контакт соответствующего овального раската с круглым калибром в первый момент касания и одинаковую длину очага деформации по всей его ширине при установившемся процессе прокатки.

Разработана специализированная компьютерная программа автоматизированного проектирования калибровок валков для прокатки круглых профилей в системе калибров овал–круг.

Усовершенствована калибровка предчистового овала для прокатки круга диаметром 120 mm на стане 600. Показано, что длина очага деформации по дну и боковым стенкам ручья круглого калибра – величина постоянная, что в первый момент касания при захвате повышает устойчивость раската, а при наклоне овала обеспечивает его самоцентрировку.

1. Б.М. Илюкович, Н.Е. Нехаев, С.Е. Меркурьев, Прокатка и калибровка (Справочник), Т. 1, Б.М. Илюкович (ред.), РВА «Дніпро-ВАЛ», Днепропетровск (2002).
2. H. Hong, Procedia Manufacturing: The 9th International Conference on Physical and Numerical Simulation of Materials Processing (ICPNS'2019) **37**, 127 (2019).
3. Yong-gang Dong, Jianfeng Song, Int. J. Adv. Manuf. Technol. **87**, 3605 (2016).
4. Yong-gang Dong, Jian-feng Song, Guo-ling Luo, Zhong-chao Ren, Int. J. Mech. Sci. **115–116**, 180 (2016).
5. Yong-gang Dong, Wen-zhi Zhang, Jian-feng Song, ISIJ Int. **46**, 1458 (2006).
6. В.Б. Бахтинов, Технология прокатного производства, Металлургия, Москва (1983).
7. В.А. Николаев, Деформация металла при прокатке в калибрах: Монография, Изд-во Запорожской государственной инженерной академии, Запорожье (2006).
8. В.Б. Шум, Е.Н. Смирнов, А.В. Яковченко, в сб: Научные труды ДонНТУ. Серия металлургия, ДонНТУ, Донецк (2008), вып. 10 (141), с. 178–184.
9. Пат. 102915 Украина, МПК (2012) В21В 1/02, Способ прокатки круглых профилей, В.Б. Шум, А.В. Яковченко, В.М. Никишин, А.В. Курилов, Р.Е. Гайдук, В.В. Борискин. – № а201200925; Заявл. 30.01.2012; Оpubл. 27.08.2013, Бюл. № 16.

S.A. Snitko, N.P. Denischenko, A.V. Yakovchenko, P.N. Denischenko, N.I. Ivleva

METHOD OF COMPUTER-AIDED DESIGN OF ROLL CALIBRATIONS FOR THE ROLLING OF ROUND PROFILES ACCORDING TO THE OVAL–CIRCLE GAUGE SYSTEM

A mathematical model of the oval-circle gauge system and a method for calculating the parameters of the oval gauge are proposed. Simultaneous contact of the oval roll with the related round groove at the first moment of contact and the same length of the deformation zone over the entire width during a steady rolling process are provided. A specialized computer program has been developed for the automated design of rolls calibrations for the rolling of round profiles according to the oval–circle gauge system.

Keywords: rolling of round profiles, oval–circle gauge system, oval roll stability, mathematical model, method and computer program for calibrations design

Fig. 1. Section of the round gauge in plane metal exit from the deformation zone $y0z$

Fig. 2. Combined construction of the contours of the round and oval and the related rolls in the plane $y0z$

Fig. 3. The contour of the section of the roll in the $y0z$ plane: l – arc of the circle of radius R centered at (z_c, y_c) , which describes the contour of the round gauge stream ($z_c = 0$, $y_c = \frac{S}{2} + D - h + R$)

Fig. 4. Section of the roll in the area of the round groove and oval roll in the plane $y0x$ (the section is performed at $z = z_1$, $D_t = D + S - 2y_1$, fig. 2)

Fig. 5. Window of the program for designing roll calibrations for rolling of round profiles on the oval–circle roll gauge system

Fig. 6. Drawing of round and oval gauges and the related rolls (the calculated filling of the oval gauge ($y_3 = 73.6$ mm) with tangential release is shown)

Fig. 7. Self-centering mechanism of the oval roll at the first moment of contact with the round gauge: *a* – tilt of the oval at an angle of 5° , *б* – stable position of the oval after the self-centering

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 24.06.2021 г. Формат 70x108/16. Бумага офс. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 10.06. Уч.-изд. л. 10.32. Тираж 100 экз. Зак. № 269. Цена свободная.