

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

3 том 33
2023

Содержание

| | |
|---|----|
| <i>МЕТЛОВ Л.С.</i> Сегнетоэлектрические фазовые переходы в перовскитах..... | 5 |
| <i>САМОЛЕТОВ А.А.</i> Близнецы термостатов..... | 14 |
| <i>РЫБАЛКА А.Е., РУМЯНЦЕВ В.В., ФЕДОРОВ С.А., ГУМЕННИК К.В.</i> Электрооптическая активность неидеальной 1D-фотонной структуры..... | 27 |
| <i>БОЙЛО И.В., МЕТЛОВ К.Л.</i> Оптимальное заполнение мемристоров, использующих управляемое движение вакансий..... | 35 |
| <i>БУКИН Г.В., БОРЗЕНКО А.П.</i> Определение силы двойного луче- преломления пленок сверхвысокомолекулярного полиэтилена при помощи поляризационного микроскопа..... | 43 |
| <i>ПРИЛИПКО С.Ю., ЛОЛАДЗЕ Л.В., ВОЛКОВА Г.К., БРЮХАНОВА И.И., ГОЛОВАНЬ Г.Н., БУРХОВЕЦКИЙ В.В., КУДРЯВЦЕВ Ю.А., ЮР- ЧЕНКО В.М.</i> Спекание металлокерамических композитов Al_2O_3-Al- $-Si-Mg$, полученных холодным изостатическим прессованием | 52 |

| | |
|---|-----|
| <i>БАРБАШОВ В.И., ЮРЧЕНКО В.М., БЕРЕЖНАЯ Т.С., ЧАЙКА Э.В.</i> Особенности проводимости флюоритоподобной керамики состава $\text{La}_{2.5}\text{Sm}_{2.5}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ | 58 |
| <i>НИКОЛАЕНКО Ю.М., МУХИН А.Б., КОНОНЕНКО В.В., МЕЗИН Н.И.</i> Ориентационные характеристики магнитных сенсоров на основе пленок железоиттриевого граната специальной формы | 66 |
| <i>МЕЛЬНИК Т.Н., БОРИСЕНКО Э.В., КРАВЧЕНКО А.В., ПРОКО- ФЬЕВА Л.Н., ИВАЩЕНКО В.Д.</i> Метод определения прочности уг- лелородного массива на основе двухфракционной модели сжатия гранул с переменным радиусом..... | 72 |
| <i>ЗАКАРЛЮКА С.В., РУДЕНКО Е.А., ГОНЧАРОВ В.Е., ПИЛИПЕН- КО В.В.</i> Изменение параметров неплоских полос при упругопласти- ческом растяжении..... | 83 |
| <i>ВАРЮХИН Д.В., ДОМАРЕВА А.С., ЖУКОВА Т.Н., ТРУСОВ И.В.</i> Применение метода гидропрессования для изготовления изделий из карбидостали..... | 92 |
| <i>НОВИКОВ А.О., БОРИСЕНКО Э.В.</i> Кинетика формирования и раз- рушения массива горных пород вокруг подготовительной выработки..... | 96 |
| <i>ТАРЯНИК Н.В., ВАРЮХИН Д.В., ЗАВОДОВСКИЙ В.Ф., ПРОКО- ФЬЕВА Л.Н., СОЛЁНЫЙ В.Н.</i> Устройство и метод локальной диа- гностики критического тока сверхпроводника | 110 |

Contents

| | |
|--|----|
| <i>METLOV L.S.</i> Ferroelectric phase transitions in perovskites | 5 |
| <i>SAMOLETOV A.A.</i> Twin thermostats | 14 |
| <i>RYBALKA A.Ye., RUMYANTSEV V.V., FEDOROV S.A., GUMENNYK K.V.</i> Electro-optical activity of a non-ideal 1D photonic structure..... | 27 |
| <i>BOYLO I.V., METLOV K.L.</i> Optimum filling of memristors using controlled motion of vacancies..... | 35 |
| <i>BUKIN G.V., BORZENKO A.P.</i> Evaluation of the power of double refraction of the superhigh molecular polyethylene films by polarization microscope | 43 |
| <i>PRILIPKO S.Yu., VOLKOVA G.K., LOLADZE L.V., BRYUKHANOVA I.I., GOLOVAN G.N., BURKHOVETSKY V.V., KUDRYAVTSEV Yu.A., YURCHENKO V.M.</i> Sintering of metal-ceramic composites Al ₂ O ₃ –Al–Si–Mg produced by cold isostatic pressing | 52 |

| | |
|---|-----|
| <i>BARBASHOV V.I., YURCHENKO V.M., BEREZHNYAYA T.S., CHAYKA E.V.</i> Specific features of conductivity of fluorite-like ceramics $\text{La}_{2.5}\text{Sm}_{2.5}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ | 58 |
| <i>NIKOLAENKO Yu.M., MUKHIN A.B., KONONENKO V.V., MEZIN N.I.</i> Orientation characteristics of magnetic sensors based on yttrium-iron garnet films of a special shape | 66 |
| <i>MELNIK T.N., BORISENKO E.V., KRAVCHENKO A.V., PROKO- F'EVA L.N., IVASCHENKO V.D.</i> Method for evaluation of strength of a coal-rock massif on the basis of double-fraction model of compression of granules of varied radius | 72 |
| <i>ZAKARLYUKA S.V., RUDENKO Ye.A., GONCHAROV V.Ye., PILL- PENKO V.V.</i> Variation of parameters of non-planar strips under elastic- plastic tension | 83 |
| <i>VARYUKHIN D.V., DOMAREVA A.S., ZHUKOVA T.N., TRUSOV I.V.</i> Application of hydraulic forging to production of the articles of car- bidosteel..... | 92 |
| <i>NOVIKOV A.O., BORISENKO E.V.</i> Kinetics of formation and destruction of the rock mass around the development working..... | 96 |
| <i>TARYANIK N.V., VARYUKHIN D.V., ZAVODOVSKII V.F., PRO- KOF'EVA L.N., SOLYONYI V.N.</i> Device and method for local diagnos- tics of the critical current of a superconductor | 110 |

PACS: 05.70.Fh, 64.70.Kb

Л.С. Метлов

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПЕРОВСКИТАХ

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

Статья поступила в редакцию 9 августа 2023 года

Развита феноменологическая теория Ландау, описывающая связанные структурный и сегнетоэлектрический фазовые переходы в материалах, испытывающих при таких переходах тетрагональные искажения кристаллической решетки. Получены уравнения равновесия связанной сегнето-деформационной системы и явные аналитические решения для компонент электрического момента. Посредством численного эксперимента показано, что в рамках предложенной модели направление диэлектрического момента совпадает с направлением тетрагонального искажения кристаллической решетки.

Ключевые слова: сегнетоэлектрические фазовые переходы, мартенситные фазовые переходы, параметр порядка

Введение

В кубических кристаллах с понижением температуры может протекать цепочка чисто структурных фазовых переходов. Например, в диоксиде циркония переходы из кубической фазы c в тетрагональную t , а затем – в моноклинную m [1,2], а также в сплаве $BaTiO_3$ переходы из кубической фазы в тетрагональную, орторомбическую и, наконец, в ромбоэдрическую [3]. Наряду с фазовыми переходами в структурной подсистеме, параллельно могут протекать фазовые переходы в магнитной [4–7] и электронной [3] подсистемах.

Наиболее часто в природе реализуются переходы из кубической фазы в тетрагональную. Например, перовскиты и тетрагональные бронзы традиционно являются предметом пристального изучения [8], в том числе в тонкопленочном состоянии [9]. Для описания таких переходов в рамках теории Ландау предложены выражения свободной энергии в терминах деформационного вторичного параметра порядка, удовлетворяющие соответствующей симметрии кристалла [4–7, 10].

В качестве вторичного параметра порядка выбираются компоненты тензора деформации элементарной ячейки e_{ij} [4]. Для описания тетрагональных искажений важны следующие линейные комбинации компонент этого тензора [4–7,10]:

$$e_1 = (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz})/\sqrt{3}, \quad e_2 = (e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{2}, \quad e_3 = (2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{6}. \quad (1)$$

Здесь e_1 – относительное изменение объема элементарной ячейки, e_2 – сдвиговые деформации, e_3 можно трактовать как объединенный сдвиг между осями x и y и осью z . Оси системы координат направлены вдоль сторон куба элементарной ячейки. Сами по себе деформации e_2 и e_3 не обладают симметрией относительно главной диагонали куба, однако легко убедиться, что составленные из них комбинации

$$I_2 = e_2^2 + e_3^2, \quad I_3 = e_3(e_3^2 - 3e_2^2) \quad (2)$$

являются инвариантами и такой симметрии уже удовлетворяют.

Структурная часть свободной энергии для описания перехода в тетрагональную фазу Φ_s выражается через эти инварианты следующим образом [10]:

$$\Phi_s = \Phi_0 + \frac{1}{2}aI_2 + \frac{1}{3}bI_3 + \frac{1}{4}cI_2^2, \quad (3)$$

где a, b, c – некоторые константы теории.

Поскольку главные диагонали кубической элементарной ячейки являются осями симметрии третьего порядка, рельеф свободной энергии (3) на плоскости переменных e_3, e_2 имеет три симметрично расположенных мартенситных минимума 1–3 (рис. 1) [11,12]. В области лабильности сосуществования двух фаз в центре плоскости имеется также аустенитный минимум 0. (Нумерация минимумов будет важна ниже при аналитическом и численном анализе задачи.)

Разрешив соотношения (1) относительно декартовых компонент деформаций

$$e_{xx} = \frac{e_1}{\sqrt{3}} + \frac{e_2}{\sqrt{2}} - \frac{e_3}{\sqrt{6}}, \quad e_{yy} = \frac{e_1}{\sqrt{3}} - \frac{e_2}{\sqrt{2}} - \frac{e_3}{\sqrt{6}}, \quad e_{zz} = \frac{e_1}{\sqrt{3}} + 2\frac{e_3}{\sqrt{6}}, \quad (4)$$

можно показать, что минимумы 1, 2, 3 на рис. 1 при неизменном объеме элементарной ячейки $e_1 = 0$ отвечают сокращению куба ячейки вдоль координат соответственно z, y, x . В этом легко убедиться, подставляя в (4) равновесные значения параметров e_2 и e_3 (см., напр., формулы (6) в работе [13]).

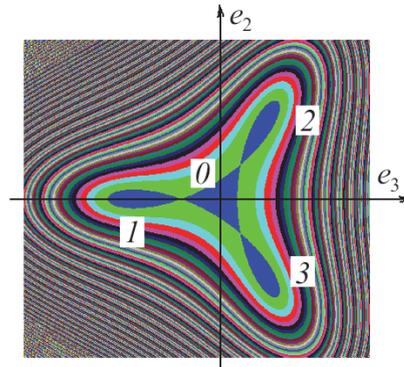


Рис. 1. Рельеф свободной энергии на плоскости деформационных параметров порядка e_3 – e_2 при температуре $T_{eq} = 155$ К, при которой все минимумы имеют одинаковую глубину [11,12]. (Концептуальный рисунок.)

При наличии дополнительно магнитной подсистемы следует рассматривать инварианты магнитного момента

$$J_2 = m_1^2 + m_2^2 + m_3^2 = m^2, \quad J_a = m_1^2 m_2^2 + m_2^2 m_3^2 + m_3^2 m_1^2, \quad (5)$$

где m_1, m_2, m_3 – компоненты магнитного момента. Свободная энергия магнитной подсистемы в этих обозначениях будет иметь вид [4]:

$$\Phi_m = \Phi_0^* + \frac{1}{2} \alpha J_2 + \frac{1}{4} \delta J_2^2 + K J_a. \quad (6)$$

Здесь α, δ – магнитные константы теории, K – константа анизотропии.

Смешанный инвариант, отвечающий за взаимодействие структурной и магнитной подсистем, представим выражением [4]:

$$I_{sm} = \frac{1}{\sqrt{2}} e_2 (m_1^2 - m_2^2) + \frac{1}{\sqrt{6}} e_3 (3m_3^2 - m^2). \quad (7)$$

Полная свободная энергия состоит из указанных выше частей [4]:

$$\Phi = \Phi_s + \Phi_m + B_2 I_{sm}, \quad (8)$$

где B_2 – константа взаимодействия между структурной и магнитной подсистемами.

Температурная зависимость осуществляется через все коэффициенты разложения свободной энергии, однако критическая температурная зависимость определяется коэффициентами при вторых степенях структурного и магнитного параметров порядка

$$a = a_0 (T - T_M), \quad \alpha = \alpha_0 (T - T_C), \quad (9)$$

где a_0, α_0 – некоторые новые постоянные, T_M – критическая температура мартенситного переходов, T_C – температура Кюри.

1. Теоретическая часть

В сегнетоэлектриках электрический момент появляется как некоторое следствие структурного фазового перехода. Смещения разноименных ионов в результате деформации элементарной ячейки приводят к возникновению электрического момента. В остальном этот электрический момент можно рассматривать как векторный параметр порядка (полярный) по аналогии с магнитным моментом (аксиальный). Тогда свободную энергию можно записать в развернутом виде

$$\begin{aligned} \Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} a (e_2^2 + e_3^2) + \frac{1}{3} b e_3 (e_3^2 - 3e_2^2) + \frac{1}{4} c (e_2^2 + e_3^2)^2 + \frac{1}{2} a_E P^2 + \frac{1}{4} c_E P^4 + \\ + D_2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} e_2 (P_1^2 - P_2^2) + \frac{1}{\sqrt{6}} e_3 (3P_3^2 - P^2) \right) + \frac{1}{2} A (e_2^2 + e_3^2) P^2. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь по сравнению с выражениями (1)–(8) магнитный момент заменен на электрический, константа B_2 – на D_2 , а также для общности с коэффициентом A добавлен еще один очевидный смешанный инвариант четвертого порядка. Отметим также, поскольку в выражение (10) входят только квадраты компонент моментов, разница между аксиальным и полярным векторами нивелируется.

Равновесные значения параметров порядка находятся из условий:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial e_2} = e_2 \left[a + AP^2 - 2be_3 + c(e_2^2 + e_3^2) \right] + D_2 \frac{1}{\sqrt{2}} (P_1^2 - P_2^2) = 0, \quad (11a)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial e_3} = ae_3 + Ae_3P^2 + be_3^2 - be_2^2 + ce_3(e_2^2 + e_3^2) + D_2 \frac{1}{\sqrt{6}} (3P_3^2 - P^2) = 0, \quad (11б)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P_1} = a_E P_1 + c_E P_1^3 + D_2 \sqrt{2} e_2 P_1 - \sqrt{\frac{2}{3}} D_2 e_3 P_1 + A(e_2^2 + e_3^2) P_1 = 0, \quad (11в)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P_2} = a_E P_2 + c_E P_2^3 - D_2 \sqrt{2} e_2 P_2 - \sqrt{\frac{2}{3}} D_2 e_3 P_2 + A(e_2^2 + e_3^2) P_2 = 0, \quad (11г)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P_3} = a_E P_3 + c_R P_3^3 + 2\sqrt{\frac{2}{3}} D_2 e_3 P_3 + A(e_2^2 + e_3^2) P_3 = 0. \quad (11д)$$

В более компактном виде выражения (11в)–(11д) можно записать проще

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P_1} = P_1 \left[a_E + c_E P_1^2 + D_2 \left(\sqrt{2} e_2 - \sqrt{\frac{2}{3}} e_3 \right) + A(e_2^2 + e_3^2) \right] = 0, \quad (12в)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P_2} = P_2 \left[a_E + P_2^2 - D_2 \left(\sqrt{2} e_2 + \sqrt{\frac{2}{3}} e_3 \right) + A(e_2^2 + e_3^2) \right] = 0, \quad (12г)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P_3} = P_3 \left[a_E + c_E P_3^2 + 2\sqrt{\frac{2}{3}} D_2 e_3 + A(e_2^2 + e_3^2) \right] = 0. \quad (12д)$$

Будем считать, что электрическая подсистема существенно более быстрая и к тепловому равновесию придет намного быстрее. Это значит, что для каждой величины деформации (даже для неравновесной) электрический момент будет релаксировать только согласно уравнениям (12в)–(12д) при текущих, практически неизменных значениях деформационного параметра порядка. Уравнения (12в)–(12д) имеют нулевые и ненулевые решения. Для ненулевых решений выпишем систему уравнений отдельно:

$$a_E + c_E P_1^2 + D_2 \left(\sqrt{2} e_2 - \sqrt{\frac{2}{3}} e_3 \right) + A(e_2^2 + e_3^2) = 0, \quad (13в)$$

$$a_E + c_E P_2^2 - D_2 \left(\sqrt{2} e_2 + \sqrt{\frac{2}{3}} e_3 \right) + A(e_2^2 + e_3^2) = 0, \quad (13г)$$

$$a_E + c_E P_3^2 + 2\sqrt{\frac{2}{3}} D_2 e_3 + A(e_2^2 + e_3^2) = 0. \quad (13д)$$

Разрешим систему относительно компонент векторов поляризации:

$$P_1^2 = -\frac{1}{c_E} \left[a_E + D_2 \left(\sqrt{2} e_2 - \sqrt{\frac{2}{3}} e_3 \right) + A(e_2^2 + e_3^2) \right], \quad (14в)$$

$$P_2^2 = -\frac{1}{c_E} \left[a_E - D_2 \left(\sqrt{2} e_2 + \sqrt{\frac{2}{3}} e_3 \right) + A(e_2^2 + e_3^2) \right], \quad (14г)$$

$$P_3^2 = -\frac{1}{c_E} \left[a_E + 2\sqrt{\frac{2}{3}} D_2 e_3 + A(e_2^2 + e_3^2) \right]. \quad (14д)$$

Для частного случая $A = 0$ получим

$$P_1^2 = -\frac{1}{c_E} \left[a_E + D_2 \left(\sqrt{2} e_2 - \sqrt{\frac{2}{3}} e_3 \right) \right], \quad (15в)$$

$$P_2^2 = -\frac{1}{c_E} \left[a_E + D_2 \left(\sqrt{2} e_2 + \sqrt{\frac{2}{3}} e_3 \right) \right], \quad (15г)$$

$$P_3^2 = -\frac{1}{c_E} \left[a_E + 2\sqrt{\frac{2}{3}} D_2 e_3 \right], \quad (15д)$$

где первое слагаемое a_E / c_E описывает формирование электрического момента в результате собственно сегнетоэлектрического фазового перехода за счет взаимодействия зарядов внутри электронной подсистемы. Отметим, что эти вклады одинаковы для всех трех компонент момента и под их действием электрический момент в равновесном состоянии должен иметь направление вдоль главной диагонали куба элементарной ячейки.

Остальные слагаемые в (15) отражают влияние на сегнетоэлектрический переход структурной подсистемы. Степень этого влияния зависит от конкретных значений параметров предлагаемой модели. В следующем разделе на численном примере будет показано, как это влияние может быть настолько существенным, что может принципиально изменить характер поляризации электрических моментов.

2. Численные эксперименты

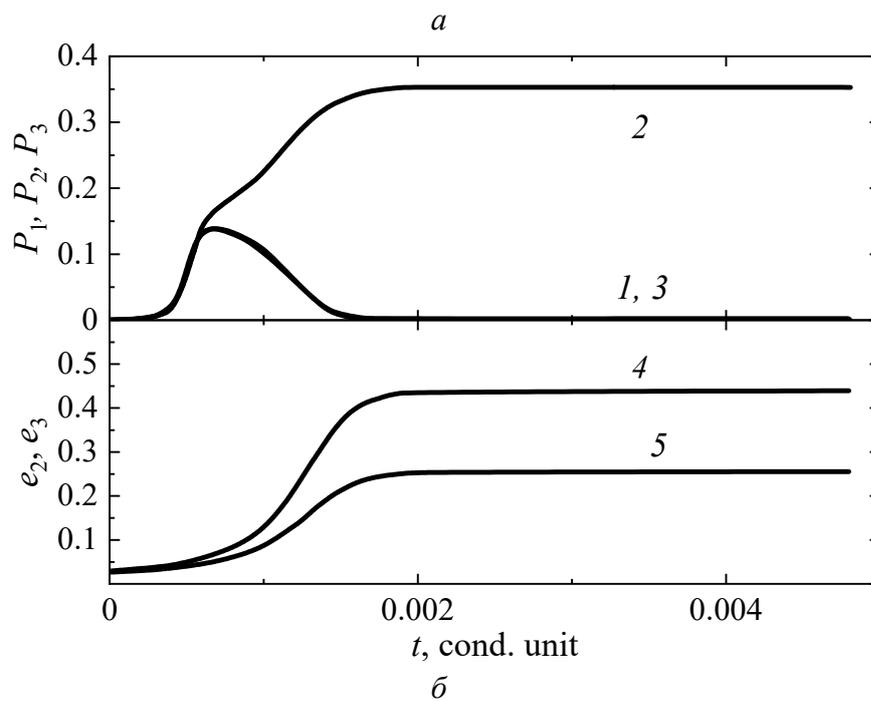
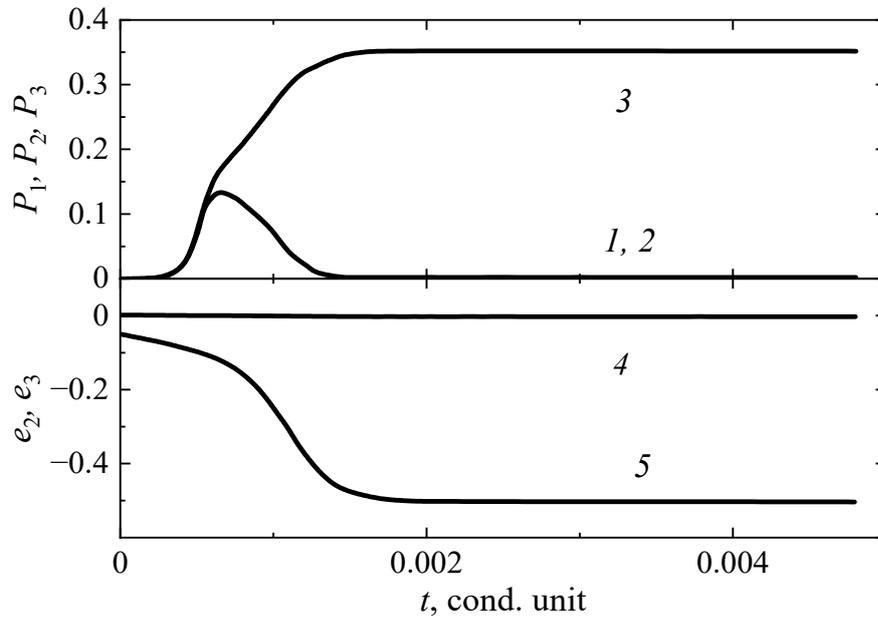
Полученная выше система уравнений достаточно сложная для аналитического анализа. Поэтому проведем численные эксперименты, чтобы оценить адекватность полученных соотношений. Для иллюстративных расчетов (рис. 2) выберем следующие параметры модели: $a_0 = 0.7$, $b = 0.333$, $c = 1$, $T_M = T_E = 150$ К, $a_{E_0} = 1$, $c_{E_1} = 1$, $D_2 = 0.02$, $A = 0$. Чтобы синхронизовать

мартенситный и сегнетоэлектрический переходы, здесь критические температуры этих переходов T_M и T_E выбраны совпадающими.

Релаксацию к равновесным значениям будем описывать с помощью системы эволюционных уравнений Ландау–Халатникова для каждого параметра порядка в форме [7,11,14]:

$$\frac{\partial \eta_k}{\partial t} = \gamma_k \frac{\partial \Phi}{\partial \eta_k}, \quad (16)$$

где $\eta_k = P_1, P_2, P_3; e_2, e_3$ – параметры порядка при пробегании индексом k соответствующих значений 1, 2, 3, 4, 5; γ_k – кинетические коэффициенты.



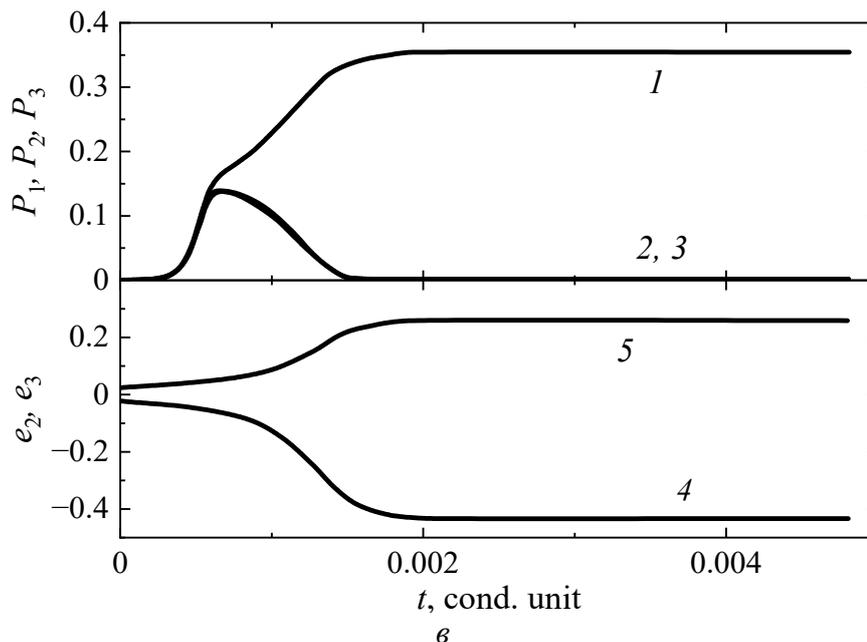


Рис. 2. Кинетика параметров порядка при температуре 140 К из начального состояния с притяжением к минимумам 1, 2 и 3 (см. рис. 1) (соответственно *a*, *b* и *в*): 1, 2, 3 – компоненты соответственно x , y , z электрического момента; 4 и 5 – компоненты e_2 и e_3

В качестве начального состояния по электрическому моменту выберем практически нулевые значения $P_1 = P_2 = P_3 = 0.0001$. По деформационным параметрам порядка e_2 и e_3 поочередно будем выбирать начальные значения, которые будут эволюционировать (притягиваться) к минимумам 1, 2 или 3 на рельефе свободной энергии (см. рис. 1). В первом случае выберем следующие начальные значения этих параметров: $e_2 = 0.005$, $e_3 = -0.05$. При температуре 140 К это точка притяжения к минимуму 1. В процессе эволюции деформационные параметры порядка выходят на стационарные (равновесные) значения $e_2 = 0$, $e_3 = -0.507$ (кривые 4, 5, рис. 2, *a*).

Более интересным является характер эволюции электрического момента. Сначала все три его компоненты синхронно растут в процессе эволюции. Это значит, что на данной стадии электрический момент поляризуется в направлении главной диагонали куба элементарной ячейки. Далее в какой-то момент времени z -компонента продолжает расти, выходя на некоторый стационарный (равновесный) уровень, а две другие x - и y -компоненты начинают синхронно уменьшаться до нуля. В конечном итоге электрический момент оказывается направленным вдоль оси z , т.е. вдоль стороны куба элементарной ячейки, коллинеарно сокращаемой в процессе тетрагонального искажения при структурном фазовом переходе (кривые 1–3 на рис. 2, *a*).

При выборе начальных условий $e_2 = 0.025$, $e_3 = 0.025$ в области притяжения к минимуму 2 параметры порядка e_2 и e_3 монотонно выходят на равновесные значения соответственно 0.436 и 0.25 (кривые 4 и 5 на рис. 2, *b*). Электрический момент ведет себя аналогично предыдущему случаю, но на

ненулевое равновесное значение 1.22 выходит уже компонента P_2 , а остальные две обращаются в нуль. В результате направление поляризации электрического момента вновь оказывается коллинеарным направлению тетрагонального искажения, т.е. в данном случае вдоль оси y .

При выборе начальных условий $e_2 = -0.025$ и $e_3 = 0.025$ в области притяжения к минимуму 3 параметры порядка e_2 и e_3 в процессе эволюции выходят на равновесные значения соответственно -0.436 и 0.25 (рис. 2,в). Поведение электрического момента аналогично предыдущим случаям, но на ненулевое равновесное значение 1.22 выходит уже компонента P_1 . В результате и в этом случае направление поляризации электрического момента оказывается коллинеарным направлению тетрагонального искажения, т.е. в данном случае вдоль оси x .

Заключение

Таким образом, развита феноменологическая теория Ландау, описывающая связанный структурный и сегнетоэлектрический фазовые переходы в материалах, испытывающих при таких переходах тетрагональные искажения кристаллической решетки.

Полученные уравнения равновесия связанной сегнето-деформационной системы позволили найти явные аналитические решения для компонент электрического момента. Они состоят из двух частей, описывающих собственно сегнетоэлектрический фазовый переход и влияние на него структурного фазового перехода, протекающего параллельно. Первая часть стремится повернуть электрический момент вдоль главной диагонали куба элементарной ячейки. Установить возможное изменение направления электрического момента за счет влияния второй части аналитически затруднительно.

Посредством численного эксперимента показано, что при выбранных параметрах модели эволюция диэлектрического момента ведет себя очень нетривиально. На начальном этапе эволюции направление электрического момента действительно совпадает с направлением главной диагонали. Однако в какой-то момент времени за счет взаимодействия со структурной подсистемой устанавливается направление, совпадающее с направлением тетрагонального искажения кристаллической решетки.

1. *H.J. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle, J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 461 (2000).
2. *В.Г. Заводинский, Перспективные материалы* № 2, 5 (2005).
3. *С.Г. Джабаров, Успехи физ. мет.* **16**, 329 (2015).
4. *A.N. Vasil'ev, A.D. Bozhko, V.V. Khovailo, I.E. Dikshtein, V.G. Shavrov, V.D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, J. Tani, Phys. Rev.* **B59**, 1113 (1999).
5. *А.Д. Божко, А.Н. Васильев, В.В. Ховайло, И.Е. Дикштейн, В.В. Коледов, С.М. Селецкий, А.А. Тулайкова, А.А. Черечукин, В.Г. Шавров, В.Д. Бучельников, ЖЭТФ* **115**, 1740 (1999).
6. *В.Д. Бучельников, А.Т. Заяк, А.Н. Васильев, Д.Л. Далидович, В.Г. Шавров, Т. Такаги, В.В. Ховайло, ЖЭТФ* **119**, 1166 (2001).

7. Л.С. Метлов, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, ФТВД **28**, № 1, 46 (2018).
8. В.С. Кузьминов, Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением, Наука, Москва (1982).
9. S.V. Kara-Murza, K.M. Zhidel, N.V. Korchikova, Yu.V. Tekhtelev, A.V. Pavlenko, L.I. Kiseleva, J. Adv. Dielectr. **11**, 2160014 (2021).
10. M.A. Fradkin, Phys. Rev. **B50**, 326 (1994).
11. Л.С. Метлов, ФТВД **29**, № 1, 28 (2019).
12. Л.С. Метлов, В.В. Коледов, В.В. Шавров, Ю.Д. Заворотнев, Ю.В. Техтелев, ФТВД **30**, № 2, 56 (2020).
13. Л.С. Метлов, В.Д. Пойманов, ФТВД **28**, № 1, 62 (2018).
14. Л.С. Метлов, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, Ю.В. Техтелев, А.Г. Петренко, ФТВД **31**, № 2, 28 (2021).

L.S. Metlov

FERROELECTRIC PHASE TRANSITIONS IN PEROVSKITES

The Landau phenomenological theory is developed that describes interrelated structural and ferroelectric phase transitions in materials characterized by tetragonal distortions of the lattice in the course of the transitions. The equilibrium equations are derived for the coupled ferro-deformational system and explicit analytical solutions are obtained for the components of electric moment. The results of a numerical experiment within the frameworks of the suggested model demonstrate that the direction of dielectric moment coincides with the direction of tetragonal distortion of the lattice.

Keywords: ferroelectric phase transitions, martensitic phase transitions, order parameter

Fig. 1. Free energy relief on the plane of deformation order parameters e_3 – e_2 at the temperature $T_{\text{eq}} = 155$ K, when all the minima are of the same depth [11,12]. (Concept image.)

Fig. 2. Kinetics of order parameters at the temperature 140 K from the initial state with attraction to minima 1, 2 and 3 (see Fig. 1) (a , b and v , respectively): 1, 2, 3 are components of the electric moment x , y , z , respectively; 4 and 5 are components of e_2 and e_3

PACS: 02.70.Ns, 05.20.Gg, 87.10.Tf

А.А. Самолетов

БЛИЗНЕЦЫ ТЕРМОСТАТОВ

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

Статья поступила в редакцию 14 мая 2023 года

Функциональное уравнение динамического принципа определяется функцией выражения температуры, возможности выбора которой достаточно широки. На основе варьирования выбора этой функции найдены семейства близнецов термостатов, распространенных в литературе. Полученный результат расширяет возможности в моделировании переходных процессов на различных временных масштабах, оставаясь в рамках динамики с заданной равновесной функцией распределения. Теоретическая схема конструирования близнецов термостатов проиллюстрирована на простых примерах, включая систему при постоянном давлении.

Ключевые слова: выражение температуры, динамический принцип, термостат, баростат, флуктуации, динамика

Введение

Процессы, встречающиеся в природных условиях, как правило, происходят при постоянных температуре и давлении. Например, биологические объекты (молекулы, клетки, вирусы и т.п.) выполняют свою функцию именно при этих постоянных термодинамических параметрах. В ходе исследований физических свойств материалов лабораторные эксперименты также проводятся при постоянных температуре и давлении. Применительно к биологическим объектам явления, связанные с давлением, в настоящее время интенсивно изучаются. Конкретные механизмы действия давления вызывают вопросы, возможные ответы на которые дискутируются [1]. Биологические объекты интересны для изучения, однако не только не исследуются, но составляют лишь малую часть спектра исследований свойств материалов различной природы в зависимости от температуры и давления.

Метод молекулярной динамики [2,3] представляет собой мощный инструмент для соответствующих численных экспериментов. В основе моделирования процессов по данному методу лежат уравнения движения, сконструированные так, что требуемое равновесное распределение (например, каноническое или изотермически-изобарическое) является инвариантным для этих уравнений движения. Такого рода уравнения обязаны удовлетворять уравнению динамического принципа и могут быть найдены на основе его решения [4].

Необходимым условием для справедливости динамического принципа является требование эргодичности траекторий уравнений движения термостата для данного равновесного распределения вероятностей. Для большинства детерминированных термостатов это последнее условие не выполняется [5]. Более того, в таком случае необходимо дополнительное условие на динамический контроль температуры. Тем не менее детерминированные термостаты нередко используются в симуляциях в предположении, что для практических целей ошибка не является существенной.

Условия, приводящие к решениям уравнения динамического принципа в виде стохастических уравнений движения, первоначально были использованы в работах [6,7]. В случае стохастической динамики условие эргодичности должно выполняться. Соответствующие термостаты в настоящее время являются стандартом *де факто* в прикладных симуляциях и коммерческих разработках.

Для лучшего восприятия содержания статьи в разделе «Предварительные сведения» дается краткий обзор используемых терминов, определений и теоретических методов, необходимых для решения поставленных задач.

1. Цель и задачи работы

Цель настоящей работы – доказать возможность конструирования семейств математических инструментов динамического контроля выборок заданного статистического ансамбля, основываясь на решении уравнения динамического принципа. Ключевым элементом, определяющим это уравнение, является выбор той или иной функции выражения температуры.

В этом контексте возникают следующие задачи:

- получить уравнения движения распространенных в литературе термостатов и выяснить их соответствие определенным выражениям температуры;
- расширить круг термостатов за счет использования функций выражения температуры, дополнительных к выявленным в предшествующем пункте;
- на модельных примерах прояснить особенности новых динамических систем с заданной инвариантной функцией распределения вероятностей.

По совокупности поставленных задач можно считать, что данная статья является презентацией идеи вместе с определением возможного направления ее развития. Предполагается, что по конкретным динамическим уравнениям потребуются дополнительные исследования, в том числе тестовые численные эксперименты, что послужит темой отдельной работы.

2. Предварительные сведения

Допустим, на фазовом пространстве $M, x \in M$ задана плотность вероятности $\sigma(x)$. Определим функцию $h(x): M \rightarrow \mathbb{R}$, $h(x) \propto -\vartheta \ln \sigma(x)$, где параметр $\vartheta > 0$, а $h(x)$ – функция, ограниченная снизу и растущая на бесконеч-

ности не быстрее полинома (коэрцитивная). Представим функцию плотности вероятности в виде

$$\sigma_{\vartheta}(x) \propto \exp\{-\vartheta^{-1}h(x)\}.$$

Определение. Функция $\Theta(x, \vartheta)$, $\Theta: M \times \mathbb{R}_+ \rightarrow \mathbb{R}$ называется выражением температуры, если она явно зависит от параметра ϑ и удовлетворяет условию

$$E_{\vartheta}\{\Theta(x, \vartheta)\} = 0 \text{ для всех } \vartheta > 0,$$

где $E_{\vartheta}\{\dots\}$ – математическое ожидание для плотности распределения вероятностей $\sigma_{\vartheta}(x)$. Выражение $\Theta(x, \vartheta)$ определено с точностью до постоянного множителя и аддитивной функции $\psi(x)$ такой, что $E_{\vartheta}\psi(x) = 0$. Мы рассматриваем функцию $\Theta(x, \vartheta)$ как многочлен вещественного параметра ϑ , $\Theta(x, \vartheta) = \Theta_0(x) + \Theta_1(x)\vartheta + \dots$, первый член которой $\Theta_0(x)$ имеет ненулевое математическое ожидание $E_{\vartheta}\{\Theta_0(x)\} \neq 0$. Если это не так, то все выражение сдвигается до коэффициента, математическое ожидание которого не равно нулю. Именно в этом контексте следует понимать определение выражения температуры. Смысл такого определения состоит в том, что температуру можно представить как математическое ожидание некоторой функции на фазовом пространстве.

На практике, хотя функции $\psi(x)$, $E_{\vartheta}\{\psi(x)\} = 0$ не являются истинными выражениями температуры, они, тем не менее, могут быть использованы для вывода детерминированных уравнений движения, согласующихся с динамическим принципом, как он определен далее. Однако в этом случае требуемое свойство эргодичности представляется сомнительным (см., напр., [5]). Назовем такие функции ψ укороченными выражениями температуры.

Набор всех выражений температуры для произвольного, но фиксированного значения параметра ϑ является линейной системой, в которой операции сложения и умножения на числа определены обычным образом. Для того чтобы изучить и использовать свойства выражений температуры, необходимо интерпретировать их как элементы пространства L_1 (суммируемые функции) или L_2 (квадратичные суммируемые функции). Такая интерпретация уместна в силу самого определения выражения температуры.

Динамический принцип для разработки математических инструментов управления выборками заданного статистического ансамбля основан на предположении об эргодичности искомой динамической системы для данной плотности распределения вероятностей. Иными словами, усреднение может быть одинаково интерпретировано как усреднение по ансамблю или как усреднение по времени вдоль траектории движения в фазовом пространстве динамической системы. С целью унификации формул обозначаем результат усреднений знаком « $\langle \cdot \rangle$ » и пишем, например, по отношению к выра-

жению температуры $\Theta(x, \vartheta) \sim 0$, дополнительно полагая, что

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \Theta\{x(t'), \vartheta\} dt' = 0$$

В статистическом описании динамической системы $\dot{x} = g(x)$ центральную роль играет понятие первого интеграла. Функция $h(x)$ является первым интегралом тогда и только тогда, когда $\nabla h(x) \cdot g(x) = 0$ для всех $x \in M$. Если есть обмен энергией с окружающей средой, то $h(x)$ уже не является первым интегралом. Это также верно, когда воздействие вмещающей среды на систему рассматривается в качестве случайного возмущения. Для описания динамической системы с заданной равновесной статистикой и соответствующей инвариантной плотностью распределения вероятностей используется динамический принцип для уравнений движения с траекториями, дающими выборки этого статистического ансамбля. Предположим, что уравнения совместного движения рассматриваемой системы и вмещающей ее среды (например, термостата) имеют вид $\dot{x} = G(x)$. Обозначим $\Gamma(x) \equiv \nabla h(x) \cdot G(x)$. Тогда динамический принцип определяет либо функциональную зависимость

$$\Gamma(x) \propto \Theta(x, \vartheta) \sim 0$$

в случае детерминированной динамики, либо

$$E_{\omega} \{ \Gamma_{\omega}(x) \} \propto \Theta(x, \vartheta) \sim 0$$

в случае стохастической динамики. Решения этого функционального уравнения содержат все возможные уравнения движения, совместимые с заданной инвариантной плотностью. В зависимости от выбора выражения температуры получаем различные уравнения движения, для которых заданная плотность распределения вероятностей является инвариантной. Возможности для выбора выражения температуры обширны. Представляет интерес исследовать вариации выражений температуры в уравнении динамического принципа, включая как одни из частных случаев те выражения, которые приводят к динамическим уравнениям, известным из литературы. Затем сравнить между собой некоторые из полученных видов уравнений движения с одинаковой инвариантной плотностью распределения вероятностей. Основным предметом сравнения может и должен служить переходный период эволюции системы от начальных значений к наиболее вероятным.

Чтобы понять и оценить практическую ценность этой достаточно абстрактной математической схемы, следует начать с простого и рассмотреть модельные примеры, для которых имеются известные из литературы частные решения, представляющие в контексте динамического принципа лишь малую часть допустимых уравнений движения.

Но прежде простыми словами поясним суть нашего метода на примере канонического ансамбля. Допустим, некоторая физическая система помещена в термостат, находящийся при температуре T . Как следствие обмена энергией этой системы с термостатом, ее энергия, выраженная в виде функции

координат и импульсов составляющих частиц, не есть постоянная величина и может флуктуировать. Постоянной является среднее значение энергии системы, которое зависит от температуры термостата. Таким образом, скорость изменения энергии системы должна в среднем обращаться в нуль. Здесь среднее понимается как среднее по времени. При условии выполнения эргодической гипотезы это среднее должно совпадать со средним по ансамблю и, следовательно, представлять среднее от некоторой функции фазовых переменных. Данная функция должна демонстрировать явную зависимость от температуры и, таким образом, задавать значение температуры в уравнениях движения системы. Подобных выражений температуры много. Например, допустим выбор на основе выражений для моментов (кумулянтов) какой-либо отдельно взятой динамической переменной. Каждому выбору будет соответствовать определенная система динамических уравнений, описывающих нашу физическую систему, погруженную в термостат. Распространенной основой для выбора выражения температуры служит теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы.

Отдельные, но важные замечания

Знак пропорциональности в уравнении динамического принципа говорит о возможности выбора одного или многих масштабов времени, характерных для эволюции системы. Кроме того, это позволяет привлечь внимание к направлению передачи энергии: от системы к термостату или наоборот в зависимости от знака разности значений операционной температуры (например, текущей кинетической энергии) и температуры термостата. Заметим, не касаясь сути вопроса, что в последнее время в литературе дискутируется вопрос о совместимости канонического распределения с отрицательными температурами. К нашей дискуссии этот вопрос отношения не имеет.

Относительно функции выражения температуры заметим, что это выражение, определяющее уравнение динамического принципа, вовсе не обязано быть локальным. Допустимо, например, выражение в виде интеграла от локального выражения температуры по фазовому пространству с подходящим ядром. В таком случае результатом будут интегро-дифференциальные уравнения движения, которые не сводятся, вообще говоря, к марковской динамике термостата. Здесь эта достаточно сложная конструкция не рассматривается. Рассматриваются только решения, приводящие к марковским уравнениям движения термостата.

3. Близнецы термостатов

Математические инструменты динамического контроля статистических свойств физических систем, находящихся в контакте с тепловым резервуаром (термостаты), широко используются в методе молекулярной динамики [3,4]. Однако молекулярная динамика представляет собой лишь часть возможностей математического формализма, лежащего в основе конструирования термостатов. Продуктивный подход к моделированию инструментов контроля динамических выборок заданных статистических ансамблей, бази-

рующийся на законах статистической механики, был предложен в работе [4] как формализованное продолжение предшествующих публикаций [6,7]. Центральным элементом этого подхода является решение функционального уравнения динамического принципа контроля выборок заданного распределения вероятностей (статистического ансамбля), содержащего разнообразные допустимые функции выражения температуры.

Начнем с простого. Для двух наиболее распространенных в практике молекулярной динамики термостатов, а именно Нозе–Хувера (НХ) и Нозе–Хувера–Ланжевена (НХЛ) (соответствующие детали можно найти в монографиях [2,3], а также в статье [6]), определим семейства их близнецов, основываясь на варьировании выражений температуры в уравнении динамического принципа. В данной статье ограничимся простыми системами, функция Гамильтона которых имеет вид

$$H(x) = K(p) + W(q),$$

где $x = (p, q) \in \mathbb{R}^2$, $K(p)$, $W(q)$ – соответственно кинетическая и потенциальная энергии системы.

В расширенном фазовом пространстве с дополнительными фазовыми переменными $\lambda \in \mathbb{R}^2$ рассмотрим плотность распределения вероятностей

$$\sigma \propto \exp \left\{ -\frac{1}{\vartheta} H(x) - \frac{1}{\vartheta} \frac{1}{2} (\lambda \cdot \hat{\mu}^{-1} \lambda) \right\}.$$

Здесь $\vartheta = k_B T$ – температура, $\hat{\mu}$ – положительно определенная (например, диагональная) матрица. С этой функцией плотности определим функцию выражения температуры (укороченную, как определено в разд. 2):

$$\Theta(\lambda, \vartheta) = -\lambda \cdot \vartheta \mathbf{1},$$

где $\mathbf{1}$ – единичный вектор. Для плотности σ математическое ожидание $E_\sigma \{ \Theta(\lambda, \vartheta) \} = 0$, что и требуется. Выражение температуры по определению связано со скоростью флуктуаций полной энергии. Таким образом, величина $|\lambda|$ задает масштабы времени, возможно, разные для разных динамических переменных системы. Динамический принцип в таком случае приводит к следующим уравнениям движения:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= J \nabla H(x) - \lambda \circ x, \\ \dot{\lambda} &= \hat{\mu}(x \circ \nabla H(x) - \vartheta \mathbf{1}), \end{aligned}$$

где J – симплектическая единица, а знак « \circ » обозначает умножение Адамара, т.е. вектор, полученный из двух векторов покомпонентным умножением. Это слегка обобщенная форма НХ-термостата. Путем подстановки функции плотности равновесного распределения вероятностей в соответствующее

уравнение Лиувилля не составит труда проверить, что плотность σ действительно инвариантна для этих уравнений движения. Теперь ясно видно, какому именно выражению температуры соответствуют уравнения движения НХ-термостата.

В стандартной формулировке НХ-термостата вектор λ имеет лишь одну ненулевую компоненту, отнесенную к импульсной переменной физической системы. С целью продемонстрировать основную идею схемы построения близнецов термостатов, широко используемых в методе молекулярной динамики, рассмотрим динамическую систему, оснащенную классическим НХ-термостатом. Допустим, функция Гамильтона изолированной системы имеет стандартный вид

$$H(x) = \frac{p^2}{2m} + W(q).$$

Тогда динамические уравнения НХ-термостата принимают форму

$$\begin{aligned} \dot{q} &= \frac{p}{m}, \\ \dot{p} &= -W'(q) - \lambda p, \\ \dot{\lambda} &= \mu \left(\frac{p^2}{m} - \vartheta \right). \end{aligned}$$

Непосредственным вычислением не представляет труда установить, что плотность распределения вероятностей

$$\sigma \propto \exp \left\{ -\frac{1}{\vartheta} \left[\frac{p^2}{2m} + W(q) \right] - \frac{1}{\vartheta} \frac{\lambda^2}{2\mu} \right\}$$

инвариантна для этой системы уравнений движения. Однако выполнение требования эргодичности динамики для приведенной плотности распределения вероятностей представляется проблематичным, что неоднократно отмечалось рядом авторов (см., напр., [5]).

Как установлено, уравнениям НХ-термостата соответствует выражение температуры

$$\Theta(\lambda, \vartheta) = -\lambda \vartheta.$$

Это выражение приводит к появлению в уравнениях движения кинетического выражения температуры (вариант теоремы о равнораспределении), а именно

$$E_{\sigma} \left\{ \frac{p^2}{m} - \vartheta \right\} = 0.$$

В случае НХЛ-термостата, получившего в последнее десятилетие широкое распространение в практике молекулярной динамики, постулируется полное (правильное, не укороченное) выражение температуры

$$\Theta(\lambda, \vartheta) = -\lambda\vartheta - \gamma \left(\frac{\lambda^2}{\mu} - \vartheta \right),$$

где $\gamma > 0$ – постоянный коэффициент. Не представляет труда проверить условие, что $\Theta(\lambda, \vartheta)$ – действительно выражение температуры, а именно

$$E_{\sigma} \left\{ -\lambda\vartheta - \gamma \left(\frac{\lambda^2}{\mu} - \vartheta \right) \right\} = 0.$$

При этом функциональное уравнение динамического принципа не имеет решений в классе детерминированных уравнений и приводит к системе стохастических уравнений [4]:

$$\begin{aligned} \dot{q} &= \frac{p}{m}, \\ \dot{p} &= -W'(q) - \lambda p, \\ \dot{\lambda} &= \mu \left(\frac{p^2}{m} - \vartheta \right) - \gamma\lambda + \sqrt{2\mu\gamma\vartheta}\xi(t). \end{aligned}$$

Здесь $\xi(t)$ – стандартный «белый шум». Плотность вероятностей σ инвариантна для этих уравнений, а динамика является эргодической для данной плотности [5,3].

Установлено, что формулировка НХ- и НХЛ-термостатов основана на использовании переменной λ в качестве главного инструмента, определяющего и регулирующего температуру. Однако это лишь одна из динамических переменных. В качестве определяющих и регулирующих температуру переменных в равной степени можно использовать фазовые переменные физической системы (p, q) . Реализация этой возможности позволяет создать близнецов стандартных термостатов, используемых в методе молекулярной динамики.

Действительно, выберем в качестве основного следующее выражение температуры:

$$\Theta(x, \vartheta) = \boldsymbol{\varphi}(x) \cdot \nabla H(x) \vartheta,$$

где векторное поле $\boldsymbol{\varphi}(x)$ удовлетворяет условию $\nabla \cdot \boldsymbol{\varphi}(x) \equiv 0$ (несжимаемое векторное поле), например $\boldsymbol{\varphi}(x) = (\varphi_p(q), \varphi_q(p))$. Необходимое условие

$$E_{\sigma} \{ \boldsymbol{\varphi}(x) \cdot \nabla H(x) \vartheta \} = 0$$

легко проверить элементарным вычислением. В результате подстановки такого выражения $\Theta(\lambda, \vartheta)$ в уравнение динамического принципа уравнения движения близнеца НХ-термостата приобретают вид

$$\begin{aligned}\dot{q} &= \frac{p}{m} - \varphi_q(p) \left(\frac{\lambda^2}{\mu} - \vartheta \right), \\ \dot{p} &= -W'(q) - \varphi_p(q) \left(\frac{\lambda^2}{\mu} - \vartheta \right), \\ \dot{\lambda} &= \left[\varphi_p(q) \frac{p}{m} + \varphi_q(p) W'(q) \right] \lambda.\end{aligned}$$

Плотность распределения вероятностей σ инвариантна для этих уравнений движения. Однако динамика не является эргодической, что моментально следует из уравнения для переменной λ . Действительно, в точке равновесия $\lambda = 0$ эволюция этой переменной прекращается и дальнейших изменений не претерпевает независимо от изменения переменных q, p со временем. Для ненулевых начальных условий (в зависимости от того, положительные они или отрицательные) все значения переменной λ будут оставаться либо положительными, либо отрицательными. То есть система не является эргодической.

Можно попытаться улучшить ситуацию относительно эргодичности, оставаясь в рамках укороченного выражения температуры и соответственно детерминированных уравнений движения, приняв комбинированное выражение

$$\Theta(x, \vartheta) = [\varphi(x) \cdot \nabla H(x) - \lambda \nabla \cdot \psi(x)] \vartheta,$$

где $\nabla \cdot \varphi(x) \equiv 0$, но $\nabla \cdot \psi(x) \neq 0$. В этом случае уравнения движения термостата принимают вид

$$\begin{aligned}\dot{q} &= \frac{p}{m} - \lambda \psi_q(p, q) - \varphi_q(p) \left(\frac{\lambda^2}{\mu} - \vartheta \right), \\ \dot{p} &= -W'(q) - \lambda \psi_p(p, q) - \varphi_p(q) \left(\frac{\lambda^2}{\mu} - \vartheta \right), \\ \dot{\lambda} &= \left[\varphi_p(q) \frac{p}{m} + \varphi_q(p) W'(q) \right] \lambda + \mu [\varphi(x) \cdot \nabla H(x) - \lambda \nabla \cdot \psi(x)].\end{aligned}$$

Такая форма детерминированной динамики близнеца НХ-термостата требует дополнительного исследования, но с большой долей вероятности можно ожидать, что эргодической она не является. Тем не менее приведенную форму уравнений движения термостата полезно записать в явном виде и держать в резерве хотя бы по следующим причинам. Во-первых, в приведенных уравнениях все динамические переменные взаимодействуют по сложному нелинейному закону, что должно значительно обогатить динами-

ку переходных процессов. Во-вторых, по аналогии с переходом от НХ- к НХЛ-термостату можно ожидать, что динамика станет эргодической после перехода к стохастическим уравнениям, а это должно соответствовать привлечению какой-либо формы полного (не укороченного) выражения температуры.

Действительно, следуя апробированной схеме, воспользуемся, например, следующей функцией выражения температуры:

$$\Theta(x, \vartheta) = \varphi(x) \cdot \nabla H(x) \vartheta - \gamma \left(\frac{\lambda^2}{\mu} - \vartheta \right),$$

где $\gamma > 0$ – постоянный коэффициент. Условия на функцию температуры проверяются элементарно:

$$E_{\sigma} \left\{ \varphi(x) \cdot \nabla H(x) \vartheta - \gamma \left(\frac{\lambda^2}{\mu} - \vartheta \right) \right\} = 0,$$

$$E_{\sigma} \left\{ \frac{\lambda^2}{\mu} \right\} \neq 0.$$

В этом случае уравнения движения одного из близнецов НХЛ-термостата становятся стохастическими:

$$\dot{q} = \frac{p}{m} - \varphi_q(p) \left(\frac{\lambda^2}{\mu} - \vartheta \right),$$

$$\dot{p} = -W'(q) - \varphi_p(q) \left(\frac{\lambda^2}{\mu} - \vartheta \right),$$

$$\dot{\lambda} = \left[\varphi_p(q) \frac{p}{m} + \varphi_q(p) W'(q) \right] \lambda - \gamma \lambda + \sqrt{2\mu\gamma\vartheta} \xi(t). \quad (1)$$

Инвариантность плотности распределения вероятностей σ для данной системы уравнений движения проверяется непосредственным вычислением (подстановкой σ в соответствующее уравнение Фоккера–Планка). Эргодичность этой системы стохастических уравнений является ожидаемой. Тем не менее численная проверка данного утверждения на тестовых моделях остается желательной.

Рассмотренные примеры отчетливо иллюстрируют идею метода конструирования близнецов термостатов, наиболее часто встречающихся в методе моделирования молекулярной динамики. Конечно, приведены лишь немногие из семейства близнецов.

Поставим вопрос о применимости предложенной схемы построения термостатов к динамике систем, находящихся как при постоянной температуре, так и при постоянном давлении. Будем использовать внешнюю систему, определяющую давление, в качестве термостата.

4. Поршневая модель

Статистический ансамбль с фиксированными термодинамическими параметрами температуры, давления и числа частиц называется изобарически-изотермическим. Математические инструменты, позволяющие должным образом регулировать динамические процессы в физических системах, находящихся при постоянном давлении, называются баростатами. В моделировании изобарически-изотермических процессов баростат и термостат должны использоваться совместно.

Для контроля давления необходимо допустить флуктуации объема системы, равно как для контроля температуры допускаются флуктуации энергии. Вероятно, простейшей системой, описывающей флуктуации объема при постоянном давлении, является поршневая модель [8]. Для моделирования изобарически-изотермического ансамбля поршневую модель следует дополнить термостатом.

Поршневая модель основана на предположении, что вещество (например, жидкость) заключено в контейнер, закрытый свободно перемещающимся поршнем, на который действует постоянная сила F , уравновешивающая давление жидкости P . Если положить площадь поршня равной S , то $F = PS$. Объем вещества в контейнере не является определенным и при постоянном давлении P может флуктуировать. Таким образом, вещество в контейнере и поршень находятся во взаимодействии и образуют единую динамическую систему. Сам поршень является системой с потенциальной энергией, пропорциональной давлению, и кинетической энергией, связанной со скоростью изменения объема. В свою очередь, изменение объема вещества в контейнере ($dV = Sdz$) пропорционально перемещению поршня dz , где переменная z определяет положение поршня. Скорость изменения объема пропорциональна скорости перемещения поршня: $\dot{V} = S\dot{z}$. В результате обобщенной координатой поршня служит объем системы [8].

5. Модельная система

Рассмотрим следующую ситуацию. В контейнер достаточно большого объема, заполненный жидкостью при постоянном давлении, помещено исследуемое вещество. Допустим, свойства этого вещества можно математически характеризовать эффективной функцией Гамильтона. Поставим задачу описать особенности динамических и статистических свойств этой модельной системы в зависимости от давления в контейнере. Объем контейнера, в который помещено исследуемое вещество, предполагаем достаточно большим для того, чтобы его стенки не оказывали значительного влияния на динамику изучаемой системы. Конечно, все процессы должны происходить в термостате (при постоянной температуре). В качестве определяющей переменной в функции выражения температуры выберем обобщенный импульс поршня.

С учетом динамики поршня гамильтониан модели приобретает вид

$$H_{\text{mod}} = \frac{p^2}{2m} + W(q) + PV + K_V,$$

где K_V – кинетическая энергия поршня. Свяжем определение температуры с кинетической энергией поршня. Считаем, что в равновесии обобщенный импульс поршня подчиняется гауссовой статистике. Таким образом, постулируем следующую инвариантную (равновесную) плотность распределения вероятностей:

$$\sigma(p, q, V, \lambda) \propto \exp \left\{ -\frac{1}{\vartheta} \left[\frac{p^2}{2m} + W(q) + PV + \frac{\lambda^2}{2\mu} \right] \right\}.$$

Здесь $\vartheta = k_B T$, где k_B – постоянная Больцмана, T – температура. В равновесии величины p , q и V статистически независимы – это асимптотическое состояние. Однако в уравнениях движения динамические переменные являются взаимно зависимыми.

Следуя схеме, ранее апробированной в конструировании близнецов термостатов, возьмем в качестве определяющего выражение температуры

$$\Theta(\lambda, q, p, \vartheta) = - \left[\lambda + \varphi_p(q) \frac{p}{m} + \varphi_q(p) W'(q) \right] \vartheta - \gamma \left(\frac{\lambda^2}{\mu} - \vartheta \right).$$

Непосредственным вычислением математических ожиданий проверяем необходимые условия:

$$E_\sigma \left\{ \varphi_p(q) \frac{p}{m} + \varphi_q(p) W'(q) \right\} = 0,$$

$$E_\sigma \left\{ \frac{\lambda^2}{\mu} - \vartheta \right\} = 0.$$

Выбор функций $\varphi_p(q)$ и $\varphi_q(p)$ оставляет некоторый произвол в определении выражения температуры. Решение уравнения динамического принципа с приведенным выражением температуры $\Theta(\lambda, q, p, \vartheta)$ дает следующую систему уравнений движения:

$$\begin{aligned} \dot{q} &= \frac{p}{m} + \varphi_q(p, \vartheta)(PV - \vartheta), \\ \dot{p} &= -\frac{dW(q)}{dq} + \varphi_p(q, \vartheta)(PV - \vartheta), \\ \dot{V} &= - \left[\varphi_q(p, \vartheta) \frac{dW(q)}{dq} + \varphi_p(q, \vartheta) \frac{p}{m} \right] V - \lambda V, \\ \dot{\lambda} &= \mu(PV - \vartheta) - \gamma\lambda + \sqrt{2\mu\gamma\vartheta}\xi(t). \end{aligned}$$

(2)

Инвариантность плотности распределения вероятностей $\sigma(p, q, V, \lambda)$ для приведенной системы уравнений движения доказывается непосредственным вычислением с подстановкой равновесной плотности в соответствующее

уравнение Фоккера–Планка, а свойство эргодичности (предположительно) гарантируется присутствием стохастического возмущения в уравнении для динамической переменной λ . Конечно, требуется дополнительное тестирование приведенных уравнений в условиях численного эксперимента.

Заключение

В данной статье представлена схема вывода двойников термостатов, распространенных в теории и практике численного моделирования по методу молекулярной динамики. Приведены в явном виде некоторые из семейств близнецов термостатов. Инвариантность соответствующих равновесных функций распределения вероятностей для выведенных уравнений движения проверена. Свойство эргодичности движения хотя и представляется весьма правдоподобной, но остается не доказанной строго гипотезой.

Полученные системы уравнений движения требуют дополнительного исследования. В первую очередь необходимо выполнение численных экспериментов на тестовых моделях. Каждая из полученных систем уравнений движения имеет свои особенности, и их можно рассматривать по отдельности. Протестировать систему, связанную с давлением, – тема продолжения данной статьи.

1. *J. Roche, C.A. Royer*, J R Soc Interface **15**, 20180244 (2018).
2. *M. Tuckerman*, Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation, Oxford University Press (2010).
3. *B. Leimkuhler, Ch. Matthews*, Molecular Dynamics: With Deterministic and Stochastic Numerical Methods, Springer (2015).
4. *A. Samoletov, B. Vasiev*, J. Chem. Phys. **147**, 204106 (2017).
5. *A. Artemov*, J. Stat. Phys. **174**, 992 (2019).
6. *A. Samoletov, C. Dettmann, M. Chaplain*, J. Stat. Phys. **128**, 1321 (2007).
7. *A. Samoletov, C. Dettmann, M. Chaplain*, J. Chem. Phys. **132**, 246101 (2010).
8. *К.Б. Толыго*, Термодинамика и статистическая физика, Изд-во Киевского ун-та, Киев (1966).

A.A. Samoletov

TWIN THERMOSTATS

The functional equation of the dynamic principle is determined by the function of temperature expression, which can be selected over a wide range. By varying the choice of the temperature function, twin families of thermostats common in the literature are found. This result extends the possibilities in simulation of transients at different time scales within the framework of dynamics with a given equilibrium distribution function. The theoretical scheme for the construction of twin thermostats is illustrated by simple examples, including a system at constant pressure.

Keywords: temperature expression, dynamic principle, thermostat, barostat, fluctuations, dynamics

PACS: 42.70.Qs, 73.21.Cd, 78.67.Pt, 71.36.+c

А.Е. Рыбалка, В.В. Румянцев, С.А. Федоров, К.В. Гуменник

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НЕИДЕАЛЬНОЙ 1D-ФОТОННОЙ СТРУКТУРЫ

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

Статья поступила в редакцию 11 июля 2023 года

Представлены оригинальные результаты исследования явления электрогирации в одномерном (1D) неидеальном фотонном кристалле. Одна из подрешеток данной структуры содержит случайным образом размещенные инородные слои с точечными дефектами (вакансиями). Установлено, что появление эффекта электрогирации в изучаемой 1D-фотонной сверхрешетке связано с тем, что содержащиеся в ней дефектные слои при воздействии постоянного электрического поля обнаруживают свойства оптической активности. Изучена зависимость удельного угла вращения плоскости поляризации света в исследуемой структуре от концентрации слоевых и точечных дефектов, а также от параметров сверхрешетки и частоты.

Ключевые слова: неидеальный 1D-фотонный кристалл, электрооптическая активность, экситонный резонанс

Введение

При исследовании деталей строения пространственно диспергирующих структур и определении некоторых стерео- и кристаллохимических параметров хиральных систем часто используются эффекты гиротропии [1]. Большое количество сложных, идеальных и неидеальных кристаллических комплексов оптически активны благодаря особенностям структуры или оптической активности молекул, входящих в их состав [2,3]. В этой связи повышенное внимание привлекают проявление структурных особенностей среды и пространственной дисперсии [4] в поляризационных измерениях спектральных характеристик, а также возникновение или изменение оптической активности соответствующих сред при внешнем воздействии, в частности под влиянием электрического поля (явление электрогирации).

При моделировании композитных материалов с заданными параметрами без учета пространственной дисперсии оказалась полезной методика, представленная в работе авторов [5], в которой были исследованы особенности зависимости оптических характеристик от концентрации дефектов в неидеальных 1D-сверхрешетках. Расширить круг изучаемых явлений позволяет учет пространственной дисперсии. Кроме того, он дает возможность рассматривать указанные особенности неидеальных систем, например, при ис-

следовании эффекта естественной оптической активности [5,6]. Полученные в данных публикациях результаты позволяют перейти к изучению электрооптической активности неидеальных кристаллических систем.

В настоящей работе исследовано явление электрогирации в 1D-фотонном неидеальном кристалле – многослойнике с произвольным числом подрешеток, в одной из которых содержатся инородные слои с точечными дефектами (вакансиями), случайным образом размещенные в 1D-сверхрешетке. Причем примесные дефектные слои при воздействии постоянного электрического поля обнаруживают свойства оптической активности.

Теоретическая модель

Прежде чем приступать к исследованию явления электрогирации 1D-сверхрешетки в экситонной области спектра, рассмотрим проявление этого эффекта в дефектном слое идеального молекулярного кристалла. Гамильтониан \hat{H} молекулярного кристалла, находящегося во внешнем электрическом поле \mathbf{E} , имеет вид

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{n}\alpha} (\hat{H}_{\mathbf{n}\alpha} - \mathbf{p}_{\mathbf{n}\alpha} \mathbf{E}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta} \hat{V}_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta}, \quad (1)$$

где $\hat{H}_{\mathbf{n}\alpha}$ – гамильтониан изолированной молекулы $\mathbf{n}\alpha$; $\mathbf{p}_{\mathbf{n}\alpha}$ – оператор дипольного момента этой молекулы; $\hat{V}_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta}$ – оператор кулоновского взаимодействия молекул $\mathbf{n}\alpha$ и $\mathbf{m}\beta$ (\mathbf{n} , \mathbf{m} – целочисленные векторы решетки; α , β – номера молекул в элементарной ячейке).

Используя для случая молекулярных экситонов [7] метод приближенного вторичного квантования [8], выделим экситонную часть $\hat{H}^{(\text{ex})}$ гамильтониана (1). Согласно схеме [8,9] применяем данный метод с помощью системы волновых функций $\varphi_{\mathbf{n}\alpha}^{(f)}(\mathbf{E})$, которые характеризуют состояния отдельных молекул в кристаллическом поле. Находим явный вид этих функций из самосогласованного уравнения

$$\left[\hat{H}_{\mathbf{n}\alpha} - \mathbf{p}_{\mathbf{n}\alpha} \mathbf{E} + \hat{W}_{\mathbf{n}\alpha}(\mathbf{E}) \right] \varphi_{\mathbf{n}\alpha}^{(f)}(\mathbf{E}) = \varepsilon_{\mathbf{n}\alpha}(\mathbf{E}) \varphi_{\mathbf{n}\alpha}^{(f)}(\mathbf{E}), \quad (2)$$

где $\hat{W}_{\mathbf{n}\alpha}(\mathbf{E}) = \sum_{\mathbf{m}\beta} \left\langle \varphi_{\mathbf{m}\beta}^{(0)}(\mathbf{E}) \left| \hat{V}_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta} \right| \varphi_{\mathbf{m}\beta}^{(0)}(\mathbf{E}) \right\rangle$, $\varepsilon_{\mathbf{n}\alpha}(\mathbf{E})$ – энергия молекулы $\mathbf{n}\alpha$,

соответствующая ее состоянию $\varphi_{\mathbf{n}\alpha}^{(f)}(\mathbf{E})$. С помощью волновых функций $\varphi_{\mathbf{n}\alpha}^{(f)}(\mathbf{E})$ выполняем переход к представлению вторичного квантования и получаем следующее выражение для экситонной части $\hat{H}^{(\text{ex})}$ гамильтониана:

$$\hat{H}^{(\text{ex})} = \sum_{\mathbf{n}\alpha f} E_{f\alpha}(\mathbf{E}) B_{\mathbf{n}\alpha f}^+ B_{\mathbf{n}\alpha f} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{n}\alpha f \\ \mathbf{m}\beta g}} V_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta}^{fg}(\mathbf{E}) (B_{\mathbf{n}\alpha f}^+ + B_{\mathbf{n}\alpha f}) (B_{\mathbf{m}\beta g}^+ + B_{\mathbf{m}\beta g}). \quad (3)$$

Здесь

$$E_{f\alpha}(\mathbf{E}) = \varepsilon_{f\alpha}(\mathbf{E}) - \varepsilon_{0\alpha}(\mathbf{E}),$$

$$V_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta}^{fg} = \left\langle \varphi_{\mathbf{m}\alpha}^{(f)}(\mathbf{E}) \varphi_{\mathbf{m}\beta}^{(0)}(\mathbf{E}) \left| \hat{V}_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta} \right| \varphi_{\mathbf{m}\alpha}^{(0)}(\mathbf{E}) \varphi_{\mathbf{m}\beta}^{(g)}(\mathbf{E}) \right\rangle,$$

$B_{\mathbf{n}\alpha f}^+$, $B_{\mathbf{n}\alpha f}$ – бозе-операторы рождения и уничтожения молекулярных возбуждений.

Заметим, что выражение (3), полученное для исследуемого случая (молекулярный кристалл в однородном электрическом поле), совпадает с аналогичным в [8], если интерпретировать (3) как выражение, описывающее молекулярный кристалл с гамильтонианом $\hat{H}_{\mathbf{n}\alpha} - \mathbf{p}_{\mathbf{n}\alpha} \mathbf{E}$ и соответствующей заменой: $\varphi_{\mathbf{m}\alpha}^{(f)} \rightarrow \varphi_{\mathbf{m}\alpha}^{(f)}(\mathbf{E})$, $\varepsilon_{f\alpha}(\mathbf{E}) \rightarrow \varepsilon_{0\alpha}(\mathbf{E})$. В результате расчетов, выполненных на основе микротеоретического подхода [5,6,9], находим важную характеристику явления электрооптической активности исследуемой системы – ее вращательную способность $\rho(\mathbf{s}, \mathbf{E}, \omega)$:

$$\rho(\mathbf{s}, \mathbf{E}, \omega) = \frac{2\pi\omega^2}{Vc^2} s^t \left\{ \frac{2\hbar}{i} \sum_{\mu} \frac{Q_{\mathbf{s}\mu;0}^{tl}(\mathbf{E}) [\mathbf{s} \times \mathbf{P}_{0;\mathbf{s}\mu}(\mathbf{E})]^l}{E_{\mu}^2(\mathbf{s}, \mathbf{E}) - \hbar^2\omega^2} + \sum_{\mu\nu} \frac{E_{\mu}(\mathbf{s}, \mathbf{E}) E_{\nu}(\mathbf{s}, \mathbf{E}) [\mathbf{P}_{0;\mathbf{s}\mu}(\mathbf{E}) \times \mathbf{P}_{\mathbf{s}\nu;0}(\mathbf{E})] \cdot \mathbf{s} W_{\mu\nu}^t(\mathbf{s}, \mathbf{E})}{[E_{\mu}^2(\mathbf{s}, \mathbf{E}) - \hbar^2\omega^2][E_{\nu}^2(\mathbf{s}, \mathbf{E}) - \hbar^2\omega^2]} \right\}. \quad (4)$$

Здесь ω – частота электромагнитного поля в исследуемой среде; V – объем элементарной ячейки; ν, μ – номера экситонной зоны; $\mathbf{s} = \mathbf{k} / k$; $E_{\mu}(\mathbf{s}, \mathbf{E})$ – энергия кулоновского экситона зоны μ ; $\mathbf{P}_{0;\mathbf{s}\mu}(\mathbf{E})$ и $W_{\mu\nu}^t(\mathbf{s}, \mathbf{E})$ – матричные элементы вычисленных на состояниях кулоновских экситонов операторов соответственно дипольного момента кристалла и производной по волновому вектору от аналитической части фурье-образа матрицы резонансного взаимодействия; явный вид функции $Q_{\mathbf{s}\mu;0}^{tl}(\mathbf{E})$ приведен в [5].

Далее, используя приближение виртуального кристалла, рассмотрим вращательную способность неидеального 1D-фотонного кристалла. Это свойство исследуемой структуры характеризует величина удельного угла вращения плоскости поляризации света при его распространении вдоль оптической оси кристалла \mathbf{s} . В этом случае согласно [10] искомый угол вращения определяется соотношением

$$\hat{\Pi}\rho(\omega) \equiv \langle \rho(\omega) \rangle = \rho(\omega, \{C\}), \quad (5)$$

где $\hat{\Pi}$ – оператор конфигурационного усреднения [4] по всевозможным вариациям положений слоевых и точечных дефектов в исследуемой

1D-структуре, действующий на конфигурационно зависимую функцию $\rho(\omega)$; $\{C\} \equiv C_1, C_2, \dots, C_r$ – концентрации слоевых и точечных дефектов.

В качестве инородных слоев в 1D-сверхрешетке взяты электрооптически активные молекулярно-кристаллические структуры с точечными дефектами – вакансиями. Обобщая результаты работ [9,11,12] на случай данного неидеального многослойника, согласно [5] получим следующее выражение для угла вращения $\rho(\mathbf{s}, C, \mathbf{E}, \omega)$ плоскости поляризации света:

$$\rho(\mathbf{s}, C, C_v, \mathbf{E}, \omega) = Na\rho^{(\text{def})}(\mathbf{s}, C_v, \mathbf{E}, \omega)C. \quad (6)$$

Здесь C – концентрация дефектных слоев; C_v – концентрация вакансий в инородном слое; N – число элементарных ячеек в исследуемом неидеальном 1D-фотонном кристалле; a – толщина слоя; $\rho^{(\text{def})}(\mathbf{s}, C_v, \mathbf{E}, \omega)$ – удельный угол вращения плоскости поляризации света в примесном слое, явный вид которого находим путем вышеуказанной замены, используя результаты работ [5,6,12].

В рамках данной модели рассмотрим линейную электрогирацию в одно-подрешеточном молекулярном кристалле с вакансиями в одноуровневом приближении. Как следует из [6,12], для таких систем выражение для $\rho^{(\text{def})}(\mathbf{s}, C_v, \mathbf{E}, \omega)$ имеет вид

$$\begin{aligned} \rho^{(\text{def})}(\mathbf{s}, C_v, \mathbf{E}, \omega) = & i \frac{4\pi}{V\hbar c^2} s^t Q_{f0}^{tl}(\mathbf{E}) [\mathbf{s} \times \mathbf{p}_{0f}(\mathbf{E})] \times \\ & \times \frac{\hbar^2 \omega^2 (1 - C_v)}{\hbar^2 \omega^2 - E_0^2(\mathbf{E}) - 2E_0(\mathbf{E})V(\mathbf{s}, \mathbf{E})(1 - C_v)}. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь $E_0(\mathbf{E})$ и $V(\mathbf{s}, \mathbf{E})$ – соответственно энергия возбуждения молекулы и фурье-образ матрицы резонансного межмолекулярного взаимодействия (при $|\mathbf{k}| = 0$) идеального кристалла, зависящие от величины \mathbf{E} внешнего электрического поля.

Переходя к безразмерной величине $\tilde{\rho}(\omega, C_v, C) \equiv \rho(\omega) / Na$, применительно к исследуемому неидеальному электрооптически активному 1D-фотонному кристаллу в линейном по полю приближении (линейная электрогирация) получаем

$$\tilde{\rho}(\mathbf{s}, \omega, \mathbf{E}, C_v, C) \approx \tilde{\rho}^{(0)} + \tilde{\rho}^{(1)}. \quad (8)$$

Слагаемые $\tilde{\rho}^{(0)}$ и $\tilde{\rho}^{(1)}$ удельного угла вращения плоскости поляризации света $\tilde{\rho}(\mathbf{s}, \omega, \mathbf{E}, C_v, C)$ в нулевом и первом по электрическому полю порядке имеют вид соответственно

$$\tilde{\rho}^{(0)} = \tilde{\rho}(\mathbf{s}, \omega, \mathbf{E} = 0, C_v, C), \quad (9)$$

$$\tilde{\rho}^{(1)} = i \frac{4\pi C}{V \hbar c^2} s^t \hbar^2 \omega^2 (1 - C_v) \left\{ \frac{R_1^{lp}(\mathbf{s}, \mathbf{E})}{\hbar^2 \omega^2 - E_0^2(0) - 2E_0(0)V(\mathbf{s}, 0)(1 - C_v)} + \frac{R_2^{lp}(\mathbf{s}, \mathbf{E}, C_v)}{[\hbar^2 \omega^2 - E_0^2(0) - 2E_0(0)V(\mathbf{s}, 0)(1 - C_v)]^2} \right\} E^p. \quad (10)$$

В выражении (10)

$$R_1^{lp}(\mathbf{s}, \mathbf{E}) = \frac{\partial \left\{ Q_{f0}^l(\mathbf{E}) [\mathbf{s} \times \mathbf{P}_{0f}(\mathbf{E})]^l \right\}}{\partial E^p} \Bigg|_{\mathbf{E}=0}, \quad (11)$$

$$R_2^{lp}(\mathbf{s}, \mathbf{E}, C_v) = Q_{f0}^l(0) [\mathbf{s} \times \mathbf{P}_{0f}(0)]^l \cdot \frac{\partial E_{\text{ex}}^2(\mathbf{s}, \mathbf{E}, C_v)}{\partial E^p} \Bigg|_{\mathbf{E}=0},$$

где E_{ex} – экситонная энергия, перенормированная наличием вакансий, зависящая от электрического поля. Первое слагаемое в выражении (10) обусловлено электрооптической активностью молекул. По аналогии с [5] оно может быть названо молекулярной составляющей электрогирации. Второе слагаемое связано с зависимостью экситонной энергии от электрического поля, поэтому по аналогии с [5] оно может быть названо экситонной (кристаллической) составляющей электрогирации. В рассматриваемой одноуровневой модели оба слагаемые (10) в общем случае для дипольно-активных состояний отличны от нуля, а для дипольно-неактивных состояний второе слагаемое обращается в нуль.

Результаты и обсуждение

Поскольку исследуемая модельная 1D-фотонная структура демонстрирует свойства оптической активности лишь при воздействии постоянного электрического поля, то имеет смысл ограничиться изучением частотно-концентрационной зависимости только второго слагаемого $\tilde{\rho}^{(1)}(\mathbf{s}, \omega, \mathbf{E}, C_v, C)$ в соотношении (8). Учтем при этом также, что матричные элементы межмолекулярного взаимодействия много меньше энергии возбуждения молекулы кристалла: $V(\mathbf{s}, 0) \ll E_0$. Таким образом, принимая во внимание вышесказанное, после несложных преобразований формулу (10) приводим к виду

$$\frac{\tilde{\rho}^{(1)}}{A(\mathbf{E})} \approx \hbar^2 \omega^2 C(1 - C_v) \left[\frac{1}{\hbar^2 \omega^2 - E_0^2} + \frac{B(\mathbf{E})}{(\hbar^2 \omega^2 - E_0^2)^2} \right], \quad (12)$$

где

$$A(\mathbf{E}) = i \frac{4\pi s^t R_1^{tp} E^p}{v_0 c^2 \hbar}, \quad B(\mathbf{E}) = \frac{s^t R_2^{tp} E^p}{s^t R_1^{tp} E^p}.$$

На рис. 1 представлены результаты моделирования зависимости $\tilde{\rho}^{(1)}(\mathbf{s}, \omega, \mathbf{E}, C_v, C)$. Причем относительный вклад слагаемых (12) в электрооптическую активность определяется конкретными параметрами данной системы, измеряемых в относительных единицах с соответствующей заменой:

$$\frac{\tilde{\rho}^{(1)}}{A(\mathbf{E})} \equiv \rho(\mathbf{s}, \omega, \mathbf{E}, C_v, C), \quad \frac{E_0}{\hbar c} \rightarrow E_0 = (1.8-2.8) \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}, \quad \frac{B}{\hbar^2 c^2} \rightarrow B.$$

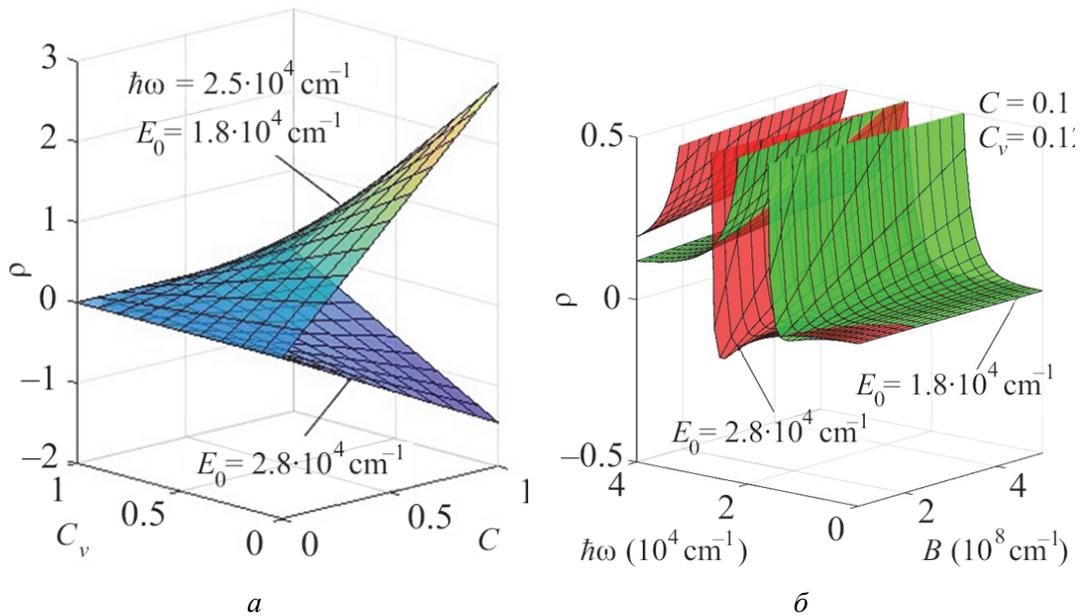


Рис. 1. Зависимости удельного угла вращения от концентрации (C, C_v) слоевых и точечных дефектов (a), параметра B и энергии возбуждения молекул $\hbar\omega$ исследуемой сверхрешетки (b)

В частности, на рис. 1, a указана возможность изменения знака угла вращения плоскости поляризации для различных параметров E_0 исследуемой системы на противоположный (левовращающий кристалл переходит в правовращающий). Представленная на рис. 1, b зависимость $\rho(\omega, B)$ характеризует относительный вклад первого и второго слагаемых в соот-

ношении (12), т.е. доленое участие молекулярной и кристаллической составляющих в электрооптической активности в различных частотных областях.

Заключение

В рамках микроскопического подхода представлены результаты исследования эффекта электрооптической активности 1D-фотонного кристалла, одна из подрешеток которого случайным образом замещается на слой электрооптически активного молекулярного кристалла, содержащего вакансии. Для частотной области в окрестности экситонного резонанса изучена зависимость удельного угла вращения $\rho(\mathbf{s}, \mathbf{E}, \omega)$ плоскости поляризации света в исследуемой сверхрешетке от концентрации инородных слоев с вакансиями и напряженности электрического поля. Полученные результаты могут быть полезными при проектировании, например, электросенсоров [13] на основе использования особенностей рассмотренной неидеальной структуры.

1. *Ф.И. Федоров*, Теория гиротропии, Наука и техника, Минск (1976).
2. *V.A. Kizel*, *PHYS-USP+* **28**, 1015 (1985).
3. *J.R. Mohrig, C.N. Hammond, P.F. Schatz*, *Techniques in Organic Chemistry*, W.H. Freeman and Company (2010).
4. *V.V. Remyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk*, *Photonic Crystals: Optical Properties, Fabrication and Applications*, William L. Dahl (Ed.), Nova Science Publishers, Inc., NY (2011).
5. *А.Е. Рыбалка, В.В. Румянцев, С.А. Федоров*, Мониторинг. Наука и технологии № 2(44), 79 (2020).
6. *А.Е. Рыбалка, В.В. Румянцев, С.А. Федоров, К.В. Гуменник*, Оптика и спектроскопия **129**, 871 (2021).
7. *Н.Н. Боголюбов*, Избранные труды: В 3 т., Наукова думка, Киев (1970).
8. *А.С. Давыдов*, Теория молекулярных экситонов, Наука, Москва (1968).
9. *Ю.Г. Пашкевич, С.А. Федоров*, Кристаллография **36**, 1362 (1991).
10. *И.М. Лифшиц, С.А. Гредескул, Л.А. Пастур*, Введение в теорию неупорядоченных систем, Наука, Москва (1982).
11. *А.Е. Рыбалка, В.В. Румянцев, С.А. Федоров*, Донецкий международный круглый стол «Искусственный интеллект: теоретические аспекты и практическое применение» (Донецк, 25.05.22), ГУ ИПИИ, Донецк (2022).
12. *В.В. Румянцев, С.А. Федоров, К.В. Гуменник, А.Е. Рыбалка*, Журнал прикладной спектроскопии **89**, 354 (2022).
13. *М.А. Новиков, А.А. Степанов, А.А. Хышов*, Письма в ЖТФ **43**, 17 (2017).

A.Ye. Rybalka, V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk

ELECTRO-OPTICAL ACTIVITY OF A NON-IDEAL 1D PHOTONIC STRUCTURE

The original results of the study of the phenomenon of electrogyration in a non-ideal 1D photonic crystal are presented. One of the sublattices of this structure contains randomly placed foreign layers with point defects (vacancies). The appearance of the effect of electrogyration in this 1D photonic superlattice is due to the fact that the contained defective layers demonstrate optical activity properties when exposed to a constant electric field. The dependence of the specific angle of rotation of the plane of polarization of light in the studied structure on the concentration of layer and point defects, as well as the parameters of the superlattice and frequency, is studied.

Keywords: non-ideal 1D photonic crystal, electro-optical activity, exciton resonance

Fig. 1. Dependence of the specific rotation angle on the concentration (C , C_v) of layer and pointdefects (a), parameter B and the excitation energy of the molecules $\hbar\omega$ of the investigated superlattice (σ)

PACS: 05.60.-k, 66.30.Jt, 61.72.Ji

И.В. Бойло, К.Л. Метлов

ОПТИМАЛЬНОЕ ЗАПОЛНЕНИЕ МЕМРИСТОРОВ, ИСПОЛЬЗУЮЩИХ УПРАВЛЯЕМОЕ ДВИЖЕНИЕ ВАКАНСИЙ

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

Статья поступила в редакцию 12 июля 2023 года

На основе точно решаемой нелинейной модели мемристора на подвижных вакансиях проанализирована эффективность их смещения электрическим током. Показано, что наибольшее смещение заряда вакансий при том же воздействии достигается в мемристорах, которые заполнены вакансиями ровно наполовину. При увеличении силы тока смещение заряда выходит на насыщение. Получены аналитические асимптотики этой зависимости.

Ключевые слова: мемристор, подвижные вакансии, уравнение Бюргерса

Введение

Мемристоры – это элементы электронных схем, сопротивление которых зависит не только от текущей величины пропускаемого через них тока, но и от истории его изменений в прошлом. Такие элементы удобны для создания электронных схем с памятью и могут быть использованы, например, при реализации синапсов в нейроморфных компьютерах [1–7].

Реализовать мемристор можно разными способами [8,9]. Мы остановимся здесь на самом известном (используемом еще в первых мемристорах [10]) принципе его действия, основанном на управляемом электрическим током движении (кислородных) вакансий в материале. Вакансии заряжены, а потому электрическое поле, созданное пропускаемым через мемристор током, вызывает их перемещение, что и изменяет, в конце концов, состояние мемристора. Концентрация же вакансий на интерфейсах за счет их влияния на электроны проводимости приводит к изменению сопротивления мемристора, отражающего его текущее состояние.

Для моделирования мемристоров используют в основном численные методы, которые позволяют учесть множество различных нюансов взаимодействий между вакансиями и деталями распределения зарядов на интерфейсах. Здесь все же будем использовать аналитический подход, который, пусть и ограничивает возможность учета всех деталей, дает возможность получить общие закономерности кинетики мемристора в широком диапазоне изменения параметров. Основой для нашего исследования будет точно решаемая модель мемристора [11], которая сводится к известному в нелинейной физике уравнению Бюргерса. Нелинейность в этой модели воз-

никает из одного простого допущения, что локальная концентрация подвижных вакансий ограничена и может принимать значения лишь в некотором диапазоне.

Линейное уравнение диффузии, например, не обладает таким свойством и при наличии соответствующего внешнего воздействия и достаточно низкой температуры допускает, что все вакансии в материале (каким бы протяженным он ни был) соберутся в одной точке (на одном интерфейсе). Если концентрация вакансий ограничена и их миграция через интерфейсы не происходит, тогда в модели возникает новый важный параметр – коэффициент заполнения мемристора вакансиями r . Это безразмерная величина, определенная отношением количества вакансий в мемристоре к максимальному количеству вакансий, которые в нем могут быть.

Нами уже было показано [11], что при достаточно широких допущениях относительно модели формирования сопротивления коэффициент заполнения $r = 1/2$ соответствует наибольшей разности между наименьшим и наибольшим сопротивлениями мемристора. Признаком отклонения от этого оптимального заполнения является немонотонность изменения сопротивления мемристора при тепловой релаксации [11], когда внешний ток через него пренебрежимо мал.

В данной работе показано, что безотносительно к модели формирования сопротивления на интерфейсах перемещение заряда вакансий внутри мемристора внешним током наиболее эффективно при коэффициенте заполнения $r = 1/2$. Кроме того, получены простые аналитические выражения для максимально достижимой величины этого перемещения как функции силы тока, температуры и других параметров модели [11].

Модель мемристора

Выберем декартову систему координат x, y, z и рассмотрим одномерный мемристор в виде бесконечной пленки толщиной d при температуре T с контактами на обеих поверхностях $x = 0$ и $x = d$, между которыми проходит ток I . Для того чтобы сопротивление мемристора в «выключенном» и «включенном» состояниях отличалось, необходимо, чтобы свойства интерфейсов (например, материалы контактов) были разными [11]. Но кинетика движения вакансий, которая рассматривается в данной работе, от свойств контактов практически не зависит.

Предположим, что материал мемристора с удельным сопротивлением ρ_0 содержит подвижные вакансии с зарядом q , способные перемещаться по толщине пленки прыжками на расстояние a с коэффициентом диффузии D . Тогда для безразмерной локальной концентрации подвижных вакансий $0 \leq c \leq 1$, нормированной на их максимально достижимую концентрацию в материале, можно записать уравнение Бюргерса [11]:

$$\partial_{\tau} c + p(1 - 2c)\partial_{\xi} c = \partial_{\xi\xi} c, \quad (1)$$

где $\tau = tD/d^2$ – безразмерное время t , $c = c(\tau, \xi)$, $p = 2(d/a) \sinh[aq\rho_0 I/(k_B T)]$, $\xi = x/d$ – безразмерная координата вдоль толщины пленки. Для отсутствия потока вакансий через границы должны выполняться следующие (тоже нелинейные) условия:

$$pc(1-c) - \partial_\xi c \Big|_{\xi=0,1} = 0. \quad (2)$$

Поскольку уравнение (1) параболического типа, для его однозначного решения необходимо также задать начальное условие, например, в виде распределения вакансий в начальный момент времени:

$$c(0, \xi) = c_0(\xi). \quad (3)$$

Решение краевой задачи (1)–(3) позволяет рассчитать эволюцию во времени произвольного начального распределения вакансий в материале. Его можно найти методом годографа, используя подстановку Хоула–Копфа [12,13]:

$$c = \frac{1}{p} \frac{\partial}{\partial \xi} \log \left(P + pe^{-\tau p^2/4 + p\xi/2} \sum_{n=1}^{\infty} h_n e^{-\tau n^2 \pi^2} \sin n\pi\xi \right), \quad (4)$$

$$P = P(\xi; p, r) = \frac{e^P - e^{Pr} - e^{p\xi} + e^{p(r+\xi)}}{e^P - 1}, \quad (5)$$

где коэффициент заполнения

$$r = \int_0^1 c(\tau, \xi) d\xi = \int_0^1 c_0(\xi) d\xi = \text{const} \quad (6)$$

является интегралом движения и полностью определяется начальным количеством вакансий в мемристоре, а коэффициенты разложения начального распределения вакансий даны формулой

$$h_n = \frac{2}{p} \int_0^1 \left[e^{pu_0(\xi)} - P(\xi; p, r) \right] e^{-p\xi/2} \sin n\pi\xi d\xi, \quad (7)$$

где $u_0(\xi) = \int_0^\xi c_0(\xi) d\xi$, $u_0(1) = r$.

При всей простоте этой модели она полностью учитывает влияние того факта, что локальная концентрация вакансий в материале всегда ограничена по величине. Такого ограничения нет, например, если движение вакансий описывается линейным уравнением диффузии с внешней силой, возникающей за счет действия тока. В линейной модели движение индивидуальных вакансий независимо, и, в частности, вероятность занять то или иное положение в материале не зависит от того, сколько других вакансий уже зани-

мают это положение. Линейная кинетика под действием постоянного тока (постоянной внешней силы) просто привела бы к тому, что все вакансии собрались бы в одну точку у соответствующей границы пленки. В рассматриваемой нами нелинейной модели этого не происходит.

Ограниченность по величине концентрации вакансий приводит к ограниченности по величине коэффициента заполнения $0 < r < 1$, который показывает долю содержащихся в образце мобильных вакансий от максимального количества, которое в принципе может содержаться в образце. В линейной теории отсутствует аналог такого параметра, поскольку общее количество вакансий не ограничено. Отсюда и вытекает наш интерес к исследованию кинетики описанного выше мемристора в зависимости от r .

Переключение мемристора

Можно заметить, что второе слагаемое в (4) спадает экспоненциально при $\tau \rightarrow \infty$. Это значит, что распределение вакансий стремится к пределу

$$c_{\infty}(\xi; p, r) = \frac{1}{p} \frac{\partial}{\partial \xi} \log(P) = \frac{e^{p\xi}(e^{pr} - 1)}{e^p - e^{pr} - e^{p\xi} + e^{p(r+\xi)}}, \quad (8)$$

когда при $p > 0$ все вакансии максимально плотно (с учетом тепловых флуктуаций, непрерывно пытающихся разрушить этот порядок) упакованы у границы $\xi = 1$. Если ток течет в обратном направлении ($p < 0$), вакансии собираются у границы $\xi = 0$ с аналогичным, но только зеркально отраженным распределением $c_{\infty}(\xi; -p, r) = c_{\infty}(1 - \xi; p, r)$. Работа мемристора сводится к полному либо частичному переключению между этими двумя состояниями.

Процесс переключения (при некотором $p > 0$ из предельного состояния с отрицательным p) описывается формулой (4) с коэффициентами (7), где $c_0(\xi) = c_{\infty}(\xi; p, r)$. Эти коэффициенты уже были вычислены аналитически в работе [11]. Эволюция распределения вакансий при переключении мемристором с коэффициентами заполнения $r = 0.5$ и 0.2 показана на рис. 1. Как видно, переключение в обоих случаях занимает одно и то же время, что согласуется с оценкой времени релаксации в [11].

Чтобы исследовать процесс переключения количественно, рассмотрим теперь заряд (нормированный на заряд одной вакансии), смещенный из центра мемристора:

$$\Omega = r(\langle \xi \rangle - 1/2) = r \left(\int_0^1 \xi c(\tau, \xi) d\xi - \frac{1}{2} \right). \quad (9)$$

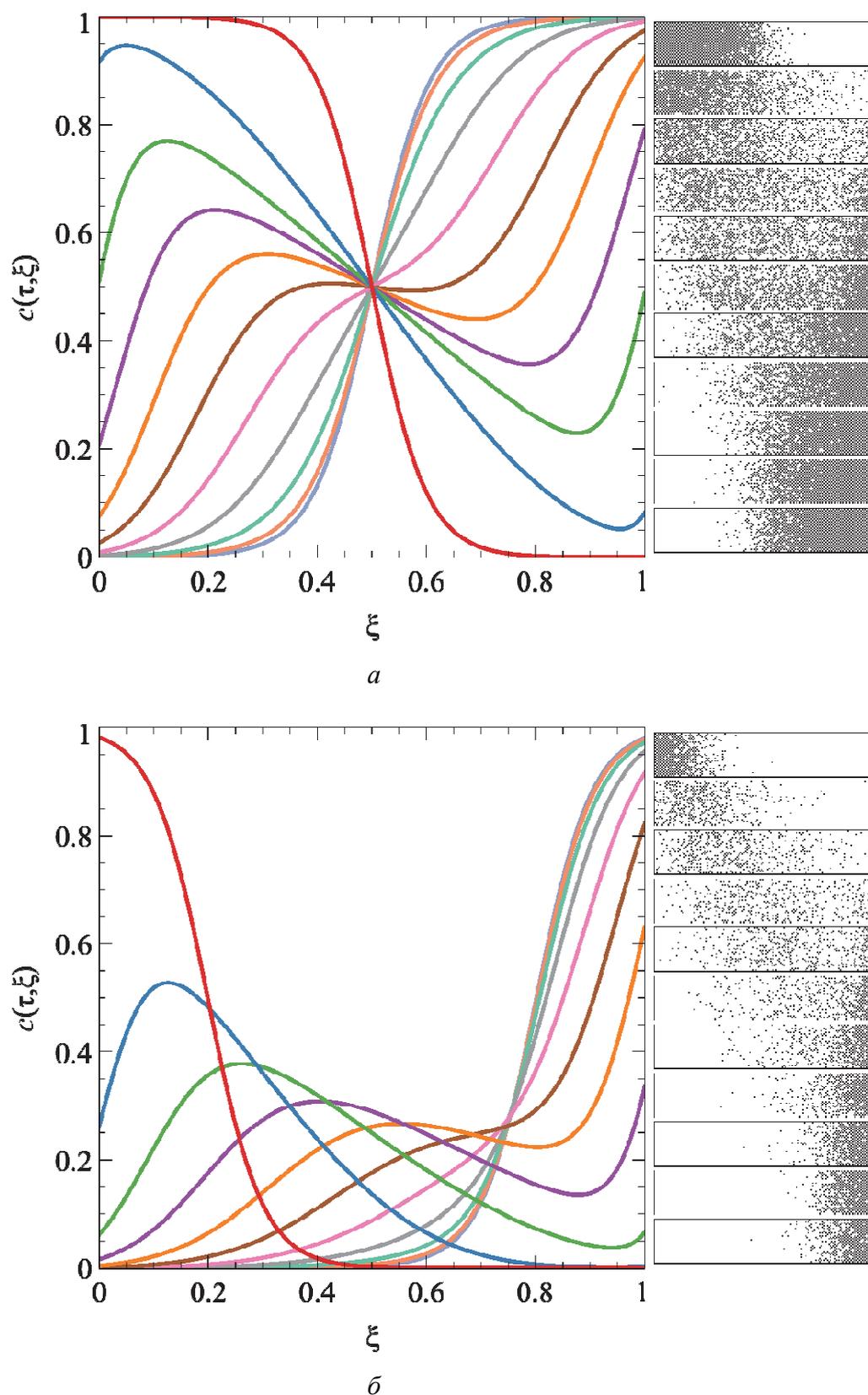


Рис. 1. Кинетика переключения мемристора с $r = 0.5$ (а) и $r = 0.2$ (б) при $p = 20$: 11 кривых (по левому краю) и распределений вакансий сверху вниз соответствуют временам τ от 0 до 0.1 с шагом 0.01

От простого среднего смещения вакансий из центра эта величина отличается тем, что она умножена на общее количество вакансий r . Если рассматривать простое среднее смещение, то для малых коэффициентов заполнения $r < 1/2$ оно было бы значительно выше, чем для больших $r > 1/2$. Это не соответствует априори ожидаемой симметрии качества мемристоров с коэффициентами заполнения r и $1-r$. Ведь движение вакансий и примесных атомов, отличающихся лишь зарядом, в идентичном количестве должно обладать эквивалентной кинетикой (с той разницей, что вакансии двигались бы в одном направлении, а примесные атомы – в противоположном). Экстенсивная величина Ω обладает этой симметрией. Отсюда также следует, что заполнение $r=1/2$ особенное. Рассмотрим данную особенность подробнее.

Зависимость перемещенного заряда от времени при эволюции из предельного состояния, когда вакансии расположены вблизи границы $\xi = 0$, построена на рис. 2. При $\tau = 0$ смещение отрицательно, при $\tau \rightarrow \infty$ оно стремится к точно такому же положительному значению. Перемещенный заряд при этом равен удвоенному значению $-\Omega|_{\tau=0}$. Кинетика переключения для каждого $r = \alpha$ и $r = 1-\alpha$ в точности совпадает для любых $0 < \alpha < 1$. Следовательно, зависимость $\Omega|_{\tau=0}$ от r действительно является зеркально симметричной, как видно из вставки *a* на рис. 2. Более того, хотя эта зависимость и не является в точности параболической из-за членов с четными высокими степенями в разложении по r , член второго порядка в разложении доминирует. Коэффициент при нем вычисляется аналитически в терминах элементарных функций:

$$\Omega|_{\tau=0} = \Omega|_{\tau=0, r=1/2} + \frac{p - 2 \sinh(p/2)}{8 \sinh^2(p/4)} (r - 1/2)^2 + \dots \quad (10)$$

Это разложение также построено на вставке *a* рис. 2 пунктирной линией, но визуально неотличимо от точной зависимости, показанной сплошной линией. Следовательно, максимальное перемещение заряда достигается при $r = 1/2$ и пропорционально величине $-\Omega|_{\tau=0, r=1/2}$, которая за счет знака «-» положительна. Она характеризует наибольшее достижимое перемещение заряда вакансий мемристором с оптимальным заполнением. Величина $-\Omega|_{\tau=0, r=1/2}$ зависит только от p (вставка *b* на рис. 2). Ее можно вычислить аналитически в терминах полилогарифмов (функций Жонкьера), но для практических целей достаточно двух аналитических асимптотик:

$$-\Omega|_{\tau=0, r=1/2} \approx p/(16\pi), \quad p \ll 1, \quad (11)$$

$$-\Omega|_{\tau=0, r=1/2} \approx 1/8 - \pi^2/(6p^2), \quad p \gg 1. \quad (12)$$

Они показаны на вставке *б* рис. 2 штриховыми линиями. Видно, что с ростом проходящей через мемристор силы тока ($\propto p$) эффективность перемещения вакансий не растет бесконечно, а стремится к конечному пределу.

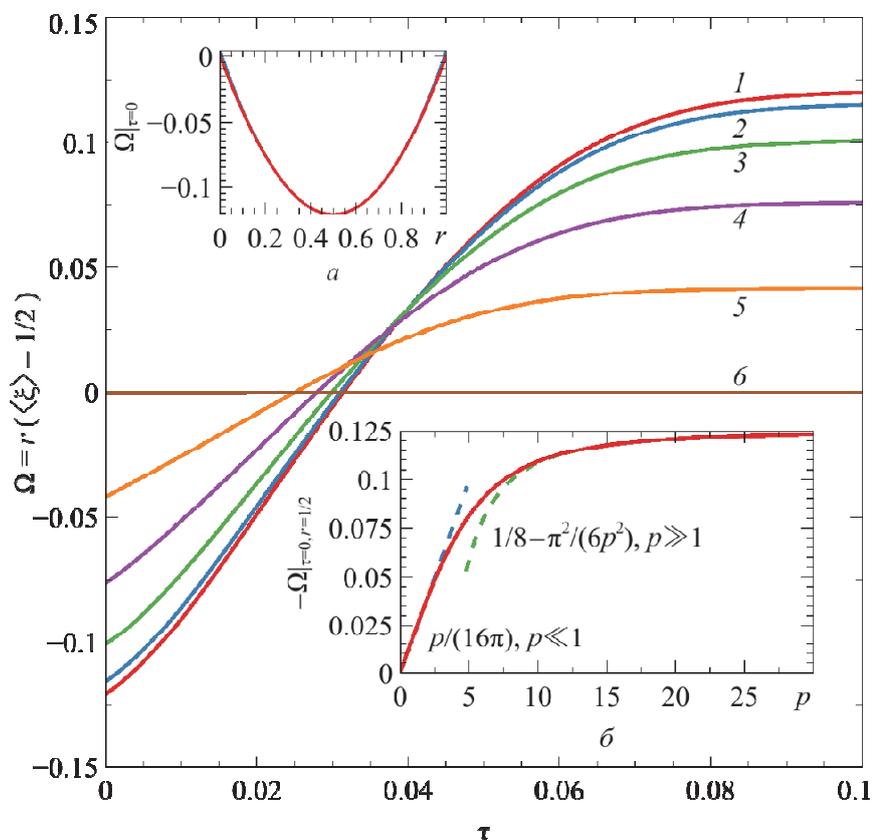


Рис. 2. Перенесенный вакансиями заряд Ω как функция времени τ для $p = 20$ и разных коэффициентов заполнения r : 1 – 0.5, 2 – 0.4 и 0.6, 3 – 0.3 и 0.7, 4 – 0.2 и 0.8, 5 – 0.1 и 0.9, 6 – 0.0 и 1.0; на вставке *a* – смещение заряда в предельном состоянии при $\tau = 0$ как функция r ; на вставке *б* – максимальный перенесенный заряд в зависимости от нормированной величины тока p , штриховыми линиями показаны приведенные в тексте аналитические асимптотики

Заключение

Подводя итог, можно сказать, что на основе точного решения нелинейной модели мемристора с подвижными вакансиями [11] нами была проанализирована эффективность перемещения заряда вакансий проходящим через мемристор электрическим током. Показано, что наибольшая эффективность (при прочих фиксированных параметрах) достигается, когда мемристор заполнен подвижными вакансиями ровно наполовину от их максимально возможного количества. Вычислена зависимость перемещенного заряда вакансий от величины приложенного тока (в безразмерной нормировке, учитывающей заряд вакансий, сопротивление материала и температуру), а также аналитические асимптотики к ней. При повышении тока эта величина стремится к фиксированному пределу, который имеет важное практическое значение при реализации мемристоров на подвижных вакансиях.

1. *M. Prezioso, F. Merrikh-Bayat, B.D. Hoskins, G.C. Adam, K.K. Likharev, D.B. Strukov*, Nature **521**, 61 (2015).
2. *R. Berdan, E. Vasilaki, A. Khiat, G. Indiveri, A. Serb, T. Prodromakis*, Sci. Rep. **6**, 18639 (2016).
3. *M. Prezioso, F. Merrikh Bayat, B. Hoskins, K. Likharev, D. Strukov*, Sci. Rep. **6**, 21331 (2016).
4. *V. Saxena, X. Wu, K. Zhu*, 2018 IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS), Florence, Italy (2018), pp. 1–5.
5. *F. Liu, C. Liu*, 55th ACM/ESDA/IEEE Design Automation Conference (DAC), San Francisco, CA, USA (2018), pp. 1–6.
6. *T. Ahmed, S. Walia, E.L.H. Mayes, R. Ramanathan, V. Bansal, M. Bhaskaran, S. Sriram, O. Kavehei*, Sci. Rep. **9**, 15404 (2019).
7. *S. Deswal, A. Kumar, A. Kuma*, AIP Adv. **9**, 095022 (2019).
8. *A. Sawa*, Materials Today **11**, 28 (2008).
9. *R. Waser, M. Aono*, Nat. Mater. **6**, 833 (2007).
10. *D.B. Strukov, G.S. Snider, D.R. Stewart, R.S. Williams*, Nature **453**, 80 (2008).
11. *I.V. Boylo, K.L. Metlov*, Royal. Soc. Open Sci. **8**, 210677 (2021).
12. *E. Hopf*, Pure Appl. Math. **3**, 201 (1950).
13. *J.D. Cole*, Q. Appl. Math. **9**, 225 (1951).

I.V. Boylo, K.L. Metlov

OPTIMUM FILLING OF MEMRISTORS USING CONTROLLED MOTION OF VACANCIES

On the basis of exactly solvable non-linear model of a memristor with movable vacancies, effectiveness of their shift by electric current has been analyzed. It is demonstrated that the largest displacement of vacancy charge under the same exposure is achieved in memristors filled halfway. When the current is increased, charge displacement becomes saturated. Analytical asymptotics of the dependence have been derived.

Keywords: memristor, movable vacancies, Burgers equation

Fig. 1. Memristor switching kinetics at $r = 0.5$ (*a*) and $r = 0.2$ (*b*) at $p = 20$: 11 curves (counted on the left border of the plot) and top-to-bottom vacancy distributions correspond to the normalized time τ from 0 to 0.1 with a step of 0.01

Fig. 2. Displaced charge Ω as a function of time for $p = 20$ and different filling coefficients r : 1 – 0.5, 2 – 0.4 and 0.6, 3 – 0.3 and 0.7, 4 – 0.2 and 0.8, 5 – 0.1 and 0.9, 6 – 0.0 and 1.0; the top inset shows the charge displacement in a limiting state at $\tau = 0$ as a function of r ; the bottom inset shows the maximum achievable displaced charge for different values of the normalized current p , dashed lines show the analytical asymptotics mentioned in the text

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

Г.В. Букин, А.П. Борзенко

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИЛЫ ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ ПЛЕНОК СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ПОМОЩИ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО МИКРОСКОПА

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

Статья поступила в редакцию 5 июня 2023 года

Измерена оптическая толщина тонких плоскопараллельных пленок сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) при помощи поляризационного рудного микроскопа ПОЛАМ Р-312. Определены показатели преломления обыкновенного и необыкновенного лучей, а также сила двойного лучепреломления образцов пленок СВМПЭ, изготовленных из реакторных порошков (РП) 5224 и 5230 с разным химическим строением макромолекул и различной степенью вытягивания прокатыванием при различных температурах прокатных валков. Установлено, что наибольшую силу двойного лучепреломления имеет образец пленки, изготовленный из РП 5230, а наименьшую – образец из РП 5224.

Ключевые слова: двойное лучепреломление, показатель преломления, поляризация волн, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, реакторные порошки, пленки, вытягивание прокатыванием

Введение

В настоящее время активно разрабатываются методы получения высокомолекулярных и высокопрочных волокон, нитей и пленок (пластин) из высокомолекулярных полимеров с высокими упруго-прочностными свойствами. Как показала многолетняя практика, среди большого числа созданных полимеров СВМПЭ является единственным синтетическим соединением, из которого удалось получить волокна и пленки с разрывной прочностью и модулем Юнга, приближающимися к их теоретически возможным максимальным значениям.

СВМПЭ являются гибкоцепными частично-кристаллическими полимерами, для которых в конденсированном состоянии характерно наличие двух фаз – упорядоченной (кристаллической), имеющей дальний порядок, и неупорядоченной (аморфной) с ближним порядком. Кристаллизация из невозмущенных растворов СВМПЭ происходит с образованием монокристаллов и ламелей (плоских пластинок) из кристаллитов, соединяющихся друг с другом сегментами складывающихся молекулярных цепей [1], одновременно принявших участие в кристаллизации соседних ламелей.

Объем как упорядоченной, так и неупорядоченной областей структуры ламелей в полимере может изменяться в широких пределах в зависимости от условий кристаллизации и строения его макромолекул [2]. Под действием различных сил межмолекулярного взаимодействия в объеме полимера при определенных условиях из макромолекул могут формироваться агрегаты, образующие надмолекулярную структуру. В процессе кристаллизации из невозмущенных концентрированных растворов и расплавов при определенных условиях и большом градиенте температур могут образовываться различного типа поликристаллические сферолиты (радиальные и кольцевые), которые являются структурами более высокого порядка, чем кристаллиты и ламели.

Сферолиты радиального типа формируются из ламелей на частицах, способных проявлять свойства центров кристаллизации. Сферолиты кольцевого типа образуют левые или правые спирали из связанных пластинчатых кристаллов, ориентация которых изменяется вдоль радиусов сферолитов. Размеры последних определяются разностью между температурами плавления и кристаллизации и могут достигать от нескольких до сотен микрометров [3]. Величина сферолитов тем больше, чем с меньшим переохлаждением происходит их кристаллизация. Скорости распространения поляризованного света в радиальном и тангенциальном направлениях сферолитов неодинаковы. В результате они обладают оптическим свойством двойного лучепреломления, которое характерно для всех анизотропных материалов.

При ориентационном вытягивании полимера происходит перестройка его неориентированной надмолекулярной структуры с образованием фибрилл [4,5]. Физико-механические свойства ориентированного полимерного материала в значительной степени зависят от упаковки молекул в неупорядоченных областях внутреннего пространства фибрилл. Как правило, ширина фибрилл равна поперечному размеру кристаллитов, а длина превышает ширину на несколько порядков. Благодаря такой большой разнице своих продольных и поперечных размеров фибриллы обладают высокой степенью оптической анизотропии и сильным двойным лучепреломлением.

Свойства пленок, изготовленных из одного и того же полимера с одинаковым химическим строением, но разными способами, могут существенно отличаться. Эти различия обусловлены как силами взаимодействия кристаллической и аморфной фаз в пленке, так и расположением (ориентацией) и упаковкой в них макромолекул полимера.

Реакторные порошки СВМПЭ представляют собой полидисперсную систему высокопористых частиц с различной морфологией (наногетероструктурой), определяющей их высокомолекулярные и высокопрочные свойства. В зависимости от заданных механических свойств синтезируют различные типы этих порошков, отличающиеся химическим составом (строением), молекулярными массами и объемной структурой, размерами и пористостью частиц, от которых полностью зависит их упругодеформационное поведение.

На сегодняшний день разработаны следующие методы получения из РП СВМПЭ высокопрочных волокон и пленок: холодное прокатывание при комнатной температуре [6–8], твердофазная экструзия [9–11], кристаллизация в проточном растворе [12], высокоскоростное прядение расплава [13], ультравытяжка [14–16], зонная вытяжка [17], кристаллизация под высоким давлением [18] и др. Большинство методов достаточно трудоемкие и относительно дорогостоящие, ввиду чего их использование в лабораторной практике является затруднительным. Поэтому образцы пленок в данной работе были изготовлены с применением практически доступного метода твердофазного формования [19–23].

Цель настоящего исследования – определение возможности использования поляризационного микроскопа для изучения зависимости силы двойного лучепреломления тонких прозрачных плоскопараллельных пленок СВМПЭ, изготовленных из разных РП, от температуры прокатных валков и степени вытягивания прокатыванием.

1. Материалы исследования и способ их получения

В качестве объекта исследования использовали тонкие прозрачные плоскопараллельные пленки СВМПЭ, обладающие высокими прочностными характеристиками. Образцы пленок изготавливали методом твердофазного формования, который включает такие стадии: компактизацию и монолитизацию РП СВМПЭ, последующее формование и вытягивание пленок прокатыванием между валками при различных температурах. Компактизованные «таблетки» (компакты) получали одноосным сжатием РП СВМПЭ 5030 и 5224 при комнатной температуре. Под действием давления частицы порошков сжимались, сближались и связывались (слипались), взаимодействуя друг с другом через поверхность границ раздела и образуя стабильные твердотельные непрозрачные компакты.

Сформированные компакты подвергали прессованию в условиях двухосного сдвига и предварительно прокатывали между гладкими металлическими валками при различных температурах, получая монолитные прозрачные ленты СВМПЭ с начальной толщиной d_0 . В процессе предварительного вытягивания прокатыванием анизотропные и связанные друг с другом молекулы СВМПЭ упорядочивались, и структура ленты приобретала некоторую степень анизотропии вдоль направления вытягивания прокатыванием. Затем ленты подвергали циклическому (количество циклов m) одноосному вытягиванию прокатыванием между прокатными валками с расстоянием между ними d_r при различных температурах T_r и с различной степенью вытягивания вдоль оси прокатывания L (табл. 1). При вытягивании лент формировались плоскопараллельные прозрачные тонкие пленки СВМПЭ с конечной толщиной d_f , с различной степенью анизотропии вдоль направления вытягивания и соответственно различной силой двойного лучепреломления.

Предполагаем, что степень ориентационного упорядочивания структуры пленок СВМПЭ при вытягивании прокатыванием связана с их степенью анизотропии в направлении прокатывания, которая пропорциональна силе двойного лучепреломления.

Значения основных технологических параметров изготовления пленок из РП СВМПЭ 5230 и 5224

| № образца | d_0 , mm | d_r , mm | m | L | T_r , К |
|---------------|------------|------------|-----|------|-----------|
| РП СВМПЭ 5230 | | | | | |
| 1 | 0.675 | 0.100 | 6 | 6.75 | 381 |
| 2 | 0.680 | 0.100 | 6 | 6.80 | 385 |
| 3 | 0.680 | 0.110 | 5 | 4.28 | 395 |
| РП СВМПЭ 5224 | | | | | |
| 15 | 0.675 | 0.130 | 6 | 5.30 | 341 |
| 16 | 0.680 | 0.135 | 6 | 5.30 | 348 |
| 18 | 0.680 | 0.125 | 6 | 5.50 | 363 |
| 23 | 0.680 | 0.110 | 5 | 6.20 | 389 |

2. Метод и техника исследования. Определение силы двойного лучепреломления тонкой плоскопараллельной прозрачной пластины СВМПЭ

Прохождение света через границу раздела двух однородных и прозрачных сред с разной оптической плотностью и разным показателем преломления детально рассмотрено в [24]. Выражение для определения показателя преломления n плоскопараллельной прозрачной пластины толщиной d и оптической толщиной Δ имеет вид

$$n = \frac{d}{\Delta}. \tag{1}$$

Как известно [25], при прохождении света через одноосный анизотропный кристалл в любом его направлении, кроме оптической оси, распространяются два луча – необыкновенный и обыкновенный. Колебания электрических векторов электромагнитных волн данных лучей происходят соответственно в плоскости, в которой лежит оптическая ось кристалла, и в перпендикулярной плоскости. При этом показатель преломления обыкновенного луча n_o является постоянным для любого направления распространения света в кристалле, а необыкновенного луча n_e – изменяет свою величину в зависимости от направления распространения. Между двумя взаимно перпендикулярными составляющими электрического вектора световой волны, распространяющейся внутри анизотропного кристалла, возникает сдвиг фаз, который зависит как от длины пройденного светом пути, так и от направления его распространения. Величина сдвига фаз определяется выражением

$$\Delta = \frac{360^\circ}{\lambda} (n_e - n_o) d, \tag{2}$$

где λ – длина световой волны, $(n_e - n_o)$ – сила двойного лучепреломления, d – длина пути, пройденного светом внутри анизотропного кристалла.

Для определения силы двойного лучепреломления образцов пленок СВМПЭ в работе использовали оптическую систему поляризатор–кристаллическая пластина–анализатор [26]. При распространении световой волны в изотропной среде, у которой $n_e = n_o$, сдвиг фаз не возникает, и, как следует из выражения (2), сила двойного лучепреломления $(n_e - n_o) = 0$.

Показатели преломления обыкновенного n_o и необыкновенного n_e лучей определяли при ориентациях образца, при которых ось кристалла соответственно параллельна и перпендикулярна плоскости пропускания одного из поляризаторов, и рассчитывали в соответствии с выражением (1) по следующим формулам:

$$n_o = \frac{d}{\Delta_o}, \quad n_e = \frac{d}{\Delta_e}, \quad (3)$$

где d – толщина образца пленки СВМПЭ; Δ_o , Δ_e – его оптические толщины соответственно для обыкновенного и необыкновенного лучей.

Если вращать изотропную пластину в системе скрещенных поляризаторов (поляризатора и анализатора), то интенсивность прошедшего света не изменяется. И, напротив, в случае анизотропной структуры вращение пластины в этой системе приводит к заметному изменению интенсивности прошедшего света – от некоторого максимального значения I_{\max} до минимального I_{\min} . Причем чем выше степень анизотропии пластины, тем больше будет разница между этими величинами $(I_{\max} - I_{\min})$.

Толщину d образцов пленок СВМПЭ измеряли гладким микрометром МК-25 с предельной погрешностью ± 0.004 мм. Оптическую толщину образцов для обыкновенного и необыкновенного лучей измеряли в проходящем свете при помощи поляризационного рудного микроскопа ПОЛАМ Р-312 с погрешностью перемещения объектива ± 0.002 мм.

В качестве осветителя (источника электромагнитного излучения) в микроскопе использовали вольфрамовую лампу накаливания с цветовой температурой 1420 К, которой в соответствии с формулой Планка и законом смещения Вина [25] отвечает длина волны максимума распределения спектральной плотности излучения, равная ~ 14 мкм. С учетом дневной спектральной чувствительности невооруженного человеческого глаза от 300 до 700 нм с максимумом при величине ≈ 555 нм, излучение вольфрамовой лампы накаливания воспринимается как «белый» свет.

Из дифракционной теории изображения, подробно рассмотренной, например, в [27], следует, что увеличить разрешающую способность микроскопа (его спектральную силу) и соответственно повысить точность измерения оптической толщины образцов пленок СВМПЭ с его помощью можно, если уменьшить длину волны света его осветителя. С этой целью на экспериментальной установке (рис. 1) мы пропускали излучение осветителя микроскопа через синий светофильтр СС 15, имеющий полосу пропускания от 300 до 500 нм с максимумом при величине ≈ 415 нм.

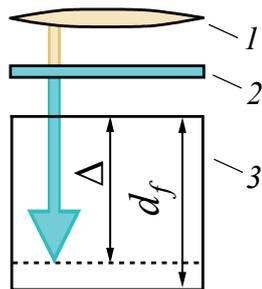


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки для измерения оптической толщины Δ образцов тонких прозрачных плоскопараллельных пластин СВМПЭ толщиной d_f : 1 – поляризационный рудный микроскоп ПОЛАМ Р-312, 2 – светофильтр СС 15, 3 – образец пластины СВМПЭ

3. Результаты эксперимента

Для расчета силы двойного лучепреломления $(\bar{n}_e - \bar{n}_o)$ использовали средние значения \bar{d}_f , $\bar{\Delta}_o$ и $\bar{\Delta}_e$, полученные при трехкратных ($k = 3$) измерениях величин параметров d_f , Δ_o и Δ_e , и вычисленные по ним значения \bar{d}_f , \bar{n}_o и \bar{n}_e (табл. 2). Среднеквадратичную ошибку измерений σ находили по формуле

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{k(k-1)} \sum_{i=1}^k (x_i - \bar{x})^2}. \quad (4)$$

Приняв доверительную вероятность равной 0.9, коэффициент Стьюдента для трех измерений будет равен 4.35. Тогда средняя случайная погрешность определения показателя преломления составит $4.35 \times 0.001339 = 0.00582465$.

Таблица 2

Значения параметров \bar{d}_f , $\bar{\Delta}_o$, $\bar{\Delta}_e$, \bar{n}_o , \bar{n}_e и силы двойного лучепреломления $(\bar{n}_e - \bar{n}_o)$ для образцов пленок, изготовленных из РП СВМПЭ 5230 и 5224

| № образца | \bar{d}_f , mm | $\bar{\Delta}_o$, mm | $\bar{\Delta}_e$, mm | \bar{n}_o | \bar{n}_e | $(\bar{n}_e - \bar{n}_o)$ |
|---------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------|-------------|---------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| РП СВМПЭ 5230 | | | | | | |
| 1 | 0.1100 ± 0 | $0.081 \pm \pm 0.002$ | $0.05433 \pm \pm 0.00153$ | 1.358025 | 2.024664 | 0.666639 |
| 2 | $0.11033 \pm \pm 0.00033$ | $0.108 \pm \pm 0.001$ | $0.09967 \pm \pm 0.000577$ | 1.021574 | 1.106953 | 0.085379 |
| 3 | $0.11133 \pm \pm 0.00033$ | $0.06067 \pm \pm 0.000577$ | $0.043 \pm \pm 0.001$ | 1.835009 | 2.58907 | 0.754061 |

Продолжение табл. 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|----------|----------|-----------|
| РП СВМПЭ 5224 | | | | | | |
| 15 | 0.1100 ± 0 | $0.07267 \pm \pm 0.00153$ | $0.086 \pm \pm 0.002$ | 1.513692 | 1.27907 | -0.234622 |
| 16 | $0.1060 \pm \pm 0.00058$ | $0.064 \pm \pm 0.002$ | $0.09567 \pm \pm 0.00153$ | 1.65625 | 1.107975 | -0.548275 |
| 18 | 0.1100 ± 0 | $0.065 \pm \pm 0.002$ | $0.062 \pm \pm 0.001$ | 1.692308 | 1.774194 | 0.081886 |
| 23 | 0.1100 ± 0 | $0.078 \pm \pm 0.001$ | $0.074 \pm \pm 0.001$ | 1.410256 | 1.486486 | 0.07623 |

На рис. 2. приведены графики зависимости силы двойного лучепреломления $(\overline{n_e} - \overline{n_o})$ от степени вытягивания прокатыванием L и от температуры прокатных валков T_r для образцов пленок, изготовленных из РП СВМПЭ 5230 и 5224.

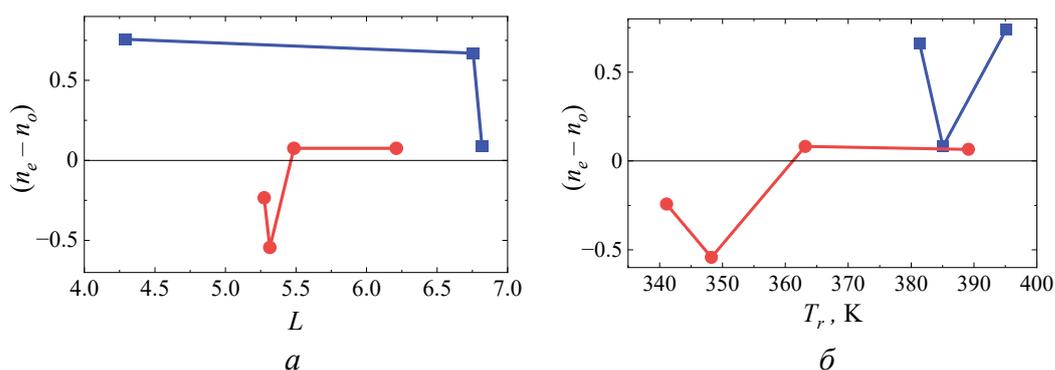


Рис. 2. Зависимость силы двойного лучепреломления $(\overline{n_e} - \overline{n_o})$ от степени вытягивания прокатыванием L (а) и от температуры прокатных валков T_r (б) для образцов пленок, изготовленных из РП СВМПЭ 5230 (■) и 5224 (●)

Как видно из рис. 2 и данных табл. 2, образцы пленок № 15 и 16, изготовленные из РП СВМПЭ 5224, являются отрицательными кристаллами, поскольку у них показатель преломления необыкновенного луча меньше, чем у обыкновенного, т.е. $(\overline{n_e} < \overline{n_o})$ и соответственно $(\overline{n_e} - \overline{n_o}) < 0$. Кроме того, видно, что наибольшую силу двойного лучепреломления $(\overline{n_e} - \overline{n_o})$ имеет образец пленки № 3, изготовленный из РП СВМПЭ 5230, а наименьшую – образец № 16 из РП СВМПЭ 5224.

В соответствии с указанным выше предположением наибольшую степень ориентационного упорядочивания структуры имеет образец № 3, изготовленный из РП СВМПЭ 5230, со степенью вытягивания прокатыванием $L = 4.28$ при температуре прокатных валков $T_r = 395$ К.

Таким образом, поставленная в работе цель достигнута. Полученные результаты демонстрируют возможность использования поляризационного

рудного микроскопа ПОЛАМ Р-312 для исследования зависимости силы двойного лучепреломления тонких прозрачных плоскопараллельных пленок СВМПЭ от степени их вытягивания прокатыванием и от температуры прокатных валков.

Выводы

1. По измеренным величинам толщины d и оптической толщины Δ рассчитаны средние значения показателя преломления для обыкновенного $\overline{n_o}$ и необыкновенного $\overline{n_e}$ лучей и определена сила двойного лучепреломления образцов пленок, изготовленных разными способами и из разных РП СВМПЭ.

2. Установлено, что наибольшую силу двойного лучепреломления $(\overline{n_e} - \overline{n_o})$ имеет образец № 3, изготовленный из РП СВМПЭ 5230, со степенью вытягивания прокатыванием $L = 4.28$ при температуре прокатных валков $T_r = 395$ К, а наименьшую – образец № 16 из РП СВМПЭ 5224 с $L = 5.3$ и $T_r = 348$ К.

3. В соответствии со сделанным в работе предположением наибольшую степень ориентационного упорядочивания структуры имеет образец № 3, а наименьшую – образец № 16.

4. Установлено, что образцы № 15 и 16, изготовленные из РП СВМПЭ 5224, являются отрицательными кристаллами.

1. *A. Keller*, *Phil. Mag.* **2**, 1171 (1957).
2. *В.А. Марихин, Л.П. Мясникова*, Надмолекулярная структура полимеров, Химия, Ленинград (1977).
3. *L. Lin, A.S. Argon*, *J. Mater. Sci.* **29**, 294 (1994).
4. *Ф.Х. Джейл*, Полимерные монокристаллы, Химия, Ленинград (1968).
5. *A. Peterlin, I. Meinel*, *J. Polym. Sci.* **B3**, 1059 (1965).
6. *L.J. Broutman, R.S. Patil*, *Polym. Eng. Sci.* **11**, 165 (1971).
7. *D.M. Gezovich., P.H. Geil*, *J. Mater. Sci.* **6**, 531 (1971).
8. *В.В. Павлов, С.В. Власов, В.Н. Кулезнев, В.И. Герасимов, М.В. Иванов*, Высокомолекулярные соединения. Сер. А **28**, 1609 (1986).
9. *N.E. Weeks, P.S. Porter*, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **12**, 635 (1974).
10. *P.D. Griswold, J.A. Cuculo*, *J. Appl. Polym. Sci.* **22**, 163 (1978).
11. *P. Predecki, W.O. Statton*, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **10**, 87 (1972).
12. *A.J. McHugh, P. Vaughn, E. Ejike*, *Polym. Eng. Sci.* **18**, 443 (1978).
13. *J. Shimizu, K. Toriumi, K. Tamai*, *Sen'i Gakkaishi* **33**, T-208 (1977).
14. *N.J. Capiati, R.S. Porter*, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **13**, 1177 (1975).
15. *G. Capaccio, I.M. Ward*, *Polymer* **15**, 233 (1974).
16. *G. Capaccio, I.M. Ward*, *Polymer* **17**, 644 (1976).
17. *M. Kamezawa, K. Yamada, M.T. Takayanagi*, *J. Appl. Polym. Sci.* **24**, 1227 (1979).
18. *S. Gogolewski, A.J. Pennings*, *Polymer* **14**, 463 (1973).
19. *P. Smith, H.D. Chanzy, B.P. Rotzinger*, *Polym. Commun.* **26**, 258 (1985).
20. Pat. 4769433 USA, *H.D. Chanzy, B.P. Rotzinger, P. Smith* (1988).

21. *Y.L. Joo, H. Zhou, S.-G. Lee, H.-K. Lee, J.K. Song*, J. Appl. Polym. Sci. **98**, 718 (2005).
22. *R.S. Porter, T. Kanamoto, A.E. Zachariacles*, Polymer **35**, 4979 (1994).
23. *S. Rastogi, Y. Yao, S. Ponca, J. Bos, J. van der Eem*, Macromolecules **44**, 5558 (2011).
24. *А.Н. Матвеев*, Оптика, Высшая школа, Москва (1985).
25. *А.М. Борбат, И.С. Горбань, Б.А. Охрименко, П.А. Суббота-Мельник, И.А. Шайкевич, А.А. Шишовский*, Техніка, Киев (1967).
26. *Г.В. Букин, В.Ф. Дроботько, А.И. Касьянов, А.П. Борзенко, Н.Е. Письменова*, ФТВД **31**, № 2, 63 (2021).
27. *Дж. Каули*, Физика дифракции, Мир, Москва (1979).

G.V. Bukin, A.P. Borzenko

EVALUATION OF THE POWER OF DOUBLE REFRACTION OF THE SUPERHIGH MOLECULAR POLYETHYLENE FILMS BY POLARIZATION MICROSCOPE

Optical thickness of thin plane parallel films of superhigh molecular polyethylene (SHMPE) by polarization ore microscope POLAM R-312 has been measured. The parameters of refraction of the ordinary beam and extraordinary one have been found, as well as the power of double refraction of SHMPE films made of reactor powders (RP) 5224 and 5230 with different chemical structure of macromolecules and degree of stretching by rolling at varied temperature of the rolls. It is found that the highest power of double refraction and the lowest one is demonstrated by the sample made of RP 5230 and RP 5224, respectively.

Keywords: double refraction, refraction index, wave polarization, superhigh molecular polyethylene, reactor powders, films, stretching by rolling

Fig. 1. Scheme of installation for the measurement of optical thickness Δ in thin transparent plane parallel plates of SHMPE of thickness d_f : 1 – polarization ore microscope POLAM R-312, 2 – light filter CC 15, 3 – SHMPE plate

Fig. 2. Stretching ($\overline{n_e - n_o}$) dependence of double refraction L (a) and roll temperature dependence T_r (b) for the SHMPE samples made of RP 5230 (■) and 5224 (●)

PACS: 81.20.Ev

С.Ю. Прилипко, Л.В. Лоладзе, Г.К. Волкова, И.И. Брюханова,
Г.Н. Головань, В.В. Бурховецкий, Ю.А. Кудрявцев, В.М. Юрченко

СПЕКАНИЕ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ $Al_2O_3-Al-Si-Mg$, ПОЛУЧЕННЫХ ХОЛОДНЫМ ИЗОСТАТИЧЕСКИМ ПРЕССОВАНИЕМ

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

Статья поступила в редакцию 4 сентября 2023 года

Проведены дилатометрические исследования спекания корундовой керамики из трехкомпонентной системы $Al_2O_3-Al-Si-Mg$. Изучаемый диапазон температур составлял $0-1400^\circ C$, содержание Al_2O_3 – 80 и 60%. Выявлены как температурные диапазоны усадки, связанные с наличием металлических фаз, так и температурный интервал, при котором металлические добавки препятствуют спеканию. Установлено образование алюмосиликатов в процессе окисления кремния и его взаимодействия с оксидом алюминия.

Ключевые слова: керамика, оксид алюминия, высокие гидростатические давления, композит, металлокерамика, нанопорошки, спекание

Введение

Композиционные материалы, в состав которых входят тугоплавкий оксид (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 и др.) и металл (Al, Cu, Fe Ni, Ti, Cr, Mo, W), находят широкое применение в различных областях техники в качестве огнеупорных изделий, оснастки литейного производства и износостойкого режущего инструмента для металлов и сплавов [1,2]. К их достоинствам следует отнести малый удельный вес, высокую прочность, износо- и трещиностойкость [3]. Наилучшие свойства при получении таких материалов достигаются в случае использования наночастиц [4,5].

При термообработке системы $Al_2O_3-Al-Si-Mg$ возможно протекание следующих процессов: плавления металлов, их окисления до оксидов и спекания оксидов. Если к моменту получения плотной структуры окисление не завершается, то в процессе термообработки может образоваться композитная металлокерамическая структура. Если в ходе нагревания происходит полное окисление добавок, то результатом будет получение керамического материала.

Цель данной работы – исследование особенностей протекания процессов при термообработке металлокерамической системы $Al_2O_3-Al-Si-Mg$.

Материалы и методика исследования

Нанокристаллический оксид алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 1,а) получали методом химического осаждения холодного сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ раствором аммиака с сушкой на воздухе полученного гидроксида и последующим разложением до оксида алюминия при температуре 800°C . В качестве добавок применяли порошковую смесь частиц металлов М (состав: 60% Si + 15% Al + 25% Mg) чешуйчатой формы (рис. 1,б) производства ООО «СУАЛ-ПМ». Дисперсный состав частиц определяли с использованием просвечивающей (трансмиссионной) электронной микроскопии на микроскопе JEM-200A при ускоряющем напряжении 200 kV. Смешивание осуществляли в течение 4 h в планетарной мельнице в водной среде с применением мелющих тел из агата. Массовое соотношение воды, мелющих тел и порошковой смеси составляло 1:1:1. Сушку проводили на воздухе при комнатной температуре для удаления воды и при 250°C в течение 2 h – для удаления жировой пленки, покрывающей смесь металлических порошков.

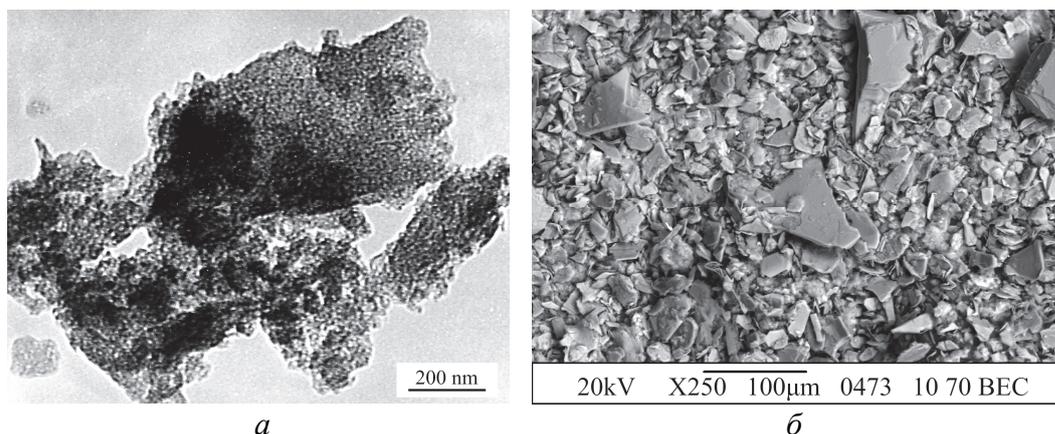


Рис. 1. Микроструктуры исходных порошков: а – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $D = \text{nm}$; б – смеси порошков состава 60% Si + 15% Al + 25% М

Микроструктуру материала исследовали при помощи сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JSM-6490LV. Рентгенофазовый анализ проводили на установке ДРОН-3 (отфильтрованное CuK_α -излучение). Усадку образцов при спекании регистрировали при помощи дилатометра DIL 402 PC.

Изучение процессов спекания проводили на образцах составов: 80% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 20% М и 60% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 40% М. Смесь порошков предварительно одноосно прессовали в стальных пресс-формах для получения балочек размерами $60 \times 5 \times 6 \text{ mm}$. Давление холодного изостатического прессования составляло 0.6 и 1 GPa. Таким образом было приготовлено четыре образца: I и II – состава 80% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 20% М, спрессованные при давлении соответственно 0.6 и 1 GPa; III и IV – состава 60% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 40% М, спрессованные также при давлении соответственно 0.6 и 1 GPa. Результа-

ты dilatометрических измерений приведены на рис. 2. Для сравнения показана кривая спекания компакта из чистого $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (при давлении холодного изостатического прессования $P = 0.6$ GPa).

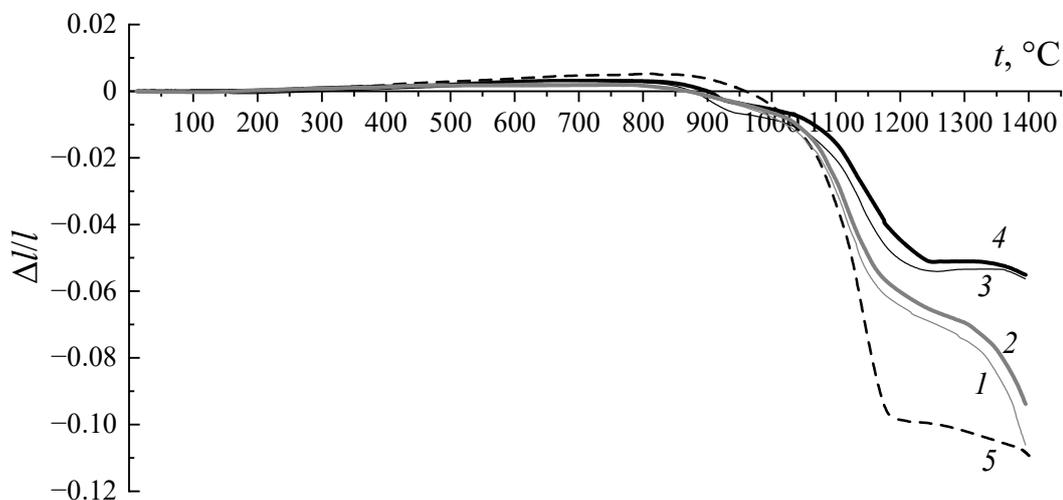


Рис. 2. Данные dilatометрического анализа для образцов I и II – состава 80% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 20\%$ М, спрессованных при давлении соответственно 0.6 и 1 GPa (кривые соответственно 1 и 2); III и IV – состава 60% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 40\%$ М, спрессованных при давлении соответственно 0.6 и 1 GPa (кривые соответственно 3 и 4), а также для компакта чистого $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (кривая 5)

Результаты исследования

Наибольшая величина усадки наблюдается в диапазоне 1070–1200°C, который совпадает с температурой превращения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Спекание всех образцов начинается после достижения температуры 800°C. Для кривой спекания всех композитных образцов характерен перегиб в виде резкой усадки после 850°C с замедлением при 950°C, причем он особенно выражен для материалов с 40%-ным содержанием металлов. В высокотемпературной области, напротив, усадка гораздо более выражена у образцов I и II и весьма существенна вплоть до максимальной температуры эксперимента (1400°C). В то же время образцы III и IV при температуре 1250°C выходили на плато и даже демонстрировали незначительное увеличение размеров, которое может объясняться окислением металлов кислородом воздуха и увеличением объема материала вследствие встраивания в его кристаллическую решетку кислорода. Обращает на себя внимание повышенная величина усадки образцов, полученных прессованием при $P = 0.6$ GPa по сравнению с компактами, спрессованными давлением $P = 1$ GPa. Однако их меньшая исходная плотность не позволила превзойти плотность образцов, спрессованных при высоких давлениях, после спекания (таблица).

Таблица

Плотность компактов и спеченных образцов

| № образца | Состав образцов | P, GPa | Плотность ρ , g/cm ³ | |
|-----------|--|--------|--------------------------------------|--------------------------------|
| | | | компактов | спеченных образцов, T = 1400°C |
| I | 80% γ -Al ₂ O ₃ + 20% M | 0.6 | 1.86 | 2.41 |
| II | | 1.0 | 2.11 | 2.62 |
| III | 60% γ -Al ₂ O ₃ + 40% M | 0.6 | 1.90 | 2.11 |
| IV | | 1.0 | 2.12 | 2.39 |

При исследовании микроструктуры материала после спекания (рис. 3) было обнаружено, что увеличение количества добавок приводит к появлению более крупных пор. При этом поры равномерно распределены по объему материала и практически изолированы, что способно препятствовать движению трещины при разрушении образца. В то же время стоит отметить высокую спайность основной части материала. На его микроструктуру слабо влияет повышение давления холодного изостатического прессования с 0.6 до 1 GPa, за исключением некоторого увеличения плотности.

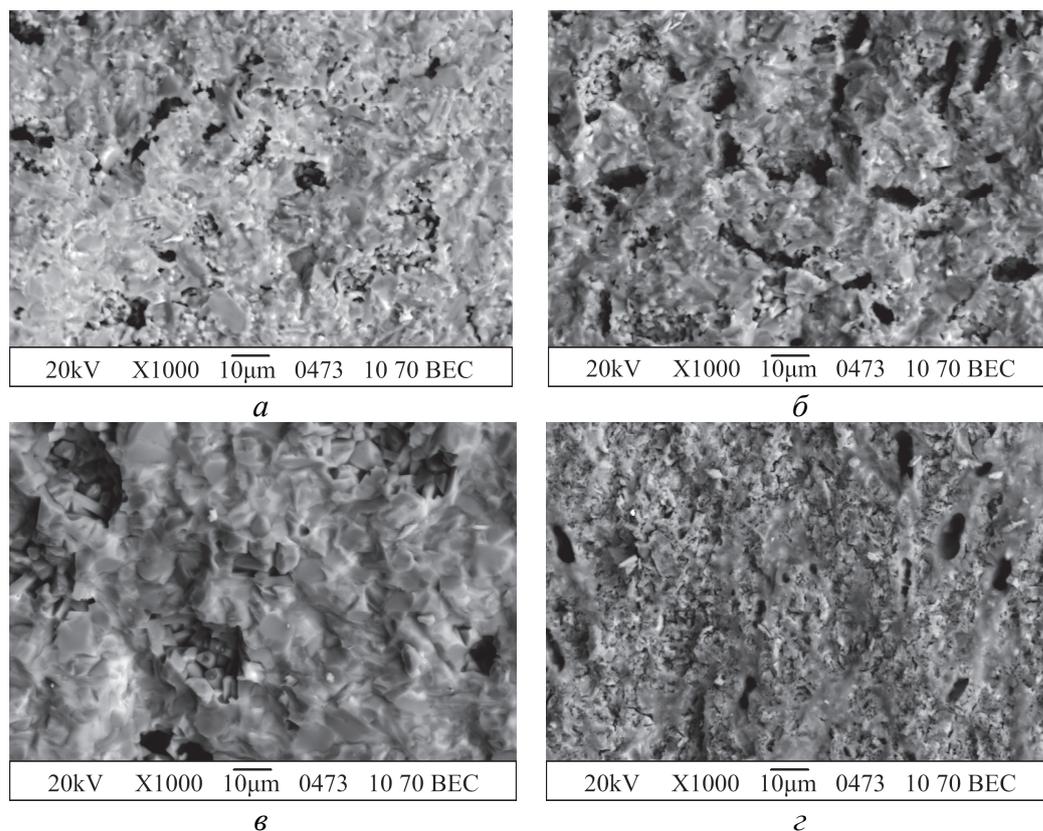


Рис. 3. Микроструктуры образцов I (а), II (б), III (в), IV (г) после спекания при T = 1400°C

Результаты рентгеновского анализа (рис. 4) продемонстрировали существенное влияние давления прессования на конечный состав образцов. В первую очередь следует отметить отсутствие в образце III рефлексов Al_2O_3 , что связано с химическими реакциями и формированием алюмосиликатов $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ в процессе повышения температуры. В то же время наличие в образце I пиков $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ можно объяснить его избытком по сравнению с металлическими компонентами. Рентгенограммы образцов II и IV, полученных прессованием при $P = 1$ GPa, практически идентичны, несмотря на двукратную разницу в количестве металлической добавки.

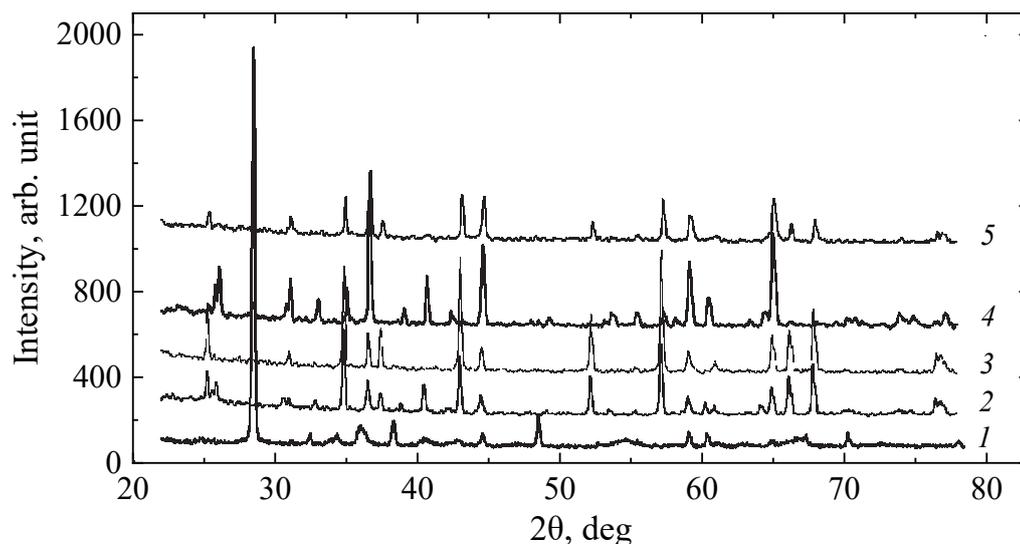


Рис. 4. Рентгенограммы смеси порошков состава 60% Si + 15% Al + 25% Mg (1) и образцов керамики после спекания при $T = 1400^\circ\text{C}$: 2 – образец I, 3 – II, 4 – III, 5 – IV

В целом анализ рентгенограмм свидетельствует о протекании в образцах ряда процессов: превращения $\gamma\text{-} \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, плавления металлической добавки, ее окисления и взаимодействия с оксидом алюминия.

Заключение

Исследованы зависимости особенностей спекания порошковых компактов состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al-Si-Mg}$, полученных холодным изостатическим прессованием в диапазоне давления $P = 0.6\text{--}1$ GPa. Установлено влияние состава и давления прессования на плотность, процессы окисления и микроструктуру спеченной керамики. Результаты позволяют сделать вывод, что подбором состава и технологических параметров можно добиться получения как металлокерамического композита, так и полностью оксидного материала.

1. K. Dinesh, A. Geeta, P. Rajesh, International Journal of Latest Trends in Engineering and Technology **2**, 486 (2013).
2. А.А. Батаев, В.А. Батаев, Композиционные материалы: строение, получение, применение, Изд-во НГТУ, Новосибирск (2002).

3. Ал.А. Панфилов, А.В. Панфилов, В.А. Кечин, Известия Международной академии наук высшей школы № 4(46), 155 (2008).
4. Y. Yang, J. Lan, X. Li, Mater. Sci. Eng. **380**, 378 (2004).
5. S.C. Tjong, Adv. Eng. Mater. **9**, 639 (2007).

S.Yu. Prilipko, L.V. Loladze, G.K. Volkova, I.I. Bryukhanova, G.N. Golovan, V.V. Burkhovetsky, Yu.A. Kudryavtsev, V.M. Yurchenko

SINTERING OF METAL-CERAMIC COMPOSITES Al_2O_3 -Al-Si-Mg PRODUCED BY COLD ISOSTATIC PRESSING

Dilatometric studies of sintering of corundum ceramics from the three-component system Al_2O_3 -Al-Si-Mg have been carried out. The studied temperature range was 0–1400°C, the content of Al_2O_3 was 80 and 60%. Both shrinkage temperature ranges associated with the presence of metal phases and the temperature range at which metal additives prevent sintering are revealed. The formation of aluminosilicates in the course of the silicon oxidation and its interaction with alumina has been established.

Keywords: ceramics, alumina, high hydrostatic pressures, composite, cermets, nanopowders, sintering

Fig. 1. Microstructures of the raw powders: *a* – γ - Al_2O_3 , $D = nm$; *b* – powder mixtures 60% Si + 15% Al + 25% Mg

Fig. 2. Data of dilatometric analysis for samples I and II, composition 80% γ - Al_2O_3 + 20% M, compressed at 0.6 and 1 GPa (curves 1 and 2, respectively); III and IV – composition 60% γ - Al_2O_3 + 40% M, compressed at 0.6 and 1 GPa (curves 3 and 4), and compact of pure γ - Al_2O_3 (curve 5)

Fig. 3. Microstructures of samples I (*a*), II (*b*), III (*c*), IV (*d*) after sintering at $T = 1400^\circ C$

Fig. 4. X-ray images of powder mixture 60% Si + 15% Al + 25% Mg (*1*) and ceramics samples after sintering at $T = 1400^\circ C$: 2 – sample I, 3 – II, 4 – III, 5 – IV

PACS: 61.66.Fn, 66.10.Ed

В.И. Барбашов¹, В.М. Юрченко¹, Т.С. Бережная^{1,2}, Э.В. Чайка¹

ОСОБЕННОСТИ ПРОВОДИМОСТИ ФЛЮОРИТОПОДОБНОЙ КЕРАМИКИ СОСТАВА $\text{La}_{2.5}\text{Sm}_{2.5}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$

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

²Донецкий государственный университет

Статья поступила в редакцию 7 августа 2023 года

Методом низкочастотной импедансной спектроскопии изучена проводимость флюоритоподобной фазы керамики молибдата лантана–самария состава $\text{La}_{2.5}\text{Sm}_{2.5}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$. Исследуемые образцы были окислены на воздухе и имели ионную проводимость. В изученном интервале температур обнаружена независимость реальной части комплексного сопротивления твердого электролита от температуры, что объясняется наличием в образце примерно 9.5% примесной фаз. Показано, что основной вклад в комплексное сопротивление образца вносит его зернограничная составляющая..

Ключевые слова: суперионные твердые проводники, оксидная проводимость, молибдаты редкоземельных элементов, структура флюорита, импедансная спектроскопия

Введение

Быстрые оксидно-ионные (суперионные) проводники привлекают в настоящее время значительное внимание исследователей ввиду широких перспектив их практического применения, в том числе в твердооксидных топливных элементах, газовых датчиках, мембранах для разделения кислорода, катализаторах и др. [1–4]. Производительность твердооксидных топливных элементов, в которых преобразование химической энергии в электрическую в простейшем случае основано на химической реакции между водородом (на аноде) и кислородом (на катоде) с образованием воды, в решающей степени зависит от свойств материалов, входящих в состав указанных элементов. Это вызывает повышенное внимание исследователей к разработке инновационной химии таких материалов. К настоящему времени высокие значения удельной проводимости достигнуты в ограниченном семействе структур с оксидно-ионной проводимостью, например в структурах флюорита, перовскита, мелилита и апатита [1,5–7]. В качестве иллюстрации на рис. 1 приведены зависимости удельной проводимости от температуры для ряда перспективных суперионных проводников.

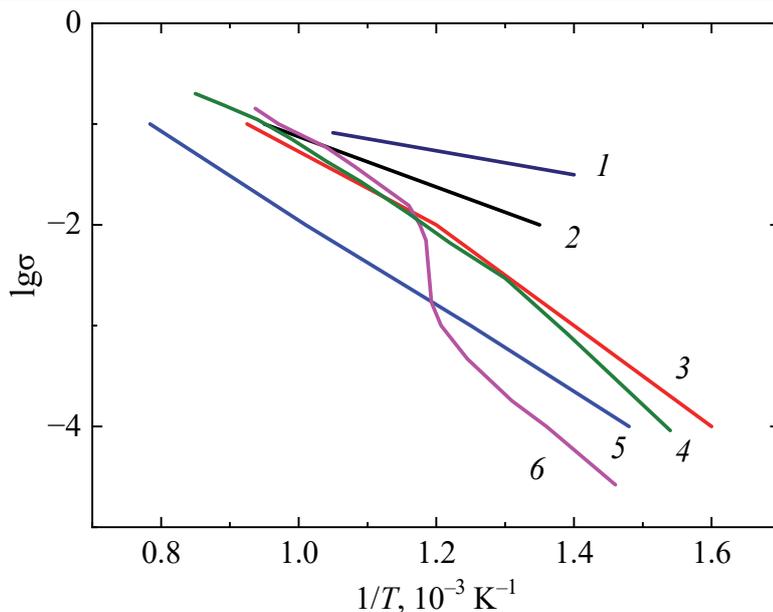


Рис. 1. Зависимость полной проводимости ряда оксидно-ионных твердых электролитов от обратной температуры: 1 – $\text{Sr}_{3-3x}\text{Na}_{3x}\text{Si}_3\text{O}_{9-1.5x}$ ($x = 0.45$) [10]; 2 – $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ [11]; 3 – $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ [12]; 4 – монокристалл 10Sc1YSZ [13]; 5 – 8YSZ [14]; 6 – $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ [15]

Отмеченные выше факторы выдвигают требование поиска стабильных материалов с высокой ионной проводимостью в среднетемпературном интервале. Перспективным классом кислородно-ионных проводников для использования в качестве материалов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов являются молибдаты $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ (где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) со структурой флюорита [1,16,17]. Ранее нами был обоснован выбор системы $\text{La}_{5-x}\text{Sm}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ в качестве объекта исследования свойств молибдатов редкоземельных элементов с флюоритоподобной структурой [18]. В настоящей работе с помощью методики импедансной спектроскопии изучено влияние различных термодинамических параметров на проводимость синтезированных образцов указанного состава.

Материалы и методы исследования

Образцы получали твердофазным методом синтеза из стехиометрических смесей предварительно прокаленных оксидов лантана, самария и молибдена. Методика изготовления образцов и результаты рентгенофазовых исследований описаны в работе [18].

Ионную проводимость полученных образцов изучали методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот 0.2 Hz–300 kHz. В экспериментах использовали симметричную ячейку с серебряными контактами, которые вжигали на поверхность большей площади образца размером примерно $6 \times 6 \times 2$ mm. Применение обратимых электродов позволяет лучше разрешать границы полукругов, а соответственно и вклады сопротивлений различных компонентов поликристаллической керамики. Однако серебро менее

стабильно при высоких температурах, что сужает температурный интервал его использования [19].

Рентгенофазовым анализом установлено, что полученные образцы представляют смесь флюоритоподобной фазы молибдата лантана–самария $\text{La}_{2.5}\text{Sm}_{2.5}\text{Mo}_3\text{O}_{16+x}$ (90.5%) и моноклинной фазы $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (9.5%).

Результаты и их обсуждение

Годографы импеданса синтезированного образца $(\text{La}_{2.5}\text{Sm}_{2.5}\text{Mo}_3\text{O}_{16+x})_{0.905} + (\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9)_{0.095}$, измеренные при различных температурах, приведены на рис. 2.

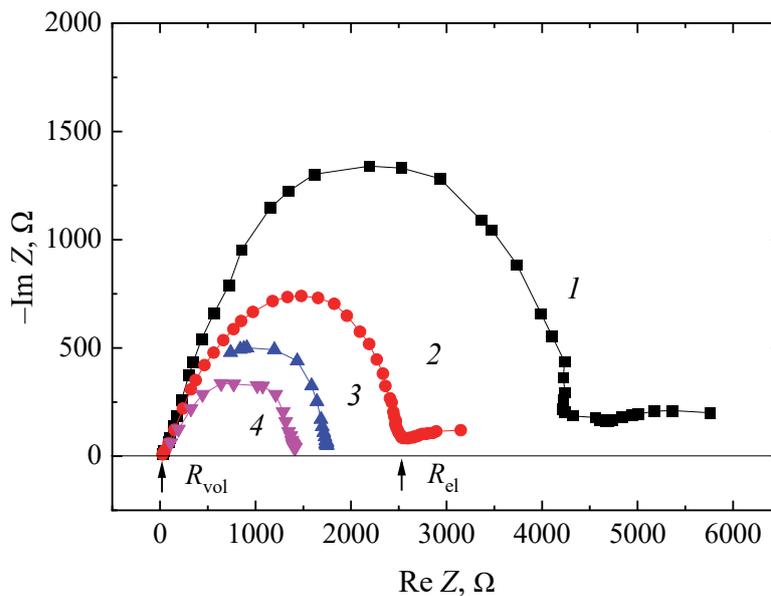


Рис. 2. Годографы низкочастотного импеданса исследованного образца, измеренные при различных температурах T , °C: 1 – 438, 2 – 467, 3 – 512, 4 – 533

Вид годографов указывает на два важнейших свойства синтезированной флюоритоподобной керамики. Во-первых, следует отметить постоянство в рамках погрешности измерений объемной части электросопротивления образца R_g в используемом интервале температур. Во-вторых, зернограничная часть активного сопротивления $R_{gb} = R_{el} - R_g$ (где R_{el} – полное активное сопротивление электролита) примерно на два порядка превышает объемную часть электросопротивления. Отметим, что для наиболее изученных суперинных материалов на основе диоксида циркония, находящихся в кубической фазе (FSZ – полностью стабилизированный диоксид циркония), эти величины однопорядковые для поликристаллов, либо $R_{gb} \ll R_g$ для монокристаллов [13,14,20].

Представленные на рис. 3 зависимости активной части комплексного сопротивления от частоты, измеренные при различных температурах, демонстрируют отмеченные свойства исследуемой керамики состава $(\text{La}_{2.5}\text{Sm}_{2.5}\text{Mo}_3\text{O}_{16+x})_{0.905} + (\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9)_{0.095}$. Подобный вид годографа импеданса, в котором пропадает высокочастотный полукруг, традиционно при-

писываемый проводимости зерен керамики, наблюдался ранее в значительном числе работ [см., напр., 8,13,21–23].

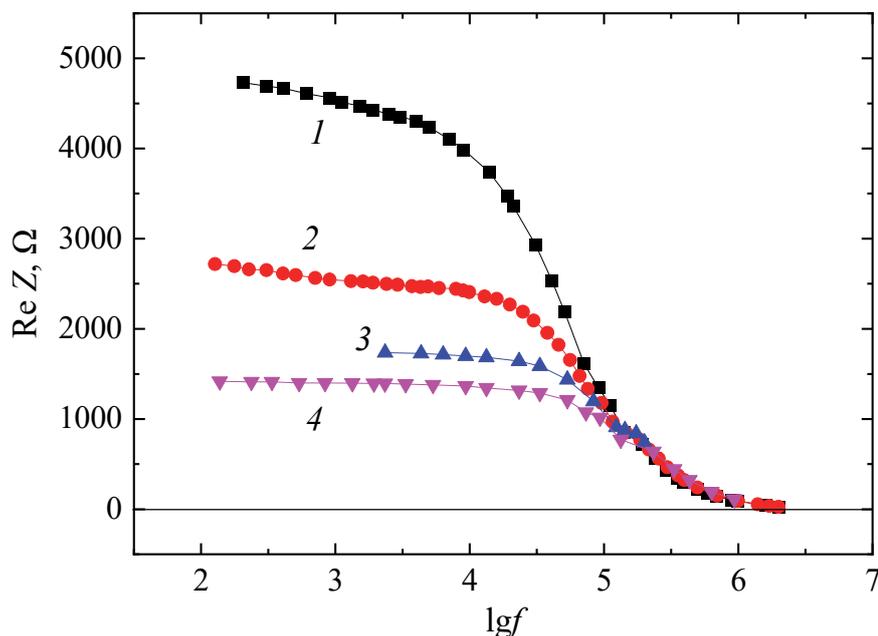


Рис. 3. Зависимости активной части комплексного сопротивления керамики от частоты при различных температурах T , °C: 1 – 438, 2 – 467, 3 – 512, 4 – 533

При анализе результатов импедансных измерений воспользуемся блочной моделью [24], которая несмотря на свою простоту дает удовлетворительное совпадение с экспериментальными результатами. Макроскопическая проводимость границ зерен определяется по годографу как $\sigma_{gb} = l/(R_{gb}S)$, где l и S – соответственно длина и площадь поперечного сечения образца.

Для характеристики границ зерен можно, при определенных допущениях, получить оценку «микроскопической» проводимости, связанную с границами зерен по меньшей мере по порядку величины. Полагая, что зерна имеют форму куба с ребром d и разделены границами зерен толщиной δ_{gb} ($d \ll \delta_{gb}$), получаем для «микроскопической» проводимости соотношение

$$\sigma_{gb}^{\text{mic}} = \sigma_{gb}^{\text{mac}} \delta_{gb} / d_{gb}.$$

Для зерен размерами более $1 \mu\text{m}$ (это условие выполняется для исследуемых в работе образцов) микроскопическая проводимость на границе зерен на несколько порядков меньше макроскопической, поскольку внутренняя толщина границы зерен обычно составляет $\sim 1\text{--}10 \text{ nm}$ [22]. Из приведенного выше соотношения следует, что повышение макроскопической проводимости по границам зерен может быть осуществлено путем роста зерен, сужения их границ или оптимизации микроскопической удельной проводимости по их границам.

Для проверки сделанного утверждения время спекания образцов было увеличено в 2 раза. Известно, что с ростом длительности спекания наблюдается, как правило, укрупнение зерен и увеличение толщины межзеренных границ. На рис. 4 приведены результаты этих испытаний. Из представленных зависимостей следует, что увеличение времени спекания образца примерно в 2 раза вызывает трехкратное уменьшение удельной проводимости, что полностью согласуется с блочной моделью и доминирующим вкладом в активное сопротивление образца его зернограничной составляющей.

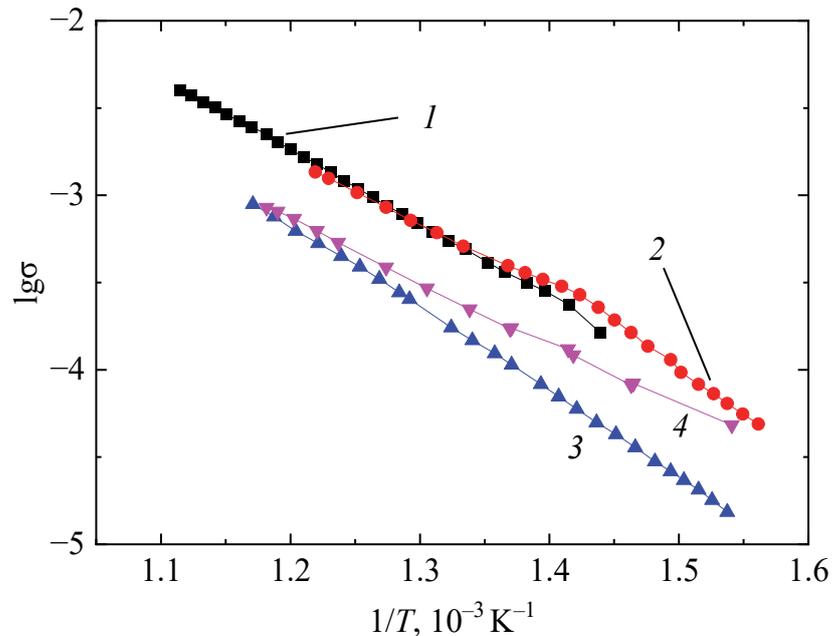


Рис. 4. Аррениусовские зависимости удельной проводимости исследуемой керамики от обратной температуры, измеренные при различных нагрузках F (1, 3, 4 – $F = 0$, 2 – 30 N) и временах спекания t (1, 2 – $t = 10.5$ h; 3, 4 – 22.5 h). Кривые 1, 2, 3 получены в режиме нагрева, кривая 4 – в режиме охлаждения

Ранее при исследовании диоксида циркония, стабилизированного скандием (ScSZ) [8], было установлено, что при использовании режимов термоциклирования в экспериментах на образцах, испытывающих одностороннее сжатие, не только выявляются особенности фазового перехода из кубической в ромбоэдрическую фазу, но и обнаруживается эффект упорядочения кристаллитов под действием механической нагрузки. Это позволило в образцах состава 12ScSZ создать устойчивую ромбоэдрическую фазу, высокопроводящую при относительно низких температурах.

По аналогии с указанными экспериментами и с учетом 2-фазного состава образцов в настоящей работе было изучено влияние термоциклирования, воздействие одноосной механической нагрузки и эффект «старения» при комнатной температуре на проводимость керамики состава $(\text{La}_{2.5}\text{Sm}_{2.5}\text{Mo}_3\text{O}_{16+x})_{0.905} + (\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9)_{0.095}$. Результаты этих исследований представлены на рис. 4 и 5.

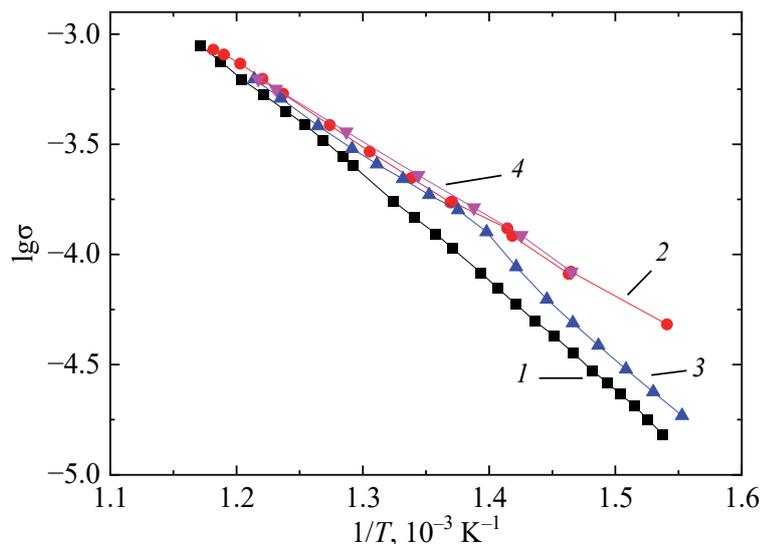


Рис. 5. Аррениусовские зависимости удельной проводимости исследуемой керамики от обратной температуры, измеренные соответственно до (кривые 1, 2) и после (кривые 3, 4) ее «старения» при комнатной температуре в течение 120 h в режимах нагрева (1, 3) и охлаждения (2, 4)

Анализ зависимостей $\lg\sigma(1/T)$ (кривые 1, 2 на рис. 4) показывает, что в интервале 430–460°C наблюдаются особенности, которые по аналогии с керамикой ScSZ можно трактовать как проявление эффекта упорядочения кристаллитов под действием внешней механической нагрузки в области полиморфного фазового перехода. Такое предположение считаем достаточно обоснованным, принимая во внимание двухфазный состав наших образцов и учитывая известные данные о полиморфном переходе керамики состава $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ [2] из моноклинной во флюоритоподобную фазу в интервале температур, близком к обнаруженному в настоящей работе (в наших образцах содержание этой примесной фазы составляет 9.5%). При температуре $T = 425^\circ\text{C}$ удельная проводимость образца увеличивается в 1.4 раза. Это можем рассматривать в качестве определенного достижения, учитывая тот факт, что эффект наблюдается в среднетемпературном интервале – перспективной области использования твердооксидных топливных элементов.

Результаты по термоциклированию и «старению» образца в целом не противоречат высказанному предположению. Как демонстрируют данные измерений удельной проводимости на образце, спеченном в течение 22.5 h при температуре 1250°C (рис. 5), зависимости $\lg\sigma(1/T)$, полученные в режиме охлаждения, располагаются выше аналогичных, измеренных в режиме нагрева. Однако выдержка образца уже при комнатной температуре в течение 120 h показывает деградацию проводимости. Наблюдаемый эффект при термоциклировании, по-видимому, также связан с проявлением гистерезисных явлений в образце, кристаллиты которого имеют значительную степень дисперсности. Отметим, что «тренировка» образца (использование нескольких циклов нагрев–охлаждение) закрепляет его высокопроводящее состояние.

Отмеченное выше увеличение более чем на порядок величины удельной проводимости керамики состава $(\text{La}_{2.5}\text{Sm}_{2.5}\text{Mo}_3\text{O}_{16+x})_{0.905} + (\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9)_{0.095}$

при различных воздействиях меньше негативного эффекта, связанного с отрицательным влиянием межзеренных границ. Поэтому основным направлением дальнейших исследований будет снижение зернограничного сопротивления керамики указанного состава и повышение процентного содержания соединения $\text{La}_{2.5}\text{Sm}_{2.5}\text{Mo}_3\text{O}_{16+x}$.

Заключение

Исследования образцов молибдата лантана–самария состава $(\text{La}_{2.5}\text{Sm}_{2.5}\text{Mo}_3\text{O}_{16+x})_{0.905} + (\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9)_{0.095}$ методом низкочастотной импедансной спектроскопии показали, что данное соединение обладает достаточно высокой оксидной проводимостью в среднетемпературном интервале. Это делает его перспективным материалом в сфере практического применения. Установлено, что соединение имеет относительно высокое зернограничное сопротивление, препятствующее реализации высокопроводящих свойств флюоритоподобной фазы. Экспериментами по термоциклированию и воздействию одноосной нагрузки доказано существование полиморфного фазового перехода в интервале температур 430–460°C, который связан, по видимому, с наличием примесной фазы состава $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. По мнению авторов, дальнейшие исследования молибдата лантана–самария должны вестись в направлении оптимизации режимов синтеза образцов и варьирования содержания самария в флюоритоподобной кристаллической решетке с целью снижения концентрации примесной фазы состава $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

1. *L. Malavasi, C.A.J. Fisher, M.S. Islam*, Chem. Soc. Rev. **39**, 4370 (2010).
2. *P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux, Y. Laligant*, Nature **404**, 856 (2000).
3. *V.V. Kharton, A.A. Yaremchenko, E.N. Naumovich, F.M.B. Marques*, J. Solid State Electrochem. **3**, 303 (1999).
4. *M. Yashima*, J. Ceram. Soc. Jpn. **117**, 1055 (2009).
5. *N. Jiang, E.D. Wachsman*, J. Am. Ceram. Soc. **82**, 3057 (2004).
6. *K. Fujii, Y. Esaki, K. Omoto, M. Yashima, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, J.R. Hester*, Chem. Mater. **26**, 2488 (2014); DOI:10.1021/cm500776x.
7. *A. Fujimoto, M. Yashima, K. Fujii, J.R. Hester*, J. Phys. Chem. **C121**, 21272 (2017).
8. *В.И. Барбашов, Э.В. Чайка*, ФТВД **29**, № 2, 48 (2019).
9. *R. Devanathan, S. Thevuthasan, J.D. Gale*, Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 5506 (2009); DOI: 10.1039/b902764e.
10. *T. Wei, P. Singh, Y. Gong, J.B. Goodenough, Y. Huang, K. Huang*, Energy Environ. Sci. **7**, 1680 (2014); DOI: 10.1039/c3ee43730b.
11. *D. Pérez-Coll, E. Sánchez-López, G.C. Mather*, Solid State Ion. **181**, 1033 (2010); DOI: 10.1016/j.ssi.2010.06.006.
12. *A. Chroneos, B. Yildiz, A. Taranc, D. Parfitta, J.A. Kilner*, Energy Environ. Sci. **4**, 2774 (2011).
13. *Е.Е. Ломонова, Д.А. Азарков, М.А. Борик, Г.М. Елисеева, А.В. Кулебякин, И.Е. Курицына, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, В.В. Осико, А.С. Числов, Н.Ю. Табачкова*, Электрохимия **56**, 127 (2020).

14. В.И. Барбашов, Ю.А. Комыса, Ю.Б. Ткаченко, В.М. Тимченко, Огнеупоры и техническая керамика № 3, 9 (2007).
15. M. Feng, J.B. Goodenough, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **31**, 663 (1994).
16. M. Tsai, M. Greenblatt, W. McCarroll, Chem. Mater. **1**, 253 (1989).
17. V.I. Voronkova, E.P. Kharitonova, E.I. Orlova, A.V. Levchenko, A.M. Antipin, N.I. Sorokina, D.A. Belov, J. Alloys Compd. **673**, 314 (2016).
18. Т.С. Бережная, К.А. Чебышев, В.И. Барбашов, Э.В. Чайка, ФТВД **32**, № 3, 66 (2022).
19. N.N. Novik, O.V. Glumov, S.N. Golubev, V.G. Konakov, I.Yu. Archakov, Rev. Adv. Mater. Sci. **43**, 67 (2015).
20. M.J. Verkerk, B.J. Middelhuis, A.J. Burggraaf, Solid State Ion. **6**, 159 (1982).
21. S.H. Chu, M.A. Seitz, J. Solid State Chem. **23**, 297 (1978).
22. J.E. Bauerle, J. Phys. Chem. Solids **30**, 2657 (1969).

V.I. Barbashov, V.M. Yurchenko, T.S. Berezhnaya, E.V. Chayka

SPECIFIC FEATURES OF CONDUCTIVITY OF FLUORITE-LIKE CERAMICS

$\text{La}_{2.5}\text{Sm}_{2.5}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$

Conductivity of fluorite-like phase of the ceramics of lanthanum and samarium molybdate $\text{La}_{2.5}\text{Sm}_{2.5}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ is studied by low-frequency impedance spectroscopy. The tested air-oxidized samples are characterized by ionic conductivity. Within the tested temperature range, temperature independence of the real part of complex resistance of a solid electrolyte has been found. This fact is explained by the presence of 9.5% impurity phase. It has been shown that the main contribution to the complex impedance of the sample is made by the grain boundary component.

Keywords: superionic solid conductors, oxide conductivity, molybdates of rare-earth elements, fluorite structure, impedance spectroscopy

Fig. 1. Inverse temperature dependence of total conductivity of a series of oxide-ionic solid electrolytes: 1 – $\text{Sr}_{3-3x}\text{Na}_{3x}\text{Si}_3\text{O}_{9-1.5x}$ ($x = 0.45$) [10]; 2 – $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ [11]; 3 – $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ [12]; 4 – single crystal 10Sc1YSZ [13]; 5 – 8YSZ [14]; 6 – $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ [15]

Fig. 2. Hodographs of low-frequency impedance of the tested sample at varied temperature T , °C: 1 – 438, 2 – 467, 3 – 512, 4 – 533

Fig. 3. Frequency dependences of active part of complex resistance of ceramics at varied temperature T , °C: 1 – 438, 2 – 467, 3 – 512, 4 – 533

Fig. 4. Arrhenius inverse-temperature dependences of special conductivity of the tested ceramics under varied loading F (1, 3, 4 – $F = 0$, 2 – 30 N) and sintering time t (1, 2 – $t = 10.5$ h; 3, 4 – 22.5 h). Curves 1, 2, 3 and curve 4 are registered under heating and cooling, respectively

Fig. 5. Arrhenius inverse-temperature dependences of special conductivity of the tested ceramics measured before ageing (curves 1, 2) and after it (curves 3, 4) at room temperature for 120 h at heating (1, 3) and cooling (2, 4)

PACS: 75.50.Ss, 75.60.-d, 75.70.Kw

Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, В.В. Кононенко, Н.И. Мезин

ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАГНИТНЫХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ЖЕЛЕЗОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА СПЕЦИАЛЬНОЙ ФОРМЫ

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

Статья поступила в редакцию 7 августа 2023 года

Экспериментально изучены физические условия, необходимые для реализации оптимальных сенсорных характеристик пленок железоиттриевого граната специальной (удлиненной) формы в отношении конфигурации внутренних и внешних магнитных полей (МП) в магнетометре с прямым преобразованием величины МП в рабочую частоту устройства. Показано, что применение пленки специальной формы ослабляет требования, связанные с необходимостью взаимной ориентации внутренних полей сенсора с кристаллографическими осями пленки, а также позволяет использовать малые величины поля подмагничивания, что способствует устойчивой работе сенсора в режиме максимальной чувствительности. Диаграмма направленности сенсора характеризуется угловой зависимостью, близкой к $\Delta F(\phi) \sim \cos \phi$.

Ключевые слова: сенсор магнитного поля, эпитаксиальные пленки железоиттриевого граната, доменная структура, диаграмма направленности

Как было установлено ранее [1], в пленках прямоугольной формы с большой величиной отношения $L/d > 6$ (где L , d – соответственно длина и ширина пленки) в отсутствие внешнего МП реализуется полосовая доменная структура с направлением полос вдоль длинной стороны пленки. Это новый и полезный в прикладном отношении эффект. Использование такой пленки в качестве чувствительного элемента к воздействию МП имеет ряд преимуществ по сравнению с пленками с малым отношением L/d , а также с пленками круглой формы [2,3]. В частности, при использовании пленок удлиненной формы в сенсорах с прямым преобразованием величины МП H в рабочую частоту устройства F в области малых полей не содержится немонотонной части зависимости $F(H)$. В настоящей работе внимание авторов сосредоточено на изучении физических условий, необходимых для реализации высоких эксплуатационных характеристик сенсора.

Сенсор представляет собой высокочастотный (ВЧ) автогенератор, в катушке резонансного контура которого в качестве сердечника используется пленка железоиттриевого граната. Таким образом, на пленку воздействуют ВЧ-поле \mathbf{h} , коллинеарное направлению вдоль длинной оси пленки, и постоянное поле подмагничивания \mathbf{H}_0 . Выбор оптимальной величины поля подмагничивания необходим для реализации максимальной чувствительности

сенсора. Рассмотрим особенности выбора оптимальной величины и направления \mathbf{H}_0 в пленке удлиненной формы.

На рис. 1 приведены зависимости рабочей частоты сенсора на основе пленки с отношением $L/d = 6$ от величины постоянного МП для нескольких конфигураций полей, при которых изменяется угол ϕ между направлениями ВЧ-поля и поля подмагничивания от 0 до 90° . Как видим, максимальный коэффициент преобразования величины МП в частоту (dF/dH) соответствует кривой при $\phi = 0$ и близкой к ней кривой при $\phi = 30^\circ$ и $H < 5$ Ое. С увеличением угла до $\phi = 60^\circ$ кривая заметно уширяется и при $\phi = 90^\circ$ становится немонотонной.

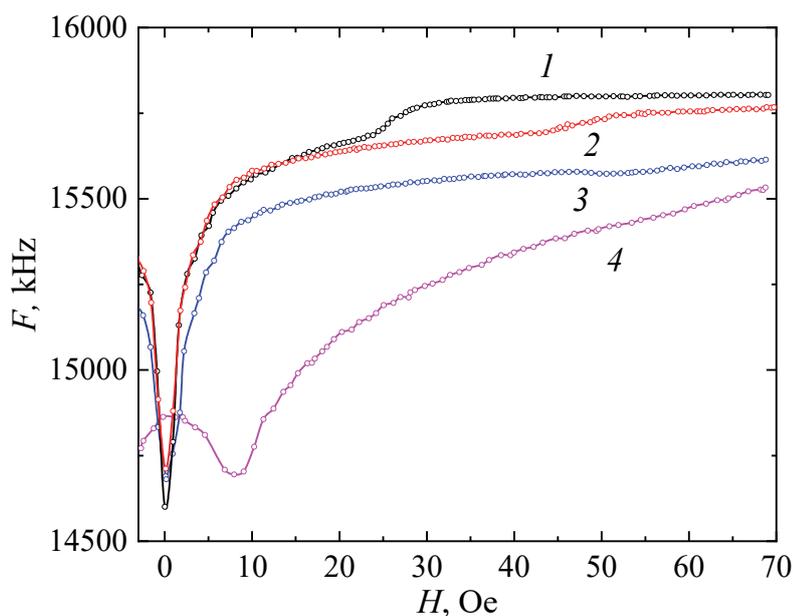


Рис. 1. Зависимости рабочей частоты сенсора от величины МП для нескольких различных направлений, характеризуемых углом между вектором постоянного поля и коллинеарным направлением ВЧ-поля, deg: 1 – 0, 2 – 30, 3 – 60, 4 – 90

Немонотонные кривые $F(H)$ в области относительно малых полей наблюдаются, в частности, в пленках круглой формы с «лабиринтной» доменной структурой [3]. В этом случае понижение частоты на начальном участке $F(H)$ обусловлено преобразованием вида доменной структуры от «лабиринтной» к «полосовой», т.е. связано с процессом изменения направления части доменных полос вдоль МП. После формирования полосовой структуры с дальнейшим повышением поля наблюдается монотонный участок зависимости, обусловленный последовательным уменьшением магнитной восприимчивости пленки. На данном участке происходит увеличение объема энергетически выгодных полосовых доменов за счет невыгодных, и этот процесс с ростом МП продолжается вплоть до формирования монодоменной структуры.

В нашем случае, соответствующем кривой 4 на рис. 1, при $\phi = 90^\circ$ и $H = 0$ благодаря форм-фактору (удлиненной форме пленки) направление полосовых доменов совпадает с направлением ВЧ-поля, но при этом перпендикулярно вектору постоянного МП. Для поворота доменных полос вдоль поля необходимо создать поле около 8 Ое (рис. 1). По-видимому, величина

этого поля может характеризовать механизм образования полосовой структуры за счет форм-фактора пленки.

На качественном уровне понятно, что формирование доменной структуры подчиняется общему принципу – достижению минимума энергии магнитной системы, который для объектов ограниченных размеров может выражаться в минимизации величины внешних полей размагничивания. Ввиду сказанного ясна причина, по которой в пленке железоиттриевого граната нормальная к ее плоскости компонента МП значительно подавлена. В плоскости пленки на подложке гадолиний-галлиевого граната с ориентацией (111) находятся три проекции осей легкого намагничивания. В отсутствие внешнего МП в пленках круглой формы вдоль этих трех осей выстраиваются участки полос доменов, формирующих «лабиринтную» структуру. Как было установлено в работе [1], в пленках прямоугольной формы, характеризуемой отношением $L/d > 6$, «лабиринтная» структура не реализуется, а возникает полосовая структура, направленная вдоль длинной стороны пленки. Причем это оказалось верным при ориентации вдоль данного направления осей и легкого, и трудного намагничивания. Иными словами, форм-фактор пленки в таком случае превалирует над условием, связанным с симметрией кристаллографических осей. Конкуренция этих двух условий при изменении отношения L/d выражается в изменении ширины кривой $F(H)$ [1].

Теперь обратимся к кривой на рис. 1, соответствующей условию $\phi = 0$, для которой реализуется максимальный коэффициент преобразования величины МП в частоту. На рис. 2 приведены две МП-зависимости частоты сенсора при наличии поля подмагничивания $H = -0.94$ и -2.5 Ое, а также воздействия периодического во времени внешнего зондирующего поля величиной 0.2 Ое, которое создается с помощью катушки индуктивности однополярными прямоугольными импульсами. Для большей ясности на рис. 3 показана схема экспериментальных измерений.

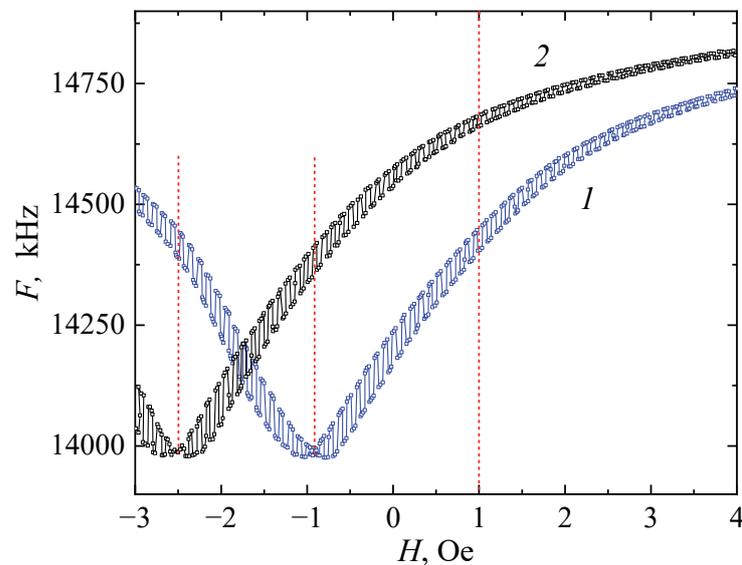


Рис. 2. Зависимость частоты сенсора от внешнего МП при наличии поля подмагничивания $H = -0.94$ Ое (кривая 1) и -2.5 Ое (кривая 2), а также периодического во времени внешнего зондирующего поля величиной 0.2 Ое

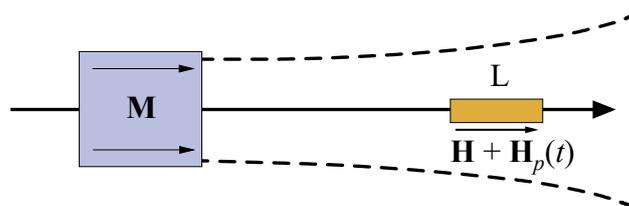


Рис. 3. Схема экспериментальных измерений: L – катушка резонансного контура сенсора; M – однородная намагниченность твердотельного магнита, создающего поле подмагничивания пленки; штриховыми линиями схематично показаны направления актуального участка полей размагничивания твердотельного магнита; H – внешнее постоянное МП; $H_p(t)$ – переменное во времени зондирующее поле, стрелкой показано направление, коллинеарное векторам H и $H_p(t)$

Обратим внимание на два обстоятельства. Во-первых, как и ожидалось, поле подмагничивания смещает кривую $F(H)$ как целую (без изменения формы) в область отрицательных МП. Во-вторых, в точке достижения минимальной частоты, где внешнее поле компенсирует поле подмагничивания, наблюдается снижение чувствительности устройства. То есть форма кривой $F(H)$ характеризуется в точке минимума небольшим уплощением. Это означает, что для реализации высокой чувствительности сенсора все-таки необходимо использовать внутреннее поле подмагничивания. В нашем эксперименте поле подмагничивания создавали твердотельным постоянным магнитом размерами $0.2 \times 1 \times 1$ см, расположенным вдоль оси катушки резонансного контура на расстоянии около 4 см. Оптимизировать величину поля подмагничивания в такой конструкции для конкретной задачи можно путем изменения расстояния между катушкой и магнитом. Максимальная чувствительность сенсора достигается в том случае, когда вектор внешнего поля H имеет направление, коллинеарное внутренним полям $h \parallel H_0$ – ВЧ-полю и полю подмагничивания (рис. 3).

Теперь рассмотрим ориентационные характеристики чувствительности сенсора в виде диаграммы направленности. Для регистрации данных использовали переменное во времени зондирующее поле, при этом катушка индуктивности с механически зафиксированным постоянным магнитом могла изменять направление внутренних полей сенсора по отношению к направлению внешнего зондирующего поля.

Как следует из рис. 4,а, вид диаграммы направленности сенсора при $H_0 = 2.5$ Ое неплохо соответствует теоретической зависимости $\Delta F(\phi) \sim \cos\phi$. Отметим, что этот вид диаграммы более широкий, чем при использовании пленки круглой формы, характеризуемой зависимостью $\Delta F(\phi) \sim \cos^3\phi$ [3]. Диаграмма направленности несколько изменяется при изменении величины поля подмагничивания. Так, при снижении поля подмагничивания до $H_0 = 0.94$ Ое (рис. 4,б) возникает небольшое уширение кривой по сравнению с зависимостью $\Delta F(\phi) \sim \cos\phi$.

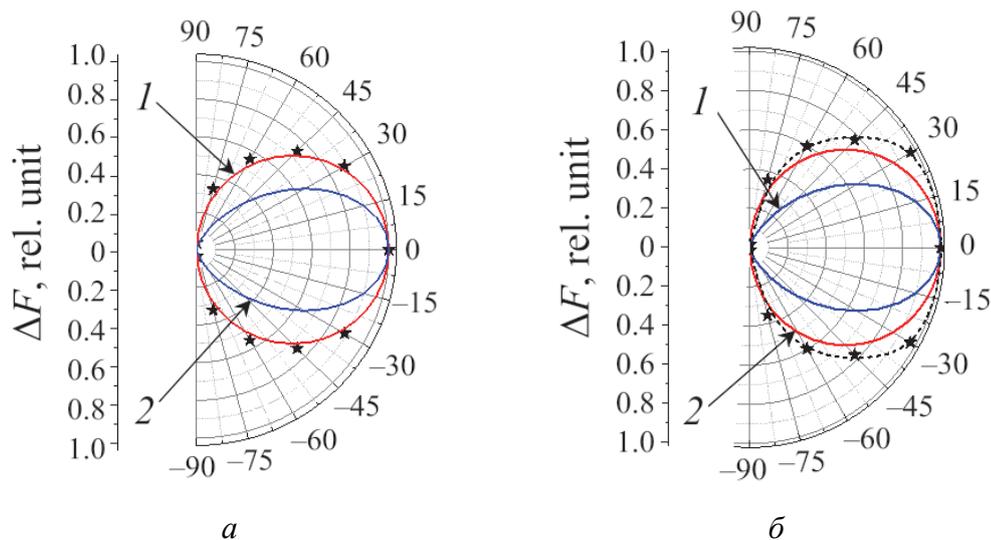


Рис. 4. Диаграмма направленности сенсора МП, зарегистрированная при использовании величины поля подмагничивания $H_0 = 2.5$ Ое (а) и 0.94 Ое (б); кривые 1 и 2 – теоретические угловые зависимости соответственно $\Delta F \sim \cos\phi$ и $\cos^3\phi$

В заключение отметим, что преимущество применения в сенсоре пленок железоиттриевого граната специальной формы с отношением $L/d > 6$ связано с возможностью использования относительно малых значений поля подмагничивания. Это способствует увеличению чувствительности к малым изменениям внешнего МП, а также расширению конструктивных возможностей для калибровки и автоматического управления его характеристиками. Кроме того, можно предположить, что такие пленки будут характеризоваться более низким уровнем флуктуационных шумов, поскольку полосовая доменная структура достаточно жестко задается форм-фактором. Это предположение основано на отдельных практических наблюдениях, но, конечно, требует количественной характеристики. Оптимальной конфигурацией полей при использовании пленок удлиненной формы для обеспечения высокой чувствительности сенсора является условие $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}_0$. При этом дополнительное условие (актуальное для пленок круглой формы [2]) о необходимости совмещения направления поля с осью трудного намагничивания ослаблено. Данный факт может быть полезным, поскольку будет способствовать обеспечению идентичных эксплуатационных характеристик набора сенсоров для использования в многоканальных магнетометрах [4].

1. Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, Н.И. Мезин, ФТВД **33**, № 1, 86 (2023).
2. Ю.М. Николаенко, Н.И. Мезин, Н.Б. Эфрос, В.И. Каменев, ФТВД **24**, № 3–4, 73 (2015).
3. Ю.М. Николаенко, Н.И. Мезин, В.В. Кононенко, Н.Б. Эфрос, ФТВД **27**, № 4, 101 (2017).
4. Пат. Украины на полезную модель № 38698. Магнитометр для контроля малых изменений магнитного поля, Н.И. Мезин, Ю.М. Николаенко, Бюл. № 1 от 12.01.2009.

Yu.M. Nikolaenko, A.B. Mukhin, V.V. Kononenko, N.I. Mezin

ORIENTATION CHARACTERISTICS OF MAGNETIC SENSORS BASED ON FILMS OF YTTRIUM-IRON GARNET OF A SPECIAL SHAPE

To ensure the implementation of optimal sensor characteristics of yttrium-iron garnet films of a special (elongated) shape, the actual physical conditions were experimentally studied for various configurations of the internal and external magnetic fields of the sensor with a direct conversion of the magnetic field into the device operating frequency. It is revealed that the use of a film of a special shape weakens the requirements associated with the orientation of the internal fields of the sensors and the crystal axes of the film, and allows the use of relatively small values of the bias field, which ensure stable operation of the sensor in the maximum sensitivity mode. The sensor directivity diagram is characterized by an angular dependence close to $\Delta F(\phi) \sim \cos\phi$.

Keywords: magnetic field sensor, yttrium iron garnet, epitaxial yttrium-iron garnet films, domain structure, radiation pattern

Fig. 1. Magnetic field dependences of the operating frequency of the sensor for several different directions, which are characterized by the angle between the constant field vector and the collinear direction of the RF field, deg: 1 – 0, 2 – 30, 3 – 60, 4 – 90

Fig. 2. Dependence of the operating frequency of the sensor on the external magnetic field in the presence of a bias field of –0.94 Oe (curve 1) and –2.5 Oe (curve 2), as well as a time-periodic external probing field of 0.2 Oe.

Fig. 3. Scheme of measurements. L is the coil of the resonant circuit of the sensor; **M** is the uniform magnetization of the solid magnet that creates the film bias fields; the dotted lines schematically shows the directions of the actual section of the solid-state magnet demagnetization fields; **H** and **H_p(t)** are the externally constant magnetic field and the variable in the temporary probing field, respectively

Fig 4. The directivity diagram of the MF sensor, registered at the magnitude of the bias field $H_0 = 2.5$ Oe (a) and $H_0 = 0.94$ Oe (b): curves 1 and 2 correspond to the theoretical angular dependence $\Delta F \sim \cos\phi$ and $\cos^3\phi$, respectively

PACS: 62.20.D-, 62.20.F-, 89.30.ag

Т.Н. Мельник^{1,2}, Э.В. Борисенко², А.В. Кравченко², Л.Н. Прокофьева^{1,2},
В.Д. Иващенко³

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОЧНОСТИ УГЛЕПОРОДНОГО МАССИВА НА ОСНОВЕ ДВУХФРАКЦИОННОЙ МОДЕЛИ СЖАТИЯ ГРАНУЛ С ПЕРЕМЕННЫМ РАДИУСОМ

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

²Институт физики горных процессов, Донецк

³Донецкий национальный технический университет

Статья поступила в редакцию 25 июля 2023 года

Предложен способ измерения предела прочности угля и других хрупких материалов, основанный на результатах экспериментов по одноосному сжатию фракций измельченного угля с разным размером частиц. Преимущество метода состоит в том, что он не предполагает многоступенчатой подготовки монолитного образца фиксированной формы, которую сложно реализовать при изучении хрупких материалов или горных пород. Результаты измерений предлагаемым способом легко обрабатываются в любом программном пакете по математической обработке и визуализации данных. О достижении предела прочности свидетельствует изменение наклона графиков зависимостей разностей деформаций гранул разной величины от нагружения. Предел прочности, определенный таким методом, находится в соответствии с результатами измерений, проведенных иными способами.

Ключевые слова: прочность, деформация, одноосное сжатие, горные породы

Введение

В настоящее время создано большое число методов определения прочности естественных (горных пород) и конструкционных материалов, каждый из которых имеет свои область применения, достоинства и недостатки.

Известный способ определения напряженного состояния горных пород в массиве [1] состоит в том, что два встречно-направленных сферических индентора вдавливаются в образец. После его раскалывания фиксируются разрушающая сила, площадь поверхности трещины отрыва, которая проходит через ось нагрузки, и размеры разрушенных зон в областях контактов с обоими сферическими инденторами. Затем вычисляются растягивающее напряжение разрыва и среднее сжимающее напряжение на границе большей из разрушенных зон. Эти параметры и трактуются как предел прочности и сопротивление срезу. К недостаткам данного метода можно отнести невысокую точность определения напряженного состояния породы безотносительно к абсолютным значениям предела объемной прочности и имеющихся напряжений. Также испытания оказываются сложными и трудоемкими из-за

необходимости подбора цельного образца. Сложность заключается и в правильной оценке полученных результатов, поскольку приходится из обломков складывать цельный образец и на его торцах определять размеры разрушенных зон, а именно диаметр отпечатков инденторов и длину лунок выкола вдоль поверхности отрыва.

Также известен графический способ определения деформационных характеристик грунтов при помощи метода секущих, описанный в [2]. Суть способа заключается в том, что строится серия секущих к экспериментальному графику зависимости нагрузки от деформации и определяется параметр сжимаемости грунта, а также модуль упругости E на отдельных участках графика. Исследуются участки в рамках относительной деформации, не равной нулю. Однако этот способ используется для определения деформационных характеристик грунтов и не применим к угольному веществу, так как уголь является твердым телом с неупорядоченной и иерархически сложной структурой, составные части которой различны по своим характеристикам.

Помимо непосредственных измерений прочность можно оценить косвенными методами, например способом косвенного установления предела прочности угля [3]. Способ состоит в разрушении образцов цилиндрической формы путем сжатия по образующим. Разрушающая сила прикладывается к цилиндрическому образцу через стальные плоские плиты, направленные навстречу друг другу, или через клинья вдоль образующих образца, находящихся в одной плоскости. Затем рассчитывается площадь поверхности разрыва. Недостатком метода представляется невозможность изготовления из ископаемого угля цилиндрических или кубических образцов, которые отвечали бы требованиям к размеру и прямолинейности поверхности. Однако именно эти параметры непосредственно влияют на точность установления прочности угольного вещества.

Таким образом, задача создания способа определения прочности угольного вещества, реализуемого в лабораторных условиях без предварительной многоступенчатой обработки образцов, остается весьма актуальной.

1. Методика измерений

Новым в данном способе является то, что обработку результатов ведут в лабораторных условиях графическим методом. Для этого сначала отбирают образцы не менее чем из двух гранулометрических фракций разных размеров в пределах от 0.4 до 5 mm. Каждую из фракций поочередно помещают в контейнер объемом V , деформируют и определяют нагружение σ до момента стабилизации его роста. Величину σ фиксируют для каждой фракции как функцию относительной деформации образца: $\varepsilon = (V_0 - V) / V_0$, где V_0 , V – объемы фракции соответственно до и после нагружения. Затем строят график зависимости $\sigma(\varepsilon)$.

Экспериментальные кривые $\sigma(\varepsilon)$ аппроксимируют экспоненциальной зависимостью. Далее на графике отображают разности относительной деформации для каждой фракции отдельно при одном и том же значении нагрузки $\Delta\varepsilon(\sigma)$. Выполняют численное дифференцирование полученных

зависимостей $\Delta\varepsilon(\sigma)$ и строят графики производных от разности деформации гранул разных размеров в единой системе координат. Значение предела прочности определяют по точке перехода к стабильному приросту $\Delta\varepsilon(\sigma)$ при одном и том же значении величины нагрузки σ . Эта величина и считается пределом прочности угольного вещества.

Существенную информацию о прочностных характеристиках изучаемых образцов предоставляет именно сравнение экспериментальных результатов, полученных для порошков с разным размером гранул. Сложность структуры испытываемых образцов горных пород не позволяет точно разграничить области, где упругая деформация сменяется пластической и последующим разрушением, как это делается при изучении деформации металлов или других пластичных материалов. Помимо того, что даже в твердотельных системах с малым числом дефектов нет четко сформулированной расчетной зависимости $\sigma(\varepsilon)$ для пластической деформации, в хрупких материалах (к которым относится большее число горных пород) величина предела текучести (где деформация увеличивается без значительного повышения нагрузки) близка к пределу прочности. Поэтому хрупкие материалы испытывают малую пластическую деформацию, быстро переходя при росте напряжений к стадии разрушения.

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

Поставить в прямое соответствие экспериментальным кривым аппроксимацию типа $\sigma \sim \varepsilon^{3/2}$ ожидаемо оказывается возможным только в ограниченном диапазоне деформаций, а именно до $\varepsilon \sim 0.12 - 0.15$. Далее всё больший вклад в соотношение усилие–деформация вносится разрушением и уплотнением разрушенных фрагментов гранул. Поэтому представляется целесообразным исключить вклад в зависимость $\sigma(\varepsilon)$ пластической деформации (пусть и незначительной) и разрушения частиц породы. Для этого можно найти разность экспериментальных кривых, измеренных для частиц разных диаметров, полагая, что в силу широкого разброса дефектов по размерам и случайности их распределения по объему частиц и по отдельным ча-

стицам данный вклад в среднем будет одинаков для навесок гранул разных размеров, взятых из одного и того же образца породы.

Преимущество описанного способа состоит в том, что он основан на изучении свойств не макроскопического цельного образца, а измельченного материала (ископаемого угля). Для установления предела прочности любого материала в первую очередь обращаются к наиболее простым в исполнении и быстрым методам, каковыми являются испытания на одноосное растяжение или сжатие. При этом конфигурации измерительных установок могут быть весьма различными. Лабораторные исследования подразумевают необходимость подготовки серии идентичных образцов и последующей тщательной обработки, что применительно к углю являются трудновыполнимым. Хрупкость изучаемого материала часто не позволяет выдержать регламентированные требования к размеру и форме образца. Ископаемый уголь имеет крайне неоднородную и неупорядоченную структуру и химический состав, при этом размер структурных и композиционных неоднородностей зачастую сравним с размером образцов, необходимых для тестирования. Метод позволяет определять прочность ископаемого угля путем анализа данных по одноосному сжатию диспергированных образцов, которые рассеиваются на фракции с разным размером частиц. Тогда можно существенно уменьшить время подготовки к измерениям и избежать искажений экспериментальных результатов, вызванных локальными отклонениями в структуре и химическом составе угольного вещества.

2. Результаты измерений и их обработка

Исследования и проверка предложенного метода определения прочности основывались на экспериментах по одноосному сжатию навески измельченного угля. Угольный порошок получали разрушением исходного монолитного образца. Были использованы уголь марки Ж (шахта им. А.А. Скочинского), песчаник, песчано-глинистый сланец и другие горные породы.

Материал для тестирования отбирали в виде трех фракций, диаметр зерен в которых составлял 0.4–0.5, 2–2.5 и 5 mm. Масса навески равнялась 35 g. Контейнер высокого давления с засыпанным материалом устанавливали на пресс с записывающей аппаратурой. Регистрировали давление в контейнере σ и относительную деформацию сжимаемой угольной навески ε . Поскольку для измерений использовали уголь в виде гранул, а не массивный монолитный образец, отсутствовала необходимость в изготовлении образца строго определенной формы и размера, с высоким качеством обработки поверхности.

При осуществлении измерений предлагаемым способом оказалось целесообразным отбирать образцы не менее чем из двух гранулометрических фракций разных размеров в пределах от 0.4 до 5 mm с целью исключить влияние размера фракции на результат определения прочности. Минимальный размер был выбран таким, чтобы частицы сохраняли в своем составе микроблоки и микротрещины, являющиеся характерными особенностями структуры угольного вещества [4]. Максимальный размер отличался от ми-

нимального на порядок, но все еще обеспечивал высокую начальную плотность утруски навески.

Результаты измерений позволили построить графики зависимостей нагрузки от относительной деформации $\sigma(\varepsilon)$ для каждой из фракций (рис. 1). При их построении использовали программный пакет Origin 8.5. Однако выбор пакета для математической обработки и визуализации данных может быть другим, в силу большого числа аналогичных программ. Такие графики являются базовыми для любых действий при анализе прочностных свойств любого материала, поскольку представляют данные по сжатию любого вида в наглядной форме.

Дальнейшие обработку и анализ результатов выполняли в пакете программ для численного анализа данных и научной графики. Благодаря этому значительно сокращали время на математическую обработку экспериментальных данных, вычисление погрешностей измерений и аппроксимаций, представление результатов в удобном и наглядном виде. Аппроксимация графиков $\sigma(\varepsilon)$ экспоненциальной зависимостью вида $\sigma(\varepsilon) = \sigma_0 + A \exp(R_0 \varepsilon)$ точно воспроизводила ход экспериментальных кривых с малой погрешностью. Стандартная ошибка для подгоночных параметров σ_0 , A , R_0 не превышала 0.1–0.2.

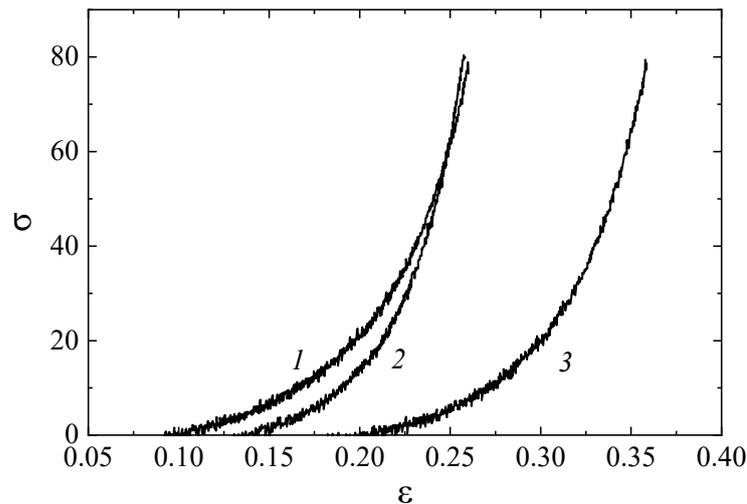


Рис. 1. Экспериментальные кривые зависимости нагрузки σ от относительной деформации ε для ненарушенного угля различных фракций, мм: 1 – 0.4, 2 – 2.5, 3 – 5

Затем строили графики зависимости разности деформаций измельченных образцов с частицами разного размера при одной и той же нагрузке $\Delta\varepsilon(\sigma)$. Выполняли численное дифференцирование полученных графиков. Если при рассмотрении графиков производных от разности деформаций по нагрузке $d(\Delta\varepsilon(\sigma))/d\sigma$ при одном и том же значении давления угол наклона существенно изменяется или имеется экстремум, то, соответственно, можно говорить об изменении характера происходящих процессов. Эта точка рассматривается как предел прочности материала гранул, выше которого происходит их массовое разрушение.

Удобным приемом для обработки данных оказалась их экспоненциальная аппроксимация зависимостью $\sigma(\varepsilon) = \sigma_0 + A \exp(R_0 \varepsilon)$. Поведение экспериментальных кривых воспроизводилось с крайне малой погрешностью. Соответствие аппроксимации и экспериментальных данных иллюстрирует рис. 2.

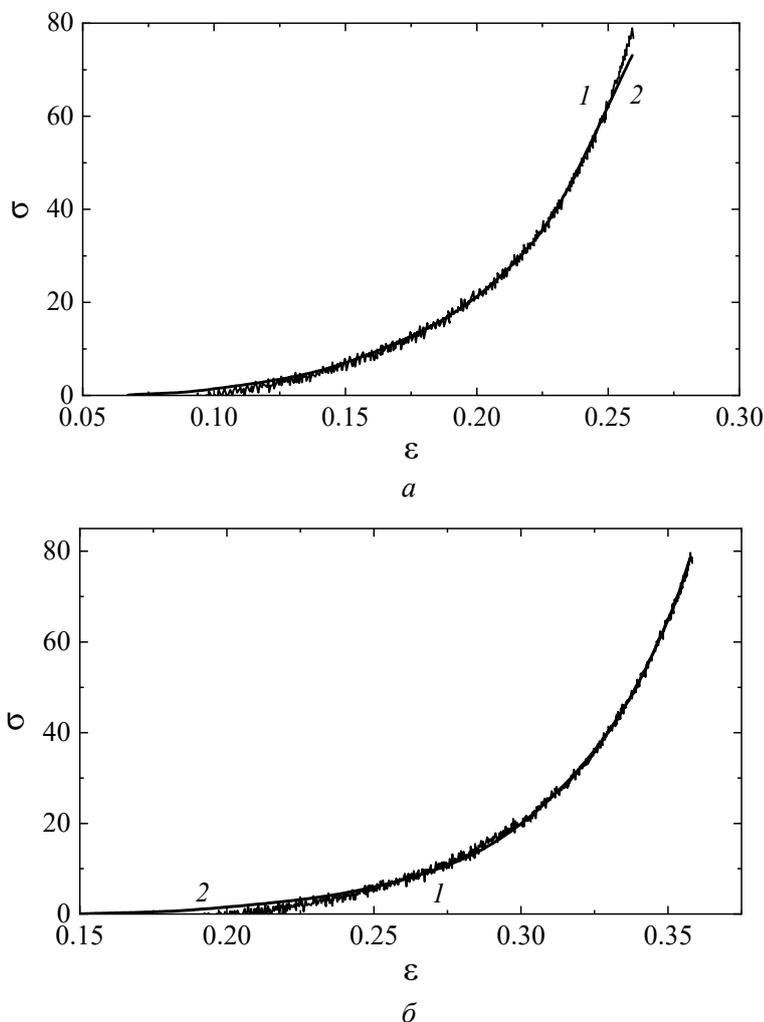


Рис. 2. Экспериментальные графики зависимости $\sigma(\varepsilon)$ ненарушенного угля фракций 0.4 мм (а) и 5 мм (б): 1 – данные эксперимента, 2 – их экспоненциальные аппроксимации

Для анализа и последующего определения прочности строили графики разности деформации $\Delta\varepsilon(\sigma)$ и производной разности деформаций $d(\Delta\varepsilon)/d\sigma$ порошков, состоящих из гранул разного размера, при одном и том же нагружении (рис. 3). Из представленных графиков видно, что по достижении некоторой величины нагрузки разность деформаций становится близкой или равной константе. Этот факт объясняется тем, что в данный момент уже прошло массовое разрушение гранул и их размер слабо влияет на кривые деформации.

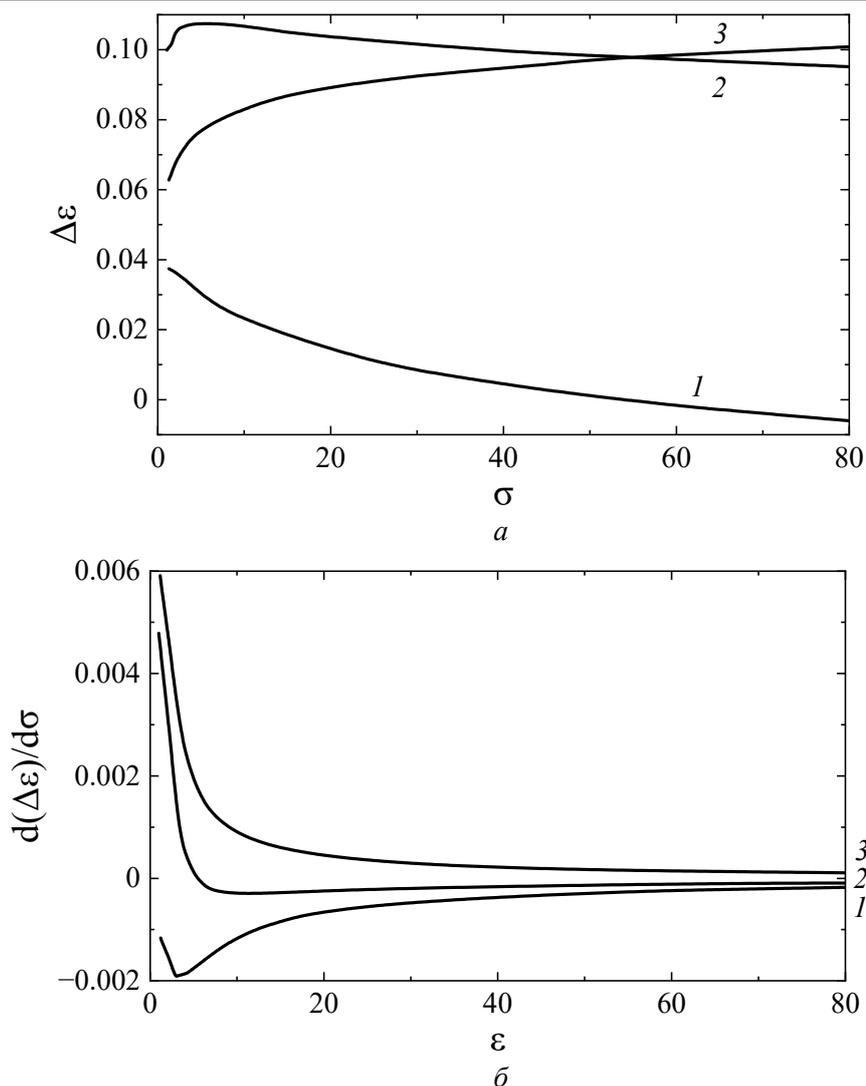


Рис. 3. Разности деформации $\Delta\varepsilon(\sigma)$ (а) и производные разностей деформаций $d(\Delta\varepsilon)/d\sigma$ (б) при одном и том же нагружении на уголь с фракциями разного размера, mm: 1 – 2.5 и 0.4–0.5; 2 – 5 и 0.4–0.5; 3 – 5 и 2.5

Однако на начальном этапе эксперимента, при нагружении до 20 МПа разность деформаций угольного вещества, взятого из разных фракций, сильнее зависит от нагрузки. Поскольку угол наклона любого графика (представляющего экспериментальные данные либо рассчитанного теоретически) определяется его первой производной, было выполнено численное дифференцирование графиков разности деформации образцов угля в виде порошков, состоявших из зерен разного размера, при одной и той же нагрузке. Точка, где происходит заметное изменение величины производной, соответствует той величине нагружения, при которой существенно изменяется угол наклона графика разности деформаций. Из этого следует, что достигнут предел прочности угольного вещества вследствие массового разрушения его гранул и дальнейшее увеличение нагружения деформирует угольное вещество уже как единое целое.

После дифференцирования данных графиков рис. 3 становится видно, что угол наклона кривых 1–3 заметно изменяется при нагружении $\sigma \sim 3$ МПа. Так, на кривой 2 (рис. 3,а), которой соответствует наибольшая разница в размерах частиц (0.5 и 5 mm), в этой точке имеется максимум. Значит, можно полагать, что при указанной нагрузке изменяется физическая природа происходящего процесса и данная нагрузка может трактоваться как предел прочности материала, из которого состоят гранулы.

Этот результат совпадает с оценочной величиной, полученной путем сравнения с данными анализа по модели Торре [5]. Он также качественно близок к результатам вычисления модуля упругости ископаемого угля по методу секущих на основе кривых нагружение–деформация (см. рис. 2). Помимо этого, полученное значение лежит в пределах имеющихся оценок предела прочности угля рассматриваемой марки. Более того, был выполнен ряд экспериментов для сравнения результатов определения прочности угля и горных пород предложенным методом и путем испытаний на прочность при одноосном сжатии согласно ГОСТ 21153.2–84 (таблица).

При аналогичном тестировании одного из более прочных природных материалов, которым является глинистый сланец [6], определение этой точки было проведено при помощи касательных к экспериментальным графикам, проведенных на заключительных отрезках кривых. Следует отметить, что численное дифференцирование является более точным способом идентификации точки, где изменяются параметры кривой (см. рис. 3)

Таблица

Результаты определения предела прочности материалов путем испытаний на одноосное сжатие

| Шахта | Образец | Предел прочности σ , МПа | |
|-----------------------|--------------------------|---|--------------------------------------|
| | | одноосное сжатие согласно ГОСТ 21153.2–84 | деформирование измельченных образцов |
| «Ясиновская-Глубокая» | Уголь марки Т | 7.4 | 9.6 |
| Им. А.А. Скочинского | Уголь марки Ж | 5.8 | 8.1 |
| | Глинистый сланец | 60 | 65 |
| «Шахтерская-Глубокая» | Песчано-глинистый сланец | 20 | 22 |
| «Комсомолец Донбасса» | Песчано-глинистый сланец | 69 | 64 |
| «Иловайская» | Песчаник | 61 | 58 |
| Модельный материал | Песчано-цементная смесь | 15.5 | 14.5 |

Результаты экспериментов позволили сформулировать основные положения предлагаемого метода установления предела прочности ископаемых углей или других хрупких природных и строительных материалов. Отличие

от стандартных методов измерения прочности состоит в том, что предложенный способ не требует длительной многоступенчатой подготовки образца со строго обозначенной формой и размерами, а также упрощает усилия при анализе для многих природных материалов (горных пород). Базой метода является удобная численная обработка результатов экспериментов по одноосному сжатию измельченного материала, разделенного на фракции с частицами разного размера.

Значение предела прочности определяется как точка изменения угла наклона графиков зависимостей разностей деформаций гранул разных размеров от нагрузки в начальной стадии деформирования. Величина предела прочности, вычисленная таким способом, в целом хорошо соответствует оценкам, полученным другими методами. Значения предела прочности, определенные подобным образом в условиях лаборатории, могут применяться для вычисления напряжений, распределенных в разрабатываемом угольном пласте, а также для составления прогнозов о поведении пласта с точки зрения обеспечения безопасности при проведении горных работ. Следовательно, запланированный технический результат достигнут.

3. Особенности предлагаемого метода

Технический результат, полученный в ходе исследований, изложенных в работе [5], состоял в уменьшении трудоемкости и повышении оперативности процесса определения прочности измельченного материала. Способ, который заключается в установлении точки начала отклонения графика разности деформаций навесок с гранулами разного размера при той же самой нагрузке от касательной к этому графику, проведенной в его заключительной части (при приближении к максимальной нагрузке, достигнутой в ходе эксперимента), не обеспечивает высокой точности результата. При построении касательной возможен существенный разброс угла ее наклона и соответственно точки начала отклонения от нее графика разности деформаций. Следовательно, этот способ не обеспечивает достаточной точности определения предела прочности.

В работе [5] данный недостаток учтен и было введено дополнительное действие при математической обработке экспериментальных результатов для решения задачи определения прочности конкретно для ископаемого угля (а не более прочных или пластичных горных пород либо других естественных материалов) в лабораторных условиях графическим способом.

Наиболее существенное повышение точности, в сравнении с материалами исследований, представленными в [6], достигается вследствие измененной математической обработки результатов измерений, представленных в виде графиков разности деформаций навесок гранул измельченного материала при одной и той же нагрузке, которые характеризуются разным размером зерен. Дополнительной операцией является численное дифференцирование этих кривых. Таким образом, удастся избежать неопределенности, возникающей из-за неизбежного произвола при проведении касательной на заключительном участке графика зависимости разности деформаций от нагрузки. При осуществлении определения прочности предлагаемым способом рассматриваются графики производных от разности деформаций по-

рошков (см. рис. 3,а) по нагрузке (при одном и том же значении давления). Если угол наклона существенно изменяется или имеется экстремум, то имеются основания полагать, что в данной точке имеет место смена происходящих процессов и достигается предел прочности материала гранул, выше которого начинается их массовое разрушение.

Метод предусматривает пошаговое выполнение четко определенных процедур по численной и графической обработке результатов измерений для максимально точного и однозначного нахождения значения предела прочности угольного вещества. Описанная численная обработка может выполняться в любом из программных пакетов, предназначенных для визуализации и математической обработки экспериментальных данных. Требования, предъявляемые к подобным программным пакетам в настоящее время, обеспечивают высокую точность математических вычислений, что также позволяет избежать искажения результатов.

Выводы

При анализе теоретических моделей сжатия хрупких порошковых материалов для адекватного описания процесса одноосного сжатия измельченного каменного угля [5,6] доказана возможность оперативного получения информации о прочности исходного угольного вещества без предварительной трудоемкой и долгой подготовки образцов для выполнения испытаний на прочность по общепринятой методике. В данной работе внимание сосредоточено на повышении точности определения прочности угольного вещества.

Разработанный метод относится к физико-механическим испытаниям материалов, подверженных хрупкому разрушению, а точнее – к определению прочностных характеристик угольного вещества высокой степени нарушенности, и может быть использован для установления критериев устойчивости подготовительных выработок.

Основным преимуществом предложенного способа является повышение точности определения прочности угольного вещества, что достигается, во-первых, за счет исключения трудоемкой процедуры изготовления образцов, которая может вносить искажения в значение прочности, полученное в ходе лабораторных исследований.

Во-вторых, удастся избежать искажений, которые вносятся локальными вариациями, характерными для структуры и химического состава угля. Размер подобных неоднородностей в угле варьируется в широких пределах и вполне может быть сравним с размерами монолитного образца, предназначенного для определения прочности способом одноосного сжатия. Использование измельченного материала позволяет избежать возникновения погрешности данного вида.

С учетом недостатков способа, описанного в [6], было введено дополнительное действие – определение точки экстремума зависимости разности деформаций фракций измельченного материала с частицами разного размера при одной и той же нагрузке от приложенного усилия. Было обнаружено и подтверждено расчетами, что точка экстремума является бесспорным и характерным признаком смены характера процессов, протекающих при сжа-

тии порошка, и поэтому она с высокой точностью определяет предел прочности угля.

Таким образом, повышение точности достигается за счет исключения трудоемкой процедуры изготовления образцов и однозначного определения точки на экспериментальной кривой, соответствующей достигнутому пределу прочности материала.

1. Пат. РФ № 2521116. Способ определения механических свойств образцов горных пород и материалов, *В.А. Кориунов, Д.Н. Петров, А.Н. Шоков*; опубл. 10.12.2011 г., Бюл. № 34.
2. *Г.Г. Болдырев, А.В. Мельников, Г.А. Новичков, А.С. Колесников*, Инженерные изыскания № 5–6, 68 (2014).
3. ГОСТ 21153.3–85. Породы горные. Методы определения предела прочности при одноосном растяжении.
4. *А.Д. Алексеев*, Физика угля и горных процессов, Наукова думка, Киев (2010).
5. *Г.П. Стариков, Т.Н. Мельник, Д.А. Нескреба*, ФТВД **31**, № 2, 79 (2021).
6. *Г.П. Стариков, Т.Н. Мельник, Д.А. Нескреба*, ФТВД **30**, № 4, 83 (2020).

T.N. Melnik, E.V. Borisenko, A.V. Kravchenko, L.N. Prokof'eva, V.D. Ivaschenko

METHOD FOR EVALUATION OF STRENGTH OF A COAL-ROCK MASSIF ON THE BASIS OF DOUBLE-FRACTION MODEL OF COMPRESSION OF GRANULES OF VARIED RADIUS

A method for the measurement of strength of coal and other brittle materials is suggested that is based on the results of experiments on uniaxial compression of fractions of dispersed coal with different radii of particles. An advantage of the method is that no multi-step preparation of a monolithic sample of a fixed shape is implied. The related preparation procedure can be hardly realized for brittle materials or rocks. The results of the measurements are proposed to be easily processed in any software packet of mathematical processing and data visualization. The achieved strength limit is marked by a change in the inclination angle of stress dependences of deformation differences for the granules of different radii. The evaluated strength limit is in accordance with the results obtained by other methods.

Keywords: strength, deformation, uniaxial compression, rocks

Fig. 1. Experimental dependences of loading σ on relative deformation ε for unbroken coal of different fractions, mm: 1 – 0.4, 2 – 2.5, 3 – 5

Fig. 2. Experimental dependences $\sigma(\varepsilon)$ for unbroken coal fractions of 0.4 mm (a) and 5 mm (б) in size: 1 – experimental data, 2 – exponential approximations

Fig. 3. Deformation differences $\Delta\varepsilon(\sigma)$ (a) and derivatives $d(\Delta\varepsilon)/d\sigma$ (б) at the same loading on coal of different fraction size, mm: 1 – 2.5 and 0.4–0.5; 2 – 5 and 0.4–0.5; 3 – 5 and 2.5

PACS: 89.20.Bb

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

ИЗМЕНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ НЕПЛОСКИХ ПОЛОС ПРИ УПРУГОПЛАСТИЧЕСКОМ РАСТЯЖЕНИИ

Донецкий национальный технический университет

Статья поступила в редакцию 2 июля 2023 года

На основании разработанного алгоритма получены зависимости для расчета изменения параметров волнистости и коробоватости полос при различных законах распределения напряжений по их ширине и условиях развития пластической деформации во времени при нагреве (ползучести). Эти зависимости могут применяться для расчета рациональных режимов натяжения и правки неплоской полосы в протяжных термических печах и других агрегатах, обрабатывающих ее с натяжением. Кроме того, полученные результаты также могут быть полезны для повышения точности контроля величины неплоскостности в автоматизированных системах управления технологическими процессами прокатного производства.

Ключевые слова: полоса, растяжение, упругопластическая деформация, параметры неплоскостности, протяжные термические печи, прокатное производство

Введение

Технология изготовления стальных полос характеризуется деформацией металла с приложением сил натяжения на многих участках их производства. Полоса в процессе обработки может подвергаться как пластическим, так и упругим деформациям [1,2]. Вследствие растяжения неплоских полос по их ширине формируется неравномерное распределение напряжений. Это, в свою очередь, вызывает появление максимальных напряжений по кромкам коробоватых либо по середине волнистых полос. В работе [3] исследовано напряженно-деформированное состояние неплоских полос при упругом растяжении, когда с повышением натяжения уменьшается величина неплоскостности, а при снятии натяжения она возвращается в исходное состояние. В реальных условиях обработки при непрерывном отжиге холоднокатаных полос максимальные напряжения натяжения по достижении предела текучести могут вызвать их пластическую деформацию. При этом зависимости, полученные в [3], остаются справедливыми до момента достижения максимальных напряжений предела текучести.

Напряженно-деформированное состояние неплоских полос исследовано авторами [4] при упругопластическом растяжении. Однако в этой работе рассмотрены условия только для квадратичного распределения

напряжений по ширине волнистой полосы и не учтены такие параметры, как степень деформации, фактор времени, изменение модуля упругости при различных температурах.

Результаты исследований, представленные в работах [3,5,6], показали, что вид закона распределения неравномерности напряжений по ширине полосы (квадратичный, синусоидальный, биквадратичный), а также вид дефекта (волнистость или коробоватость) существенно влияют на изменение напряженно-деформированного состояния и соответственно на параметры неплоскостности и величину максимальных напряжений натяжения.

При определенном уровне напряжения вследствие пластического растяжения более короткие волокна полосы выравниваются, напряжения натяжения распределяются более равномерно по ширине. Максимальные напряжения натяжения при этом уменьшаются, и пластическая деформация затухает. Для ее развития в неплоской полосе требуется поддерживать максимальные напряжения натяжения по величине, превышающей или равной пределу текучести (истинному). Под их воздействием по мере роста пластической деформации неплоская полоса выравнивается и соответственно выравниваются напряжения по ее ширине.

Цель данной работы – получение зависимостей, позволяющих рассчитывать параметры неплоскостности при упругопластическом растяжении коробоватых и волнистых полос для различных законов распределения напряжений по ширине проката.

1. Алгоритм расчета напряженно-деформированного состояния неплоских полос

Для достижения поставленной цели исследовали изменение параметров неплоскостности при растяжении неплоской полосы в процессе обработки в протяжной печи отжига с учетом развития пластической деформации во времени (ползучести). Используя методику, представленную в работе [4], установили последовательность расчета напряженно-деформированного состояния при упругопластическом растяжении неплоской полосы.

1. Выбрали в качестве исходных следующие данные для расчета: реологические свойства стали a, b, B, λ_i, A_i при заданной температуре; время выдержки τ ; модуль упругости материала полосы E при заданной температуре; параметры неплоскостности (A_0, λ_0 – соответственно начальная высота и длина волны); вид неплоскостности (корбоватость или волнистость); закон распределения напряжений по ширине полосы σ_x .

2. Выполнили расчет напряжения, при котором максимальные напряжения натяжения достигают истинного предела текучести ($\sigma_{\max}^* = \sigma_i$). Например, при растяжении нагретой полосы связь между деформациями и напряжениями можно описать с учетом времени действия нагрузки уравнением, представленным в работах [7,8]:

$$\sigma_{\max}^* = \left[b - (b - a)e^{-B'\epsilon} \right] \left[1 - \sum_{i=1}^{\infty} A_i (1 - e^{-i\tau}) \right]. \quad (1)$$

3. Рассчитали изменения параметров неплоскостности до момента, когда максимальные напряжения натяжения еще не достигли предела текучести, т.е. в упругой области напряжений. Для расчета текущей высоты волнистости (коробоватости) после приложения натяжения использовали следующую зависимость [3]:

$$A = \sqrt{A_0^2 - \frac{4\lambda_0^2 \sigma_{\max}}{E\pi^2}}, \quad (2)$$

где максимальные напряжения натяжения σ_{\max} определили с учетом результатов работы [3], используя связь между текущим напряжением натяжения σ_{sp} и σ_{\max} :

1) для квадратичного закона σ_x [3]:

– для волнистости

$$\sigma_{\text{sp}} = \frac{2\sigma_{\max}^{3/2}}{3(\Delta\sigma)^{1/2}}, \quad (3)$$

– для коробоватости

$$\sigma_{\text{sp}} = \sigma_{\max} - \frac{2}{3}\Delta\sigma + \frac{2}{3} \frac{(\Delta\sigma - \sigma_{\max})^{3/2}}{(\Delta\sigma)^{1/2}}; \quad (4)$$

2) для синусоидального закона для волнистости и коробоватости [3]:

$$\sigma_{\text{sp}} = \frac{\Delta\sigma}{2\pi} \left[\left(\frac{2\sigma_{\max}}{\Delta\sigma} \right) \arccos \left(1 - \frac{2\sigma_{\max}}{\Delta\sigma} \right) + 2 \sqrt{\frac{\sigma_{\max}}{\Delta\sigma} \left(1 - \frac{\sigma_{\max}}{\Delta\sigma} \right)} \right], \quad (5)$$

3) для биквадратичного закона σ_x [6]:

– для волнистой полосы

$$\sigma_{\text{sp}} = \frac{4\sigma_{\max}^{5/4}}{5(\Delta\sigma)^{1/4}}, \quad (6)$$

– для коробоватой

$$\sigma_{\text{sp}} = \sigma_{\max} - \frac{4}{5}\Delta\sigma + \frac{4}{5} \frac{(\Delta\sigma - \sigma_{\max})^{5/4}}{(\Delta\sigma)^{1/4}}. \quad (7)$$

В зависимостях (3)–(7) $\Delta\sigma$ – неравномерность напряжений натяжения между серединой и кромками неплоской полосы, когда напряжения при растяжении распределяются по всей ее ширине. Величину $\Delta\sigma$ выразили через параметры неплоскостности с учетом результатов работ [3,9]:

$$\Delta\sigma = E \left(\frac{A_0\pi}{2\lambda_0} \right)^2. \quad (8)$$

4. После достижения величиной σ_{\max} истинного предела текучести ($\sigma_{\max}^* = \sigma_i$) начинается пластическая деформация неплоской полосы. При этом в зависимости (2) приняли, что σ_{\max_1} постоянна и равна $\sigma_{\max_1}^*$, а амплитуда неплоскостности на первом шаге пластической деформации под действием σ_{sp_1} уменьшается до некоторой величины A_1 .

5. Далее приняли, что амплитуда неплоскостности A_1 является исходной на следующем (втором) шаге пластической деформации ($\sigma_{\max_2} = \sigma_{\max_2}^*$) и уменьшается при действии σ_{sp_2} до величины A_2 .

6. Расчет продолжили аналогично этапам 4, 5 до момента, когда величина $A = 0$, т.е. неплоскостность «скрылась» в полосе. Если в этом случае прекратить деформацию полосы, неплоскостность за счет упругой деформации частично восстановится. Для полного устранения неплоскостности необходимо, чтобы выполнялось условие $\sigma_{sp_i} = \sigma_{\max}^*$.

2. Расчет параметров волнистости и коробоватости

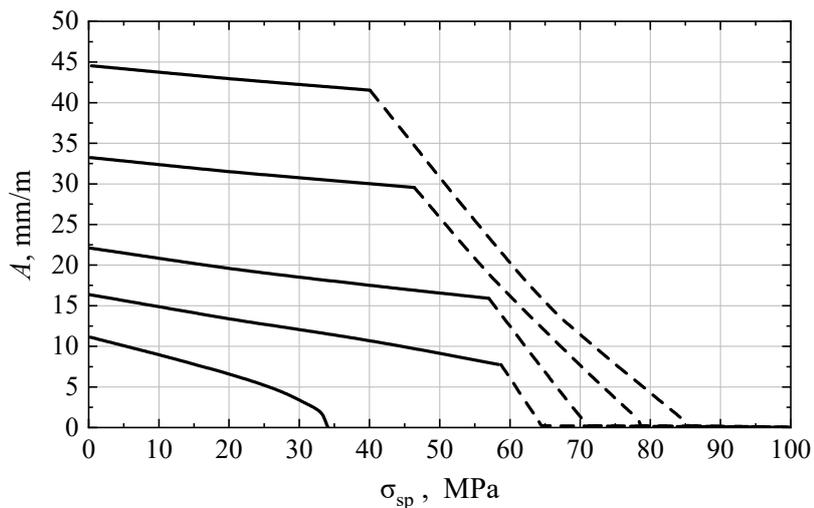
Используя описанный выше алгоритм, в качестве примера рассчитали параметры неплоскостности для упругопластического растяжения неплоских полос из стали марки СтЗкп при температуре нагрева $t = 600^\circ\text{C}$. Для рассматриваемых температурных условий модуль упругости $E = 1.76 \cdot 10^5$ МПа [10].

Приняли, что пластическая деформация по зависимости (1) начнется через $\tau = 0.5$ s и каждый шаг пластической деформации будет протекать в течение 0.5 s. Относительную степень деформации в зависимости (1) при растяжении неплоской полосы на каждом шаге i определяли с учетом уменьшения величины неплоскостности по следующему выражению:

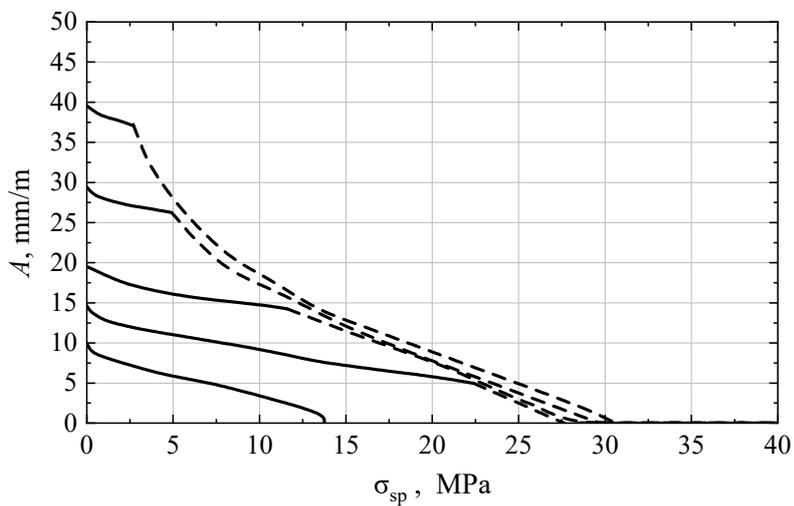
$$\varepsilon_i = \left(\frac{A_0\pi}{2\lambda_0} \right)^2 - \left(\frac{A_i\pi}{2\lambda_i} \right)^2. \quad (9)$$

На рис. 1 приведены зависимости амплитуды неплоскостности полос от напряжения натяжения при упругопластическом растяжении для различных законов распределения напряжений по ширине σ_x .

I

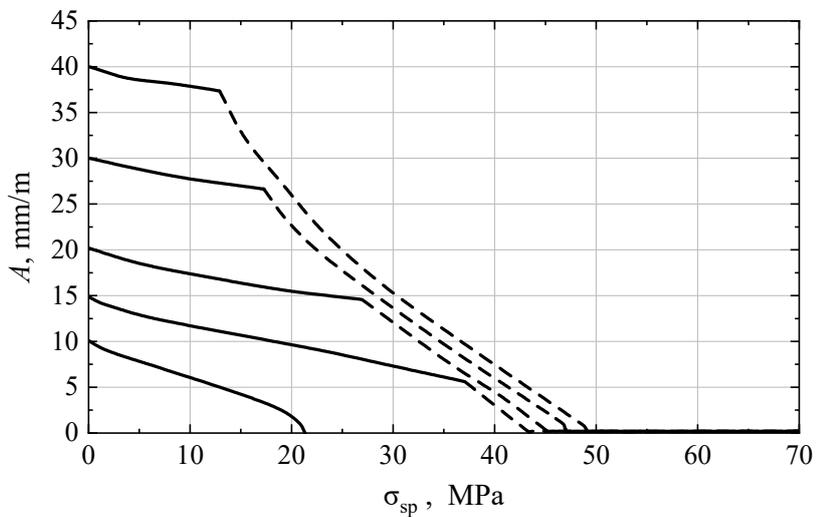


a



b

II



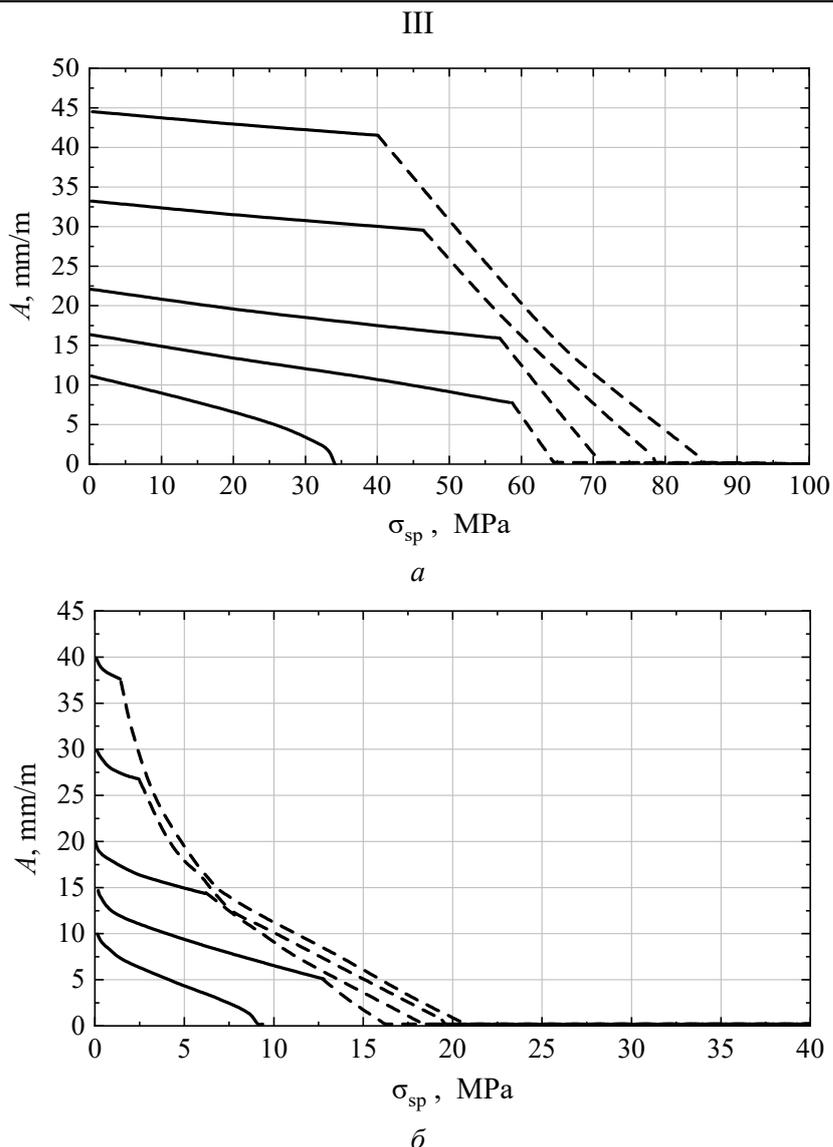


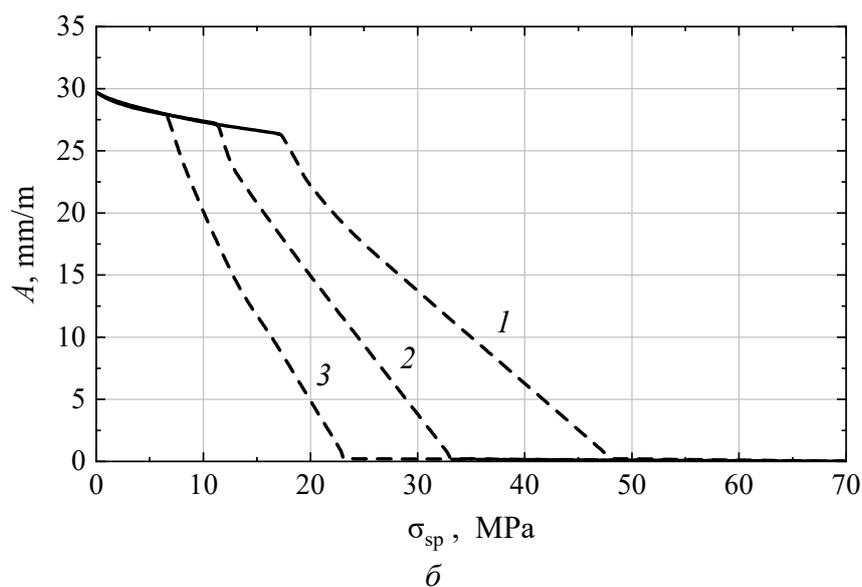
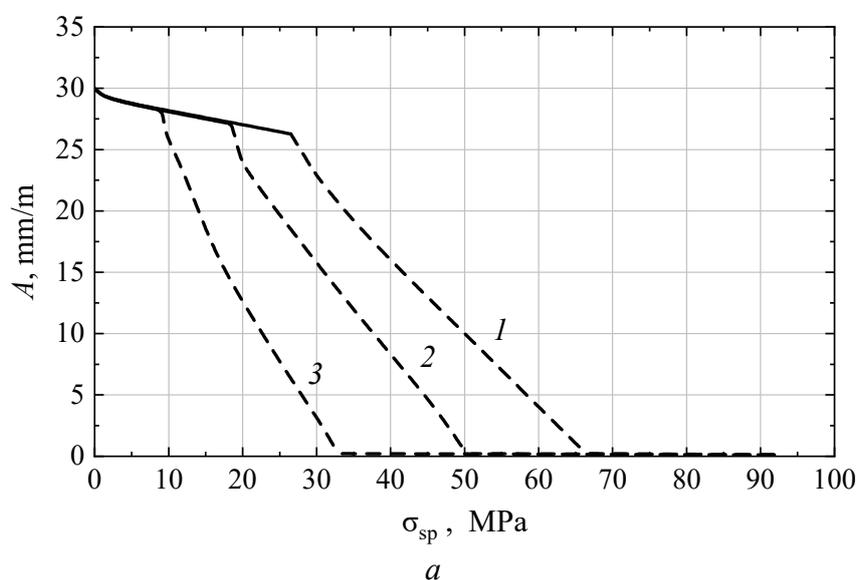
Рис. 1. Зависимость амплитуды неплоскостности полос от напряжения натяжения при упругопластическом растяжении для квадратичного (I), синусоидального (II) и биквадратичного (III) законов σ_x : I,a и III,a – для волнистости, I,b и III,b – для коробоватости; II – для волнистости и коробоватости; — — упругая деформация, - - - — упругопластическая деформация

Анализ представленных зависимостей свидетельствует, что пластическая деформация полос, имеющих большую величину неплоскостности, начинается раньше и развивается с ростом натяжения. Упругое скрытие дефекта ($A = 0$) начинается раньше, чем полное его устранение. Пластическая деформация коробоватых полос для квадратичного и биквадратичного законов σ_x начинается значительно раньше (при более низком напряжении натяжения), чем волнистых, и в большей степени проявляется для полос с биквадратичным законом σ_x . Но с учетом зависимостей (3)–(7) требуется поддерживать такой уровень натяжения, чтобы напряжения σ_{\max}^* не превышали допустимые величины и не вызывали обрыв полосы. Особенно данное тре-

бование относится к коробоватым полосам, в которых напряжения натяжения в большей степени сосредоточены по кромкам.

Помимо этого, графики рис. 1 демонстрируют, что в случае растяжения полосы с небольшой неплоскостью ($A = 10.0$ mm/m и менее) в рассмотренных условиях обработки и при определенном уровне натяжения пластическая деформация может вообще не развиваться и полоса будет деформироваться только в упругой области. Причем со снятием натяжения неплоскость в полосе вернется в исходное состояние. Для развития пластической деформации, а следовательно, и правки такой полосы необходимо приложить значительно большее натяжение.

Влияние температуры на параметры неплоскости при упругопластическом растяжении волнистых полос из стали марки СтЗкп приведены на рис. 2. Графики получены с применением алгоритма, описанного выше. При этом согласно работе [10] для температуры 700°C модуль упругости $E = 1.67 \cdot 10^5$ МПа, для температуры 800°C $E = 1.53 \cdot 10^5$ МПа.



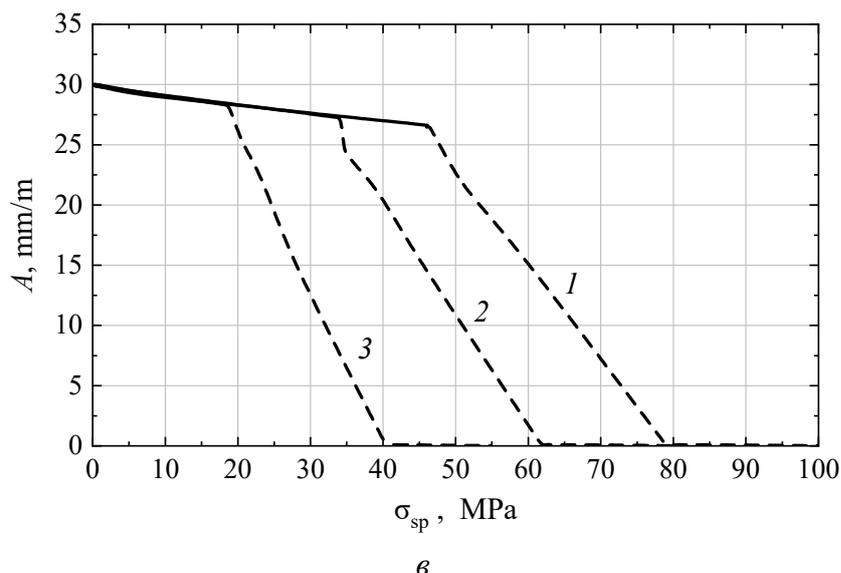


Рис. 2. Зависимость амплитуды волнистости от напряжения натяжения и температуры при упругопластическом растяжении полосы для квадратичного (а), синусоидального (б) и биквадратичного (в) законов σ_x при различных температурах, °С: 1 – 600, 2 – 700, 3 – 800; — – упругая деформация, - - - – упругопластическая деформация

Зависимости, представленные на рис. 2, свидетельствуют, что упругопластическая деформация начинается при более высокой температуре и наиболее интенсивно протекает для волнистых полос с синусоидальным законом σ_x , а наименее интенсивно – для полос с биквадратичным законом σ_x .

Выводы

Разработан алгоритм расчета напряженно-деформированного состояния при упругопластическом растяжении неплоской полосы. На основе алгоритма получены зависимости параметров волнистости и коробоватости от напряжения натяжения при упругопластическом растяжении неплоской полосы для различных законов распределения напряжений по ее ширине. Определены зависимости параметров волнистости полосы от напряжения натяжения и температуры при исследуемой деформации.

Использование полученных зависимостей позволит более рационально настраивать режимы натяжения неплоских полос при их обработке, например, в протяжных печах отжига.

1. П.П. Полецков, Вестник МГТУ им. Г.И. Носова № 3, 60 (2011).
2. А.И. Божков, С.Н. Ивлиев, С.В. Бахтин, С.С. Дегтев, И.И. Шопин, Производство проката № 2, 3 (2015).
3. В.М. Клименко, В.М. Богатырев, С.В. Закарлюка и др., Известия ВУЗов. Черная металлургия № 10, 54 (1986).
4. Е.А. Руденко С.В. Закарлюка, Ю.И. Юрченко, В.Е. Гончаров, С.А. Будаква, Моделирование и развитие процессов обработки металлов давлением № 4(27), 26 (2018).

5. Е.А. Руденко, С.В. Закарлюка, В.Е. Гончаров, Ю.И. Юрченко, С.А. Будакова, ФТВД **30**, № 2, 88 (2020).
6. С.В. Закарлюка, Е.А. Руденко, В.Е. Гончаров, А.И. Шевелев, Сборник научных трудов Донбасского государственного технического университета № 30 (73), 47 (2023).
7. А.С. Гуров, Г.Г. Григорян, Известия ВУЗов. Черная металлургия № 3, 60 (1982).
8. А.А. Поздеев, В.И. Тарновский, В.И. Еремеев, В.С. Баакашвили, Применение теории ползучести при обработке металлов давлением, Наука, Москва (1973).
9. Ю.Д. Железнов, Прокатка ровных листов и полос, Металлургия, Москва (1971).
10. Марочник сталей и сплавов, А.С. Зубченко (ред.), Машиностроение, Москва (2003).

S.V. Zakarlyuka, Ye.A. Rudenko, V.Ye. Goncharov, V.V. Pilipenko

VARIATION OF PARAMETERS OF NON-PLANAR STRIPS UNDER ELASTIC-PLASTIC TENSION

On the basis of the developed algorithm, the dependencies for calculation of variation of waviness and boxiness parameters of strips under different laws of stress distribution over the width and conditions of plastic deformation development in time under heating (creeping) have been obtained. The results can be applied to calculation of rational modes of tensioning and straightening of a flat strip in broaching thermal furnaces and other units processing a flat strip with tensioning. The results can also be useful for improving the accuracy of monitoring the value of flatness in automated control systems of technological processes of rolling production.

Keywords: strip, tension, elastic-plastic deformation, non-uniformity parameters, broaching thermal furnaces, rolling production

Fig. 1. Dependence of amplitude of strip flatness on tension stress under elastic-plastic tension for the quadratic (I), sinusoidal (II) and bi-quadratic (III) laws σ_x : I,*a* and III,*a* – for waviness, I,*b* and III,*b* – for boxiness; II – for waviness and boxiness; — – elastic strain, - - - - elastic-plastic strain

Fig. 2. Dependence of the amplitude of waviness and boxiness of the strips on the tension stress in elastic-plastic tension for quadratic (*a*), sinusoidal (*b*) and biquadratic (*e*) laws of σ_x at different temperatures, °C: 1 – 600, 2 – 700, 3 – 800; — – elastic strain, - - - - elastic-plastic strain

PACS: 81.20.Ev

Д.В. Варюхин¹, А.С. Домарева¹, Т.Н. Жукова², И.В. Трусов²

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ГИДРОПРЕССОВАНИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КАРБИДОСТАЛИ

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

²ООО «О-МЕТ», Донецк

Статья поступила в редакцию 15 июля 2023 года

Предложена технология получения заготовок из смеси порошков быстрорежущей стали и карбида титана методом гидростатического прессования и последующего спекания. Проведенные производственные испытания показали износостойкость изделий, изготовленных из полученных по данной технологии заготовок, на уровне зарубежных аналогов.

Ключевые слова: карбидосталь, порошковая металлургия, гидропрессование

Введение

Для изготовления режущего и измерительного инструментов используются быстрорежущие стали. С целью повышения качества сталей этого типа применяются технологии порошковой металлургии, позволяющие достигать значительного увеличения дисперсности карбидов и равномерного их распределения в объеме матрицы из легированной стали [1]. Примером сочетания технологичности стали (матричный материал) с твердостью и износостойкостью твердых сплавов (карбидные включения) являются карбидостали. На сегодняшний день они успешно применяются для изготовления конструктивных деталей, подвергающихся интенсивному износу: втулок, роликов, подшипников, зубчатых колес, кулачков и др.

В данной работе предложена технология получения заготовок из карбидостали с использованием гидростатической обработки и спекания.

Методика получения изделий из карбидостали

Исследования проводили на смеси порошков, состоящей из 82% быстрорежущей стали марки ПР-10Р6М5 и 18% карбида титана с содержанием углерода 18.4%.

Технология получения заготовок включала последовательные операции: смешивание порошков, измельчение смеси, высокотемпературное формование, гидростатическое прессование и последующее жидкофазное спекание в вакуумных печах.

Для обеспечения более высоких характеристик физико-механических свойств полученных заготовок необходима предварительная подготовка исходных компонентов порошковой смеси. Порошок быстрорежущей стали размалывали в вибрационной мельнице М-10. В ней же осуществляли смешивание его с карбидом титана. При размоле сферические частицы порошка разрушаются, что приводит к лучшему их сцеплению и взаимодействию при прессовании. Колотая форма частиц способствует также лучшей формуемости и активности порошка при спекании [2]. Более детально процесс размола порошка быстрорежущей стали описан в работе [3].

После размола контролировали насыпную плотность порошка ρ_{bulk} . Влияние его гранулометрического состава на величину ρ_{bulk} представлено на рис. 1. При низкой насыпной плотности порошка происходит его большая усадка в процессе последующего высокотемпературного формования. Заготовка в этом случае не выходит на нужную высоту. Кроме того, порошок мелкой фракции осыпается на дно, происходит расслоение материала, что приводит к образованию трещин. При высокой насыпной плотности крупные частицы плохо сцепляются друг с другом.

Экспериментально было установлено, что лучшим вариантом является порошок фракции 200 μm с насыпной плотностью 3.2 g/cm^3 , а также средний размер частиц карбида титана 10 μm . Для приготовления шихты указанные компоненты помещали в смеситель. Затем производили засыпку готовой шихты в металлические формы и виброуплотнение на вибростоле. Формы с шихтой помещали в вакуумную печь СЭВ-4.5 для проведения высокотемпературного (1150 $^{\circ}\text{C}$) формования. Заготовки, прошедшие такое формование и не имеющие видимых дефектов, расслоев и трещин, герметично упаковывали в 4-слойную полиэтиленовую пленку.

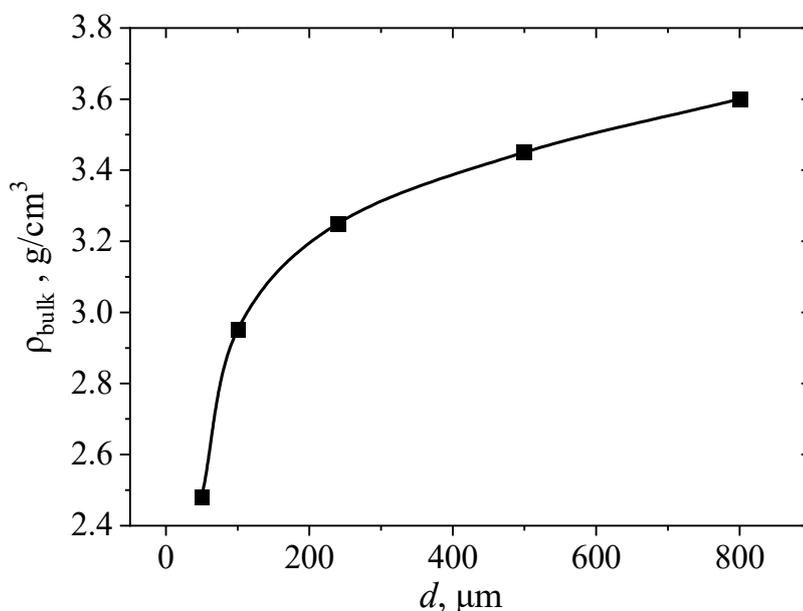


Рис. 1. Изменение насыпной плотности ρ_{bulk} порошка быстрорежущей стали 10P6M5 в зависимости от размера его частиц d

Далее в течение суток после операции высокотемпературного формования эти заготовки подвергали гидростатической обработке на гидравлическом прессе усилием 630 t. Уплотнение порошковых заготовок осуществляли жидкостью высокого (200 МПа) давления с выдержкой под давлением в течение 2 min. Величину давления и время нагрузки подбирали экспериментально. При малых давлениях прочность прессовок недостаточна для дальнейшей работы с ними. При высоком давлении происходит их разрушение. Помимо этого, после гидростатической обработки при относительной плотности заготовок более 75% в процессе дальнейшего спекания затруднено выделение из них окиси углерода ввиду взаимодействия углерода с поверхностными окисными пленками. Это может привести к разбуханию заготовок [4]. С увеличением размера частиц быстрорежущей стали плотность изделий после прессования повышается (рис. 2), что объясняется разной насыпной плотностью порошка различной фракции. При обработке порошков гидростатическим давлением увеличивается сцепление между частицами, повышается плотность заготовок.

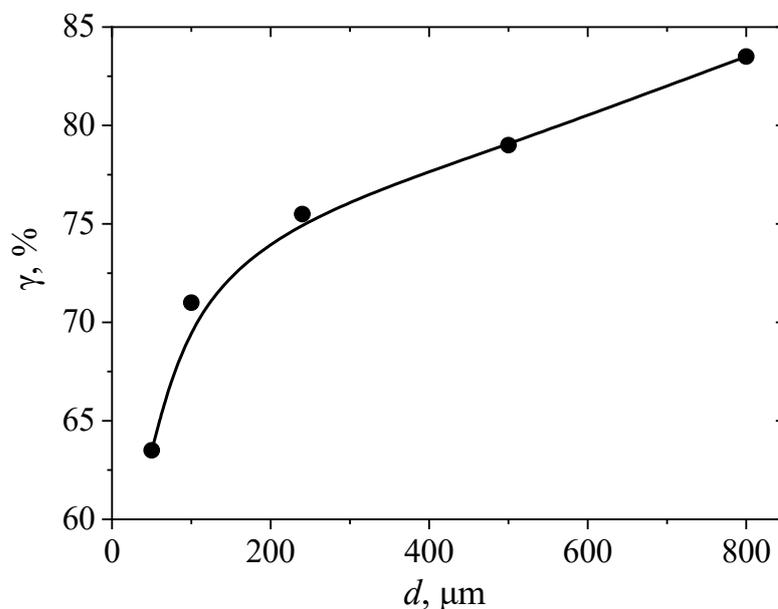


Рис. 2. Зависимость плотности заготовок γ после гидростатической обработки от размера частиц d порошка 10P6M5

После гидростатической обработки заготовки распаковывали и проводили 100-процентный визуальный контроль на наличие дефектов и соответствие геометрическим размерам.

Спрессованные заготовки подвергали жидкофазному спеканию в вакуумных печах СГВ-2.4 при температуре 1370–1390°C. Спекание осуществляли в вакууме 10^{-1} – 10^{-3} mm Hg. Технологический цикл спекания составлял 30 h. Уплотнение заготовок при спекании происходит в результате оплавления стальной связки и более равномерного распределения жидкой фазы по объему. В результате получают изделия с относительной плотностью $\rho = 95$ – 97% .

После спекания заготовки подвергали отжигу при температуре 900°C, благодаря чему твердость составила 38–45 HRC, что дает возможность обрабатывать их механически. После закалки и трехкратного отпуска у карбидостали, полученной жидкофазным спеканием, твердость достигла 64–67 HRC.

Выводы

Предложена технология получения заготовок из карбидостали (смеси порошков быстрорежущей стали и карбида титана) путем сочетания методов гидростатического прессования и спекания. В результате из несплавляющихся компонентов удается изготавливать малопористые изделия с равномерным распределением мелкозернистых фаз. Эти изделия обладают твердостью и износостойкостью твердых сплавов, а также прочностью и вязкостью легированных сталей.

Производственные испытания, проведенные на базе ООО «О-МЕТ», показали износостойкость роликов вводных коробок прокатных станков, изготовленных из полученных по данной технологии заготовок, на уровне зарубежных аналогов.

1. С.С. Кипарисов, Г.А. Либенсон, Порошковая металлургия, Металлургия, Москва (1980).
2. Ж.И. Дзnelадзе, Р.П. Щеголова, Л.С. Голубева и др., Порошковая металлургия сталей и сплавов, Металлургия, Москва (1978).
3. Я.С. Соколовский, Д.В. Варюхин, А.С. Домарева, ФТВД **31**, № 4, 114 (2021).
4. С.С. Кипарисов, Г.А. Меерсон, В.С. Панов и др., в сб.: Спеченные износостойкие материалы. Научные труды МИСиС, Металлургия, Москва (1977).

D.V. Varyukhin, A.S. Domareva, T.N. Zhukova, I.V. Trusov

APPLICATION OF HYDRAULIC FORGING TO PRODUCTION OF THE ARTICLES OF CARBIDOSTEEL

A technology is suggested for production of billets made of the mixture of powders of high-speed steel and titanium carbide processed by hydraulic forging and subsequent sintering. The production tests have demonstrated wearing quality of the products obtained from the billets at the level of foreign analogues.

Keywords: carbidosteel, powder metallurgy, hydraulic forging

Fig. 1. Packed density of the powder of high-speed steel 10P6M5 ρ_{bulk} with respect to the particle size d

Fig. 2. Density of the billets γ after hydraulic forging with respect to the particle size d of powder 10P6M5

PACS: 62.20.F, 91.10.Kg

А.О. Новиков, Э.В. Борисенко

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ МАССИВА ГОРНЫХ ПОРОД ВОКРУГ ПОДГОТОВИТЕЛЬНОЙ ВЫРАБОТКИ

Институт физики горных процессов, Донецк

Статья поступила в редакцию 29 июня 2023 года

Представлены результаты теоретических исследований, выполненных с использованием положений кинетики хрупкого разрушения и теории предельного равновесия. Определен допустимый разрыв во времени между выемкой породы в забое проводимой выработки и установкой усиливающей анкерной крепи.

Ключевые слова: выработка, рама, усиление анкерами, время установки

Введение

Эффективность работы угольных шахт определяется себестоимостью добываемого угля, в которой затраты на поддержание горных выработок составляют до 50%. На шахтах Донбасса в настоящее время поддерживаемые подготовительные горные выработки закреплены в основном (не менее 90%) металлической арочной податливой крепью, более 30% которых деформированы и нуждаются в ремонте. Недостаточная несущая способность рамной крепи и несоответствие ее технических характеристик горно-геологическим условиям – одна из основных причин неудовлетворительного состояния выработок.

Перспективным направлением решения данной проблемы является использование рамно-анкерной крепи, которая позволяет вовлекать породный массив в совместную работу с крепью. На практике это осуществляется (почти в 70% случаев) за счет усиления пород кровли и боков выработок путем установки дополнительной анкерной крепи в межрамном пространстве. Такое техническое решение оправдано, поскольку при этом смещения пород снижаются на 30–40% и затраты на ремонт крепи уменьшаются до 2 раз.

Как известно, возведение комбинированной крепи дает наиболее эффективные результаты, если в забое выработки сразу после выемки породы устанавливаются анкера, а затем – остальная часть конструкции. Но производственный опыт свидетельствует, что более чем в половине случаев размещение анкеров осуществляют с некоторым отставанием от забоя и это значительно влияет на показатели эффективности работы комбинированной крепи [1]. Такое технологическое решение, как правило, сопряжено с угрозой обрушения пород непосредственной кровли в забое, поэтому для обеспечения безопасности работ требуется первоочередная установка рамной крепи. Весьма

важно оценить влияние разрыва во времени между выемкой пород в забое и размещением усиливающей анкерной крепи, работающей совместно с рамной в составе комбинированной крепи. В этой связи проведение исследований, позволяющих осуществлять такую оценку для обоснования рациональных параметров технологии, является актуальной научной задачей.

Состояние вопроса

На основании выполненных ранее лабораторных и шахтных исследований [2,3] были выявлены следующие особенности деформирования и разрушения системы рамная крепь–оболочка из укрепленных анкерами пород–массив:

– при установке крепи усиления в приконтурной части выработки образуется оболочка, воспринимающая нагрузку со стороны вмещающего массива вместе с рамной крепью;

– при размещении анкеров в забое выработки в приконтурном массиве разрушение пород происходит за пределами скрепленной анкерами оболочки. Как следствие, формируется внешняя нагрузка на саму оболочку, деформация которой создает нагрузку на рамную крепь;

– при установке анкеров с отставанием от забоя выработки (т.е. при разрыве во времени между выемкой породы и последующим усилением рамной крепи анкерной) в случае, когда вокруг выработки образовалась зона разрушенных пород (ЗРП) с размерами, не превышающими половины глубины анкерования $l_a/2$, происходит частичное разрушение оболочки, скрепленной анкерами. Но основные разрушения вмещающего массива происходят за ее пределами;

– при установке анкеров с отставанием от забоя выработки, при котором в приконтурной части образуется ЗРП с размером, большим величины $l_a/2$, система крепь–скрепленная анкерами оболочка разрушается полностью. Причем в выработках с комбинированной крепью породы деформируются и разрушаются аналогично тому, как это происходит в выработках, укрепленных только рамными конструкциями крепи.

Указанные особенности деформирования вмещающего массива были учтены при обосновании расчетной схемы.

Цель данной работы – установление закономерностей изменения напряженно-деформированного состояния системы рамно-анкерная крепь–вмещающий массив. На основании этих закономерностей определены параметры комбинированной крепи, а также рациональный временной разрыв между выемкой породы и возведением усиливающей анкерной крепи, при котором в течение всего срока эксплуатации выработки обеспечивается ее устойчивое состояние.

Методика расчетов

Применяя положения теории предельного равновесия и кинетики хрупкого разрушения, устанавливали допустимый разрыв во времени между выемкой породы и размещением анкеров в забое подготовительной выработки.

Рассчитывали время, за которое ЗРП разовьется на величину, не превышающую значение $l_a/2$, принимали стандартную глубину анкерования $l_a = 1.5-2.9$ м (рис. 1).

Рассматривали одиночную протяженную выработку, пройденную на глубине H . Выработка поддерживалась крепью с несущей способностью P_0 , функционирующей в режиме постоянного сопротивления. При этом были приняты следующие допущения:

- породы, вмещающие выработку, однородны и изотропны;
- поле напряжений нетронутого массива гидростатическое, равное γH ;
- поперечное сечение выработки круглой формы.

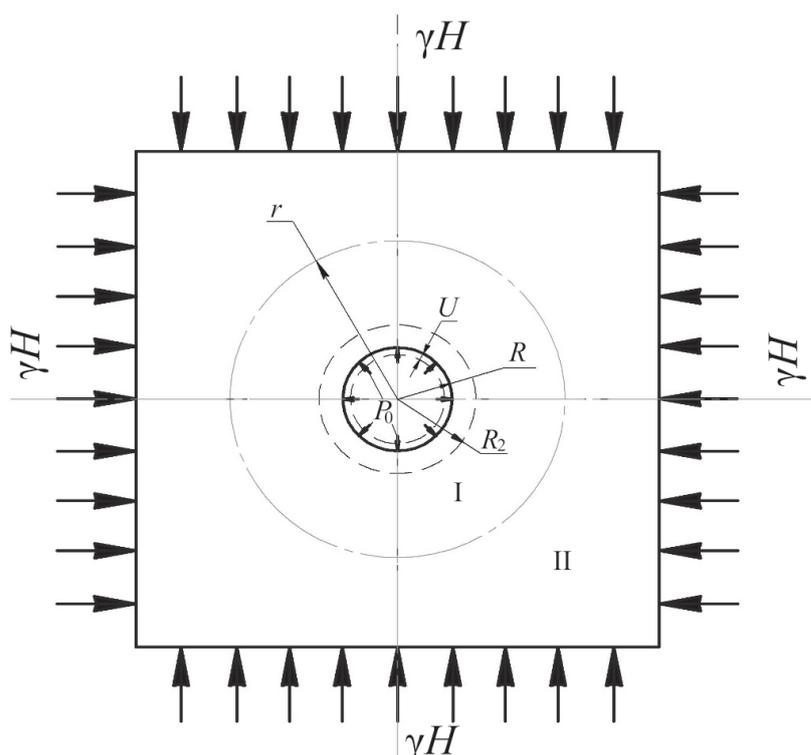


Рис. 1. Расчетная схема к определению времени образования вокруг выработки ЗРП заданных размеров: I – зона неупругих деформаций, II – массив

Как показали результаты исследований [3–5], на глубинах более 600 м коэффициент бокового распора приближается к единице, а принятие его равным единице в теоретическом диапазоне 0.7–1.0 при определении напряжений вносит погрешность не более 15%. При расчете напряжений, действующих в массиве вокруг выработки, у которой произвольную форму поперечного сечения заменяли на круглую, погрешность по данным [6] составила не более 10%.

При решении задачи были приняты следующие граничные условия:

$$\sigma_r = P_0 \text{ при } r = R; \quad \sigma_r = \gamma H \text{ при } r \rightarrow \infty,$$

где σ_r – радиальные напряжения, МПа; P_0 – несущая способность крепи, МПа; R – начальный радиус выработки вчерне при ее проведении, м; r – те-

кущий радиус, м; γ – удельный вес пород, MN/m^3 ; H – глубина расположения выработки, м.

При решении задачи использовали методы теорий предельного равновесия [7] и механики хрупкого разрушения пород [8–9].

Процесс образования вокруг выработки ЗРП [9–11] предопределяется прочностными свойствами пород и действующими напряжениями в массиве, вмещающем горную выработку. Когда напряжения на контуре выработки превышают длительную прочность пород, в них начинается развитие микротрещин, приводящих в дальнейшем к разрушению породы. Учитывая, что подавляющее большинство пород каменноугольной формации разрушается хрупко, для описания этого процесса используем понятие сплошности [8] с учетом порогового значения напряжений [12]. Тогда изменение сплошности массива горных пород по направлению действия разрушающих напряжений запишем в виде

$$d\psi/dt = -A \left(\frac{\sigma - B}{\psi} \right)^n, \quad (1)$$

где ψ – сплошность горной породы, которая характеризует меру развития микротрещин за время t ; A – реологический параметр, зависящий от типа, структуры и свойств горной породы, $1/(\text{day} \cdot \text{МПа})$; σ – действующие в горной породе напряжения, МПа; B – пороговое значение напряжений, после превышения которого начинают развиваться микротрещины, МПа; n – безразмерный коэффициент, характеризующий интенсивность трещинообразования.

В соответствии с теорией прочности Мора исследовали изменение сплошности горных пород в зависимости от действующего разрушающего напряжения, равного касательному – разности между действующим в породе напряжением и его пороговым значением. Касательное напряжение, вызывающее образование и развитие микротрещин во вмещающих горную выработку породах, определяли по диаграмме Мора (рис. 2).

Разрушающее касательное напряжение находили по формуле

$$\tau_p = \tau_d - [\tau]. \quad (2)$$

Здесь τ_d – действующее в породе касательное напряжение, МПа:

$$\tau_d = (\sigma_\Theta - \sigma_r) \cos \rho / 2, \quad (3)$$

где σ_Θ – тангенциальные напряжения, действующие в породе, МПа; ρ – угол внутреннего трения пород; $[\tau]$ – допустимое касательное напряжение, МПа:

$$[\tau] = \frac{(C + \sigma_r) \sin \rho \cos \rho}{1 - \sin \rho}, \quad (4)$$

где C – удельная сила сцепления породы, МПа.

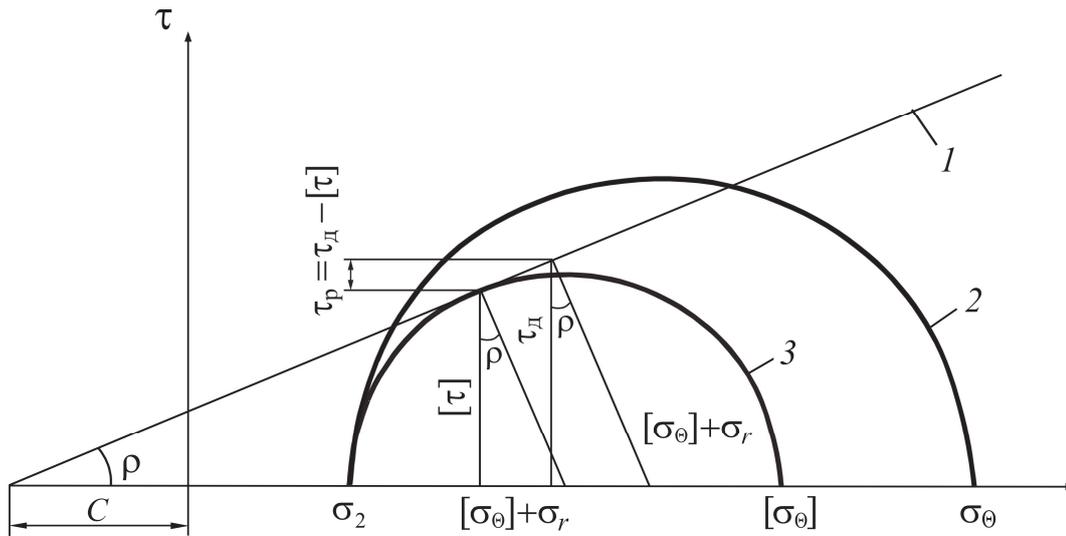


Рис. 2. Расчетная схема к определению разрушающих касательных напряжений по диаграмме Мора: 1 – огибающая кругов длительной прочности, 2 – круг реально действующих напряжений в горной породе, 3 – круг наибольших касательных напряжений

Подставляя выражения (3) и (4) в (2) и учитывая, что расчет произведен для протяженной закрепленной круглой выработки, расположенной в однородном изотропном массиве при действии гидростатического поля напряжений, определяем распределение напряжений вокруг выработки:

$$\frac{\sigma_{\theta}}{\sigma_r} = \gamma H \pm (\gamma H - p) R^2 / r^2. \quad (5)$$

Выражение (4) преобразуем к виду

$$[\tau] / \sin \rho = (C + \sigma_r + [\sigma_{\theta}]) \cos \rho. \quad (6)$$

Учитывая, что $[\sigma_{\theta}] = [\tau] / \cos \rho$ и подставляя его значение в (6), а также учитывая формулы (5) и (1), получаем

$$\tau = (\gamma H - p) (r_B^2 / r^2) \cos \rho - \gamma H \left\{ C / \gamma H + 1 - [(\gamma H - p) / \gamma H] (r_B^2 / r^2) \right\} \times \sin \rho \cos \rho / (1 - \sin \rho). \quad (7)$$

Разделяя переменные и интегрируя выражение (2) с соблюдением условия, что в момент $t = t_p$ сплошность породы $\psi = 0$, время ее разрушения находим из выражения

$$t_p = 1 / [A(n+1)] \left\{ (\gamma H - p) (r_H^2 / r^2) \cos \rho - \gamma H [C / \gamma H + 1 - ((\gamma H - p) / \gamma H) (r_H^2 / r^2) \sin \rho \cos \rho / (1 - \sin \rho)] \right\}^{-n}. \quad (8)$$

Время образования ЗРП вокруг выработки, вычисленное по формуле (8), будет отличаться от реального, так как оно определено исходя из первоначального распределения напряжений. Для получения реальной величины используем подход, предложенный в работе [13], который позволяет учесть перераспределение напряжений на границе ЗРП при ее росте в глубь массива. Для этого рассмотрим сравнительно малый элемент массива j (рис. 3), находящийся на расстоянии r_j от центра выработки и испытывающий действие различных по величине разрушающих напряжения τ_p при перемещении границы зоны разрушения от контура выработки r_0 в глубь массива r_j . Тогда время действия каждого разрушающего напряжения τ_p^i будет равно времени разрушения соответствующего элемента массива r_j .

Хрупкое разрушение массива горных пород происходит в две стадии: 1) накопление повреждений и расширение микротрещин; 2) развитие магистральных трещин, сопровождающееся почти мгновенным разрушением породы. Так как продолжительность первой стадии больше продолжительности второй, можно предположить, что переход от одного значения разрушающего напряжения, действующего на элемент j , к другому происходит практически мгновенно. При этом величина разрушающего напряжения остается постоянной от момента его приложения до момента разрушения элемента массива.

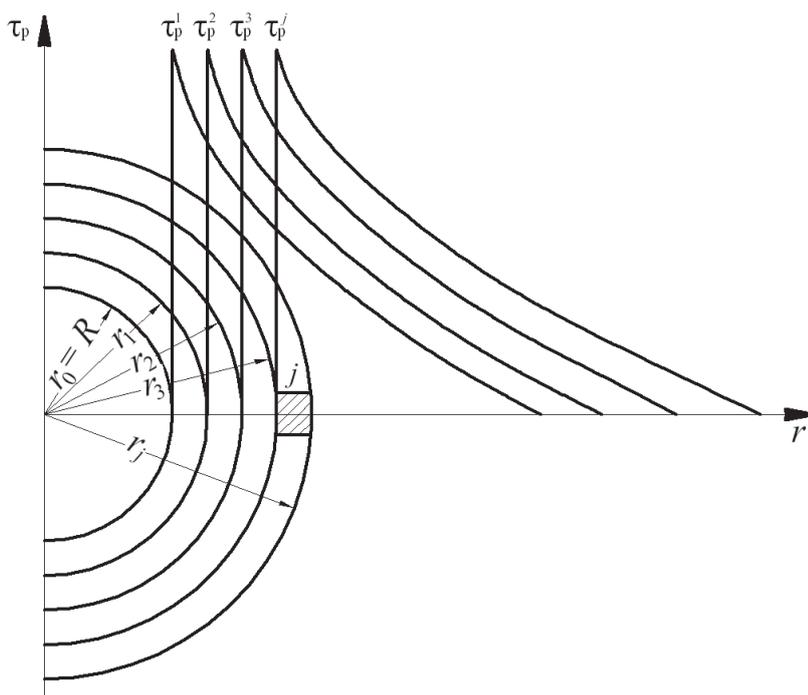


Рис. 3. Схема к определению времени разрушения пород методом линейного суммирования повреждений

При такой постановке задачи влияние перераспределения напряжений на время разрушения любого достаточно малого элемента массива j можно учесть с помощью принципа линейного суммирования повреждений, предложенного Л.М. Качановым [8]. Сущность этого принципа состоит в следу-

ющем. Если элемент массива в течение какого-то времени $\Delta T_j = T_j - T_{j-1}$ находился под действием постоянного разрушающего напряжения τ_j ($j = 1, 2, 3, \dots, m$), причем в момент времени $T = 0$ величина $\psi = 1$, а в момент времени $T = T_m$ происходит разрушение элемента массива ($\psi = 0$), то величину потери сплошности за время ΔT_j можно определить по формуле

$$\psi_{j-1}^{n+1} - \psi_j^{n+1} = A(n+1)\tau_j \Delta T_j = \frac{\Delta T_j}{t_j}, \quad (9)$$

где $t_j = [A(n+1)\tau_j]^{-1}$ – время хрупкого разрушения элемента массива при постоянном разрушающем напряжении. Просуммировав выражение (9) для всех j , получим

$$\sum_{j=1}^{j=m} \frac{\Delta T_j}{t_j} = 1. \quad (10)$$

Для рассматриваемого случая формулу (10) можно записать в виде

$$\frac{T_1}{t_j^1} + \frac{T_2}{t_j^2} + \frac{T_3}{t_j^3} + \dots + \frac{T_j}{t_j^i} = 1, \quad (11)$$

где T_1, T_2, \dots, T_j – время разрушения соответственно 1-, 2-, ..., j -й зон с наружными радиусами соответственно r_1, r_2, \dots, r_j ; $t_j^1, t_j^2, \dots, t_j^i$ – время, необходимое для разрушения j -й зоны при напряжении, действующем при рассмотрении разрушения соответственно 1-, 2-, ..., i -й зон.

Тогда из формулы (11) время разрушения j -го элемента массива, который испытывает до момента разрушения ступенчатое изменение напряжения, определим из выражения

$$T_j = \left(1 - \frac{T_1}{t_j^1} - \frac{T_2}{t_j^2} - \frac{T_3}{t_j^3} - \dots - \frac{T_{j-1}}{t_j^{j-1}} \right) t_j^i = \left(1 - \sum_{i=1}^{i=j} \frac{\Delta T_{i-1}}{t_i} \right) t_j^{i=j}, \quad (12)$$

где t_j^i – время разрушения j -й зоны при напряжении, действующем при рассмотрении разрушения i -й зоны:

$$t_j^i = \left\{ A(n+1)D \left[\frac{r_{i-1}^2}{r_j^2} (k\gamma H - P_i) \cos \rho - 0.5(k\gamma H + C) \sin 2\rho \right] \right\}^{-1}. \quad (13)$$

Здесь D – безразмерный коэффициент: $D = 1/(1 - \sin \rho)$; r_{i-1}, r_j – радиусы соответственно образовавшихся $(i - 1)$ -й и j -й зон разрушенных пород:

$$r_{i-1} = R + (i-1)\Delta r, \quad (14)$$

где Δr – шаг изменения зоны разрушения,

$$r_j = R + j\Delta r; \quad (15)$$

P_i – отпор крепи совместно с породами, находящимися в сформировавшейся ЗРП радиусом r_i [14]:

$$P_i = P_0 \left(\frac{r_i}{R} \right)^{\operatorname{tg}\left(45 + \frac{\rho}{2}\right) - 1} + \sigma_i \ln\left(\frac{r_i}{R}\right). \quad (16)$$

Здесь σ_i – остаточная прочность пород в i -й ЗРП [14]:

$$\sigma_i = \frac{0.018\sigma_1}{k_i - 0.985}, \quad (17)$$

где σ_1 – предел длительной прочности пород при одноосном сжатии в массиве; k_i – коэффициент расширения пород в i -й ЗРП [15];

$$k_i = 1 + 0.17 \left(\frac{R}{r_i} \right)^2. \quad (18)$$

Такой подход к определению предела прочности пород в массиве отражает существующую традиционную методику, согласно которой данный параметр представляет собой предел прочности пород в образце, уменьшенный на величину коэффициента структурного ослабления K_c :

$$R_c = RK_c, \quad (19)$$

где R_c – расчетное сопротивление слоя пород в массиве сжатию, МПа; R – среднее значение сопротивления пород в образце одноосному сжатию, МПа.

При наличии слоев с различной прочностью приведенное сопротивление массива пород сжатию запишем в виде

$$R_c = \left(R_{c_1} m_1 + R_{c_2} m_2 + \dots + R_{c_n} m_n \right) / (m_1 + m_2 + \dots + m_n),$$

$$R_c = \sum_{i=1}^n R_{c_i} m_i / \sum_{i=1}^n m_i, \quad (20)$$

где R_{c_i} – сопротивление пород сжатию, МПа; m_i – мощность i -го слоя, м.

Расчетное сопротивление породного массива сжатию рекомендуется определять по формуле

$$R_c = \sum |f(Z_i) - f(t_i)| R_c^i, \text{ МПа.} \quad (21)$$

Время образования ЗРП вокруг выработки можно выразить в виде

$$T_p = \sum_{j=1}^{j=j_k} T_j, \quad (22)$$

где j – конечный номер зоны разрушения.

С учетом того, что смещения контура выработки U происходят в основном за счет разрыхления пород в зоне разрушения, имеем

$$U = \sum_{i=1}^{i=j} (k_i - 1) \frac{r_i^2 - r_{i-1}^2}{2r_{i-1}}. \quad (23)$$

Разрушающие касательные напряжения и значение параметра C определяем по формулам

$$\tau_p = (\sigma_p - \sigma_\infty^M) \cos \rho / 2, \quad (24)$$

$$C = 0.5\sigma_1(1 - \sin \rho) / \sin \rho. \quad (25)$$

Здесь σ_∞^M – длительная прочность на сжатие вмещающих пород в массиве [16]:

$$\frac{\sigma_\infty^M}{2} = \frac{\sigma_1}{2} = \left(C + \frac{\sigma_1}{2} \right) \sin \rho. \quad (26)$$

Результаты исследований

В соответствии с изложенной методикой проведены расчеты времени образования ЗРП вокруг выработки для различных горно-геологических и горнотехнических условий по специально разработанной программе.

При этом были приняты следующие граничные условия: параметр устойчивости $\gamma H / \sigma_{сж} = 0.2 - 0.7$ с шагом его изменения, равным 0.1; радиус выработки при проведении $R = 1.5 - 2.5$ м с шагом его изменения 0.1 м; несущая способность крепи $P = 0.05 - 0.1$ МПа; угол внутреннего трения $\rho = 25 - 35^\circ$; параметр $l_a / 2 = 0.75 - 1.45$ м с шагом его изменения 0.1 м; коэффициент концентрации напряжений $k = 1$.

Значения параметров функции поврежденности A и n принимаем по результатам испытаний пород на длительную прочность [16]. Их значения представлены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры функции поврежденности

| Наименование породы | Прочность на одноосное сжатие в образце | | $A, 1/(\text{day} \cdot \text{MPa})$ | n |
|---------------------|---|------------|--------------------------------------|------|
| | условно-мгновенная | длительная | | |
| | MPa | | | |
| Глинистый сланец | 43 | 32 | $34.0 \cdot 10^{-4}$ | 1.02 |
| Песчаный сланец | 83 | 62 | $33.2 \cdot 10^{-5}$ | 1.05 |
| Песчаник | 140 | 110 | $20.1 \cdot 10^{-5}$ | 1.07 |

С целью получения эмпирической зависимости, позволяющей прогнозировать время образования ЗРП заданного размера для различных горно-геологических и горнотехнических условий заложения выработки данные исследований обрабатывали с помощью пакета прикладных программ STATISTIKA. Результаты расчетов представлены на рис. 4. Для демонстрации сравнения теоретических и натуральных данных последние на графике показаны точками.

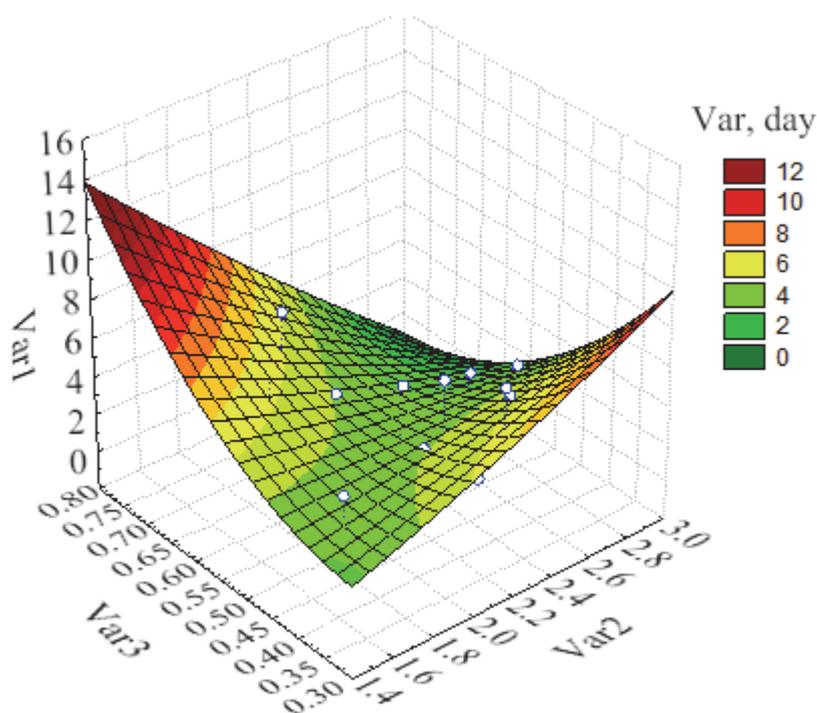


Рис. 4. Результаты обработки данных, полученных с помощью пакета прикладных программ STATISTIKA: $\text{Var1}(t)$ – время образования ЗРП заданного размера, day; $\text{Var2}(R_v)$ – радиус выработки, m; $\text{Var3}(\gamma H / \sigma_{сж})$ – параметр устойчивости, unit

Для наиболее распространенной глубины анкерования 2.2 m (длина анкера $l_a = 2.4$ m) получена зависимость

$$t = -9.36 + 10.14R_B + 15.48 \left(\frac{\gamma H - P}{\sigma_{сж}} \right) + 0.6R_B^2 - 27.65R_B \left(\frac{\gamma H - P}{\sigma_{сж}} \right) + 41.33 \left(\frac{\gamma H - P}{\sigma_{сж}} \right)^2, \text{ day.} \quad (27)$$

Сходимость зависимости (27) с фактическими данными шахтных инструментальных наблюдений, полученных на 13 выработках шахт Донбасса [17], можно оценить по результатам расчетов, представленным в табл. 2. Анализ данных таблицы свидетельствует о том, что отклонение между теоретическими и фактическими значениями не превышает 25%. Следовательно, полученная эмпирическая зависимость с хорошей сходимостью позволяет определять время, за которое вокруг выработки образуется ЗРП заданных размеров.

Таблица 2

Результаты оценки сходимости расчетных значений с фактическими результатами шахтных наблюдений

| № п/п | Название выработки | Критерий устойчивости пород $\gamma H / \sigma_{сж}$, unit | Приведенный радиус выработки R , m | Время образования ЗРП на половину глубины анкерования, day | | Отклонение, % |
|-------|--|---|--------------------------------------|--|-------------|---------------|
| | | | | расчетное | фактическое | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | 2-й западный конвейерный штрек пласта h_8 шахты «Шахтерская-Глубокая» | 0.525 | 2.6 | 2.8 | 3.5 | -19 |
| 2 | 6-й восточный вентиляционный штрек пласта l_4 шахты им. Челюскинцев | 0.391 | 1.6 | 3.5 | 4.2 | -17 |
| 3 | Восточный коренной полевой вентиляционный штрек шахты «Бутовская-Глубокая» | 0.662 | 2 | 5.1 | 6.5 | -22 |
| 4 | Восточный парный полевой вентиляционный штрек шахты «Щегловка-Глубокая» | 0.609 | 1.8 | 5.3 | 4.1 | +22 |
| 5 | Восточный полевой вентиляционный штрек шахты «Мушкетовская-Заперевальная № 2» | 0.33 | 2.1 | 5.0 | 4.1 | +18 |
| 6 | Транспортный ходок западного панельного уклона № 2 пласта m_2 шахты «Чекист» | 0.443 | 1.9 | 3.8 | 3.1 | +18 |
| 7 | Восточный полевой штрек шахты «Бутовская-Глубокая» | 0.354 | 2.3 | 5.3 | 6.6 | -20 |
| 8 | 9-й западный конвейерный штрек пласта m_3 шахты им. А.Ф. Засядько | 0.742 | 2.5 | 2.7 | 2.1 | +22 |

Продолжение табл. 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | |
|----|--|-----------|-------|-----|-----|-----|-----|
| 9 | 6-й южный бортовой ходок блока № 2 пласта l_7 шахты им. А.Г. Стаханова | 0.43 | 2.1 | 3.9 | 3.7 | +6 | |
| 10 | 4-й северный бортовой ходок пласта l_3 шахты им. А.Г. Стаханова | 0.475 | 2.1 | 3.7 | 3.1 | +16 | |
| 11 | 5-й откаточный штрек пласта m_2 шахты № 10 «Чекист» | 0.557 | 2 | 4.0 | 4.7 | -16 | |
| 12 | 5-й северный конвейерный штрек пласт m_4^0 шахты «Добропольская» | участок 1 | 0.417 | 2.5 | 4.6 | 4.8 | -5 |
| | | участок 2 | 0.417 | 2.5 | 4.6 | 3.9 | +17 |

Для способа усиления рамной крепи анкерами, устанавливаемыми с отставанием от забоя проведены расчеты, в которых учтены следующие условия, одинаковые для всех случаев: шаг установки крепи в выработке – 0.8 м, номер спецпрофиля – СВП-27, сечение выработки в свету – 13.8 м². Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Отставание возведения усиливающей крепи

| Параметр устойчивости $\gamma H / \sigma_{сж}$, unit | Ширина выработки | Глубина анкерования в кровлю и бочка выработки | Смещения кровли к началу установки анкеров, mm | Отставание во времени между выемкой породы и установкой анкеров, h |
|---|------------------|--|--|--|
| | | | | |
| 0.2 | 4.75 | 2.2 | 60 | 205 |
| 0.3 | | | 50 | 144 |
| 0.4 | | | 43 | 106 |
| 0.5 | | | 38 | 84 |
| 0.6 | | | 32 | 72 |
| 0.7 | | | 26 | 59 |

Выполненные расчеты позволяют определить рациональный разрыв во времени между выемкой породы в забое подготовительной выработки и установкой усиливающей анкерной крепи.

Выводы

1. В статье изложен алгоритм решения теоретической задачи об образовании ЗРП во времени вокруг подготовительной выработки, учитывающий горно-геологические и горнотехнические условия. Для его разработки использованы положения кинетики хрупкого разрушения и теория предельного равновесия.

2. Установлены закономерность и зависимость, описывающие процесс образования вокруг выработки ЗРП во времени с учетом размеров выработки, а также значения параметра устойчивости вмещающего массива.

3. Проверка адекватности полученных результатов, произведенная методом сравнения расчетных значений с данными шахтных инструментальных наблюдений, показала, что расхождения не превышают 25%.

4. С помощью найденной зависимости для способа повышения устойчивости путем усиления рамной крепи анкерами рассчитаны рекомендуемые разрывы во времени между выемкой породы в забое и установкой анкерной крепи. Расчеты выполнены для значения параметра устойчивости от 0.2 до 0.6, приведенного радиуса выработки 2.22 м, рамной крепи из СВП-27, установленной с шагом 0.8 м, и глубины установки анкеров 2.4 м.

5. Применение разработанных рекомендаций по возведению рамно-анкерной крепи позволит в 1.5–2.0 раза сократить материальные и трудовые затраты на ремонт выработок.

1. В.А. Дрибан, А.О. Новиков, И.Н. Шестопалов, у зб.: Наукові праці України, УкрНДМІ НАНУ, Донецьк (2013), № 12, с. 228–254.
2. А.О. Новиков, И.Н. Шестопалов, у зб.: Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія «Гірничо-геологічна», Є.О. Башков (ред.), ДонНТУ, Донецьк (2012), вип. 16(206), с. 173–179.
3. V.A. Driban, A.O. Novikov, I.N. Shestopalov, Geomechanical Processes During Underground Mining: Proceeding of the School of underground mining, Dnipropetrovsk/Yalta, Ukraine, 24–28 September 2013, CRC Press, pp. 59–69.
4. В.В. Рукин, К.В. Руппенейт, Механизм взаимодействия обделки напорных тоннелей с массивом горных пород, Недра, Москва (1969).
5. Ю.М. Либерман, в сб.: Вопросы прочности подземных сооружений, О.М. Иванцов (ред.), ВНИИСТ, Москва (1962), вып. 12, с. 15–18.
6. К.В. Руппенейт, Ц. Гомес, в сб.: Вопросы горного давления, СО АН СССР Новосибирск (1962), вып. 12, с. 13–19.
7. И.В. Баклашов, Б.А. Картозия, Механика горных пород, Недра, Москва (1975).
8. А.М. Качанов, Основы механики разрушения, Наука, Москва (1974).
9. Г.Г. Литвинский, в сб.: Разработка месторождений полезных ископаемых, Техніка, Киев (1974), № 35, с. 31–36.
10. И.Л. Черняк, в кн.: Проблемы реологии горных пород, Наукова думка, Киев (1970), с. 26–30.
11. Б.К. Норель, в кн.: Научные сообщения ИГД им. А.А. Скочинского, Москва (1972), вып. 92, с. 71–78.
12. Г.Г. Литвинский, в кн.: Разработка месторождений полезных ископаемых, Техніка, Киев (1973), вып. 33, с. 6–9.
13. С.В. Янко, Сучасні проблеми проведення та підтримання гірничих виробок глибоких шахт, ДУНВГО, Донецьк (2003).
14. Х.О. Лютгендорф, Глюкауф: русское издание № 2, 34 (1975).
15. В.Т. Глушко, Г.Т. Кирничанский, З.С. Фетисова, Уголь Украины № 3, 13 (1977).
16. И.Л. Черняк, А.С. Бурчаков, В.Н. Шехуржин, Геологические свойства горных пород, МИРГЭМ, Москва (1966).
17. А.О. Новиков, Ю.А. Петренко, И.Н. Шестопалов, А.В. Резник, у зб.: Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія «Гірничо-геологічна», Є.О. Башков (ред.), ДонНТУ, Донецьк (2012), вип. 16(206), с. 179–184.

A.O. Novikov, E.V. Borisenko

KINETICS OF FORMATION AND DESTRUCTION OF THE ROCK MASS AROUND THE DEVELOPMENT WORKING

The results of theoretical studies are presented that have been performed with using the conceptions of the kinetics of brittle fracture and the theory of limit equilibrium, the problem of determining the allowable gap in time between the excavation of rock in the bottom of the mine and the installation of reinforcing anchor lining.

Keywords: working, frame, reinforcement with anchors, installation time

Fig. 1. Calculation scheme for the time of formation of the WRP of given size around the working: I – zone of inelastic deformations; II – rock massif

Fig. 2. Calculation scheme for the destructive shear stresses by the Mohr diagram: 1 – envelope of circles of long-term strength; 2 – circle of really acting stresses in the rock; 3 – the circle of the maximum tangential stresses

Fig. 3. Scheme for the time of destruction of rocks by the method of linear summation of damage

Fig. 4. Results of processing of data obtained using application software package STATISTIKA: $\text{Var1}(t)$ – formation time of the RFP of a given size, day; $\text{Var2}(R_b)$ – working radius, m; $\text{Var3}(\gamma H / \sigma_{сж})$ – stability parameter, unit

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

Н.В. Таряник, Д.В. Варюхин, В.Ф. Заводовский, Л.Н. Прокофьева,
В.Н. Солёный

УСТРОЙСТВО И МЕТОД ЛОКАЛЬНОЙ ДИАГНОСТИКИ КРИТИЧЕСКОГО ТОКА СВЕРХПРОВОДНИКА

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

Статья поступила в редакцию 28 августа 2023 года

Описано устройство и метод диагностики локального значения критического тока сверхпроводникового образца, выполненного в виде замкнутого кругового витка. Возбуждение тока в образце осуществляется индуктивным путем при вводе тока в соленоид. Увеличение и концентрация магнитного поля на исследуемом участке образца обеспечивается ферромагнитными вставками с коническими полюсными наконечниками, установленными в отверстии соленоида. При измерении критического тока соединительных контактов последние располагают в зазоре между полюсами вставок в максимальном магнитном поле, а сам образец – только в поле соленоида.

Ключевые слова: сверхпроводниковый соленоид, ферромагнитные вставки, магнитное поле, локальное значение критического тока, исследуемый образец, соединительный контакт

Введение

По общепринятой методике измерения критического тока сверхпроводника исследуемый образец провода или пластины изготавливают в виде П-образной «шпильки», к выводам которой подпаивают силовые и потенциальные токоподводы, а ее рабочий участок располагают так, чтобы направление тока в нем было перпендикулярным вектору индукции магнитного поля сверхпроводникового соленоида [1,2]. Момент перехода образца из сверхпроводникового в нормальное состояние определяют с помощью потенциальных выводов, фиксирующих появление напряжения на рабочем участке. Точность измерения критического тока пропорциональна длине рабочего участка образца, которая составляет не более 20–40 мм. Для смены образца его вместе с массивными тоководами извлекают из криостата, а затем новый образец вставляют в криостат, что приводит к дополнительным затратам жидкого гелия.

Чтобы определить критический ток длинномерных сверхпроводниковых проводов (в несколько десятков метров), их наматывают в виде не-

больших катушек-вставок, которые располагают в отверстии соленоида в зоне максимального магнитного поля [3]. Измерения выполняют аналогично измерениям на коротком образце, при этом определяют усредненное значение критического тока по всей длине провода.

Для определения критического тока образцов в магнитном поле, превышающем максимальное поле соленоида, в его отверстии устанавливают ферромагнитные вставки, которые при намагничивании создают добавочное магнитное поле к полю соленоида. С целью увеличения такой добавки поля полюсные наконечники вставок выполняют в виде усеченных конусов или клиньев, а в качестве материала вставок используют редкоземельные металлы с высоким значением индукции насыщения, например диспрозий, гольмий, тербий. Добавка магнитного поля вставок к полю соленоида зависит от зазора между вставками, угла конусности полюсных наконечников и материала вставок. Вставки с полюсными наконечниками в виде усеченного конуса из поликристаллического диспрозия в зазоре 1 мм обеспечивают добавку магнитного поля до 4 Т, а в зазоре 4 мм – до 2 Т [3–5]. Исследуемый образец в виде «шпильки» размещают в зазоре между полюсными наконечниками вставок.

В работах [6,7] описана конструкция сверхпроводникового трансформатора для измерения критического тока сверхпроводника. Образец подсоединяют к вторичной обмотке трансформатора. При вводе тока в первичную обмотку трансформатора в его вторичной обмотке и образце наводится ток, по достижении критического значения которого весь образец переходит в нормальное состояние. Критический ток определяют по величине магнитного поля тока в образце. Устройство предназначено для измерения усредненного значения критического тока лишь по всей длине сверхпроводникового провода. Кроме того, такой трансформатор работает только во внешнем нулевом магнитном поле и не может быть использован для измерения критического тока сверхпроводника в зависимости от величины магнитного поля.

При разработке новых сверхпроводниковых материалов с высокими критическими параметрами I_{cr} и H_{cr} , кроме определения зависимости критического тока от величины магнитного поля, важное значение имеет исследование влияния направления и степени деформации ε на величину критического тока сверхпроводника. Иными словами, при изготовлении провода возникает задача определения полевой и деформационной зависимостей критического тока $I_{cr}(H, \varepsilon)$ на разных стадиях деформации. В работе [8] описана технология изготовления и представлены результаты измерения критического тока коротких образцов в виде прямоугольных полосок из сверхпроводниковой ленты интерметаллического соединения Nb_3Al . Тонкие фольги ниобия и дюралюминия марки Д16 складывали в пакет, который плотно наматывали на ниобиевый стержень, помещали сначала в ниобиевую, а затем – в медную трубку. Собранный конструкцию подвергали деформации в контейнере под высоким давлением методом гидроэкструзии, а затем прокатывали на прокатном стане до получения ленты толщиной 0.10–0.12 мм. Длина опытных образцов ленты составила 240 см. Ленту разрезали на несколько частей и от каждой части

вырезали по три образца в виде полосок шириной 2 mm, на которых измеряли критический ток в магнитном поле 5.5 Т. Измерения показали, что критический ток по длине ленты изменялся на 17%. По мнению авторов [8], причиной изменения величины критического тока по длине ленты является неоднородность структуры ее поперечного сечения. Процесс измерений длительный, поскольку требует определения критического тока большого количества образцов и соответственно дополнительных затрат жидкого гелия.

Таким образом, вышеперечисленные способы и устройства не позволяют измерять локальное значение критического тока по длине сверхпроводникового провода на одном образце. Под локальным значением критического тока подразумевается его значение на малом (2–5 mm) участке сверхпроводника.

Цель настоящей работы – создание устройства для измерения локального значения критического тока по длине сверхпроводника на одном образце в зависимости от величины магнитного поля, степени и направления деформации, а также для измерения критического тока и остаточного сопротивления соединительных контактов сверхпроводников.

Схема и принцип работы устройства для измерения локального значения критического тока сверхпроводника

Схема предлагаемого устройства приведена на рис. 1. В гелиевом криостате 1 установлен сверхпроводниковый соленоид 2, в отверстии которого расположены ферромагнитные вставки 3 и 4, служащие для увеличения магнитного поля соленоида выше его критического значения. Вставки выполнены в виде полуцилиндров, установленных с зазором между собой, а их полюсные наконечники – в форме усеченных и смещенных наружу конусов. В радиальном направлении вставки смещены эксцентрично относительно оси соленоида, а их положение в осевом направлении зафиксировано цилиндром 5. В зазоре между полюсами вставок на подложке 7 соосно с соленоидом установлен исследуемый сверхпроводниковый образец 6 в виде замкнутого витка (кольца), на небольшой длине (≈ 1 cm) которого выполнен сверхпроводниковый ключ теплового типа. Образец с подложкой закреплены на цилиндрической штанге 8, которая используется для поворота образца вокруг оси при измерениях локального значения критического тока по его круговой длине, а также для извлечения образца 6 из криостата и его смены. Ферромагнитные вставки закреплены на штанге 10, которая обеспечивает возможность их удаления из соленоида и криостата. В центре соленоида и образца установлен измеритель магнитного поля – датчик 9 магнитометра ЯМР 11.

Смещение ферромагнитных вставок в радиальном направлении относительно оси соленоида обеспечивает добавку магнитного поля к полю соленоида и его концентрацию в зазоре между полюсными наконечниками – на исследуемом участке образца. Кроме того, такое расположение вставок не влияет на величину и высокую однородность магнитного поля в центре соленоида и образца.

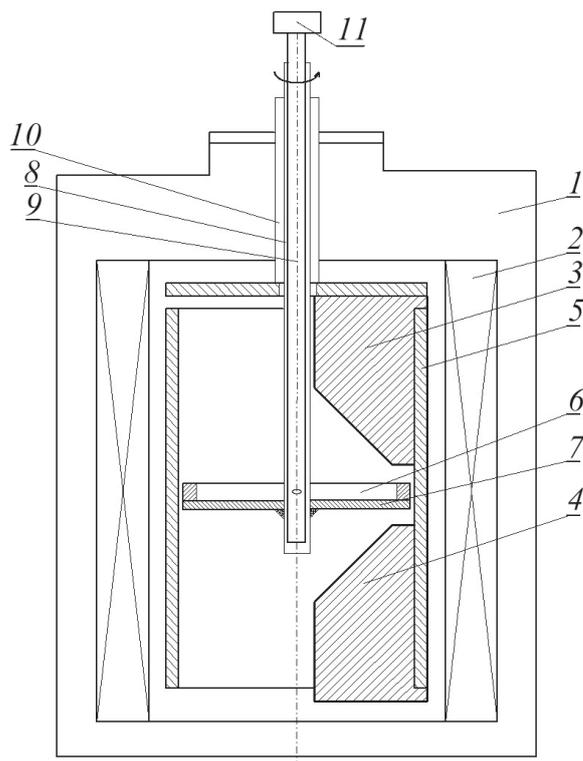


Рис. 1. Схема устройства для измерения локального значения критического тока сверхпроводника

Отметим, что ферромагнитные вставки могут быть выполнены и в виде цилиндров меньшего диаметра с коническими полюсами, смещенными в радиальном направлении относительно оси соленоида. Однако вставки меньшего диаметра и соответственно меньшего поперечного сечения за счет намагничивания создают меньший магнитный поток $\Phi = BS$ (где B – индукция магнитного поля в теле каждой вставки, S – поперечное сечение вставки) и соответственно меньшую добавку магнитного поля к полю соленоида.

Высокая точность измерения магнитного поля обеспечивается за счет использования прецизионного измерителя поля – магнитометра ЯМР, а также благодаря высокой однородности магнитного поля сверхпроводникового соленоида на уровне $\approx 10^{-5}$ rel. unit/cm³. Магнитометром ЯМР предварительно измерена магнитная постоянная соленоида, что в дальнейшем позволяет определять его магнитное поле при любом значении тока.

На рис. 2 представлена схема сверхпроводникового образца в виде замкнутого кругового витка, изготовленного, например, из тонкого листа композитного сверхпроводника. Образец содержит сверхпроводниковый ключ теплового типа, который служит для размыкания и замыкания образца. Стрелками показаны направления деформации ϵ и индуцируемого тока I на различных участках по круговой длине образца. Так, на участке 1 направления тока и деформации совпадают, на участке 2 ток направлен под некоторым углом к направлению деформации, а на участке 3 направления тока и деформации перпендикулярны друг другу.

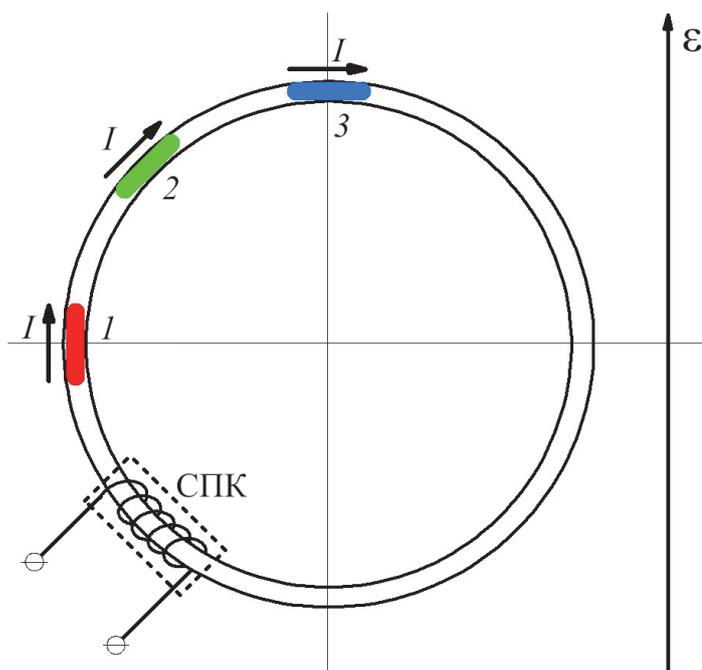


Рис. 2. Схема сверхпроводящего образца: СПК – сверхпроводящий ключ, I – ток в образце, ε – деформация

Отметим также, что в исследованиях по измерению локального значения критического тока по длине сверхпроводника могут использоваться и образцы проводов круглого поперечного сечения, которые изготовлены путем гидростатического прессования и последующего волочения через фильеры исходной заготовки композитного материала. Для создания замкнутого витка его выводы соединяют контактом с остаточным сопротивлением менее $10^{-12} \Omega$, что исключает затухание индуцированного в нем тока.

Возбуждение тока в замкнутом сверхпроводящем образце осуществляют индуктивным путем при вводе тока в соленоид. Наведенный в образце ток определяется из выражения

$$I_{\text{samp}} = I_{\text{sol}} M / L_{\text{samp}}, \quad (1)$$

где I_{sol} – ток в соленоиде, M – взаимная индуктивность образца и соленоида, L_{samp} – индуктивность образца.

Вследствие того, что индуктивность стандартного образца небольшая ($L_{\text{samp}} \approx 10^{-7} \text{ Н}$), при вводе рабочего тока величиной $I_{\text{sol}} \approx 50\text{--}100 \text{ А}$ в соленоид индуктивностью $L_{\text{sol}} \approx 10 \text{ Н}$ в замкнутом образце индуктивным путем наводится ток величиной в несколько тысяч ампер. В то же время критический ток стандартных сверхпроводящих образцов в магнитном поле с индукцией 5–8 Т не превышает 500–1000 А. Иными словами, за время ввода тока в соленоид для возбуждения заданного значения магнитного поля образец неконтролируемым способом многократно переходит из сверхпроводящего в нормальное состояние, достигая каждый раз критического значе-

ния. При этом определить критический ток образца с высокой степенью точности не представляется возможным.

Нами предложена методика ввода тока в соленоид, согласно которой индуктивно наведенный ток в сверхпроводниковом образце достигнет критического значения только один раз. На рис. 3 линия 1 демонстрирует зависимость магнитного поля соленоида от тока в его обмотке, линия 2 – та же зависимость, но суммарного поля соленоида и ферромагнитных вставок в зазоре между их полюсами. Согласно работам [2,3] вставки из редкоземельных металлов, в частности из поликристаллического диспрозия, намагничиваются до насыщения в магнитном поле соленоида величиной не более 1 Т. Поэтому добавка поля от таких вставок в области магнитного поля соленоида свыше 1 Т практически постоянная.

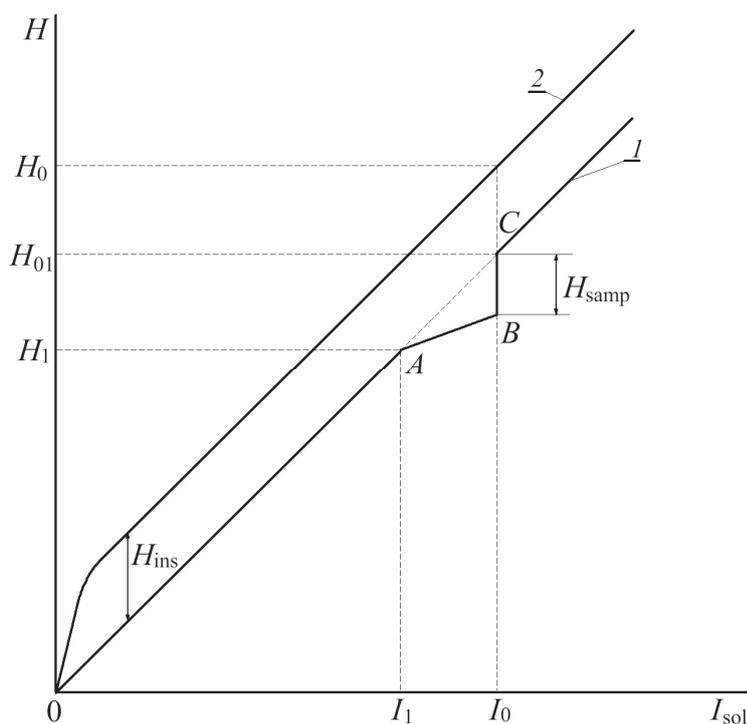


Рис. 3. Схема возбуждения тока в сверхпроводниковом образце: 1 – магнитное поле соленоида; 2 – суммарное магнитное поле соленоида и вставок

Рассмотрим последовательность операций для возбуждения тока в короткозамкнутом образце. Если необходимо измерить критический ток сверхпроводникового образца в магнитном поле H_0 (рис. 3), которое является суперпозицией полей соленоида и вставок, размыкают сверхпроводниковый ключ образца путем подачи тепловой мощности в его нагреватель. От внешнего источника питания в соленоид вводят ток величиной I_1 , и в его центре, где установлены образец и датчик магнитометра ЯМР, возбуждают магнитное поле H_1 (точка A на линии 1). Магнитное поле соленоида намагничивает ферромагнитные вставки 3 и 4 и за счет концентрации магнитного потока в полюсных наконечниках в зазоре между их полюсами создает дополнительное магнитное поле H_{ins} к полю соленоида. Максимальное значение суммарного магнитного поля соленоида и вставок имеет место в зазоре

между полюсами вставок, в котором расположен исследуемый участок образца.

Затем замыкают сверхпроводниковый ключ образца путем отключения нагревателя, увеличивают ток в соленоиде от I_1 до $\sim I_0$ и в его центре возбуждают магнитное поле H_{01} , а в зазоре между полюсами вставок – заданное значение поля $H_0 = H_{01} + H_{ins}$. Одновременно под действием изменяющегося магнитного поля соленоида от H_1 до H_{01} в замкнутом образце наводится ток, который создает собственное магнитное поле, направленное в противоположную сторону по отношению к полю соленоида. Суммарное значение магнитного поля соленоида и образца представлено линией AB . Магнитометром ЯМР в режиме слежения измеряют суммарное поле соленоида и образца.

По достижении критического значения тока на выбранном участке образца, расположенного в зазоре между полюсами вставок, этот участок переходит в нормальное резистивное состояние, и наведенный в нем ток уменьшается до нуля (линия BC). Зная величину магнитного поля соленоида H_{01} при токе I_0 , при котором произошел переход образца в нормальное состояние, из выражения $H = 0.2\pi I/R$ [11], связывающего ток и магнитное поле в центре кругового витка радиусом R , вычисляют его критический ток. Отметим, что начальное значение тока в соленоиде I_1 перед замыканием сверхпроводникового ключа образца выбирают равным $(90-95)I_0$. Его величина зависит от суммарного поля соленоида и вставок, материала и размеров образца.

Аналогично определяют локальное значение критического тока образца в магнитном поле на другом участке образца b . Для этого образец вместе с подложкой 5 при помощи штанги 8 поворачивают так, чтобы исследуемый участок образца был расположен в максимальном магнитном поле – в зазоре между полюсами вставок. Поворачивая образец вокруг оси, измеряют локальные значения критического тока по длине образца в зависимости от величины магнитного поля и направления деформации сверхпроводника.

Длина участка образца, на котором проводили испытания на критический ток, определяется размером полюсов вставок. Минимальный размер полюсов составляет несколько миллиметров, что позволяет измерить локальное значение критического тока образца практически в точке.

Для выяснения одной из возможных причин изменения локального значения критического тока по длине образца (если это имеет место) можно визуально проконтролировать качество композитного сверхпроводникового провода. С этой целью на заданном участке провода, например, из сплава НТ-50 методом травления в растворе азотной кислоты удаляют медное покрытие и под микроскопом исследуют участок на предмет наличия дефектов. В многожильном проводе с количеством сверхпроводниковых жил >1000 шт. и при диаметре жилы $\approx 10 \mu\text{m}$ одной из причин уменьшения локального значения критического тока могут быть обрывы жил.

Предложенную методику можно использовать для измерения критического тока соединительных контактов сверхпроводниковых проводов, вы-

полненных, например, пайкой различными припоями, точечной электрической сваркой или холодной сваркой, в зависимости от величины магнитного поля [9,10]. Исследуемый образец также изготавливают в виде замкнутого кругового витка. Соединительный контакт, выполненный на его концах, размещают в зазоре между полюсами вставок, а сам образец – на подложке соосно с соленоидом и в его центре. Возбуждение и определение критического тока соединительного контакта выполняют по описанной выше методике.

Существенной характеристикой соединительного контакта сверхпроводников является его остаточное сопротивление, величина которого важна при создании сверхпроводниковых соленоидов с высокой стабильностью магнитного поля на уровне 10^{-7} – 10^{-9} rel. unit/h. Такие соленоиды применяются, например, в спектрометрах электронного парамагнитного и ядерного магнитного резонанса. Расчеты показывают, что для обеспечения указанной стабильности поля в солеоидах индуктивностью ≈ 10 Н остаточное сопротивление соединительных контактов должно быть менее 10^{-11} – 10^{-12} Ω . Для определения такого сопротивления контакта путем измерения затухания тока в замкнутом соленоиде потребуются десятки и даже сотни часов, что не всегда возможно. Намного проще измерять затухание тока в замкнутом контуре с малой индуктивностью, например, в замкнутом витке индуктивностью $\approx 10^{-7}$ Н. В этом случае время измерения затухания тока сократится примерно во столько раз, во сколько отличаются величины индуктивности соленоида и контура.

Остаточное сопротивление контакта замкнутого сверхпроводникового образца, на котором происходит затухание тока и создаваемого им магнитного поля, определяют из выражения

$$H(t) = H(0)[\exp(-Rt / L)], \quad (2)$$

где $H(0)$ и $H(t)$ – соответственно начальное и конечное значения магнитного поля, t – время наблюдения, R – остаточное сопротивление контакта, L – индуктивность образца. Если параметры образца удовлетворяют условию $Rt/L \ll 1$, то выражение (2) можно записать в виде

$$H(t) = H(0)(1 - Rt / L), \quad (3)$$

откуда сопротивление контакта

$$R = \frac{L}{t} \cdot \frac{H(0) - H(t)}{H(0)}. \quad (4)$$

В заключение отметим, что для обеспечения высокой точности измерения затухания тока в замкнутом контуре малой индуктивности, обусловленного остаточным сопротивлением контакта величиной менее 10^{-11} Ω , наиболее эффективным является магнитометр ЯМР.

Выводы

1. Описано устройство и предложена методика измерения локального значения критического тока в сверхпроводниковом замкнутом образце, возбуждение тока в котором осуществляется индуктивным путем при вводе тока в соленоид.

2. Использование ферромагнитных вставок с коническими полюсными наконечниками обеспечивает концентрацию и увеличение магнитного поля на исследуемом участке кольцевого образца на 2–3 Т.

3. При измерении критического тока соединительных контактов сверхпроводников последний размещают в зазоре между полюсами вставок (в зоне максимального магнитного поля), а возбуждение тока в образце выполняют также индуктивным путем.

4. Остаточное сопротивление соединительных контактов сверхпроводников определяют по затуханию «замороженного» магнитного поля, создаваемого током в замкнутом образце.

1. *В.Р. Карасик*, Труды Физического института. Т. 121. Вопросы прикладной сверхпроводимости, Наука, Москва (1980), с. 114–167.
2. *Н.В. Таряник, Д.В. Варюхин, Д.О. Федюк*, Приборы и техника эксперимента № 4, 94 (2022).
3. *И.Г. Гавриш, В.В. Пермяков*, в сб.: Вопросы технической сверхпроводимости. Вып. 3, ИФТТ АН СССР, Черногоровка (1979), с. 81–83.
4. *Н.В. Таряник, Д.В. Варюхин, Д.О. Федюк, В.В. Пермяков*, ФТВД **31**, № 4, 104 (2021).
5. *Н.В. Таряник, В.В. Пермяков, И.Г. Гавриш, И.Р. Клименко*, в сб.: Вопросы технической сверхпроводимости. Вып. 3, ИФТТ АН СССР, Черногоровка (1979), с. 111–115.
6. А. с. 635818, М.Кл.² Н01 L 39/14. Н01 F 39/00. Способ запитки сверхпроводящего трансформатора, *В.В. Пермяков, Н.В. Таряник, Л.Н. Горностаева, В.Н. Богин*.
7. А. с. 673093, М.Кл.² Н01 L 39/24. Устройство для испытания сверхпроводников, *В.В. Пермяков, Н.В. Таряник, В.Г. Терещенков, Л.Н. Горностаева*.
8. *А.Д. Копылов, В.П. Коржов, Г.М. Коржова, В.А. Марченко, Ю.А. Туфлин*, в сб.: Вопросы получения сверхпроводящих материалов, ИФТТ АН СССР, Черногоровка (1983), с. 39–48.
9. *А.Я. Лаптиено, В.А. Похилов*, в сб.: Вопросы атомной науки и техники. Серия: Общая и ядерная физика, ХФТИ АН УССР, Харьков (1986), вып. 2(6), с. 27–30.
10. *В.И. Курочкин, А.Я. Лаптиенко, В.А. Похилов, В.П. Афанасенко*, в сб.: Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез, Государственный комитет по использованию атомной энергии СССР, Москва (1984), вып. 4(17), с. 40–43.
11. *Э.Д. Монтгомери*, Получение сильных магнитных полей с помощью соленоидов, Мир, Москва (1971).

N.V. Taryanik, D.V. Varyukhin, V.F. Zavodovskii, L.N. Prokof'eva, V.N. Solyonyi

DEVICE AND METHOD FOR LOCAL DIAGNOSTICS OF THE CRITICAL CURRENT OF A SUPERCONDUCTOR

A device and methods of diagnostics of local value of the critical current of a superconducting sample in the form of closed round circuit are described. Excitation of current within the sample occurs in inductive way at the emergence of current in the solenoid. An increase and concentration of magnetic field at the tested part of the sample is provided by ferromagnetic inserts with conic pole tags fixed at the hole of the solenoid. When the critical current of the connection contacts is measured, the contacts are positioned in the gap between the insert poles in the maximum magnetic field and the sample is located in the solenoid field.

Keywords: superconducting solenoid, ferromagnetic inserts, magnetic field, local value of the critical current, tested sample, connection contact

Fig. 1. Device for measurement of the local value of the critical current of a superconductor

Fig. 2. Scheme of the superconducting sample: SCK is the superconducting key, I is current, ε is deformation

Fig. 3. Current excitation in the superconducting sample: I – magnetic field of solenoid; 2 – total magnetic field of the solenoid and the inserts

**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 «exр», а не как «e» в степени.

4. Рисунки требуется предоставить в черно-белом варианте отдельными файлами. Рисунок, помещаемый на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на ½ страницы – 7 см. Для рисунков в растровых (bitmap) форматах допустимое разрешение – не менее 300 dpi. При этом в файле размер изображения по горизонтали, включая подписи по осям,

должен быть не менее 800 пикселей для рисунка на $\frac{1}{2}$ ширины страницы и 1600 пикселей – на всю ширину. Все надписи на рисунках должны быть на английском языке, а их число сведено к минимуму.

5. Аннотация (не более 15 строк) должна содержать цель работы, метод ее достижения, основные результаты. В редакцию представляется текст аннотации (с указанием авторов и названия статьи) на русском и английском языках на отдельных страницах.

6. Ключевые слова (не более 10 терминов) на русском и английском языках должны отражать суть статьи. Не допускается использование аббревиатур.

7. Список литературы приводится в конце статьи в порядке упоминания в тексте. В библиографическом описании указываются инициалы и фамилии всех авторов, а далее:

а) для книги – названия книги, издательства и города, год издания (в круглых скобках):

А.Ф. Иоффе, Физика кристаллов, ГИЗ, Москва (1929).

б) для статьи в журнале – название, том, номер журнала, номер первой страницы статьи, год издания (в круглых скобках):

С.А. Фирстов, Ю.Н. Подрезов, Н.И. Даниленко, Е.М. Борисовская, Н.В. 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*

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

Издатель: ФГБНУ ДОНФТИ
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 283048
Св. № 000102, сер. ААА, 15.02.2017 г.

Подп. в печать 03.10.2023 г. Формат 70x108/16. Бумага офс. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 10.76. Уч.-изд. л. 11.14. Тираж 100 экз. Зак. № . Цена свободная.