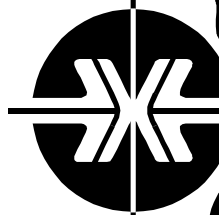


Донецкий физико-  
технический  
институт  
им. А.А. Галкина



# Физика и Техника Высоких Давлений

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

том 32  
**4** 2022

## Содержание

СТРАУМАЛ Б.Б., ЗАВОРОТНЕВ Ю.Д., ДАВДЯН Г.С. Кручение под высоким давлением и фазовые превращения в металлических сплавах. I .....	5
ПРОХОРОВ А.А., МИНИКАЕВ Р., КРАВЧЕНКО З.Ф., ПРОХОРОВ А.Д. Ион $Mn^{2+}$ в монокристаллах $YGa_3(BO_3)_4$ и $EuGa_3(BO_3)_4$ . ЭПР и высокотемпературный фазовый переход .....	30
ТЕРЕХОВ С.В. Влияние фазовых переходов на температурные зависимости тепловых свойств вещества .....	41
БОЙЛО И.В. Частотная зависимость сопротивления мемристора на основе лантан-кальциевого манганита .....	51
KRASNYUK I.B., YURCHENKO V.M., MELNIK T.N. «Martingal ordering» of Sharkovsky for a simple logistical mapping .....	59
МАЛАШЕНКО В.В., МАЛАШЕНКО Т.И. Специфика деформационного упрочнения металлов и сплавов при высоких внешних нагрузках .....	75

<i>ПРИЛИПКО С.Ю., КУДРЯВЦЕВ Ю.А., БРЮХАНОВА И.И., ВОЛКОВА Г.К., ГОЛОВАНЬ Г.Н., ГЛАЗУНОВА В.А., БУРХОВЕЦКИЙ В.В.</i> Керамика с пористой структурой как фильтрующий материал для очистки шахтных вод.....	78
<i>САЙПУЛАЕВА Л.А., ЗАХВАЛИНСКИЙ В.С., АЛИБЕКОВ А.Г., ПИРМАГОМЕДОВ З.Ш., КОЧУРА А.В., ГАДЖИАЛИЕВ М.М., МА- РЕНКИН С.Ф., РИЛЬ А.И.</i> Магнетотранспортные исследования сплава $n-(\text{Cd}_{0.69}\text{Zn}_{0.31})_3\text{As}_2$ при высоких давлениях.....	88
<i>ГРЕБНЕВА Е.А.</i> Полимеразно-таутомерная модель риска образова- ния злокачественных опухолей.....	99
<i>ТАРЯНИК Н.В., ВАРЮХИН Д.В., ПЕРМЯКОВ В.В.</i> Экранирование объекта в магнитном поле сверхпроводникового соленоида .....	105
<i>РУДЕНКО Е.А., ЗАКАРЛЮКА С.В., ГОНЧАРОВ В.Е., ПИЛИПЕНКО В.В.</i> Экспериментальное исследование влияния дробления деформаций в плоскости тонких полос на устойчивость к потере плоской формы .....	114
<i>ШАЖКО Я.В., МЕЛЬНИК Т.Н., БОРИСЕНКО Э.В., ПОДРУХИН А.А., БУТ Е.Н.</i> Оценка газового давления в выработанном пространстве закрытых шахт .....	124
<i>АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ЗА 2022 ГОД</i> .....	130

# Contents

<i>STRAUMAL B.B., ZAVOROTNEV Yu.D., DAVDYAN G.S.</i> High-pressure torsion and phase transformations in metal alloys. I .....	5
<i>PROKHOROV A.A., MINIKAEV R., KRAVCHENKO Z.F., PROKHOROV A.D.</i> Mn <sup>2+</sup> ion in single-crystal YGa <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> and EuGa <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> . EPR and high-temperature phase transition.....	30
<i>TEREKHOV S.V.</i> Effect of phase transitions on the temperature dependences of the thermal properties of a substance .....	41
<i>BOYLO I.V.</i> Frequency dependence of the resistivity of a memristor based on lanthanum-calcium manganite .....	51
<i>KRASNYUK I.B., YURCHENKO V.M., MELNIK T.N.</i> «Martingal ordering» of Sharkovsky for a simple logistical mapping .....	59
<i>MALASHENKO V.V., MALASHENKO T.I.</i> Specific features of strain hardening of metals and alloys under high external load .....	75

<i>PRILIPKO S.Yu., KUDRYAVTSEV Yu.A., BRYUKHANOVA I.I., VOLKOVA G.K., GOLOVAN G.N., GLAZUNOVA V.A., BURKHOVETSKY V.V.</i> Ceramics with a porous structure as a filter material for mine water purification .....	78
<i>SAYPULAEVA L.A., ZAKHVALINSKII V.S., ALIBEKOV A.G., PIRMA-GOMEDOV Z.Sh., KOCHURA A.V., GADJALIEV M.M., MARENKIN S.F., RIL A.I.</i> Magnetotransport studies of the $n$ -(Cd <sub>0.69</sub> Zn <sub>0.31</sub> ) <sub>3</sub> As <sub>2</sub> alloy under high pressure.....	88
<i>GREBNEVA H.A.</i> Polymerase-tautomeric model of the risk of malignant .....	99
<i>TARYANIK N.V., VARYUKHIN D.V., PERMYAKOV V.V.</i> Screening of an object in magnetic field of a superconducting solenoid .....	105
<i>RUDENKO E.A., ZAKARLYUKA S.V., GONCHAROV V.E., PILIPENKO V.V.</i> Experimental study of the effect of in-plane deformation crushing of thin strips on the resistance to flat shape loss .....	114
<i>SHAZHKO YA.V., MELNIK T.N., BORISENKO E.V., PODRUKHIN A.A., BUT E.N.</i> Estimation of gas pressure in mined-out space of closed mines ....	124
<i>AUTHOR'S INDEX 2022</i> .....	130



PACS: 81.40.Lm, 91.55.Mb, 62.20.F–

Б.Б. Страумал<sup>1,2</sup>, Ю.Д. Заворотнев<sup>3</sup>, Г.С. Давдян<sup>1</sup>

## КРУЧЕНИЕ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ. I

<sup>1</sup>Институт физики твердого тела РАН им. Ю.А. Осипьяна, Черноголовка

<sup>2</sup>Национальный университет науки и технологий МИСиС, Москва

<sup>3</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 28 июля 2022 года

*Интенсивная пластическая деформация (ИПД), и в частности кручение под высоким давлением (КВД), может вызывать различные фазовые превращения. После некоторого количества оборотов плунжера при КВД устанавливается динамическое равновесие между образованием дефектов под внешним воздействием и их релаксацией (аннигиляцией). Размер зерна, твердость, фазовый состав и др. в этом установившемся режиме не зависят от исходного состояния материала и поэтому являются эквивалентными. В данном обзоре обсуждаются конкуренция между выделением частиц второй фазы и их растворением, аморфизация, (на-)кристаллизация, ускоренный массоперенос, вызванный ИПД, аллотропные и мартенситные переходы, а также образование зернограницных фаз.*

**Ключевые слова:** интенсивная пластическая деформация, фазовые превращения, термодинамика, кинетика

### Введение

Интенсивная пластическая деформация – это вид механической обработки, который позволяет подвергать материал очень высокой деформации без его разрушения, что невозможно при использовании традиционных методов. ИПД всегда приводит к сильному измельчению зерен или даже к аморфизации материала и в то же время может вызывать фазовые превращения [1–6]. Другими словами, фазы в материале до и после ИПД могут быть разными. Часто после этой обработки в материале присутствуют такие фазы, как если бы он был отожжен при повышенной температуре, а затем быстро закален [3]. Следовательно, ИПД открывает совершенно новые возможности для адаптации микроструктуры и свойств материалов. Тема данного обзора – понимание фазовых превращений, вызванных ИПД.

### 1. Стационарное состояние при ИПД

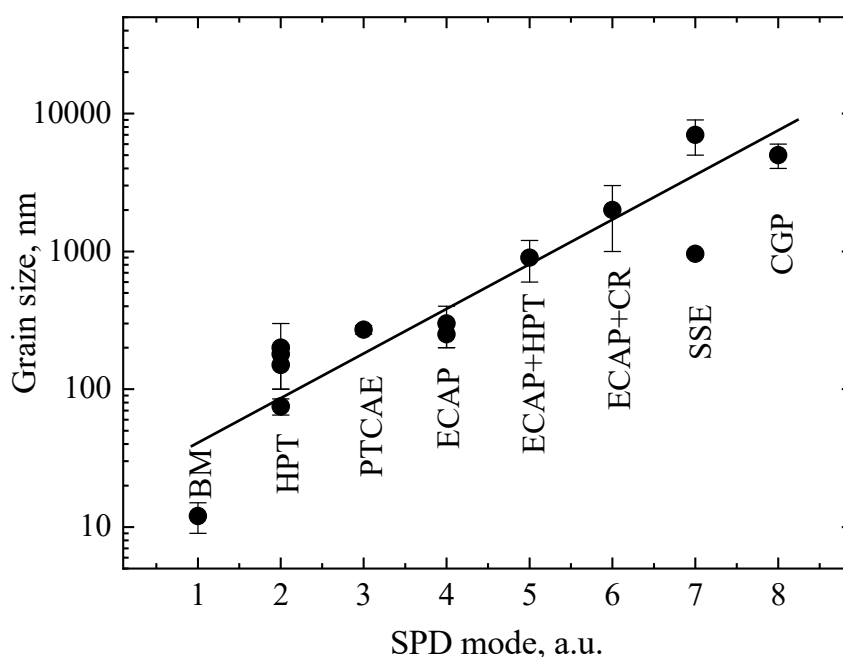
Важной особенностью ИПД является то, что образец не может разрушиться при деформации, а его форма остается практически неизменной.

Особенно хорошо это выражено при КВД, в процессе которого небольшой диск между двумя наковальнями сохраняет свою форму независимо от числа их оборотов. Кручение может продолжаться до тех пор, пока наковальни (обычно изготовленные из сплава WC–Co типа победита) не сломаются. Например, в случае КВД сплавов Nd–Fe–B наковальни выдерживают всего около 20 оборотов [7,8], а при обработке мягких сплавов на основе алюминия, магния или меди процесс КВД может продолжаться до сотен и даже тысяч оборотов [9–13].

Когда начинается деформация, количество дефектов решетки (вакансий, дислокаций, границ зерен) ожидаемо увеличивается. Однако было бы странно ожидать, что число дефектов будет бесконечно расти при бесконечном числе оборотов. Даже при КВД в условиях комнатной температуры, когда коэффициенты объемной диффузии ниже  $10^{-30}$ – $10^{-40}$  м<sup>2</sup>/с, в материале начинается релаксация. Ее скорость растет с увеличением концентрации дефектов до тех пор, пока не установится динамическое равновесие. Здесь уместно отметить, что обычно КВД (и вообще ИПД) происходит при комнатной температуре и образцы при этом практически не нагреваются [14,15]. Прямые измерения температуры между наковальнями при ИПД свидетельствуют о том, что она не превышает  $\sim 40^\circ\text{C}$  [16,17].

Таким образом, после определенного числа оборотов наковален скорость образования дефектов становится равной скорости их аннигиляции (релаксации) и достигается стационарное состояние [5,18]. Самый простой способ наблюдать это – измерить крутящий момент при КВД. При обработке сплавов на основе меди, алюминия, магния или даже титана крутящий момент увеличивается во время переходной стадии, но быстро выходит на насыщение после 1–1.5 оборотов наковален [1,5,13,16,19]. В случае более твердых сплавов типа Nd–Fe–B крутящий момент выходит на насыщение после 2–2.5 оборотов [5,7,8].

В установившемся режиме на насыщение выходят не только крутящий момент, но и значения свойств или структурных параметров. Наиболее заметной особенностью ИПД является измельчение зерна [13,20–25]. Если начать деформировать медь с размером зерен в несколько миллиметров, он быстро уменьшится до нескольких сотен нанометров. Затем размер зерна достигает стационарного значения, стабилизируется и больше не уменьшается [17,26–29]. Стационарный размер зерна в меди и сплавах на ее основе зависит в первую очередь от режима ИПД (рис. 1). Так, наименьший размер зерен  $\sim 15$  нм достигается при помоле в шаровой мельнице (ШМ) [30]. Вторым по силе измельчителем зерна является КВД [1,31–36]. Далее следуют: планарно-канальное угловое прессование (ПКУП) [37], равноканальное угловое прессование (РКУП) [34,38], равноканальное угловое прессование с последующим КВД (РКУП + КВД) [34], равноканальное угловое прессование с последующей холодной прокаткой (РКУП + ХП) [39], простая сдвиговая экструзия (ПСЭ) [40,41] и прессование в ограниченной канавке (ПОК) [42]. Подобная тенденция характерна и для алюминия и его сплавов [43].

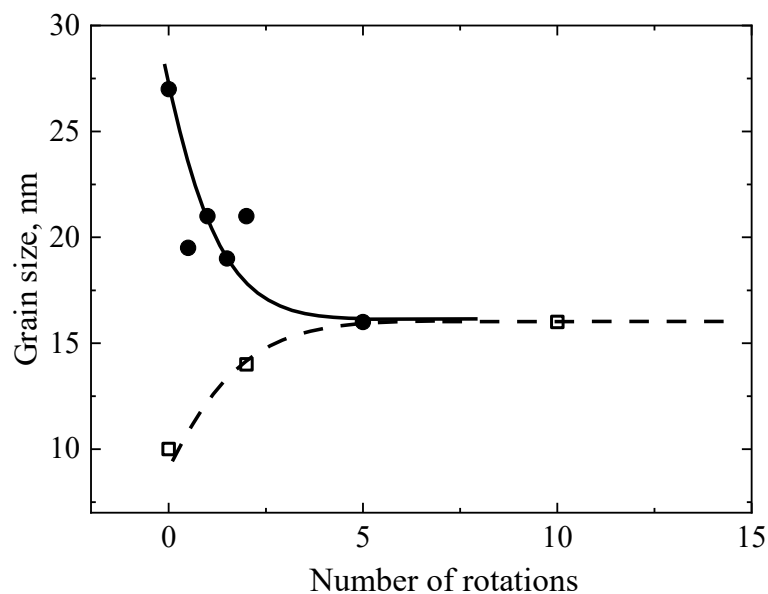


**Рис. 1.** Стационарный размер зерна в меди при различных режимах ИПД: 1 – BM (ШМ – шаровая мельница) [30], 2 – HPT (КВД – кручение под высоким давлением) [1,31–36], 3 – PTCAE (ПКУП – плоско-скручивающая канальная угловая экструзия) [37], 4 – ECAP (РКУП – равноканальное угловое прессование) [34,38], 5 – ECAP + HPT (РКУП + КВД) [34], 6 – ECAP + CR (РКУП + ХП – равноканальное угловое прессование с последующей холодной прокаткой) [39], 7 – SSE (ЭПС – экструзия с простым сдвигом) [40,41], 8 – CGP (ПОК – прессование в ограниченной канавке) [42]

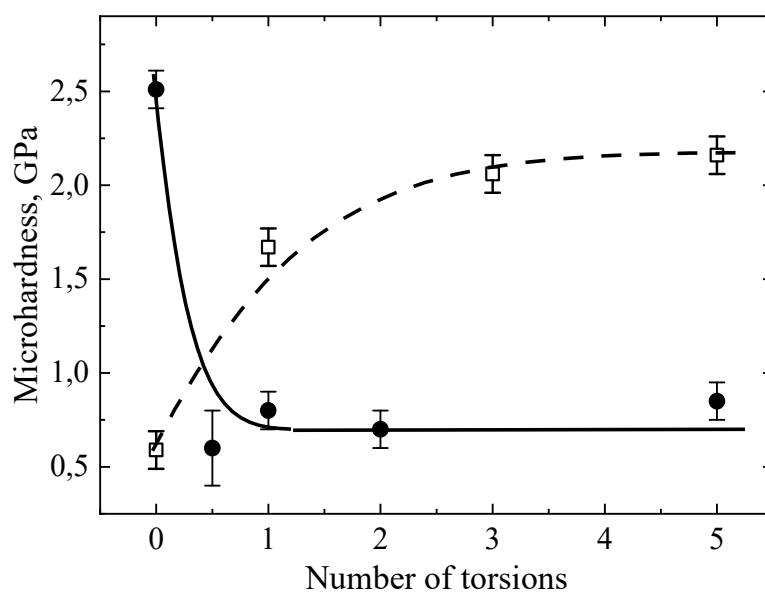
Стационарный размер зерна зависит также от давления, скорости деформации и температуры при КВД [5,18]. Он уменьшается с повышением температуры плавления, энергии связи атомов, удельной теплоемкости и энергии активации самодиффузии [18,44]. Следует подчеркнуть, что размер зерна в динамическом равновесии является реальной установившейся величиной, т.е. достигается не только «сверху», но и «снизу». Иными словами, если начать КВД образца из крупнозернистой стали, то быстро достигается размер зерна 15–20 nm [28,45–51] (рис. 2). Однако если начать деформировать образец из нанокристаллической стали, полученный методом механосплавления, с величиной зерен 10 nm, их размер не уменьшается. Наоборот, при ИПД они растут до одного и того же стационарного значения 15–20 nm (рис. 2) [9]. Подобное явление наблюдалось также в никеле [52,53] и меди [54].

Наряду с результатами наблюдений измельчения зерен, собрано огромное количество экспериментальных данных по микротвердости по Виккерсу в процессе и после ИПД сталей, медных, алюминиевых, титановых, магниевых сплавов и др. [10,17,29,55–67]. Обычно при ИПД микротвердость увеличивается [10,17,29,55–67]. Она также коррелирует с пределом прочности при растяжении [13,24,25,57,60,68–70]. Это справедливо не только для угла поворота плунжера при КВД, но и для числа проходов при РКУП [62]. Основным механизмом здесь является упрочнение Холла–Петча за счет измельчения зерна [71]. Несколько исключений только подтверждают данный

факт. Например, в сплавах Al–Zn упрочнение Холла–Петча конкурирует с разупрочнением, обусловленным распадом твердого раствора алюминия, и после КВД материал мягче, чем до обработки (рис. 3) [31,56,72,73]. Подобно размеру зерна, значение твердости зависит от материала и режима ИПД. Так, с повышением чистоты алюминия при КВД наблюдается переход от упрочнения к разупрочнению [74]. Если начальная твердость сплава выше установившейся, то при ИПД происходит не упрочнение, а разупрочнение материала [72].



**Рис. 2.** Зависимость размера зерен от числа поворотов плунжера для образцов чистой крупнозернистой стали (●) [46] и нанокристаллической стали, полученной механическим легированием (□) [9]



**Рис. 3.** Зависимость микротвердости по Виккерсу от числа поворотов плунжера для чистого сплава Al–30 wt% Zn (●) [31] и сплава Al–8.8 wt% Mg (□) [55]

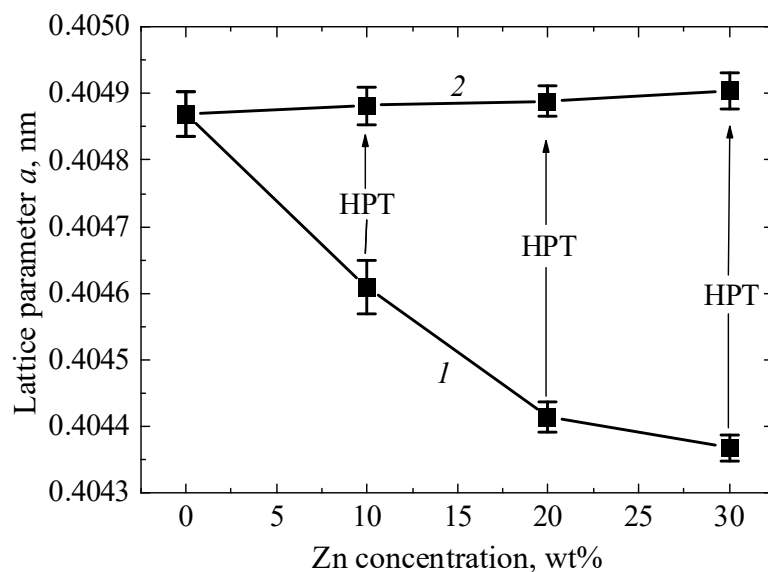
Уменьшение размера зерна меди и повышение микротвердости по Виккерсу после КВД, РКУП и многократной чередующейся прокатки коррелирует с увеличением удельного электросопротивления [62]. Важно подчеркнуть, что различные свойства (размер зерна, твердость, крутящий момент, параметр решетки, удельное сопротивление и др.) достигают устойчивого состояния не одновременно.

## 2. Конкуренция между растворением частиц и распадом пересыщенного твердого раствора

Долгое время считалось, что ИПД всегда приводит к измельчению зерна [23,75], растворению частиц второй фазы и образованию пересыщенного твердого раствора. Однако выше уже отмечалось, что размер зерен уменьшается при ИПД только в том случае, если зерна в исходном образце до деформации крупнее, чем в стационарном состоянии. Если же зерна до ИПД мельче, чем в стационарном состоянии, то в процессе деформации они будут расти и достигнут такого же стационарного размера зерна «снизу» (см. рис. 2). Это верно и для индуцированного ИПД упрочнения/разупрочнения (см. рис. 3).

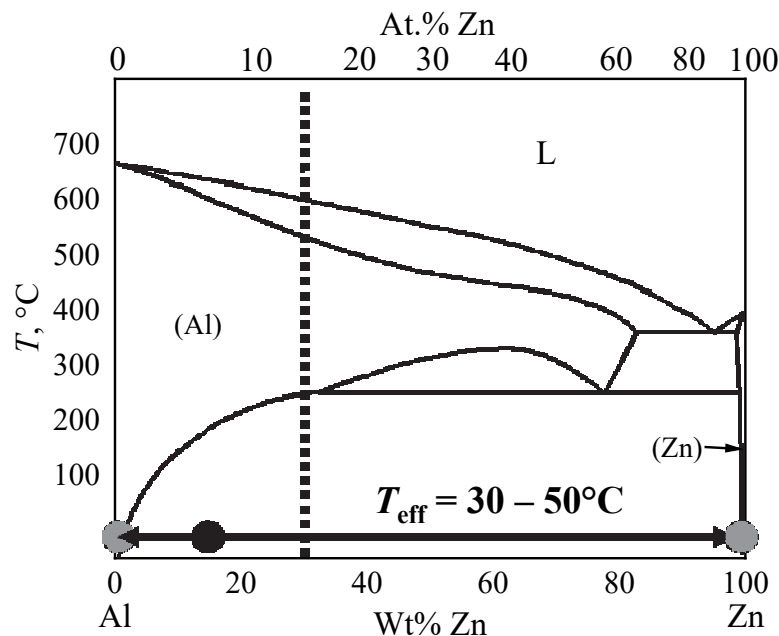
Аналогичная ситуация возникает и в случае растворения частиц и распада твердого раствора. В стационарном режиме при ИПД устанавливается определенная концентрация в твердом растворе  $c_{ss}$ . Ее значение контролируется динамическим равновесием между конкурирующими процессами растворения частиц и распада твердого раствора. Если начальная концентрация в твердом растворе  $c_{init}$  ниже  $c_{ss}$ , то в процессе ИПД она увеличивается и частицы растворяются. В противном случае, если  $c_{init} > c_{ss}$ , концентрация второго компонента в твердом растворе снижается и появляются новые частицы выделений (так называемое динамическое старение). Впервые динамическое старение наблюдалось в сплавах Al–Zn [73]. Теперь это известная тема для исследований и инструмент для управления свойствами материалов [76].

Распад твердого раствора во всех обсуждаемых случаях приводит к образованию мелких частиц второй фазы. В работе [73] литые сплавы Al–Zn подвергались КВД при 5 оборотах, давлении 5 GPa и скорости вращения наковален 1 rpm. В литом сплаве Al–30 wt% Zn крупнозернистый пересыщенный твердый раствор (Al) содержал около 15 wt% Zn. В твердом растворе для двух других сплавов Al–20 wt% Zn и Al–10 wt% Zn концентрация цинка составляла соответственно 7 и 3 wt%. На рис. 4 (кривая 1) приведены соответствующие значения параметра решетки в твердом растворе (Al). Они существенно ниже, чем в чистом алюминии. В результате КВД при комнатной температуре были получены мелкие зерна чистых алюминия и цинка [20,73]. Пересыщенный твердый раствор также полностью распался, и параметр решетки во всех трех сплавах стал неотличим от параметра решетки чистого алюминия (рис. 4, кривая 2).



**Рис. 4.** Зависимость параметра решетки в алюминиевой матрице от общей концентрации цинка в сплавах Al–Zn до (кривая 1) и после (кривая 2) КВД [73]

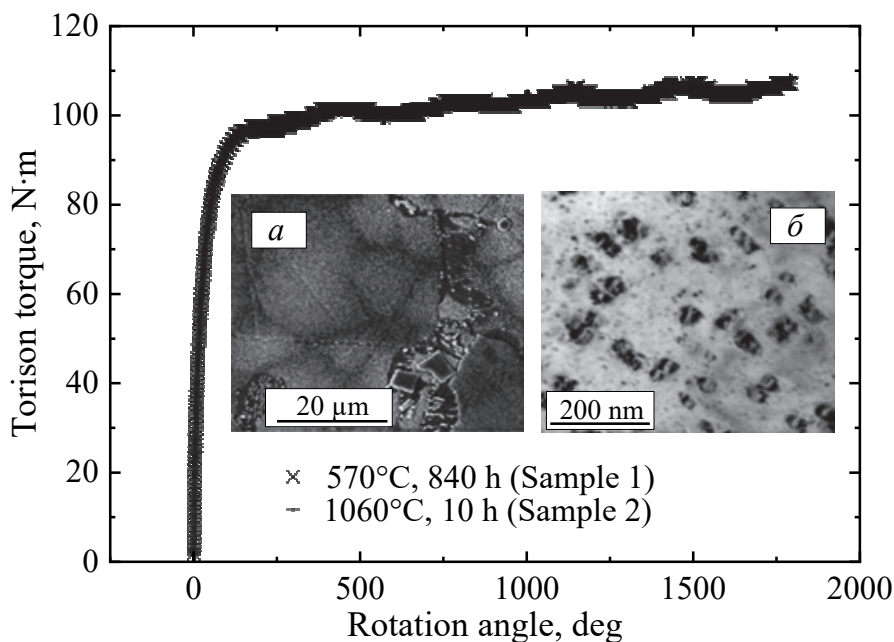
Состав твердых растворов в сплаве Al–30 wt% Zn до и после КВД показан на рис. 5. До КВД пересыщенный твердый раствор (Al) содержал около 15 wt% Zn. При КВД он распадается на почти чистый алюминий и частицы цинка. Распад твердого раствора при ИПД протекает чрезвычайно быстро. Уже после  $\sim 0.5$  оборота наковален период решетки становится равным таковому у алюминия, а микротвердость достигает стационарного значения [73].



**Рис. 5.** Фазовая диаграмма Al–Zn: вертикальная пунктирная линия – состав сплава Al–30 wt% Zn; ● – состав пересыщенного твердого раствора (Al) в крупнозернистом сплаве Al–30 wt% Zn до КВД (в нем содержалось 15 wt% Zn); ● – почти чистый алюминий и частицы цинка, на которые распадается этот пересыщенный твердый раствор (Al) при КВД; стрелки от черного кружка к серым – процесс распада [73]

Конкуренция между растворением частиц выделений и распадом пересыщенного твердого раствора детально изучена для бинарных медных сплавов [6]. Физически при КВД измеряется стационарная концентрация в твердом растворе  $c_{ss}$ , которая устанавливается в процессе ИПД. Однако для сравнения различных бинарных сплавов с различной максимальной растворимостью второго компонента очень полезно понятие так называемой эффективной температуры  $T_{eff}$ . После ИПД концентрация второго компонента  $c_{ss}$  в матричном твердом растворе такова, как если бы образец был отожжен при определенной (повышенной) температуре  $T_{eff}$ . Другими словами, величина  $c_{ss}$  равна растворимости второго компонента при  $T_{eff}$ . Растворимость определяется линией сольвуса на равновесной бинарной фазовой диаграмме.

Рассмотрим пример конкуренции растворения частиц и распада твердого раствора в системе Cu–Co [32,77,78]. В литом состоянии сплав Cu–4.9 wt% Co содержал зерна твердого раствора на основе меди размером 10–20  $\mu\text{m}$ , частицы кобальта размером около 2  $\mu\text{m}$  и мелкодисперсные выделения кобальта размером  $\sim 10\text{--}20\text{ nm}$  (см. вставки на рис. 6) [32,77,78]. После отжига при 570°C в течение 840 h (образец 1) твердый раствор на основе меди практически полностью разложился: в меди осталось растворенным менее 0.5 wt% Co (по данным рентгенофазового анализа и фазовой диаграммы [32]). После отжига при 1060°C в течение 10 h (образец 2) кобальт полностью растворился в медной матрице, размер зерен меди составил около 50  $\mu\text{m}$ .

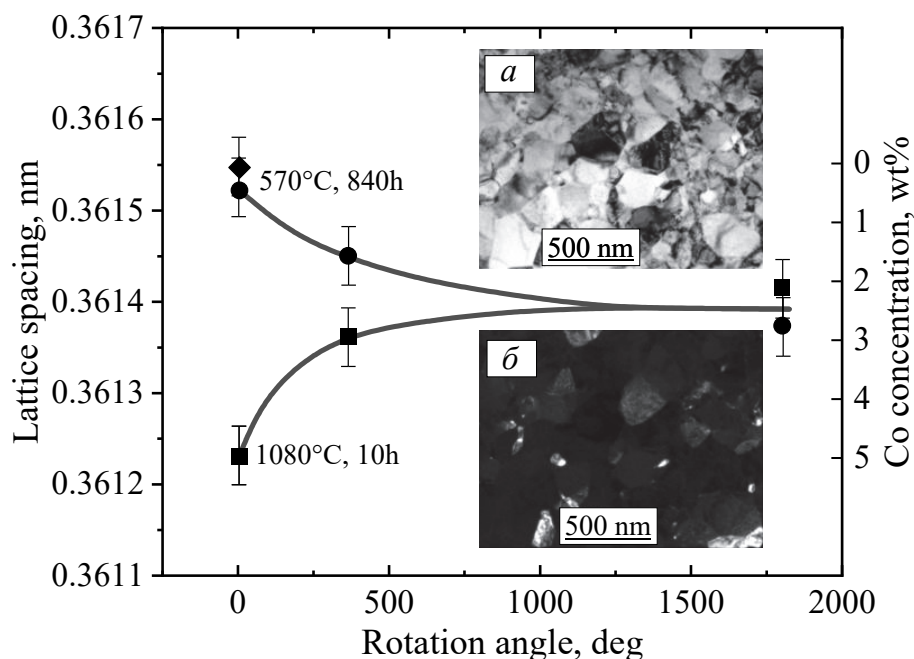


**Рис. 6.** Зависимость крутящего момента от угла поворота плунжера. На вставках – СЭМ (а) и ПЭМ в светлом поле (б) микрофотографии сплава Cu–4.9 wt% Co после отжига при 570°C в течение 840 h

В результате КВД обоих образцов размер зерен меди резко уменьшился до  $\sim 200\text{ nm}$ , а размер выделений кобальта – всего до 10–20 nm (см. вставки на рис. 7). Параметр решетки образца 1 до деформации был очень близок к



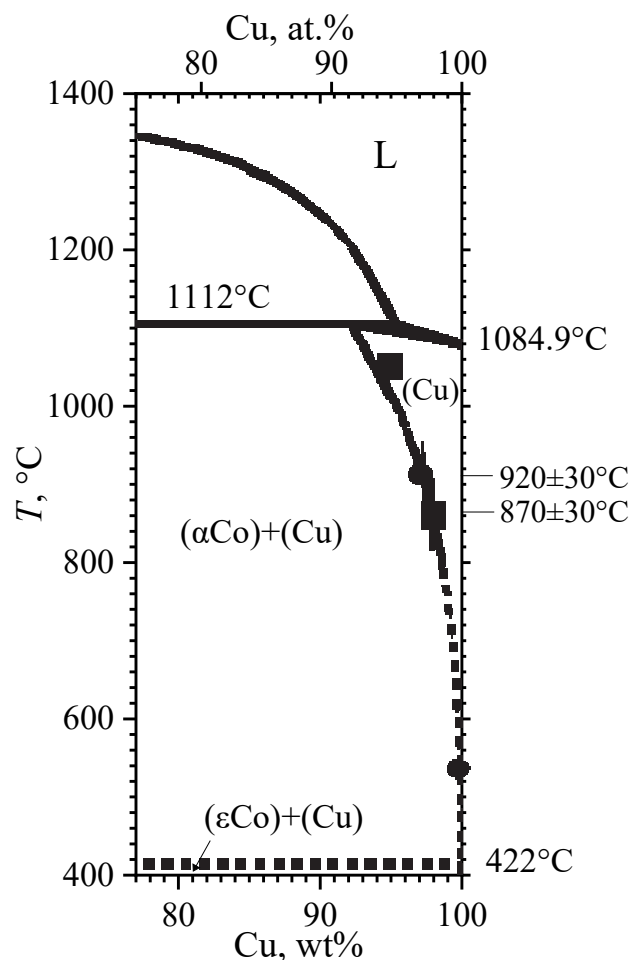
параметру решетки чистой меди (ромб на рис. 7). С увеличением числа оборотов параметр решетки образца 1 уменьшался, а образца 2 – увеличивался. После пяти оборотов наковален при 1800°C параметр решетки в обоих образцах становился практически неразличимым и соответствовал параметру решетки твердого раствора кобальта в меди с содержанием ~ 2.5 wt%. Другими словами, состав твердого раствора в сплаве Cu–4.9 wt% Co после КВД не зависит от исходного состояния до деформации. Это так называемый эквифинальный состав  $c_{eq} \approx 2.5$  wt% Co. Таким образом, по размеру зерен и выделений кобальта, крутящему моменту и концентрации кобальта в твердом растворе при КВД стационарное состояние действительно является эквифинальным. Состав богатой медью матрицы в обоих сплавах до и после КВД показан на фазовой диаграмме Cu–Co (рис. 8). Твердый раствор в образцах 1 и 2 после КВД содержит столько же кобальта ( $c_{eq} \approx 2.5$  wt% Co), как если бы они отжигались соответственно при  $T_{eff1} = 920 \pm 30^\circ\text{C}$  и  $T_{eff2} = 870 \pm 30^\circ\text{C}$ .



**Рис. 7.** Зависимость периода решетки от угла поворота плунжера: ●, ■ – периоды решеток соответственно в образце 1 (отожженном при 570°C в течение 840 h) и в образце 2 (отожженном при 1060°C в течение 10 h); ◆ – параметр решетки для чистой меди;  $c_{eq} \approx 2.5$  wt% Co. На вставках – ПЭМ-микрофотографии в светлом (а) и темном (б) полях сплава Cu–4.9 wt% Co после отжига при 570°C в течение 840 h и КВД (6 GPa, 5 и 1 rpm) [32]

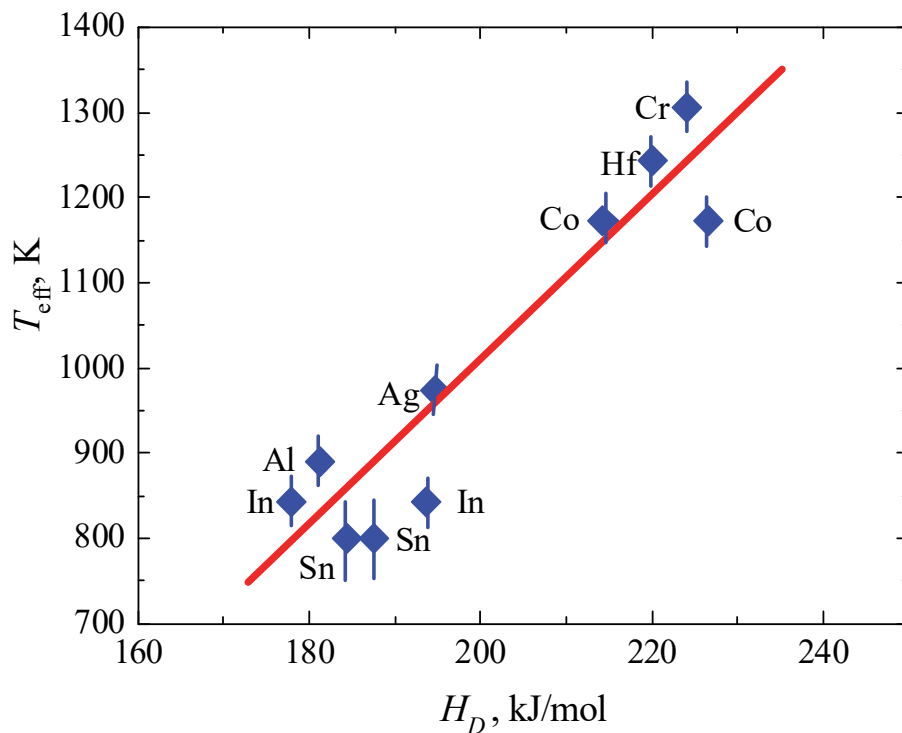
Здесь возникает аналогия между термодинамическим равновесием и эквифинальностью. В обоих случаях состав фаз, находящихся в стационарном состоянии при ИПД, не зависит от фаз в исходном состоянии. Такие величины, как эквивалентная (эффективная) температура  $T_{eff}$  и стационарный (эквифинальный) состав твердого раствора  $c_{eq}$ , часто называются аттракторами в термодинамике неравновесных (или открытых) систем [79].



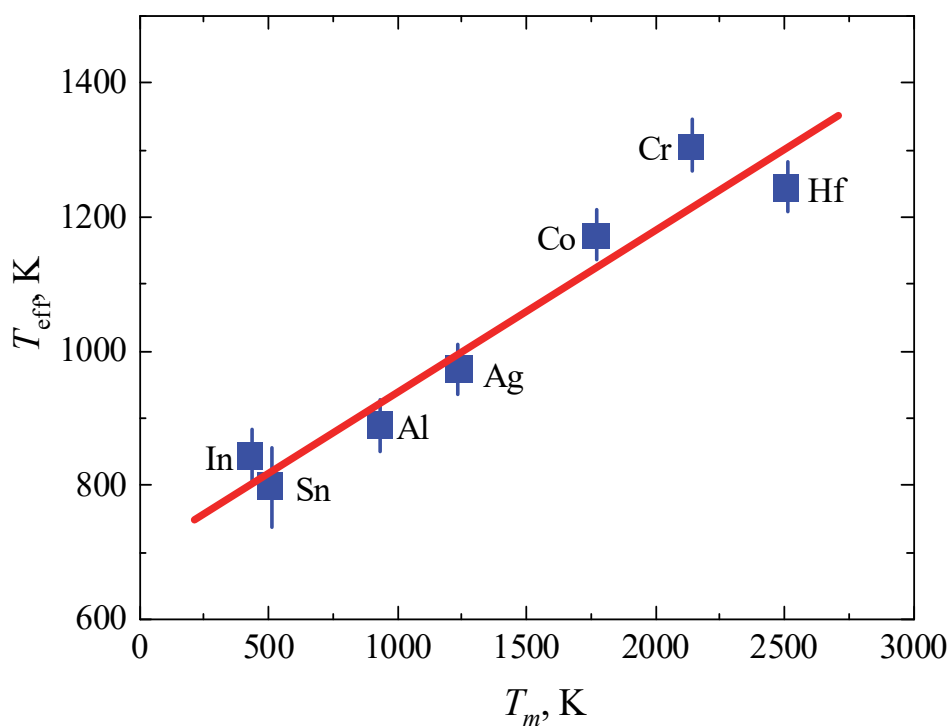


**Рис. 8.** Часть фазовой диаграммы Co–Cu со стороны меди [29]. Показан состав богатой медью матрицы в обоих сплавах (см. рис. 7) до и после КВД; ●, ■ – данные соответственно для образца 1 (отожженного перед КВД при 570 $^{\circ}\text{C}$ ) и образца 2 (отожженного перед КВД при 1060 $^{\circ}\text{C}$ ) [31];  $c_{\text{eq}} \sim 2.5 \text{ wt\% Co}$  [32]

В работе [6] сравнивались значения  $T_{\text{eff}}$  для нескольких сплавов на основе систем Cu–Ni [80], Cu–Co [32,77,78], Cu–Sn [81–83], Cu–In [84,85], Cu–Cr [86], Cu–Ag [87–89], Cu–Al–Ni [90,91] и Cu–Hf [6] (рис. 9, 10). Установлено, что  $T_{\text{eff}}$  линейно увеличивается с ростом энтальпии активации объемной диффузии радиоизотопа  $H_D$  (рис. 9). Также обнаружена корреляция между энтальпией активации объемной диффузии радиоизотопа  $H_D$  и температурой плавления  $T_m$  диффундирующего легирующего компонента (рис. 10). В результате  $T_{\text{eff}}$  линейно возрастает с повышением температуры плавления  $T_m$  и увеличением диффундирующего легирующего компонента. Наблюдаемые корреляции позволяют прогнозировать поведение и фазовые переходы в сплавах на основе меди при КВД.



**Рис. 9.** Зависимость эффективной температуры КВД  $T_{eff}$  для твердых растворов на основе меди от энthalпии активации объемной диффузии легирующего элемента  $H_D$  [6]



**Рис. 10.** Корреляция между эффективной температурой  $T_{eff}$  и температурой плавления  $T_m$  легирующего элемента в различных сплавах на основе меди

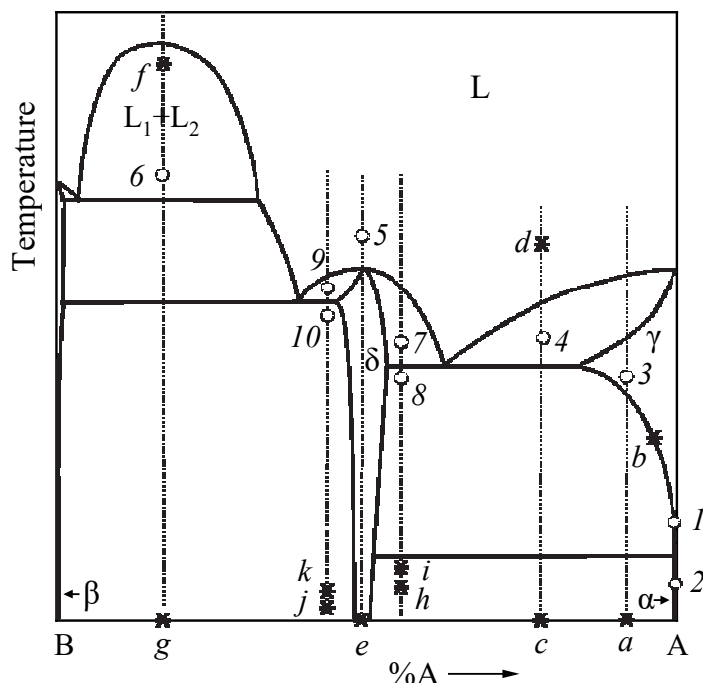
### 3. Аморфизация и нанокристаллизация

В процессе ИПД образуется большое количество дефектов, поэтому материал очень далек от равновесия во время такой обработки. Тем не менее равновесные фазовые диаграммы можно использовать как инструмент для описания фазовых превращений в неравновесных условиях. Эта идея восходит к работам Жоржа Мартэна, который развил ее для описания фазовых превращений при сильном облучении [92]. Она заключалась в том, что принудительное перемешивание, вызванное облучением, имитирует увеличение энтропии и изменяет термодинамические потенциалы в сплаве. По мнению Мартэна, равновесная конфигурация твердого тела под действием некоторого потока облучения  $\phi$  при температуре  $T$  идентична конфигурации при  $\phi = 0$  и некоторой эффективной температуре  $T_{\text{eff}}$ :

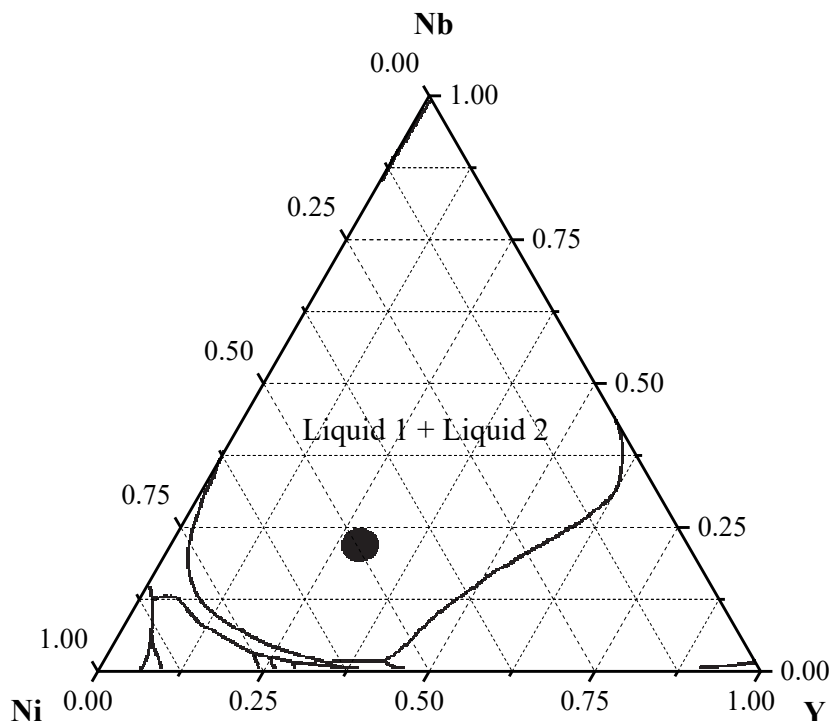
$$T_{\text{eff}} = T(1 + \Delta). \quad (1)$$

Если радиационные движения атомов по амплитуде аналогичны обычным диффузионным скачкам, то они могут быть описаны «баллистическим» коэффициентом диффузии  $D_{\text{ball}}$  и коэффициентом относительной диффузии  $\Delta = D_{\text{ball}}/D_b$  (где  $D_b$  – обычный коэффициент объемной диффузии, возможно, несколько увеличенный из-за неравновесной концентрации дефектов) [92]. Это означает, что для описания облучаемой системы можно использовать равновесную фазовую диаграмму, но при  $T_{\text{eff}}$  вместо фактической температуры  $T$ . Например, если на фазовой диаграмме при  $T_{\text{eff}}$  присутствует жидкая фаза, то под облучением появится аморфная фаза [92]. Таким образом, Мартэн предложил находить температуру  $T_{\text{eff}}$  на равновесной фазовой диаграмме, при  $T_{\text{eff}}$  данная фаза появляется при облучении. Состав фаз после ИПД позволяет локализовать их на соответствующей равновесной фазовой диаграмме (рис. 11) и оценить эффективную температуру  $T_{\text{eff}}$ . Мы уже применяли эту идею для описания влияния ИПД (см. раздел 2). В нашем случае для диффузионного массопереноса, индуцированного КВД, вместо  $D_{\text{ball}}$  использовано значение  $D_{\text{HPT}}$ .

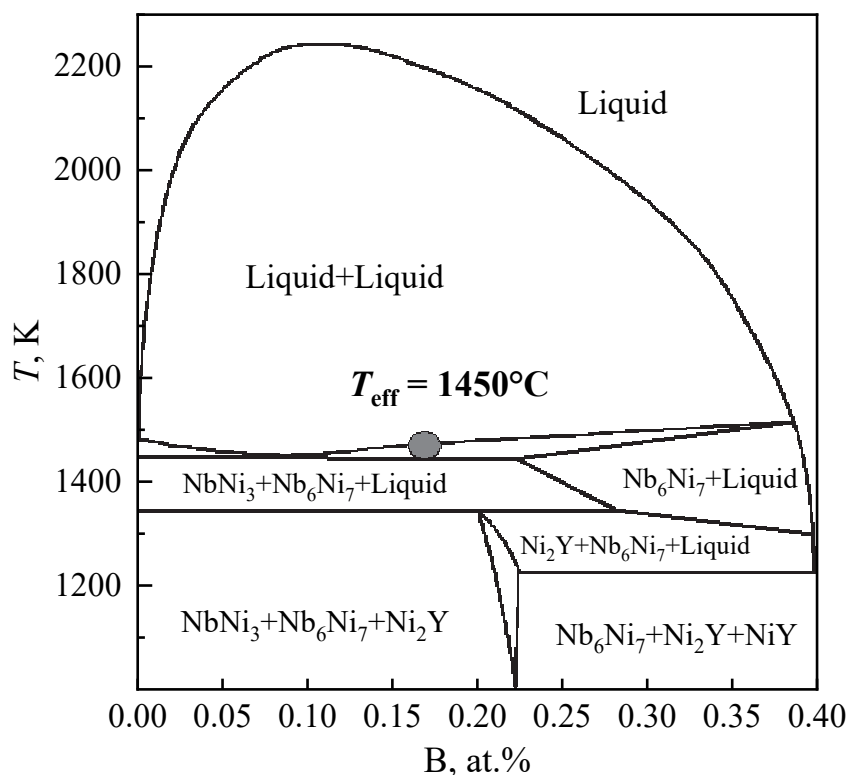
Характерным примером подхода, основанного на эффективной температуре  $T_{\text{eff}}$ , является аморфизация. Рассмотрим сначала КВД сплавов Nb–Ni–Y [93,94]. Крупнозернистые литые сплавы Ni–20 wt% Nb–30 wt% Y и Ni–18 wt% Nb–22 wt% Y до кручения под высоким давлением содержали фазы NiY, NbNi<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Y, Ni<sub>7</sub>Y<sub>2</sub> и Ni<sub>3</sub>Y (точка g на рис. 11) [95,96]. После КВД эти сплавы превратились в смесь двух нанокристаллических фаз NiY и Nb<sub>15</sub>Ni<sub>2</sub> и двух различных аморфных фаз. Фазовая диаграмма Ni–Nb–Y при температуре выше 1440°C содержит два несмешивающихся расплава (рис. 12) [96], поэтому эффективная температура может быть оценена как  $T_{\text{eff}} = 1450^\circ\text{C}$  (рис. 13). Примечательно, что быстрое затвердевание этих сплавов из жидкого состояния (точка f на рис. 11) также позволяет получить смесь двух аморфных фаз.



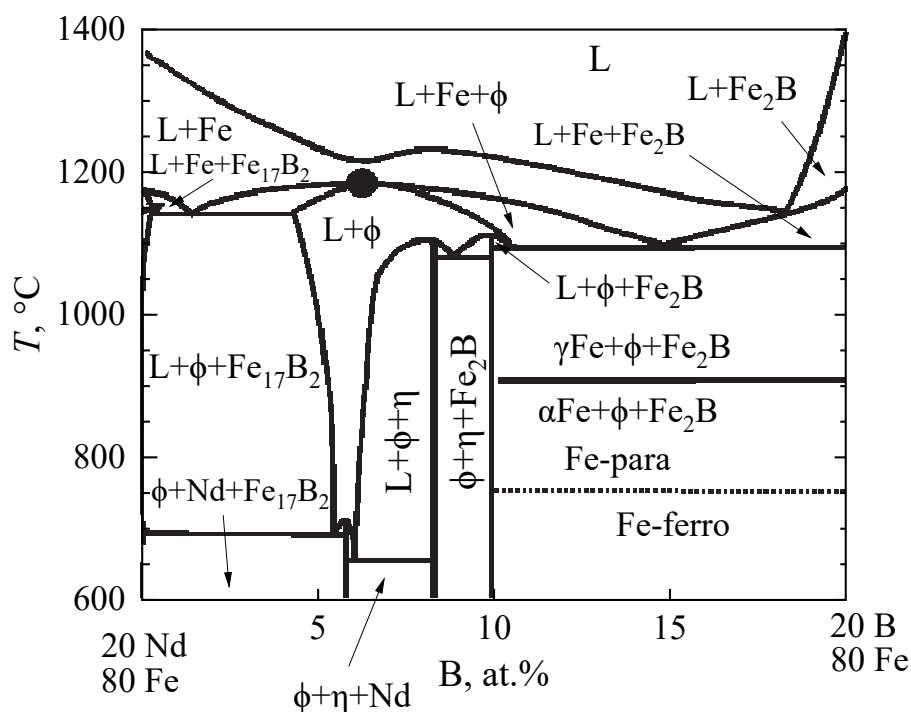
**Рис. 11.** Схематическая бинарная фазовая диаграмма: звездочки с буквами – фигуративные точки при деформации КВД или других термообработках, указывают на состав и температуру обработки сплавов (подробно описаны в тексте); кружки с номерами – фигуративные точки, соответствующие эффективной температуре сплавов; пунктирные вертикальные линии обозначают составы различных сплавов



**Рис. 12.** Проекция ликвидуса, полученная методом CALPHAD для тройной фазовой диаграммы Y–Ni–Nb в [95]: ● – состав тройного сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{20}\text{Y}_{30}$ , использованного для исследований КВД



**Рис. 13.** Расчетный псевдобинарный участок тройной фазовой диаграммы  $\text{Ni}_{60}\text{Y}_{40}$ – $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$  [96]: ● – состав фаз ультрамелкозернистого сплава после КВД (две аморфные фазы и две кристаллические)



**Рис. 14.** Сечение фазовой диаграммы Fe–Nd–B при 80 at.% Fe: ● – эффективная температура  $T_{\text{eff}} = 1170 \pm 30^\circ\text{C}$  [7,8]

В работах [7,8] КВД применялось для обработки магнитотвердого сплава на основе NdFeB, полученного жидкофазным спеканием (5 GPa, 1 и 5 rpm, 300 K). Под действием КВД происходила аморфизация кристаллического сплава. Это позволило впервые получить смесь двух различных аморфных фаз, окружающую зерна ферромагнитной фазы Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. При температуре окружающей среды  $T_{SPD} = 300$  K ИПД часто эквивалентна термообработке при некоторой повышенной температуре  $T_{eff} > 300$  K. Состав фаз в исследуемом сплаве на основе NdFeB после КВД соответствует состоянию при  $T_{eff} \sim 1170^\circ\text{C}$  (рис. 14).

Особенно ценные данные по эффективной температуре при ИПД можно извлечь из результатов КВД обработки следующих сплавов, полученных С.Д. Прокошкиным с соавторами [97] (см. рис. 11):

- эквиатомного Ti–50.0 at.% Ni – при комнатной температуре (точка *e*) сформировалось полностью аморфное состояние (точка 5,  $T_{eff} = 1350^\circ\text{C}$ );
- неэквиатомного Ti–48.5 at.% Ni – при  $270^\circ\text{C}$  (точка *h*) образовалась смесь аморфной и нанокристаллической фаз (точка 7,  $T_{eff} = 1050^\circ\text{C}$ ). При повышении температуры КВД до  $350^\circ\text{C}$  (точка *i*) получена смесь только нанокристаллических фаз (без аморфной). Это означает, что соответствующая точка переместилась из положения 7 в области  $\delta + L$  в положение 8 в двухфазной области  $\delta + \gamma$  и эффективная температура уменьшилась до  $T_{eff} = 950^\circ\text{C}$ ;
- неэквиатомного Ti–50.7 at.% Ni – при  $200^\circ\text{C}$  (точка *j*) образовалась смесь аморфной и нанокристаллической фаз (точка 9,  $T_{eff} = 1250^\circ\text{C}$ ). При повышении температуры КВД до  $250^\circ\text{C}$  (точка *k*) получена смесь только нанокристаллических фаз (без аморфной). Это означает, что соответствующая точка переместилась из положения 9 в области  $\delta + L$  в положение 10 в двухфазной области  $\delta + \beta$  и эффективная температура уменьшилась до  $T_{eff} = 1100^\circ\text{C}$ .

Из данных, полученных в работе [97], хорошо видно, что повышение температуры обработки КВД приводит к понижению  $T_{eff}$ . Это находится в полном соответствии с уравнением (1), так как повышение температуры  $T$  приводит к росту коэффициента  $D_b$ , и в то же время величина деформационных движений атомов, характерных для ИПД, остается неизменной. Другие примеры аморфизации под действием ИПД можно найти в работах [98–103]. Нанокристаллизация представляет собой процесс, противоположный аморфизации. Если применить ИПД к исходно аморфному образцу, то можно наблюдать появление мелких нанокристаллов [104–112]. Очевидно, что нанокристаллизация и аморфизация также являются связанными и конкурирующими процессами, подобными преципитации/растворению (см. раздел 2).

#### 4. Ускоренный массоперенос при ИПД

Обсуждаемые фазовые превращения при ИПД связаны с перераспределением компонентов и, следовательно, с массопереносом, подобным диффузии. Другими словами, при вызванном ИПД перескоке атома из одного положения решетки в другое этот атом должен преодолеть такой же энергетический барьер, что и при обычной диффузии. В работах [80–87] нами была

предложена модель массопереноса для описания динамического равновесия при конкурентном распаде твердого раствора и растворении частиц при КВД в системе медь–серебро. Эта модель предполагает, что КВД фиксирует состав на границах между медной матрицей и частицами серебра. Показано, что наблюдаемый стационарный состав в матрице и размер преципитата контролируются диффузионно-подобным массопереносом, усиленным КВД. Нам удалось вычислить стационарную концентрацию  $c_{ss}$ , используя только значение объемного коэффициента диффузии  $D$ . Затем мы нашли значение  $T_{eff}$ , предполагая, что концентрация  $c_{ss}$  равна растворимости серебра в меди при  $T_{eff}$ . Как и в случаях, рассмотренных выше в разделах 2 (для сплавов Cu–Co) и 3 (для сплавов Nb–Ni–Y и Nd–Fe–B), в сплавах Cu–Ag эффективная температура  $T_{eff}$  выше, чем температура КВД  $T_{HPT}$ . Тот факт, что обычно  $T_{eff} > T_{HPT}$ , просто означает, что стационарная концентрация вакансий при КВД выше, чем равновесная концентрация вакансий при  $T_{HPT}$ , и может быть близка к равновесной концентрации вакансий при  $T_{eff}$  [113,114].

При замене кобальта или серебра в твердом растворе на основе меди изменяется и коэффициент объемной диффузии примеси  $D$ . Согласно уравнению (1), чем выше  $D$ , тем ниже  $T_{eff}$ , и наоборот, чем меньше  $D$ , тем больше  $T_{eff}$ . На рис. 9 приведен график, показывающий почти линейную корреляцию между энтальпией активации объемной диффузии  $H_D$  и эффективной температурой  $T_{eff}$ . Физически такую корреляцию легко понять, поскольку высокая энтальпия активации  $H_D$  означает также высокий энергетический барьер для перескоков легирующих атомов между положениями решетки в меди. Увеличение этого барьера снижает скорость диффузии, а значит, и скорость релаксации в динамическом равновесии между формированием и растворением частиц второй фазы при КВД. В свою очередь, медленная релаксация повышает стационарную концентрацию неравновесных дефектов решетки (вакансий). В результате  $T_{eff}$  также растет.

Массоперенос, вызванный ИПД, протекает чрезвычайно быстро и при комнатной температуре, без существенного повышения температуры образца [115]. Обычно время установления стационарного состояния при КВД составляет  $\sim 2\text{--}5$  min. Оно изменяется при изменении давления, скорости деформации и температуры КВД, но не более чем на порядок. Наблюдаемый массоперенос при ИПД можно оценить с помощью эффективного коэффициента диффузии и сравнить его с «обычными» коэффициентами диффузии при температуре КВД-обработки и при  $T_{eff}$ .

Фазовые превращения, вызванные ИПД, можно проанализировать, если предположить [1], что при этом стационарная концентрация дефектов решетки выше, чем в равновесии при температуре  $T_{SPD}$  и давлении  $P_{SPD}$ . Это возможно на основе прямых измерений концентрации вакансий при КВД [115–117], которая была бы равна равновесной концентрации дефектов решетки при некоторой эффективной температуре  $T_{eff}$  [1]. В случае системы Cu–Co  $T_{eff} = 900^\circ\text{C}$ . На рис. 8 показан состав богатой медью матрицы в обоих сплавах до и после КВД на фазовой диаграмме Cu–Co. Твердый раствор,

богатый медью, в этих сплавах после КВД содержит столько же кобальта ( $c_{eq} \approx 2.5 \text{ wt\% Co}$ ), как если бы их отжигали при  $T_{eff} = 900^\circ\text{C}$ .

Экстраполяция коэффициентов объемной диффузии к  $T_{eff}$  дает величину  $D = 5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$  для диффузии кобальта в меди [118] и  $D = 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  для самодиффузии в меди [119]. Действительно, деформационные механизмы могут обеспечить скорость массообмена, сравнимую со скоростью объемных диффузионных потоков при  $T_{eff} = 900^\circ\text{C}$ . Эти потоки при  $900^\circ\text{C}$  могли бы обеспечить скорости формирования и растворения частиц второй фазы даже при учете влияния давления [120, 121].

## 5. Аллотропные и мартенситные превращения

Многие элементы существуют в различных аллотропных модификациях при разных температурах и давлениях. Наиболее яркими примерами являются железо, кобальт и титан. Например, сплавы Co–Cu до КВД содержат метастабильную при комнатной температуре ГЦК-фазу  $\alpha$ -Co, а после КВД в образцах появляется фаза  $\epsilon$ -Co [1,59,60,122]. Еще более интересна ситуация в титане, цирконии и гафнии, где существует  $\omega$ -фаза высокого давления [123]. Эти элементы также обладают двумя различными аллотропными модификациями при атмосферном давлении, а именно низкотемпературной ГПУ  $\alpha$ -фазой и высокотемпературной ОЦК  $\beta$ -фазой. КВД приводит к переходу  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз в  $\omega$ -фазу, которая сохраняется в образцах после снятия давления [123–126]. Легирование титана  $\beta$ -стабилизаторами (такими, как железо, кобальт или ниобий) сильно влияет на  $\alpha$ – $\beta$ – $\omega$ -превращения [126–130]. Например, превращение  $\beta$ – $\omega$  в титановых сплавах является мартенситным [126–128]. Существуют особые ориентационные соотношения между  $\beta$ - и  $\omega$ -решетками, обеспечивающие бездиффузионные мартенситные превращения, при которых не требуется перенос массы на большие расстояния, а атомы в той или иной степени сохраняют своих соседей до и после перехода [131]. Обнаружено, например, что добавка железа изменяет параметры решетки в  $\beta$ - и  $\omega$ -фазах таким образом, что в сплаве Ti–4 wt% Fe ориентационное соотношение между этими фазами выполняется оптимально. При такой концентрации количество  $\omega$ -фазы, перешедшей из  $\beta$ -фазы, достигает почти 100% и уменьшается как с понижением, так и повышением концентрации железа в титане [126,127]. Метастабильная  $\omega$ -фаза в чистом титане исчезает при нагревании при температуре  $\sim 150^\circ\text{C}$ . Однако легирование позволяет стабилизировать  $\omega$ -фазу до  $500^\circ\text{C}$  [131,132].

КВД кремния и германия также приводит к образованию метастабильных фаз высокого давления [133,134]. В работе [135] монокристаллический Si(100) подвергали КВД при 24 GPa и комнатной температуре. Образцы, обработанные КВД, содержали дефекты решетки, такие как дислокации и нанодвойники в Si-I с кубической решеткой типа алмаза, и метастабильные фазы, такие как ОЦК-кремний Si-III и Si-IV с гексагональной алмазной решеткой. В работе [134] диски из кристаллического германия подвергались КВД при номинальном давлении 24 GPa. Образцы, обработанные при комнатной температуре, помимо аморфных областей состояли из Ge-I с кубиче-



ской решеткой типа алмаза и Ge-III с простой тетрагональной решеткой. Образцы, обработанные при 77 К, состояли из Ge-I, а также остаточных нанозерен Ge-III и некоторого количества аморфной фазы. Никаких других метастабильных фаз, таких как ОЦК Ge-IV или Ge-V с гексагональной алмазной решеткой, в образце, обработанном КВД при 77 К, не наблюдалось.

Подобно полупроводникам кремнию и германию пластическая деформация оксидов, как правило, очень затруднена из-за их твердой и хрупкой природы, возникающей в результате их ковалентной или ионной связи. Однако методика КВД позволяет удерживать образцы кремния, германия или оксида в замкнутом пространстве. При этом образцы не могут разрушиться или «вырваться» из объема между наковальнями КВД. Эта уникальная особенность позволяет достигать высоких деформаций в оксидах. Кроме того, можно начинать КВД с порошковых образцов. КВД сначала уплотняет порошок, а затем обеспечивает деформацию. Таким образом, возможность деформировать оксиды и/или композиты металл/оксид очень широка [136]. Однако здесь мы обсуждаем только случаи, когда оксиды имеют разные кристаллические решетки и могут происходить соответствующие фазовые переходы.

Кристаллический  $\text{VO}_2$  превращался при КВД из крупнозернистой моноклинной фазы в нанозернистую триклинную фазу с изолирующими электрическими свойствами за счет эффекта пластической деформации [137]. Фазовое превращение анатаза в рутил в  $\text{TiO}_2$  обычно происходит при 1173 К. В случае КВД керамического нанопорошка диоксида титана такое превращение наблюдалось при 473–573 К [138]. Образование рутиловой фазы сопровождалось динамической рекристаллизацией и необычным ростом зерен. Фаза  $\text{TiO}_2$ -II высокого давления (колумбит) с орторомбической структурой была сформирована методом КВД при давлениях 1 и 6 ГПа. Доля  $\text{TiO}_2$ -II увеличивалась с ростом пластической деформации и оставалась стабильной при атмосферном давлении.  $\text{TiO}_2$ -II стабилизировался в зернах размером менее ~ 15 нм из-за высокого энергетического барьера для обратного фазового превращения, а более крупные зерна имели структуру анатаза [139].

Титанат бария  $\text{BaTiO}_3$  относится к группе оксидов типа перовскита с общей формулой  $\text{ABO}_3$ . Под давлением он переходит из ромбоэдрической фазы в орторомбическую при  $-90^\circ\text{C}$ , в сегнетоэлектрическую тетрагональную – при  $5^\circ\text{C}$ , в параэлектрическую кубическую – при  $120^\circ\text{C}$  [140–143]. При комнатной температуре  $\text{BaTiO}_3$  превращается из тетрагональной в кубическую фазу при 2 ГПа [140–143] и разлагается при 5 ГПа [144]. КВД тетрагональных порошков  $\text{BaTiO}_3$  приводит к образованию кубической фазы и сильному измельчению зерна [145].

Соединение  $\text{ZrO}_2$  при комнатной температуре и атмосферном давлении имеет моноклинную фазу. С изменением температуры при 1373 К переходит в тетрагональную фазу, при 2673 К – в кубическую, при 2963 К – в жидкую, а при давлении выше 10 ГПа – в орторомбическую фазу [146]. Однако добавление к  $\text{ZrO}_2$  определенных элементов, таких как иттрий, стабилизирует тетрагональную фазу при комнатной температуре [147]. Этот частично ста-

билизованный  $ZrO_2$  демонстрирует фазовый переход от тетрагональной к моноклинной фазе [148]. При КВД происходит переход с когерентной границей из метастабильной тетрагональной фазы в моноклинную [149].

### Выводы

Часто наблюдается, что фазы в материалах после интенсивной пластической деформации отличаются от фаз в исходном состоянии. При ИПД устанавливается стационарное состояние, а структура и свойства материала в этом стационарном состоянии не зависят от начального состояния и, следовательно, являются эквивалентными. Фазовые превращения, индуцированные ИПД, протекают очень быстро, они включают выделение и растворение частиц второй фазы, аморфизацию и (нано)кристаллизацию, аллотропные и мартенситные переходы.

1. B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, B. Baretzky, E. Rabkin, R.Z. Valiev, Mater. Trans. **53**, 63 (2012).
2. X. Sauvage, A. Chbihi, X. Quelenec, J. Phys. **240**, 012003 (2010).
3. B. Straumal, A. Korneva, P. Zięba, Arch. Civ. Mech. Eng. **14**, 242 (2014).
4. E.I. Teitel', L.S. Metlov, D.V. Gunderov, A.V. Korznikov, Phys. Metals Metallogr. **113**, 1162 (2012).
5. B.B. Straumal, A.R. Kilmametov, Yu. Ivanisenko, A.A. Mazilkin, O.A. Kogtenkova, L. Kurmanaeva, A. Korneva, P. Zięba, B. Baretzky, Int. J. Mater. Res. **106**, 657 (2015).
6. B.B. Straumal, A.R. Kilmametov, A. Korneva, A.A. Mazilkin, P.B. Straumal, P. Zięba, B. Baretzky, J. Alloys Compd. **707**, 20 (2017).
7. B.B. Straumal, A.R. Kilmametov, A.A. Mazilkin, S.G. Protasova, K.I. Kolesnikova, P.B. Straumal, B. Baretzky, Mater. Lett. **145**, 63 (2015).
8. B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, S.G. Protasova, D.V. Gunderov, G.A. López, B. Baretzky, Mater. Lett. **161**, 735 (2015).
9. C. Borchers, C. Garve, M. Tiegel, M. Deutges, A. Herz, K. Edalati, R. Pippan, Z. Horita, R. Kirchheim, Acta Mater. **97**, 207 (2015).
10. S. Lee, Z. Horita, Mater. Trans. **53**, 38 (2012).
11. K. Edalati, S. Toh, M. Watanabed, Z. Horita, Scr. Mater. **66**, 386 (2012).
12. J.M. Cubero-Sesin, Z. Horita, Mater. Trans. **53**, 46 (2012).
13. K. Bryła, J. Morgiel, M. Faryna, K. Edalati, Z. Horita, Mater. Lett. **212**, 323 (2018).
14. A.A. Mazilkin, B.B. Straumal, S.G. Protasova, O.A. Kogtenkova, R.Z. Valiev, Phys. Solid State **49**, 868 (2007).
15. B.B. Straumal, O.A. Kogtenkova, S.G. Protasova, P. Zięba, T. Czeppe, B. Baretzky, R.Z. Valiev, J. Mater. Sci. **46**, 4243 (2011).
16. K. Edalati, D.J. Lee, T. Nagaoka, M. Arita, H.S. Kim, Z. Horita, R. Pippan, Mater. Trans. **57**, 533 (2016).
17. K. Edalati, Y. Hashiguchi, P.H.R. Pereirac, Z. Horita, T.G. Langdon, Mater. Sci. Eng. **A714**, 167 (2018).
18. K. Edalati, Z. Horita, Acta Mater. **59**, 6831 (2011).
19. K. Edalati, Z. Horita, T. Furuta, S. Kuramoto, Mater. Sci. Eng. **A559**, 506 (2013).

20. A.A. Mazilkin, O.A. Kogtenkova, B.B. Straumal, R.Z. Valiev, B. Baretzky, Defect Diffus. Forum **237–240**, 739 (2005).
21. A.A. Mazilkin, B. Baretzky, S. Enders, O.A. Kogtenkova, B.B. Straumal, E.I. Rabkin, R.Z. Valiev, Defect Diffus. Forum **249**, 155 (2006).
22. R. Kulagin, Y. Beygelzimer, Yu. Ivanisenko, A. Mazilkin, B. Straumal, H. Hahn, Mater. Lett. **222**, 172 (2018).
23. R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, Progr. Mater. Sci. **45**, 103 (2000).
24. K. Bryła, M. Krystian, J. Horky, B. Mingler, K. Mroczka, P. Kurtyka, L. Lityńska-Dobrzyńska, Mater. Sci. Eng. **A737**, 318 (2018).
25. E.A. Lukyanova, N.S. Martynenko, V.N. Serebryany, A.N. Belyakov, L.L. Rokhlin, S.V. Dobatkin, Y.Z. Estrin, Russ. Metall. (Met.) **11**, 912 (2017).
26. P. Krala, J. Dvorak, V. Sklenicka, T. Masuda, Z. Horita, K. Kucharova, M. Kvapilova, M. Svobodova, Mater. Sci. Eng. **A723**, 287 (2018).
27. S. Sabbaghianrad, S.A. Torbati-Sarraf, T.G. Langdon, Mater. Sci. Eng. **A712**, 373 (2018).
28. K. Tirsatine, H. Azzeddine, Y. Huang, T. Baudin, A.-L. Helbert, F. Brisset, D. Bradai, T.G. Langdon, J. Alloys Compd. **753**, 46 (2018).
29. M.Y. Alawadhi, S. Sabbaghianrad, Y. Huang, T.G. Langdon, J. Mater. Rest. Technol. **6**, 369 (2017).
30. M. Azabou, T. Makhlouf, J. Saurin, L. Escoda, J.J. Suñol, M. Khitouni, Int. J. Adv. Manuf. Technol. **87**, 981 (2016).
31. A.A. Mazilkin, B.B. Straumal, E. Rabkin, B. Baretzky, S. Enders, S.G. Protasova, O.A. Kogtenkova, R.Z. Valiev, Acta Mater. **54**, 3933 (2006).
32. B. Straumal, A.R. Kilmametov, Yu.O. Kucheev, L. Kurmanaeva, Yu. Ivanisenko, B. Baretzky, A. Korneva, P. Zięba, D.A. Molodov, Mater. Lett. **118**, 111 (2014).
33. Y. Huang, S. Sabbaghianrad, A.I. Almazrouee, K.J. Al-Fadhalah, S.N. Alhajeri, T.G. Langdon, Mater. Sci. Eng. **A656**, 55 (2016).
34. N. Lugo, N. Llorca, J.M. Cabrera, Z. Horita, Mater. Sci. Eng. **A477**, 366 (2008).
35. J. Čížek, M. Janeček, O. Srba, R. Kužel, Z. Barnovská, I. Procházka, S. Dobatkin, Acta Mater. **59**, 2322 (2011).
36. X.Z. Liao, Y.H. Zhao, Y.T. Zhu, R.Z. Valiev, D.V. Gunderov, J. Appl. Phys. **96**, 636 (2004).
37. M. Shamsborhan, M. Ebrahimi, J. Alloys Compd. **682**, 552 (2016).
38. C.L. Tang, H. Li, S.Y. Li, Trans. Nonferrous Met. Soc. China **26**, 1736 (2016).
39. Z.N. Mao, R.C. Gu, F. Liu, Y. Liu, X.Z. Liao, J.T. Wang, Mater. Sci. Eng. **A674**, 186 (2016).
40. E. Bagherpour, F. Qods, R. Ebrahimi, H. Miyamoto, Mater. Sci. Eng. **A674**, 221 (2016).
41. E. Bagherpour, F. Qods, R. Ebrahimi, H. Miyamoto, Mater. Sci. Eng. **A666**, 324 (2016).
42. P.C. Yadav, A. Sinhal, S. Sahu, A. Roy, S. Shekhar, J. Mater. Eng. Perform. **25**, 2604 (2016).
43. C. Xu, Z. Horita, T.G. Langdon, Mater. Sci. Eng. **A528**, 6059 (2011).
44. K. Edalati, Z. Horita, Mater. Sci. Eng. **A528**, 7514 (2011).
45. A.V. Korznikov, Y.V. Ivanisenko, D.V. Laptionok, I.M. Safarov, V.P. Pilyugin, R.Z. Valiev, Nanostruct. Mater. **4**, 159 (1994).

46. *Y. Ivanisenko, W. Lojkowski, R.Z. Valiev, H.-J. Fecht*, Acta Mater. **51**, 5555 (2003).
47. *Y. Ivanisenko, R.K. Wunderlich, R.Z. Valiev, H.-J. Fecht*, Scr. Mater. **49**, 947 (2003).
48. *J. Zrník, R. Pippan, S. Scheriau, L. Kraus, M. Fujda*, J. Mater. Sci. **45**, 4822 (2010).
49. *S. Bayramoglu, C.H. Gür, I.V. Alexandrov, M.M. Abramova*, Mater. Sci. Eng. **A527**, 927 (2010).
50. *J. Ning, E. Courtois-Manara, L. Kurmanaeva, A.V. Ganeev, R.Z. Valiev, C. Kübel, Y. Ivanisenko*, Mater. Sci. Eng. **A581**, 8 (2013).
51. *Y. Todaka, Y. Miki, M. Umemoto, C. Wang, K. Tsuchiya*, Mater. Sci. Forum **584–586**, 597 (2008).
52. *X.Z. Liao, A.R. Kilmametov, R.Z. Valiev, H. Gao, X. Li, A. K. Mukherjee, J.F. Bingert, Y.T. Zhu*, Appl. Phys. Lett. **88**, 021909 (2006).
53. *R. Pippan, S. Scheriau, A. Taylor, M. Hafok, A. Hohenwarter, A. Bachmaier*, Annu. Rev. Mater. Res. **40**, 319 (2010).
54. *H. Wen, R.K. Islamgaliev, K.M. Nesterov, R.Z. Valiev, E.J. Lavernia*, Phil. Mag. Lett. **93**, 481 (2013).
55. *K. Edalati, D. Akama, A. Nishio, S. Lee, Y. Yonenaga, J.M. Cubero-Sesin, Z. Horita*, Acta Mater. **69**, 68 (2014).
56. *R. Tejedora, K. Edalati, J.A. Benito, Z. Horita, J. M. Cabrera*, Mater. Sci. Eng. **A743**, 597 (2019).
57. *I.F. Mohamed, T. Masuda, S. Lee, K. Edalati, Z. Horita, S. Hirosawa, K. Matsuda, D. Terada, M.Z. Omar*, Mater. Sci. Eng. **A704**, 112 (2017).
58. *K. Edalati, H. Shao, H. Emami, H. Iwaoka, E. Akiba, Z. Horita*, Int. J. Hydrog. Energy **41**, 8917 (2016).
59. *M. Isika, M. Niinomi, K. Cho, M. Nakai, H. Liu, H. Yilmazer, Z. Horita, S. Sato, T. Narushima*, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. **59**, 226 (2016).
60. *M. Isik, M. Niinomi, H. Liu, K. Cho, M. Nakai, Z. Horita, S. Sato, T. Narushima, H. Yilmazer, M. Nagasako*, Mater. Trans. **57**, 1109 (2016).
61. *T. Hongo, K. Edalati, H. Iwaoka, M. Arita, J. Matsuda, E. Akiba, Z. Horita*, Mater. Sci. Eng. **A618**, 1 (2014).
62. *K. Edalati, K. Imamura, T. Kiss, Z. Horita*, Mater. Trans. **53**, 123 (2012).
63. *A. Hanna, H. Azzeddine, R. Lachha, T. Baudin, A.-L. Helbert, F. Brisset, Y. Huang, D. Bradai, T.G. Langdon*, J. Alloys Compd. **778**, 61 (2019).
64. *Y.I. Bourezg, H. Azzeddine, T. Baudin, A.-L. Helbert, Y. Huang, D. Bradai, T.G. Langdon*, Mater. Sci. Eng. **A724**, 477 (2018).
65. *P. Bazarnik, Y. Huang, M. Lewandowska, T.G. Langdon*, Mater. Sci. Eng. **A712**, 513 (2018).
66. *D.M.M. Cardona, J. Wongsan-Ngam, H. Jimenez, T.G. Langdon*, J. Mater. Rest. Technol. **6**, 355 (2017).
67. *S.A. Torbati-Sarraf, S. Sabbaghianrad, R.B. Figueiredo, T.G. Langdon*, J. Alloys Compd. **712**, 185 (2017).
68. *M. Diez, H.-E. Kim, V. Serebryany, S. Dobatkin, Y. Estrin*, Mater. Sci. Eng. **A612**, 287 (2014).
69. *E.A. Lukyanova, N.S. Martynenko, I. Shakhova, A.N. Belyakov, L.L. Rokhlin, S.V. Dobatkin, Y.Z. Estrin*, Mater. Lett. **170**, 5 (2016).

70. N.S. Martynenko, E.A. Luk'yanova, M.M. Morozov, V.S. Yusupov, S.V. Dobatkin, Y.Z. Estrin, *Met. Sci. Heat Treat.* **60**, 253 (2018).
71. C.C. Koch, T.G. Langdon, E.J. Lavernia, *Metall. Mater. Trans.* **A48**, 5182 (2017).
72. A.A. Mazilkin, B.B. Straumal, M.V. Borodachenkova, R.Z. Valiev, O.A. Kogtenkova, B. Baretzky, *Mater. Lett.* **84**, 63 (2012).
73. B.B. Straumal, B. Baretzky, A.A. Mazilkin, F. Phillipp, O.A. Kogtenkova, M.N. Volkov, R.Z. Valiev, *Acta Mater.* **52**, 4469 (2004).
74. Y. Ito, K. Edalati, Z. Horita, *Mater. Sci. Eng.* **A679**, 428 (2017).
75. X. Sauvage, M.Yu. Murashkin, B.B. Straumal, E. Bobruk, R.Z. Valiev, *Adv. Eng. Mater.* **17**, 1821 (2015).
76. V.D. Sitdikov, P.S. Chizhov, M.Yu. Murashkin, R.Z. Valiev, *Rev. Adv. Mat. Sci.* **47**, 59 (2016).
77. A. Korneva, O. Kogtenkova, S. Protasova, B. Straumal, A. Mazilkin, L. Kurmanaeva, P. Zięba, *Inżyn. Materiał.* **34**, 306 (2013).
78. B.B. Straumal, S.G. Protasova, A.A. Mazilkin, O.A. Kogtenkova, L. Kurmanaeva, B. Baretzky, G. Schütz, A. Korneva, P. Zięba, *Mater. Lett.* **98**, 217 (2013).
79. L. von Bertalanffy, *Science* **111**, 23 (1950).
80. B.B. Straumal, S.G. Protasova, A.A. Mazilkin, E. Rabkin, D. Goll, G. Schütz, B. Baretzky, R. Valiev, *J. Mater. Sci.* **47**, 360 (2012).
81. B.B. Straumal, A.R. Kilmametov, Yu. O. Kucheev, K.I. Kolesnikova, A. Korneva, P. Zięba, B. Baretzky, *JETP Lett.* **100**, 376 (2014).
82. A. Korneva, B. Straumal, R. Chulist, A. Kilmametov, P. Bała, G. Cios, N. Schell, P. Zięba, *Mater. Lett.* **179**, 12 (2016).
83. A. Korneva, B. Straumal, A. Kilmametov, G. Cios, P. Bała, P. Zięba, *Mater. Charact.* **118**, 411 (2016).
84. A. Korneva, B. Straumal, O. Kogtenkova, Yu. Ivanisenko, A. Kilmametov, A. Wierzbicka-Miernik, P. Zięba, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **63**, 012093 (2014).
85. B.B. Straumal, A.R. Kilmametov, A.A. Mazilkin, L. Kurmanaeva, Y. Ivanisenko, A. Korneva, P. Zięba, B. Baretzky, *Mater. Lett.* **138**, 255 (2015).
86. A. Korneva, B. Straumal, A. Kilmametov, R. Chulist, P. Straumal, P. Zięba, *Mater. Charact.* **114**, 151 (2016).
87. B.B. Straumal, V. Pontikis, A.R. Kilmametov, A.A. Mazilkin, S.V. Dobatkin, B. Baretzky, *Acta Mater.* **122**, 60 (2017).
88. A. Korneva, B. Straumal, A. Kilmametov, R. Chulist, G. Cios, B. Baretzky, P. Zięba, *Materials* **12**, 447 (2019).
89. B.B. Straumal, A.R. Kilmametov, O.A. Kogtenkova, A.A. Mazilkin, B. Baretzky, A. Korneva, P. Zięba, *Int. J. Mater. Res.* **110**, 608 (2019).
90. G.A. López, I. López-Ferreño, A.R. Kilmametov, T. Brezczewski, B.B. Straumal, B. Baretzky, M.L. Nó, J. San Juan, *Mater. Today, Proc.* **2S**, S747 (2015).
91. B.B. Straumal, A.R. Kilmametov, G.A. López, I. López-Ferreño, M.L. Nó, J. San Juan, H. Hahn, B. Baretzky, *Acta Mater.* **125**, 274 (2017).
92. G. Martin, *Phys. Rev.* **B30**, 1424 (1984).
93. B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, S.G. Protasova, D. Goll, B. Baretzky,



- A.S. Bakai, S.V. Dobatkin*, Kovove Mater. **49**, 17 (2011).
94. *A.A. Mazilkin, G.E. Abrosimova, S.G. Protasova, B.B. Straumal, G. Schütz, S.V. Dobatkin, A.S. Bakai*, J. Mater. Sci. **46**, 4336 (2011).
95. *U.R. Kattner*, JOM **49**, 14 (2011).
96. *N. Mattern, U. Kühn, A. Gebert, A. Schöps, T. Gemming, L. Schultz*, Mater. Sci. Eng. **A449–451**, 207 (2007).
97. *S.D. Prokoshkin, I.Yu. Khmelevskaya, S.V. Dobatkin, I.B. Trubitsyna, E.V. Tatyannin, V.V. Stolyarov, E.A. Prokofiev*, Acta Mater. **53**, 2703 (2005).
98. *A.V. Sergueeva, C. Song, R.Z. Valiev, A.K. Mukherjee*, Mater. Sci. Eng. **A339**, 159 (2003).
99. *X. Sauvage, L. Renaud, B. Deconihout, D. Blavette, D.H. Ping, K. Hono*, Acta Mater. **49**, 389 (2001).
100. *T. Miyazaki, D. Terada, Y. Miyajima, C. Suryanarayana, R. Murao, Y. Yokoyama, K. Sugiyama, M. Umemoto, T. Todaka, N. Tsuji*, J. Mater. Sci. **46**, 4296 (2011).
101. *V.V. Stolyarov, D.V. Gunderov, A.G. Popov, V.S. Gaviko, A.S. Ermolenko*, J. Alloys Compd. **281**, 69 (1998).
102. *Y. Matsuura, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimira, M. Sagawa, K. Osamura*, Jap. J. Appl. Phys. Part 2 – Lett. **24**, L635 (1985).
103. *Á. Révész, S. Hóbor, J.L. Lábár, A.P. Zhilyaev, Zs. Kovács*, J. Appl. Phys. **100**, 103522 (2006).
104. *A.M. Glezer, M.R. Plotnikova, A.V. Shalimova, S.V. Dobatkin*, Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. **73**, 1233 (2009).
105. *S. Hóbor, Á. Révész, A.P. Zhilyaev, Zs. Kovács*, Rev. Adv. Mater. Sci. **18**, 590 (2008).
106. *Zs. Kovács, P. Henits, A.P. Zhilyaev, Á. Révész*, Scr. Mater. **54**, 1733 (2006).
107. *G.E. Abrosimova, A.S. Aronin, S.V. Dobatkin, S.D. Kaloshkin, D.V. Matveev, O.G. Rybchenko, E.V. Tatyannin, I.I. Zverkova, J. Metastab*, Nanocryst. Mater. **24**, 69 (2005).
108. *Á. Révész, E. Schafner, Zs. Kovács*, Appl. Phys. Lett. **92**, (2008) 011910.
109. *S. Hóbor, Zs. Kovács, A.P. Zhilyaev, L.K. Varga, P. J. Szabó, Á. Révész*, J. Phys. **240**, 012153 (2010).
110. *S. Hóbor, Á. Révész, P.J. Szabó, A.P. Zhilyaev, V. Kovács Kis, J.L. Lábár, Zs. Kovács*, J. Appl. Phys. **104**, 033525 (2008).
111. *P. Henits, Á. Révész, A.P. Zhilyaev, Zs. Kovács*, J. Alloys Compd. **461**, 195 (2008).
112. *Zs. Kovács, P. Henits, A.P. Zhilyaev, N.Q. Chinh, Á. Révész*, Mater. Sci. Forum **519–521**, 1329 (2006).
113. *B. Oberdorfer, E.-M. Steyskal, W. Sprengel, W. Puff, M. Zehetbauer, R. Pippan, R. Wuerschum*, Phys. Rev. Lett. **105**, 146101 (2010).
114. *J. Čížek, O. Melikhova, Z. Barnovská, I. Procházka, R.K. Islamgaliev*, J. Phys. Conf. Ser. **443**, 012008 (2013).
115. *B.B. Straumal, O.A. Kogtenkova, R.Z. Valiev, P. Zięba, B. Baretzky*, Diff. Found. **5**, 95 (2015).
116. *T. Ungar, E. Schafner, P. Hanak, S. Bernstorff, M. Zehetbauer*, Mater. Sci. Eng. **A462**, 398 (2007).

117. *T. Ungár, E. Schafler, P. Hanák, S. Bernstorff, M. Zehetbauer, Z. Metallkd.* **96**, 578 (2005).
118. *C.A. Mackliet, Phys. Rev.* **109**, 1964 (1958).
119. *S. Fujikawa, K.I. Hirano*, in: Proc. of Yamada Vth Conf. on Point Defects, Defect Interactions in Metals, J.I. Takamura, M. Doyama, M. Kiritani (Eds.), Univ. of Tokyo Press (1982), pp. 554–558.
120. *D.A. Molodov, B.B. Straumal, L.S. Shvindlerman, Scr. Metall.* **18**, 207 (1984).
121. *B.B. Straumal, L.M. Klinger, L.S. Shvindlerman, Scr. Metall.* **17**, 275 (1983).
122. *B.B. Straumal, S.G. Protasova, A.A. Mazilkin, B. Baretzky, D. Goll, D.V. Gunderov, R.Z. Valiev, Philos. Mag. Lett.* **89**, 649 (2009).
123. *B.B. Straumal, A.S. Gornakova, A.A. Mazilkin, O.B. Fabrichnaya, M.J. Kriegel, B. Baretzky, J.-Z. Jiang, S.V. Dobatkin, Mater. Lett.* **81**, 225 (2012).
124. *B.B. Straumal, A.S. Gornakova, O.B. Fabrichnaya, M.J. Kriegel, A.A. Mazilkin, B. Baretzky, A.M. Gusak, S.V. Dobatkin, High Temp. Mater. Proc.* **31**, 339 (2012).
125. *A. Kilmametov, Yu. Ivanisenko, B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, A.S. Gornakova, M.J. Kriegel, O.B. Fabrichnaya, D. Rafaja, H. Hahn, Scr. Mater.* **136**, 46 (2017).
126. *A. Kilmametov, Yu. Ivanisenko, A.A. Mazilkin, B.B. Straumal, A.S. Gornakova, O.B. Fabrichnaya, M.J. Kriegel, D. Rafaja, H. Hahn, Acta Mater.* **144**, 337 (2018).
127. *B.B. Straumal, A.R. Kilmametov, Yu. Ivanisenko, A.A. Mazilkin, R.Z. Valiev, N.S. Afonikova, A.S. Gornakova, H. Hahn, J. Alloys Compd.* **735**, 2281 (2018).
128. *A.R. Kilmametov, Yu. Ivanisenko, B.B. Straumal, A.S. Gornakova, A.A. Mazilkin, H. Hahn, Metals* **8**, 1 (2018).
129. *A.S. Gornakova, A.B. Straumal, I.I. Khodos, I.B. Gnesin, A.A. Mazilkin, N.S. Afonikova, B.B. Straumal, J. Appl. Phys.* **125**, 082522 (2019).
130. *B.B. Straumal, A. Korneva, A.R. Kilmametov, L. Lityńska-Dobrzyńska, A.S. Gornakova, R. Chulist, M.I. Karpov, P. Zięba, Materials* **12**, 426 (2019).
131. *B.B. Straumal, A.R. Kilmametov, Yu. Ivanisenko, A.S. Gornakova, A.A. Mazilkin, M.J. Kriegel, O.B. Fabrichnaya, B. Baretzky, H. Hahn, Adv. Eng. Mater.* **17**, 1835 (2015).
132. *M.J. Kriegel, A. Kilmametov, M. Rudolph, B.B. Straumal, A.S. Gornakova, H. Stöcker, Y. Ivanisenko, O. Fabrichnaya, H. Hahn, D. Rafaja, Adv. Eng. Mater.* **20**, 1700933 (2018).
133. *B. Chon, Y. Ikoma, M. Kohno, J. Shiomi, M.R. McCartney, D.J. Smith, Z. Horita, Scr. Mater.* **157**, 120 (2018).
134. *Y. Ikoma, K. Kumano, K. Edalati, M.R. McCartney, D.J. Smith, Z. Horita, Mater. Charact.* **132**, 132 (2017).
135. *Y. Fukushima, Y. Ikoma, K. Edalati, B. Chon, D.J. Smith, Z. Horita, Mater. Charact.* **129**, 163 (2017).
136. *Y. Qi, A. Kosinova, A.R. Kilmametov, B.B. Straumal, E. Rabkin, Mater. Charact.* **145**, 389 (2018).
137. *K. Edalati, I. Fujita, X. Sauvage, M. Arita, Z. Horita, J. Alloys Compd.* **779**, 394 (2019).
138. *K. Edalati, Q. Wang, H. Razavi-Khosroshahi, H. Emami, M. Fuji, Z. Horita, Scr. Mater.* **162**, 341 (2019).

139. *H. Razavi-Khosroshahi, K. Edalati, M. Arita, Z. Horita, M. Fuji*, *Scr. Mater.* **124**, 59 (2016).
140. *W. Zhong, D. Venderbilt, K.M. Rabe*, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1861 (1994).
141. *T. Ishidate, S. Abe, H. Takahashi, N. Mori*, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2397 (1997).
142. *S.A. Hayward, E.K.H. Salje*, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, L599 (2002).
143. *J.J. Wang, P.P. Wu, X.Q. Ma, L.Q. Chen*, *J. Appl. Phys.* **108**, 114105 (2010).
144. *U.D. Venkateswaran, V.M. Naik, R. Naik*, *Phys. Rev.* **B58**, 14256 (1998).
145. *K. Edalati, M. Arimura, Y. Ikoma, T. Daio, M. Miyata, D.J. Smith, Z. Horita*, *Mater. Res. Lett.* **3**, 216 (2015).
146. *R.C. Garvie, R.H.J. Hannink, R.T. Pascoe*, *Nature* **258**, 703 (1975).
147. *R.H.J. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle*, *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 461 (2000).
148. *J.M. Leger, P.E. Tomaszewski, A. Atouf, A.S. Pereira*, *Phys. Rev.* **B47**, 14075 (1993).
149. *K. Edalati, S. Toh, Y. Ikoma, Z. Horita*, *Scr. Mater.* **65**, 974 (2011).

*B.B. Straumal, Yu.D. Zavorotnev, G.S. Davdyan*

#### HIGH-PRESSURE TORSION AND PHASE TRANSFORMATIONS IN METAL ALLOYS. I

Severe plastic deformation (SPD), in particular, high-pressure torsion (HPT), can induce various phase transformations. After a number of plunger rotations at HPT, dynamic equilibrium is established between defects production by an external force and their relaxation (annihilation). In this steady-state, the grain size, hardness, phase composition etc. does not depend on the initial state of the material and are, therefore, equifinal. In the review, we discuss the competition between precipitation and dissolution of precipitates, amorphization, (nano)crystallization, SPD-induced accelerated mass-transfer, allotropic and martensitic transitions and formation of grain boundary phases.

**Keywords:** severe plastic deformation, phase transformations, thermodynamics, kinetics

**Fig. 1.** Steady-state grain size in copper subjected to the different SPD modes: 1 – BM (ball milling) [30], 2 – HPT (high pressure torsion) [1,31,36], 3 – PTCAE (planar twist channel angular extrusion) [37], 4 – ECAP (equal channel angular pressing) [34,38], 5 – ECAP + HPT [34], 6 – ECAP + CR (equal channel angular pressing with following cold rolling) [39], 7 – SSE (simple shear extrusion) [40,41], 8 – CGP (constrained groove pressing) [42]

**Fig. 2.** Grain size plotted vs. the number of torsions for pure coarse-grained steel samples (●) [46] and nanocrystalline steel produced by mechanical alloying (□) [9]

**Fig. 3.** Vickers microhardness plotted vs. the number of torsions for pure Al–30 wt% Zn (●) [31] and Al–8.8 wt% Mg alloys (□) [55]

**Fig. 4.** Dependence of the lattice parameter in aluminium matrix on the total zinc concentration in the Al–Zn alloys before (curve 1) and after (curve 2) HPT [73]

**Fig. 5.** Al–Zn phase diagram: vertical dotted line shows the composition of Al–30 wt% Zn alloy; ● – composition of supersaturated (Al) solid solution in coarse-grained Al–30 wt% Zn alloy before HPT (it contained 15 wt% Zn); ● – almost pure aluminum and zinc particles, into which this supersaturated solid solution (Al) decomposes during HPT; arrows from black to gray circles mark the decay process [73]



**Fig. 6.** Rotation angle dependence of torsion torque. Insets: SEM (a) and bright-field TEM (б) micrographs of Cu–4.9 wt% Co alloy after annealing at 570°C for 840 h

**Fig. 7.** Rotation angle dependence of lattice spacing: ●, ■ – lattice spacing in sample 1 (annealed at 570°C for 840 h) and in sample 2 (annealed at 1060°C for 10 h), respectively; ◆ – lattice spacing for pure copper;  $c_{eq} \approx 2.5$  wt% Co. Insets – bright-field (a) and dark-field (б) TEM micrographs of Cu–4.9 wt% Co alloy after annealing at 570°C for 840 h and HPT (6 GPa, 5 and 1 rpm) [32]

**Fig. 8.** The Cu-rich part of the Co–Cu phase diagram [29]. The composition of Cu-rich matrix in both alloys (see Fig. 7) before and after HPT is shown; ●, ■ – the data for sample 1 (annealed before HPT at 570°C) and sample 2 (annealed before HPT at 1060°C, respectively [31];  $c_{eq} \sim 2.5$  wt% Co [32]

**Fig. 9.** Dependence between effective temperature of HPT treatment  $T_{eff}$  of copper-based solid solutions and activation enthalpy of bulk tracer diffusion  $H_D$  of alloying element [6]

**Fig. 10.** Correlation between effective temperature  $T_{eff}$  and melting temperature  $T_m$  of alloying element in various Cu-based alloys

**Fig. 11.** The schematic binary phase diagram: stars with letters are figurative points during HPT deformation or other heat treatments indicate the composition and processing temperature of the alloys (described in detail in the text); circles with numbers are figurative points corresponding to the effective temperature of the alloys; dotted vertical lines indicate compositions of various alloys

**Fig. 12.** Liquidus projection obtained by the CALPHAD method of the Y–Ni–Nb ternary phase diagram at [95]: ● – composition of the triple  $Ni_{50}Nb_{20}Y_{30}$  alloy used for HPT investigations

**Fig. 13.** Calculated pseudo-binary section of the ternary phase diagram  $Ni_{60}Y_{40}$ – $Ni_{60}Nb_{40}$  [96]: ● – the composition of phases in ultra-fine-grained alloy after HPT (two amorphous phases and two crystalline ones)

**Fig. 14.** Cross section of the Fe–Nd–B phase diagram at 80 at.% Fe: ● – effective temperature  $T_{eff} = 1170 \pm 30^\circ\text{C}$  [7,8]

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

А.А. Прохоров<sup>1</sup>, Р. Миникаев<sup>2</sup>, З.Ф. Кравченко<sup>3</sup>, А.Д. Прохоров<sup>3</sup>

## ИОН $Mn^{2+}$ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $YGa_3(BO_3)_4$ И $EuGa_3(BO_3)_4$ . ЭПР И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД

<sup>1</sup>Institute of Physics AS CR, Prague, Czech

<sup>2</sup>Institute of Physics PAN, Warszawa, Poland

<sup>3</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 23 августа 2022 года

*Исследованы свойства примесного иона  $Mn^{2+}$  в кристаллах  $YGa_3(BO_3)_4$  и  $EuGa_3(BO_3)_4$  методами ЭПР и рентгенографии в температурном интервале 4–460 К. Установлено, что ионы  $Mn^{2+}$  замещают трехвалентные ионы редких земель, при этом сохраняется симметрия узла замещения. Нагревание кристалла сопровождается плавным уменьшением расщепления основного S-состояния (5/2). При температуре 396 К наблюдается скачкообразное изменение параметров спектра, свидетельствующее о структурном фазовом переходе.*

**Ключевые слова:** спектры ЭПР, редкоземельный, бораты алюминия, параметры спинового гамильтониана, модель суперпозиции

### Введение

Семейство кристаллов с общей формулой  $RM_3(BO_3)_4$  (где R – редкоземельные ионы или иттрий, а M – Al, Fe, Ga, Cr) привлекают внимание исследователей ввиду наличия у них уникальных свойств. Они обладают хорошими люминесцентными и нелинейными свойствами. Большое расстояние между редкоземельными ионами значительно снижает взаимодействие между ними, вследствие чего уменьшается концентрационное тушение, что наряду с отличными физическими и химическими характеристиками делает эти кристаллы перспективными средами для твердотельных лазеров [1–4].

Известен ряд работ, посвященных изучению спектров ЭПР в  $Cr^{3+}$  [5–7],  $Ti^{3+}$  [8]. ЭПР наблюдали на ионах редкоземельного ряда  $Ce^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  и  $Yb^{3+}$  [9],  $Gd^{3+}$  [10] и  $Nd^{3+}$  [11]. Спектр иона марганца исследовали авторы [12].

Кристаллы  $RGa_3(BO_3)_4$ , которые, по данным работ [13–16], относятся к той же пространственной группе  $R32$ , что и алюмобораты, изучены значительно меньше. Недавно был обнаружен большой магнитоэлектрический эффект в кристаллах  $HoGa_3(BO_3)_4$  [17], который сравним с аналогичным эффектом в алюмоборате гольмия. Таким образом, исследование различных свойств RGa-боратов представляет интерес не только в познавательном

плане, но и в связи с практическим применением в области лазерной и нелинейной оптики и спинтроники.

В настоящей работе исследуется спектр ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  в кристаллах  $YGa_3(BO_3)_4$  и  $EuGa_3(BO_3)_4$  в частотных диапазонах X и Q и широком температурном интервале (4–460 K). Проведены измерения кристаллической структуры. Сделана попытка анализа спектров с помощью эмпирической модели суперпозиции, неоднократно применявшейся ранее при анализе локальных искажений, вызванных примесными ионами [18–24].

## 1. Кристаллическая структура и детали эксперимента

Монокристаллы  $YGa_3(BO_3)_4$  и  $EuGa_3(BO_3)_4$ , легированные 0.1%  $Mn^{2+}$ , были получены путем спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. В качестве растворителя использовали  $Bi_2O_3 + B_2O_3$  [25,26]. Рост происходил за счет охлаждения раствора от 900 до 700°C со скоростью 2°C/h. В результате были получены прозрачные ограненные кристаллы размером 0.5–1 mm. Данные рентгеноструктурного анализа представлены в табл. 1.

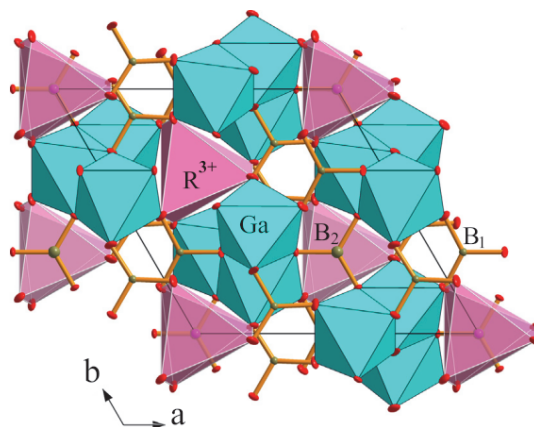
Таблица 1

Параметры решетки и атомные позиции кристаллов  $YGa_3(BO_3)_4$  и  $EuGa_3(BO_3)_4$

Кристалл		Параметры решетки, Å		Кристалл		Параметры решетки, Å	
YGa <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>		<i>a</i> = 9.4520(1) <i>c</i> = 7.4513(1)		EuGa <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>		<i>a</i> = 9.469 <i>c</i> = 7.474	
Атомная позиция							
Эле- мент	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Эле- мент	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Y	0	0	0	Eu	0	0	0
Ga	0.5513(1)	0	0	Ga	0.5513(2)	0	0
B(1)	0	0	0.5	B(1)	0	0	0.5
B(2)	0.443(1)	0	0.5	B(2)	0.456(1)	0	0.5
O(1)	0.864(6)	0	0.5	O(1)	0.8643(8)	0	0.5
O(2)	0.5877(6)	0	0.5	O(2)	0.5880(8)	0	0.5
O(3)	0.4517(6)	0.1442(5)	0.5074(6)	O(3)	0.4527(7)	0.1307(7)	0.5179(9)
R–O(3) = = 2.318(5) Å		θ = 55.98(11) deg		R–O(3) = = 2.415(6) Å		θ = 55.12(17) deg	

В элементарной ячейке  $RGa_3(BO_3)_4$  содержится  $Z = 3$  формульные единицы. Координационными полиэдрами  $R^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  и  $B^{3+}$  являются соответственно тригональные призмы, октаэдры и треугольники, образованные ионами кислорода. Редкоземельные ионы располагаются на поворотных осях  $C_3$  в слегка искаженных призмах, где верхний и нижний треугольники немного развернуты друг относительно друга. Ионы  $Ga^{3+}$  находятся в кислородных октаэдрах, которые, сочленяясь по ребрам, образуют закрученные колонки, вытянутые вдоль оси  $C$ . Атомы  $B_1$  и  $B_2$  расположены в кислородных треугольниках двух типов:  $B_1$  – в треугольниках, перпендикулярных

тройным осям и чередующихся с Y-призмами, B<sub>2</sub> – в треугольниках, развернутых осью 3<sub>1</sub> и связывающих между собой витые колонки из Ga-октаэдров. На рис. 1 показан фрагмент кристаллической структуры RGa<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (R – Eu, Y).



**Рис. 1.** Кристаллическая структура RGa<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (R – Eu, Y). Ось C<sub>3</sub> направлена перпендикулярно плоскости рисунка

Рентгеновские дифракционные измерения проводили с использованием X'Pert Pro Alpha1 MPD (Panalytical) лабораторного дифрактометра, оснащенного рентгеновской трубкой CuK<sub>α</sub>, монохроматором первичного пучка Ge (111) и позиционно-чувствительным линейным полупроводниковым детектором X'Celerator. Измерения в высокотемпературном (300–1073 K) диапазоне осуществляли с помощью высокотемпературной печи-камеры НТК 1200N. Собранные дифракционные картины анализировали методом Ритвельда с помощью программы FullProf.2k. Для уточнения применяли соответствующую модель, описывающую кристаллографическую структуру образца и условия измерений.

Спектры ЭПР были измерены в X-диапазоне (9.384 GHz) и Q-диапазоне (34.053 GHz) в интервале температур 4–460 K с помощью спектрометра Bruker ELEXSYS E580. Для ЭПР-исследований в X-диапазоне использовали высокочастотный резонатор ER 4122 SHQE Super X с криостатом ER 4118CF, а для измерений в Q-диапазоне – резонатор ER 5106 QT-W с криостатом ER 4112HV. Образцы были помещены на кварцевые стержни диаметрами 4 и 2 mm для измерений соответственно в X- и Q-диапазонах.

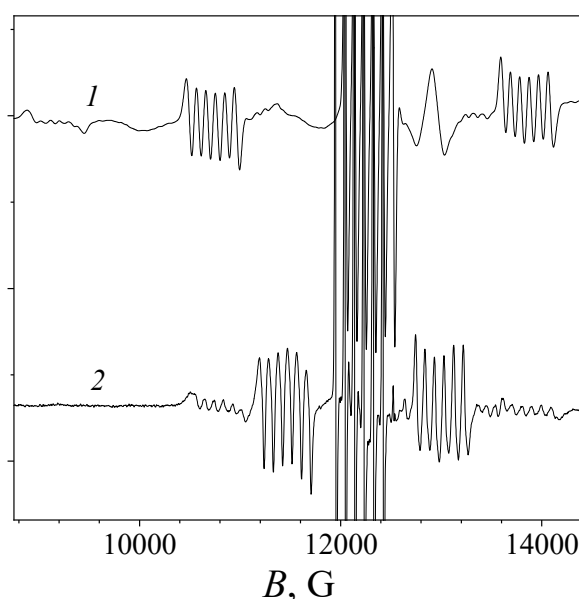
## 2. Тонкая структура спектра ЭПР

Измерения ЭПР проводили в плоскостях ( $\bar{1}2\bar{1}0$ ) и (0001) в частотных диапазонах X и Q. Наблюдали характерный для Mn<sup>2+</sup> спектр, единственный во всех направлениях магнитного поля. При вращении магнитного поля в плоскости (0001) спектр не изменялся. Таким образом, можно сделать заключение, что ион двухвалентного марганца замещает редкоземельный ион (или ион иттрия) в узле решетки с симметрией D<sub>3</sub>.

Ион Mn<sup>2+</sup> имеет наполовину заполненную электронную оболочку с конфигурацией 3d<sup>5</sup>. Основным мультиплетом <sup>6</sup>S<sub>5/2</sub> характеризуется отсутствием

орбитального момента  $L = 0$  при величине спинного момента  $S = 5/2$ . Шестикратно вырожденный уровень свободного иона двухвалентного марганца, помещенного в тригональное кристаллическое поле галлиевого бората, расщепляется на три крамеровских дублета.

Спектр ЭПР кристаллов с примесью марганца состоит из пяти линий тонкой структуры, каждая из которых расщеплена на шесть линий, обязанных своим происхождением сверхтонкому взаимодействию электронного ( $S = 5/2$ ) и ядерного ( $I = 5/2$ ) спинов. На рис. 2 показан общий вид спектра в Q-диапазоне в ориентации, когда внешнее магнитное поле направлено параллельно и перпендикулярно оси  $C_3$  кристалла. Линии тонкой структуры расположены симметрично относительно центра спектра. В ориентации  $\mathbf{B} \parallel C_3$  высокополевая группа линий не видна, поскольку величина магнитного поля спектрометра ограничена частотой 14 GHz.



**Рис. 2.** Спектр ЭПР иона  $\text{Mn}^{2+}$  в кристалле  $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$  в Q-диапазоне в двух ориентациях магнитного поля относительно оси  $C_3$ : 1 –  $\mathbf{B} \parallel C_3$ , 2 –  $\mathbf{B} \perp C_3$

Поскольку ион  $\text{Mn}^{2+}$  замещает в исследуемых кристаллах ионы  $\text{Y}^{3+}$  или  $\text{Eu}^{3+}$ , находящиеся в узле с симметрией  $D_3$ , для описания спектра ЭПР взят спиновый гамильтониан тригональной симметрии

$$H = \beta \mathbf{B} g \hat{S} + \frac{1}{3} b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{60} (b_4^0 O_4^0 + b_4^3 O_4^3) + \hat{S} \hat{A} \hat{I}, \quad (1)$$

где  $\beta$  – магнетон Бора,  $\mathbf{B}$  – вектор магнитной индукции,  $\hat{S}$  – оператор электронного спина,  $b_n^m$  – определяемые параметры,  $O_n^m$  – спиновые операторы Стивенса [27],  $\hat{A}$  – тензор сверхтонкого взаимодействия,  $\hat{I}$  – оператор ядерного спина.

После обработки экспериментальных данных и расчета параметров спинового гамильтониана при комнатной температуре получены результаты, представленные в табл. 2.

Таблица 2

Параметры спинового гамильтониана (1) для кристаллов  $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$

Кристаллы	$g_z = g_x = g_y$	$b_2^0$	$b_4^0$	$A$
		$10^{-4} \text{ cm}^{-1}$		
EuGa <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	$1.9961 \pm 0.00033$	$-793 \pm 0.12$	$0.6 \pm 0.3$	$92.1 \pm 0.2$
YGa <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	$1.9998 \pm 0.0005$	$-720 \pm 0.12$	$0.52 \pm 0.2$	$88.7 \pm 0.4$

Параметр  $b_4^3$  значимо не улучшает результат, и поэтому при описании спектра можно ограничиться только аксиальными членами спинового гамильтониана. В итоге получаем, что  $g$ -фактор практически изотропный, а начальное расщепление спектра определяют параметры  $b_2^0$  и  $b_4^0$ . Параметр  $b_2^0$ , определяющий расщепление мультиплета, отрицательный, его знак находили при низкой температуре по соотношению интенсивностей низко- и высокополевых линий спектра. Запись спектра ЭПР при температуре жидкого гелия представлена на рис. 3. Высокополевые линии спектра меньше по интенсивности. Таким образом, самым нижним по энергии оказывается дублет  $\pm 5/2$ , и далее (по мере возрастания)  $\pm 3/2, \pm 1/2$ .

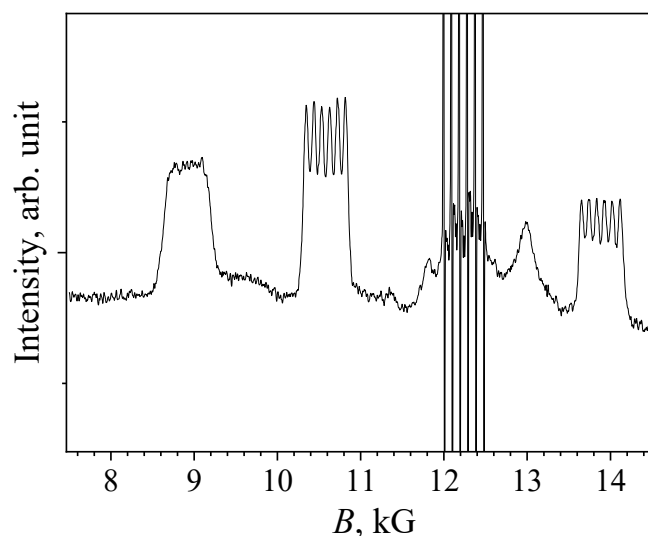


Рис. 3. Спектр ЭПР иона  $\text{Mn}^{2+}$  в кристалле  $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$  при  $T = 5 \text{ K}$ . По соотношению интенсивностей определен знак параметра  $b_2^0 < 0$

Ширины линий поглощения, относящихся к переходам между уровнями энергии с различными квантовыми числами, отличаются и представлены в табл. 3.

Таблица 3

Ширины линий поглощения (в G) кристаллов  $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$  для различных переходов

Кристаллы	$(+1/2 \leftrightarrow -1/2)$	$(\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2)$	$(\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2)$
$\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$	$14 \pm 1$	$18 \pm 1$	$21 \pm 1$
$\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$	$15 \pm 1$	$49 \pm 3$	$110 \pm 3$

Ширина линии поглощения определяется несколькими факторами: спин-спиновым взаимодействием между ионами марганца, электронно-ядерным взаимодействием ионов  $\text{Mn}^{2+}$  с ядерными моментами окружающих их соседей, неоднородностью кристаллического поля.

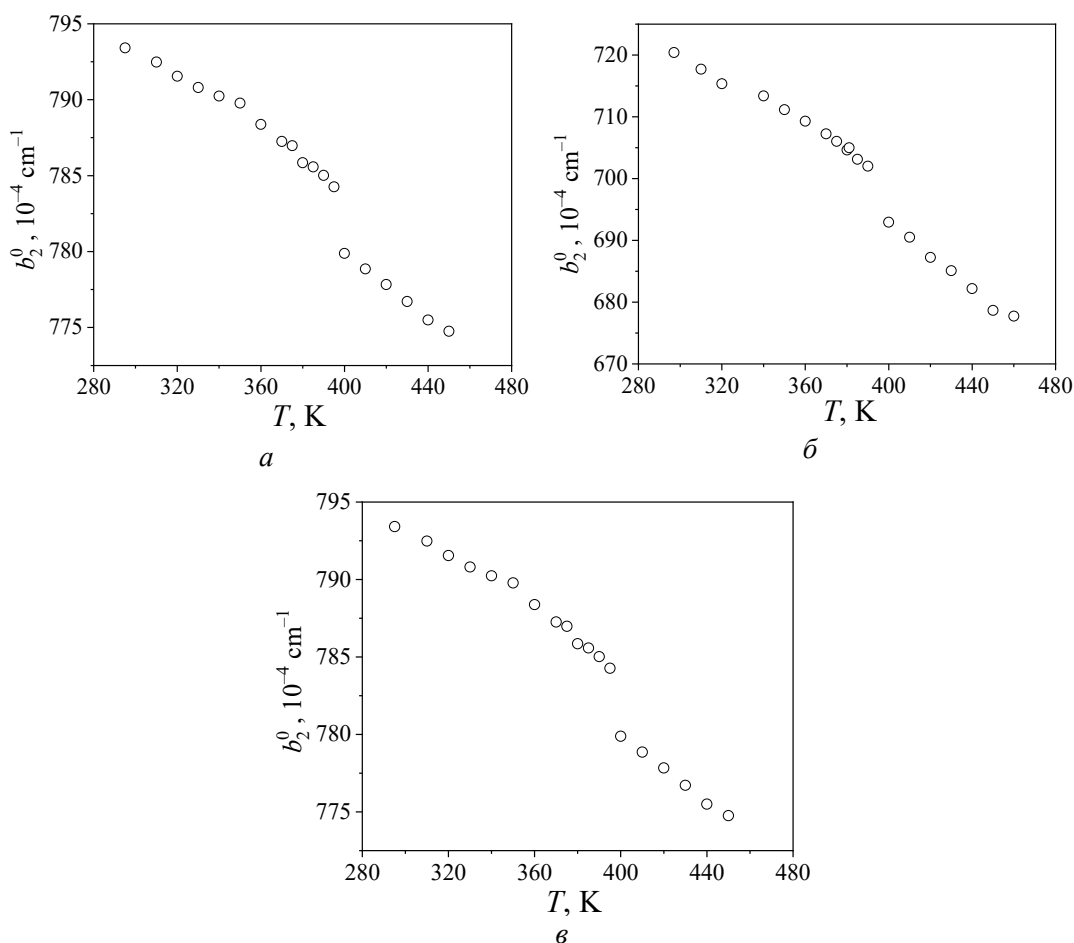
Спин-спиновое взаимодействие между ионами  $\text{Mn}^{2+}$  можно не учитывать ввиду их малой концентрации. Электронно-ядерное взаимодействие ионов  $\text{Mn}^{2+}$  с ядерными моментами окружающих их соседей является причиной уширения центрального перехода  $(+1/2 \leftrightarrow -1/2)$ . Неоднородность кристаллического поля является основной причиной уширения переходов  $(\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2)$  и  $(\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2)$ . Как следует из эксперимента, наибольшая неоднородность наблюдается в кристалле  $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ .

### 3. Температурная зависимость параметров спектра

Рассмотрим температурное поведение спектров в кристаллах галлоборатов. Параметр  $b_4^0$  от температуры практически не зависит, поэтому параметр  $b_2^0$  отражает, каким образом изменяется начальное расщепление при разных температурах. На рис. 4 показаны зависимости от температуры параметра  $b_2^0$  в кристаллах  $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ . Этот параметр изменяется в обоих кристаллах идентичным образом – уменьшается при повышении температуры. При 396 К происходит скачкообразное снижение параметра  $b_2^0$ , но при этом ход температурной зависимости не изменяется.

### 4. Обсуждение

В решетке галлобората имеется два узла, в которые могут попасть примесные ионы – это трехвалентный иттрий (или европий) и трехвалентный галлий. Согласно экспериментальным данным, представленным в предыдущем разделе, симметрия спектра ЭПР аксиальная, и, следовательно, можно утверждать, что ион марганца замещает узел с редкоземельным элементом с симметрией  $D_3$ . Известно, что ионы группы железа  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  [5–8] замещают в алюмоборатах трехвалентный алюминий с симметрией узла  $C_2$ . В результате такого замещения наблюдаются три магнитно неэквивалентных спектра ЭПР, повторяющихся через  $120^\circ$  при вращении магнитного поля вокруг оси  $C_3$ .



**Рис. 4.** Температурные зависимости параметра спинового гамильтониана  $b_2^0$  иона  $\text{Mn}^{2+}$  в кристаллах  $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$  (*a*, *б*) и  $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$  (*в*) при различных температурах  $T$ , К: *a* – 60–460; *б*, *в* – 300–460

Ближайшее окружение иона  $\text{Al}^{3+}$  составляют шесть ионов кислорода, образующие искаженный октаэдр. Оси  $Z$  спектров ЭПР незначительно отклонены от оси  $C_3$ . В спектре ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  угол отклонения составляет  $\sim 2^\circ$ , для  $\text{Ti}^{3+}$  –  $7^\circ$ ,  $\text{Co}^{2+}$  –  $9^\circ$ . С другой стороны, ионы  $\text{Mn}^{2+}$  замещают трехвалентный иттрий, в результате чего наблюдается единственный спектр с аксиальной симметрией, соответствующей симметрии узла  $D_3$ . Основную роль играет соотношение радиусов ионов хозяйской решетки и примесных ионов. Согласно работе [28] ионные радиусы имеют следующие значения, Å: 0.9 ( $\text{Y}^{3+}$ ), 1 ( $\text{Eu}^{3+}$ ), 0.53 ( $\text{Al}^{3+}$ ), 0.62 ( $\text{Ga}^{3+}$ ), 0.615 ( $\text{Cr}^{3+}$ ), 0.67 ( $\text{Ti}^{3+}$ ), 0.745 ( $\text{Co}^{2+}$ ), 0.83 ( $\text{Mn}^{2+}$ ). Ионы двухвалентного марганца значительно больше ионов галлия и поэтому замещают ионы иттрия или европия.

Интересно сравнить характеристики двух ионов в  $S$ -состоянии  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ , замещающих ионы иттрия или европия. Во-первых, параметр  $b_2^0$  у  $\text{Mn}^{2+}$  отрицательный, а у  $\text{Gd}^{3+}$  – положительный, следовательно порядок расположения энергетических уровней основного состояния противополож-



ный. По мере возрастания энергии у  $Mn^{2+}$  уровни расположены в порядке  $\pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$ , а у  $Gd^{3+}$  – в порядке  $\pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2, \pm 7/2$ . Несмотря на противоположные знаки, расщепление основного состояния уменьшается с повышением температуры для обоих примесных центров.

Во-вторых, следует обратить внимание еще на одно обстоятельство. В изоморфном ряду боратов  $EuAl(Ga)_3(BO_3)_4$ ,  $YAl(Ga)_3(BO_3)_4$  и  $TmAl_3(BO_3)_4$  расщепление основного состояния ионов  $Gd^{3+}$  увеличивается, а ионов  $Mn^{2+}$  – уменьшается. Для объяснения необходимо сравнить ионные радиусы примесного иона и ионов хозяйской решетки. Разница  $\Delta R = R_h - R_i$  увеличивается для  $Gd^{3+}$  (0.938 Å) ( $Eu^{3+} - 0.947$  Å,  $Y^{3+} - 0.92$  Å,  $Tm^{3+} - 0.88$  Å) и уменьшается для  $Mn^{2+}$  (0.83 Å). Таким образом, искажения в решетке (в узле замещения) нарастают для иона  $Gd^{3+}$  от  $Eu^{3+}$  до  $Tm^{3+}$ , что отражается в изменении параметра  $b_2^0$ , который минимальный в кристалле  $EuAl(Ga)_3(BO_3)_4$  и максимальный в кристалле  $TmAl_3(BO_3)_4$ . Обратная картина наблюдается для иона  $Mn^{2+}$ . Разница ионных радиусов  $\Delta R$  уменьшается от  $Eu^{3+}$  до  $Tm^{3+}$ , искажения в решетке, вносимые ионом  $Mn^{2+}$ , уменьшаются и, следовательно, в  $EuAl(Ga)_3(BO_3)_4$  наблюдается максимальное расщепление основного состояния, а в  $TmAl_3(BO_3)_4$  – минимальное.

В работе [10] для интерпретации спектра  $Gd^{3+}$ , который в алюмоборатах замещает ион редкоземельного элемента, была применена модель суперпозиции, позволившая определить искажения, которые вносит примесный ион в решетку хозяйского кристалла. Попробуем применить ее в нашем случае, тем более, что ион  $Mn^{2+}$  занимает в кристалле такую же позицию, как и  $Gd^{3+}$ . Суперпозиционная модель кристаллического поля основана на предположении, что кристаллическое поле может быть выражено в виде суммы аксиально-симметричных вкладов всех ближайших лигандов, окружающих парамагнитный ион.

Применительно к ионам, находящимся в  $S$ -состоянии, предполагаем, что параметры спинового гамильтониана, описывающего расщепление основного состояния в кристаллическом поле, 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 определялось  $b_2(R_0)$ ;  $t$  – показатель степени.

В исследуемых кристаллах примесный ион  $Mn^{2+}$  окружен шестью ионами  $O^{2-}$ , которые расположены в вершинах призмы с одинаковыми расстояниями. Таким образом, выражение для  $b_2^0$  имеет вид

$$b_2^0 = 3b_2(R_0)(R_0 / R_1)^t (3 \cos^2 \vartheta - 1). \quad (3)$$

Согласно работам [29,30] для лигандов  $O^{2-}$  с координационным числом шесть  $b_2(R_0) = -(500 \pm 200) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $R_0 = 2.19 \text{ Å}$ ,  $t = 7 \pm 0.5$ . Поскольку ион  $Mn^{2+}$  замещает ион хозяйской решетки, расстояние до лиганда изменяется, и его можно оценить по формуле  $R_l = R_h + (r_i - r_h) / 2$ , где  $r_i$ ,  $r_h$  – ионные радиусы соответственно примесного иона и иона основной решетки [32]. Согласно данным работы [28] ионный радиус  $Eu^{3+}$  составляет  $0.947 \text{ Å}$ ,  $Y^{3+} - 0.92 \text{ Å}$ ,  $Mn^{2+} - 0.83 \text{ Å}$ . Таким образом, расстояние до лиганда в кристалле  $EuGa_3(BO_3)_4$  равно  $2.356 \text{ Å}$ , а в кристалле  $YGa_3(BO_3)_4 - 2.284 \text{ Å}$ . Угол  $\theta$  между осью  $C_3$  и направлением  $R-O_3$  больше  $54.7^\circ$ , и множитель  $(3\cos^2\theta - 1)$  в выражении (3) отрицательный. Экспериментально определенный параметр  $b_2^0 < 0$ , поэтому, чтобы выражение (3) отвечало экспериментальным данным, внутренний параметр  $b_2(R_0)$  должен быть положительным, что противоречит утверждениям работы [24].

Рассмотрим вопрос, какими должны быть параметры, чтобы, воспользовавшись выражением (5), получить результат, отвечающий эксперименту. В выражение (3) подставим значения  $R$  и  $\theta$  из табл. 2. В итоге в кристалле  $EuGa_3(BO_3)_4$  значение внутреннего параметра  $b_2(R_0)$  будет равно  $2.4 \text{ см}^{-1}$ , а в кристалле  $YGa_3(BO_3)_4 - 0.6 \text{ см}^{-1}$ . Как видим, и знак, и значение внутреннего параметра  $b_2(R_0)$  существенно отличаются от полученных в работах [23,24].

Из температурных зависимостей, представленных на рис. 4, следует, что расщепление основного состояния в кристаллическом поле идентично в обоих кристаллах и уменьшается с возрастанием температуры. Температурное расширение кристаллов анизотропное, вдоль оси  $C_3$  кристалл как бы растягивается, и, следовательно, угол  $O_3-R-C_3$  уменьшается, что и приводит к снижению параметра  $b_2^0$  согласно уравнению (3). При температуре  $396 \text{ К}$  наблюдается скачкообразное уменьшение параметра  $b_2^0$ , что может быть истолковано как структурный фазовый переход. К сожалению, рентгеноструктурный анализ, проведенный на порошковых образцах, не зафиксировал изменений в кристаллической структуре.

По целому ряду литературных данных, систематизированных в работах [31,32], известно, что кристаллы общего состава  $RM_3(BO_3)_4$  (где  $R$  – редкоземельный ион или  $Y$ , а  $M - Al, Fe, Cr, Ga, Sc$ ) могут находиться в состояниях с различными пространственными группами в зависимости от условий получения. В соединениях, которые изучены в нашей работе, наблюдалась только одна кристаллическая структура с пространственной группой  $R32$ . Для того чтобы определить, к какой пространственной группе относятся кристаллы  $YGa_3(BO_3)_4$  и  $EuGa_3(BO_3)_4$ , необходимо после фазового перехода при температуре выше  $396 \text{ К}$  провести рентгеноструктурные исследования на монокристаллических образцах. Это будет предметом изучения в дальнейшем.

### Заключение

Исследование спектров ЭПР примесного иона  $Mn^{2+}$  в кристаллах  $YGa_3(BO_3)_4$  и  $EuGa_3(BO_3)_4$  показало, что он замещает редкоземельные ионы, не изменяя симметрии узла, так же, как и ион трехвалентного гадолиния [15]. Следовательно, зарядовая компенсация происходит нелокально. Определены параметры спинового гамильтониана в широком интервале температур для двух изоморфных кристаллов. Установлено, что увеличение расщепления основного состояния иона  $Mn^{2+}$  при понижении температуры связано с анизотропией коэффициента теплового расширения. Полученные экспериментальные данные показали, что модель суперпозиции требует изменений, необходимых для адекватного описания расщепления основного состояния иона  $Mn^{2+}$  в галлоборатах. Обнаружен структурный фазовый переход при температуре 396 К.

1. S.Q. Zha, Y.J. Chen, M.Y. Deng, Y.F. Lin, B.X. Li, Y.Q. Zou, W.B. Liao, Z.L. Lin, G. Zhang, *Zhongguo Jiguang/Chin. J. Lasers* **48**, 1301004 (2021).
2. A. Brenier, C.Y. Tu, Z.J. Zhu, J.F. Li, Y. Wang, Z.Y. You, B.C. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 16 (2004).
3. S.A. Kharlamova, S.G. Ovchinnikov, A.D. Balaev, M.F. Thomas, I.S. Lyubutin, A.G. Gavriluk, *JETP* **101**, 1098 (2005).
4. W.B. Liao, Y.J. Chen, B.X. Li, Y.F. Lin, S.Q. Zha, Z.L. Lin, Y.D. Huang, G. Zhang, *Opt. Express* **28**, 23409 (2020).
5. В.А. Амцаркин, В.Б. Кравченко, И.Г. Матвеева, *ФТТ* **9**, 3353 (1967).
6. J.-P.R. Wells, M. Yamaga, T.P.J. Han, M. Honda, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, 539 (2003).
7. 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).
8. G. Wang, H.G. Gallagher, T.P.J. Han, B. Henderson, M. Yamaga, T. Yosida, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 1649 (1997).
9. A. Watterich, P. Aleshkevich, M.T. Borowiec, T. Zayarnyuk, H. Szymczak, T. Beregi, L. Kovacs, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, 3323 (2003).
10. A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, R. Minyakaev, V.P. Dyakonov, H. Szymczak, *Phys. Status Solidi* **B251**, 201 (2014).
11. A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernysh, P. Aleshkevich, V. Dyakonov, H. Szymczak, *J. Magn. Magn. Mater.* **326**, 162 (2013).
12. А. Воротынов, Г. Петраковский, Я. Шиян, Л. Безматерных, В. Темеров, А. Бовина, П. Алешкевич, *ФТТ* **49**, 446 (2007).
13. N.I. Leonyuk, L.I. Leonyuk, *Prog. Cryst. Growth Charact.* **31**, 179 (1995).
14. L.I. Alshinskaya, N.I. Leonyuk, T.I. Timchenko, *Krist Tech* **14**, 897 (1979).
15. E.L. Belokoneva, L.I. Alshinskaya, M.A. Simonov, N.I. Leonyuk, T.I. Timchenko, N.V. Belov, *J. Struct. Chem.* **19**, 332 (1978).
16. E. Beregi, A. Watterich, J. Madarasz, M. Toth, K. Polgar, *J. Cryst. Growth* **237**, 874 (2002).
17. N.V. Volkov, I.A. Gudim, E.V. Eremin, A.I. Begunov, A.A. Demidov, K.N. Boldyrev, *JETP Lett* **99**, 67 (2014).
18. D.J. Newman, Betty Ng, *Rep. Prog. Phys.* **52**, 699 (1989).

19. Renny A. Field, Clyde A. Hutchison Jr., J. Chem. Phys. **82**, 1711 (1985).
20. A.M. Raitsimring, A.V. Astashkin, O.G. Poluektov, P. Caravan, Appl. Magn. Reson. **28**, 281 (2005).
21. V.A. Vazhenin, V.B. Guseva, A.V. Fokin, A.P. Potapov, M.Yu. Artyomov, Phys. Solid State **53**, 773 (2011).
22. V.A. Vazhenin, A.P. Potapov, A.N. Ivachev, M.Yu. Artyomov, Phys. Solid State **54**, 1249 (2012).
23. L.I. Levin, Phys. Status Solidi **B134**, 275 (1986).
24. Wen-Chen Zheng, Shao-Yi Wu, Z. Naturforsch **57a**, 749 (2002).
25. N.I. Leonyuk, L.I. Leonyuk, Prog. Cryst. Growth Charact. **31**, 179 (1995).
26. L.I. Alshinskaya, N.I. Leonyuk, T.I. Timchenko, Krist Tech **14**, 897 (1979).
27. С.А. Альтишупер, Б.М. Козырев, Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп, Наука, Москва (1972).
28. R.D. Shennon, Acta. Cryst. **A32**, 751 (1976).
29. M. Heming, G. Lehmann, in: Electron Magnetic Resonance of the Solid State, J.A. Weil (Ed.), Canadian Society for Chemistry, Ottawa (1987).
30. Wen-Chen Zheng, Phys. Status Solidi **B205**, 627 (1998).
31. И.А. Каурова, Д.М. Горшков, Г.М. Кузьмичева, В.Б. Рыбаков, Тонкие химические технологии **13**, № 6, 42 (2018); DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-42-5.
32. E.L. Belokoneva, Russ. Chem. Rev. **63**, 533 (1994).

A.A. Prokhorov, R. Minikaev, Z.F. Kravchenko, A.D. Prokhorov

# Mn<sup>2+</sup> ION IN SINGLE-CRYSTAL YGa<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> AND EuGa<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. EPR AND HIGH-TEMPERATURE PHASE TRANSITION

The properties of the doping ion of Mn<sup>2+</sup> in the YGa<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> and EuGa<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> crystals are studied by EPR and X-ray analysis within the temperature range of 4–460 K. It has been found that the Mn<sup>2+</sup> ions substitute for three-valence ions of rare-earth elements. At the same time, the symmetry of the substitution site is retained. Heating of the crystal is accompanied by a smooth decrease in the splitting of the ground S-state (5/2). At the temperature of 396 K, jump-like change in the spectrum parameters is registered that is an evidence of the structural phase transition.

**Keywords:** EPR spectra, rare earth, aluminum borates, spin Hamiltonian parameters, superposition model

**Fig. 1.** Crystal structure of RGa<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (R = Eu, Y). Axis C<sub>3</sub> is normal to the image plane

**Fig. 2.** EPR spectrum of Mn<sup>2+</sup> in YGa<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> within Q-range at two orientation of the magnetic field with respect to axis C<sub>3</sub>: 1 – **B** || C<sub>3</sub>, 2 – **B** ⊥ C<sub>3</sub>

**Fig. 3.** EPR spectrum of Mn<sup>2+</sup> in YGa<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> at T = 5 K. Ration of intensities determines the sign of parameter  $b_2^0 < 0$

**Fig. 4.** Temperature dependences of spin Hamiltonian parameter  $b_2^0$  of Mn<sup>2+</sup> in YGa<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (a, б) and EuGa<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (в) at varied temperature T, K: a – 60–460; б, в – 300–460

PACS: 61.43.Er, 64.60.Bd, 64.70.pe, 81.05.Kf

С.В. Терехов

## ВЛИЯНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ НА ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВА

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

Статья поступила в редакцию 28 июня 2022 года

*Показано, что модель двухфазной системы позволила впервые не только рассчитать температурные зависимости теплоемкостей и коэффициентов теплового расширения (КТР) ряда веществ в интервалах исследованных температур, но и вычислить их значения вне этих интервалов. Установлена связь появления на графиках особенностей в виде «пиков» и «ям» с протеканием фазовых переходов и процессами в подсистемах фазы. Продемонстрировано, что в области, близкой к абсолютному нулю, при повышении температуры возможно сжатие кристаллов металлов гексагональной и кубической сингоний в направлении, перпендикулярном к оси аппликат.*

**Ключевые слова:** фазовый переход, термодинамическая модель, теплоемкость, сингония, коэффициент теплового линейного расширения

### Введение

Построение по экспериментальным данным [1–5] графиков температурных зависимостей КТР и теплоемкостей веществ демонстрирует ряд особенностей в поведении кривых. Они отображают наличие в веществе фазовых (полиморфных, магнитных, агрегатных и т.п.) переходов в виде «пиков» и «ям». При аналитическом описании базовых линий зависимостей тепловых характеристик используют комбинации функций Дебая и Эйнштейна, степенные ряды с ограниченным количеством членов, приближение кривых сплайн-функциями и др. [6]. Однако в рамках ни одного из применяемых подходов невозможно описать графики теплоемкостей и КТР при наличии фазовых переходов [6; 7, с. 183] на всем экспериментальном диапазоне температур с помощью одной функции. Поэтому тепловое поведение вещества в широких температурных интервалах при отсутствии и наличии фазовых переходов является одной из актуальных проблем физики твердого тела.

Применение теории Гиббса с учетом принципа локального равновесия Пригожина позволило предложить модель двухфазной системы [8], с помощью которой были адекватно описаны термо- и хроноизменения аморфных сплавов [12], а также базисные линии температурных зависимостей теплоемкостей и КТР разнообразных веществ [13,14].

Цель данной работы – использование определения субстанциональной теплоемкости [14] для описания графиков тепловых свойств веществ при отсутствии и наличии фазового перехода.

### 1. Особенности на графике теплоемкости веществ

Согласно [14] субстанциональная теплоемкость вещества вычисляется по формуле

$$C(T, x, u) = k_1 T + k_2 x + k_3 T u, \quad (1)$$

где  $T$  – температура,  $x$  – объемная доля образующейся фазы,  $u = dx / dT$  – ее первая производная по температуре,  $k_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) – коэффициенты. Объемная доля  $x$  рассчитывается из соотношения [8]:

$$x(T) = \frac{1}{2} [1 - \operatorname{th} \varphi(T)]. \quad (2)$$

Здесь аргумент  $\varphi(T) = a \left( \frac{T_x}{T} - 1 \right)$ , где  $a = 2T_x u_x$  – параметр модели,  $u_x = u(T_x)$  – экстремальное значение производной  $dx / dT$ , вычисленное при температуре  $T_x$ , при которой наблюдается максимум энтальпии фазового перехода.

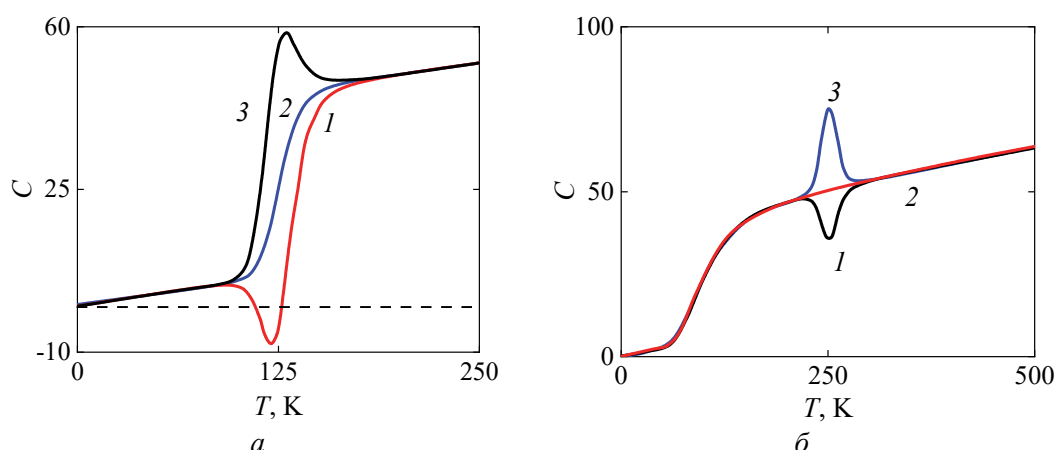
Измерение тепловых характеристик вещества всегда сопровождается учетом суммарного проявления внутренних процессов: перераспределения атомов, дефектов и квазичастиц внутри элементарной ячейки и в пространстве образца; наличия летучих компонентов; релаксации напряжений; протекания химических реакций и фазовых превращений, а также других эволюционных процессов. Эти кинетические явления могут изменить вид температурной зависимости теплоемкости вещества.

На рис. 1,а продемонстрированы кривые теплоемкости (1) модельного вещества в ходе кинетических процессов в образующейся фазе («собственные кинетические» явления). На рис. 1,б показаны кривые теплоемкости (1) при пренебрежимо малых «собственных кинетических» явлениях и осуществлении фазового перехода при температуре  $T = 250$  К в одной из подсистем  $i$  («вынужденные кинетические» явления). Этот переход дает вклад только в «кинетическое» слагаемое (1) исследуемой фазы:

$$C_{k(i)} = k_{3(i)} T u_{(i)}. \quad (3)$$

Таким образом, «собственные» и «вынужденные кинетические» процессы отображаются на графиках тепловых характеристик вещества в виде «пиков» и «ям», экстремумы которых соответствуют температурам фазовых переходов.





**Рис. 1.** Зависимости теплоемкости модельного вещества от температуры при наличии «собственных» (а) и «вынужденных кинетических» (б) процессов. Значения параметров теоретической модели:  $a = 2.5$ ,  $T_x = 100$  К,  $k_1 = 0.05$ ,  $k_2 = 40$ ,  $a_{(i)} = 20$ ,  $T_{x(i)} = 250$  К,  $k_{1(i)} = 0.05$ ,  $k_{2(i)} = 30$  и  $k_{3(i)}$ : 1 – (–1.5), 2 – 0, 3 – 2.5

Наиболее часто такой вид зависимости теплоемкости от температуры наблюдается в чистых металлах. В табл. 1 приведены параметры модели металлов с указанием температур фазовых переходов  $T_{ph}$ , а в табл. 2 – коэффициенты  $k_i$  ( $i = 1, 2$ ) для расчета базисных линий теплоемкостей металлов.

Для вычисления коэффициентов  $k_1$  и  $k_2$  предлагаем использовать феноменологические соотношения вида

$$k_1 = \xi^4 \left( \frac{m_A}{n_A} \right) \frac{H_m}{RT_m^2}, \quad k_2 = \eta^4 \frac{m_A}{n_A} \frac{H_m}{RT_m}, \quad (4)$$

здесь  $\xi$  и  $\eta$  – коэффициенты пропорциональности, принимающие (как видно из табл. 2) значения из интервалов от 0.8 до 1.4 и от 1.06 до 1.19;  $m_A$  и  $n_A$  – соответственно атомная масса (g/mol) и номер элемента;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T_m$  (К) и  $H_m$  (J/mol) – соответственно температура и удельная теплота плавления. После вычисления коэффициентов  $k_1$  и  $k_2$  с произвольными значениями из указанных интервалов параметров  $\xi$  и  $\eta$  проводим корректировку коэффициентов  $k_1$  и  $k_2$  для лучшего совпадения с экспериментальными данными. Отметим, что для железа температура  $T_{ph} = 1043$  К совпадает с температурой Кюри [15, с. 192]; для титана температура  $T_{ph} = 1288$  К соответствует температуре 1156 К полиморфного превращения  $\alpha \rightarrow \beta$  [16, с. 242]. При этом «яма» и «пик» описываются формулой (3) с параметрами  $a_{(1)} = 6.0$ ,  $T_{x(1)} = 1288$  К,  $k_{3(1)} = -0.9$  и  $a_{(2)} = 10.0$ ,  $T_{x(2)} = 1844$  К,  $k_{3(2)} = 0.6$ .



Таблица 1

Тепловые характеристики металлов

Металл	$n_A$	$m_A$	$H_m$	$T_m$	$T_{ph}$ (теор.)	Фазовый переход, К
Ag	47	107.87	11950	1235.1	1293	Плавление
Al	13	26.982	10800	933.65	927	
Au	79	196.966	12680	1337.6	1365	
Cr	24	51.996	21000	2153	2180	
Cu	29	63.546	13140	1356.6	1440	
Fe	26	55.840	13800	1808	1043	1042 – точка Кюри
Ir	77	192.22	26000	2739	2800	Плавление
Mg	12	24.305	9200	923	1056	
Mo	42	95.94	28000	2893	2895	
Ni	28	58.69	17500	1728	562	631 – точка Кюри
Ti	22	47.867	18800	1943	1288 1844	1155 – $\alpha \rightarrow \beta$ Плавление
Zn	30	65.39	6180	692.7	850	Плавление

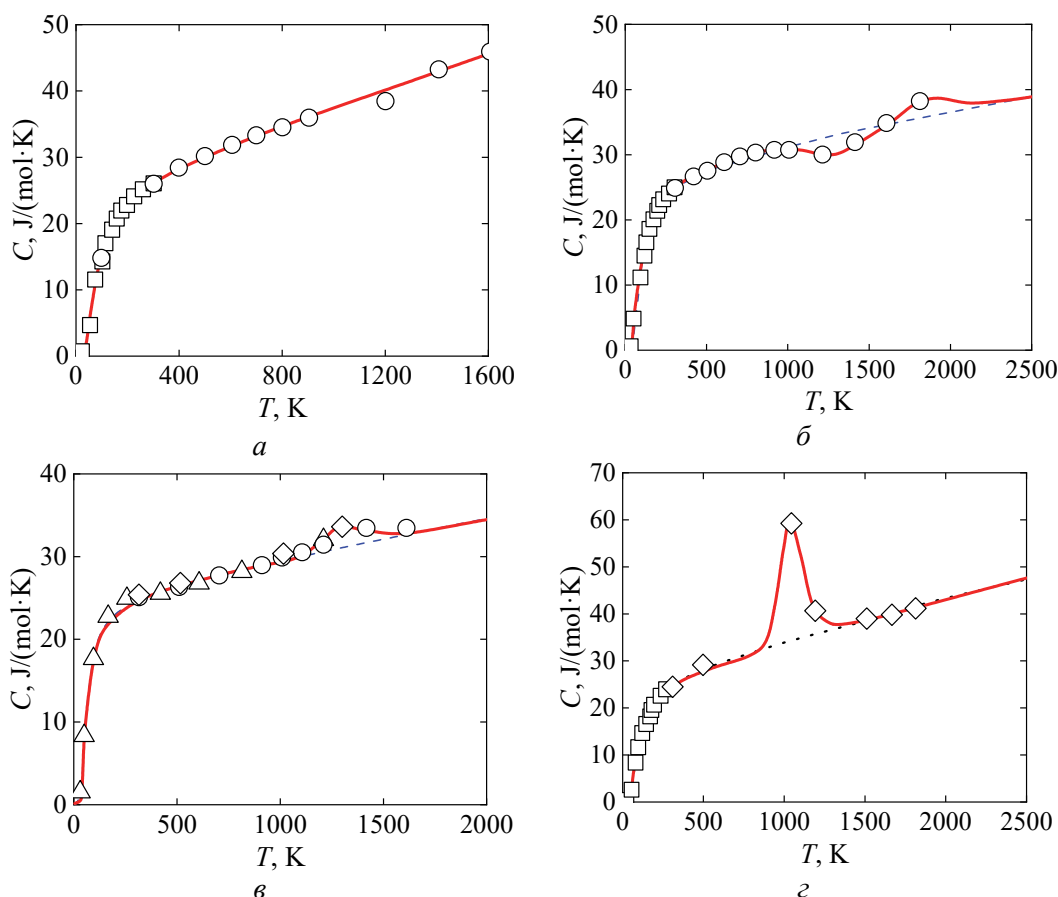
Таблица 2

Коэффициенты базовых линий температурных зависимостей теплоемкостей металлов

Металл	$\xi$	$k_1$	$\eta$	$k_2$
Ag	1.0005	0.00497	1.0957	32.0
Al	0.8060	0.00300	1.0812	36.3
Au	0.7930	0.00210	1.0641	30.3
Cr	1.1320	0.00420	1.0997	30.9
Cu	0.8730	0.00240	1.1117	32.42
Fe	1.4000	0.00900	1.1857	32.4
Ir	1.0927	0.00370	1.0755	31.7
Mg	1.0470	0.00640	1.1628	36.91
Mo	1.0650	0.00270	1.0829	30.4
Ni	1.1270	0.00500	1.1620	38.7
Ti	1.1287	0.00460	1.1584	37.9
Zn	0.8365	0.00360	1.1237	31.0

На рис. 2 представлены графики различных температурных зависимостей теплоемкостей металлов, которые демонстрируют применимость теоретической модели для описания экспериментальных данных в широком диапазоне температур.

Особенности на графиках теплоемкости и КТР проявляются не только в виде «пиков» и «ям». Их форма определяется явлениями и процессами, протекающими в подсистемах фазы. С математической точки зрения они оказывают влияние на геометрию температурных кривых посредством выражений типа второго и третьего слагаемых в расчетной формуле (1). В этой связи рассмотрим расчет КТР ряда металлов.



**Рис. 2.** Температурная зависимость теплоемкости различных металлов: *a* –  $\alpha$ -Mn при отсутствии фазовых переходов (параметры модели:  $a = 0.64$ ,  $T_x = 125$  K,  $k_1 = 0.0128$ ,  $k_2 = 33.02$ ); *б* – золота при наличии перехода в новое агрегатное состояние; *в* – титана при учете последовательности полиморфных превращений; *г* – железа при протекании магнитного фазового перехода второго рода; пунктирные линии – ход базисной кривой теплоемкости при отсутствии особенностей. Данные из различных источников:  $\square$  – [1],  $\diamond$  – [2],  $\circ$  – [3],  $\Delta$  – [4]

## 2. Влияние подсистем фазы на тепловое расширение металлов

На экспериментальные данные температурных зависимостей КТР оказывают влияние: упругие напряжения, если образец не был подвергнут предварительному отжигу; дефекты (например, вакансии), которые при комнатной температуре находятся в «замороженном» состоянии; примеси и квазичастицы, способствующие проявлению «статических» и/или «кинетических» эффектов, и т.д.

Изотропные твердые тела характеризуются единым значением КТР по всем направлениям, но большинство кристаллов анизотропны и при нагревании испытывают однородную деформацию  $\varepsilon_{ij}$  [17–19]. При изменении температуры образца на величину  $\Delta T$  тензор деформаций

$$\varepsilon_{ij} = \alpha_{ij} \Delta T, \quad (5)$$

где  $\alpha_{ij}$  – симметричный тензор коэффициентов теплового линейного расширения (КТЛР). Если выбрать главные направления тензора деформаций  $\varepsilon_{ij}$  в качестве координатных осей, то тензор (5) принимает диагональный вид. На главной диагонали расположены компоненты

$$\varepsilon_1 = \alpha_1 \Delta T, \quad \varepsilon_2 = \alpha_2 \Delta T, \quad \varepsilon_3 = \alpha_3 \Delta T, \quad (6)$$

здесь  $\alpha_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) – собственные значения тензора линейных КТР. «Для кристаллов гексагональной и тригональной сингоний коэффициент расширения определяется в двух направлениях – параллельном и перпендикулярном оси шестого (третьего) порядка. При этом  $\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{\perp}$ ,  $\alpha_{33} = \alpha_{\parallel}$ » [18, с. 32].

С учетом второго соотношения Грюнайзена (см., напр., [18, с. 13; 19, с. 26]) и формулы (1) КТЛР в каком-либо направлении можно вычислить по формуле

$$\alpha(T, x, u) = q_1 T + q_2 x + q_3 T u, \quad (7)$$

где  $q_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) – коэффициенты модели. В формуле (7) первое слагаемое описывает влияние на тепловое расширение тела электронной подсистемы; второе – изменение состава фазы, т.е. ответственно за «статические» эффекты; третье – описывает вклад в КТР «кинетических» процессов, связанных со «скоростью» изменения объемной доли фазы (первой производной от состава фазы по температуре).

Таблица 3

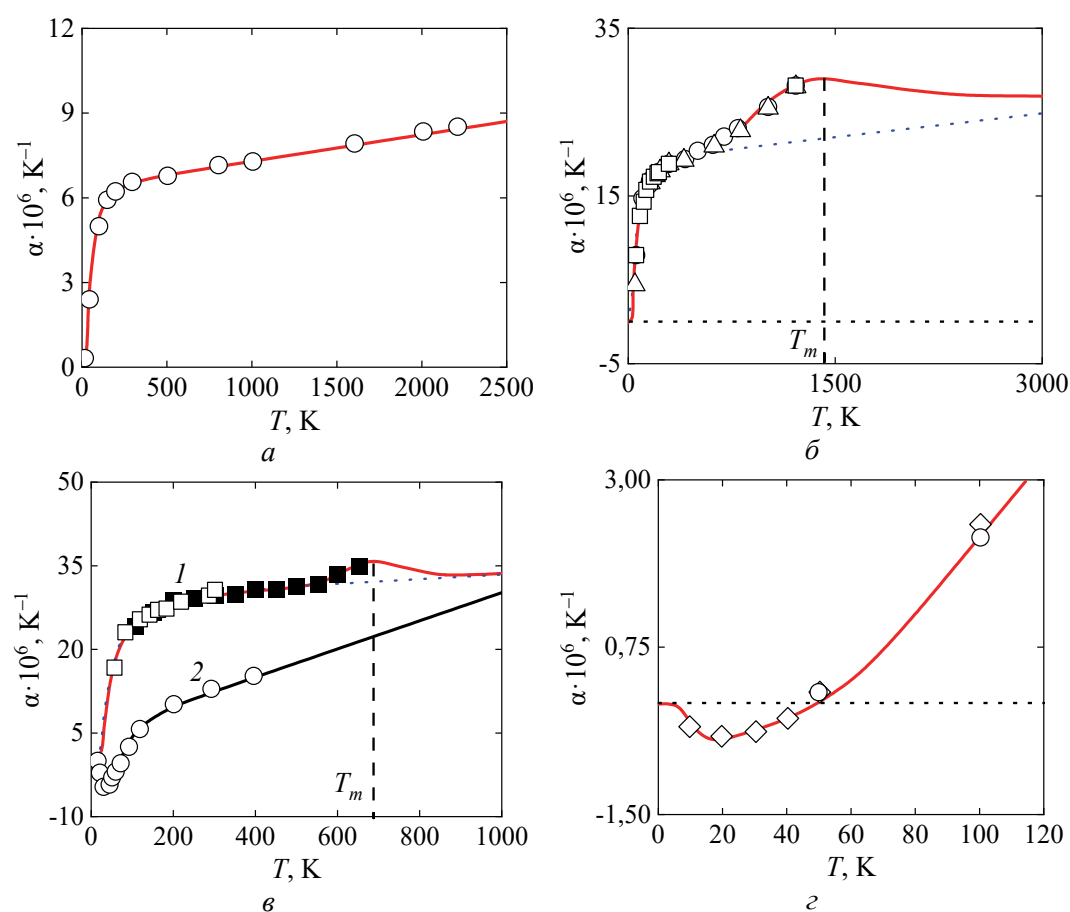
**Параметры теоретической модели для расчета температурных зависимостей КТЛР различных веществ**

Вещество	$a$	$a_{(1)}$	$T_x, K$	$T_{x(1)}, K$	$T_m, ^\circ C$	$q_{1(p)} \cdot 10^4$	$q_{2(p)}$	$q_{3(p)}$
Ag	0.86	1.5	79	1578	960.5	17	23.6	8.1
Al	0.782	1.8	131	1083	660.5	30	31.3	6.7
Zr	0.76	3.9	89	1514	1855	19	7.2	1.6
Cd	$\alpha_{\parallel}$	0.65	–	52	–	321	17	39
	$\alpha_{\perp}$	0.49	–	60	–	321	600	12
Zn	$\alpha_{\parallel}$	0.729	6.3	59	693	419.5	37	37.4
	$\alpha_{\perp}$	0.9	–	61	–	419.5	240	8.1
Cr	0.8	0.44	180	43	1890	28	9.8	–1.44
Ta	0.940	–	56	–	3015	9.17	7.6	–
$\alpha$ -Mn	[5]	0.94	0.98	106	16	1245	209	25
	[20]	0.79	–	120	–	1245	220.8	23
SnTe	0.402	6.3	83	68	800	4.73	32.8	0.98
BaO <sub>2</sub>	0.4643	8.2	181	714	450	4.93	31.6	2.45
TiO	0.494	2.9	85	1531	1780	28.0	10.5	1.24

При отсутствии фазовых превращений тепловое расширение (сжатие) кристалла обладает симметрией как при нагревании, так и при охлаждении (принцип Неймана [17,18]). Другими словами, вне зависимости от температуры кристалл относится к тому или иному кристаллографическому классу.

Собственные значения тензора линейных КТР в общем случае определяются разными температурными зависимостями. Отметим, что в окрестности абсолютного нуля, где происходит «вымораживание» даже тепловых флуктуаций, графики главных компонентов тензора КТР могут иметь особенности ввиду собственных «статических» и/или «кинетических» эффектов. В качестве примеров в табл. 3 приведены параметры теоретической модели некоторых веществ для вычисления их линейных КТР (КТЛР) по формуле (7).

Графики температурных зависимостей КТЛР различных металлов представлены на рис. 3. На рис. 4 показан ход температурных кривых КТЛР  $\alpha$ -Mn (рис. 4,а) и увеличение области вблизи абсолютного нуля (рис. 4,б) по данным авторов [5] и [20].

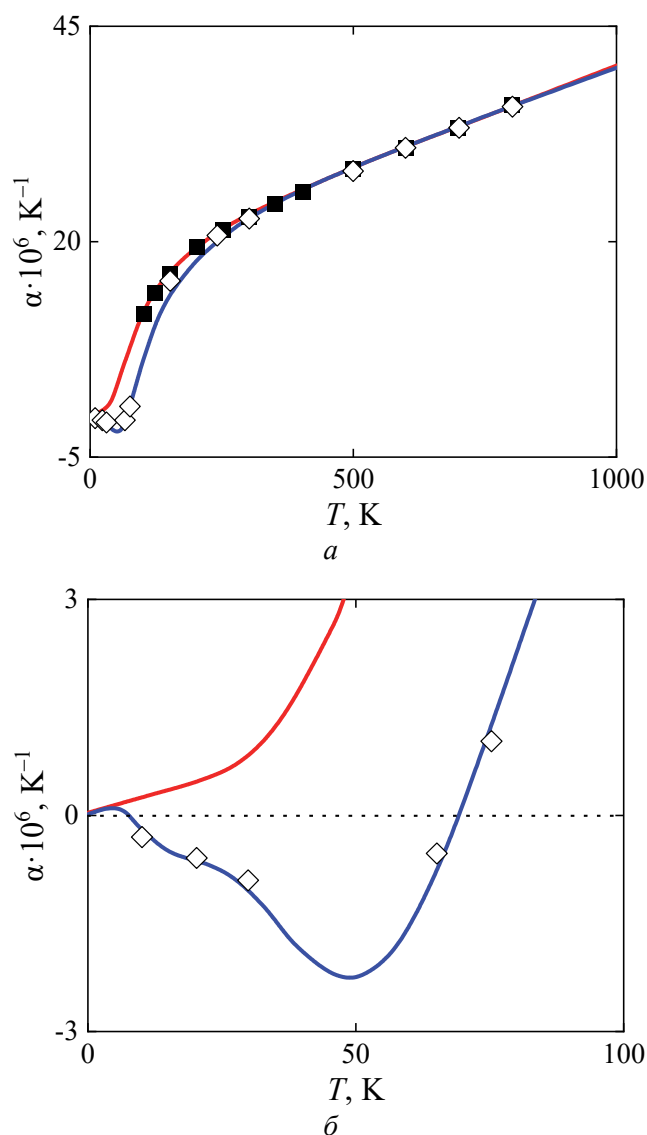


**Рис. 3.** Температурные зависимости КТЛР различных металлов: а – изотропного тантала при отсутствии фазовых переходов; б – изотропного серебра при наличии фазового перехода (плавление при температуре 1234 К ( $T_m = 960.5^\circ C$ )); в – анизотропного цинка (показана особенность в виде «пики», появление которого связано с переходом Zn в новое агрегатное состояние при температуре 693 К ( $T_m = 419.5^\circ C$ )): 1 –  $\alpha_{||}$ , 2 –  $\alpha_{\perp}$ ; г – увеличенная область в окрестности абсолютного нуля для хрома. Данные из различных источников:  $\square$  – [1],  $\Delta$  – [4],  $\diamond$  – [5],  $\circ$  – [18],  $\blacksquare$  – [20]

Для теоретического описания данных [20] потребовалось учитывать как собственные «кинетические», так и «статические» эффекты, т.е. производить вычисления по формуле

$$\alpha = q_1 T + q_2 x + q_3 T x + q_{2(1)} x_{(1)}, \quad (8)$$

где  $a_{(1)} = 0.98$ ,  $T_{x(1)} = 16$ ,  $q_{2(1)} = -1.7$ . Расчет по формуле (8) подтверждает экспериментальные данные на рис. 3.



**Рис. 4.** Зависимость КТЛР  $\alpha$ -Mn от температуры (a) и увеличенная область вблизи абсолютного нуля (б):  $\diamond$  – данные [5];  $\blacksquare$  – [20]

### Заключение

Описание графиков температурных зависимостей теплоемкостей и КТР вещества в диапазоне от абсолютного нуля до высокотемпературной области является одной из нерешенных и актуальных проблем физики твердого тела.

В настоящее время отсутствуют теоретические модели, позволяющие строить температурные зависимости указанных тепловых свойств веществ с использованием одной непрерывной функции, особенно при отсутствии или наличии фазовых превращений. Переход в новое фазовое состояние проявляется на графиках в виде «пиков» и «ям», сопровождается возникновением отрицательных значений относительного удлинения образцов в каком-либо направлении в окрестности абсолютного нуля, что значительно осложняет решение сформулированной проблемы.

Поэтому в данной работе впервые предложен подход к расчету температурных зависимостей теплоемкостей и коэффициентов теплового расширения на основе соотношений авторской термодинамической модели двухфазной системы. Хорошее совпадение теоретических расчетных кривых с используемыми экспериментальными результатами указывает на достоверность исходных предположений модели и широкую область ее применимости.

Однако нельзя считать приведенные экспериментальные данные по системам с магнитными переходами (например, по железу) удовлетворительными. Эти фазовые переходы второго рода должны отображаться на температурных зависимостях теплоемкостей «острыми» пиками и скачком базисной линии. Следовательно, уточнение приведенных экспериментальных результатов приведет к неизбежному исправлению их теоретического описания, но с применением приведенных в работе соотношений.

1. Л.А. Новицкий, И.Г. Кожевников, Теплофизические свойства материалов при низких температурах. Справочник, Машиностроение, Москва (1975).
2. П.И. Дорогокупец, Т.С. Соколова, Б.С. Данилов, К.Д. Литасов, *Geodyn. Tectonophys.* **3**, 129 (2012).
3. В.Е. Зиновьев, Теплофизические свойства металлов при высоких температурах, Металлургия, Москва (1989).
4. Благородные металлы. Справочник, Е.М. Савицкий (ред.), Металлургия, Москва (1984).
5. Л.Н. Ларионов, Ю.Ф. Юрченко, Структура и свойства металлов и сплавов. Тепловые свойства металлов и сплавов. Справочник, Наукова думка, Киев (1985).
6. И.А. Успенская, А.И. Дружинина, М.В. Жирякова, Л.А. Тифлова, Е.Г. Скворцова, Н.Г. Блудова, Задачи практикума по физической химии. Расчёт термодинамических функций по результатам измерений теплоёмкости методом адиабатической вакуумной калориметрии, МГУ, Москва (2019).
7. С.Д. Гилев, Теплофизика высоких температур **58**, 179 (2020).
8. С.В. Терехов, ФТВД **28**, № 1, 54 (2018).
9. С.В. Терехов, ФТВД **29**, № 2, 24 (2019).
10. С.В. Терехов, ФТВД **30**, № 1, 5 (2020).
11. С.В. Терехов, И.К. Локтионов, Мониторинг. Наука и технологии № 2(44), 87 (2020).
12. С.В. Терехов, *Phys. Met. Metallogr.* **121**, 664 (2020).
13. С.В. Терехов, ФТВД **32**, № 2, 36 (2022).
14. С.В. Терехов, ФТТ **64**, 1077 (2022).

15. Я.П. Терлецкий, Ю.П. Рыбаков, Электродинамика, Высшая школа, Москва (1990).
16. Свойства элементов. Справочник, М.Е. Дриц (ред.), Металлургия, Москва (1985).
17. Дж. Най, Физические свойства кристаллов, Издательство иностранной литературы, Москва (1960).
18. С.И. Новикова, Тепловое расширение твердых тел, Наука, Москва (1974).
19. Г.И. Епифанов, Физика твердого тела, Высшая школа, Москва (1977).
20. Ю.Е. Шелудяк, Л.Я. Кашипов, Л.А. Малинин, В.Н. Цалков, Теплофизические свойства компонентов горючих систем. Справочник, Н.А. Силин (ред.), НПО Информ ТЭИ, Москва (1992).

*S.V. Terekhov*

# EFFECT OF PHASE TRANSITIONS ON THE TEMPERATURE DEPENDENCES OF THE THERMAL PROPERTIES OF A SUBSTANCE

It is shown that for the first time, the model of a two-phase system allowed not only calculation of temperature dependences of the heat capacities and thermal expansion coefficients (TEC) of a number of metals in the ranges of the studied temperatures, but also estimation of their values outside these intervals. The relationship between the appearance of features in the form of «peaks» and «pits» on the graphs with phase transitions and processes in phase subsystems has been established. It is demonstrated that in the vicinity of absolute zero, compression of crystals of metals of hexagonal and cubic syngonies in the direction perpendicular to the axis of the ap- plicate is possible with an increase in temperature.

**Keywords:** phase transition, thermodynamic model, heat capacity, syngony, linear thermal expansion coefficient

**Fig. 1.** Temperature dependences of the heat capacity of a model substance in the presence of «intrinsic» ( $a$ ) and «forced kinetic» ( $b$ ) processes. Values of the parameters of the theoretical model:  $a = 2.5$ ,  $T_x = 100$  K,  $k_1 = 0.05$ ,  $k_2 = 40$ ,  $a_{(i)} = 20$ ,  $T_{x(i)} = 250$  K,  $k_{1(i)} = 0.05$ ,  $k_{2(i)} = 30$  and  $k_{3(i)}$ : 1 – (–1.5), 2 – 0, 3 – 2.5

**Fig. 2.** Temperature dependence of the heat capacity of various metals:  $a$  –  $\alpha$ -Mn in the absence of phase transitions (model parameters:  $a = 0.64$ ,  $T_x = 125$  K,  $k_1 = 0.0128$ ,  $k_2 = 33.02$ );  $b$  – gold in the presence of a transition to a new state of aggregation;  $c$  – titanium with taking into account the sequence of polymorphic transformations;  $d$  – iron during the second-order magnetic phase transition; dotted lines mark the course of the base heat capacity curve in the absence of a singularity. Data from various sources:  $\square$  – [1],  $\diamond$  – [2],  $\circ$  – [3],  $\Delta$  – [4]

**Fig. 3.** Temperature dependences of TLEC of various metals:  $a$  – isotropic tantalum in the absence of phase transitions;  $b$  – isotropic silver in the presence of a phase transition (melting at a temperature of 1234 K ( $T_m = 960.5^\circ\text{C}$ ));  $c$  – anisotropic zinc (a feature is shown in the form of a «peak», the appearance of which is associated with the transition of Zn to a new state of aggregation at the temperature of 693 K ( $T_m = 419.5^\circ\text{C}$ )); 1 –  $\alpha_{||}$ , 2 –  $\alpha_{\perp}$ ;  $d$  – enlarged region in the vicinity of absolute zero for chromium. Data from various sources:  $\square$  – [1],  $\Delta$  – [4],  $\diamond$  – [5],  $\circ$  – [18],  $\blacksquare$  – [20]

**Fig. 4.** Temperature dependence of TLEC of  $\alpha$ -Mn ( $a$ ) and enlarged area near absolute zero ( $b$ ):  $\diamond$  – data [5];  $\blacksquare$  – [20]



PACS: 07.05.Mh, 66.10.Cb, 68.65.Ac, 73.40.-c, 73.50.-h

И.В. Бойло

## ЧАСТОТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СОПРОТИВЛЕНИЯ МЕМРИСТОРА НА ОСНОВЕ ЛАНТАН-КАЛЬЦИЕВОГО МАНГАНИТА

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

Статья поступила в редакцию 15 августа 2022 года

*Выполнено моделирование частотой зависимости электрического сопротивления гетеро-структуры металл–изолятор–металл. Показана возможность использования мем-ристора на основе лантан-кальциевого манганита в качестве «весов» аналоговых сигналов в нейроморфных системах.*

**Ключевые слова:** нейроморфные системы, синапс, электрическое сопротивление, лантан-кальциевый манганит, дефицит кислорода

### Введение

После того, как в 2008 г. была создана физическая реализация мемристора [1], предложенного в 1971 г. [2], появилось множество работ по исследованию таких материалов. На сегодняшний день мемристоры, работающие на основе эффекта резистивных переключений, могут найти себе практическое применение, начиная с энергонезависимой памяти и заканчивая нейроморфными системами [3–7]. Это стимулировало возросший интерес к таким системам, которые используют мемристоры в качестве нейронов и синапсов [7–18].

Дополнительный интерес к этим системам вызывает их высокая энергоэффективность. Электронные устройства на основе мемристоров позволяют объединить память и процессор. Исключение необходимости передачи данных из процессора в память и обратно уменьшит потребляемую мощность, сохранит энергию и время, которые требуются для этого в обычной компьютерной архитектуре.

Нейроморфные системы на основе мемристоров могут найти себе применение в различных областях науки и техники [19]. В работе [20] предложена экспериментальная реализация квантового мемристора для нейронных сетей, в [21] – мемтранзистор на основе памяти с изменением фазового состояния в качестве синапса для нейроморфных вычислений.

Нейроморфная система устроена не так, как обычная компьютерная архитектура фон Неймана, использующая двоичную систему счисления. Нейроморфные устройства моделируют работу нейронов, связи между которыми обеспечиваются синапсами – контактами, проводящими электриче-

ский ток. Новые архитектуры, такие как TrueNorth и SpiNNaker, включают в себя миллионы искусственных нейронов и синапсов.

Следовательно, для достижения высокой эффективности нейроморфных систем разработка искусственного синапса играет одну из ключевых ролей. Мемристоры хорошо подходят для конструирования синапсов благодаря их малым размерам и малой энергии, необходимой для записи различных состояний.

Поскольку нейроморфные системы являются многообещающей областью исследований, развивающейся все возрастающими темпами, существует необходимость детального изучения возможности использования мемристоров в качестве синапсов [22,23]. Последние играют важную роль в нейронных сетях благодаря своей пластичности (способности учиться или забывать в зависимости от амплитуды и частоты подаваемого сигнала), которая позволяет им изменять свои «веса». На сегодняшний день показана способность к обучению нейронных сетей с мемристорами на основе оксидов металлов [24] и продемонстрирована возможность применения мемристоров на основе оксидов металлов в механизме синаптической пластичности, зависящей от времени спайка [25]. В роли синапсов исследованы мемристоры на основе  $\text{TiO}_2$  [26] (явление пластичности) и  $\text{SrTiO}_{3-x}$  с дефицитом кислорода [27]. Показано, что мемристоры на основе  $\text{NbO}_x$  обладают пластичностью, которая позволяет использовать их в качестве синапсов в нейроморфных системах [9]. Тем не менее, поиск материала, соответствующего всем необходимым для синапса требованиям, все еще продолжается.

Таким образом, роль синапсов в нейронной сети могут выполнять мемристоры [8,9,28]. Сопротивление устройства нужно непрерывно варьировать, управляя силой синапса. Между тем, обыкновенно мемристор находится в двух состояниях (ReRAM может хранить 0 или 1). «Веса» принимают непрерывную область значений, тогда как величина проводимости, как правило, ограничена низко- и высокорезистивными состояниями. Однако использование частотной зависимости вольт-амперных характеристик снимает ограничение на применение их в качестве «весов» передаваемых сигналов в нейроморфных системах [29]. В настоящей работе будет показано, как снимается данное ограничение в случае гетероструктуры на основе лантан-кальциевого манганита.

### 1. Электромиграция вакансий кислорода в пленке лантан-кальциевого манганита

Исследуемый мемристор представляет собой гетероструктуру металл–изолятор–металл на основе лантан-кальциевого манганита ( $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ ), в котором и происходит процесс переключения сопротивления вследствие изменения концентрации кислородных вакансий  $\delta$  вдоль пространственной координаты  $x$  во времени  $t$ . В этом устройстве тонкая пленка толщиной  $d$  расположена между двумя металлами, границы с которыми удовлетворяют следующим условиям:

1) первый электрод прозрачен для диффузии кислорода:

$$c(t, x)|_{x=d} = c_0, \quad (1)$$

где  $c$  – концентрация подвижных вакансий кислорода,  $c_0$  – начальная концентрация вакансий кислорода;

2) поток вакансий через второй электрод, соответствующий границе с подложкой, равен нулю:

$$j(t, x)|_{x=0} = 0. \quad (2)$$

Толщина  $d$  может быть настолько мала, что использовать мемристор в качестве синапса удобно с практической точки зрения. Более того, уменьшая толщину данного материала, можно снизить необходимое для чтения напряжение.

В структурах на основе сложных оксидов переходных металлов электромиграция кислородных вакансий зарядом  $q$  (которые в них более подвижны, чем металлические катионы [30]) со скоростью [31,32]:

$$v = av \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{qaE}{k_B T}\right) \quad (3)$$

(где  $a$  – расстояние между ближайшими энергетическими минимумами,  $v$  – частота попыток преодолеть энергетический барьер с энергией активации  $E_A$ ,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура в кельвинах) обеспечивается приложением электрического поля  $E = \rho(c)I$  в соответствии с законом Ома (где  $\rho$  – локальное сопротивление). Подаваемый электрический сигнал  $I$  предполагается зависящим от времени  $t$  как

$$I(t) = I_{\max} \operatorname{sn}\left[4(t/T_0)K(m)|m\right]$$

с периодом  $T_0$ , где  $I_{\max}$  – амплитуда электрического тока,  $\operatorname{sn}(u|m)$  – эллиптическая функция Якоби,  $K(m)$  – полный эллиптический интеграл первого рода,  $m$  – параметр, который позволяет плавно варьировать форму подаваемого электрического сигнала от синусоидальной до прямоугольной. В настоящей работе используем  $m = 0.999$ , что соответствует почти идеальным прямоугольным импульсам.

Изменение концентрации вакансий под действием электрического поля описывается уравнением непрерывности  $\partial_t c(t, x) + \nabla j(t, x) = 0$ , где полный поток вакансий  $j = j_{\text{diff}} + j_{\text{drift}}$  включает в себя не только дрейф вакансий  $j_{\text{drift}} = c(c_{\max} - c)v$  в приложенном электрическом поле, но и диффузию  $j_{\text{diff}} = -D\partial_x c$  с коэффициентом диффузии  $D$  (постоянным при данной температуре). В этом случае важную роль играет максимальная концентрация подвижных вакансий  $c_{\max}$ , которая составляет  $0.15 - c_{\text{metal}}$  на формульную единицу, так как максимальная концентрация вакансий кислорода  $\delta_{\max}$  соответствует половине количества ионов  $\text{Ca}^{2+}$  [33].

Эксперимент [34] позволяет моделировать зависимость локального сопротивления от концентрации вакансий

$$\rho(c) = \alpha_1 \tanh(\alpha_2 c) \quad (4)$$

с помощью всего двух параметров:  $\alpha_1 \sim 1.4$  и  $\alpha_2 \sim 5.2$ .

С учетом того, что электрические поля малы ( $qaE \ll k_B T$ ), изменения в концентрации вакансий в пространстве и во времени описываются следующим уравнением:

$$\partial_t c + 2 \frac{qDI(t)}{k_B T} \partial_x [c(c_{\max} - c)\rho(c)] = D \partial_{xx} c, \quad (5)$$

где  $D = \frac{a^2 v}{2} \exp(-E_A / k_B T)$  – коэффициент диффузии.

Если выразить в безразмерных параметрах  $t \rightarrow t/T_0$ ,  $x \rightarrow x/d$ ,  $I(t) \rightarrow I(t)/I_{\max}$ ,  $c \rightarrow c/c_{\max}$ ,  $\rho \rightarrow \rho/\rho_0$  ( $\rho_0$  – сопротивление образца при  $\delta = 0$ ), то уравнение (5) приобретает следующий вид:

$$\partial_t c + 2\gamma_1 \gamma_2 I(t) f(c) \partial_x c = \gamma_1 \partial_{xx} c, \quad (6)$$

где  $\gamma_1 = DT_0/d^2$ ,  $\gamma_2 = dq\rho_0 I_{\max}/k_B T$ ,  $f(c) = c_{\max} \partial_x [c(1-c)\rho(c)]$ .

Сопротивление мемристора зависит от истории приложенного электрического сигнала. Таким образом проявляется эффект памяти:

$$R(t) = \int_0^d \rho[c(t, x)] dx, \quad (7)$$

что позволяет определить сопротивление  $R$ .

Когда волна вакансий достигает границы  $x = d$ , мемристор переходит в высокорезистивное состояние, и наоборот, когда волна возвращается к границе  $x = 0$ , его сопротивление становится низким. Прикладывая положительный/отрицательный электрический ток, можно переводить устройство в состояние с высоким/низким сопротивлением. В результате, получаем гистерезис вольт-амперных характеристик.

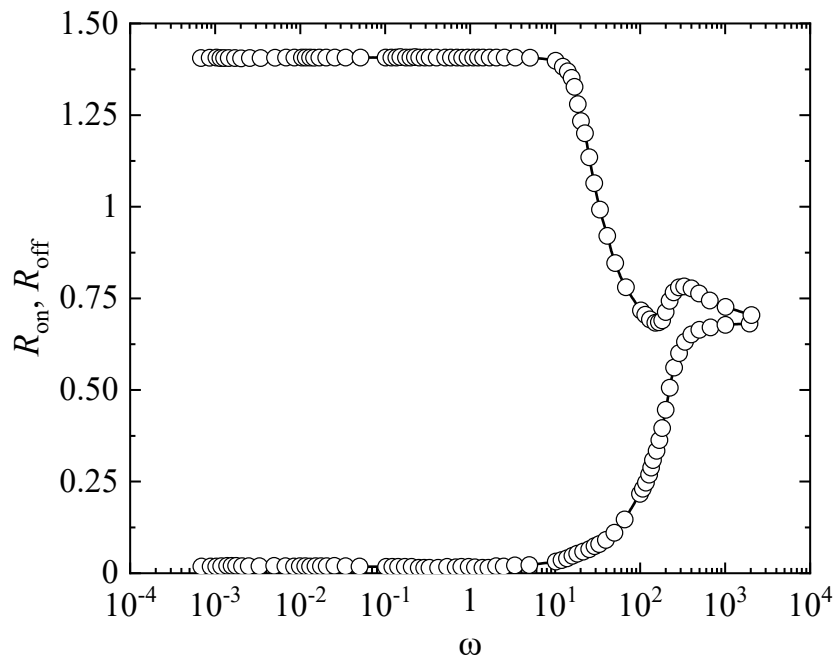
## 2. Изменение электрического сопротивления мемристора на основе лантан-кальциевого манганита с изменением частоты

Чтобы привести в соответствие частоту подаваемого сигнала и электрическое сопротивление («веса» передаваемых сигналов), необходимо решить уравнение (6) с граничными условиями (1), (2).

В данной работе для моделирования зависимости сопротивления мемристора на основе лантан-кальциевого манганита от частоты используем начальное условие в виде  $c(t, x)|_{t=0} = c_0$ ,  $c_0 = 0.1$ . Параметр, который учитывает частотную зависимость, – это коэффициент  $\gamma_1 \sim 1/\omega$ . В нашем случае коэффициент  $\gamma_2 \sim 160$ , так как в соответствии с экспериментом переключение со-

противлений в гетероструктурах на основе лантан-кальциевого манганита происходит при напряжениях порядка нескольких вольт [35–37].

На рисунке показана зависимость сопротивления мемристора в высоко- ( $R_{\text{off}}$ ) и низкорезистивном ( $R_{\text{on}}$ ) состояниях от частоты  $\omega \sim 1/\gamma_1$ . Можно видеть, как сопротивление изменяется с ростом частоты. При малых частотах гетероструктура находится в двух состояниях – высоко- и низкорезистивном. Далее, начиная с некоторого значения частоты  $\omega \sim 1.25$ , сопротивление  $R_{\text{on}}$  непрерывно возрастает, пока не достигнет насыщения. В то же время сопротивление  $R_{\text{off}}$  непрерывно убывает, начиная с  $\omega \sim 10$ . Таким образом, на рисунке видна непрерывная область значений сопротивлений, которые нелинейным образом сходятся с ростом частоты, поскольку выше определенной частоты гистерезис вольт-амперных характеристик исчезает. В области больших частот на графике ток изменяется слишком быстро, и у вакансий нет времени, чтобы значительно продвинуться в одну сторону до того, как направление подаваемого сигнала изменится.



**Рис.** Частотная зависимость сопротивления мемристора на основе лантан-кальциевого манганита в низко- ( $R_{\text{on}}$ ) и высокорезистивном ( $R_{\text{off}}$ ) состояниях;  $\omega \sim 1/\gamma_1$

На графике есть еще одна особенность, достойная внимания, – некоторые значения сопротивления повторяются с изменением частоты. Можно обнаружить, что двум разным частотам соответствует одно и то же значение сопротивления.

На сегодняшний день главными приоритетами в разработке нейроморфного процессора являются скорость и низкое потребление мощности. Поэтому интересно сравнить сигналы с разной частотой, но одинаковыми значениями сопротивления. К примеру, сигналу с частотой  $\omega \sim 2000$  соответ-

ствуется сопротивление  $R_{\text{off}} \sim 0.71$ , такое же, как и сигналу с частотой  $\omega \sim 200$ , а при переключении с частотой  $\omega \sim 154$  сопротивление в высокорезистивном состоянии достигает величины  $R_{\text{off}} \sim 0.68$ . Аналогичной величины достигает сопротивление в низкорезистивном состоянии ( $R_{\text{on}} \sim 0.68$ ) при переключении с частотой  $\omega \sim 2000$ . Это означает, что существует возможность выбрать сигнал более высокой частоты, что обеспечит высокую скорость переключения. Однако можно выбрать низкую частоту, и такие импульсы будут рассеивать меньшую мощность по сравнению с импульсами более высокой частоты.

Для того чтобы электронное устройство можно было использовать в качестве компоненты нейронной сети, сопротивление должно варьироваться в пределах некоторого окна значений под действием внешнего параметра – электрического тока. На рисунке видно окно непрерывных значений сопротивления, которые будут соответствовать континууму резистивных состояний, а не только двум – 0 и 1. Таким образом, можно получить аналоговые «веса» для нейроморфных систем.

### Заключение

В настоящей работе показана возможность применения мемристоров на основе лантан-кальциевого манганита в качестве синапсов в нейроморфных системах. Представлен механизм использования частотной зависимости сопротивления таких мемристоров в роли аналоговых «весов». В процессе моделирования «веса» преобразуются в сопротивление электронного устройства, при этом информацию можно распределять по частоте подаваемого сигнала. Такой подход обладает крайне высокой энергоэффективностью. При этом использование частотной зависимости сопротивления мемристора позволит не только потреблять меньше энергии, но и сократит площадь электронного устройства.

Можно сделать некоторые выводы о зависимости сопротивления, а значит, и «весов», от частоты – одной и той же величине сопротивления могут соответствовать разные частоты электрического сигнала. Поэтому в некоторых случаях есть возможность выбора частоты: более высокая соответствует большей скорости, а меньшая – дает возможность уменьшить потребляемую мощность.

Использование результатов исследования позволит контролировать величину сопротивления в зависимости от частоты подаваемого сигнала.

1. D.B. Strukov, G.S. Snider, D.R. Stewart, R.S. Williams, *Nature* **453**, 80 (2008).
2. L. Chua, *IEEE Transactions on Circuit Theory* **18**, 507 (1971).
3. S.H. Jo, T. Chang, I. Ebong, B.B. Bhadviya, P. Mazumder, W. Lu, *Nano Lett.* **10**, 1297 (2010).
4. C. Sung, H. Hwang, I.K. Yoo, *J. Appl. Phys.* **124**, 151903 (2018).
5. I. Dolzhikova, K. Salama, V. Kizheppatt, A. James, 2018 IEEE 18th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO), Cork, Ireland (2018), pp. 420–425.

6. O. Krestinskaya, K.N. Salama, A.P. James, IEEE Trans. Circuits Syst. I: Regul. Pap. **66**, 719 (2019).
7. Z. Tang, R. Zhu, P. Lin, J. He, H. Wang, Q. Huang, S. Chang, Q. Ma, Neurocomputing **332**, 193 (2019).
8. G. Yuan, X. Ma, C. Ding, S. Lin, T. Zhang, Z.S. Jalali, Y. Zhao, L. Jiang, S. Soundarajan, Y. Wang, 2019 IEEE/ACM International Symposium on Low Power Electronics and Design (ISLPED) (2019), pp. 1–6; DOI: 10.1109/ISLPED.2019.8824944.
9. S. Deswal, A. Kumar, A. Kumar, AIP Adv. **9**, 095022 (2019).
10. Yasir J. Noori, C.H. De Groot, J. Comput. Electron. **19**, 1203 (2020).
11. A. Mehonic, A. Sebastian, B. Rajendran, O. Simeone, E. Vasilaki, A.J. Kenyon, Adv. Intell. Syst. **2**, 2000085 (2020).
12. Y. Li, Phys. Rev. Res. **3**, 023146 (2021).
13. T.F. Tiotto, A.S. Goossens, J.P. Borst, T. Banerjee, N.A. Taatgen, Front. Neurosci. **14**, 1456 (2021).
14. C. Mohan, L.A. Camuñas-Mesa, J.M. de la Rosa, T. Serrano-Gotarredona, B. Linares-Barranco, 2021 IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS) (2021), pp. 1–5; DOI:10.1109/ISCAS51556.2021.9401159.
15. T. Titirsha, S. Song, A. Das, J. Krichmar, N. Dutt, N. Kandasami, F. Catthoor, IEEE Trans. Parallel Distrib. Syst. **33**, 288 (2022); DOI: 10.1109/TPDS.2021.3065591.
16. N. Vasileiadis, P. Loukas, P. Karakolis, V. Ioannou-Sougleridis, P. Normand, V. Ntinis, Iosif-Angelos Fyrigos, I. Karafyllidis, G. Ch. Sirakoulis, P. Dimitrakis, Chaos Solitons Fractals **153**, 111533 (2021).
17. A.P. James, L.O. Chua, IEEE Trans. Circuits Syst. I: Regul. Pap. **68**, 4470 (2021); DOI: 10.1109/TCSI.2021.3079980.
18. A.E. Mesoudy, G. Lamri, R. Dawant, J. Arias-Zapata, P. Gliech, Y. Beilliard, S. Ecoffey, A. Ruediger, F. Alibart, D. Drouin, Microelectron. Eng. **255**, 111706 (2022); DOI.org/10.1016/j.mee.2021.111706.
19. X. Wu, V. Saxena, K. Zhu, IEEE J. Emerg. Sel. Top. Circuits Syst. **5**, 254 (2015); DOI: 10.1109/JETCAS.2015. 2433552.
20. M. Spagnolo, J. Morris, S. Piacentini, M. Antesberger, F. Massa, A. Crespi, F. Ceccarelli, R. Osellame, P. Walther, Experimental quantum memristor (2021), arXiv:quant-ph/2105.04867.
21. S.G. Sarwat, B. Kersting, T. Moraitis, V.P. Jonnalagadda, A. Sebastian, Phase Change Memtransistive Synapse (2021), arXiv:cond-mat.dis- nn/2105.13861.
22. V. Saxena, X. Wu, K. Zhu, 2018 IEEE Int. Symp. Circuits Syst. (ISCAS), pp. 1–5; DOI: 10.1109/.2018.8351766.
23. N. Wu, A. Vincent, D. Strukov, Yu. Xie, Memristor Hardware-Friendly Reinforcement Learning (2020), arXiv:cs.ET/2001.06930.
24. M. Prezioso, F. Merrikh-Bayat, B.D. Hoskins, G.S. Adam, K.K. Likharev, D.B. Strukov, Nature **521**, 61 (2015); https://doi.org/10.1038/nature14441.
25. M. Prezioso, F. Merrikh-Bayat, B. Hoskins, K. Likharev, D. Strukov, Sci. Rep. **6**, 21331 (2016).
26. R. Berdan, E. Vasilaki, A. Khiat, G. Indiveri, A. Serb, T. Prodromakis, Sci. Rep. **6**, 18639 (2016).



27. *T. Ahmed, S. Walia, E.L.H. Mayes, R. Ramanathan, V. Bansal, M. Bhaskaran, S. Sriram, O. Kavehei*, Sci. Rep. **9**, 15404 (2019).
28. *F. Liu, Ch. Liu*, Proceedings 2018 55th ACM/ESDA/IEEE Design Automation Conference (DAC), IEEE (2018), pp. 1–6; DOI: 10.1109/DAC.2018.8465849.
29. *J.K. Eshraghian, S.M. Kang, S. Baek, G. Orchard, H.H.Ch. Iu, W. Lei*, Proceedings 2019 IEEE International Conference on Artificial Intelligence Circuits and Systems (AICAS), IEEE, United States (2019), p. 267271.
30. *R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, K. Szot*, Adv. Mater. **21**, 2632 (2009).
31. *I.V. Boylo*, Phys. Status Solidi **B254**, 1600698 (2017).
32. *И.В. Бойло*, ФТВД **28**, № 1, 96 (2018).
33. *Z.L. Wang, J.S. Yin, Y.D. Jiang, J. Zhang*, Appl. Phys. Lett. **70**, 3362 (1997).
34. *L. Malavasi, M.C. Mozzati, P. Ghigna, G. Chiodelli, C.B. Azzoni, G. Flor*, Role of Point Defects on the Properties of Manganites (2004), arXiv:cond-mat. Mtrl-sci/0412606.
35. *R. Dong, W.F. Xiang, D.S. Lee, S.J. Oh, D.J. Seong, S.H. Heo, H.J. Choi, M.J. Kwon, M. Chang, M. Jo, M. Hasan, H. Hwang*, Appl. Phys. Lett. **90**, 182118 (2007).
36. *R. Yang, X.M. Li, W.D. Yu, X.D. Gao, D.S. Shang, L.D. Chen*, J. Appl. Phys. **107**, 63703 (2010).
37. *X.J. Liu, X.M. Li, Q. Wang, R. Yang, X. Cao, W.D. Yu, L.D. Chen*, Phys. Status Solidi **A207**, 1204 (2010).

*I.V. Boylo*

#### FREQUENCY DEPENDENCE OF THE RESISTIVITY OF A MEMRISTOR BASED ON LANTHANUM - CALCIUM MANGANITE

Frequency dependence of the electrical resistivity of the metal–insulator–metal heterostructure is modeled. The possibility of operation of a memristor based on lanthanum-calcium manganite as «weights» of analog signals in neuromorphic systems is shown.

**Keywords:** neuromorphic systems, synapse, electrical resistivity, lanthanum-calcium manganite, oxygen deficiency

**Fig.** Frequency dependence of the resistivity of the memristor based on lanthanum-calcium manganite in the low-resistance state  $R_{on}$  and the high-resistance one  $R_{off}$ ;  $\omega \sim 1/\gamma_1$

PACS: 02.10.Ab, 02.50.Fz

I.B. Krasnyuk, V.M. Yurchenko, T.N. Melnik

## «MARTINGAL ORDERING» OF SHARKOVSKY FOR A SIMPLE LOGISTICAL MAPPING

Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering

Received September 6, 2022

*The present work contains the results of the analysis of behavior of a single-parameter family  $f_\lambda(x)$  defined by the continuous difference equation that has an attracting periodic orbit. It is demonstrated that all probabilistic  $f_\lambda$ -invariant measures are singular with respect to Lebesgue measure  $dx$ , and the iterations  $f_\lambda^n * dx$  converge in weak  $*$ -topology to a discrete invariant measure. It is supposed that this situation is typical from the topological point of view. This statement is proved for the asymptotic behavior where only transitions to the nearest neighbors are allowed (in the sense of behavior of random trajectories). The classical example for the physical problems is the Wiener measure, but the random processes are Gaussian as a rule in this case.*

**Keywords:** difference equation, counting measure, martingal, filtration, attractor

### Introduction

It is well known that (see, for example, [1,2]) if one parameter family  $f_\lambda(x)$  is defined by the continuous difference equation for random trajectories  $X_t$

$$X_{t+1} = \lambda X_t (1 - X_t), \quad t > 0, \quad 0 < \lambda < 4, \quad (1)$$

and transforms some closed interval  $(0,1)$  to self for each  $x_t \in [0,1)$ , so there exists a family of parameters  $\lambda \in \Lambda \subset R^1$  such that the set of trajectories (or orbits) of one-dimensional systems defined by the map  $f_\lambda(x) = \lambda x(1-x)$ ,  $x \in R^1$  is random in some phase space of trajectories  $x_t \in X$  (for example, in the metric of Skorohod [3]). The statement follows from a well-known result of M.V. Jakobson. From the metric point of view, the set  $\{\lambda : f_\lambda\}$  has an invariant finite measure  $\mu_\lambda$  absolutely continuous with respect to a Lebesgue measure  $dx$  ( $\mu_\lambda < dx$ ) and a positive measure in  $\Lambda$ . So there exists a probabilistic  $f_\lambda$ -invariant measure. By the theorem «about reconstruction» by Kolmogorov [4], measure  $\mu_\lambda$  is «one-to-one» to some of simple exclusion processes with translation invariant transition (Markovian process) which preserves stochastic order and has a family of equilibrium measures  $\{\gamma^\lambda\}$  indexed by a continuous parameter ranging from 0 to 4 (see also [5]).

Set  $\Lambda$  has a positive measure for the following classes of maps [2]:

1)  $f_\lambda(x) = \lambda f(x)$ , where  $0 < \lambda < 4$  and  $f(x)$  is a function  $C^3$  near the quadratic map  $x(1-x)$ ;

2)  $f_\lambda(x) = \lambda f(x) \pmod{1}$ , where  $f$  is  $C^3$ ,  $f(0) = f(1) = 0$  and  $f$  has a unique nondegenerate critical point in  $[0,1]$ .

Equation (1) induces an infinite-dimensional discrete dynamical (more exactly, semi-dynamical) system

$$\{C^1([0,1], I)Z^+, S\}, S\varphi = f \circ \varphi \text{ for } \varphi \in C^1([0,1], I). \quad (2)$$

Here we write  $x_\varphi$  for the solution of (1) with the initial function  $\varphi$  (i.e.,  $x(t)[0,1] = \varphi(t)$ ) [6]. The solution  $x_\varphi(t)$  results from «joining» the functions  $(S^n\varphi)(t)$  and  $(S^{n+1}\varphi)(t)$  «tail to tail» at every  $n \in \mathbb{Z}^+$ . In this way, the problem of description on the long-time behavior of solution of equation (1) is reduced to the construction of an attractor for system (2).

This dynamics is represented by a Markovian evolution with infinitesimal generator  $L$  and semigroup  $(S_t)$  [6]. We should refer to [5] for a complete description. It is easy to check that  $(X_t)_{t \geq 0}$  is a Markov process defined by  $f_\lambda$ . Consequently, (1) has a unique solution in law concentrated on the right continuous trajectories having left limits [7], such that the probabilistic distributions  $P_1(x_t^\lambda \in A) = P_\lambda(x_{t+s}^\lambda \in A)$  for all  $s > 0$  on each set of cylindrical functions by definition. For  $t \rightarrow \infty$ , the limiting distributions  $P_{\mu_\lambda}(x^\lambda(t))$  are asymptotically periodic functions of period  $p$  [6–8]. It is true for the semigroup  $S_t$ , being a consequence of the well-known theorem of Hille–Iosida [9].

So, the set

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \mu_0 S^f(t) = p_1^f, \dots, p_r^f \quad (3)$$

is constructed of  $r$ -points in the class of all invariant measures  $\mu \in P$ . The limit in (3) can be interpreted in another way. It is well-known that if  $f_\lambda$  has an attracting periodic orbit  $\bar{\alpha} = (\alpha_1, \dots, \alpha_r)$ , all probabilistic  $f_\lambda$ -invariant measures are singular with respect to Lebesgue measure  $dx$ , and the iterations  $f_\lambda^n_* dx$  converge in weak \*-topology to a discrete invariant measure supported by  $\bar{\alpha}$ . It is probable (but not proved) that this situation is typical from the topological point of view [2]. In the present work, we prove this statement for the asymptotic behavior where only transitions to the nearest neighbors are allowed (in the sense of behavior of random trajectories (1)). We consider a process starting in equilibrium  $n$ -space with different parameters  $\alpha_1, \dots$ , and  $\alpha_n$ . We show that for a random initial value  $X_{\varphi[0,1]}$  with the initial measure  $\gamma^{\alpha_1, \dots, \alpha_n}$ , random solutions of equation (1) for  $t \rightarrow \infty$  are smooth periodic solutions with measure  $\gamma^{\alpha_1, \dots, \alpha_n}$ . Then we prove that this statement is structurally stable for map  $f^\varepsilon$ , where  $f_\varepsilon^\lambda$  is homeomorphic to  $f_\lambda^0 = f_\lambda$

for some  $\varepsilon \leq \varepsilon_0$ . Further it will be proved that for space of all initial functions  $\varphi_\mu \in P$  (where  $P$  is a set of all probabilistic measures on  $X$  with  $*$ -topology:  $\mu_n \rightarrow \mu$  if and only if  $\int f d\mu_n \rightarrow \int f d\mu$  for each  $f \in C(X)$ ; if  $\mu \in P$  and  $P^{x_\varphi}$ ,  $x_\varphi \in X$  that is a Markovian process, then Markovian process  $x_\varphi$  with initial distribution  $\mu$ , i.e. process  $x_\varphi^t$  with the distribution

$$P^\mu = \int X P^\mu(d\eta), \quad (4)$$

i.e.

$$E^\mu f(X_\varphi^t) = \int S^f(t) f d\mu \quad (5)$$

for  $f \in C(X)$ , the initial distributions  $P_{X_\varphi}^\mu(\lambda)$  are tending to some smooth periodical distributions  $P_\infty^\mu(\lambda)$  as  $t \rightarrow \infty$ . The ordering of Sivak–Sharkovsky is true for  $P_\infty^\mu$  on the set  $\lambda \in \Lambda_1$  [10,11].

The classical example for the physical problems is the Wiener measure, but the random processes are Gaussian as a rule in this case [8]. So the limit in (1) will be defined in  $*$ -topology as the limit in  $L^1$  with respect to measure  $\mu$  [11].

Note that the measure  $\mu_\lambda$  is absolutely continuous with respect to measure  $dx$  of Lebesgue (we refer to [2]). This fact confirms an analogical statement for Markovian process by Sharkovsky [6]: we prove an analogical result for some more classes of random processes like martingal one [5]. The theorem of Sharkovsky is based on the possibility of construction of «simple»  $\sigma$ -algebra, which is contained by the minimal triangle of closed interval  $[0,1]$  constructed by «pseudofiltration» in deterministic sense [9].

In some context, equation (1) can be associated with two problems. First, for  $\lambda \in \Lambda \subset \Lambda_1$ , there exist «self-to-self» random trajectories for equation (1), and we must to determine the long-time behavior of

$$x_\varphi(t) = f^{[t]}(\varphi\{t\}), \quad t \in R^+. \quad (6)$$

Here  $[\cdot]$  is for the integer part of a number,  $\{\cdot\}$  is the fractal part with respect to measure  $\mu$ . And so on we must study the behavior of trajectories in order to add the «white noise». It follows from the last results of [8] that formula «noise + noise» can stabilize chaos in this case. Note that for  $\varepsilon = 0$  and  $\lambda = 4$ , the map determined by equation (1) has  $f_\lambda$ -invariant measure with  $\sigma$ -masses. This is the case remarked by Jakobson [2]: if  $f_\lambda$  has an attracting periodic orbit  $\bar{\alpha} = (\alpha_1, \dots, \alpha_r)$ , then all probabilistic  $f_\lambda$ -invariant measures are singular with respect to Lebesgue measure  $dx$ , and the iterations  $f_{\lambda*}^n dx$  converge in the weak  $*$ -topology to the discrete invariant measure supported by  $\bar{\alpha}$ .

It will be proved below that for  $\lambda^* \in \Lambda_1$  (in the sense by Jakobson from the metric point of view), there exists an invariant measure of Leab  $\mu(dZ_t)$ , where  $Z_t$  is so-called  $\lambda^2$ -martingal process in the nonstandard sense [10]. For this measure,

iterations  $f_\lambda^n dZ_t$  (with respect to martingal!) converge in  $SL^2$ -topology (in non-standard sense) to an invariant measure  $\mu(SL^2)$  such that the ordering of Sharkovsky (for the deterministic maps!) is true.

For  $\lambda = \lambda^*$ , measure  $\mu(SL^2)$  is probabilistic «by Jakobson» [10]. So, in the physical sense, « $\delta$ -masses» do not belong to  $(\alpha_1, \cdot, \alpha_n)$  trajectories, but they are singular for almost all points  $Z_t \in [0, 1]$ . Thus,  $f_\lambda^* dZ_t$  has the unique invariant measure  $\gamma$  on  $\{-1, +1\}^{Z_d}$ ,  $Z_d$  is a triangulation of interval  $[0, 1]_d$  such that  $\gamma$  is Bernoulli product with parameter  $1/2$ . The results are as follows: 1) for  $\lambda \in \Lambda/\Lambda_1$ , we have Sharkovsky theorem of for a random initial value  $X_{\varphi[0,1]}$  in «deterministic sense»; 2) for  $\lambda \in \Lambda_1$ , at the random initial value  $X_{\varphi[0,1]}$ , we have stochastic behavior of trajectories on set  $\Lambda_1$  that is the positive measure in  $\Lambda$  (by Jacobson).

So, for  $\lambda \in \Lambda_1$  and deterministic initial value, we have random trajectories which converge by iterations (see (1)) with respect to Leab's measure in  $*$ -topology to Sharkovsky ordering for  $\lambda^2$ -martingal process in nonstandard sense.

For  $\lambda^2$ -martingals from the metric point of view (in Skorohod metric) in non-standard sense, and for Markovian process (by Sharkovsky [1] and Jakobson [2]), we have a «regular embedding» for  $\lambda^2$ -trajectories defined in some weak topology in nonstandard sense (from the topological point of view) to Markov process defined in the strong Skorohod's topology (from the metric point of view).

So, the statement of Jakobson [2] «that is not so from metric point of view» is not true in the defined sense, but it is true by Jakobson.

Let us consider an example, for  $\lambda = 3, 2$ . In this case, the map  $f_\lambda$  has two repelling fixed points:  $z = 0$  and  $z = \alpha_1$ , and a unique attracting cycle formed by points  $\alpha_2^{1,2} = (\lambda + 1 + \sqrt{\lambda^2 - 2\lambda - 3}) / 2\lambda$ . For some random distributions  $P(X_{\varphi[0,1]})$ , the limiting distributions of solutions of equations (1) have invariant masses of form  $\delta(\alpha - \alpha_2^{1,2})$  at points  $\alpha_2^1$  and  $\alpha_2^2$ , i.e. at the fixed point of map  $f_\lambda$ . This is an analogy of known result [11] for Brown evolution on  $[0, 1]$  with attractive screen at 0 and 1 with the difference that the «screens for dynamical system» with the map  $f_\lambda$  are stated at points  $\alpha_2^1$  and  $\alpha_2^2$ .

### Martingal's measures and their ordering

As known, Wiener constructed the measure on space of Brown's trajectories, Sharkovsky constructed the family of measures in the class of Markovian processes [1]. Such process belongs to the space of random functions that is not compact with respect to distributions. The following ordering is used below: if, intuitively, measure  $\mu_\lambda$  defines the frequency of random trajectories belonging to some interval that we have not defined by Lebesgue measure  $dx$ , that follows from absolutely continuous  $\mu_\lambda$  with respect to  $dx$ . In the same way, we define intuitive-

ly «martingal's interval»  $I_t = d\mu_t$  in the averaging sense by  $\int_0^1 X_t d\mu_t$ , where  $\mu_t$  is a

martingal. For example, if  $\mu_t$  is the white noise, then we have the measure of Wiener. If  $\mu_t$  is represented by Markovian evolution, a deterministic system possesses trajectories with  $\omega$ -limit sets consisting of random functions. This phenomenon is called self-stochasticity [1], and the trajectories are self-stochastic.

So, it is possible to use the technique of nonstandard analysis [11], where it is possible to make some estimations for the variation of random functions (or fields by the terminology of statistical physics [10]). Then it is possible to use the Leab's measure, and/or it is partly the case of Dolean measure [10].

Indeed, the method confirms the well-known result of probabilistic measures ordering, i.e. the theorem of Romanenko–Sharkovsky [3]. First we consider the trajectories of random process  $X_t(\omega)$  in the space-averaged  $\int X_t dB_t$  in some metric. Here  $B_t$  is a random process (generally, it is not connected with  $X_t$ ), and the «Markovian» distributions of closed interval  $[0,1]$ .

**Lemma 1.** Let be  $\lambda \in \Lambda$ , where  $\Lambda$  is the set of values of parameter  $\lambda$  for which the map  $f_\lambda : x \rightarrow \lambda x(1 - x)$ ,  $x \in [0,1]$ ,  $0 < \lambda < 4$ , has probabilistic  $f_\lambda$  invariant measure  $\mu_\lambda$  absolutely continuous with respect to a Lebesgue measure  $dx$ . Then for each initial distributions  $\mu \in P$ , where  $P$  is the class of all invariant measures, there exists the identification of all limits

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_t^{t+1} X_t^f d\mu_t = \lim_{t \rightarrow \infty} \int X_t^f d\mu_t = J(f) \quad (7)$$

where  $J = \{\gamma\}$  is an one-pointing set for  $\lambda \in \Lambda$ , and a  $2^N$ -pointing set for  $\lambda \in \Lambda_n$ ;  $n$  is the minimal common divider for all cycles of map  $f$ .

For  $\lambda \in \Lambda_1$ , the statement of Lemma is reduced to the classical definition of the ergodicity (in the terms of semigroups)

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \mu S^f(t) = \gamma = J(f) \quad (8)$$

for all  $\mu \in P$ , where  $\gamma$  is an one-pointing set.

**Proof.** It should be noted that instead of the trajectories  $X_t$  defined by map of equation (1) with some initial distribution  $\mu(X_{\varphi[0,1)})$ , the trajectories  $Z_t = \int_t^{t+1} X_t d\mu_t$  may be considered formally with respect to some random process with the distribution  $\mu_t$  (it must be defined).

In the case of possibility of such «integral transform» of a random process for the investigation of the structure of  $\omega$ -limit set of trajectories  $Z_t \in Z$  with logistical map

$$Z_{t+1} = \lambda Z_t (1 - Z_t) = f_\lambda(Z_t) \quad (9)$$

in some phase space  $Z$ , we can deal with an usual transform of  $R^1$  line to itself (or a closed interval to itself), i.e. in  $R^1$ .

So, if  $Z_t \in P^+(f_\lambda)$  where  $P^+(f_\lambda)$  is the set of attractive fixed points of map  $f_\lambda$ , then there exists an usual ordering of Sharkovsky [3] for all points. There exists the set of initial functions  $Z_{[0,1]}$  with distribution  $P(Z_{[0,1]})$  that are tending to some piecewise-constant asymptotically almost periodic functions with respect to some Dolean measure for  $t \rightarrow \infty$ . The values of the functions belong to set  $P^+(f)$ .

Of cause, if  $Z_t$  is a random function, then we must define the measure. We can say about the existence of periodic trajectories ordered with respect to the period [3], but not about the values of amplitudes of oscillations for the limiting trajectories (functions).

Note that the following transforms are true on the continuous trajectories having left limit of the process  $Z_t$  (by supposition), and for each continuous function  $T$  with respect to some Borelian triangulation  $F_t$ :

$$\begin{aligned} E^Z[f(Z_{t+s})] &= E^Z[E[f(Z_{t+s})|F_t]] = E^Z[E^{Z_t}f(Z_s)] = \\ &= E^Z[S(s)f](Z_t) = S(t)S(s)f(Z) = S(t+s)f(z). \end{aligned} \quad (10)$$

Then in the sense of the mathematical expectation, the «deterministic ordering by Sharkovsky» is true for the averaged process (see below) and for the distribution of probability. In other words, it is the classical theorem of Sharkovsky [9] (more exactly, the theorem of Sivak–Sharkovsky [7] for one-parameter families of one-dimensional maps). Now we must prove this statement.

Indeed, such mathematical construction is known [10], and we must only formally applicate the results formulated in [10] to our situation.

So, (9) is accompanied by the relation

$$E\left[\left(\int_0^1 X d\mu\right)^2\right] = E\left(\sum_0^1 X^2 M^2\right) = E\left(\int_0^1 X^2 d\gamma_\mu\right), \quad (11)$$

which is proved in [10] for the case when  $M$  is the local  $\lambda^2$ -martingal and  $X \in SL(M)$  is the space of  $S$ -continuous on the right functions having left limit. It is immediately concluded that the following relations are true:

$$\begin{aligned} E\left(\int_0^1 X_{t+1} dM_{t+1}\right) &= \lambda E\left(\int_0^1 X_t dM_t\right) - \lambda E\left(\int_0^1 X_{t+1} dM_t\right)^2 = \\ &= \lambda E\left(\int_0^1 X_t dM_t\right) - \lambda E\left(\int_0^1 X_t dM_t\right)^2. \end{aligned} \quad (12)$$

They can be written in the form:

$$Z_{t+1} = \lambda Z_t - \lambda [Z_t], \quad (13)$$

where  $Z_t$  is the variation of  $Z$ .

For a structurally stable map, the set of  $\lambda$  is constructed from a finite number of the points  $|\lambda_j^+| < 1$  and  $|\lambda_k^-| > 1$ ,  $j+k=m$ , where  $m$  is the number of fixed



points of map  $f_\lambda$ . So, these points are one-through-one ordered, i.e. sequentially divide the set of attracting trajectories to some  $\omega$ -limit set. So variation  $E[Z_t]$  converges to zero (or only variation  $[Z_t]$  is bounded!) then we can use the operation of mathematical expectation in the limiting relation (11) to state the linearization of map  $f_\lambda$  (in the sense of mathematical expectation) on random trajectories  $Z_t$ . Such procedure is frequently applied to the problems of autoregression (see, for example, [4]).

So on, the Sharkovsky's ordering for the difference equation follows:

$$EZ_{t+1} = \lambda EZ_t. \quad (14)$$

We consider long-time behavior of variation  $[Z_t]$ . We introduce given continuous initial function  $h[0,1]$  which satisfies the condition of continuous «joining» of the function:  $Z_1 = \lambda Z_0 - \lambda[Z_0]$ , where  $Z_0$  is variation of function  $Z_t$  at point  $t = 0$ .

Then we conclude from a simple relation

$$\begin{aligned} Z_{t+2} &= \lambda Z_{t+1} - \lambda[Z_{t+1}] = \lambda(\lambda Z_t - \lambda[Z_t]) - \lambda[Z_{t+1}] = \\ &= \lambda^2 Z_t - \lambda^2[Z_t] - \lambda[Z_{t+1}] = \lambda^2 Z_t - \lambda(\lambda Z_t - Z_{t+1}) - \lambda[Z_{t+1}], \end{aligned} \quad (15)$$

that is

$$Z_{t+2} = \lambda Z_{t+1} - \lambda[Z_{t+1}], \quad (16)$$

that equation (13) is invariant with respect to shift. The process  $X_t$  is consequently «one-to-one» for some probabilistic invariant measures because this feature is frequently typical of them (see, for example, [5]). Then (13) can be written in the form

$$|[Z_{t+1}]| = \left| \frac{1}{\lambda} Z_{t+2} - Z_{t+1} \right| = \left( \frac{1}{\lambda} - 1 \right) |Z_{t+1}| \quad (17)$$

with using the invariant with respect to unit shift.

It follows from (17) that for  $|1/\lambda - 1| < 1$ , i.e. for  $\lambda > 1/2$ , the right part of (17) converges to zero for  $t \rightarrow \infty$ , and, consequently, the variation  $\lambda^2$  of martingal process  $Z_t$  converges to zero for  $t \rightarrow \infty$ . So, the statement about the convergence of the variation to zero is proved.

So on, we must prove that the embedding  $X_t \rightarrow \int_0^1 X_t dM$  is continuous. If it is true, we can simply approximate the process  $Z_t = \int_0^1 X_t dM$  by process  $X_t$  almost continuously. In the space  $SL^1(M)$ , it is not true in the common case, but such continuous embedding can be made, if  $X_t$  belongs to the class  $SL^2(M)$ , that is to the family of  $L^2$ -integrable  $\lambda^2$ -martingals.

Indeed, if it is true, then  $SL^2$ -continuous embedding of invariant measure  $\mu_\lambda$  as the measure of random trajectories of map  $f_\lambda$  on the some measure  $\gamma_\mu$ , which is constructed on the state of martingal  $M$  with respect to integration, is true.

This statement has been proved in [10] (in some different language) by the methods of nonstandard analysis and immediately following possibility of prolon-

gation of the statement of the theorem of Romanenko–Sharkovsky about stochastic ordering with respect to absolutely continuous invariant measure  $\mu_\lambda$  on the nonstandard universum  $^*R$  on the norm

$$\gamma_\mu(\omega, t) = M(\omega, t)P\omega. \quad (18)$$

for some  $\lambda^2$ -martingal  $\mu$ , where the value  $\gamma_\mu(\Omega \times T) = E([M](1))$  is finite.  $[M]$  denotes the variation of  $M$ .

For example, for Andersonian evolution  $B$ , we have  $\gamma_B = P \times \lambda$ , where  $\lambda$  is a normed «counting» measure on  $T$ , which is (in some defined sense) identical to known counting measure  $\hat{\mu}_\lambda$  which was constructed by Misiurewicz [11].

Then the above-mentioned notation simply means that the process  $Z_t = X_t d\mu_t$  converges with respect to measure  $\gamma_m(\omega, t)$  in  $L^1$  in the nonstandard universum to some asymptotically periodic piecewise-constant function in average

$$E^Z f(Z_t) = \int S(t) f d\gamma \quad (19)$$

and process  $X_t$  converges with respect to measure to a periodic function (it follows from the known results for difference equations with continuous time [11]):

$$E^X f(X_t) = \int s(t) f d\mu \quad (20)$$

where  $\gamma$  is the Dolean's measure, and  $\mu$  is the Jakobson–Misiurewicz measure [11]. In this case the point  $EZZ_t$  may be called fixed in average, if the equality  $E^Z f(Z_t) = EZ_t$  is valid.

If  $X_t \in SL^2$ , the nonstandard version of the theorem of Romanenko and Sharkovsky is simply «the continuous embedding» of the standard version of this classical theorem.

We explain it in details. Let  $f: I \rightarrow I$  be any unimodal map, i.e. the map which has one extremum.  $I$  is some open closed interval and  $f \in C^2(I, I)$ . We note by  $A_n = A_n(f)$  the set of cycles of period  $n$  of map  $f$  which contains a point of extremum (maximum)  $c$ , so that  $A_n(f) \neq \emptyset$ , where  $\emptyset$  is an empty set. Then the set  $A_n$  contains the maximal element (with respect to embedding), i.e. an indexed set  $A_n^{(\alpha)}$  is bounded from above by the cycle of interval  $A_n^{(\beta)}$ , if the embedding  $J_i^{(\alpha)} \subset J_i^{(\beta)}$  for each  $i = \overline{0, n-1}$  is true [1]. The set  $F = \{A_n^{(\alpha)}\}$ ,  $\alpha \in G$  is ordering in the defined sense and elements of  $F$  are bounded from above by the cycle of intervals  $A_n = \left\{ \bigcup_{\alpha \in G} \overline{J_0^{(\alpha)}}, \dots, \bigcup_{\alpha \in G} \overline{J_{n-1}^{(\alpha)}} \right\}$ , where «the line» means the cloud of sets. By Zorn's lemma, the partially ordering set  $A_n$  contains the maximal element  $A_n^* = \{J_{n,0}^*, \dots, J_{k,k-1}^*\}$ , and it can be stated that the extremum point  $C$  and, consequently, the cycle of interval  $A_n^*$  is defined «one-to-one».

Let  $\{p_m\}_{m=1}^{m^*}$  be the increasing sequences of natural numbers such that  $A_{p_m}(f) \neq \emptyset$ ,  $m < \infty$ . We define  $\Phi_m^* = \{x \in J : J \in A_{p_m}^*\}$ . Then  $f(\Phi_m^*) \subset \Phi_m^*$  and sequences  $\{\Phi_m^*\}_{m=1}^{m^*}$  can be constructed being familiar to filtration. So it is possible to triangle the set of all trajectories on the set of some classes in the sense of its classification with respect to  $\omega$ -limit points. The «field of trajectories»  $f(\xi_t)$  can be resembled, where  $\xi_t$  is the random process. In other words, the ordered stochastic filtration is constructed with respect to a probabilistic measure  $\mu_\lambda$  (not Lebesgue measure). As will be proved below, such invariant measure exists.

Then it follows from theorem 6.6 [9] that for map  $f$  for  $p_{m+1}/p_m = 2$  and  $m^* = \infty$  for each  $m < m^*$ , there exists a unique invariant probabilistic measure  $\mu$  of all periodic trajectories which is equal to zero on the closing  $\text{Per}(f)$  of set on the each subset of the set  $\text{Per}(f)$ . For each continuous point  $y \in P_0(C_\infty^{(0)}(f))$ , the equality can be written

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{k=0}^{n-1} g(f^k(y)) = \int f d\mu \quad (21)$$

where  $C_m^0 = \Omega_m^0 \cap \text{Per}(f)$ , and equality (21) is usual statement of Birkhoff–Hinchin theorem in the discrete case. Here  $P_0(f)$  is an invariant subset of set  $\text{Per}(f)$ . Intuitively, as known, this theorem simply states that at any neighborhood of the set  $\overline{\text{Per}(f)}$ , when the trajectories belong to such neighborhood, the frequency of the «coordinates» may be calculated by formula (21) in the «averaging sense», that is with respect to some measure  $\mu$ .

The problem is how to construct such measure. Familiar candidates in statistical mechanics are so-called « $\delta$ »-masses of Dirac which describe the probability of observing the particle in some neighborhood of the given trajectory of its dynamics (see, for example, [8]).

If there is self-stochasticity here (i.e. if for deterministic map, the measure exists which is constructed by Jakobson-attracting periodic orbits), we define  $\lambda > 1$ , not  $\lambda > 1/2$ . There are simply «fixed orbits» which are invariant with respect to some shifting operator. Then by the theorem 6.7 [9], map  $f$  (more exactly, random trajectories of this map) has an invariant measure which is absolutely continuous with respect to Lebesgue measure.

In some sense,

$$\int X_t d\mu_t = \int f(X_t) d\mu_t \quad (22)$$

for  $t \rightarrow \infty$  on  $\overline{\text{Per}(f)}$ , where  $X_t \in O_{\beta \overline{\text{Per}(f)}}$  small enough  $\beta > 0$ , i.e. in some neighborhood of a periodic random trajectory. It was shown above that in the space  $SL^2$ , embedding  $X_t \rightarrow \int X_t d\mu_t$  is true. But if (22) is true, then embedding

$X_t \rightarrow \int X_t d\mu_t$  is true too. Such embedding is indeed true, if  $d\mu(X_t) = p(X_t)dX_t$ , where  $p(X_t)$  is the derivation of Radon–Nikodim, which is existing and continuous, as known. Then the continuous embedding has place in  $SL^2(dX_t)$  with respect to Lebesgue measure  $dx$ . Consequently, in the proof of the relations of (22) it provides the existing of the «filtrations» for the deterministic map.

Indeed, the problem is reduced to the approximation of the Jakobson measure  $d\mu_t$  by the martingal Dolean measures  $d\mu_t$  (in the sense of continuous embedding). But the first one is an approximation by the Lebesgue measures, i.e. in the conditions of the theorem 6.6 [9], embedding  $C_\infty^{(0)} \subset \bigcap_{m>1} \Phi_m$  is true. So, the «bed» trajectories do not go far from the cycle of interval, where  $\Phi_m^* = \bigcup_{i=0}^{p_m-1} J_m^{(i)}$ , and intervals  $J_m^0, \dots, J_m^{p_m-1}$  construct the cycle of intervals of period  $p_m = 2^m$ . As shown by Misiurewicz [11], every interval can be associated with measure which is equal to  $2^{-m}$  (in some specified sense, the measure of Jakobson for which one for  $\lambda \in \Lambda$  is related to an invariant measure  $\mu_t$ ).

On the other hand,  $\int X_t d\mu_t$  with respect to martingal is true, i.e. with respect to Dolean measure  $\gamma_\mu$ . Second, it is evident that the Misiurewicz measure is embedding on the  $\lambda$ -counting measure on giperfinite interval. So on, Dolean measure for  $\lambda^2$ -martingal can be constructed. A consequence is relation (22) in the sense of almost continuous embedding. So on embedding from the left in  $SL^2$  does not mean a possibility of one-to-one correspondence (the related «stochastic filtration in nonstandard sense»). Below we present an example how to apply our situation to a random Andersonian process.

As shown in [10, p. 133], in the space of state  $\Omega$ , i.e. on the set of intrinsic function  $\omega: T \rightarrow -1, 1$ , where  $T$  is a hyperfinite interval, an Andersonian process

$B: \Omega T \rightarrow {}^*R$  is defined by formula  $B(\omega, t) = \sum_0^1 \omega(s) \sqrt{\Delta t}$ , where  $\omega(s) = X(\omega, s)$

defined by the stochastic integral

$$\int_0^t \chi dB(\omega) = \sum_0^t \omega(s) \sqrt{\Delta t} = \sum_0^t \sqrt{\Delta t} = \frac{t}{\sqrt{\Delta t}}. \quad (23)$$

The integral evidently, converges to infinity for each finite small  $t$ . But this integral will be finite, if for  $t \in T$  we define  $\omega \in \Omega$  from the example so, that  $\omega \uparrow t = \langle \omega(s) | s \uparrow t \rangle$ , and consider the hyperfinite process  $X_t: \Omega \times T \rightarrow R^*$  such, that from  $\omega \uparrow t - \omega \uparrow t$  it follows that  $X(\omega, t) = X(\omega, t)$ . Let  $A_t$  be an intrinsic algebra of subsets of set  $\Omega$  which is defined by the sets of the form

$$[\omega]_t = \omega' \in \Omega \mid \omega' \uparrow t = \omega \uparrow t \quad (24)$$

where  $[\omega]_t$  is the variation of  $\omega$ .

We have shown above that the variation  $[\omega]_t$  converges to zero for  $t \rightarrow \infty$  almost everywhere (except the set of points such that its measure  $\mu$  equals to zero: in partly, it may be Lebesgue measure). Then, this statement is true asymptotically in

some cases for the relation (24). There exist  $A_\infty$ -intrinsic algebra (analogy of filtration); there exists process  $X_t$  on such algebra of sets: it follows from [10, p. 134] and it is equivalent to the converging  $\int_0^1 X_t dB_t$ , if and only if the random value  $X_t(\bullet, t)$  is  $A_t$ -measurable for every  $t$ .

It is evident, if there is self-stochasticity (by Sharkovsky measure and only!) in the case of existing measure of Jakobson [2], there also exists a set of «cylindrical» functions

$$\Phi_{m,t}^* = X_t \in J : J \in A_{p_m}^* . \quad (25)$$

So on, something similar to  $A_{p_m}^*$ -algebra (or filtration) should be constructed because we deal with the random process with the invariant measure  $\mu_\lambda$  for some deterministic map  $f_\lambda$  (in the sense of Jakobson). It may be the Markovian process. And consequently, some  $\sigma_{st}$ -algebra must exist which is defined by the sets of  $\Phi_{m,t}^*$ .

In the same way, the standard extending of  $p$  is the state of the filtration  $(\Omega, \{B_t\}_{t \in [0,1]}, L(P))$ , which is defined by the filtration  $(\Omega, \{A_t\}, P)$ . For every  $t \in [0,1]$  we define

$$B_t = \sum_{kst} \left( \bigcup_{s \sqsubseteq t} L(A_s) \cup N \right) \quad (26)$$

where  $\sum_{kst}$  means that we define  $\Sigma$ -algebra determined by the sets  $\bigcup_{s \sqsubseteq t} L(A_s) \cup N$ ,

where  $\cong$  is defined in the nonstandard (hyperfinite) sense in the extending universum  ${}^*R$ , and  $N$  is the class of zero-measure with respect to  $L(p)$ -measure. Here  $L(P)$  is so-called Leab measure. It is clear that it is a  ${}^*$ -prolongation of some countably additive measure in the extending universum  ${}^*R$ .

Following to [10, p.84], we cite an example which is exactly determined with respect to the technique used in the ergodic theory of one-dimensional maps [9]. We consider  $2^N$ -space of sequences of 0 and 1, i.e. the space with measure  $(2^N, B, \mu)$  defined by the following construction: for every multiproduct  $2 = \{0,1\}$ , we define  $\Sigma$ -algebra of all subsets and «counting» measure which is determined by equal weight of any point of space. It is useful to interpret it with the measure defined by Misiurewicz; see theorem 6.6 [9]. Then  $B$  is an usual algebra in the product of measurable spaces, and  $\mu$  is the measure that is the product of measure on multi-product.

Nonstandard method of modelling of this state in the choice of some  $\eta \in {}^*N - N$ , where  $N$  is the set of the natural numbers, and considering the space  $\Omega = \{0,1\}^\eta$  of all «intrinsic» consequences of zero and unity of length  $\eta$ . Let  $A$  be an algebra of all intrinsic subsets of set  $\Omega$ . Intuitively, we determine more exactly the structure of approximation of trajectories to some «random attractor», because in this

case we can see different velocity of converging of trajectories with respect to different infinitely small values. Then, for each  $A \subset \Omega$

$$P(A) = \frac{|A|}{2^n}. \quad (27)$$

where  $|A|$  is intrinsic power (massiveness) of set  $A \subset \Omega$ , i.e. the number of elements in  $A$ , and  $2^n = |\Omega|$ .

Similar well-known construction is connected with the space  $(2^N, B, \mu)$ . Let be  $st_n : \Omega \rightarrow 2^N$  is the map of bounding. Then for every  $A \subset \Omega$ , the statement

$$\mu(A) = L(p)(st_n^{-1}(A)) \quad (28)$$

is true almost everywhere, with corresponding  $\sigma$ -algebras (the details of such relation see in [10, p. 85]. So on «one-to-one» mapping between  $\sigma_{st}$ -algebra in standard sense and  $\sigma_{st}$ -algebra in nonstandard sense can be constructed.

### Application of the nonstandard method to the classical one-dimensional systems

We show how the known theorem 6.6 [9] can be formulated in the hyperfinite sense in this case. Let be  $K = \{0, 1, \dots, k-1\}$ ,  $k \in N^* - N$ . We consider Leab's space  $(K, L(A), L(P))$ , where  $A$  is the algebra of all subsets of the set  $K$ , and  $P$  is the counting measure. Let  $\phi$  be an operator of shift on  $K$  defined by the formula

$$\phi(t) = \begin{cases} t+1, & \text{if } t < k-1, \\ 0, & \text{if } t = k-1. \end{cases} \quad (29)$$

Then a dynamical system of the form  $(\Omega, B, \mu, T)$  is considered, where  $(\Omega, B, \mu)$  is a probabilistic (standard) space, and  $T$  is the transform such that it preserves the measure  $\mu$ . Note that  $T$  is factor of «hypercycle»  $K$  in the sense that there is a measure-conserving transform:  $g : K \rightarrow \Omega$  such that  $g(\phi(t)) = T(g(t))$  for  $L(P)$  almost everywhere in  $K$ .

Letting  $f = T$ , we see that the statement (3) of theorem 6.6 [1] is true (with approximation to homeomorphism  $f(\bullet) = g(\phi(\bullet))g^{-1}$ , where  $g^{-1}$  is an invertible map). And, analogically, all other statements for map  $f(\bullet)$  of defined form with respect to Leab's measure  $L(p)$  but not only for the probabilistic absolutely invariant with respect to Lebesgue measure  $dx$  are true.

Similar construction of the metric by Skorohod [1] is applied [3] to the formulation the theorem of Romanenko–Sharkovsky [6] about  $\omega$ -limiting behavior of random trajectories for map  $f_\lambda$  with respect to some invariant probabilistic measure  $\mu_\lambda$ .

One more remark is as follows. At last we say, that the map  $X_t \rightarrow \int_0^1 X_t dB_t$

considered as map from  $L^2(L(p) \times m)$  to  $L^2(L(P))$ , where  $m$  is Lebesgue measure, conserves the norm:

$$E\left(\int_0^1 X(\omega, s)db(\omega, s)\right)^2 = E\left(\int_0^1 X^2(t)dt\right). \quad (30)$$

Combined with nonequality of Shvarts [10, p. 82]:

$$E(|X|)^2 \leq E(|X|^2), \quad (31)$$

(30) is reduced to prove the convergence of random trajectories to piecewise continuous periodic functions for the logistical map «to one side». Indeed, it is enough to consider the random process  $Y_t^\lambda = \int_t^{t+1} X_S db_S$ , instead of equivalent process  $X_t^\lambda$ , which has the probabilistic distribution with respect of Jakobson measure  $\mu_\lambda$ . First of all, we should integrate each of two parts of terms of the logistical map about the random trajectories  $b_t$  and then use the operation of mathematical expectation. The nonequality of Hida is applied to «disordering» of the quadratic nonlinearity.

Note that this fact follows from the fundamental statement proved in [10] for the asymmetric simple exclusion process [12], of course, at a neighborhood of some invariant measure, also invariant by space translation  $\tau$ , which is product measure  $\gamma^a$  such, that  $\gamma^a(\eta(k)) = a$  for every  $k$ , with  $a \in [0, 1]$ . So the equilibrium is on  $\gamma^a$  at level  $a$  or density  $a$ .

It is enough to prove that for any cylindrical function  $f$  on  $E$  with  $\|f\| = \sup_{e \in E} |f(e)| < 1$ , we have  $E(I f(X_t)) = E(I)E(f(X_t))$ , and  $f$  being fixed, we have the following property: for every  $\varepsilon > 0$ , there exist an integer  $N^\varepsilon$  such that for every function  $h$  in  $C(E)$  with  $\|h\| \leq 1$  and  $\text{supp}(h) \subset \{0, 1\}^{[-N^\varepsilon, N^\varepsilon]}$ , the nonequality

$$|E(h(X_t)f(X_t)) - E(h(X_t))E(f(X_t))| < \varepsilon \quad (32)$$

is true, as follows from 1.4.6, part (c) of 1.3.9 in [7] and the fact, that the measure is a product one (for example,  $\gamma^{a,b}$ ). And then, of cause, the inequality

$$\begin{aligned} & \left| h(X_t^2) f(X_t^1) d\tilde{\gamma} - \int h(X_t^2) d\tilde{\gamma} \int f(X_t^1) d\tilde{\gamma} \right| = \\ & = |E(h_1(X_t)f(X_t)) - E(h_1(X_t))E(f(X_t))| < \varepsilon \end{aligned} \quad (33)$$

is true, since  $h(X_t^2) = h_1(X_t^1)$  with  $h_1 \in C(E)$ ,  $\|h\| \leq 1$  and  $\text{supp}(h) \subset \{0, 1\}^{[-N^\varepsilon, N^\varepsilon]}$ .

So, it is clear how to use this inequality to prove our statement in the vicinity of equilibrium. It is interesting that we do not verify the statement for all initial distributions for logistical equation (1), but only for the initial functions which belong (in the sense of distributions) to some of  $\varepsilon$ -neighborhood of invariant



Dolean measure. At that time, the theorem of Romanenko and Sharkovsky for almost all initial distributions on some massive set is true for Jakobson measure.

The considered problem can easily find application to a number of branches of physics. The existence of periodic low-frequency structures in the problem of variation of the properties of stochastic signal is known for dynamical systems (see, for example, [13], where the graphics of a computer experiment for «filtrational» stochastic trajectories is described). The methods can be applied to functional diagnostic of dynamical systems that is in wide use in science.

### Applications to abstract problems of statistical physics

We recall that for given unimodal  $f$  (for example, defined by conditions of theorem 6.6 [9]), there exist the invariant measures  $\gamma_{\mu_1}$ , also invariant by space translation  $\tau$ , such that almost all (with respect to the measure) trajectories defined in hyperfinite sense are situated on the closing  $\text{Per}(f)$  in the sense of converging

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^1 X_t^2 d\gamma_\mu(t) \rightarrow \overline{\text{Per}(f)} \quad (34)$$

where the convergence at the right part must be defined as «superweak» convergence, i.e. with respect to measure  $\gamma_\mu(t)$  in the nonstandard sense and to measure  $\mu$  in the standard one.

It is interesting (for example, from the viewpoint of computer modelling) how the limiting relation (34) in the «strong» sense can be defined. Here we consider only intuitive aspect of the method applicable for the problem solution. Indeed, as noted above (Lemma 1), in the case of self-stochasticity, if the map  $f_\lambda$  is not of attractive and non-hyperbolic orbit, then  $f \in C^2(I, I)$  and has  $f_\lambda$ -invariant measure  $\mu_\lambda$  absolutely continuous with respect to Lebesgue measure  $dx$  ( $\mu_\lambda < dx$ ).

From the Radon–Nikodim theorem, the probabilistic measure absolutely continuous with respect to a Lebesgue measure exists, if and only if, there is  $L^1$  function such that

$$\mu(A) = \int_A P(x) dx. \quad (35)$$

Note that for  $SL^2(M_t)$  martingals, it may happen that such measure does not exist.

Suppose that  $\delta(x)$ -masses of Dirac are situated on  $\text{Per}(f)$ . This supposition is reasonable from the viewpoint of physics of many particles [4]. We derive from (34) and ergodic theorem of Birkhoff and Hinchin that

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \int_0^1 X^2 d\mu_t \rightarrow \int f d\mu_t = \text{Per}(f) \mu. \quad (36)$$

The theorem of Birkhoff and Hinchin is applicable here, because all  $t \gg$  measure and the Leab measure. So the iterated integral is defined correctly.

Let  $\mu(x) = \lambda(x)dx$ . Then the last relation follows from (35). Usually, the analysis is «stopped» at (34) [5], because the deviation of Radon–Nikodim does not exist for the measure defined in this paper.

This remark is aimed to demonstration of the analogy to Romanenko and Sharkovsky theorem not only in the sense of weak convergence, but also «in each point»-convergence. Indeed, such statement (or supposition) can be easily derived from the Lemma for  $\lambda^2$ -martingals formulated above. It is sufficient to consider the random function

$$\mu_t = f(\eta_t) - \int_0^t \Omega f(\eta_s) ds \quad (37)$$

where  $\Omega$  is Markovian generator, and for each  $f \in D(\Omega)$  the function  $M_t$  is martingal ( $D(\Omega)$  is the sensitive sphere of definition of the generator) [5].

Let  $f(\eta) = \eta(x)$  at some fixed  $x \in Z^1$ . The average value  $E^n|M_t|$  is bounded about  $t$  (theorem 3.4, [9]) and, consequently, by the theorem about of convergence of martingals almost everywhere, there exist the limit  $\lim_{t \rightarrow \infty} M_t$  and this limit is

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^1 \Omega f(\eta_s) ds = \int_0^\infty \Omega f(\eta_s) ds \quad (38)$$

almost everywhere (see theorem 3.4). Consequently, there exist  $\lim_{t \rightarrow \infty} f(\eta_t)$  almost everywhere (see [5, p. 334],). For  $\lambda < \lambda_c^1$ , the only possible value is zero, i.e. for each  $\eta \in X$  and  $x \in SP^n[\eta_t(x)] = 0$  for  $t = 1$ .

But it is easily seen, that for a complicated map  $f_\lambda$  we can define  $\lambda_c^2$  that for  $\lambda > \lambda_c^2$  the set of all invariant measures  $\mu \in J$  is consisting of two points  $\{J_1(\lambda), J_2(\lambda)\}$ . As a result we receive an «analogy» of Romanenko and Sharkovsky theorem in the strong sense of convergence to random  $\omega$ -limit set with probability  $p^n[\eta_t(x) = \bullet] = 1$ .

1. A.N. Sharkovsky, E.Yu. Romanenko, Int. J. Bifurc. Chaos Appl. Sci. Eng. **2**, 31 (1992).
2. M.N. Jacobson, Commun. Math. Soc. **81**, 39 (1981).
3. А.Н. Шарковский, Е.Ю. Романенко, Доповіді НАН України № 10, 33 (1992).
4. А.С. Холево, Вероятностные и статистические аспекты квантовой теории, Наука, Москва (1980).
5. T.M. Ligget, Interacting Particle Systems, Springer, Berlin (1985).
6. A.N. Sharkovsky, E.Yu. Romanenko, Int. J. Bifurc. Chaos **9**, 1285 (1999).
7. A.N. Sharkovsky A.G. Sivak, J. Nonlinear Math. Phys. **1**, 147 (1994).
8. P. Reimann, J. Stat. Phys. **85**, 403 (1996).
9. А.Н. Шарковский, С.Ф. Коляда, А.Г. Спивак, В.В. Федоренко, Динамика одномерных отображений, Наукова думка, Киев (1989).
10. С. Альбеверио, Й. Фенстад, Р. Хезг-Крон, Т. Линдстрем, Нестандартные методы в стохастическом анализе и математической физике, Мир, Москва (1990).
11. M. Misiurewicz, Publ. Math. Inst. Hautes Étud. Sci. **53**, 17 (1981).

12. *A. Benassi, J.-P. Fouque*, Internat. Ser. Numer. Math. **102**, 33 (1991).
13. *I.B. Krasnyuk*, Quant. Phys. Lett. **6**, 13 (2017).

*И.Б. Краснюк, В.М. Юрченко, Т.Н. Мельник*

#### «МАРТИНГАЛЬНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ» ШАРКОВСКОГО ДЛЯ ПРОСТОГО ЛОГИСТИЧЕСКОГО ОТОБРАЖЕНИЯ

Представлены результаты анализа поведения однопараметрического семейства функций  $f_\lambda(x)$ , определяемого непрерывным разностным уравнением и имеющего периодическую орбиту-аттрактор. Показано, что все вероятностные  $f_\lambda$ -инвариантные меры являются сингулярными по отношению к мере Лебега  $dx$ , и итерации  $f_\lambda^n dx$  сходятся в слабой  $*$ -топологии к дискретной инвариантной мере. Предполагается, что данная ситуация является типичной с топологической точки зрения. Это утверждение доказано для асимптотического поведения случайных траекторий, если разрешены только переходы к ближайшему окружению. Классическим примером соответствующих физических проблем является мера Винера, но случайные процессы, как правило, являются Гауссовыми.

**Ключевые слова:** разностное уравнение, считающая мера, мартингал, фильтрация, аттрактор

PACS: 61.72.Ji, 61.72.Lk

В.В. Малащенко<sup>1,2</sup>, Т.И. Малащенко<sup>3</sup>

## СПЕЦИФИКА ДЕФОРМАЦИОННОГО УПРОЧНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ПРИ ВЫСОКИХ ВНЕШНИХ НАГРУЗКАХ

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

<sup>2</sup>Донецкий национальный университет

<sup>3</sup>Донецкий национальный технический университет

Статья поступила в редакцию 23 ноября 2022 года

*Теоретически проанализированы неупругие процессы в металлах и сплавах в условиях высокоэнергетических внешних воздействий. В рамках теории динамического взаимодействия структурных дефектов (ДВД) получена аналитическая зависимость динамического предела текучести сплава от плотности дислокаций. Показано, что при высоких внешних нагрузках эта зависимость становится немонотонной и имеет минимум.*

**Ключевые слова:** структурные дефекты, дислокации, прочность, пластичность, высокоскоростная пластическая деформация

Деформационное упрочнение материалов – довольно традиционный и хорошо изученный способ улучшения механических свойств функциональных металлов и сплавов. Основным носителем пластической деформации являются дислокации. Увеличение их плотности при деформировании материалов приводит к затруднению дислокационного движения по кристаллу, в результате материал упрочняется. В условиях квазистатической деформации такое упрочнение удовлетворительно описывается формулой Тейлора, согласно которой предел текучести металла возрастает пропорционально квадратному корню из плотности дислокаций [1].

Однако в случае высокоскоростной деформации ситуация существенно изменяется, и при определенных условиях зависимость механических свойств от плотности дислокаций становится немонотонной. Высокоскоростная деформация имеет место в условиях высокоэнергетических внешних воздействий, реализующихся как на стадии изготовления различных изделий (ковка, штамповка, динамическое канально-угловое прессование), так и в процессе эксплуатации [2–8]. Автором [9] были получены условия, при которых зависимость динамического предела текучести от плотности дислокаций отклоняется от соотношения Тейлора и имеет максимум. В настоящей работе рассмотрен случай, когда в условиях высокоскоростной деформации эта зависимость также становится немонотонной, но имеет минимум.

При высокоскоростной деформации кинетическая энергия дислокаций превышает энергию их взаимодействия со структурными дефектами,

дислокации совершают надбарьерное скольжение, а перемещение по кристаллу больших дислокационных ансамблей в значительной степени определяется эффектами коллективного динамического взаимодействия, описанными в развитой нами теории ДВД [9–12].

Рассмотрим случай, когда коллективное взаимодействие атомов легирующей примеси с дислокациями вносит главный вклад в силу динамического торможения, а при формировании спектральной щели доминирующим является коллективное взаимодействие дислокаций между собой. Такая ситуация может быть реализована при высоких значениях плотности дислокаций и скорости пластической деформации:  $\rho = 10^{15} - 10^{16} \text{ м}^{-2}$ ,  $\dot{\epsilon} = 10^8 - 10^9 \text{ с}^{-1}$ .

В этом случае щель в спектре дислокационных колебаний описывается выражением

$$\Delta = \Delta_{\text{dis}} = b \sqrt{\frac{\rho M}{m}} \approx c \sqrt{\rho}, \quad M = \frac{\mu}{2\pi(1-\gamma)}. \quad (1)$$

Здесь  $b$  – модуль вектора Бюргерса,  $m$  – масса единицы длины дислокации,  $c$  – скорость распространения поперечных звуковых волн в кристалле,  $\mu$  – модуль сдвига,  $\gamma$  – коэффициент Пуассона.

Воспользовавшись результатами теории ДВД, получим зависимость динамического предела текучести от плотности дислокаций, которая в этом случае становится немонотонной и имеет минимум

$$\tau = \mu \left( \alpha b \sqrt{\rho} + \frac{n_d \chi^2 \dot{\epsilon}}{c \rho^2 b^3} \right), \quad (2)$$

где  $\alpha$  – безразмерная константа порядка единицы,  $n_d$  – безразмерная концентрация легирующей примеси,  $\chi$  – параметр ее несоответствия.

Динамический предел текучести имеет минимум при значении плотности дислокаций

$$\rho_{\text{min}} = \left( \frac{4 n_d \chi^2 \dot{\epsilon}}{\alpha b^4 c} \right)^{2/5}. \quad (3)$$

Теория ДВД является теорией конкурирующих взаимодействий. При высокоскоростной деформации энергия внешних воздействий переходит в энергию дислокационных колебаний в плоскости скольжения, поэтому эффективность возбуждения этих колебаний, а следовательно, и эффективность торможения дислокаций существенно зависят от вида дислокационного колебательного спектра, прежде всего от наличия в нем щели. Различные типы структурных дефектов вносят вклад как в формирование спектральной щели, так и непосредственно в силу динамического торможения дислокаций. Смена доминирования конкурирующих взаимодействий приводит к появлению экстремума на графике зависимости предела текучести от характеристик структурных дефектов. В рассматриваемом нами случае минимум возникает при переходе

от доминирования вклада точечных дефектов в торможение движущихся дислокаций к доминированию их торможения другими дислокациями.

Проведенный анализ позволяет сделать вывод о том, что в условиях высокоскоростной деформации большую роль играют коллективные динамические эффекты взаимодействия структурных дефектов, что приводит к более сложным зависимостям механических свойств сплавов от характеристик этих дефектов.

Полученный результат может быть полезен при анализе неупругого поведения металлов и сплавов под действием высоких внешних нагрузок.

1. *P. Хоникомб*, Пластическая деформация металлов, Мир, Москва (1972).
2. *A. Singla, A. Ray*, Phys. Rev. **B105**, 064102 (2022).
3. *H. Fan, Q. Wang, J.A. El-Awady*, Nat. Commun. **12**, 1845 (2021).
4. *D. Batani*, EPL **114**, 65001 (2016).
5. *R.W. Armstrong, S.M. Walley*, Int. Mater. Rev. **53**, 105 (2008).
6. *D. Tramontina, P. Erhart, T. Germann, J. Hawreliak, A. Higginbotham, N. Park, R. Ravelo, A. Stukowski, M. Suggit, Y. Tang, J. Wark, E. Bringa*, High Energy Density Phys. **10**, 9 (2014).
7. *P.N. Mayer, A.E. Mayer*, J. Appl. Phys. **120**, 075901 (2016).
8. *D. Batani, F. Strati, H. Stabile, M. Tomasini, G. Lucchini, A. Ravasio, M. Koenig, A. Benuzzi-Mounaix, H. Nishimura, Y. Ochi, J. Ullschmied, J. Skala, B. Kralikova, M. Pfeifer, Ch. Kadlec, T. Mocek, A. Präg, T. Hall, P. Milani, E. Barborini, P. Piseri*, Phys. Rev. Lett. **92**, 065503 (2004).
9. *В.В. Малащенко*, ФТТ **9**, 1391 (2021).
10. *V.V. Malashenko*, Physica B Condens. Matter **404**, 3890 (2009).
11. *В.Н. Варюхин, В.В. Малащенко*, Известия РАН. Серия физическая **82**, 1213 (2018).
12. *В.В. Малащенко*, ФТТ **11**, 1804 (2022).

*V.V. Malashenko, T.I. Malashenko*

#### SPECIFIC FEATURES OF STRAIN HARDENING OF METALS AND ALLOYS UNDER HIGH EXTERNAL LOAD

Inelastic processes in metals and alloys under high-energy external actions are theoretically analyzed in the paper. Within the framework of the theory of dynamic interaction of structural defects (DID), an analytical dependence of the dynamic yield strength of an alloy on the dislocation density is obtained. It is shown that at high external load, the dependence becomes nonmonotonic with a minimum.

**Keywords:** structural defects, dislocations, strength, plasticity, high rate plastic strain

PACS: 61.46.-w, 92.40.kc

С.Ю. Прилипко, Ю.А. Кудрявцев, И.И. Брюханова, Г.К. Волкова,  
Г.Н. Головань, В.А. Глазунова, В.В. Бурховецкий

## КЕРАМИКА С ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ КАК ФИЛЬТРУЮЩИЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ОЧИСТКИ ШАХТНЫХ ВОД

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

Статья поступила в редакцию 20 июля 2022 года

*Проведены испытания эффективности пористой керамики из оксида алюминия для очистки шахтных вод. Исследована зависимость производительности керамических фильтров в зависимости от их толщины и создаваемого давления. Изучена микроструктура твердых загрязнителей до фильтрования, определен их химический состав. Экспериментально установлены возможности очистки шахтной воды корундовыми керамическими фильтрами, а также их многократной регенерации и последующего применения.*

**Ключевые слова:** керамика, оксид алюминия, фильтрование, очистка воды

### Введение

Для очистки шахтных вод существует широкий спектр способов, но применяемые технологии сводятся в основном к механической очистке, позволяющей эффективно удалить взвешенные вещества, нефтепродукты, бактериальные загрязнения и частично железо [1]. Такого рода очистка представляет собой компромисс между ее глубиной, производительностью и затратами. Известные способы очистки имеют свои слабые стороны: отстаивание – длительность; осаждение и коагуляция – необходимость постоянной траты реагентов; сорбция – сложность регенерации и низкая избирательность сорбентов; обратный осмос – низкая производительность и необходимость предварительной очистки и др.

Среди фильтрующих материалов широко распространены полимерные мембраны и тканевые фильтры, которые, однако, крайне чувствительны к действию агрессивных сред и высоких температур, что к тому же снижает возможности их очистки и многократного использования. Необходимо отметить, что на практике для эффективной очистки вод требуется комбинация из различных приемов на разных стадиях водоподготовки.

Керамические фильтры из оксида алюминия обладают исключительной химической стойкостью, благодаря которой их можно использовать при фильтрации отходов производств, а также термической стойкостью, позволяющей проводить регенерацию при помощи термической обработки. При этом оксид алюминия является одним из самых дешевых материалов для изготовления керамики.



Наиболее распространенным способом получения пористых материалов считается [2] создание составов с летучими либо выгорающими компонентами с последующим их термическим удалением и формированием пустот на их месте. Однако такой подход не лишен недостатков. В частности, структура керамики, остающаяся после удаления летучих компонентов, становится непрочной вследствие неравномерного распределения пор и образования крупных пустот.

Цель настоящей работы – получение пористой керамики с равномерным распределением пор субмикронного размера, пригодной для применения в качестве фильтров.

### Материалы и методика исследования

Для получения нанодисперсного оксида алюминия применяли способ химического осаждения раствором аммиака (ЧДА) из раствора сульфата аммония (Ч) с последующим прокаливанием. В зависимости от температуры прокаливания порошки отличались дисперсностью и фазовым составом. Дисперсный состав частиц определяли с использованием просвечивающей (трансмиссионной) электронной микроскопии на микроскопе JEM-200A фирмы «JEOL» при ускоряющем напряжении 200 kV, а также сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JSM-6490LV.

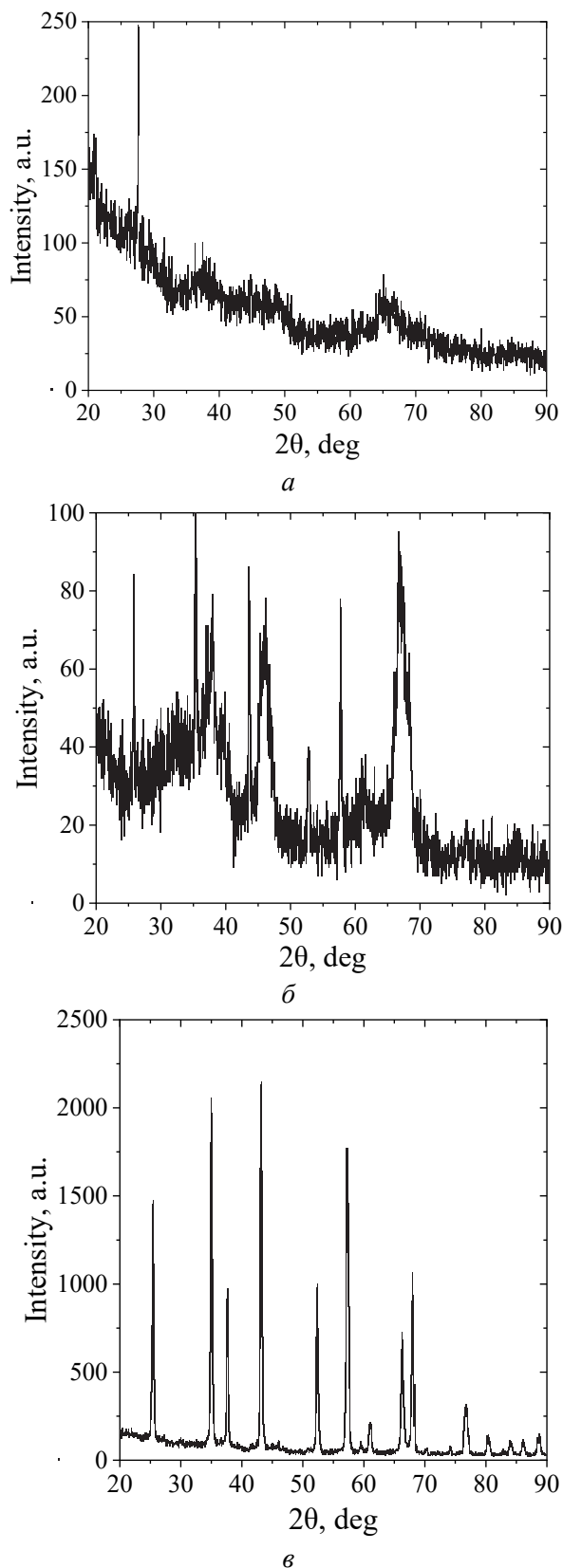
Гидроксид алюминия получали методом обратного осаждения водного раствора сульфата алюминия. Образовавшийся гель фильтровали с помощью бумажного фильтра и сушили при температуре не более 100°C с последующим измельчением.

### Обсуждение результатов

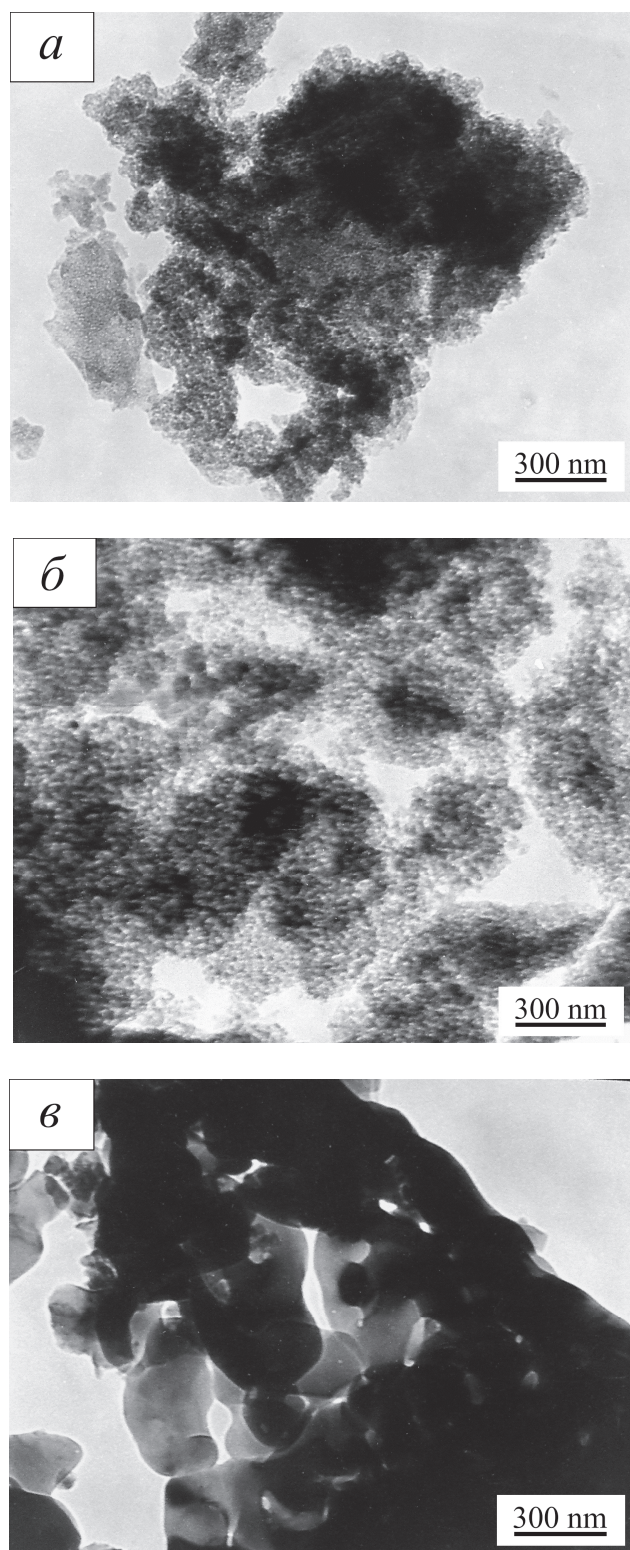
Поскольку температуры разложения  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и температуры превращения  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  существенно различаются в зависимости от способов его получения [3,4], на первом этапе исследовали состав и структуру порошков, прокаленных при разных температурах. Температура 500°C (порошок I) была выбрана ввиду близости к средней температуре разложения  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , взятой из литературных данных [4,5]. Температура 900°C (порошок II) соответствует ожидаемой температуре превращения  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При 1100°C (порошок III) это превращение должно завершиться. Рентгенограммы порошков приведены на рис. 1.

Кроме того, разные температуры прокаливания привели к различиям в морфологии полученных нанопорошков (рис. 2). Они заключались в разном размере частиц, размере и прочности агрегатов и, как следствие, плотности компактов после холодного изостатического прессования.

Поскольку рентгеновские исследования показали, что формирование  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  полностью завершилось только в порошке III, возникала опасность растрескивания компактов порошков I и II при их спекании (вследствие изменения объема [6] или испарения воды, образующейся при разложении  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). При спекании необходимо принимать во внимание изменение теоретической плотности при превращении  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $3.4 \text{ g/cm}^3$ ) в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $3.96 \text{ g/cm}^3$ ) [7].

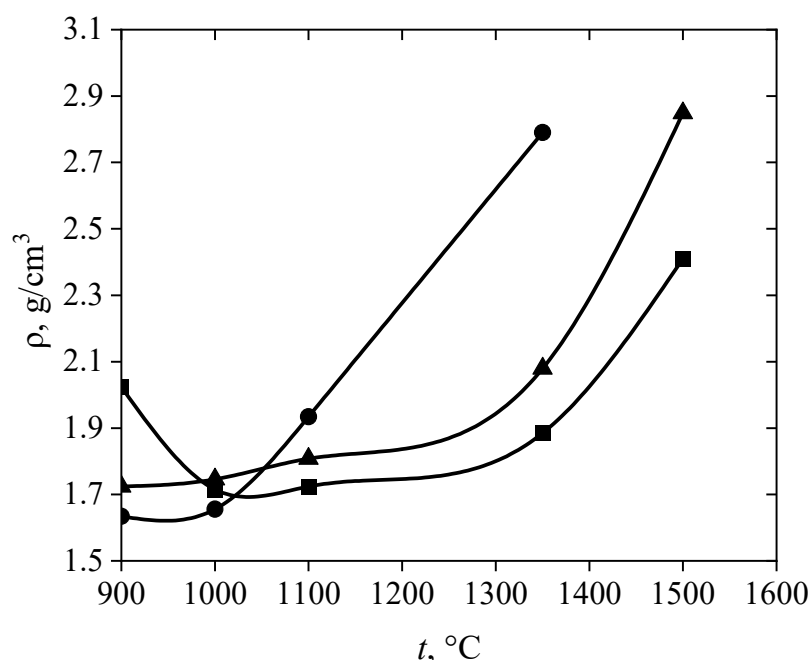


**Рис. 1.** Рентгенограммы порошков после прокаливании при различных температурах: *a* – порошок I (500°C, 6 h): 60% кристаллический  $\text{AlOOH}$ , 40% аморфный  $\text{AlOOH}$ ; *б* – порошок II (900°C, 6 h): 70%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 30%  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; *в* – порошок III (1100°C, 3 h):  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$



**Рис. 2.** Структура нанопорошков по данным электронной микроскопии: *а, б, в* – соответственно порошки I, II, III

С целью получения структуры с равномерно распределенной пористостью было проведено исследование усадки при спекании материалов при разных температурах (рис. 3). Снижение плотности порошка I после спекания при 1000°C объясняется потерей массы вследствие разложения  $\text{AlOOH}$  и удаления воды. Порошок II не прокаливали при 1500°C ввиду его высокой плотности, которая могла препятствовать фильтрующей способности образца. Из приведенных результатов сделан вывод, что перспективным при получении фильтрующих материалов является порошок I, спеченный при 1350°C, поскольку он имел наименьшую плотность даже при температуре спекания, необходимой для достижения прочности, достаточной для фильтрования. При этом все образцы, спеченные при меньших температурах, не демонстрировали прочность, позволяющую использовать их для этой цели. Изучение микроструктуры полученной пористой керамики показало ее высокую однородность (рис. 4), открытую пористость с малыми размерами пор.



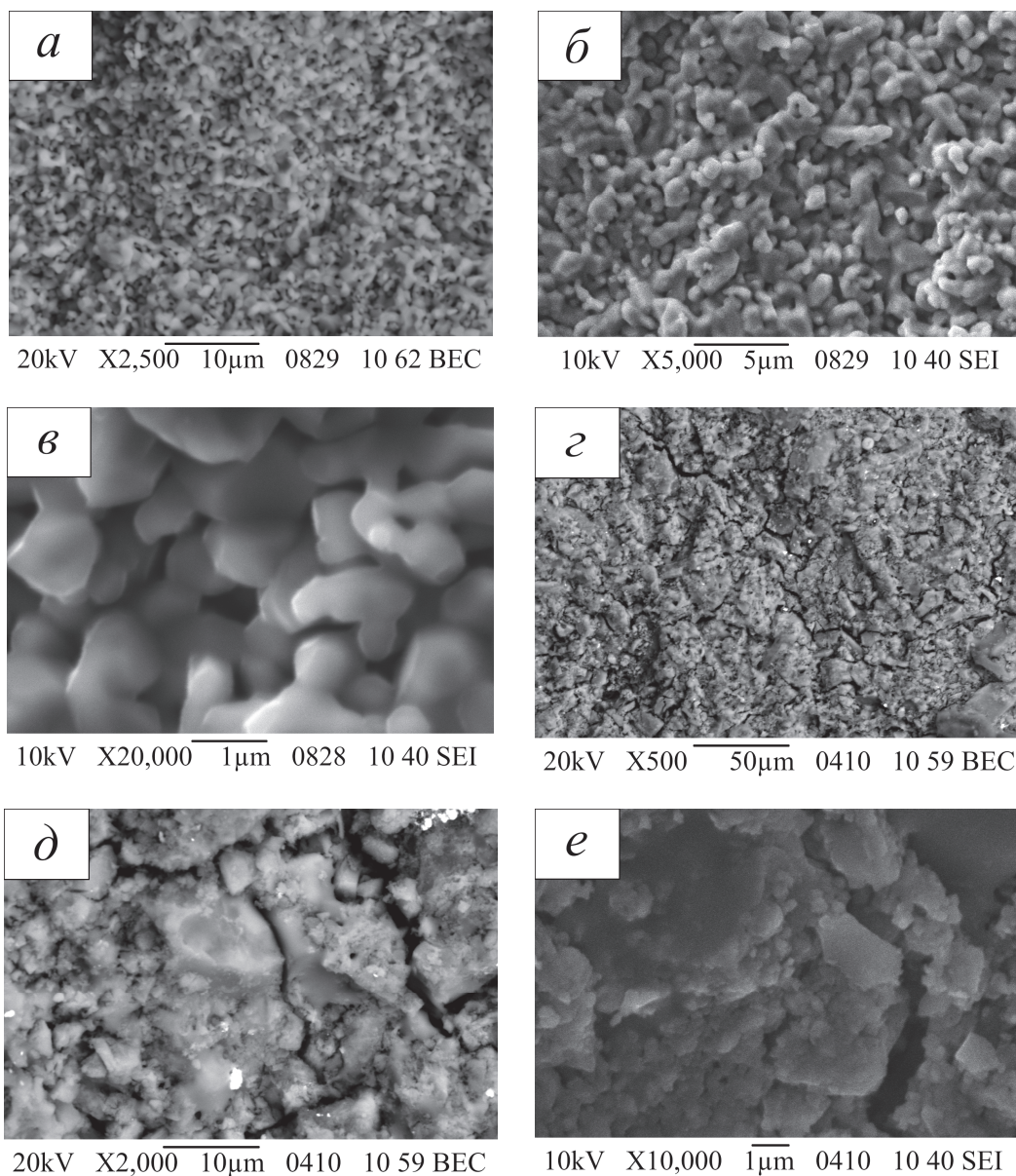
**Рис. 3.** Плотности образцов, спеченных из порошков I (●), II (▲), III (■) различной дисперсности. Давление прессования 100 МПа, время изотермической выдержки 10 h для 900, 1000 и 1100°C, 5 h – для 1300 и 1500°C

Для измерения фильтрующей способности полученной керамики применяли суспензию дезагрегированного в воде нанопорошка из углерода с минимальным размером частиц 50 nm (рис. 5). Аналогичные исследования были проведены для пробы шахтной воды, состав которой приведен на рис. 6.

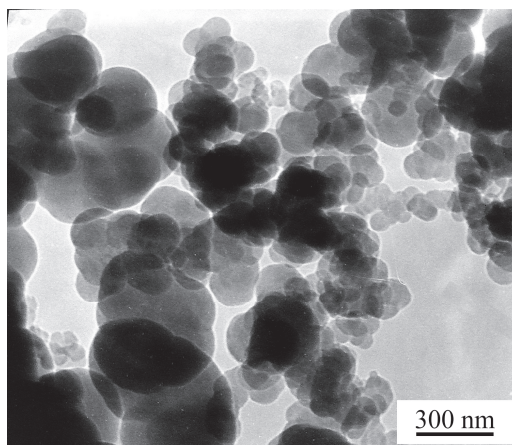
В обоих случаях после фильтрования вода стала прозрачной и бесцветной. Успешно отделены все твердые частицы, в том числе размером порядка 50 nm. Очистку фильтра, применявшегося для отделения углеродных наночастиц, проводили путем выжигания их при температуре 1000°C. Фильтр, использовавшийся для очистки шахтной воды, помещали в раствор лимонной кислоты для удаления солей металлов. После таких видов обработки обе керамические пластины были снова пригодны для применения. Исследова-



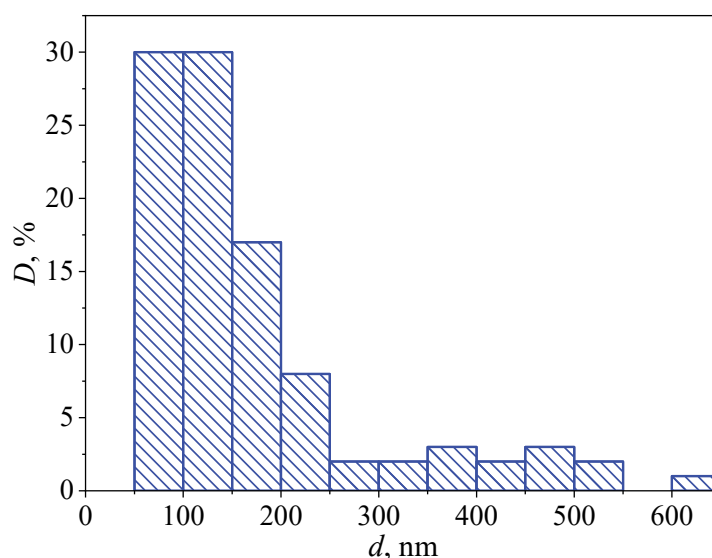
ния микроструктуры не выявили изменений после указанных обработок, также отсутствовали случаи потери массы. При повторных измерениях фильтрующей способности по-прежнему не наблюдалось твердых частиц в отфильтрованных образцах шахтной воды.



**Рис. 4.** Структуры образцов при различной степени увеличения: *а–в* – полученный высокопористый (пористость 60%) керамический образец  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (порошок I, температура спекания  $1350^\circ\text{C}$ ); *г–е* – керамика (пористость 50%) с микротрещинами и неравномерно распределенной пористостью, полученная из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с отклонениями от оптимального технологического режима



*a*



*б*

**Рис. 5.** Дисперсный состав наночастиц порошка из углерода, применявшегося для проверки эффективности керамических фильтров: *a* – микрофотография наночастицы, *б* – распределение наночастиц  $D$  по размерам  $d$

Как видно из графиков рис. 7, скорость фильтрования почти линейно растет с повышением давления воды. С учетом высокой прочности керамических фильтров (до 50 МПа при испытаниях на четырехточечный изгиб) это дает возможность многократно повышать их производительность по сравнению с фильтрованием без давления (таблица). При этом прочность указанной в таблице керамики с пористостью 70% не позволяет использовать ее для фильтрования жидкости с применением нагнетаемого давления. Тем не менее нам представляется, что дальнейшее изучение формирования структуры пористой керамики позволит достичь повышения прочности даже высокопористых материалов и расширить возможности их применения.

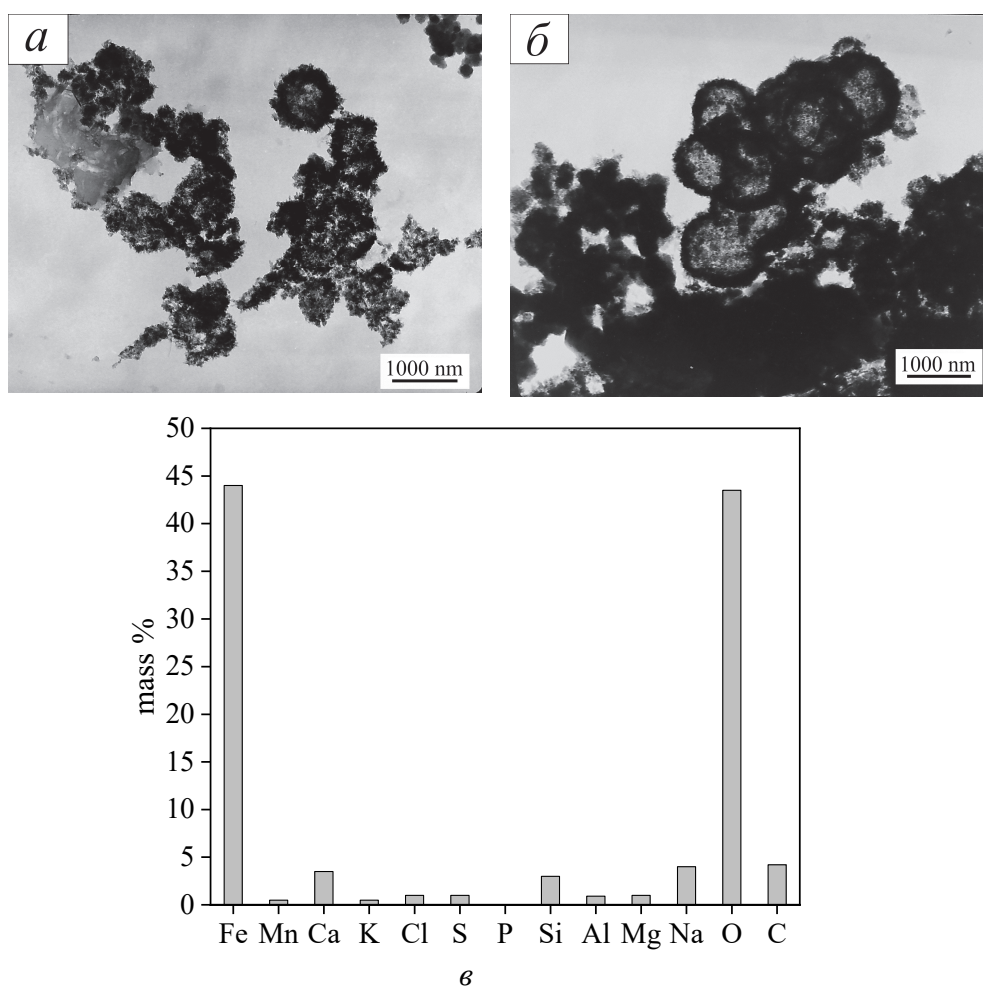


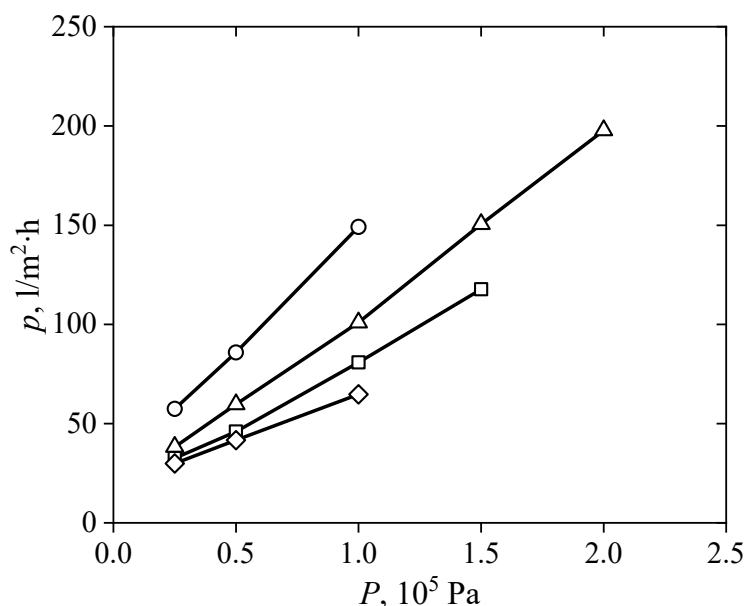
Рис. 6. Дисперсный (а, б) и химический (в) составы примесей шахтной воды

Таблица  
Фильтрующая способность керамики с различной пористостью,  
полученной из порошка I (температура спекания 1350°C)

Пористость, %	Давление прессования, МПа	Время спекания, h	Толщина фильтра, mm	Скорость фильтрования, l/m <sup>2</sup> ·h
45	600	2	3	5
60	100	5	3	9
70	100	2	6	15

Примечание. Рабочая жидкость – дистиллированная вода, температура 20°C, высота уровня воды 1 м.





**Рис. 7.** Зависимость от величины нагнетаемого давления  $P$  производительности  $p$  керамических фильтров различной толщины, мм:  $\circ$  – 2,  $\Delta$  – 3,  $\square$  – 4,  $\diamond$  – 5. Керамика получена из порошка I: температура спекания  $1350^\circ\text{C}$ , давление прессования 100 МПа, время изотермической выдержки 5 h, пористость керамики 60%, температура воды  $20^\circ\text{C}$

### Заключение

В результате проведенных исследований была разработана технология получения керамики с равномерным распределением пор. Структура материала позволяет фильтровать суспензии, в том числе с размером твердых частиц 50 nm.

Решена проблема растрескивания при спекании наночастиц оксида алюминия, связанная с изменением удельного объема при переходе из  $\gamma$ - в  $\alpha$ -модификацию  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Поставленные задачи достигнуты благодаря обнаружению оптимальных параметров получения нанопорошков оксида алюминия и исследованию формирования микроструктуры керамики, получаемой спеканием этих порошков. Для этого был изучен комплекс проблем: зависимость температуры фазового перехода от способа получения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и размера частиц, более низкая температура спекания наночастиц, а также их склонности к образованию прочных агрегатов.

По сравнению с полимерными, тканевыми, бумажными или использующими адсорбционные свойства активированного угля, полученные керамические фильтры обладают рядом преимуществ: низкой стоимостью сырья, высокой химической стойкостью (не подвержены коррозии, устойчивы к воздействиям кислот и щелочей), термической стойкостью и, как следствие, возможностью многократной термической или химической регенерации фильтрующего материала.

1. А.А. Куликова, Ю.А. Сергеева, Т.И. Овчинникова, Е.И. Хабарова, Горный информационно-аналитический бюллетень № 7, 135 (2020).
2. P.S. Liu, G.F. Chen, Porous Materials: Processing and Applications, Butterworth-Heinemann (2014).

3. O.V. Al'myasheva, E.N. Korytkova, A.V. Maslov, V.V. Gusarov, Inorg. Mater. **41**, 460 (2005).
4. P.-L.Chang, Yu-Chun Wu, Ssu-Jung Lai, Fu-Su Yen, J. Eur. Ceram. Soc. **29**, 3341 (2009).
5. В.А. Рабинович, З.Я. Хавин, Краткий химический справочник, Химия, Ленинград (1978).
6. I. Levin, D. Brandon, J. Am. Ceram. Soc. **B81**, 1995 (1998).
7. Р.А. Кунер, Свойства веществ: Справочник, Хабаровск (2009).

S.Yu. Prilipko, Yu.A. Kudryavtsev, I.I. Bryukhanova, G.K. Volkova, G.N. Golovan, V.A. Glazunova, V.V. Burkhovetsky

# CERAMICS WITH A POROUS STRUCTURE AS A FILTER MATERIAL FOR MINE WATER PURIFICATION

The effectiveness of porous alumina ceramics for mine water purification has been tested. The dependence of the throughput of ceramic filters on the thickness and the generated pressure has been studied. The microstructure of solid pollutants before filtration has been studied, and their chemical composition has been found. The possibility of purification mine water with corundum ceramic filters has been experimentally established as well as the possibility of their multiple regeneration and subsequent use.

**Keywords:** ceramics, alumina, filtration, water purification

**Fig. 1.** X-ray patterns of powders after calcination at varied temperature: *a* – powder composition I (500°C, 6 h): 60% crystalline AlOOH, 40% amorphous AlOOH; *б* – powder composition II (900°C, 6 h): 70%  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 30%  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; *в* – powder composition III (1100°C, 3 h):  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Fig. 2.** Structure of nanopowders according to electron microscopy data: *a*, *б*, *в* – powders I, II, III, respectively

**Fig. 3.** Densities of samples sintered from powders of different dispersions I (●), II (▲), III (■). Pressing pressure is 100 MPa, isothermal holding time is 10 h for 900, 1000 and 1100°C, 5 h for 1300 and 1500°C

**Fig. 4.** Structures of samples at different degrees of magnification: *a–в* – obtained highly porous (porosity 60%) ceramic sample Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (powder I, sintering temperature 1350°C); *г–е* – ceramics (porosity 50%) with microcracks and irregularly distributed porosity obtained from  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with deviations from the optimal technological mode

**Fig. 5.** Dispersive composition of carbon nanoparticles used to test the efficiency of ceramic filters; *a* – microphotography of nanoparticles, *б* – distribution of nanoparticles *D* by size *d*

**Fig. 6.** Dispersive (*a*, *б*) and chemical (*в*) compositions of mine water impurities

**Fig. 7.** Discharge pressure *P* dependence of the efficiency *p* of ceramic filters of different thicknesses, mm: ○ – 2, Δ – 3, □ – 4, ◇ – 5. Ceramics obtained from powder I: sintering temperature 1350°C, pressing pressure 100 MPa, holding time 5 h, porosity 60%, water temperature 20°C

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

Л.А. Сайпулаева<sup>1</sup>, В.С. Захвалинский<sup>2</sup>, А.Г. Алибеков<sup>1</sup>,  
З.Ш. Пирмагомедов<sup>1</sup>, А.В. Кочура<sup>3</sup>, М.М. Гаджиалиев<sup>1</sup>,  
С.Ф. Маренкин<sup>3</sup>, А.И. Риль<sup>3</sup>

## МАГНЕТОТРАНСПОРТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЛАВА $n\text{-(Cd}_{0.69}\text{Zn}_{0.31})_3\text{As}_2$ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

<sup>1</sup>Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала

<sup>2</sup>Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород

<sup>3</sup>Юго-Западный государственный университет, Курск

<sup>4</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Статья поступила в редакцию 14 сентября 2022 года

*Изучено влияние всестороннего давления и температуры на удельное электросопротивление, коэффициент Холла и магнетосопротивление полупроводника  $n\text{-(Cd}_{0.69}\text{Zn}_{0.31})_3\text{As}_2$ . Исследования показали, что данный сплав проявляет сложное поведение при высоком давлении: в поле 5 кОе с ростом давления до 1 ГПа положительное магнетосопротивление увеличивается до максимума, а при давлении больше 1.5 ГПа – становится отрицательным.*

**Ключевые слова:** высокие давления, фазовые переходы, удельное электросопротивление, коэффициент Холла, магнитное поле

### Введение

Полупроводники  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  и  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  кристаллизуются при разных температурах в серии тесно связанных структур, которые можно рассматривать как различные искажения антифлюоритовой структуры [1,2].  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  – это полупроводник с низкой подвижностью носителей и прямой шириной запрещенной зоны, равной 1.0 эВ [3], при комнатной температуре его подвижность дырок составляет всего  $10 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ . Ширина запрещенной зоны  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  отрицательна и составляет от –0.3 до –0.7 эВ [4], подвижность электронов при 5 К достигает  $9 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  [5]. Полупроводник  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  всегда относится к  $n$ -типу из-за вакансий As, а  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  – к  $p$ -типу, поскольку дополнительные вакансии Zn служат акцепторами электронов. Оба типа носителей обусловлены вакансиями элементов. В  $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$  осуществляется переход от  $n$ - к  $p$ -типу, при этом ширина запрещенной зоны линейно увеличивается с ростом концентрации Zn [6].

На рис. 1 приведена диаграмма состояния  $\text{Zn}_3\text{As}_2\text{--Cd}_3\text{As}_2$  с непрерывными рядами жидких, а также  $\alpha''$ - и  $\beta$ -твердых растворов  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)_3\text{As}_2$ . Наряду с

$\alpha''$ -твердыми растворами в системе  $\text{Zn}_3\text{As}_2$ – $\text{Cd}_3\text{As}_2$  при температурах ниже 740 К существует широкая ( $0.17 < x < 0.55$ ) область  $\alpha'''$ -твердых растворов.

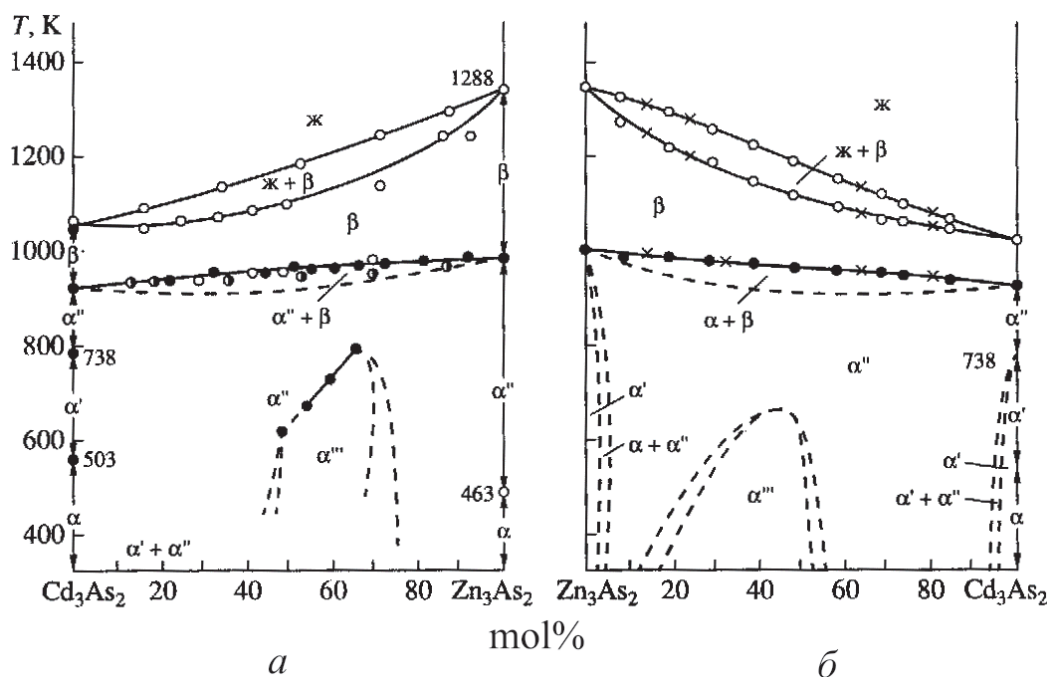
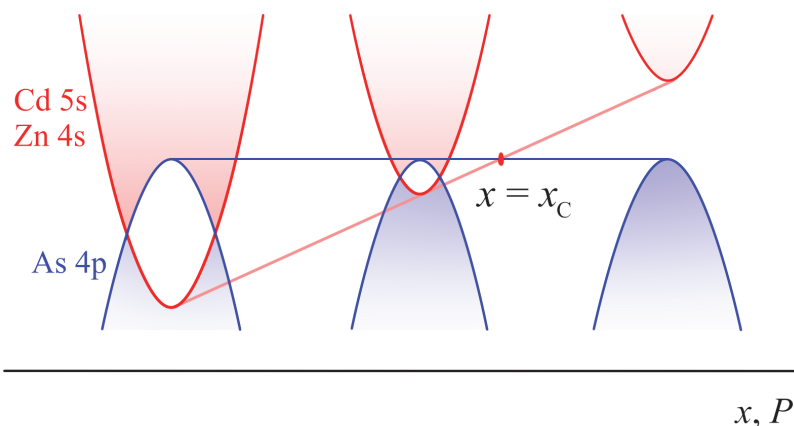


Рис. 1. Диаграммы состояния системы  $\text{Zn}_3\text{As}_2$ – $\text{Cd}_3\text{As}_2$  по данным [1]

На диаграмме состояния системы  $\text{Zn}_3\text{As}_2$ – $\text{Cd}_3\text{As}_2$  (рис. 1,а [7])  $\alpha'' \leftrightarrow \beta$ -превращение при постоянной для каждого состава температуре (штриховая линия [8]) определяет низкотемпературную границу двухфазной ( $\alpha'' + \beta$ )-области. Авторы [9] указывают на существование  $\alpha$ -твердых растворов (рис. 1,б). Проведенные ими теоретические исследования продемонстрировали, что вблизи соединений  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  и  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  имеют место узкие области ( $\sim 2 \text{ mol\%}$  при  $T = 298 \text{ K}$ )  $\alpha'$ -твердых растворов и двухфазные ( $\alpha' + \alpha''$ )-области. Дальнейшие исследования не обнаружили наличия  $\alpha$ -твердых растворов. При изучении системы  $\text{Zn}_3\text{As}_2$ – $\text{Cd}_3\text{As}_2$  подтверждено предположение авторов [7] о возможности существования фазы  $\alpha''$ - $\text{Zn}_3\text{As}_2$ , которая может быть стабилизирована при замещении 2 mol% цинка кадмием или другими примесями.

Изменения структур и физических свойств поликристаллических сплавов  $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$  исследовались в работах [6,7]. Эти сплавы кристаллизуются в примитивной тетрагональной структуре [7]. Большинство из них подвергаются переходу от  $n$ - к  $p$ -типу, когда  $x$  возрастает [4,10], а ширина запрещенной зоны линейно увеличивается с повышением концентрации Zn согласно магнитооптическим измерениям (рис. 2) [11].

Эффект Холла, удельное сопротивление и магнетосопротивление изучались в  $n$ - и  $p$ - $\text{Cd}_{3-x}\text{Zn}_x\text{As}_2$  ( $0 < x < 3$ ) с концентрацией носителей  $10^{15}$ – $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  в диапазоне температур от 1.8 до 370 К [11].



**Рис. 2.** Эволюция энергетических уровней  $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$  в зависимости от состава  $x$  и гидростатического давления [6]

Оценка значения  $x_c$ , при котором происходит переход дираковский полуметалл (ДПМ)–полупроводник, неоднозначна. Результаты исследования фотоэлектромагнитного эффекта свидетельствуют о том, что переход происходит в диапазоне составов  $0.045 < x < 0.25$ . Магнетотранспортные исследования кристалла показали, что  $x_c \approx 0.38$ . Подобные расхождения стимулируют необходимость более подробного изучения перехода ДПМ–полупроводник в  $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ .

Исследования электрических свойств твердых растворов  $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$  подтвердили существование топологического фазового перехода, регулируемого легированием Zn [6].

Первые исследования  $\text{Cd}_{3-x}\text{Zn}_x\text{As}_2$  в условиях гидростатического давления до 12 kbar при комнатной температуре проведены в работах [12,13], где измерены зависимости от давления удельного электрического сопротивления и коэффициента Холла. Результаты измерений показали, что для образцов  $0 \leq x \leq 0.9$  рост удельного сопротивления с повышением давления обусловлен только уменьшением подвижности электронов, при этом коэффициент Холла практически постоянен. Для образцов  $1.05 \leq x \leq 1.35$  при повышении давления рост удельного сопротивления обусловлен не только уменьшением подвижности электронов, но и снижением их концентрации, так как коэффициент Холла при этом увеличивается. Образцы с  $x = 1.5$  относятся к  $p$ -типу, но коэффициент Холла для них отрицателен при комнатной температуре, поскольку подвижность электронов выше, чем подвижность дырок. С ростом давления удельное сопротивление этих образцов сначала повышается, а затем снижается, коэффициент Холла значительно уменьшается.

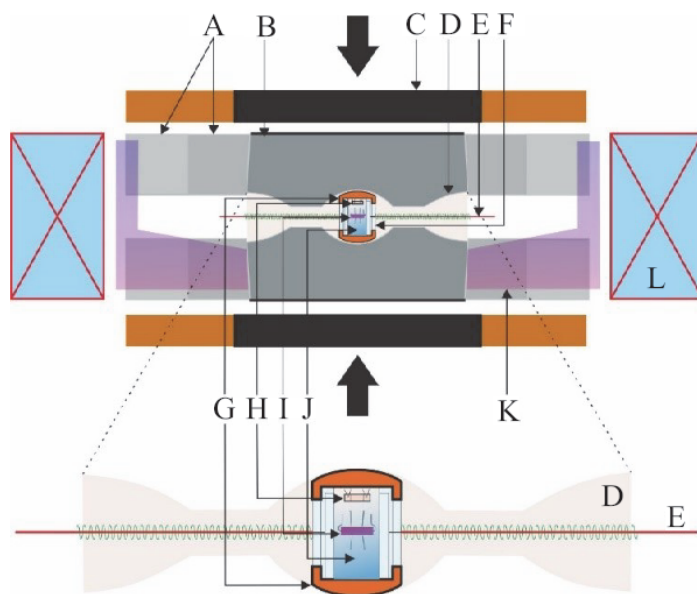
Экспериментальные результаты влияния гидростатического давления на электрические свойства твердых растворов  $\text{Cd}_{3-x}\text{Zn}_x\text{As}_2$  интерпретированы на основе моделей зонных структур  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  и  $\text{Zn}_3\text{As}_2$ , предложенных Лин Чунгом [12]. Данные, полученные при изучении монокристаллов  $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$  с  $0 < x < 0.33$  под давлением, экспериментально подтвердили

инверсию зонной структуры арсенида кадмия [13]. Определена эволюция зонной структуры этих твердых растворов.

Настоящая работа посвящена исследованию удельного электрического сопротивления, коэффициента Холла и магнетосопротивления в диапазоне более высоких (до 9 GPa) давлений, что позволило нам получить новые результаты.

### 1. Методика исследования удельного электросопротивления, эффекта Холла и магнетосопротивления при высоких давлениях до 9 GPa

Для создания высокого давления использовали камеру типа «тороид» [14], создающую высокое гидростатическое давление до 9 GPa. На рис. 3 представлено схематическое изображение камеры и ячейки высокого давления. Исследования транспортных свойств (удельного сопротивления, коэффициента Холла, магнетосопротивления) осуществляли стандартным четырехзондовым методом. Внешнее магнитное поле создавали с помощью многовиткового соленоида с напряженностью  $H \leq 5$  kOe. В качестве рабочей ячейки использовали тефлоновую капсулу с рабочим объемом  $\sim 80$  mm<sup>3</sup> и восьмью электровводами. В качестве передающей давление среды использовали непроводящую жидкость смеси этанол–метанол (4 : 1). Давление внутри капсулы контролировали манганиновым датчиком, откалиброванным по фазовым переходам в висмуте. Образцы имели форму прямоугольных параллелепипедов с типичными размерами  $3 \times 1.0 \times 1.0$  mm. Ток, протекающий через образец, контролировали цифровым мультиметром Keithley 2000.



**Рис. 3.** Схематическое изображение устройства для получения гидростатического давления до 9 GPa: А – стальные матрицы, В – вставка из твердого сплава ВК6, С – нагрузка от гидравлического пресса с усилием 500 t, D – катленитовая вставка, Е – электровводы, F – фторопластовая капсула, G – медные крышки, H – манганиновый датчик, I – образец, J – гидростатическая жидкость, K – контейнер для азота, L – многовитковый соленоид

Измерения эффекта Холла и магнетосопротивления проводили на постоянном токе в постоянном магнитном поле. Для характеристики исследуемой системы необходимо знать пять величин: магнитное поле  $H$ , ток  $I$  через образец, холловское напряжение  $V_H$ , удельное электросопротивление  $\rho$  и давление  $P$ . Измерения проводили при двух противоположных направлениях тока и поля.

Удельное сопротивление образца вычисляли по известной формуле

$$\rho = \frac{V_x ab}{Il}, \quad (1)$$

где  $V_x$  – измеряемое напряжение,  $a$  – ширина образца,  $b$  – толщина образца,  $I$  – ток на образце,  $l$  – расстояние между зондами.

Исследование эффекта Холла  $R_H$  проводили методом постоянного тока  $I$  и постоянного магнитного поля  $H$ . Величину поля  $H = 4$  кОе генерировали катушкой. Уменьшение вклада посторонних поперечных ЭДС в измеряемую ЭДС Холла  $V_x$  осуществляли усреднением результатов измерений общего поперечного напряжения для двух направлений тока  $I_x$  и двух направлений поля  $H_z$ :

$$V_x = \frac{+V_{I^+B^+} - V_{I^-B^+} + V_{I^-B^-} - V_{I^+B^-}}{4}, \quad (2)$$

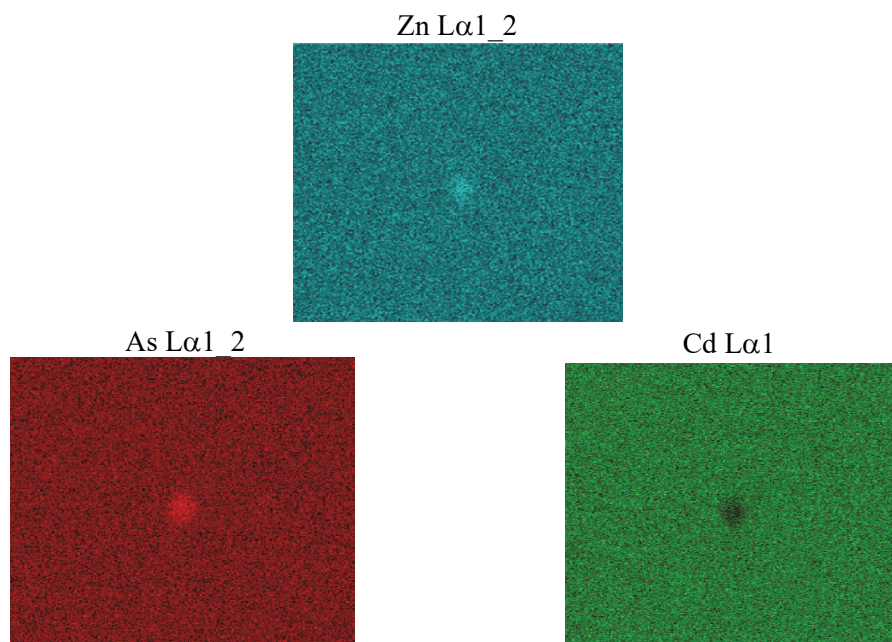
$$R_H = \frac{V_x d}{IH}, \quad (3)$$

где  $d$  – толщина образца. Величину  $R_H$  с хорошей точностью можно считать константой материала. Значение  $R_H$  определяется концентрацией и подвижностью электронов и дырок в веществе.

## 2. Результаты исследования и их обсуждение

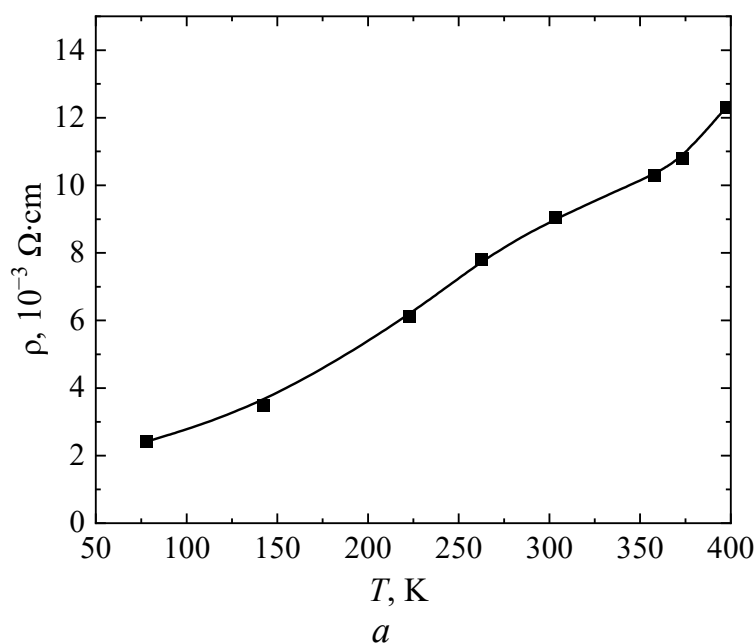
Объектом исследования служил образец сплава  $n\text{-(Cd}_{0.69}\text{Zn}_{0.31})_3\text{As}_2$  с параметрами:  $\rho = 0.0094 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $R_H = 28.5 \text{ cm}^3/\text{C}$ ,  $n = 2.18 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) показали, что распределение элементов в образце равномерное. При этом наблюдались области с размерами, не превышающими  $1 \text{ } \mu\text{m}$ , в которых состав отличался от стехиометрического (рис. 4). Плотность расположения таких дефектов при сканировании по поверхности образца была менее  $10^4 \text{ cm}^{-2}$ . Кристаллическая решетка образца относится к пространственной группе  $P4_2/nmc$  с параметрами  $a = 8.78 \text{ } \text{\AA}$ ,  $b = 12.42 \text{ } \text{\AA}$ .

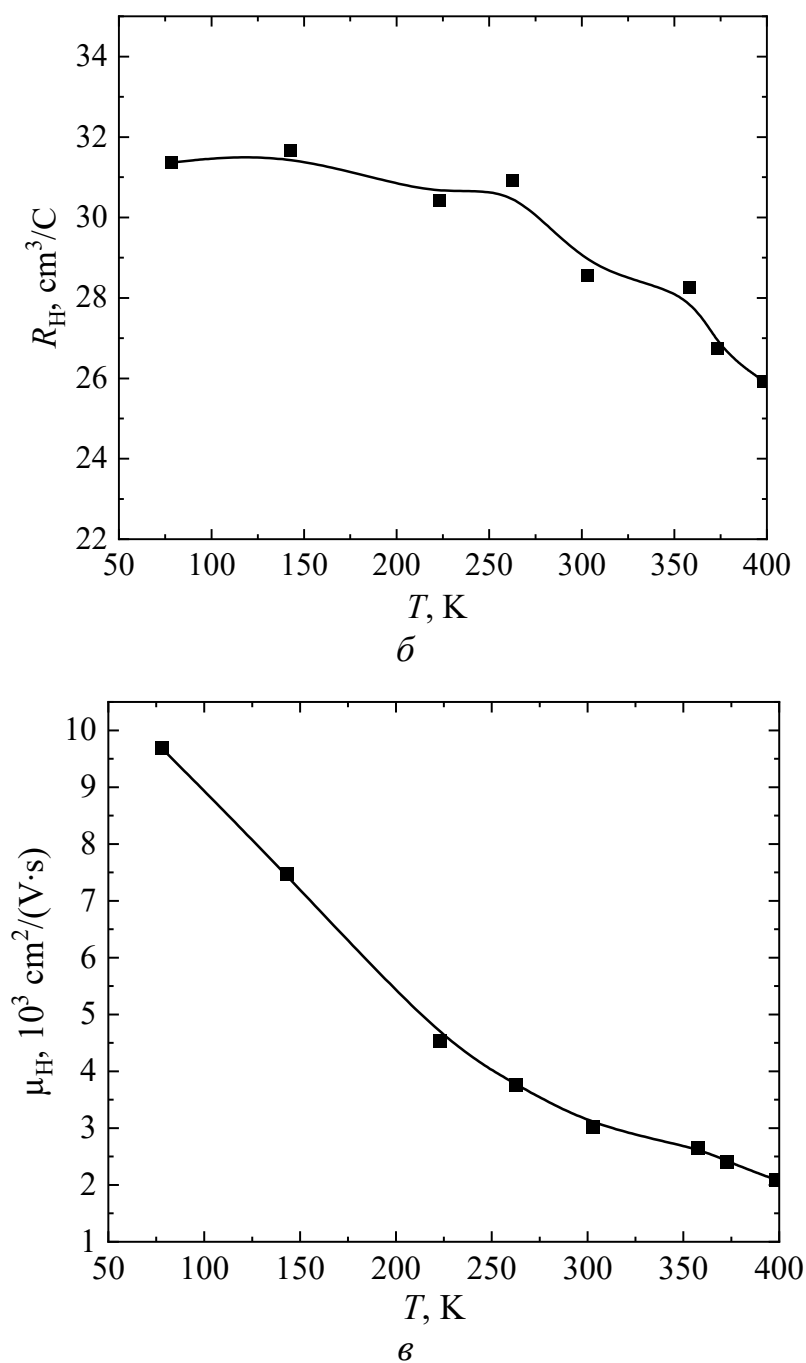




**Рис. 4.** Неоднородности состава на поверхности образца  $\text{Cd}_{2.07}\text{Zn}_{0.93}\text{As}_2$  по данным ЭДРС

На рис. 5,а,б приведены температурные зависимости (в диапазоне  $T = 80\text{--}400\text{ K}$ ) удельного электросопротивления  $\rho$  и коэффициента Холла  $R_H$  сплава  $(\text{Cd}_{0.69}\text{Zn}_{0.31})_3\text{As}_2$ . Как видно, коэффициент Холла с повышением температуры уменьшается, а удельное сопротивление растет. Зависимое от температуры удельное сопротивление демонстрирует изменение металлического характера, вероятно,  $(\text{Cd}_{0.69}\text{Zn}_{0.31})_3\text{As}_2$  является полупроводником с очень узкой запрещенной зоной. Температурная зависимость его подвижности  $\mu_H = R\sigma$  показана на рис. 5,в.

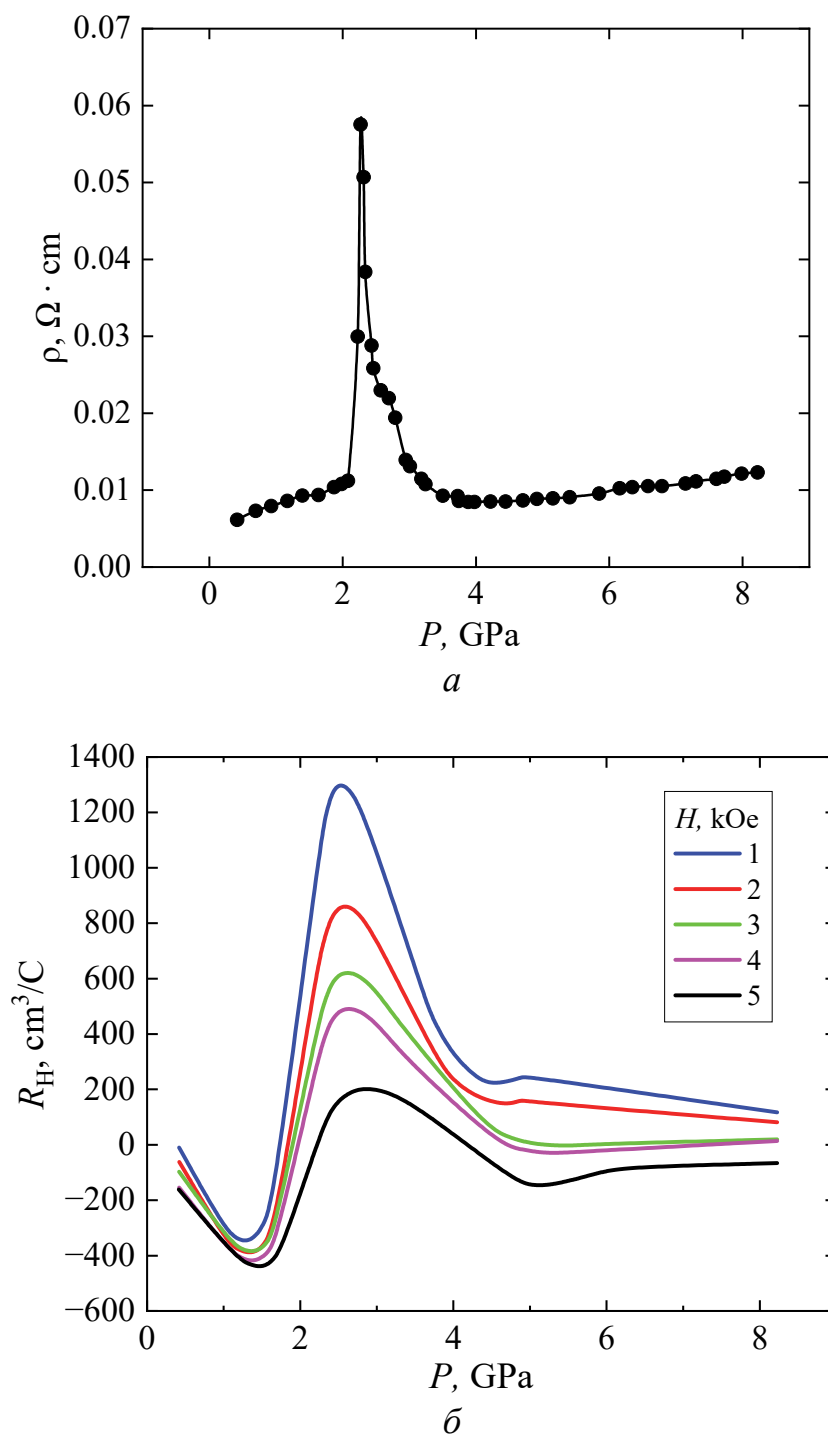




**Рис. 5.** Температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$  (а), коэффициента Холла  $R_H$  (б) и подвижности (в) сплава  $(\text{Cd}_{0.69}\text{Zn}_{0.31})_3\text{As}_2$

Измеренные барические зависимости удельного сопротивления  $\rho$   $(\text{Cd}_{0.69}\text{Zn}_{0.31})_3\text{As}_2$  представлены на рис. 6,а. При приложении давления удельное сопротивление образца растет, при  $P \approx 3$  GPa имеем максимум. После снятия давления образец не восстановился. Рост удельного сопротивления, возможно, обусловлен фазовым переходом. При давлении  $P > 6$  GPa сопротивление образца очень слабо зависит от давления. Коэффициент Холла с повышением давления уменьшается (рис. 6,б), и при  $P = 1.5$  GPa имеем

минимум. В области давлений  $P \approx 3.0\text{--}3.6$  GPa наблюдаем резкий рост коэффициента Холла, в магнитном поле 1 kOe он достигает своего максимума.



**Рис. 6.** Барические зависимости удельного сопротивления  $\rho$  (а) и коэффициента Холла  $R_H$  (б) сплава  $(\text{Cd}_{0.69}\text{Zn}_{0.31})_3\text{As}_2$

Результаты исследования зависимостей поперечного магнетосопротивления  $\Delta\rho_{xx}(P)/\rho_0$  образца  $(\text{Cd}_{0.69}\text{Zn}_{0.31})_3\text{As}_2$  от давления (а) и поля (б) пред-

ставлены на рис. 7. С повышением давления положительное магнетосопротивление (ПМС) растет, его амплитуда достигает максимума в поле 5 кОе при давлении  $P \geq 1$  ГПа. Дальнейшее увеличение давления приводит к снижению ПМС. При  $P \geq 1.5$  ГПа магнетосопротивление становится отрицательным (ОМС). В области фазового перехода при  $P \geq 2.4$  ГПа в поле 5 кОе величина ОМС достигает максимального значения.

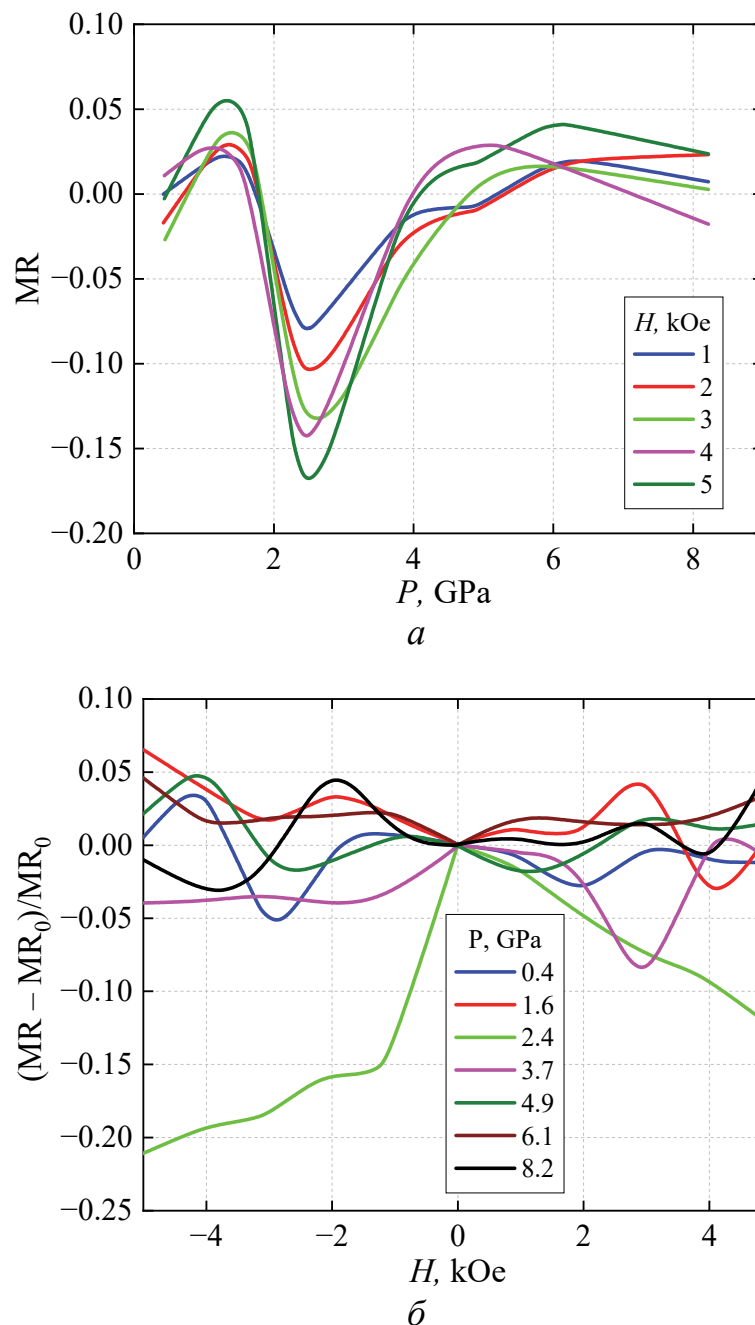


Рис. 7. Зависимости магнетосопротивления  $(\text{Cd}_{0.69}\text{Zn}_{0.31})_3\text{As}_2$  от давления (а) и поля (б)

### Заключение

Рассмотрены экспериментальные данные барических исследований сплава  $(\text{Cd}_{0.69}\text{Zn}_{0.31})_3\text{As}_2$ . В ходе анализа полученных результатов установлено, что при высоких давлениях этот сплав демонстрирует схожее поведение с исходными соединениями: замещение кадмия атомами цинка приводит к сдвигу давлений фазовых переходов, и сплав сохраняет полупроводниковый тип проводимости.

1. E.K. Arushanov, Prog. Cryst. Growth Charact. **3**, 211 (1992).
2. S. Weglowski, K. Lukaszewicz, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim. **16**, 177 (1968).
3. W.J. Turner, A.S. Fischler, W.E. Reese, Phys. Rev. **121**, 759 (1961).
4. R.J. Wagner, E.D. Palik, E.M. Swiggard, J. Phys. Chem. Solids Suppl. **1**, 471 (1971).
5. T. Liang, Q. Gibson, M.N. Ali, M. Liu, R.J. Cava, N.P. Ong, Nat. Mater. **14**, 280 (2015).
6. H. Lu, X. Zhang, Y. Bian, Sh. Jia, Sci. Rep. **7**, 3148 (2017); DOI: 10.1038/s41598-017-03559-2.
7. L. Zdanowicz, W. Zdanowicz, Phys. Status Solidi **6**, 227 (1964).
8. L.M. Rogers, R.M. Jenkins, A.J. Crocker, J Phys D Appl Phys **4**, 793 (1971).
9. W. Zdanowicz, K. Łukaszewicz, W. Trzebiatowski, Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Chim. **12**, 169 (1964).
10. A.V. Galeeva, I.V. Krylov, K.A. Drozdov, A.F. Knjazev, A.V. Kochura, A.P. Kuzmenko, V.S. Zakhvalinskii, S.N. Danilov, L.I. Ryabova, D.R. Khokhlov, Belstein J. Nanotechnol. **8**, 167 (2017); DOI: 10.3762/bjnano.8.17.
11. G.A. Castellion, L.C. Beegle, J. Phys. Chem. Solids **26**, 767 (1965).
12. J. Cisowski, W. Zdanowicz, Phys. Status Solidi A19, 741 (1973).
13. А.В. Лаикул, Я. Цисовски, Э.К. Арушанов, А.Ф. Князев, Физика и техника полупроводников **23**, 1406 (1989).
14. L.G. Khvostantsev, V.N. Slesarev, V.V. Brazhkin, High Press. Res. **24**, 371 (2004).

L.A. Saypulaeva, V.S. Zakhvalinskii, A.G. Alibekov, Z.Sh. Pirmagomedov, A.V. Kochura, M.M. Gadjialiev, S.F. Marenkin, A.I. Ril

### MAGNETOTRANSPORT STUDIES OF THE $n$ -( $\text{Cd}_{0.69}\text{Zn}_{0.31}$ ) $_3\text{As}_2$ ALLOY UNDER HIGH PRESSURE

Uniform compression and temperature effect on the resistivity, Hall effect and magnetic resistance of the  $n$ -( $\text{Cd}_{0.69}\text{Zn}_{0.31}$ ) $_3\text{As}_2$  semiconductor is studied. The tests show that the alloy demonstrates a complicated behavior under high pressure: positive magnetic resistance increases up to the maximum in the field of  $5 \text{ kOe}$  as the pressure grows up to  $1 \text{ GPa}$ ; magnetic resistance becomes negative above  $1.5 \text{ GPa}$ .

**Keywords:** high pressures, phase transitions, electrical resistivity, Hall coefficient, magnetic field

**Fig. 1.** State diagrams for  $\text{Zn}_3\text{As}_2\text{--Cd}_3\text{As}_2$  [1]

**Fig. 2.** Evolution of energy levels  $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$  with respect to composition  $x$  and hydrostatic pressure [6]

**Fig. 3.** Scheme of the device for generation of hydrostatic pressure up to 9 GPa: A – steel matrices, B – insert made of hard alloy BK6, C – load produced by hydraulic press of 500 t in tonnage, D – pipestone insert, E – electric drives, F – fluoroplastic capsule, G – copper covers, H – manganite sensor, I – sample, J – hydrostatic liquid, K – nitrogen container, L – multi-coil solenoid

**Fig. 4.** Composition inhomogeneities on the surface of the  $\text{Cd}_{2,07}\text{Zn}_{0,93}\text{As}_2$  sample by energy-dispersive X-ray spectroscopy

**Fig. 5.** Temperature dependences of resistivity  $\rho$  ( $a$ ), Hall coefficient  $R_H$  ( $\delta$ ) and mobility ( $\epsilon$ ) of  $(\text{Cd}_{0,69}\text{Zn}_{0,31})_3\text{As}_2$

**Fig. 6.** Baric dependences of resistivity  $\rho$  ( $a$ ) and Hall coefficient  $R_H$  ( $\delta$ ) of  $(\text{Cd}_{0,69}\text{Zn}_{0,31})_3\text{As}_2$

**Fig. 7.** Magnetoresistance of  $(\text{Cd}_{0,69}\text{Zn}_{0,31})_3\text{As}_2$  with respect to pressure ( $a$ ) and field ( $\delta$ )

PACS: 71.36.+c

Е.А. Гребнева

## ПОЛИМЕРАЗНО-ТАУТОМЕРНАЯ МОДЕЛЬ РИСКА ОБРАЗОВАНИЯ ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫХ ОПУХОЛЕЙ

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

Статья поступила в редакцию 6 июня 2022 года

*Проанализированы механизмы образования всех типов мутаций. Анализ опирается на разработанные автором полимеразно-таутомерные модели формирования этих типов мутаций. Установлено, что все типы мутаций образуются под действием мутагенов. Сделан вывод, что необходимым этапом любых методов профилактики и лечения злокачественных опухолей должно быть удаление этих мутагенов.*

**Ключевые слова:** раковые заболевания, мишенные мутации, немишенные мутации, мишенные задерживающиеся мутации, немишенные задерживающиеся мутации, профилактика раковых заболеваний

### Введение

Главной причиной эволюции, старения, генетических и раковых заболеваний являются ошибки в генетическом материале – мутации [1]. В опухолях обнаруживают вызывающие их рост соматические мутации (мутации в тканях). Они были найдены во многих генах опухолей [2]. Клетки последних могут содержать от десяти до тысячи мутаций [3]. В настоящее время общепринятой моделью, объясняющей образование злокачественных опухолей, является теория соматических мутаций [4]. Раковые заболевания вызываются мутациями, обусловленными воздействием окружающей среды [5] и наследственными факторами [6]. Согласно модели риска рака [7] образование около 67% всех мутаций обусловлено не воздействием каких-либо мутагенов, а случайными ошибками ДНК-полимераз. Однако имеются факты, которые противоречат данной гипотезе [8]. Следовательно, в настоящее время не вполне ясен вклад различных факторов в вероятность риска появления раковых заболеваний.

Мутации могут быть: мишенными (от слова «мишень», они образуются напротив повреждений ДНК, которые способны останавливать синтез ДНК), немишенными (появляются на так называемых неповрежденных участках ДНК), мишенными задерживающимися и немишенными задерживающимися (формируются через несколько циклов репликации после воздействия мутагена). В свою очередь, каждый из этих типов делится на мутации замены оснований, делеции, инсерции и сложные мутации. Все они могут вносить значительный вклад в появление раковых и генетических заболеваний [9].



В настоящее время общепринятой является полимеразная модель мутагенеза [10]. В соответствии с ней считается, что ДНК-полимеразы встраивают напротив матричных оснований такие канонические основания, которые не могут образовывать водородные связи с матричными основаниями. Однако это предположение противоречит многочисленным экспериментальным данным о функционировании ДНК-полимераз [11]. Поэтому мной были разработаны и предложены полимеразно-таутомерные модели ультрафиолетового мутагенеза [8,11–26], механизмы образования мишеных [11,13,14], немишеных [16,18], мишеных задерживающихся [15,19,20] и немишеных задерживающихся мутаций [8].

Эти модели опираются на идею Уотсона и Крика [27] о том, что в основе механизма образования мутаций лежит способность оснований ДНК находиться в различных таутомерных формах. В активных центрах ДНК-полимераз были экспериментально обнаружены неканонические пары оснований, в каждой из которых одно основание находится в редкой таутомерной форме [28,29]. Эти результаты являются прямым экспериментальным подтверждением верности идеи, предложенной Уотсоном и Криком [27], и разработанных мною полимеразно-таутомерных моделей [8,11–26].

### 1. Анализ механизмов образования различных мутаций

В работах [24,26] были проанализированы механизмы образования различных типов мутаций. Исследования опирались на полимеразно-таутомерные модели механизмов формирования мишеных, немишеных и задерживающихся мутаций [8,11–26].

Мишеные мутации формируются напротив повреждений, которые могут остановить синтез ДНК [30]. Такие повреждения всегда вызваны мутагенами: радиацией, ультрафиолетовым излучением, свободными радикалами, другими химическими веществами или иными внешними воздействиями. Поэтому общепринято, что мишеные мутации образуются под действием мутагенов.

В случае ультрафиолетового мутагенеза немишеные мутации появляются поблизости от фотодимеров [31]. В рамках полимеразной парадигмы считается, что такие мутации образуются на неповрежденных участках ДНК. Предполагается, что они формируются не под действием мутагенов, а случайным образом из-за ошибок ДНК-полимераз.

Мною была разработана альтернативная полимеразно-таутомерная модель немишенного ультрафиолетового мутагенеза при склонном к ошибкам и SOS-синтезу двунитевой ДНК [8,15]. Было показано, что к немишенным мутациям приводят основания ДНК, находящиеся в редких таутомерных формах, которые расположены в небольших (3–5 оснований) окрестностях от циклобутановых димеров [15]. Эти основания сохраняются за счет того, что нить двунитевой ДНК напротив циклобутановых димеров изгибается, в результате чего водородные связи удлиняются или даже разрываются [15]. Оказалось, что для появления немишеных мутаций необходимо даже больше повреждений молекулы ДНК, чем для формирования мишеных мутаций. Следовательно, немишеные мутации могут образовываться только под действием мутагенов.

Задерживающиеся мутации могут появляться через несколько циклов репликации после воздействия мутагена напротив повреждений, способных останавливать синтез ДНК. Они могут быть вызваны, в частности, ультрафиолетовым светом. В настоящее время не ясен механизм формирования задерживающихся мутаций [9]. Обычно для его объяснения используется полимеразная парадигма мутагенеза.

Структурный анализ встраивания оснований показал, что ДНК-полимеразы напротив некоторых редких таутомерных форм оснований ДНК могут вставлять канонические основания, что вызывает появление канонических пар: тимин–аденин или цитозин–гуанин. Но могут встраиваться и другие канонические основания, когда между ними и основаниями в редких таутомерных формах образуются водородные связи. Если синтез ДНК, содержащей *цис-син* циклобутановый димер, который включает основание в такой редкой форме, идет с помощью ДНК-полимераз со сравнительно высокой точностью синтеза, мутации не появляются. Однако если в дальнейшем в синтезе ДНК будут участвовать ДНК-полимеразы, обладающие низкой корректорской точностью, могут сформироваться мишеные задерживающиеся мутации замены оснований. Причем они могут появиться через много циклов репликации после повреждения ДНК.

Если эти редкие таутомерные формы образовались в основаниях ДНК, входящих в состав *цис-син* циклобутановых пиримидиновых димеров, то могут появиться мишеные задерживающиеся мутации [18,19]. Если эти редкие таутомерные формы образовались в основаниях ДНК, не входящих в состав этих димеров, но находящихся недалеко от них, то могут появиться немисленные задерживающиеся мутации [8].

Можно сделать вывод, что причиной образования задерживающихся мутаций и нестабильности генома является большое количество повреждений ДНК. Не все эти повреждения обязательно должны быть мутагенными. Если они способны останавливать синтез ДНК, то, значит, они могут приводить к синтезу через повреждение, вызывать ДНК-полимеразы с низкой точностью синтеза и, следовательно, вносить вклад в мутагенез [8,18,19].

## 2. Модель риска рака Томасетти и Вогелстейна

Некоторые типы тканей вызывают рак человека в миллионы раз чаще, чем другие типы тканей. Томасетти и Вогелстейн показали, что время жизни риска различных раковых заболеваний разных типов тканей сильно коррелировано (0.81) с общим количеством делений нормальных самообновляющихся клеток, поддерживающих гомеостаз ткани [7]. Авторы [7] сделали вывод, что только треть риска развития рака среди тканей объясняется факторами окружающей среды или наследственными предрасположенностями. Они считают, что большинство раковых заболеваний происходит из-за «невезения», т.е. случайных мутаций, возникающих при репликации ДНК в нормальных, нераковых стволовых клетках.

Наследственные и экологические факторы не могут полностью объяснить различия в специфическом для каждого органа риске появления рака. Авторы [7] предположили, что причина кроется в стохастических эффектах,

связанных со временем жизни делений стволовых клеток в каждой ткани. На этом предположении строится вся их модель. Томасетти и Вогелстейн считают, что они показали, что эти стохастические влияния являются главными причинами рака в целом, часто более важными, чем наследственные или внешние факторы окружающей среды [7]. Эта концепция предсказывает, что должна существовать сильная количественная корреляция между временем делений среди определенного класса клеток внутри каждого органа (стволовые клетки) и риск развития рака в течение жизни, возникающий в этом органе. В результате анализа литературных данных такая корреляция была найдена.

Томасетти и Вогелстейн [7] признают, что формально анализ этих данных показывает только то, что существует некоторый стохастический фактор, связанный с делением стволовых клеток, который, возможно, может играть важную роль в риске рака. Однако они делают вывод, что 67% раковых заболеваний не вызвано факторами внешней среды или наследственными болезнями. Следовательно, никакие меры профилактики не могут предотвратить эту часть раковых заболеваний [7].

### 3. Анализ модели риска рака Томасетти и Вогелстейна

Как было продемонстрировано в экспериментах [30], при совместном воздействии псоралена и облучения молекулы ДНК ультрафиолетовым светом 90% всех мутаций составляют немишенные задерживающиеся мутации замены оснований. А в полимеразно-таутомерной модели образования немишенных задерживающихся мутаций замены оснований [8] было показано, что все немишенные задерживающиеся мутации появляются только под воздействием мутагенов. Более того, оказалось, что все типы мутаций появляются под воздействием мутагенов [24,25]. Поэтому, безусловно, гипотеза о том, что в 67% случаев риск появления злокачественных опухолей обусловлен случайными мутациями, возникающими в ходе нормальной репликации ДНК [7], является ошибочной.

Томасетти и Вогелстейн предполагают, что большинство раковых заболеваний происходит из-за мутаций, возникающих в стволовых клетках [7]. При этом они игнорируют хорошо проверенные экспериментальные данные о том, что причиной раковых заболеваний, как правило, являются мутации не в стволовых, а в соматических клетках тканей [4].

Сильная корреляция между временем делений стволовых клеток и вероятностью появления рака в течение жизни, возникающего в различных органах, полученная в результате статистического анализа, относится только к неповрежденным клеткам. А раковые заболевания, как показано в работах [24,25], происходят в абсолютно других условиях. Злокачественные заболевания появляются тогда и только тогда, когда в органе накапливается множество мутагенов. Это возможно, если лимфа, ответственная за вывод ядов из организма, сгущается, часть ядов, которые мы съели или вдохнули, не выводится сразу из данного органа, а постепенно накапливается. В результате длительного воздействия мутагенов в данном конкретном месте появляются мутации. Если мутагены не удаляются, такое воздействие может про-

исходить длительное время, количество мутаций нарастает, что и может привести к образованию злокачественных опухолей.

Следовательно, важным этапом профилактики раковых заболеваний является полноценная работа лимфатической системы.

### Выводы

Анализ механизмов образования мишеных, немишеных, мишеных задерживающихся и немишеных задерживающихся мутаций показал, что все они появляются под воздействием мутагенов. Установлено, что для формирования немишеных мутаций необходимо возникновение большего числа повреждений ДНК, чем при образовании мишеных мутаций. А для появления задерживающихся мутаций необходимо, чтобы сформировалось очень много повреждений ДНК. Сделан вывод, что все мутации образуются под воздействием мутагенов. Показано, что модель риска возникновения рака [7] ошибочна и, следовательно, ошибочны ее выводы о том, что в 67% случаев риск появления злокачественных опухолей обусловлен случайными мутациями, возникающими в ходе нормального синтеза ДНК.

Поскольку все мутации образуются под воздействием мутагенов, для профилактики и лечения раковых заболеваний требуется удалить их первопричину, а именно мутагены, которые привели к появлению опухолей. Для этого в первую очередь необходимо понять, в какой форме и где находятся мутагены, а также разработать методику их удаления.

В настоящее время большие усилия и огромное количество средств тратится на уменьшение вредных выбросов, переход на зеленую энергетику и электромобили. Данные результаты являются физико-химическими и молекулярно-биологическими обоснованиями таких усилий.

1. J.J. Moon, A. Lu, C. Moon, *Exp. Biol. Med.* **244**, 227 (2019).
2. E. Laurenti, J.E. Dick, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1266**, 68 (2012).
3. B. Vogelstein, N. Papadopoulos, V.E. Velculescu, S. Zhou, L.A. Diaz, Jr., K.W. Kinzler, *Science* **339**, 1546 (2013).
4. E.R. Fearon, B. Vogelstein, *Cell* **61**, 759 (1990).
5. R. Khelifi, A. Hamza-Chaffai, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **248**, 71 (2010).
6. A. Bauer-Mehren, M. Bundschuh, M. Rautschka, M.A. Mayer, F. Sanz, L.I. Furlong, *PLOS ONE* **6** (6), 1 (2011).
7. C. Tomasetti, B. Vogelstein, *Science* **347**, 78 (2015).
8. H.A. Grebneva, *J. Oncol. Res.* **1**, 24 (2019).
9. O. Niwa, *J. Radiat. Res.* **47**: Suppl., B25 (2006).
10. J.-S. Taylor, *Mutat. Res.* **510**, 55 (2002).
11. H.A. Grebneva, *Environ. Mol. Mutagen.* **47**, 733 (2006).
12. H.A. Grebneva, *J. Mol. Struct.* **645**, 133 (2003).
13. E.A. Гребнева, *Молек. Биол.* **48**, 531 (2014).
14. H.A. Grebneva, *JPMT* **1**, No. 2, 19 (2015).
15. H.A. Grebneva, *Int J Mol Biol Open Access* **2**, 63 (2017).
16. H.A. Grebneva, *Int J Mol Biol Open Access* **1**, 4 (2016).

17. H.A. Grebneva, Polymerase-tautomeric model for ultraviolet mutagenesis: targeted base substitution and frameshift mutations caused by *cis-syn* cyclobutane thymine dimmers, LAP LAMBERT Academic Publishing, Germany (2017).
18. Е.А. Гребнева, ФТВД **27**, № 3, 131 (2017).
19. H.A. Grebneva, Int J Mol Biol Open Access **3**, 123 (2018).
20. Е.А. Гребнева, ФТВД **28**, № 2, 98 (2018).
21. H.A. Grebneva, Int J Mol Biol Open Access **4**, 1 (2019).
22. Е.А. Гребнева, Теория тепловой релаксации энергии возбуждения водородных связей в ДНК. Ее вклад в ультрафиолетовый мутагенез, LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrücken, Germany (2019).
23. H.A. Grebneva, Trends Cell Mol Biol **14**, 51 (2019).
24. H.A. Grebneva, Trends Cell Mol Biol **15**, 13 (2020).
25. Е.А. Гребнева, ФТВД **31**, № 3, 88 (2021).
26. Е.А. Гребнева, ФТВД **32**, № 1, 101 (2022).
27. J.D. Watson, F.H.C. Crick, Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol. **18**, 123 (1953).
28. K. Bebenek, L.C. Pedersen, T.A. Kunkel, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **108**, 1862 (2011).
29. W. Wang, H.W. Hellinga, L.S. Beese, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **108**, 17644 (2011).
30. C.W. Lawrence, P.E.M. Gibbs, A. Borden, M.J. Horsfall, B.Y. Kilbey, Mutat Res Genet Toxicol **299**, No. 3–4, 157 (1993).
31. A. Brotcorne-Lanneye, G. Maenhaut-Michel, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **83**, 3904 (1986).
32. J.J. Boesen, S. Stuivenberg, C.H. Thyssens, H. Panneman, F. Darroudi, P.H. Lohman, J.W. Simons, Mol. Gen. Genet. **234**, 217 (1992).

H.A. Grebneva

#### POLYMERASE-TAUTOMERIC MODEL OF THE RISK OF MALIGNANT TUMORS

The mechanisms of formation of all types of mutations are analyzed. The analysis is based on the polymerase-tautomeric models developed by the author for the formation of these types of mutations. It is found that all types of mutations are formed under the action of mutagens. The conclusion is made that the removal of these mutagens should be a necessary step in any methods of prevention and treatment of malignant tumors.

**Keywords:** cancer, targeted mutations, untargeted mutations, targeted delayed mutations, untargeted delayed mutations, cancer prevention, cancer treatment

PACS: 07.20.Me, 07.55.Db, 84.32.Nh, 84.71.Ba, 84.71.Mn

Н.В. Таряник, Д.В. Варюхин, В.В. Пермяков

## ЭКРАНИРОВАНИЕ ОБЪЕКТА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ СВЕРХПРОВОДНИКОВОГО СОЛЕНОИДА

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

Статья поступила в редакцию 31 августа 2022 года

*Приведены конструкция и результаты исследований ферромагнитного экрана, а также комбинации ферромагнитного и сверхпроводникового экранов, предназначенных для экранирования объекта в сильном магнитном поле сверхпроводникового соленоида. Эффективность экранирования одиночного ферромагнитного экрана составляет около 2 Т, а комбинация ферромагнитного и сверхпроводникового экранов – до 5 Т. Также представлена конструкция ферромагнитного экрана для ослабления поля рассеяния сверхпроводникового соленоида за пределами криостата.*

**Ключевые слова:** сверхпроводниковый соленоид, магнитное поле, ферромагнитный и сверхпроводниковый экраны, намагниченность материала

В ходе многих исследований возникает необходимость в защите приборов и датчиков от воздействия внешнего магнитного поля. Для экранирования слабых магнитных полей применяют ненасыщенные ферромагнитные экраны [1], однако при экранировании объектов от влияния сильных магнитных полей, например полей рассеяния сверхпроводниковых соленоидов, появляются определенные трудности. Так, при размещении экрана вне криостата возрастают его размеры и масса, а силы взаимодействия экрана с соленоидом сложно нейтрализовать, поскольку между ними находится многослойная экранно-вакуумная тепловая изоляция криостата. Очень сложно экранировать магнитное поле в непосредственной близости к рабочей зоне соленоида с сильным магнитным полем, например, при использовании датчика СКВИД [2].

Применение ферромагнитных элементов характерно для повышения [3] или понижения [4] однородности магнитного поля соленоида. Существенная зависимость добавления поля от формы полюсных наконечников ферромагнитных вставок концентратора магнитного потока, а также использование трубчатых ферромагнитных вставок позволяют выполнять поиск формы ферромагнитного элемента, обеспечивающего эффективное экранирование объекта при создании сквозного доступа в рабочую зону соленоида.

Поскольку задача вычисления величины и распределения магнитного поля ферромагнитного элемента сложна, часто при ее решении опираются



на представление о магнитных зарядах или диполях, для которых магнитное поле и его осевую компоненту [5] вычисляют из выражений

$$\mathbf{B} = \mu_0 \left( 3\mathbf{M}_r / r^3 - \mathbf{M} / r^3 \right) \quad (1)$$

$$dB_z = \mu_0 \left( 3M_r \cos \frac{\alpha}{r^3} - M \cos \frac{\theta}{r^3} \right) dV, \quad (2)$$

где  $\mu_0$  – магнитная постоянная;  $M_r$  – проекция намагниченности на направление  $r$ ;  $M$  – намагниченность материала диполя;  $\alpha$  – угол между радиус-вектором  $\mathbf{r}$  и осью  $Z$ ;  $\theta$  – угол между направлением вектора намагниченности  $\mathbf{M}$  и осью  $Z$ ;  $r$  – расстояние от элемента объема диполя до точки на оси соленоида, в которой определяется вклад поля от диполя;  $dV$  – элемент объема диполя.

При равномерной намагниченности материала цилиндрической вставки (что достаточно близко к реальным условиям намагниченности ферромагнетика до насыщения при его размещении в сильном однородном поле сверхпроводникового соленоида) осевая компонента магнитного поля (2) имеет вид

$$dB_z = \mu_0 \left[ (3 \cos^2 \alpha - 1) / r^3 \right] M dV, \quad (3)$$

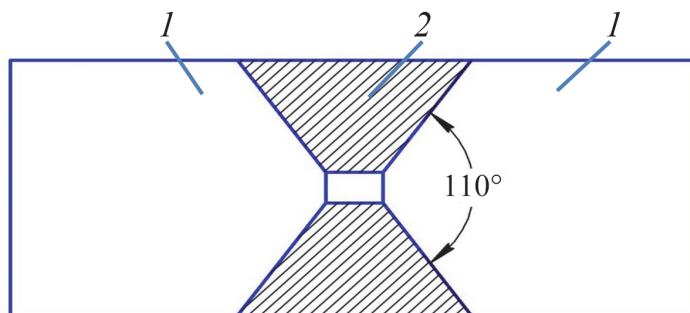


Рис. 1. Схема концентратора 1 и экрана магнитного поля 2

Из выражения (3) следует, что при  $\cos^2 \alpha < 1/3$  осевая компонента индукции магнитного поля  $dB_z$  изменяет знак, т.е. части цилиндрических вставок, имеющие форму двух конусов с вершинами в центре и углом при вершинах около  $110^\circ$ , будут являться эффективными концентраторами магнитного потока, а оставшаяся центральная трапецевидная часть служит экраном магнитного поля, который компенсирует внешнее магнитное поле (рис. 1). Максимальное значение поля компенсации экрана составляет

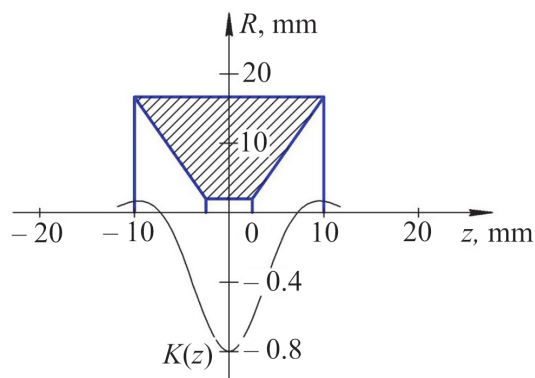
$$B_{\max} = 0.385 \mu_0 M / \ln C, \quad (4)$$

где  $C$  – отношение наружного радиуса трапецевидного экрана к внутреннему.

Поперечное сечение и рассчитанный профиль экранирующего магнитного поля трапецевидного экрана в единицах  $K = B(z) / \mu_0 M$  приведены на рис. 2. Максимальное значение  $K = 0.76$  имеет экран с входным углом конус-

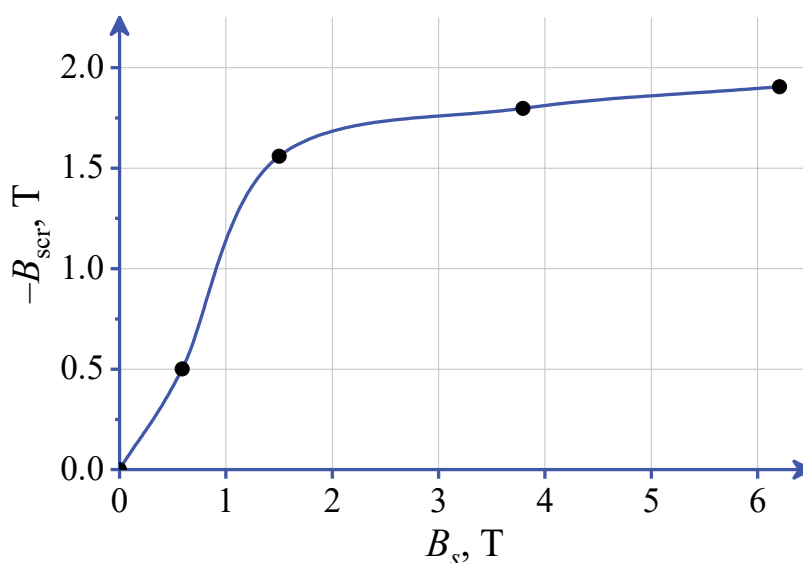


ности  $110^\circ$ . При меньшем значении входного угла значение  $K$  снижается за счет появления внутри оптимального конуса намагниченного материала, который дает положительное добавление магнитного поля в центре и уменьшает эффект компенсации. При большем значении входного угла значение  $K$  также снижается по сравнению с оптимальным углом, поскольку не используется часть намагниченного материала, дающего вклад в поле компенсации.



**Рис. 2.** Геометрия экрана с углом конусности  $110^\circ$  и профиль экранирующего поля в единицах  $K = B(z) / \mu_0 M$

В исследованиях по экранированию магнитного поля сверхпроводникового соленоида применяли экраны из поликристаллического диспрозия. Наружный диаметр экранов равен 30 mm, внутренний – 4 mm, длина – 21 mm, входной угол конусности изменялся от  $90^\circ$  до  $130^\circ$ . Для обеспечения равномерной намагниченности экрана последний размещали в центре сверхпроводникового соленоида в магнитном поле с однородностью не менее 0.1% на длине экрана. Соленоид с диаметром отверстия 35 mm создавал магнитное поле с индукцией 6.5 T. На рис. 3 приведена зависимость экранирующего поля от внешнего поля соленоида, из которой следует, что ввиду большого размагничивающего фактора состояние экрана, близкое к насыщению, достигается в магнитном поле соленоида 3.5–4 T.



**Рис. 3.** Зависимость экранирующего поля экрана  $B_{scr}$  от внешнего поля соленоида  $B_s$

Максимальная величина компенсации магнитного поля соленоида экраном составила 1.9 Т, что несколько меньше, чем дают расчеты (2.3 Т). Это можно объяснить некоторым усреднением максимального магнитного поля датчиком Холла размерами  $2 \times 2 \times 0.3$  mm, сравнимых с диаметром внутреннего отверстия экрана, а также применением поликристаллического диспрозия с неблагоприятной структурой. В то же время известно, что насыщение поликристаллического диспрозия, текстурированного в заданном направлении намагничивания, происходит в гораздо меньших магнитных полях, так что при использовании монокристаллического диспрозия или диспрозия с более благоприятной текстурой можно ожидать большей величины компенсирующего поля. Экран размещали в центре соленоида исключительно с целью проверки его работоспособности в максимальном магнитном поле, где обеспечивалось условие однородной намагниченности материала экрана.

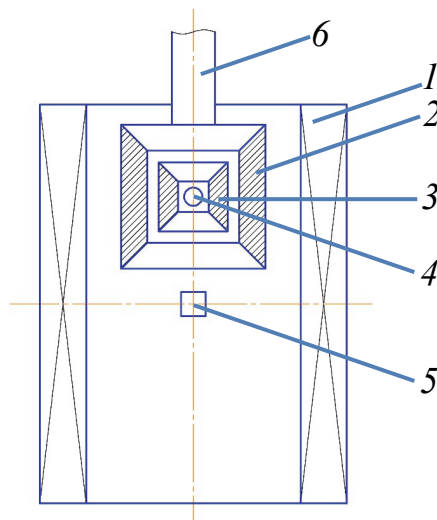
В реальных условиях для достижения полного экранирования магнитного поля соленоида экран необходимо размещать вдоль его оси в области пространства, в которой поле рассеивания соленоида равно полю компенсации экрана, так что их суммарное поле равняется нулю. При величине магнитного поля в центре соленоида 7–8 Т поле рассеивания величиной 2–2.5 Т находится за соленоидом, что дает возможность использовать экран в этой области с наружным диаметром, который больше диаметра отверстия соленоида. В соответствии с выражением (3) такой экран обеспечит больший коэффициент экранирования поля соленоида за счет увеличения  $\ln \alpha$ .

Возможность получения резкого изменения магнитного поля по длине экрана до 2 Т/м (см. рис. 2) позволяет рекомендовать такой экран для получения сильного магнитного поля с большим градиентом при наличии входа вдоль оси в рабочую зону соленоида. Для создания большого градиента поля можно использовать естественное спадание магнитного поля от центра к краю соленоида, улучшив линейность и повысив его абсолютную величину с помощью смещенного внутреннего паза [6]. В этом случае экран может быть размещен в пазу, что позволит увеличить градиент поля до 2.5 Т/м и более, при этом размеры паза должны быть рассчитаны из условия линеаризации суммарного градиента магнитного поля соленоида и экрана.

Использование для изготовления экрана монокристаллического диспрозия или тербия [7] даст возможность достичь величины экранирующего поля до 3 Т и более, а градиента магнитного поля – до 3–4 Т/м.

Еще более эффективное экранирование сильного магнитного поля соленоида обеспечивается при использовании двух экранов с общим центром: наружного – из ферромагнитного материала, внутреннего – из сверхпроводникового [8] (рис. 4). Ферромагнитный экран 2 и коаксиально расположенный внутри него сверхпроводниковый экран 3 установлены в отверстии сверхпроводникового соленоида 1 в области, в которой необходимо экранировать поле соленоида. Внутренние отверстия экранов выполнены с внутренними конусами с углом конусности  $100\text{--}110^\circ$  и с трапецевидным сечением. Наружный экран 2 изготовлен из материала с максимальным значением индукции насыщения, а внутренний 3 – из сверхпроводника с высокими критическими параметрами. В центре экранов установлен датчик магнитно-

го поля 4, например СКВИД, а в центре соленоида расположен объект исследований 5, информация с которого поступает на датчик. Экраны закреплены на штанге 6 с возможностью перемещения вдоль продольной оси соленоида.



**Рис. 4.** Схема соленоида с ферромагнитным и сверхпроводниковым экранами

Магнитный поток, создаваемый соленоидом, концентрируется в стенках цилиндрического ферромагнитного экрана за счет более низкого магнитного сопротивления его материала. Под действием магнитного поля соленоида материал экрана намагничивается и создает в отверстии последнего собственное магнитное поле, которое направлено противоположно полю соленоида, т.е. экран осуществляет частичную (которую он способен обеспечить) экранировку датчика поля. Кроме того, под действием изменяющегося магнитного поля соленоида в теле сверхпроводящего экрана возбуждается незатухающий индуцированный ток, магнитное поле которого также направлено противоположно полю соленоида. Поскольку ферромагнитный экран уменьшает поле соленоида в области расположения сверхпроводникового экрана, то в последнем индуцируется существенно больший ток, что повышает эффективность экранирования сверхпроводникового экрана. Для целей эффективного экранирования магнитного поля соленоида этот экран выполняют из материалов с высокими критическими параметрами, например из соединений  $Nb_3Sn$ ,  $V_3Ga$ . Отметим, что сверхпроводниковый экран также может быть изготовлен не из сплошного массивного сверхпроводника, а в виде короткозамкнутой обмотки.

Наличие сквозного оптического канала, проходящего вдоль оси соленоида, позволяет использовать данное устройство для магнитооптических исследований при минимальном расстоянии между объектом, размещенным в сильном магнитном поле, и датчиком поля, установленным практически в нулевом поле.

По предлагаемым экранам выполнены расчеты их параметров. Ферромагнитный экран трапециевидного сечения с внутренним диаметром 41 mm, наружным 80 mm и длиной 55 mm установлен снаружи сверхпроводникового. Материал экрана — поликристаллический диспрозий с индукцией насыщения 3 Т.

Сверхпроводниковый экран с диаметром внутреннего отверстия 10 mm, наружным диаметром 40 mm, длиной 40 mm намотан сверхпроводником диаметром 0.5 mm из сплава HT-50 и содержит 2000 витков. Магнитная постоянная экрана равна 0.045 T/A, а расчетное значение индуктивности  $\sim 3 \cdot 10^{-2}$  Н.

Экраны установлены в отверстиях сверхпроводникового соленоида диаметром 85 mm и длиной 200 mm на расстоянии 85 mm от его центра. В месте расположения экранов величина магнитного поля соленоида составляет 72% от центрального поля. Индуктивность соленоида  $L_s = 20$  Н, а его взаимная индуктивность со сверхпроводниковым экраном  $L_{scr.s} = \sim 5.5 \cdot 10^{-2}$  Н.

При токе 50 А магнитное поле в центре соленоида равно 7 Т, а в месте расположения экранов  $\sim 5$  Т. При вводе тока в соленоид в короткозамкнутом сверхпроводниковом экране индуцируется ток, магнитное поле которого направлено встречно полю соленоида. Для индуктивно связанных обмоток индуцируемый ток в сверхпроводниковом экране определяется из выражения

$$I_{scr} = I_s L_{scr.s} / L_{scr}, \quad (5)$$

где  $I_{scr}$  и  $I_s$  – ток соответственно в экране и соленоиде,  $L_{scr}$  – индуктивность экрана.

Для приведенных выше значений индуктивности экрана, его взаимной индуктивности с соленоидом и токе в соленоиде в сверхпроводниковом экране наводится ток  $\sim 90$  А, который создает экранирующее магнитное поле величиной около 4 Т.

Расчетное значение экранирующего поля ферромагнитного экрана  $\sim 1$  Т. Тогда суммарное значение экранирующих полей двух экранов будет  $\sim 5$  Т, и в области их расположения поле соленоида будет практически полностью скомпенсировано экранами.

Во многих случаях использования сильного магнитного поля величиной до 10 Т и более, создаваемого сверхпроводниковыми соленоидом, возникает необходимость эффективного экранирования полей рассеяния за криостатом, где могут близко к нему располагаться датчики и приборы, работа которых нарушается при воздействии магнитного поля. В [9] описана конструкция ферромагнитного экрана, который позволяет уменьшить поле рассеяния примерно в 15 раз, однако его вес в несколько раз превышает вес соленоида. Экран установлен снаружи соленоида, расположен в гелиевой емкости криостата, а на его охлаждение требуется дополнительный расход жидкого гелия.

Схема криомагнитной системы с ферромагнитными экранами, обеспечивающая высокую эффективность экранирования полей рассеяния сверхпроводникового соленоида, приведена на рис. 5 [10].

В гелиевой ванне 1 криостата установлен сверхпроводниковый соленоид 2, окруженный ферромагнитными экранами, составляющими цилиндрическую стенку и днище гелиевой ванны 3, цилиндрические части промежуточного экрана 4 и наружного корпуса 5 криостата. Радиационный экран 6 закреплен на подвеске 7 соленоида и плотно примыкает к верхнему торцу экрана – стенке гелиевой ванны. Ферромагнитные фланцы 8 и 9 каркаса со-

леноида плотно примыкают к внутренней поверхности стенки гелиевой ванны, снабжены отверстиями для прохода жидкого гелия и размещены на одинаковом расстоянии от радиационного экрана 6 и дна гелиевой ванны 3. В нижней части криостата между гелиевой ванной и экраном 4, а также между экраном 4 и наружным корпусом 5 установлены силовые растяжки 10.

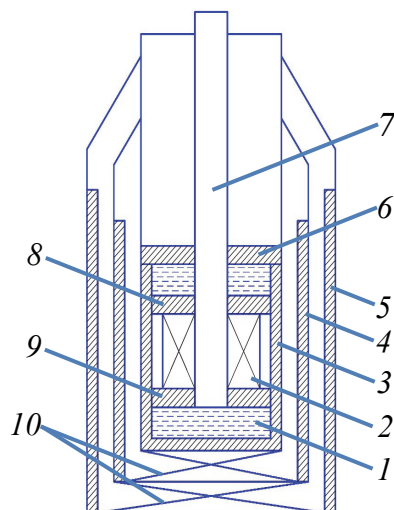


Рис. 5. Схема криомагнитной системы с ферромагнитными экранами

Стенки и днище гелиевой ванны, экран 6 и фланцы 8 и 9 соленоида расположены при температуре жидкого гелия 4.2 К и в сильном магнитном поле, поэтому они выполнены из низкотемпературных ферромагнетиков с высоким значением индукции насыщения ( $B_{\text{sat}} > 3 \text{ Т}$ ), например диспрозия, гольмия или их сплавов. Ферромагнитный экран 4 криостата расположен в области более слабого магнитного поля и температуре  $\sim 80 \text{ К}$ , поэтому он выполнен из материала с меньшим значением индукции насыщения и высокой магнитной проницаемостью, например пермендюра, индукция насыщения которого  $B_{\text{sat}} = 2.3 \text{ Т}$ . Экран 5 наружного корпуса криостата выполнен из ферромагнитного материала, например пермаллоя или мю-металла.

При возбуждении сильного магнитного поля наиболее близкие к обмотке соленоида ферромагнитные фланцы 8 и 9 каркаса и часть стенки гелиевой ванны, заключенной между ними, обеспечивают наиболее короткий путь замыкания основной части магнитного поля рассеяния соленоида, снижая величину магнитного поля в области расположения экранов 4 и 5. Днище и стенка гелиевой ванны 3 и экран 6 образуют второй замкнутый контур экранирования, который дополнительно снижает величину магнитного поля рассеяния в области экранов 4 и 5, которые обеспечивают дальнейшее уменьшение магнитного поля рассеяния. Отметим, что за счет снижения магнитного сопротивления цепи, образованной экранами, магнитное поле в отверстии соленоида увеличивается до 15%.

Центровка экранов 3, 4, 5 и восприятие усилий магнитного взаимодействия между ними, возникающих при нарушении симметрии, производится силовыми растяжками, выполненными, например, из нержавеющей стали или стекловолокна.

Результаты исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Приведенная конструкция ферромагнитного экрана с трапециевидным сечением и конусными торцевыми углублениями с оптимальным углом конусности  $110^\circ$  обеспечивает компенсацию внешнего магнитного поля соленоида величиной до 2 Т.

2. Более эффективное экранирование сильного магнитного поля соленоида достигается при использовании двух экранов – наружного ферромагнитного и внутреннего сверхпроводникового. Суммарное значение экранирующих полей экранов равно  $\sim 5$  Т.

3. Экранирование полей рассеяния сверхпроводникового соленоида за криостатом обеспечивается за счет выполнения каркаса соленоида и гелиевой емкости криостата из низкотемпературного ферромагнетика, например диспрозия, а радиационного экрана и кожуха криостата – из ферромагнетика с высокой магнитной проницаемостью, например пермаллоя, пермендюра или мю-металла.

1. Л.Р. Нейман, К.С. Демирчян, Теоретические основы электротехники. Т. 2, Энергия, Ленинград (1967).
2. Дж.С. Фило, У.М. Фэрбэнк, Приборы для научных исследований № 12, 3 (1977).
3. С.И. Горидов, Л.С. Лазарева, Б.Г. Лазарев, в сб.: Вопросы атомной науки и техники. Серия: Фундаментальная и прикладная сверхпроводимость, ХФТИ АН УССР, Харьков (1973), вып. 1(1), с. 71–73.
4. J.M. Templeton, J. Phys. **E3**, 994 (1970).
5. В.Р. Карасик, Физика и техника сильных магнитных полей, Наука, Москва (1964).
6. В.В. Пермяков, Н.С. Шестакин, Н.В. Таряник, В.В. Шапаренко, в сб.: Вопросы атомной науки и техники. Серия: Общая и ядерная физика, ХФТИ АН УССР, Харьков (1978), вып. 6(6), с. 37–40.
7. С.А. Никитин, Г.И. Катаев, В.П. Посядо, Г.Е. Чуприков, ПТЭ **20**, № 2, 201 (1977).
8. А. с. 774443, М. Кл. Н 01F 7/22. Сверхпроводниковый соленоид, В.В. Пермяков, Н.В. Таряник, В.С. Кукленко, А.И. Попович.
9. Г. Брехна, Сверхпроводящие магнитные системы, Мир, Москва (1976).
10. А. с. 719361, М. Кл. Н 01F 7/22. Криомагнитное устройство, В.В. Пермяков, Н.В. Таряник, В.С. Кукленко, А.Н. Пересадоченко, В.Н. Богин, Л.П. Волкова.

*N.V. Taryanik, D.V. Varyukhin, V.V. Permyakov*

#### SCREENING OF AN OBJECT IN MAGNETIC FIELD OF A SUPERCONDUCTING SOLENOID

The results of construction and testing of a ferromagnetic screen and combination of ferromagnetic and superconducting screens are presented. The devices are aimed to screening in strong magnetic field generated by a superconducting solenoid. The efficiency of screening by a single ferromagnetic screen is about 2 T, and combination of ferromagnetic and superconducting screens provides an increase up to 5 T. Besides construction of a

ferromagnetic screen designed for attenuation of the scattering field of the superconducting solenoid outside the cryostat is demonstrated.

**Keywords:** superconducting solenoid, magnetic field, ferromagnetic and superconducting screens, magnetization

**Fig. 1.** Concentrator 1 and screen of the magnetic field 2

**Fig. 2.** Screen with cone angle of  $110^\circ$  and the profile of the screening field in the units of  $K = B(z) / \mu_0 M$

**Fig. 3.** Screening field  $B_{scr}$  depending on the external field of solenoid  $B_s$

**Fig. 4.** Solenoid with ferromagnetic and superconducting screens

**Fig. 5.** Cryomagnetic system with ferromagnetic screens



PACS: 89.20.Bb

Е.А. Руденко, С.В. Закарлюка, В.Е. Гончаров, В.В. Пилипенко

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДРОБЛЕНИЯ ДЕФОРМАЦИЙ В ПЛОСКОСТИ ТОНКИХ ПОЛОС НА УСТОЙЧИВОСТЬ К ПОТЕРЕ ПЛОСКОЙ ФОРМЫ

Донецкий национальный технический университет

Статья поступила в редакцию 22 сентября 2022 года

*Экспериментально в лабораторных условиях подтверждена эффективность метода создания напряженно-деформированного состояния полос на основе принципа дробления деформаций, повышающего устойчивость полос к потере плоской формы. Показано, что при расположении в шахматном порядке локальных участков с большим и меньшим уровнями деформации «подавляется» коробоватость и волнистость тонких полос. Экспериментально показано влияние размеров участков полос на образование локальной неплоскостности, получено обоснование их предельных размеров в сравнении с известными теоретическими зависимостями для расчета критических напряжений. Эксперименты выполнены на алюминиевых и свинцовых полосах.*

**Ключевые слова:** тонкая полоса, дробление остаточных деформаций, стабилизация плоскостности, критические напряжения, прокатка

### Введение

Плоскостность полос и листов является одной из характеристик точности геометрии листовой стали и одним из главных показателей ее технологической пригодности, стабильности производства при обработке в непрерывных агрегатах.

При тонколистовой прокатке известные способы, направленные на улучшение плоскостности, основаны на выполнении условия сохранения участком полосы плоской формы [1,2]:

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

где  $\sigma_{sg}$  – сжимающие остаточные напряжения, приложенные к участку полосы;  $\sigma_{cr}$  – критическое напряжение для рассматриваемого участка полосы.

Устойчивость полосы (пластины) к потере плоской формы тем выше, чем больше критические напряжения  $\sigma_{cr}$  при прочих равных условиях. Из теории расчета гибких пластин [1] известна зависимость для расчета критического напряжения сжатия, при котором пластина теряет устойчивость:

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

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

Очевидно, что для получения плоской полосы и, следовательно, выполнения условия (1) необходимо стремиться к уменьшению  $\sigma_{sg}$  и увеличению  $\sigma_{cr}$ . Однако большинство известных способов, направленных на улучшение плоскостности листового проката, основаны на снижении  $\sigma_{sg}$ . При этом величину  $\sigma_{cr}$  считают неизменной для данного типоразмера и материала листов и полос. К ним относят способы прокатки, при которых активно управляют условиями деформации по ширине полосы. Для этого используют многочисленные средства контроля параметров неплоскостности, автоматического управления и регулирования (противоизгиб, системы HVC и SVC, секционный нагрев, нанесение смазки, натяжение и др.) [3–5]. Указанные способы требуют сложных и дорогостоящих систем контроля и управления, усложняют конструкции листопрокатных клеток.

Известно также, что увеличение  $\sigma_{cr}$  позволяет получать плоский лист при  $\sigma_{sg}$ , изменяющемся в более широких пределах, и, следовательно, повышать устойчивость полос к потере плоской формы. Например, Ю.П. Абдулов и Ю.В. Концевой [6] предлагают увеличивать  $\sigma_{cr}$  за счет дробления остаточных деформаций (напряжений) путем секционного распределения сил входного и выходного натяжений. Г.Л. Химич, В.А. Востряков и др. в работе [7] повышают  $\sigma_{cr}$  путем попеременного приложения натяжения к середине и кромкам полосы, причем с такой частотой, чтобы отношение сторон участков, на которые после прокатки действуют остаточные напряжения, было равно единице (в данном случае сторона и длина участка будут равняться приблизительно 1/3 ширины полосы). Известно устройство для разглаживания полосы в прокатной клетке с применением ролика, установленного как можно ближе к прокатным валкам, что позволяет повысить  $\sigma_{cr}$  и снизить вероятность образования локальной неплоскостности [8,9].

К конструкциям прокатных валков, приводящих к дроблению остаточных напряжений в полосе, можно отнести комплекты валков с переменной шероховатостью. В таких комплектах поверхности верхнего и нижнего валков выполнены в виде чередующихся вдоль бочки кольцевых полос с разным уровнем шероховатости, причем полосы равной шероховатости верхнего и нижнего валков расположены друг относительно друга [10]. Однако такое расположение разношероховатых участков приводит к дроблению остаточных деформаций только по ширине полосы.

Авторами работы [11] предложен прокатный валок с расположением чередующихся разношероховатых полосок параллельно его оси, который позволяет дробить остаточные деформации только вдоль полосы.

Известен также комплект прокатных валков с расположением разноше-

роховатых участков в шахматном порядке по крайней мере хотя бы на одном из валков [12]. Это дает возможность наиболее эффективно дробить остаточные деформации в плоскости листов и полос за счет получения участков с разной деформацией наименьших размеров, а значит, как следует из (2), с наибольшим критическим напряжением  $\sigma_{cr}$ .

В работе [13] предложена схема напряженно-деформированного состояния, при которой повышается устойчивость к потере плоской формы за счет дробления остаточных деформаций (напряжений) путем расположения в шахматном порядке участков с большим и меньшим уровнями деформации. Однако в представленных материалах отсутствовали экспериментальные данные, подтверждающие эффективность предложенного варианта повышения устойчивости полос к потере плоской формы, что требовало дальнейших исследований.

Цель настоящей работы – экспериментальное подтверждение того, что дробление деформаций (остаточных напряжений) в плоскости тонких листов и полос повышает их устойчивость к потере плоской формы.

## 1. Материалы и методика экспериментальных исследований

Для подтверждения стабилизации плоскостности полос с применением схемы дробления деформаций (остаточных напряжений) был выполнен лабораторный эксперимент.

С целью создания в полосе напряженно-деформированного состояния (на основе схемы, приведенной в работе [13]), повышающего устойчивость к потере плоской формы, использовали гладкие валки лабораторного стана дуо (диаметр валков 100 mm, длина бочки 170 mm). В качестве материалов для исследований были выбраны алюминий и свинец, моделирующие соответственно холодную и горячую прокатку.

Образцы из алюминиевой полосы № 1–4 исходной толщиной  $h = 0.60$ – $0.64$  mm прокатывали в диапазонах средних вытяжек  $\mu = 1.03$ – $1.14$  без натяжения и смазки. Для сравнения предлагаемого способа прокатки, основанного на дроблении остаточных напряжений, с традиционным процессом (при одной и той же настройке стана) прокатывали образцы полосы, на одной половине которых были наклеены фрагменты наждачной бумаги, обращенные зернистостью к прокату.

Чтобы достичь различных видов неплоскостности, перед прокаткой на исследуемые образцы полос с целью моделирования разнотолщинности по всей их длине наклеивали полоски из того же материала толщиной 0.04–0.08 mm двумя способами: 1) посередине полосы – для получения после прокатки коробоватости; 2) по краям полосы – для получения волнистости по кромкам.

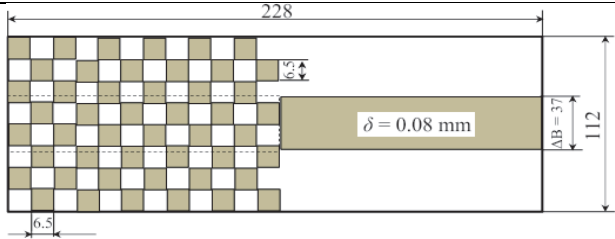
Кроме того, перед прокаткой на половину каждого образца наклеивали наждачную бумагу в виде квадратных фрагментов (с одной стороны образца), а также прямоугольных полосок, расположенных скрещивающимися и под углом  $45^\circ$  к оси полосы (с двух сторон). Описанные схемы расположения на образцах фрагментов наждачной бумаги показаны в таблице на рис. 1–4; а.

Параметры и внешний вид опытных образцов полос до и после прокатки

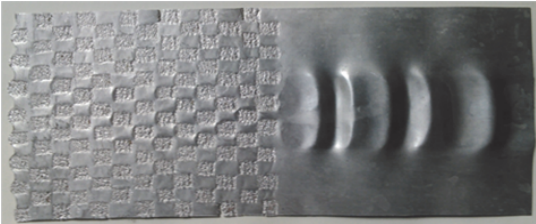
Таблица

Параметры полосы						Локальные участки	
толщина $h$	длина $L$	ширина $B$	средняя вытяжка $\mu$	утолщение на по- лосе $\delta \times \Delta B$ , mm	материал	ширина $\times$ длина ( $a \times b$ ), mm	расположение
mm						7	
1	2	3	4	5	6	7	8
0.62	228	112	1.10	$0.08 \times 37$	алюминий	$6.5 \times 6.5$	шахматное


Образец № 1



$a$



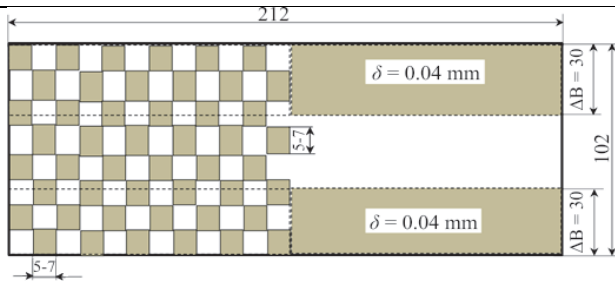
$b$



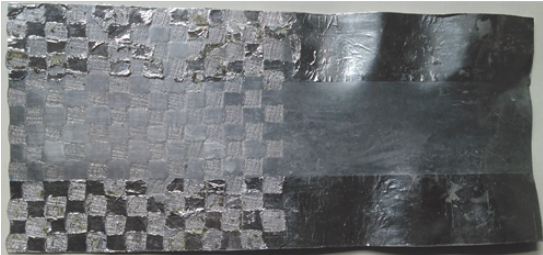
$v$

Рис. 1.							
1	2	3	4	5	6	7	8
0.60	212	102	1.03	$0.04 \times 30$	алюминий	$5-7 \times 5-7$	шахматное

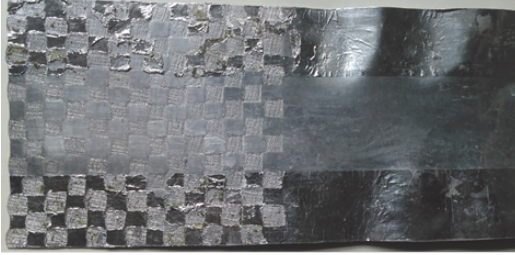
Образец № 2



$a$



$b$



$v$

Рис. 2.							
---------	--	--	--	--	--	--	--

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8
0.66	261	100	1.13	$0.08 \times 35$	свинец	$6-7 \times 6-7$	шахматное

Образец № 3

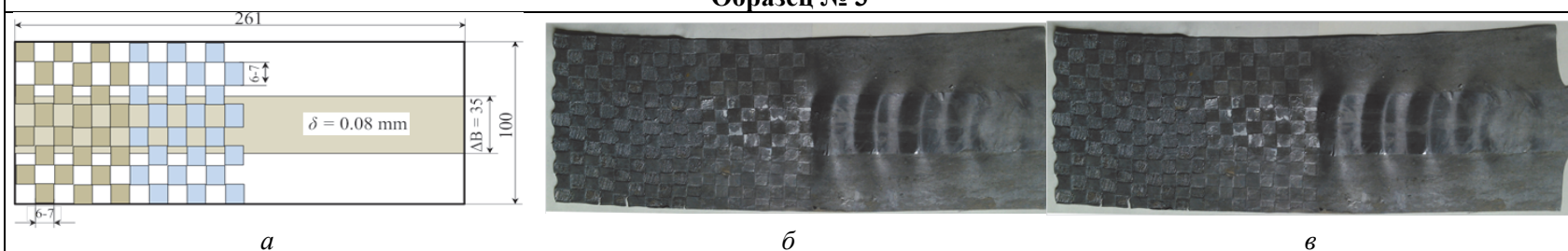


Рис. 3.

1	2	3	4	5	6	7	8
0.64	223	112	1.14	$0.08 \times 37$	алюминий	5.0 (ширина полосок)	скрецающиеся под углом $45^\circ$ к оси полосы

Образец № 4

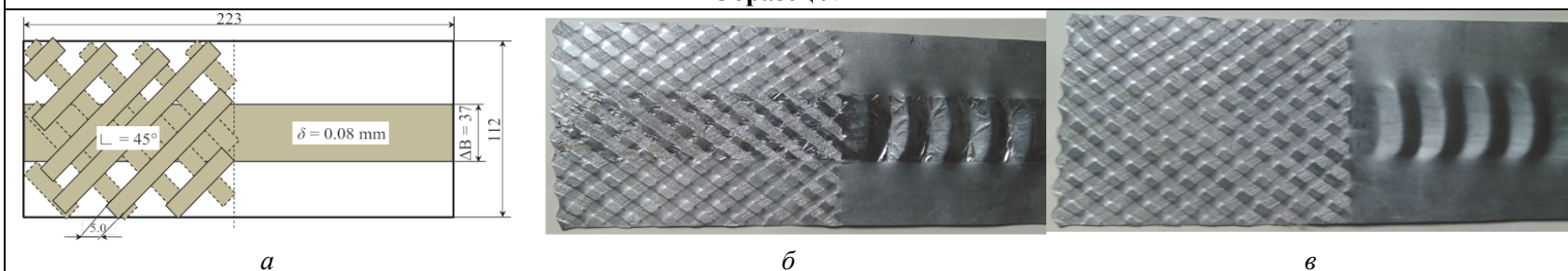


Рис. 4.

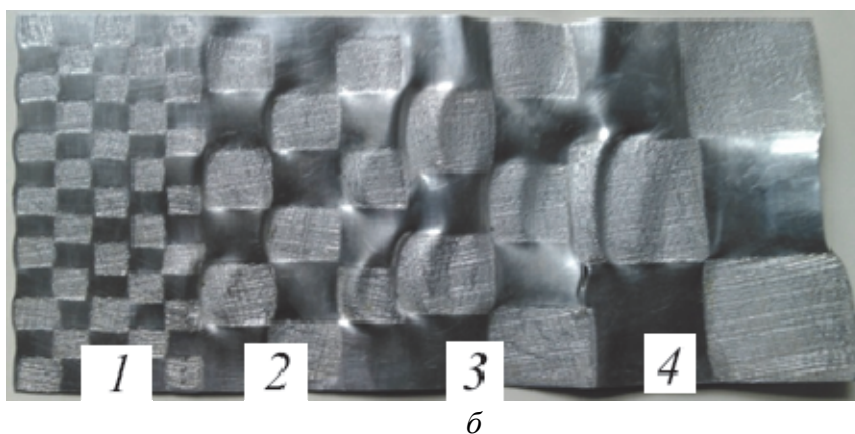
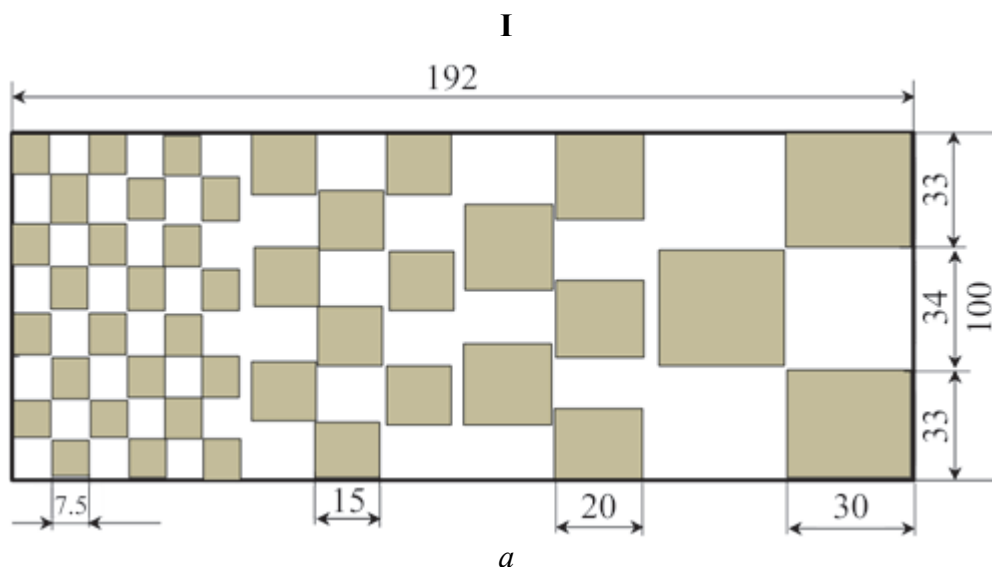
Примечание. На рис. 1–4: а – схемы расположения локальных участков на образцах с разным уровнем деформации до прокатки; б, в – внешний вид образцов после прокатки соответственно сверху и снизу.

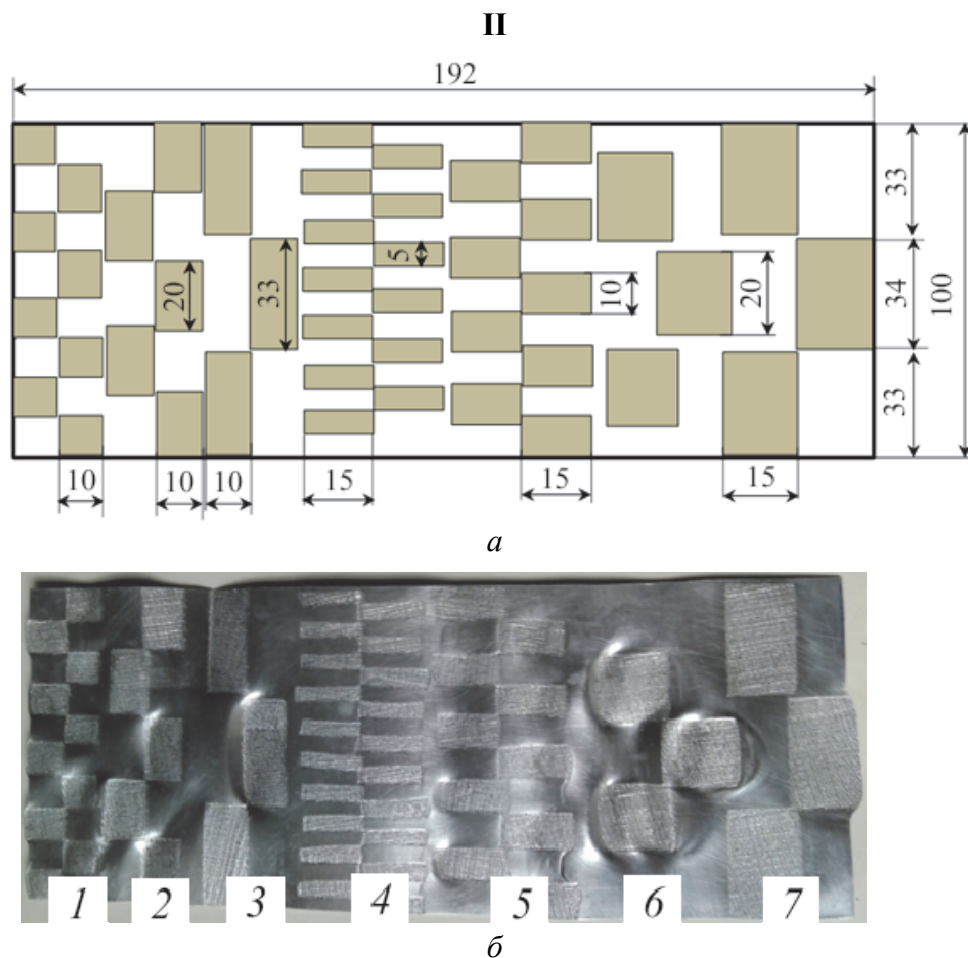


Для оценки влияния размеров локальных участков на формирование локальной неплоскостности на лабораторном стане 100 проводили прокатку алюминиевых образцов № 5 и 6 ( $h = 0.54\text{--}0.59\text{ mm}$ ,  $\mu = 1.07$ ). Неравномерность деформаций создавали путем наклеивания фрагментов наждачной бумаги в виде квадратов и прямоугольников разных размеров по всей длине образцов полосы с дальнейшей их прокаткой (рис. 5).

## 2. Результаты исследования

Результаты экспериментальных исследований опытных образцов полосы № 1–4 из алюминия и свинца приведены в таблице, где на рис. 1–4;б,в показан их внешний вид после прокатки. Как видим, на одной половине полосы, на которой отсутствовали фрагменты наждачной бумаги, за счет предварительно созданного утолщения имеется неплоскостность: коробоватость – посредине полосы, волнистость – по ее кромкам. На другой половине образцов и при шахматном расположении локальных участков (рис. 1–3;б, в), и при наклеенных скрещивающихся полосках (рис. 4;б,в) наблюдается «подавление» неплоскостности, и полоса сохраняет плоское состояние.





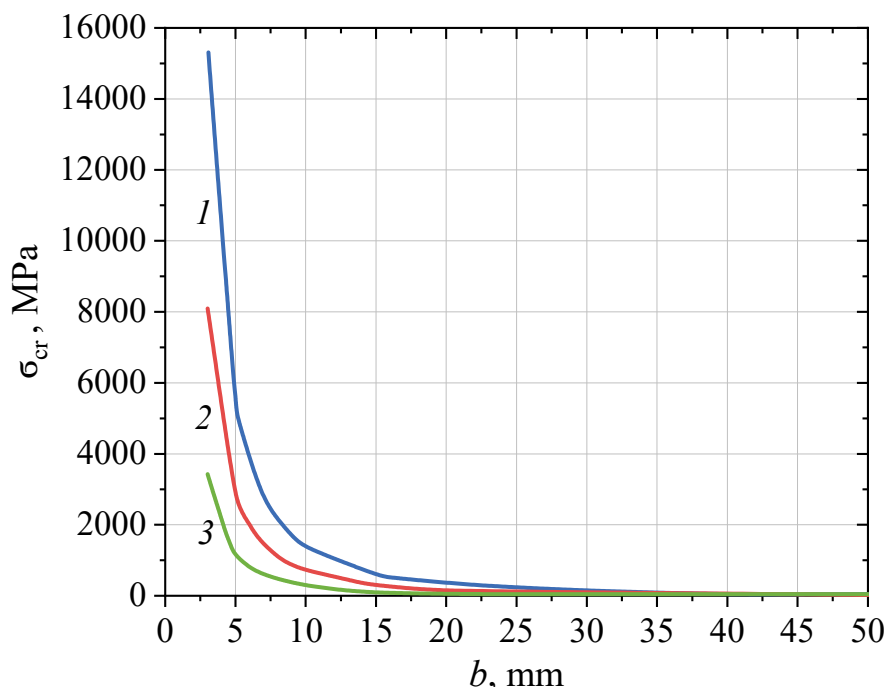
**Рис. 5.** Схема расположения в шахматном порядке фрагментов наждачной бумаги на образцах до прокатки (а) и внешний вид образцов после прокатки (б): I – образец № 5 толщиной 0.59 mm с фрагментами наждачной бумаги в виде квадратов со сторонами, mm: 1 –  $7.5 \times 7.5$ , 2 –  $15 \times 15$ , 3 –  $20 \times 20$ , 4 –  $30 \times 30$ ; II – образец № 6 толщиной 0.54 mm с фрагментами наждачной бумаги в виде прямоугольников: при длине 10 mm шириной, mm: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 33; при длине 15 mm шириной, mm: 4 – 5, 5 – 10, 6 – 20, 7 – 33–34

На рис. 5 представлены результаты исследования влияния размеров локальных участков на образование локальной неплоскостности. Как видим, при размерах локальных участков  $7.5 \times 7.5$  mm (I,1),  $10 \times 10$  mm (II,1) и  $15 \times 5$  mm (II,4) они сохраняют плоскую форму, а при больших размерах теряют устойчивость с образованием локальной неплоскостности. Это хорошо согласуется с зависимостью (2) и данными работы [3].

Анализ результатов проведенных экспериментальных исследований показал, что дробление деформаций (остаточных напряжений) одновременно вдоль и поперек полосы повышает устойчивость проката к потере плоской формы по сравнению с традиционной прокаткой. С помощью способа дробления деформаций (напряжений) в плоскости полос можно «подавить» как коробоватость, так и волнистость без образования локальной неплоскостности и нарушения их сплошности.



На рис. 6 в качестве примера представлена зависимость (по формуле (2)) критического напряжения  $\sigma_{cr}$  от размеров стороны квадрата локальных участков алюминиевой полосы (толщина после прокатки 0.56 mm,  $E = 67500$  МПа,  $\nu = 0.3$ ) для различных условий их закрепления.



**Рис. 6.** Зависимость критического напряжения  $\sigma_{cr}$  от размеров стороны квадрата  $b$  локальных участков алюминиевой полосы после прокатки для различных условий их закрепления ( $k_1$  при  $a/b = 1$  из работы [1]): 1 –  $k_1 = 7.69$ , 2 –  $k_1 = 4.0$ , 3 –  $k_1 = 1.7$

Из графиков следует, что для всех условий закрепления с уменьшением размеров участков критические напряжения  $\sigma_{cr}$  увеличиваются, а при размерах участков менее 10 mm – резко увеличиваются, что также хорошо согласуется с экспериментальными данными, приведенными на рис. 1–5.

Анализируя графики на рис. 6 применительно к прокатке алюминиевого образца № 1 (см. таблицу, рис. 1), можно заключить, что критическое напряжение  $\sigma_{cr}$  для локальных участков размерами 6.5 × 6.5 mm будет в 30–40 раз меньше, чем для участка полосы с разнотолщиной посередине шириной 37 mm, моделирующего традиционную прокатку. Поэтому, несмотря на некоторое увеличение суммарной неравномерности деформаций (и соответственно сжимающих напряжений) на локальных участках, на них происходит стабилизация плоскостности полос за счет значительного увеличения  $\sigma_{cr}$ .

### Выводы

На основе проведенных экспериментальных исследований при прокатке алюминиевых и свинцовых полос установлено, что дробление деформаций в плоскости листа повышает устойчивость к потере плоской формы, позволяет «подавлять» различные виды неплоскостности (волнистость и коробова-

тость) без образования локальной неплоскостности и нарушения сплошности.

Установлено, что размеры участков с разным уровнем деформации, при которых не образуется локальная неплоскостность, не должны превышать 5–10 мм, что хорошо согласуется с известными теоретическими зависимостями.

Предложенный способ «подавления» неплоскостности листов и полос может применяться при холодной прокатке в разношероховатых валках с последующей обработкой поверхности, например покрытием защитным металлом, покраской, эмалированием и т.п.

1. *А.С. Вольмир*, Устойчивость деформируемых систем: практическое пособие, Наука, Москва (1967).
2. *Ю.Д. Железнов*, Прокатка ровных листов и полос, Металлургия, Москва (1971).
3. *А.И. Божков*, Плоскостность тонколистового проката, СП «Интермет Инжиниринг», Москва (1998).
4. *С.М. Бельский, И.П. Мазур, С.Н. Лежнев, Е.А. Панин*, Формоизменение полосы при тонколистовой прокатке: монография, КГИУ, Темиртау (2016).
5. *А.С. Сергеев*, Тенденции совершенствования систем контроля и управления плоскостностью полос за рубежом, Ин-т «Черметинформация», Москва (1987).
6. *Ю.В. Концевой, Ю.П. Абдулов*, Новые технологические процессы прокатки, интенсифицирующие производство и повышающие качество продукции: Сб. докл. всесоюз. науч.-техн. конф. (Челябинск, 6–8 июня 1985), В.Н. Выдрин (ред.), ЧПИ, Челябинск (1985), с. 109–110.
7. А. с. 1005972 СССР, В 21 В 37/08. Способ прокатки полосы, *Г.Л. Химич, В.А. Вотяков, В.А. Рудаков и др.* № 3349140/22-02; заявл. 16.10.81; опубл. 23.03.83, Бюл. № 11.
8. А. с. 1574304 СССР, В 21 В 39/16. Устройство для разглаживания полосы на выходе из прокатной клетки, *С.А. Сорокин, Ю.Н. Коваленко, А.М. Сафьян и др.* № 4363400/23-02; заявл. 13.01.88; опубл. 30.06.90, Бюл. № 24.
9. А. с. 1784301 СССР, В 21 В 1/36. Прокатная клетка, *А.М. Сафьян, В.С. Бородин, В.Я. Писаренко и др.* № 4858167/27; заявл. 08.08.90; опубл. 30.12.92, Бюл. № 48.
10. Заявка 57-184444 (Япония). Способ прокатки листового материала, *О. Хамаудзу*; опубл. 01.05.84.
11. А. с. 799846 СССР, В21В 27/02. Прокатный валок, *П.П. Чернов, В.Л. Мазур, В.В. Акишин и др.* № 2712776; заявл. 16.01.79; опубл. 30.01.81., Бюл. № 45.
12. А. с. 1380817 СССР, В 21 В 27/02. Валковый узел, *В.М. Клименко, В.М. Богатырев, С.В. Закарлюка и др.* № 4693068/03; заявл. 15.05.89; опубл. 30.04.91, Бюл. № 10.
13. *Е.А. Руденко, С.В. Закарлюка, В.Е. Гончаров, Ю.И. Юрченко*, ФТВД 30, № 4, 99 (2020).

*E.A. Rudenko, S.V. Zakarlyuka, V.E. Goncharov, V.V. Pilipenko*

# EXPERIMENTAL STUDY OF THE EFFECT OF IN-PLANE DEFORMATION CRUSHING OF THIN STRIPS ON THE RESISTANCE TO FLAT SHAPE LOSS

The effectiveness of the method of creating the stress-strain state of strips based on the principle of crushing deformation, which increases the resistance to the loss of flat shape, has been confirmed experimentally in laboratory conditions. It is shown that the arrangement of local areas with a larger strain level and a smaller one in a staggered manner «suppresses» the corrugation and waviness of thin strips. The influence of strip section sizes on the formation of local flatness has been shown experimentally, and a substantiation of their limiting size in comparison with the known theoretical dependences for calculating critical stresses has been obtained. The experiments have been performed on aluminum and lead strips.

**Keywords:** thin strip, crushing residual strain, flatness stabilization, critical stresses, rolling

**Fig. 1–4 (see table).** Schemes and appearance of prototype strips before and after rolling: *a* – scheme of the location of local areas on the samples with different levels of deformation before rolling; *б, в* – the appearance of the samples after rolling from above and below, respectively

**Fig. 5.** The staggered arrangement of sandpaper fragments on the samples before rolling (*a*) and the appearance of the samples after rolling (*б*): I – sample No. 5 0.59 mm thick with sandpaper fragments in the form of squares with sides, mm: 1 –  $7.5 \times 7.5$ , 2 –  $15 \times 15$ , 3 –  $20 \times 20$ , 4 –  $30 \times 30$ ; II – sample No. 6 0.54 mm thick with sandpaper fragments in the form of rectangles: with a length of 10 mm wide, mm: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 33; with a length of 15 mm wide, mm: 4 – 5, 5 – 10, 6 – 20, 7 – 33–34

**Fig. 6.** Dependence of the critical voltage  $\sigma_{cr}$  on the dimensions of the side of the square *b* of the local sections of the aluminum strip after rolling for various conditions of their fastening ( $k_1$  at  $a/b = 1$  of [1]): 1 –  $k_1 = 7.69$ , 2 –  $k_1 = 4.0$ , 3 –  $k_1 = 1.7$

PACS: 89.30.ag, 66.30.jc, 91.60.Np

Я.В. Шажко<sup>1</sup>, Т.Н. Мельник<sup>2</sup>, Э.В. Борисенко<sup>1</sup>, А.А. Подрухин<sup>1</sup>, Е.Н. Бут<sup>1</sup>

## ОЦЕНКА ГАЗОВОГО ДАВЛЕНИЯ В ВЫРАБОТАННОМ ПРОСТРАНСТВЕ ЗАКРЫТЫХ ШАХТ

<sup>1</sup>Институт физики горных процессов

<sup>2</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 22 июля 2022 года

*Выполнен расчет давления метановоздушной смеси в выработанном пространстве нескольких закрытых шахт, расположенных в пределах Донецко-Макеевского угленосного района, на основании данных по распределению отработанных угольных пластов и неотработанных пластов-спутников по глубине. Показано, что давление метана определяется пластовым давлением в пласте-спутнике, глубиной залегания и соотношением геометрических размеров пласта-спутника и вмещающей породы. Данная оценка является необходимой для прогнозирования времени накопления опасной концентрации метана в приповерхностном почвенном слое и наземных сооружениях на территории горных отводов закрытых шахт.*

**Ключевые слова:** метан, массоперенос, выработанное пространство, пласт-спутник

### Введение

При оценке потенциальной опасности накопления метана в приповерхностном почвенном слое и наземных сооружениях важно иметь информацию о содержании метана в выработанном пространстве закрытых шахт. Именно это пространство, освобожденное от угольных пластов, при отсутствии вентиляции и дальнейшем подтоплении становится источником газа, перемещающегося к поверхности и оказывающегося причиной возникновения опасных ситуаций. Накопление метана в выработанном пространстве требует определенного времени, но даже с учетом многослойности вмещающих пород между отрабатываемыми пластами и пластами-спутниками (до 35 м) [1] данный процесс достаточно скоротечен. Поэтому при ведении любых работ на поверхности над шахтными полями необходимо принимать во внимание тот факт, что в выработанном пространстве уже сформировалось избыточное давление метана.

Поскольку нарушенность вмещающих пород повышена и соответственно коэффициент массопереноса высок ( $D \sim 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ ), аккумуляция метана в выработанном пространстве займет не более 2–3 месяцев. После этого доминирующим процессом станет его перемещение к поверхности и формирование потенциально опасного его содержания в приповерхностном почвенном слое. Таким образом, получение достоверной оценки содержания мета-

на в выработанном пространстве представляется актуальной задачей, нацеленной на повышение уровня газовой безопасности после закрытия шахт.

# 1. Горно-геологические условия в зонах закрытых шахт

Расчет основан на данных по распределению отработанных угольных пластов и неотработанных пластов-спутников по глубине на нескольких закрытых шахтах, расположенных в пределах Донецко-Макеевского угленосного района [2]. Поскольку территории горных отводов этих шахт привязаны к центральной части городов Донецка и Макеевки, крайне важной является оценка потенциальной опасности накопления газа в приповерхностном почвенном слое и соответственно в подвальных помещениях зданий. Для получения такой оценки были выполнены оценочные расчеты, основанные на данных о горно-геологических условиях, для закрытых шахт «Запореваляная № 2», «Куйбышевская» и шахты им. М. Горького.

Таблица 1

Горно-геологические условия закрытых шахт

Отра- ботан- ный пласт	Глуби- на зале- гания, м	Марка угля	Выни- маемая мощ- ность, $h_i$ , м	Пласт- спут- ник	Мощ- ность пласта- спут- ника $m_i$ , м	Расстояние от пласта-спутника	
						до отра- ботанно- го пласта $l_i$ , м	до по- верх- ности $H_i$ , м
«Запореваляная № 2»							
h <sub>7</sub>	698	ОС, Т	1.8	h <sub>7</sub> <sup>В</sup>	0.9	5.5	691.6
h <sub>8</sub>	916	ОС, Т	0.7	h <sub>8</sub> <sup>1</sup>	0.8	20	895.2
h <sub>10</sub>	815	ОС	1.4	h <sub>11</sub>	0.9	26	788.1
«Куйбышевская»							
k <sub>8</sub>	900	Г	0.9	l <sub>1</sub> <sup>Н</sup>	0.5	24	875.5
l <sub>1</sub>	535	Г	0.6	l <sub>2</sub>	0.2	22	512.8
l <sub>4</sub>	550	Г	0.8	l <sub>4</sub> <sup>'</sup>	0.3	7	542.7
Шахта им. М. Горького							
h <sub>3</sub>	850	К, ОС	0.75	h <sub>3</sub> <sup>1</sup>	0.3	4	845.7
h <sub>7</sub>	830	К, ОС	0.75	—	—	—	—
h <sub>8</sub>	870	К	0.6	h <sub>8</sub> <sup>'</sup>	0.5	7	862.5

Примечания: средняя действительная плотность угля  $\rho_c = 1.3 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  сухой беззольной массы [3]; средняя плотность вмещающих пород  $\rho_r = 2.5 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  [4]; среднее значение открытой пористости подработанного углепородного массива  $\gamma_{op} = 0.05$  [4].

Согласно данным [1] источником поступления метана в выработанное пространство являются пласты-спутники, залегающие на расстоянии не более 35 вынимаемых мощностей в кровле отрабатываемого пласта. Поскольку рабочая мощность пласта в основном составляет 0.5–1.2 м, следует учитывать пласты-спутники, отстоящие от разрабатываемого на расстоянии от 17 до 40 м в кровле.

Пластовое давление метана  $P_b$  (в Па) в каждом  $i$ -м пласте-спутнике рассчитывается по формуле

$$P_{b_i} = \rho_c g H_i, \quad (1)$$

где  $g$  – ускорение свободного падения,  $g = 9.8 \text{ m/s}^2$ .

Соответственно пластовое давление метана  $P_b$  (в Па) для пласта  $h_7^B$  составляет 88.11 atm, для пласта  $h_8^1$  – 114.05 atm, для пласта  $h_{11}$  – 100.4 atm.

Полученные расчетные результаты согласуются с данными [5] о величине пластового давления метана, которая была найдена экспериментальным путем в результате насыщения метаном образцов угля в камере высокого давления.

## 2. Расчет давления метановоздушной смеси в выработанном пространстве

После отработки основного пласта газ, первоначально сосредоточенный в пластах-спутниках, перемещается в выработанное пространство по системе открытых пор кровли. В данном случае рассматривается именно система открытых пор, где перемещение метана происходит сравнительно быстро. Кроме того, при отработке пласта повышается степень нарушенности вмещающих пород и происходит дополнительное развитие поровой системы.

С математической точки зрения перемещение метана из пласта-спутника в выработанное пространство можно описать как диффузию вдоль конечного стержня с теплоизолированными торцами и длиной  $L = m + l$ , где на участке  $0 < x < m$  концентрация метана в начальный момент времени постоянна и составляет  $c_0 = P_b / RT$ , а на участке  $m < x < L$   $c_0 = 0$ . Решение уравнения диффузии в этом случае [6] имеет вид

$$c(x, t) = \frac{c_0 m}{L} + \frac{2c_0}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{\cos \frac{(2k+1)\pi x}{L}}{2k+1} \exp \left( -\frac{(2k+1)^2 \pi^2 D^2}{L^2} t \right), \quad (2)$$

где  $D$  – обобщенный коэффициент массопереноса [4].

При больших значениях  $t$ , т.е. ближе к концу процесса перераспределения метана между слоями угля и породы, концентрация метана может быть описана как

$$c(x, t) \approx \frac{c_0 m}{L} + \frac{2c_0}{\pi} \cos \frac{\pi x}{L} \exp \left( -\frac{\pi^2 D^2}{L^2} t \right). \quad (3)$$

Соответственно при  $x = L$ , т.е. на границе выработанного пространства,

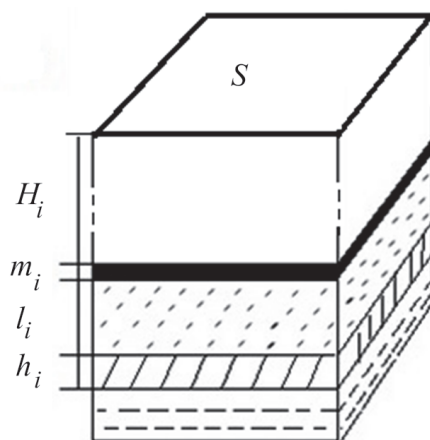
$$c(x, t) \approx \frac{c_0 m}{L} - \frac{2c_0}{\pi} \exp\left(-\frac{\pi^2 D^2}{L^2} t\right). \quad (4)$$

Из уравнения (4) видно, что равновесное значение концентрации метана на границе выработанного пространства, а следовательно, и давление метана в нем самом определяются пластовым давлением в пласте-спутнике и соотношением геометрических размеров пласта-спутника и вмещающей породы.

Дальнейший расчет основан на условии материального баланса свободного метана в угольном веществе и вмещающих породах. При условии наличия нескольких пластов-спутников следует учесть содержание в них метана и записать условие материального баланса с учетом перераспределения метана между всеми спутниками и отработанным пластом. В нашем случае на рассматриваемых закрытых шахтах отработанные пласты имели только по одному пласту-спутнику.

Количество свободного метана  $v$  (в mol) в объеме открытых пор угля, содержащегося в  $i$ -м пласте-спутнике под единичной площадью ( $S = 1 \text{ м}^2$ ) на поверхности (рисунок), составляет

$$v_i = \frac{P_i m_i S \gamma_{\text{оп}}}{RT}. \quad (5)$$



**Рис.** Схема углепородного массива, включающего в себя отработанный пласт и неизвлеченный пласт-спутник

В дальнейшем это количество метана перераспределяется между пластом-спутником и вмещающей породой (кровлей) до пласта, вынутаго горными работами. При фильтрации метана в выработанное пространство, где есть воздух, образуется метановоздушная смесь. Соответственно результирующее давление метановоздушной смеси в выработанном пространстве  $i$ -го пласта  $P_i$  рассчитывается по формуле



$$P_i = P_{b_i} \frac{m_i \gamma_{\text{ор}}}{m_i \gamma_{\text{ор}} + l_i \gamma_{\text{ор}} + h_i} + P_a, \quad (6)$$

где  $P_a$  – атмосферное давление, Па.

Согласно (6) давление метановоздушной смеси в выработанном пространстве шахты «Заперевальная № 2» для пласта  $h_7$  составляет 2.87 atm, для пласта  $h_8$  – 3.62 atm, для пласта  $h_{10}$  – 2.65 atm.

Выполненные расчеты позволяют установить, что давление метановоздушной смеси в выработанном пространстве колеблется в пределах 2–4 atm. Подобная оценка была приведена в работе [7], что позволяет сделать вывод о приемлемой достоверности и надежности данного метода расчета.

Аналогично были выполнены расчеты для шахты «Куйбышевская» и шахты им. М. Горького. Результаты расчетов по исследуемым шахтам приведены в табл. 2.

Таблица 2

Давление метановоздушной смеси в выработанном пространстве трех закрытых шахт Донецко-Макеевского угленосного района

Шахта	Отработанный пласт	Пласт-спутник	Пластовое давление метана в источнике (пласте-спутнике) $P_{b_i}$ , atm	Давление метановоздушной смеси в выработанном пространстве $P_i$ , atm
«Заперевальная № 2»	$h_7$	$h_7^B$	88.11	2.87
	$h_8$	$h_8^1$	114.05	3.62
	$h_{10}$	$h_{11}$	100.4	2.65
«Куйбышевская»	$k_8$	$l_1^H$	111.54	2.31
	$l_1$	$l_2$	65.33	1.38
	$l_4$	$l_4'$	69.14	1.89
Шахта им. М. Горького	$h_3$	$h_3^1$	107.74	2.67
	$h_7$	–	–	1
	$h_8$	$h_8'$	109.88	3.82

### Выводы

Выполненные расчеты показывают, что давление метановоздушной смеси в выработанном пространстве закрытых шахт находится в пределах 1.5–4 atm. Этот результат совпадает с оценками, полученными иными методами [7]. Следовательно, оценка может считаться достоверной и использоваться в дальнейших вычислениях. В частности, она является необходимой для прогнозирования времени накопления опасной концентрации метана в приповерхностном почвенном слое и наземных сооружениях на территории горных отводов закрытых шахт.

1. *Защита* зданий от проникновения метана, МакНИИ, Макеевка–Донбасс (2001).
2. *Каталог* шахтопластов Донецкого угольного бассейна с характеристикой горно-геологических факторов и явлений, ИГД им. А.А. Скочинского, Москва (1982).
3. А.Д. Алексеев, В.Е. Зайденварг, В.В. Синолицкий, Е.В. Ульянова, *Радиофизика в угольной промышленности*, Недра, Москва (1992).
4. А.Д. Алексеев, *Физика угля и горных процессов*, Наукова думка, Киев (2010).
5. В.В. Слюсарев, Автореф. дис. ... канд. техн. наук, ИФГП НАНУ, Донецк (2003).
6. И.Г. Араманович, В.И. Левин, *Уравнения математической физики*, Наука, Москва (1969).
7. Е.В. Мазаник, А.В. Борисенко, П.В. Ларионов, *Горный информационно-аналитический бюллетень. Отдельный выпуск № 8. Экология, метано-безопасность*, Горная книга, Москва (2011), с. 407–419.

*Ya.V. Shazhko, T.N. Melnik, E.V. Borisenko, A.A. Podrukhin, E.N. But*

#### ESTIMATION OF GAS PRESSURE IN MINED-OUT SPACE OF CLOSED MINES

The pressure of methane-air mixture in mined-out space of several closed mines located within Donetsk-Makeevka coal region is calculated on the basis of the data about the distribution of mined-out coal beds and accompanying beds over the depth. It is demonstrated that methane pressure is determined by the formation pressure in the accompanying bed, depth and the ratio of the thickness of the accompanying bed and wallrock. The estimation can be applied to the forecast of the time of accumulation of methane of dangerous concentration in near-surface soil and buildings on the territory above the closed mines.

**Keywords:** methane, mass transfer, mined-out space, accompanying bed

**Fig.** Scheme of a coal-rock massif containing the mined-out bed and the accompanying one

Авторский указатель за 2022 год

<b>Krasnyuk I.B., Yurchenko V.M., Melnik T.N.</b> «Martingal ordering» of Sharkovsky for a simple logistical mapping.....	4	59
<b>Melnik T.N.</b> (см. Krasnyuk I.B.) .....	4	59
<b>Yurchenko V.M.</b> (см. Krasnyuk I.B.) .....	4	59
<b>Yutao Yue</b> (см. Паладян Ю.А.) .....	2	97
<b>Абрамов А.А.</b> (см. Паладян Ю.А.) .....	2	97
<b>Алибеков А.Г.</b> (см. Сайпулаева Л.А.) .....	4	88
<b>Барбашов В.И.</b> (см. Бережная Т.С.) .....	3	66
<b>Барбашов В.И., Чайка Э.В., Бережная Т.С.</b> Влияние концентрации наполнителя диоксида циркония на проводимость биополимерных мембран на основе альгината натрия.....	2	108
<b>Белоусов Н.Н., Хлопков Е.А., Янченко М.В., Волков Г.А., Выюненко Ю.Н.</b> Деформационные характеристики кольцевых силовых пучковых элементов из сплава TiNi, обусловленные обратной памятью формы.....	3	95
<b>Бережная Т.С.</b> (см. Барбашов В.И.) .....	2	108
<b>Бережная Т.С., Чебышев К.А., Барбашов В.И., Чайка Э.В.</b> Флюоритоподобные молибдаты в системе $\text{La}_{5-x}\text{Sm}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ .....	3	66
<b>Бойло И.В.</b> Частотная зависимость сопротивления мемристора на основе лантан-кальциевого манганита .....	4	51
<b>Борисенко Э.В.</b> (см. Новиков А.О.) .....	2	123
<b>Борисенко Э.В.</b> (см. Шажко Я.В.) .....	4	124
<b>Брюханова И.И.</b> (см. Прилипко С.Ю.) .....	4	78
<b>Бурховецкий В.В.</b> (см. Гангало А.Н.) .....	3	108
<b>Бурховецкий В.В.</b> (см. Прилипко С.Ю.) .....	4	78
<b>Бурховецкий В.В.</b> (см. Тарасенко Т.Н.) .....	3	53
<b>Бут Е.Н.</b> (см. Шажко Я.В.) .....	4	124
<b>Бутько В.Г., Гусев А.А., Хачатурова Т.А.</b> Электронная структура и свойства тонких пленок диоксида кремния.....	3	5
<b>Вальков В.И.</b> (см. Шаповалов В.В.) .....	2	52
<b>Вальков В.И., Тодрис Б.М., Головчан А.В., Митюк В.И., Маширов А.В.</b> Анализ спонтанных и индуцированных магнитным полем фазовых переходов в системах $\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{As}$ (A – Fe, Co) и $\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{NiFe}$ (B – Cr, Co). (Обобщенный магнитоструктурный подход) .....	2	7
<b>Варюхин Д.В.</b> (см. Таряник Н.В.) .....	1	114
<b>Варюхин Д.В.</b> (см. Таряник Н.В.) .....	2	128
<b>Варюхин Д.В.</b> (см. Таряник Н.В.) .....	4	105

<b>Васильев С.В., Свиридова Е.А., Ткач В.И.</b> Описание кинетики неизотермической кристаллизации металлического стекла $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$ по данным изотермического анализа.....	3	82
<b>Васильев С.В., Цветков Т.В., Свиридова Е.А., Ткаченко В.М., Лимановский А.И., Саяпин В.Н., Ткач В.И.</b> Влияние интенсивной пластической деформации на параметры тонкой структуры и микротвердость алюминия .....	1	8
<b>Волков Г.А.</b> (см. Белоусов Н.Н.) .....	3	95
<b>Волкова Г.К.</b> (см. Прилипко С.Ю.) .....	4	78
<b>Волов В.Н.</b> Эволюция геометрии камер высокого давления из стали Р6М5 при синтезе сверхтвердых материалов.....	1	48
<b>Воротынов А.М.</b> (см. Шаповалов В.В.) .....	2	52
<b>Вьюненко Ю.Н.</b> (см. Белоусов Н.Н.).....	3	95
<b>Гаджиалиев М.М.</b> (см. Сайпулаева Л.А.) .....	4	88
<b>Галинский М.К., Румянцев В.В., Федоров С.А.</b> Пространственное распределение групповой скорости лазерного пучка в неоднородной среде. Прямая и обратная задачи.....	3	35
<b>Гангало А.Н., Прокофьева О.В., Бурховецкий В.В., Янчев А.И., Тютенко В.С.</b> Анализ качества боковой поверхности титановой микропроволоки .....	3	108
<b>Глазунова В.А.</b> (см. Прилипко С.Ю.).....	4	78
<b>Головань Г.Н.</b> (см. Прилипко С.Ю.) .....	4	78
<b>Головчан А.В.</b> (см. Вальков В.И.) .....	2	7
<b>Головчан А.В.</b> (см. Тарасенко Т.Н.) .....	3	53
<b>Гончаров В.Е.</b> (см. Руденко Е.А.).....	4	114
<b>Горбенко Е.Е.</b> (см. Пилипенко Е.А.) .....	1	19
<b>Гордей М.М.</b> (см. Метлов Л.С.) .....	1	37
<b>Гребнева Е.А.</b> Полимеразно-таутомерная модель риска образования злокачественных опухолей .....	4	99
<b>Гребнева Е.А.</b> Процент мутаций, образующихся под воздействием мутагенов .....	1	101
<b>Грибанов И.Ф.</b> (см. Тарасенко Т.Н.) .....	3	53
<b>Гуменник К.В.</b> (см. Рыбалка А.Е.).....	2	87
<b>Гусев А.А.</b> (см. Бутько В.Г.) .....	3	5
<b>Давдян Г.С.</b> (см. Страумал Б.Б.) .....	4	5
<b>Дрипан П.С.</b> (см. Новиков А.О.).....	1	93
<b>Дрипан П.С.</b> (см. Новиков А.О.).....	2	123
<b>Дрокина Т.В.</b> (см. Шаповалов В.В.) .....	2	52
<b>Завадовский В.Ф.</b> (см. Николаенко Ю.М.).....	3	47
<b>Заворотнев Ю.Д.</b> (см. Страумал Б.Б.) .....	4	5
<b>Закарлюка С.В.</b> (см. Руденко Е.А.).....	4	114
<b>Захвалинский В.С.</b> (см. Сайпулаева Л.А.).....	4	88

<b>Изотов А.И., Кильман Г.В., Сироткин В.В., Шалаев Р.В.</b> Электрические свойства контакта металл–графитоподобная пленка .....	3	76
<b>Кильман Г.В.</b> (см. Изотов А.И.) .....	3	76
<b>Ковалёв О.Е.</b> (см. Тарасенко Т.Н.) .....	3	53
<b>Кочура А.В.</b> (см. Сайпулаева Л.А.) .....	4	88
<b>Кравченко З.Ф.</b> (см. Прохоров А.А.) .....	4	30
<b>Кравченко З.Ф.</b> (см. Тарасенко Т.Н.) .....	3	53
<b>Кудрявцев Ю.А.</b> (см. Прилипко С.Ю.) .....	4	78
<b>Лимановский А.И.</b> (см. Васильев С.В.) .....	1	8
<b>Малашенко В.В., Малашенко Т.И.</b> Специфика деформационного упрочнения металлов и сплавов при высоких внешних нагрузках .....	4	75
<b>Малашенко Т.И.</b> (см. Малашенко В.В.) .....	4	75
<b>Маренкин С.Ф.</b> (см. Сайпулаева Л.А.) .....	4	88
<b>Маширов А.В.</b> (см. Вальков В.И.) .....	2	7
<b>Мельник Т.Н.</b> (см. Стариков Г.П.) .....	2	116
<b>Мельник Т.Н.</b> (см. Шажко Я.В.) .....	4	124
<b>Метлов Л.С.</b> фазовый переход порядок–беспорядок в сплаве Fe <sub>3</sub> Al на языке деформационного параметра порядка .....	3	12
<b>Метлов Л.С., Гордей М.М., Петренко А.Г.</b> Мегапластическая деформация сплавов в рамках неравновесной эволюционной термодинамики .....	1	37
<b>Миникаев Р.</b> (см. Прохоров А.А.) .....	4	30
<b>Митюк В.И.</b> (см. Вальков В.И.) .....	2	7
<b>Михайлов В.И.</b> (см. Тарасенко Т.Н.) .....	3	53
<b>Николаенко Ю.М., Федюк Д.О., Завадовский В.Ф.</b> Процедура оценки теплоемкости и теплопроводности материала монокристаллической подложки в пленочной структуре LSMO/SrTiO <sub>3</sub> нестационарным методом .....	3	47
<b>Николаенко Ю.М., Федюк Д.О., Решидова И.Ю.</b> Оценка тепловых кинетических коэффициентов пленочных структур нестационарным методом в режиме последовательности прямоугольных импульсов нагрева пленки (численное моделирование) .....	2	67
<b>Новиков А.О., Шестопалов И.Н., Борисенко Э.В., Дрипан П.С.</b> Методика расчета параметров анкеров, устанавливаемых под действием динамической нагрузки .....	2	123
<b>Новиков А.О., Шестопалов И.Н., Дрипан П.С., Шажко Я.В.</b> Шахтные исследования безклеевого способа установки анкера под действием динамической нагрузки .....	1	93
<b>Паладян Ю.А., Румянцев В.В., Федоров С.А., Абрамов А.А., Yutao Yue</b> Распространение света в несовершенном 1D-фотонном кристалле .....	2	97
<b>Пермяков В.В.</b> (см. Таряник Н.В.) .....	4	105

<b>Петренко А.Г.</b> (см. Метлов Л.С.) .....	1	37
<b>Пилипенко В.В.</b> (см. Руденко Е.А.) .....	4	114
<b>Пилипенко Е.А., Горбенко Е.Е.</b> Термодинамические свойства легких кристаллов инертных газов с учетом трехчастичного вза- имодействия в модели деформируемых атомов .....	1	19
<b>Пирмагомедов З.Ш.</b> (см. Сайпулаева Л.А.) .....	4	88
<b>Подрухин А.А.</b> (см. Шажко Я.В.) .....	4	124
<b>Потапская О.Н.</b> (см. Тарасенко Т.Н.) .....	3	53
<b>Прилипка С.Ю., Кудрявцев Ю.А., Брюханова И.И., Волкова Г.К., Головань Г.Н., Глазунова В.А., Бурховецкий В.В.</b> Керамика с пористой структурой как фильтрующий материал для очистки шахтных вод .....	4	78
<b>Прокофьева Л.Н.</b> (см. Таряник Н.В.) .....	1	114
<b>Прокофьева Л.Н.</b> (см. Таряник Н.В.) .....	2	128
<b>Прокофьева О.В.</b> (см. Гангало А.Н.) .....	3	108
<b>Прохоров А.А., Миникаев Р., Кравченко З.Ф., Прохоров А.Д.</b> Ион $Mn^{2+}$ в монокристаллах $YGa_3(BO_3)_4$ и $EuGa_3(BO_3)_4$ . ЭПР и высокотемпературный фазовый переход .....	4	30
<b>Прохоров А.Д.</b> (см. Прохоров А.А.) .....	4	30
<b>Решидова И.Ю.</b> (см. Николаенко Ю.М.) .....	2	67
<b>Риль А.И.</b> (см. Сайпулаева Л.А.) .....	4	88
<b>Руденко Е.А., Закарлюка С.В., Гончаров В.Е., Пилипенко В.В.</b> Экспериментальное исследование влияния дробления деформа- ций в плоскости тонких полос на устойчивость к потере плоской формы .....	4	114
<b>Румянцев В.В.</b> (см. Галинский М.К.) .....	3	35
<b>Румянцев В.В.</b> (см. Паладян Ю.А.) .....	2	97
<b>Румянцев В.В.</b> (см. Рыбалка А.Е.) .....	2	87
<b>Рыбалка А.Е., Румянцев В.В., Федоров С.А., Гуменник К.В.</b> Особенности оптической активности неидеальных молекулярных кристаллов, обусловленные наличием структурных дефектов .....	2	87
<b>Сайпулаева Л.А., Захвалинский В.С., Алибеков А.Г., Пирмаго- медов З.Ш., Кочура А.В., Гаджиалиев М.М., Маренкин С.Ф., Риль А.И.</b> Магнитотранспортные исследования сплава $n$ - $(Cd_{0.69}Zn_{0.31})_3As_2$ при высоких давлениях .....	4	88
<b>Саяпин В.Н.</b> (см. Васильев С.В.) .....	1	8
<b>Свиридова Е.А.</b> (см. Васильев С.В.) .....	1	8
<b>Свиридова Е.А.</b> (см. Васильев С.В.) .....	3	82
<b>Сироткин В.В.</b> (см. Изотов А.И.) .....	3	76
<b>Службин Ю.А.</b> (см. Шаповалов В.В.) .....	2	52
<b>Стариков Г.П., Мельник Т.Н., Старикова Н.Г., Шажко Я.В.</b> Метод определения давления метана в угольном пласте .....	2	116
<b>Старикова Н.Г.</b> (см. Стариков Г.П.) .....	2	116

<b>Страумал Б.Б., Заворотнев Ю.Д., Давдян Г.С.</b> Кручение под высоким давлением и фазовые превращения в металлических сплавах. I.....	4	5
<b>Тарасенко Т.Н., Ковалёв О.Е., Кравченко З.Ф., Грибанов И.Ф., Бурховецкий В.В., Михайлов В.И., Потапская О.Н., Головчан А.В.</b> Особенности получения однофазного граната $(\text{Bi-Y})_3(\text{Fe-Ga})_5\text{O}_{12}$ , его структура и магнитные свойства .....	3	53
<b>Таряник Н.В., Варюхин Д.В., Пермиков В.В.</b> Экранирование объекта в магнитном поле сверхпроводникового соленоида .....	4	105
<b>Таряник Н.В., Варюхин Д.В., Федюк Д.О., Прокофьева Л.Н.</b> Влияние переменного магнитного поля на ток в замкнутой сверхпроводниковой обмотке .....	2	128
<b>Таряник Н.В., Варюхин Д.В., Федюк Д.О., Прокофьева Л.Н.</b> Влияние технологических факторов изготовления и физических свойств конструкционных материалов на однородность магнитного поля скомпенсированных сверхпроводниковых соленоидов .....	1	114
<b>Терехов С.В.</b> Влияние фазовых переходов на температурные зависимости тепловых свойств вещества .....	4	41
<b>Терехов С.В.</b> Нужно ли использовать кватернионы в физике? .....	1	62
<b>Терехов С.В.</b> Размытый фазовый переход и теплоемкость твердого тела.....	2	36
<b>Терехов С.В.</b> Тепловые свойства вещества.....	3	21
<b>Ткач В.И.</b> (см. Васильев С.В.).....	1	8
<b>Ткач В.И.</b> (см. Васильев С.В.).....	3	82
<b>Ткаченко В.М.</b> (см. Васильев С.В.).....	1	8
<b>Тодрис Б.М.</b> (см. Вальков В.И.).....	2	7
<b>Тютенко В.С.</b> (см. Гангало А.Н.).....	3	108
<b>Федоров С.А.</b> (см. Галинский М.К.).....	3	35
<b>Федоров С.А.</b> (см. Паладян Ю.А.).....	2	97
<b>Федоров С.А.</b> (см. Рыбалка А.Е.).....	2	87
<b>Федюк Д.О.</b> (см. Николаенко Ю.М.).....	2	67
<b>Федюк Д.О.</b> (см. Николаенко Ю.М.).....	3	47
<b>Федюк Д.О.</b> (см. Таряник Н.В.) .....	1	114
<b>Федюк Д.О.</b> (см. Таряник Н.В.) .....	2	128
<b>Хачатурова Т.А.</b> (см. Бутько В.Г.).....	3	5
<b>Хлопков Е.А.</b> (см. Белоусов Н.Н.).....	3	95
<b>Христов А.В., Червинский Д.А., Шелест В.В.</b> Связь детерминанта устойчивости с основным термодинамическим калибровочным соотношением. Их роль в описании аномального состояния среды .....	2	73
<b>Христов А.В., Червинский Д.А., Шелест В.В.</b> Связь основного термодинамического калибровочного соотношения с уравнением Грюнайзена .....	1	78
<b>Цветков Т.В.</b> (см. Васильев С.В.).....	1	8



<b>Чайка Э.В.</b> (см. Барбашов В.И.).....	2	108
<b>Чайка Э.В.</b> (см. Бережная Т.С.).....	3	66
<b>Чебышев К.А.</b> (см. Бережная Т.С.).....	3	66
<b>Червинский Д.А.</b> (см. Христов А.В.).....	1	78
<b>Червинский Д.А.</b> (см. Христов А.В.).....	2	73
<b>Шавров В.Г.</b> (см. Шаповалов В.В.).....	2	52
<b>Шажко Я.В.</b> (см. Новиков А.О.).....	1	93
<b>Шажко Я.В.</b> (см. Стариков Г.П.).....	2	116
<b>Шажко Я.В., Мельник Т.Н., Борисенко Э.В., Подрухин А.А.,</b> <b>Бут Е.Н.</b> Оценка газового давления в выработанном простран- стве закрытых шахт.....	4	124
<b>Шалаев Р.В.</b> (см. Изотов А.И.).....	3	76
<b>Шаповалов В.А.</b> (см. Шаповалов В.В.).....	2	52
<b>Шаповалов В.В., Шаповалов В.А., Вальков В.И., Службин Ю.А.,</b> <b>Дрокина Т.В., Воротинов А.М., Шавров В.Г.</b> Многоминимум- ность потенциала кристаллического поля в координационных ма- териалах.....	2	52
<b>Шелест В.В.</b> (см. Христов А.В.).....	1	78
<b>Шелест В.В.</b> (см. Христов А.В.).....	2	73
<b>Шестопалов И.Н.</b> (см. Новиков А.О.).....	1	93
<b>Шестопалов И.Н.</b> (см. Новиков А.О.).....	2	123
<b>Янчев А.И.</b> (см. Гангало А.Н.).....	3	108
<b>Янченко М.В.</b> (см. Белоусов Н.Н.).....	3	95

### Правила оформления рукописей для авторов журнала «ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»

Редакция журнала просит авторов при подготовке статей руководствоваться изложенными ниже правилами. Материалы, оформленные без соблюдения последних, к рассмотрению не принимаются.

В журнале публикуются статьи на русском и английском языках.

В редакцию направляются 2 экземпляра рукописи (включая все ее элементы), набранной шрифтом типа Times размером 14 п.т. через 1,5 интервала на одной стороне листа формата А4.

Поля: левое – не менее 3, верхнее и нижнее – 2, правое – 1,5 см. Все страницы необходимо пронумеровать.

Рукопись должна быть вычитана и подписана автором (соавторами).

Необходимо предоставление электронной версии статьи на цифровом носителе либо передача электронной почтой по адресу:

E-mail: ftvd\_donetsk@mail.ru

#### Комплектность рукописи

Рукопись должна содержать текст статьи, аннотации, ключевые слова, список литературы, подрисуночные подписи, комплект рисунков, сведения об авторах.

**1. Текст статьи.** На первой странице указываются:

- классификационный индекс по системе PACS;
- инициалы и фамилии авторов;
- название статьи;
- полный почтовый адрес учреждения, в котором выполнена работа.

*Название* статьи должно быть кратким, но информативным. Недопустимо применение в нем сокращений, кроме самых общепринятых (ВТСП, ГЦК, ЯМР и др.). Используемые авторами аббревиатуры необходимо расшифровать при первом их упоминании.

*Размерности* физических величин (в системе СИ) по всей рукописи должны быть на английском языке. В десятичных числах перед десятичными следует ставить точку.

**2. Таблицы** должны быть напечатаны на отдельных страницах и иметь заголовки. Обязательно указание единиц измерения величин.

**3. Формулы** следует набирать в редакторе уравнений. *Все индексы должны быть на английском языке.* Экспоненту следует обозначать как «ехр», 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. Минаков*, 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 *М.В. Сноведская*

Государственное бюджетное учреждение  
«Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина»  
«Физика и техника высоких давлений»

Издатель: ГБУ ДонФТИ  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114  
Св. № 000102, сер. ААА, 15.02.2017 г.

Подп. в печать 27.12.2022 г. Формат 70х108/16. Бумага офс. Офсетная печать.  
Усл. печ. л. 11.99. Уч.-изд. л. 11.97. Тираж 100 экз. Зак. № . Цена свободная.