

Национальная
академия наук
Украины
Донецкий физико-
технический
институт
им. А.А. Галкина

Физика и Техника Высоких Давлений

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

том 16
3 2006

Содержание

<i>ВЕНГЕРОВ И.Р.</i> Теплофизика деформируемых твердых тел (Обзор). III. Модели мезоуровня	7
<i>ТЕРЕХОВ С.В.</i> Вириальное уравнение состояния «решеточного» газа и его поведение в окрестности критической точки фазового перехода	27
<i>БОМБА А.Я., КАШТАН С.С., КЛЕПКО В.В., КОЛУПАЕВ Б.Б., ЛЕБЕДЕВ Е.В.</i> Исследование кинетических свойств изотропных сред методом квазиконформных отображений	41
<i>ДБЯЧЕНКО А.И., БОЙЛО И.В.</i> Анализ модуля жесткости в 3D XY-модели с позиции межплоскостной связи	48
<i>АРТЕМОВ А.Н., КУЗОВЛЕВ Ю.Е., МЕДВЕДЕВ Ю.В., ПРОХОРОВ А.Ю., КОССЕ А.И., ХОХЛОВ В.А., ЛЕВЧЕНКО Г.Г., МИКНЕЕНКО Р.</i> Скачки потока в YBCO-пленках вблизи T_c	60

<i>ТОКИЙ В.В., ПЕРЕКРЕСТОВ Б.И., КУЗЬМИН Е.В., ДАНИЛЕНКО И.А., КОНСТАНТИНОВА Т.Е., ТОКИЙ Н.В.</i> Импедансная спектроскопия керамики на основе нанокристаллических порошков $ZrO_2 + 3 \text{ mol\% } Y_2O_3$, компактированных гидростатическим давлением	69
<i>БОЙЧЕНКО Д.И., БОЙЧЕНКО В.А., ТАРЕНКОВ В.Ю., ДЬЯЧЕНКО А.И., КРИВОРУЧКО В.Н.</i> Полярные эффекты в микроконтактах с манганитами: влияние давления	76
<i>ШАЛАЕВ Р.В., ПРУДНИКОВ А.М., ВАРЮХИН В.Н., ТУРКА В.Н., ЯКОВЕЦ А.А., ЖИХАРЕВ И.В., БЕЛЯЕВ Б.В., ГРИЦКИХ В.А.</i> Особенности роста пленок нитрида углерода в присутствии травящих компонент в ростовой атмосфере	88
<i>ПАШИНСКАЯ Е.Г.</i> Изменение физико-механических свойств и структурная перестройка меди при комбинированной интенсивной пластической деформации разнонаправленным кручением	96
<i>БЕЙГЕЛЬЗИМЕР Я.Е., РЕШЕТОВ А.В., СЫНКОВ С.Г.</i> Уширяющая экструзия как метод устранения неравномерности свойств по сечению заготовки	108
<i>ВЫСОЦКИЙ Е.Н.</i> Напряжения в зоне разрушения при нагружении длинномерного стержня трехточечным изгибом	114
<i>НОГА И.В.</i> Термодинамика воздействия высокого давления и температуры на микроорганизмы и витамины	126
<i>КИРИЛЛОВ А.К., СЛЮСАРЕВ В.В.</i> Исследование процесса уплотнения ископаемых углей при деформировании образцов в камере высокого давления	137

Contents

<i>VENGEROV I.R.</i> Thermal physics of deformable solids (Review). II. Mesolevel models	7
<i>TEREKHOV S.V.</i> Virial equation of state of the «lattice» gas and its behavior in the vicinity of phase-transition critical point	27
<i>BOMBA A.YA., KASHTAN S.S, KLEPKO V.V., KOLUPAEV B.B., LEBEDEV E.V.</i> Investigation of kinetic properties of isotropic media by the quasiconformal mapping method	41
<i>DYACHENKO A.I., BOYLO I.V.</i> Analysis of rigidity modulus within the 3D XY model from the interplane bond standpoint	48
<i>ARTEMOV A.N., KUZOVLEV YU.E., MEDVEDEV YU.V., PROKHOROV A.YU., KOSSE A.I., KHOKHLOV V.A., LEVCHENKO G.G., MIKHEENKO P.</i> Flux jumps in YBCO films near T_c	60
<i>TOKIY V.V., PEREKRESTOV B.I., KUZMIN E.V., DANYLENKO I.A., KONSTANTINOVA T.E., TOKIY N.V.</i> Impedance spectroscopy of ceramics based on nanocrystalline $ZrO_2 + 3 \text{ mol\% } Y_2O_3$ powders compacted by hydrostatic pressure	69

<i>BOICHENKO D.I., BOICHENKO V.A., TARENKOV V.YU., DY- ACHENKO A.I., KRIVORUCHKO V.N.</i> Polaronic effects in microjunc- tions with manganites: pressure effect	76
<i>SHALAEV R.V., PRUDNIKOV A.M., VARYUKHIN V.N., TURKA V.N., YAKOVEC A.A., ZHIKHAREV I.V., BELYAYEV B.V., GRITSKIKH V.A.</i> Features of carbon nitride films growth at presence of etching compo- nent in the growth atmosphere	88
<i>PASHINSKAYA E.G.</i> Changes in physico-mechanical properties and re- arrangement of copper structure under combined severe plastic defor- mation by alternating twisting	96
<i>BEYGELZIMER YA.E., RESHETOV A.V., SYNKOV S.G.</i> Spread extru- sion as a method of eliminating a nonuniformity in properties across billet section	108
<i>VYSOTSKIY E.N.</i> Stresses in ruptured zone at loading long-length rod by three-point bending	114
<i>NOGA I.V.</i> Thermodynamics of the high pressure and temperature im- pact on microorganisms and vitamins	126
<i>KIRILLOV A.K., SLYUSAREV V.V.</i> Investigation of coal densification process by deformation of samples in the high pressure chamber	137

Зміст

<i>ВЕНГЕРОВ І.Р.</i> Теплофізика твердих тіл, що деформуються (Огляд). III. Моделі мезорівня	7
<i>ТЕРЕХОВ С.В.</i> Віріальне рівняння стану «граткового» газу і його поведінка поблизу критичної точки фазового переходу	27
<i>БОМБА А.Я., КАШТАН С.С., КЛЕПКО В.В., КОЛУПАЄВ Б.Б., ЛЄБЄДЄВ Є.В.</i> Дослідження кінетичних властивостей ізотропних середовищ методом квазіконформних відображень	41
<i>ДЯЧЕНКО О.І., БОЙЛО І.В.</i> Аналіз модуля жорсткості у 3D ХУ-моделі з позиції міжплощинного зв'язку	48
<i>АРТЬОМОВ А.М., КУЗОВЛЄВ Ю.Є., МЄДВЄДЄВ Ю.В., ПРОХОРОВ А.Ю., КОССЕ О.І., ХОХЛОВ В.О., ЛЕВЧЕНКО Г.Г., МІКНЕЕНКО Р.</i> Стрибки потоку у YBCO-плівках поблизу T_c	60

<i>ТОКІЙ В.В., ПЕРЕКРЬОСТОВ Б.І., КУЗЬМІН Е.В., ДАНИЛЕНКО И.А., КОНСТАНТИНОВА Т.С., ТОКІЙ Н.В.</i> Імпедансна спектроскопія ке- рамики на основі нанокристалічних порошків $ZrO_2 + 3 \text{ mol\% } Y_2O_3$, компактованих гідростатичним тиском	69
<i>БОЙЧЕНКО Д.І., БОЙЧЕНКО В.О., ТАРЕНКОВ В.Ю., ДЬЯЧЕНКО О.І., КРИВОРУЧКО В.М.</i> Поляронні ефекти в мікроконтактах з манганітами: вплив тиску	76
<i>ШАЛАСЬ Р.В., ПРУДНІКОВ А.М., ВАРЮХІН В.М., ТУРКА В.Н., ЯКОВЕЦЬ О.О., ЖИХАРЄВ І.В., БЄЛЯЄВ Б.В., ГРИЦЬКИХ В.А.</i> Особливості росту плівок нітриду вуглецю в присутності травля- чих компонентів у ростовій атмосфері	88
<i>ПАШИНСЬКА Є.Г.</i> Зміна фізико-механічних властивостей і струк- турна перебудова міді при комбінованій інтенсивній пластичній деформації різноспрямованим крученням	96
<i>БЕЙГЕЛЬЗІМЕР Я.Ю., РЕШЕТОВ А.В., СИНКОВ С.Г.</i> Розши- рююча екструзія як метод усунення нерівномірностей властиво- стей по перерізу заготовки	108
<i>ВИСОЦЬКИЙ Є.М.</i> Напруження у зоні руйнування при наванта- женні довгомірного стержня триточковим згином	114
<i>НОГА І.В.</i> Термодинаміка впливу високого тиску і температури на мікроорганізми і вітаміни	126
<i>КИРИЛОВ А.К., СЛЮСАРЄВ В.В.</i> Дослідження процесу ущіль- нення викопного вугілля при деформуванні зразків у камері висо- кого тиску	137

PACS: 05.70.-a, 62.50.-p

И.Р. Венгеров

ТЕПЛОФИЗИКА ДЕФОРМИРУЕМЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

(Обзор)

III. МОДЕЛИ МЕЗОУРОВНЯ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 27 января 2006 года

Статья представляет собой продолжение (третью часть) обзора «Теплофизика деформируемых твердых тел» (см. ФТВД № 1,2 за 2006 г.). Приведены основные термодинамические соотношения, используемые при построении мезомodelей, механические модели и модели переноса массы и тепла. Кратко рассмотрены модели этих процессов в наносистемах.

1. Термодинамические соотношения

1.1. Термодинамика деформирования

Методы термодинамики широко применяются в моделях деформирования твердых тел [3,18,30,31,34,36,40,44,47,146,160,162–168]*. Структурными элементами этих методов являются: термические и калорические уравнения состояния, начала термодинамики, формулы для свободной энергии и других потенциалов, уравнения Максвелла [169].

Классический вывод уравнения состояния основан на теории вириала Клаузиуса [118] и дает

$$PV + G(V) = \gamma E_a, \quad \gamma = -\frac{d \ln \nu_a}{d \ln V}. \quad (29)$$

Здесь P – внешнее давление на твердое тело, V – его объем, $G(V) = V \frac{d}{dV} W(V)$

(где $W(V)$ – потенциальная энергия грамм-атома кристалла), γ – постоянная Грюнайзена, E_a – энергия колебаний атомов, ν_a – их частота. При $P = 0$ из (29) следует закон Грюнайзена [118]. Более общий вывод (29) дан Дебаем [93,118]. Это уравнение приводится к виду, аналогичному уравнению Ван-дер-Ваальса [93]:

* В данной и последующих частях обзора используется сквозная нумерация литературных источников, формул и таблиц (начало см. в № 1,2 ФТВД за 2006 г.).

$$(P + P_{\text{int}})(V - V_0) = z\gamma E_a, \quad z = \frac{V - V_0}{V}, \quad z\gamma = 2/3. \quad (30)$$

Здесь P_{int} – внутреннее давление в кристалле (за счет межатомного взаимодействия), V_0 – свободный объем кристалла.

Часто встречается утверждение, что уравнением состояния твердого тела является закон Гука: $\sigma = E\epsilon$, где σ , E , ϵ – соответственно напряжение, модуль Юнга и относительное удлинение тела. В [166], в частности, это уравнение записывается в виде $l = l(\sigma, T)$ при $P, V = \text{const}$. Затем длину стержня l разлагают в ряд и в линейном по σ приближении получают вышеприведенную формулу. При этом модуль Юнга определяют соотношением

$$E = l_0 \left(\frac{\partial \sigma}{\partial l} \right)_T, \quad (31)$$

где E – модуль Юнга, являющийся постоянной материала, l_0 – начальная длина стержня. Ясно, что (31) некорректно, а связь закона Гука с уравнением состояния требует отдельного анализа.

Калорическое уравнение состояния упругодеформированного стержня, следующее из начал термодинамики, приведено в [166]:

$$TdS = dU + PdV - \sigma\Omega dl. \quad (32)$$

Здесь T , S , U – соответственно температура, энтропия и внутренняя энергия; σ – напряжение; Ω – площадь поперечного сечения стержня. Отнесение в (32) термодинамических функций к единице объема недеформированного стержня и использование уравнений Максвелла приводит к соотношениям

$$U_V(T, \sigma) = U_V(T, 0) + \left(1 - \frac{T}{E} \frac{dE}{dT} \right) \frac{\sigma^2}{2E}, \quad (33)$$

$$i_V(T, \epsilon) = i_V(T, 0) - E\epsilon, \quad S_V(T, \sigma) = S_V(T, 0) - \frac{dE}{dT} \frac{\sigma^2}{2E}.$$

Из (33) следует, что энтропия и внутренняя энергия при деформировании возрастают (поскольку $dE/dT < 0$), причем как при растяжении, так и при сжатии стержня; энтальпия i_V при сжатии возрастает ($\epsilon < 0$), а при растяжении – убывает ($\epsilon > 0$). Численные оценки для стального стержня при комнатной температуре и $\sigma = 20 \text{ kg/mm}^2$ показали, что $\Delta U_V \approx 0.023 \text{ cal/cm}^3$, а $\Delta i_V \approx -46.8 \text{ cal/cm}^3$ [166].

Теплоемкости упругодеформированного стержня (при $\sigma = \text{const} - C_\sigma$ (аналог C_P), при $\epsilon = \text{const} - C_\epsilon$ (аналог C_V)) находятся из (32):

$$C_\sigma = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\sigma, \quad C_\epsilon = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\epsilon. \quad (34)$$

В итоге получено [166]:

$$C_\sigma - C_\epsilon = \frac{T\sigma^2}{\rho E^3} \left(\frac{dE}{dT} \right)^2, \quad C_\sigma \approx C_\epsilon \approx C_P \approx C_V, \quad (35)$$

где ρ – плотность материала. Второе соотношение (35) следует из первого в силу слабой зависимости E от температуры:

$$[(dE/dT)(T/E)]^2 \ll 1.$$

Известны два вида упругой деформации: изотермическая («медленная», при $dT = 0$) и адиабатическая («быстрая», при $dS = 0$). В первом случае из (32) при $V = \text{const}$ следует

$$\Delta Q = T \Delta S = \frac{T \alpha \sigma}{\rho}, \quad \alpha = \frac{1}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{\sigma, P}, \quad (36)$$

где ΔQ – теплоотдача сжатого стержня (на единицу веса), $\alpha = \beta/3$ – коэффициент линейного расширения. Во втором случае начальная температура стержня T_0 изменяется по закону

$$T = T_0 \exp \left(- \frac{\alpha \sigma}{\rho C_P} \right). \quad (37)$$

Если нельзя пренебречь изменением объема стержня (что имело место ранее), необходимо наряду с относительным удлинением стержня $\varepsilon = \Delta l/l_0$ учитывать и относительное изменение его сечения (введением $\varepsilon_1 = \Delta l_1/l_1$, где l_1 – сторона квадратного сечения стержня). Тогда относительное изменение объема выражается формулой

$$\frac{dV}{V_0} = (1 - 2\nu) d\varepsilon, \quad \nu = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon}, \quad (38)$$

где $V_0 = l_0 l_1^2$ – начальный объем, ν – коэффициент Пуассона ($\nu \approx 0.25-0.30$). Теперь, подставив (38) в (32) и осуществив замену

$$\sigma \rightarrow \sigma - (1 - 2\nu)P, \quad (39)$$

все ранее приведенные формулы можно записать для случая $V \neq \text{const}$. Учет изменения объема стержня позволяет выявить влияние гидростатического давления P на параметры деформирования.

В моделях механики сплошной среды, применяемых для описания процессов на мезо- и макроуровнях, используется континуальный подход, в рамках которого термодинамика деформирования изложена в [36].

Работа сил внутренних напряжений в единице объема тела равна

$$\delta R = - \sigma_{ik} \delta u_{ik}, \quad (40)$$

где δ – символ малого изменения, σ_{ik} – тензор упругих напряжений, u_{ik} – тензор малых деформаций (i, k – индексы декартовых координат),

$$u_{ik} = u_{ki} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right). \quad (41)$$

Основное термодинамическое соотношение (32) теперь принимает вид

$$dU = TdS + \sigma_{ik} du_{ik}, \quad (42)$$

где все величины отнесены к единице объема недеформированного тела.

Из (42) следует

$$\sigma_{ik} = \left(\frac{\partial U}{\partial u_{ik}} \right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial u_{ik}} \right)_T. \quad (43)$$

Разложение свободной энергии F в ряд по степеням u_{ik} с точностью до членов второго порядка приводится к виду

$$F = \mu \left(u_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} u_{ll} \right)^2 + \frac{K}{2} u_{ll}^2, \quad (44)$$

где μ и K – соответственно модули сдвига и всестороннего сжатия ($\mu, K > 0$).

Из (43), (44) следует

$$\sigma_{ik} = K u_{ll} \delta_{ik} + 2\mu \left(u_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} u_{ll} \right). \quad (45)$$

Обращение (45) для малых u_{ik} дает закон Гука

$$u_{ik} = \frac{1}{9K} \delta_{ik} \delta_{ll} + \frac{1}{2\mu} \left(\sigma_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \sigma_{ll} \right). \quad (46)$$

Связи параметров деформаций в изотермическом и адиабатическом приближениях

$$\begin{aligned} \frac{1}{K_{ad}} &= \frac{1}{K} - \frac{T\beta^2}{C_p}, \quad E_{ad} = E \left(1 + \frac{ET\beta^2}{9C_p} \right), \\ \mu_{ad} &= \mu, \quad \nu_{ad} = \nu \left[1 + \left(1 + \nu^{-1} \right) \frac{ET\beta^2}{9C_p} \right], \end{aligned} \quad (47)$$

где величины с индексом ad и без индекса соответствуют адиабатическому и изотермическому случаям.

Пластическое деформирование, в отличие от упругого, необратимо, что требует использования аппарата неравновесной термодинамики [11,30,31,36,167,168,170,171]. Пластические деформации протекают в неоднородных полях напряжений, температур и химического потенциала, что может быть описано на основе первого начала, записанного в виде [167]:

$$\rho T dS = \rho dU - \sigma_{ik} d\epsilon_{ik} - \phi_i dz_i + A_k da_k, \quad (48)$$

где S, U – удельная энтропия и внутренняя энергия; $\sigma_{ik}, \epsilon_{ik}$ – соответственно тензоры напряжений и деформаций; ρ, T – плотность и температура металла; ϕ_i, z_i – локальные значения химпотенциала и концентрации компонентов; A_k, a_k – обобщенные силы и координаты. Из (48) следует основное в неравновесной термодинамике уравнение баланса энтропии

$$\rho \frac{\partial^i S}{\partial t} = \left\{ \rho \frac{\partial^i S}{\partial t} \right\}_B - \frac{q}{T^2} \nabla T - \frac{J}{T} \nabla (\varphi^{(l)} - \varphi) + \left\{ \rho \frac{\partial^i S}{\partial t} \right\}_D. \quad (49)$$

Первый член в правой части (49) описывает вязкую диссипацию механической энергии. Если можно пренебречь изменением объема металла (что для пластической деформации общепринято), этот член принимает форму $\sigma'_{ik} d\dot{\varepsilon}_{ik}$, где σ'_{ik} – тензор диссипации упругой энергии [36], $\dot{\varepsilon}_{ik} = d\varepsilon_{ik}/dt$. Во втором члене, описывающем энтропогенез за счет теплопереноса, плотность потока тепла $q_i = -\lambda_{ik} \partial T / \partial x_k$ ($\lambda_{ik} = \lambda_{ki}$). Третий член описывает массоперенос, в нем $(\varphi^{(l)} - \varphi)$ – избыточный химический потенциал ($\varphi^{(l)}$ – химпотенциал в зонах трещинообразования). Плотность массопотока $J_i^{(j)} = -\gamma_{ik} \partial(\varphi_j - \varphi) / \partial x_k$, где γ_{ik} – кинетический коэффициент массопереноса (для диффузии $\gamma_{ik} \sim D_{ik}$). Последний член в правой части (49) характеризует дислокационный вклад в производство энтропии. Плотность потока дислокаций

$$(b\rho_D\omega)_i = -\frac{L}{\rho} \gamma_{ik} \frac{\partial(\varphi_D - \varphi)}{\partial x_k}, \quad (50)$$

где b – модуль вектора Бюргерса, ρ_D – плотность дислокаций, ω – средняя скорость их движения, L – характерный размер кристалла. Выражение для $\text{grad}(\varphi_D - \varphi)$ содержит слагаемые $\sim \text{grad}\sigma$ и $\text{grad}T$ (а в электрическом поле появляется и $\text{grad}\varphi_E$).

Развитие процесса пластической деформации определяется соотношением конкурирующих потоков энергии [167]. Оценки вероятностей различных необратимых процессов осуществлены по соответствующим временам релаксации [167]. Оценка температурной зависимости времен релаксации теплопереноса τ_λ и диффузии τ_D позволила выявить влияние на пластическую деформацию тепло- и массопереноса [168]. При низких температурах установлено определяющее влияние теплопроводности. При высоких (близких к T_m) температурах коэффициент самодиффузии D резко возрастает, что приводит к определяющему влиянию диффузии на пластические деформации. В этих предельных ситуациях дислокации не играют существенной роли; их влияние проявляется в области промежуточных температур (от дебаевской до несколько меньших температуры плавления).

Тепловой режим процесса деформирования значительно влияет на свойства материалов. Оценка этого влияния на процесс низкотемпературного гидропрессования осуществлена в [172]. Использовались элементарные (алгебраические) тепловые балансы с учетом работы пластической деформации A_{pl} и работы сил трения A_{fr} . Приращение температур в центральной части образца было найдено равным 140°C, а в поверхностных слоях – 246°C, что удовлетворительно соответствовало экспериментальным данным.

Для определения тепловых эффектов пластических деформаций, в особенности при технологических процессах, сопровождающихся трением контак-

тирующих шероховатых поверхностей, используют чисто эмпирические формулы и константы [67,70,71,74,94,95,173]. Для случая сварки давлением авторы [173] исследовали выходы полос скольжения на поверхность, интерпретируя их как микровыступы дислокационной природы. При обработке давлением плотность дислокаций возрастает на 5–6 порядков [46]. Образование микровыступов влечет разрыв связей и сопровождается энерговыделением ~ 5 eV, что по оценке [173] эквивалентно тепловому источнику $q_i \sim 10^{-8}$ cal/s. Общая тепловая мощность таких источников $q_\Sigma = 10^8 N^{1/3} \epsilon q_i$ (ϵ – деформация образца, N – объемная концентрация исходных источников дислокаций).

1.2. Термодинамика массопереноса

Рассмотрим термодинамические соотношения для концентрации вакансий и плотности их потоков, определяющих величины коэффициентов диффузии [44] в металлах, подвергаемых различным внешним воздействиям. Внешние поля, увеличивая энергию Гиббса, переводят металл в метастабильное состояние, что изменяет начальную концентрацию вакансий:

$$C = C_0 \exp[-(E' - E)/kT]. \quad (51)$$

Здесь $E' - E$ – изменение энергии образования вакансий, определяемое энергией Гиббса Φ_g , приходящейся на один атом кристалла. При деформации металла внешней силой энергия Гиббса $\Phi = F - \sigma_{ik} u_{ik}$. Для всестороннего сжатия и растяжения, когда $\sigma_{ik} = \mp p \delta_{ik}$, из (51) следует

$$C = C_0 \exp[\mp (p V_a / kT)], \quad (52)$$

где «–» относится к сжатию, а «+» – к растяжению, $V_a \sim a^3$ – активационный объем. Для однородной упругой деформации (растяжения образца вдоль оси) $\Delta\Phi = \sigma^2/2E$ и (52) принимает вид

$$C = C(\sigma) = C_0 \exp[(\sigma^2 V_a / 2EkT)], \quad (53)$$

где $\sigma = \sigma_{zz}$, E – модуль Юнга.

В неоднородном температурном поле

$$\sigma_{ik} = K\alpha(T - T_0)\delta_{ik} + Ku_{ll}\delta_{ik} + 2\mu\left(u_{ik} - \frac{1}{3}\delta_{ik}u_{ll}\right), \quad (54)$$

где K – модуль всестороннего сжатия, α – коэффициент линейного расширения. Изменение энергии Гиббса теперь будет $\Delta\Phi' = \sigma^2/2E + \Delta\Phi_T$. Соответствующее увеличение концентрации вакансий (по сравнению с (53)) описывается множителем $\exp[\Delta\Phi_T/kT]$, где $\Delta\Phi_T \equiv \alpha\sigma E(T - T_0)/(1 - 2\nu)$.

В ряде случаев деформация металлов определяется в основном диффузией. При этом дислокационные потоки невелики, а градиент концентрации вакансий большой. Образующийся поток вакансий и противоположный ему поток атомов ведут к деформации – диффузионной ползучести. Методы термодинамики необратимых процессов дают выражение для плотности потока массы

$$j_M = -\rho D \frac{(\partial v / \partial C_a)_{\sigma, T}}{(\partial \phi / \partial C_a)_{\sigma, T}} \operatorname{grad} \left(\frac{\sigma^2}{2E} \right), \quad (55)$$

где ρ – плотность металла, D – коэффициент диффузии, v – удельный объем, C_a – концентрация атомов металла, $\phi = \phi_0 + kT \ln C_a$ – энергия Гиббса вакансии. В (55) $(\partial v / \partial C_a)_{\sigma, T} \sim V_v = a^3$, $(\partial \phi / \partial C_a)_{\sigma, T} = kT / C_a$. В итоге (55) принимает вид

$$j_M = -\rho D \left(\frac{V_v C_a}{kT} \right) \operatorname{grad} \left(\frac{\sigma^2}{2E} \right). \quad (56)$$

Для поликристалла со средним размером зерен L из (56) следует

$$j_M \approx (\beta S D V_v C_a \sigma^2) / 2kTEL, \quad (57)$$

где β – числовой коэффициент. Поток массы связан со скоростью деформации $\dot{\epsilon}$: а) при диффузии по всей площади поперечного сечения зерна $j_M = C_a \rho \dot{\epsilon} L$; б) при диффузии по границам зерен $j_M = \frac{C_a}{\delta} \rho \dot{\epsilon} L^2$ (δ – толщина границы зерна). Для случаев а) и б) имеем соответственно

$$\dot{\epsilon} = \alpha' \frac{D V_v \sigma^2}{2kTEL^2}, \quad \dot{\epsilon} = \alpha'' \frac{D' V_v \delta \sigma^2}{2kTEL^3}. \quad (58)$$

Здесь α' , α'' – числовые коэффициенты, D' – коэффициент зернограницной диффузии. Первая из формул (58) – модификация известной формулы Набарро–Херринга

$$\dot{\epsilon} = \frac{10 D V_v}{kTL^2}. \quad (59)$$

На основе этих формул возможен анализ явления сверхпластичности [44].

При процессах сложной многокомпонентной диффузии методы равновесной и неравновесной термодинамики весьма эффективны [7,8,16,39,41,43]. Рассмотрим изотермическую диффузию в бинарной системе, включающей вакансии и атомы двух видов [41]. Уравнения Онзагера для потоков:

$$\begin{aligned} J_1 &= -L_{11} \nabla(\mu_1 - \mu_3) - L_{12} \nabla(\mu_2 - \mu_3) \\ J_2 &= -L_{12} \nabla(\mu_1 - \mu_3) - L_{22} \nabla(\mu_2 - \mu_3) \end{aligned} \quad (60)$$

Здесь L_{ik} – кинетические коэффициенты, μ_k – химические потенциалы атомов сортов A ($k = 1$), B ($k = 2$) и вакансий ($k = 3$). Рассматриваемый твердый раствор считается идеальным: $\mu_i = \psi_i(T) + kT \ln C_i$, $\nabla \mu_i = kT \nabla \ln C_i$. При соблюдении условий независимости потоков атомов каждого сорта от градиента концентрации другого сорта ($L_{12} = 0$) и равновесности вакансий ($C_v = C_v^{(0)}$, $\nabla \mu_3 = 0$) из (60) следует первый закон Фика

$$J_i = -\frac{L_{ii}}{C_i} kT \nabla C_i = -D_i^* \nabla C_i. \quad (61)$$

Для реальных растворов вводится термодинамическая активность a_i : $\mu_i = \mu_i^{st} + kT \ln a_i$, $a_i = \gamma_i C_i$ (γ_i – коэффициент активности). Это вместо (61) дает

$$J_i = -U_i^* kT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right) \nabla C_i. \quad (62)$$

Как следует из (62), при $\partial \ln \gamma_i / \partial \ln C_i < -1$ поток J_i меняет знак – эффект «восходящей» диффузии. Основные соотношения теории диффузии для реальных растворов приводятся к виду

$$J_i = -D_i \nabla C_i + \langle v_i \rangle C_i, \quad \langle v_i \rangle = U_i^* F_i, \quad F_i = -kT \ln \gamma_i. \quad (63)$$

1.3. Термодинамика теплопереноса

В отличие от процессов деформирования и диффузии, для описания которых используют как классическую термодинамику (термостатику), так и термодинамику неравновесных процессов, модели теплопроводности в твердых телах базируются исключительно на последней. Основы термодинамики неравновесных процессов и различные модели (типы краевых задач) теплопроводности широко представлены в литературе [11,25–31,34,35,132–138,151,153]. Некоторые модели теплопереноса в мезосистемах будут рассмотрены далее.

В последнее время в основаниях неравновесной термодинамики обнаружены логические противоречия, для устранения которых предлагаются новые подходы [174,175]. Однако многие проблемы еще ждут своего решения, что требует модернизации существующей парадигмы [117].

2. Механические модели

2.1. Модели дефектов

Такие дефекты, как дислокации, дисклинации, микропоры и микротрещины относятся к объектам мезоуровня. Их механические модели строятся как микро- и макромоделли или их комбинации [1,3,5,9,10,12,13,17,20,23,33,44,47,103–105,112,115,125–127,141,144,145,158,160,162–164].

Микромоделли базируются на классической и квантовой механике. Рассмотрим кратко модели кристаллических решеток с дефектами [17–19,36,47]. Влияние локальной неоднородности решетки (дефекта, примесного атома) на ее колебания изучалось в [176]. Рассматривалась простая решетка, все колебания которой поляризованы в одном направлении. Атом, расположенный в начале координат, имеет отличную от других массу. Уравнение колебаний (плоских волн) записывалось в виде

$$\sum_{\mathbf{r}'} A_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'} \chi(\mathbf{r}') - m \omega^2 \chi(\mathbf{r}) = 0. \quad (64)$$

В работе [177] авторы, отмечая, что любая микромодель дефекта содержит ряд неизвестных атомных коэффициентов (что ведет к иллюзорности результатов, получаемых на основе этой модели), вместо (64) используют уравнение

$$\frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} + \hat{L}\mathbf{u} = 0, \quad (65)$$

где $\mathbf{u} = \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ – вектор смещения атомов, зависящий от дискретного аргумента $\mathbf{r} = n_i \mathbf{a}_i$ ($i = \overline{1, 3}$, n_i – целые числа), \mathbf{a}_i – основные трансляционные периоды решетки. Матрица \hat{L} является разностной: $L_{rr'} = L(r - r')$. Уравнение (65) далее приводится к виду

$$\omega^2 \chi(\mathbf{r}) = \hat{L}\chi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{r}'} L(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \chi(\mathbf{r}'), \quad (66)$$

откуда следует

$$\chi(\mathbf{r}') = \chi_0 e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}'}, \quad \omega^2 = \omega_0^2(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}'} L(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}'}. \quad (67)$$

Учет наличия в решетке точечного дефекта (с координатой \mathbf{r}_j) осуществляется членом $\hat{R}(\mathbf{r}_j)\mathbf{n}$, где матрица локального возмущения \hat{R} действует только на ближайшую окрестность точки \mathbf{r}_j и в координатно-частотном представлении имеет вид

$$\hat{R}(\mathbf{r}_j) = \hat{R}_0^\omega(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j, \mathbf{r}' - \mathbf{r}_j). \quad (68)$$

Далее авторы [177] рассматривают решетки с дефектами: изотопом с массой $m' \neq m$, атомом замещения, вакансией, дислокацией.

К классическим, но не утратившим своего значения, относится и модель дислокации Я.И. Френкеля и Т.А. Конторовой [17, 178]. Межатомное взаимодействие ближайших соседей одномерного кристалла (атомной цепочки) рассматривается в гармоническом приближении. Энергия кристалла определяется не только относительным смещением соседних атомов, но и абсолютным смещением атомов во внешнем потенциальном поле с энергией $W = \sum_n F(u_n)$, где $F(u + a) = F(u)$. Для малых смещений $F(u) = 0.5Ku^2$, $K = F''(0) > 0$. Энергия W описывает воздействие несдвинутой половины кристалла на расположенные вдоль оси Ox атомы. Функция $F(u)$ нелинейна:

$$F(u) = A \sin^2 \pi \frac{u}{a}, \quad A = \text{const}. \quad (69)$$

Уравнение движения атомной цепочки

$$m\ddot{u}_n = \alpha_0(u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1}) - \frac{dF}{du_n}. \quad (70)$$

Для случая длинных волн ($\lambda \gg a$) переходят к континуальной модели, осуществляя трансформацию мезомодели (70) в макромодель вида

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = S_0^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + f(u), \quad S_0^2 = \frac{\alpha_0}{m} a^2, \quad f(u) = -\frac{1}{m} \frac{dF}{du}. \quad (71)$$

Переход к континуальному описанию оказался весьма эффективным приемом, позднее неоднократно использовавшимся. Упругие поля в кристаллах с дефектами изучаются, как правило, методами теории упругости [9,17,18,36,179]. В частности, таким образом были описаны упругие взаимодействия дислокаций и их ансамблей, движение дислокаций в кристалле [17,36]. Взаимодействие упругих полей мезообъектов с температурными полями и полями потенциала массопереноса рассматриваются редко [18].

2.2. Диффузионно-вязкое течение

Пластическое деформирование твердых тел уже было ранее рассмотрено (с термодинамической точки зрения). Поскольку пластичность связывают с движением дислокаций, возможен и механический подход [10,12,17,18,20,24,36,47]. Наряду с пластическим течением кристаллов под большими нагрузками, возможна иная форма движения – диффузионно-вязкое течение (ДВТ), обусловленное малыми нагрузками [47]. Она связана с диффузией вакансий при больших температурах.

Классическая работа [180] посвящена задаче о «залечивании» изолированной поры в кристалле, что важно для физики спекания и физики прочности. Рассматривается случай $\rho = R/L \gg 1$, где R, L – соответственно радиус поры и характерный линейный размер элемента кристаллической структуры (зерна, блока мозаики и др.). Качественную картину процесса впервые дали Набарро и Херринг [41]. Макроскопическая модель ДВТ строится на соотношении, связывающем усредненный тензор напряжений P_{ik} с тензором скоростей деформации V_{ik} :

$$P_{ik} = P_0 \delta_{ik} + \alpha_{iklm} V_{lm}, \quad V_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial V_i}{\partial x_k} + \frac{\partial V_k}{\partial x_i} \right), \quad V_{ii} = 0. \quad (72)$$

Здесь «вязкий» тензор α_{iklm} зависит от формы и размера зерен (структурная анизотропия), а условие $V_{ii} = 0$ фиксирует сохранение объема. Значения P_{ik} и V_{ik} усреднены по малому макрообъему. Уравнение равновесия, дополняющее (72): $\partial P_{ik} / \partial x_k = 0$. В случае структурной изотропии «вязкий» тензор α_{iklm} сводится к скаляру η (коэффициенту вязкости):

$$P_{ik} = P_0 \delta_{ik} + \eta V_{ik}, \quad P_0 = P_{ll}/3. \quad (73)$$

Поскольку поток атомов равен противоположному потоку вакансий, усредненное значение \bar{V}_{ik} можно записать в виде

$$\bar{V}_{ik} \approx D_v \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x_i \partial x_k} \approx D_v \frac{\bar{\Delta}_c}{L^2}, \quad (74)$$

где D_v – коэффициент диффузии вакансий, L – характерный размер блока (зерна), а вариация концентрации $\bar{\Delta}_c$ на поверхности блока (зерна) связана с несферической частью тензора напряжения:

$$\bar{\Delta}_c = C_0 \frac{\Omega}{kT} P_{nn}, \quad P_{nn} = P_{ik} n_i n_k, \quad \Omega = a^3, \quad (75)$$

где C_0 – равновесная концентрация вакансий вблизи границы. Из (73)–(75) следует:

$$\eta = \frac{kT}{D\Omega} L^2, \quad D = C_0 D_v, \quad (76)$$

что было ранее получено Херрингом. Далее в [180] на основе приведенных уравнений получено:

$$\frac{2}{R(t)} \frac{dR(t)}{dt} = -\frac{1}{\eta} \left(\frac{2\gamma}{R(t)} + P \right),$$

где $R = R(t)$ – радиус поры, γ – поверхностное натяжение, P – внешнее давление. Интеграл этого уравнения позволяет найти время «схлопывания» поры t_* ($R(t_*) = 0$):

$$t_* = \frac{2\eta}{P} \ln \left(1 + \frac{R_0 P}{2\gamma} \right). \quad (77)$$

Для малых давлений ($P \ll 2\gamma/R_0$)

$$R(t) = R_0 - \frac{\gamma}{\eta} t. \quad (78)$$

Соотношение (78) было экспериментально подтверждено. Для кристаллических тел в области предплавления температур $\eta \approx 10^{12}$ Р [180], а для золотой проволоки при комнатной температуре было получено $\eta \approx 10^{14}$ Р [41]. В дальнейшем были построены модели ДВТ в поликристаллических телах [181], в пористых телах [182] и др.

3. Модели массопереноса

3.1. Диффузионное спекание

Процессы массопереноса при диффузионном спекании (т.е. уплотнении пористого тела при высоких температурах) весьма разнообразны [41,47,48], однако доминирующий механизм – диффузия [48]. Теоретические основы физики спекания были заложены в работах Я.И. Френкеля, Б.Я. Пинеса, И.М. Лифшица, Я.Е. Гегузина и др. [41,47]. Уплотнение пористого тела («самопроизвольное») обусловлено, по Я.И. Френкелю, стремлением к уменьшению свободной поверхностной энергии. Кинетику процесса определяет скорость вязкого течения (ползучесть пористой среды). Главную роль играет капиллярное (лапласово) давление на искривленных участках свободных поверхностей. Б.Я. Пинес предложил применить к «пару вакансий» формулу Гиббса–Томсона для избыточного давления пара над изогнутой поверхностью жидкости

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{\sigma \Omega}{rkT}, \quad (79)$$

где σ – поверхностное натяжение, r – радиус кривизны, Ω – атомный объем. Вакансии «испаряются» в кристалл диффузионным путем.

Выделяют три стадии процесса спекания. На первой происходит взаимное притяжение частиц и увеличивается площадь контактов между ними. На второй стадии еще нет замкнутых пор, но межчастичные контакты уже отсутствуют и граница между структурными элементами уже «забыла» начальное положение межчастичных границ (рекристаллизационное смещение границ). На третьей стадии в теле имеются замкнутые изолированные поры и уплотнение состоит в уменьшении их числа и объема.

На первой стадии, когда формируются межчастичные контакты, вблизи вогнутых поверхностей контактных перешейков концентрация вакансий повышена, что увеличивает атомную диффузию и, как следствие, хорду перешейка. Массоперенос осуществляется объемной и поверхностной диффузией и через газовую фазу. Для модельной геометрии контактов «сфера–сфера» и «сфера–плоскость» Ж. Кучинский получил $x^n = A_i t$ (где x – хорда перешейка, t – время, $n = 3$ для переноса через газовую фазу, $n = 5$ для объемной диффузии, $n = 7$ для поверхностной диффузии). Величины A_i зависят от параметров соответствующих процессов (упругости пара, коэффициентов объемной и поверхностной диффузии, поверхностного натяжения).

В случае вязкого течения $x^2 \sim At$, $A \sim \sigma/\eta$, где η – коэффициент вязкости, связанный с коэффициентом объемной диффузии соотношением

$$\eta = \frac{kT}{D} \left(\frac{\bar{l}}{a} \right)^2. \quad (80)$$

Здесь D – коэффициент объемной диффузии, \bar{l} – характерное среднее расстояние между источниками и стоками вакансий, a – период решетки.

Кинетическая кривая усадки при спекании имеет быстрый рост на первой стадии, когда плотность прессовки еще мала и процесс идет в зонах контакта частиц. На второй стадии, когда плотность возросла и становится существенным диффузионное взаимодействие между порами, процесс резко замедляется. Интенсивность усадки на первой стадии связана с наличием двух параллельных механизмов: взаимного скольжения частиц, определяемого коэффициентом граничной диффузии вдоль поверхности контакта; взаимной подстройкой формы частиц под ближайшее окружение, идущей со скоростью объемной диффузии.

3.2. Диффузия по границам

Этим термином будем называть обширный класс процессов: диффузию вдоль протяженных дефектов, по поверхности кристалла, по границам зерен [7,15,39,41–43,181,183].

Примером диффузии вдоль протяженных дефектов является диффузия в глубь кристалла, содержащего одиночную дислокационную трубку, нормальную поверхности [39]. Уравнения массопереноса в модели имеют вид

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \left(\frac{\partial^2 C_1}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_1}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} \right), \quad t > 0, \quad x > 0, \quad r \leq a; \quad (81)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right), \quad t > 0, \quad x > 0, \quad r > a. \quad (82)$$

Здесь индекс 1 относится к дислокационной трубке с радиусом a , величины без индекса – к «хорошей» (бездефектной) области кристалла. Условие сопряжения полей концентраций C_1 и C на границе дефекта имеет вид

$$D_1 \left. \frac{\partial C_1}{\partial r} \right|_{r=a} = D \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=a}. \quad (83)$$

Эта модель предполагает, что диаметр дислокационной трубки много больше постоянной решетки (т.к. в масштабе ячейки кристалла понятия концентрации и коэффициента диффузии не имеют смысла). Вдоль дислокации междоузельная диффузия сильно облегчена, а вакансии уходят в глубь кристалла. Эксперименты подтверждают наличие зон облегченной диффузии вокруг скоплений линейных дислокаций.

В приповерхностном слое кристалла диффузия специфична. Поток массы вдоль слоя толщиной δ , примыкающего к поверхности, можно записать в виде

$$j_\delta = -D_\delta \frac{\partial C_\delta}{\partial x}, \quad (84)$$

где D_δ – эффективный коэффициент диффузии в δ -слое, много больший коэффициента объемной диффузии D : $D_\delta \gg D$. Фактически перенос массы вдоль поверхности кристалла осуществляется тремя путями: через газовую среду, по адсорбционному слою и через объем кристалла. Построение математических моделей встречает ряд трудностей: необходимость учета образования и распада на поверхности комплексов, неоднородность поверхности и ее нестационарность.

Диффузия по границам зерен в кристалле (зернограничная диффузия) описывается моделями, развивающими известную модель Фишера [15,39,41]. Более подробно рассмотрим их далее, поскольку они играют определяющую роль при изучении процессов в наносистемах [15,183].

4. Модели теплопереноса

4.1. Теплоперенос в тонких пленках

Тепловые эффекты в тонких пленках, наносимых (выращиваемых) на поверхности кристаллов (подложек), играют большую роль в метрологии, твердотельных экспериментах и технологиях [14,39,42,49,69,77,78,85,114,116,119,184–188]. Толщины таких пленок, как правило, соответствуют диапазону характерных размеров мезосистем $\sim 10\text{--}10^3 \text{ nm}$ ($10^{-6}\text{--}10^{-4} \text{ cm}$).

Характерные времена процессов теплопереноса τ_0 в этих пленках также малы. По данным [187] для пленок с $\delta \sim 10^{-5}$ см $\tau_0 \sim 10^{-6}$ с. Время прогрева лазерным лучом пленки такой толщины по расчетам составляет $\sim 10^{-10}$ с [188]. В экспериментах с тонкой проводящей пленкой (резистивным элементом) с толщиной $\delta \sim 10^{-6}$ см измерение температуры требовало времени $\tau_0 \sim 10^{-6}$ с. Согласно [189] температура поверхности твердого тела – это температура приповерхностного слоя толщиной $d_0 \sim 10^{-4}$ см, которая может быть измерена с погрешностью $\delta T \sim 10^{-3}$ К.

Использование формулы А. Эйнштейна для относительной флуктуации температуры $\varepsilon = \left[(\delta T)^2 / T_0^2 \right]^{1/2} = 10^{-5}$ (что при $T_0 = 300$ К соответствует $\delta T \approx 0.3 \cdot 10^{-2}$ К) позволило рассчитать характерные размеры l_0 и времена температурной макрорелаксации τ_r для ряда материалов [117]. Для стали (0.1% С), меди и алюминия соответственно $l_0 = 3.3 \cdot 10^{-5}$; $3.4 \cdot 10^{-5}$; $3.9 \cdot 10^{-5}$ см, а $\tau_r = 45 \cdot 10^{-10}$; $5 \cdot 10^{-10}$; $9 \cdot 10^{-10}$ с. Параметры l_0 и τ_r интерпретируются как минимальные макропараметры, «отфильтровывающие» флуктуации температуры.

Рассмотрим конкретные модели теплопереноса в тонких пленках [186–188]. При моделировании тепловых измерений в гиперзвуковых ударных трубах рассматривались системы пленка–подложка в одномерном приближении. Краевая задача теплопереноса с граничным условием II рода на поверхности пленки (задавалась плотность теплового потока) формулировалась как задача теплопроводности в двухслойной системе. На границе пленки с полубесконечным телом (подложкой) задавались условия сопряжения температурных полей и потоков тепла (граничные условия IV рода). Теплофизические параметры слоев были различными. Для различных вариантов граничных условий на поверхности пленки были найдены решения и параметры систем [187].

Расчет температуры тонкой металлической пленки в процессе ее осаждения на подложку был выполнен в [186]. Одномерная задача с нелинейным граничным условием решалась приближенно – интегральным методом Т. Гудмена.

Моделирование процесса оптической записи информации [188] базировалось на анализе теплопереноса в двухслойной системе поглощающая пленка–прозрачная подложка, нагреваемой лазером. Специфика задачи состояла в необходимости учета двух этапов передачи энергии – к электронной и к ионной подсистемам. Энергия лазерного луча вначале поглощается электронной подсистемой, а последующая ее передача ионной подсистеме происходит с запаздыванием. Для полупроводников требуется учет зависимости теплофизических параметров от температуры, т.е. решение нелинейной задачи теплопереноса. Задача решалась численно, методом сеток. Сближение температур электронной и ионной подсистем происходило при $\tau \sim 10^{-8}$ с.

4.2. Температурные поля в облучаемых телах

К таковым относим тела, подвергаемые обработке концентрированными (интенсивными) источниками энергии: лазерным излучением, искровыми и дуговыми разрядами, ионными пучками, радиацией и др. [14,49,61,69,77–79,85,184,188,190]. Специфика моделей теплопереноса в том, что температурная динамика определяется не только краевыми условиями, но и мощностью неоднородно распределенных источников тепла – поглощенного излучения. Возможны сильные локализованные перегревы, ведущие к фазовым переходам (плавление, испарение с поверхностей).

Анализ механического и термического поведения материала, через который проходят ядерные частицы [190], опирается на известный факт: более 90% энергии тяжелой частицы, проходящей через вещество, отдается электронам. Поскольку теплообмен электронной и решеточной подсистем затруднен, разогрев решетки в целом мал, однако возможны сильные локальные «вспышки» температуры. Поскольку время пролета частицы сравнимо с временем релаксации в твердом теле, источник тепла можно считать мгновенным. Температуры электронной T_e и решеточной T_j подсистем удовлетворяют уравнениям

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \lambda_e \nabla^2 T_e - \alpha(T_e - T_j); \quad C_j \frac{\partial T_j}{\partial t} = \lambda_j \nabla^2 T_j + \alpha(T_e - T_j), \quad (85)$$

где C_e , C_j , λ_e , λ_j – соответственно коэффициенты электронной и решеточной подсистем, $\alpha = \pi^2 m S^2 n / 6 \tau_0 T_0$ – коэффициент теплопередачи между подсистемами, T_0 – температура Дебая, τ_0 – время свободного пробега электрона при $T = T_0$, m – масса электрона, S – скорость звука, n – число свободных электронов в единице объема.

Оценка температур «вспышки» и размеров областей их локализации [190] дала: $T_e \approx 10^5$ К, $T_j \approx 10^4$ К для цилиндрических областей длиной $L \approx 10^{-3}$ см и радиусами $\rho_e \approx 10^{-5}$ см, $\rho_j \approx 10^{-6}$ см. Радиус образующейся расплавленной зоны $\rho_m \approx 10^2 a$ (a – постоянная решетки). Авторы считают макроскопическое описание в данной ситуации корректным, невзирая на то, что температуры весьма высоки, а характерные времена процесса ($t \sim 10^{-13}$ с) весьма малы (область физической кинетики). Радиусы областей прогрева ρ_e и ρ_j являются мезоскопическими.

Для описания температурных полей точечных источников постоянной мощности в полубесконечном теле (анализ процесса «обызкивания» [143]) использовались линейные уравнения теплопроводности при линейных граничных условиях; аналитические решения таких задач известны [11,131–134].

Модификация поверхностей и нанесение покрытий с помощью лазерного излучения интенсивно изучаются [69,77,191]. В рамках математического моделирования таких процессов авторы [191] рассчитывали температурное поле сферической частицы, нагреваемой лазерным лучом, плазменной стру-

ей или их комбинацией. Исследовалось нелинейное уравнение теплопроводности с «эффективной» теплоемкостью:

$$\bar{C} = C(T) + W_m \delta(T - T_m) + W_b \delta(T - T_b), \quad (86)$$

где $C(T)$ – удельная теплоемкость вещества, W_m и W_b – скрытые теплоты соответственно плавления и парообразования, T_m и T_b – температуры соответственно плавления и кипения. Для функции источников тепла в частице использовалось сложное аналитическое выражение, а граничные условия на поверхности частицы были III рода и учитывали суммарно лучистый и конвективный теплообмен. Задача решена численно.

5. Модели процессов в наносистемах

5.1. Модели деформирования

К наносистемам как подклассу мезосистем применяют микро- и макро-скопические подходы. Методом молекулярной динамики, в частности, изучалась модель пластической деформации наноструктурного никеля с размером зерен от 3 до 12 nm [105]. Континуальная теория упругости используется как для твердотельных, так и биологических (в частности, клеточных мембран толщиной 10–100 nm) нанообъектов [9,17,192]. Современная степень изученности наномеханических процессов, сложность экспериментов [15,103–107] не позволяют пока построить целостную теорию (систему взаимосвязанных математических моделей). Проблема в том, что такая теория должна описывать объекты и процессы с характерными размерами и временами релаксации, отличающимися на многие порядки. Для систем с характерной длиной $L \lesssim 100$ nm большое значение имеют размерные эффекты [106,107].

Механизмы деформации наноматериалов интенсивно изучаются, однако известные модели носят фрагментарный, в основном эмпирико-оценочный характер [15]. Сверхпластичность наноматериалов по Харту [15] описывается формулой изотермического течения: $\sigma = A \varepsilon^q \dot{\varepsilon}^m$, где A – эмпирическая постоянная, q и m – параметры материала. Зависимости для скорости пластической деформации и напряжения имеют вид

$$\dot{\varepsilon} = M \exp(-Q / RT), \quad \sigma = H \exp(-Q / RT), \quad (87)$$

где $M, H = \text{const}$, а энергия активации Q определяется эмпирически. Обобщенное уравнение сверхпластичности записывается в виде

$$\dot{\varepsilon} = A \frac{D G b}{k T} \left(\frac{b}{d} \right)^p \left(\frac{\sigma}{G} \right)^n, \quad (88)$$

где D – коэффициент диффузии, G – модуль сдвига, b – вектор Бюргерса, d – средний размер зерна, σ – напряжение течения, $p \approx 2$ (для металлов, интерметаллидов и керамик с наноструктурой), если основной механизм акко-

модации – объемная диффузия, и $p \approx 3$ в случае зернограничной диффузии, $n = 1/m$.

Закономерности ползучести наноструктурных материалов описываются аналогично [15]. Для скорости установившейся ползучести известно модифицированное уравнение Кобла:

$$\dot{\epsilon} = \frac{148 D_0 \delta \Omega \sigma_{\text{eff}}}{\pi d^3 k T} \exp(Q^* / kT), \quad (89)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель коэффициента зернограничной диффузии, δ – ширина границы, Ω – атомный объем, $\sigma_{\text{eff}} = \sigma_0 + \sigma$ (σ_0 , σ – соответственно пороговое и приложенное напряжения), d – размер зерна, Q^* – энергия активации зернограничной диффузии.

5.2. Модели диффузии

При моделировании как деформационных, так и диффузионных процессов в наносистемах основополагающее значение имеют модели зернограничной диффузии [15,41,105–107,111,193]. Последняя определяет кинетику многих процессов в наносистемах, поскольку соответствующие коэффициенты диффузии на много порядков превышают таковые для крупнозернистых материалов.

Наиболее часто используется модель Фишера [15,41]. Рассматривается бикристалл с плоской границей зерна, перпендикулярной поверхности, – однородной и изотропной пластиной толщиной δ . Коэффициент зернограничной диффузии D_b много больше коэффициента объемной диффузии D_V . Уравнения модели имеют вид

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = D_V \left(\frac{\partial^2 C_V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_V}{\partial y^2} \right), \quad t > 0, \quad x > \delta/2, \quad y > 0, \quad (90)$$

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 C_b}{\partial y^2} + \frac{2D_V}{\delta} \frac{\partial C_V}{\partial x} \Big|_{x=\delta/2}, \quad t > 0, \quad y > 0. \quad (91)$$

Уравнения (90) и (91) описывают концентрации примесей соответственно в объеме зерна и на его границе, связанные условием $C_V|_{x=\delta/2} = C_b|_{x=\delta/2}$. Считается, что $D_V, D_b = \text{const}$. Решения системы (90), (91) зависят от граничных условий на поверхности кристалла (вида источников примеси). В модификации Уиппла модели Фишера принято $C_V|_{y=0} = C_0 = \text{const}$ (что возможно, если $D_S \gg D_b \gg D_V$, где D_S – коэффициент поверхностной диффузии). В модели Сузуока предполагается нанесение в начальный момент времени на поверхность образца тонкого слоя диффузанта с поверхностной плотностью C_S : $C_V(x,y,0) = C_S \delta(y)$. При этом граница при отжиге для диффузанта непроницаема: $(\partial C_V / \partial y)|_{y=0} = 0$. Использование модели Фишера для обработки экспериментальных данных основывается на классификации режимов зернограничной диффузии. Впервые такая классифика-

ция была предложена Харрисоном [15], который выделил три кинетических режима: *A*, *B*, *C*. В режиме *C* диффузионный поток в кристалле распространяется только вдоль границы зерна, а диффузия в объеме несущественна. Критерий реализации режима *C*: $(D_V t)^{1/2} < \delta/20$. Режим *B* включает в себя диффузию на границе и в объеме зерна, но при этом диффузионные потоки от смежных границ не перекрываются. Условие этого режима $(D_V t)^{1/2} < d/20$. Режим *A* описывает предельные случаи больших времен отжига, малых размеров зерен или относительно больших коэффициентов объемной диффузии. В этих случаях можно использовать эффективный коэффициент диффузии (Харт):

$$D_{\text{eff}} = \tau D_b + (1 - \tau) D_V, \quad (92)$$

где τ – объемная доля вещества границ в поликристалле. Условием применимости приближения квазиоднородной среды (92) является неравенство $(D_V t)^{1/2} \geq 150d$. Полная модель режима *A* пока отсутствует [15].

Методы математического моделирования диффузионных процессов в наносистемах находятся в начальной стадии развития, хотя потребность в них велика [111,183,194].

5.3. Модели теплообмена

Специфика теплообмена в наносистемах согласно [108] заключается в большой роли лучистого теплообмена и размерных эффектов. Температурные поля в таких распространенных наносистемах, как многослойные периодические покрытия (в частности, с периодом в 11.5 nm) [195] и наночастицы [196], определяют ход технологических и эксплуатационных процессов [194–196].

Исследования показали [196], что строение, размеры, форма и ход формирования кристаллов на подложке при электроосаждении металлов определяются процессами массо- и теплообмена в островках роста. Их форма предполагается сферической, с радиусом R . Площади контакта островка с подложкой S_{sub} и электролитом S_{el} , а также объем островка V есть функции краевого угла α :

$$S_{\text{sub}} = \pi R^2 (1 - \cos^2 \alpha), \quad S_{\text{el}} = 2\pi R^2 (1 + \cos^2 \alpha), \quad V = \frac{1}{3} \pi R^3 (2 + 3 \cos \alpha - \cos^3 \alpha). \quad (93)$$

Факторы формы (поверхностные f_{sub} и f_{el} и объемный f_V) вводятся как отношения величин в (93) к их максимальным значениям (πR^2 , $4\pi R^2$ и $\frac{4}{3} \pi R^3$ соответственно). Количество тепла, подводимого к островку в единицу времени в процессе кристаллизации

$$\frac{dQ_1}{dt} = \Delta H \frac{\rho}{\mu} \frac{dV}{dt} = \Delta H \frac{\rho}{\mu} f_V 4\pi R^2 \frac{dR}{dt}, \quad (94)$$

где ΔH – удельная теплота образования твердой фазы, μ – молярная масса, ρ – плотность. Количество теплоты, отводимой за единицу времени от островка к подложке и электролиту

$$\frac{dQ_2}{dt} = \pi R^2 (4\alpha_{el} f_{el} + \alpha_{sub} f_{sub}) (T - T_0), \quad (95)$$

где T – температура островка роста, T_0 – температура электролита и подложки, α_{el} , α_{sub} – коэффициенты теплообмена островка соответственно с электролитом и подложкой. Энергия, необходимая для формирования поверхности островка

$$\frac{dQ_3}{dt} = 2\pi R (4\gamma_{el} f_{el} + \gamma_{sub} f_{sub}) \frac{dR}{dt}, \quad (96)$$

где γ_{el} , γ_{sub} – значения удельной поверхностной энергии островка на поверхностях контакта соответственно с электролитом и подложкой. Количество теплоты, идущей на нагрев островка:

$$\frac{dQ_4}{dt} = C\rho V \frac{dT}{dt} = \frac{4}{3} C\rho f_V \pi R^3 \frac{dT}{dt}, \quad (97)$$

где C – удельная теплоемкость островка роста. Далее авторы [196], используя (93)–(97), получают «кинетическое» уравнение, в левой части которого содержится скорость изменения энтропии в островке: $d(\Delta S)/dt$. На основе этого уравнения затем анализируются частные режимы электроосаждения.

Приведенная модель, очевидно, не содержит «наноспецифики» – используется тепловой баланс, ведущий к системе обыкновенных дифференциальных уравнений (т.е. модель – «точечная» или нульмерная). В термодинамике неравновесных процессов обычно используются уравнения в частных производных, описывающие распределение температуры во времени и пространстве.

166. В.В. Сычев, Сложные термодинамические системы, Энергия, Москва (1970).
167. Н.И. Новиков, в кн.: Физико-механические и теплофизические свойства металлов, Наука, Москва (1986), с. 170–179.
168. В.В. Александров, А.Н. Борзяк, С.В. Боярский и др., в кн.: Физико-механические и теплофизические свойства металлов, Наука, Москва (1986), с. 179–183.
169. В.В. Сычев, Дифференциальные уравнения термодинамики, Высшая школа, Москва (1991).
170. Л.И. Седов, Механика сплошной среды, Т. 1, Наука, Москва (1970).
171. Л.И. Седов, Механика сплошной среды, Т. 2, Наука, Москва (1970).
172. Н.В. Шишкова, Я.Е. Бейгельзимер, Н.А. Кулеско, ФТВД **8**, №3, 111 (1998).
173. Ю.Л. Красулин, В.Н. Тимофеев, в кн.: Физико-механические и теплофизические свойства металлов, Наука, Москва (1986), с. 132–136.
174. Г.А. Мартынов, УФН **166**, 1105 (1996).
175. С.Л. Соболев, УФН **167**, 1095 (1997).
176. И.М. Лифшиц, в кн.: Избранные труды. Физика реальных кристаллов и неупорядоченных систем, Наука, Москва (1987), с. 106–120.
177. И.М. Лифшиц, А.М. Косевич, в кн.: Избранные труды. Физика реальных кристаллов и неупорядоченных систем, Наука, Москва (1987), с. 142–176.
178. Д.Т. Алимов, В.Я. Гольдман, Б.Л. Оксенгендлер, П.К. Хабабулаев, Препринт Р-9-169 Института ядерной физики АН УзССР, Ташкент (1985).

179. В.Л. Инденбом, В.И. Альшиц, В.М. Чернов, в кн.: Дефекты в кристаллах и их моделирование на ЭВМ, Ю.А. Осипьян (ред.), Наука, Ленинград (1980), с. 23–76.
180. И.М. Лифшиц, Я.Е. Гегузин, ФТТ **4**, 1326 (1962).
181. И.М. Лифшиц, ЖЭТФ **44**, 1349 (1969).
182. И.М. Лифшиц, В.Б. Шишкин, ФТТ **6**, 1735 (1969).
183. Е.В. Татарчук, А.М. Гусак, В.С. Татарчук, А.О. Перекоз, Металлофиз. новейшие технол. **28**, 201 (2006).
184. С.Н. Никифорова-Деткова, Е.Н. Любушкин, Термические процессы. Технология электронных приборов и изделий микроэлектроники, Вып. 5, Высшая школа, Москва (1989).
185. В.Е. Минайчев, Нанесение пленок в вакууме. Технология электронных приборов и изделий микроэлектроники, Вып. 6, Высшая школа, Москва (1989).
186. В.Ф. Бреховских, М.М. Никитин, Н.Х. Торторов, в кн.: Физико-механические и теплофизические свойства металлов, Наука, Москва (1986), с. 137–139.
187. Х. Эртель, в кн.: Физика быстропротекающих процессов, Т. III, Мир, Москва (1971), с. 103–208.
188. И.А. Гамаля, В.М. Данилейко, В.В. Петров, Л.С. Соколов, Н.И. Цулая, Докл. АН УССР. Сер. А № 7, 30 (1985).
189. В. Пак, Новые контактные методы измерения температуры поверхности твердых тел со следящей компенсацией теплоотвода, Изд-во стандартов, Москва (1972).
190. И.М. Лифшиц, М.И. Каганов, Л.В. Танатаров, в кн.: Избранные труды. Физика реальных кристаллов и неупорядоченных систем, Наука, Москва (1987), с. 417–433.
191. Ю.С. Борисов, А.И. Бушма, И.В. Кривцун, Доп. НАН України, № 1, 86 (2005).
192. И. Ивенс, Р. Скейлак, Механика и термодинамика биологических мембран, Мир, Москва (1982).
193. Ю.Р. Колобов, Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов, Наука, Новосибирск (1988).
194. Т.М. Гричановська, И.Ю. Проценко, А.М. Черноус, И.О. Шпетний, Металлофиз. новейшие технол. **28**, 267 (2006).
195. А.В. Пенков, Д.Л. Воронов, Е.Н. Зубарев, В.В. Кондратенко, А.Г. Пономаренко, В.А. Севрюкова, В.В. Бобков, Т.И. Перегон, Л.П. Тищенко, Металлофиз. новейшие технол. **28**, 183 (2006).
196. А.А. Викарчук, И.С. Ясинов, ФТТ **48**, 536 (2006).

I.R. Vengerov

THERMAL PHYSICS OF DEFORMABLE SOLIDS

(Review)

III. MESOLEVEL MODELS

The paper is a continuation (the third part) of the review «Thermal physics of deformable solids» (see High-Pressure Physics and Technology №1, 2, 2006). Basic thermodynamic relations used in constructing the mesomodels, mechanical models as well as mass and heat transfer models have been considered. Models of the processes in nanosystems are discussed in brief.

PACS: 51.30.+i, 64.10.+h, 05.70.Ce, 05.70.Fh, 05.70.Jk

С.В. Терехов

ВИРИАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ «РЕШЕТОЧНОГО» ГАЗА И ЕГО ПОВЕДЕНИЕ В ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Донецкий национальный технический университет
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83000, Украина

Статья поступила в редакцию 21 июня 2006 года

В рамках ячеечной модели исследовано уравнение состояния чистого вещества. Установлено, что в приближении парных взаимодействий критические значения мольной доли частиц и сжимаемости газов определяются отношением парциальных объемов частиц и вакансий. Сравнение теоретических и экспериментальных данных свидетельствует о хорошем согласии для реальных газов. Исследование окрестности критической точки вещества показывает необходимость учета многочастичных взаимодействий в уравнении состояния вещества.

Развитие молекулярно-кинетических представлений о природе вещества позволило получить уравнение состояния реальных газов. Представление формы частицы в виде упругого шара привело к уравнению состояния разреженного газа (уравнение идеального газа Клапейрона–Менделеева) [1,2]: $PV = \frac{m}{M}RT$, где P – давление, V – объем системы, m – масса газа, M – его

молекулярная масса, $R = 8.314 \text{ J/(K}\cdot\text{g}\cdot\text{mol)}$ – универсальная газовая постоянная, T – температура по шкале Кельвина. С увеличением плотности, давления и уменьшением температуры свойства реальных газов начинают существенно отклоняться от уравнения Клапейрона–Менделеева. В связи с этим Ван-дер-Ваальс ввел в рассмотрение силы отталкивания и притяжения частиц, что привело его к уравнению $\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - bN) = RT$. В данном урав-

нении постоянная b учитывает силы отталкивания и равна утроенному объему молекулы, а константа a характеризует притяжение молекул в системе с N частицами. Это уравнение позволило объяснить непрерывность фазового перехода пар–жидкость и наличие критической точки, что предопределило развитие непрерывных бесструктурных моделей жидкого состояния. В указанных моделях жидкость представляется в виде сильно сжатого газа, при этом игнорируется корреляция в состояниях движения и расположения ато-

мов (молекул). Заметим, что теория Ван-дер-Ваальса ничего не говорит о такой «газоподобности» жидкости. Рентгенографическое изучение жидкостей выявило периодичность в распределении частиц в окрестности выделенной точки. Это позволило Френкелю и Дебаю выдвинуть гипотезу о «кристаллоподобности» жидкости, подвергнутую резкой критике со стороны Гильдебранда, который отметил, что жидкое состояние вещества обладает признаками, присущими и газу, и кристаллу.

Дальнейшие эксперименты с газами показали, что большинство газов не подчиняется закону Ван-дер-Ваальса. Например, по уравнению Ван-дер-Ваальса критическая сжимаемость любого газа $Z_c = 0.375$, в то время как для реальных газов эта величина лежит в пределах от 0.21 до 0.31 [1,2]. Существует огромное число попыток улучшить уравнение Ван-дер-Ваальса (см., напр., [3]), но наиболее удачны те уравнения, которые в настоящее время наиболее часто используются при практических расчетах. Это уравнения:

– Камерлинг–Оннеса (или вириальное разложение)

$$PV = RT + \frac{A}{V} + \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3} + \dots;$$

– Битти–Бриджмена

$$P = \frac{RT(V - bN)(1 - c)}{V^2} - \frac{aN^2}{V};$$

– Дитеричи

$$P(V - bN) = RT \exp\left(\frac{aN^2}{VT}\right);$$

– Бертло

$$\left(P + \frac{aN^2}{T^2V^2}\right)(V - bN) = RT.$$

Несмотря на огромное число предложенных уравнений состояния среды, указанная проблема остается актуальной [4,5]. Современные модели среды учитывают поправки на конечность объема частиц, наличие внутренних степеней свободы и дополнительного взаимодействия, связанного с возникновением ближнего и дальнего порядков в расположении частиц.

Теоретическое исследование термодинамических свойств реальных газов базируется либо на методе статистических ансамблей Гиббса, либо способе ячеек Больцмана. Основной проблемой первого метода является вычисление конфигурационной части свободной энергии взаимодействующих частиц. Наиболее удачная попытка вычисления конфигурационного интеграла для случая парного потенциала центральных сил была предпринята в работе [6]. Для разреженных газов потенциальная энергия взаимодействия частиц стремится к нулю, поэтому экспонента под знаком конфигурационного интеграла стремится к единице. Принимая во внимание этот факт, Майер [7] пренебрег взаимодействиями трех и более молекул, учел тождественность

частиц и получил уравнение Ван-дер-Ваальса. Использование диаграммной техники позволило ему также получить вириальное уравнение состояния Камерлингга–Оннеса. Ранее полагали, что с помощью этого уравнения можно описать критические явления и фазовые переходы. Однако это оказалось неосуществимым, поскольку при больших плотностях реальных систем, когда «свободный объем» (объем, не занятый частицами) становится малой величиной, происходит нарушение иерархии членов вириального ряда.

В работе [8] с использованием метода ячеек Больцмана была предложена новая модель вещества, которая учитывает как его «газоподобность», так и «кристаллоподобность». В этой работе было получено уравнение состояния, которое в предельных случаях переходит в уравнения Ван-дер-Ваальса, Dieterici, вириальное уравнение, уравнение состояния «решеточного» газа. Кроме того, было показано, что для адекватного описания жидкого состояния необходимо учитывать многочастичные взаимодействия. В этом случае уравнение состояния системы имеет вид

$$P = \xi + \frac{\theta}{\omega_0} \ln \left(\frac{n}{n_0} \right), \quad (1)$$

где функция $\xi = \frac{1}{2!} Q_{(2)} n_p^2 + \frac{2}{3!} Q_{(3)} n_p^3 + \dots$ (параметры различных взаимодействий частиц $Q_{(2)} = \frac{1}{V} \iint K_{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') dV dV'$, ... являются усредненными по объему системы, постоянными, эффективными потенциалами взаимодействия); $\theta = k_B T$ (k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура); ω_0 – парциальный объем вакансии; $n = n_p + n_0$ ($n_p = \frac{N_p}{V}$ и $n_0 = \frac{N_0}{V}$ – плотности частиц и вакансий, V – объем системы).

Пренебрежение многочастичными взаимодействиями $Q_{(3)}$, $Q_{(4)}$, ... по сравнению с парными $Q_{(2)}$ позволяет выявить основные закономерности поведения «решеточного» газа в окрестности критической точки фазового перехода. Тождественными к термодинамическому определению критической точки являются равенства

$$\left(\frac{\partial P}{\partial y} \right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial y^2} \right)_{T=T_c} = 0 \quad (2)$$

в силу очевидного неравенства $\left(\frac{\partial y}{\partial V} \right)_{T=T_c} \neq 0$. Из (2) следует система равенств

$$\begin{cases} A_1 y_c + \frac{\theta_c}{(1 - y_c)[1 + (\lambda - 1)y_c]} = 0, \\ A_1 + \theta_c \frac{2 - \lambda + 2(\lambda - 1)y_c}{\{(1 - y_c)[1 + (\lambda - 1)y_c]\}^2} = 0, \end{cases} \quad (3)$$

где $A_1 = G_{(2)}\omega_p$, $G_{(2)} = Q_{(2)}\omega_p^{-2}$, ω_p – парциальный объем частицы, $\lambda = \omega_0\omega_p^{-1}$ – отношение парциальных объемов вакансии и частицы. Из системы (3) критическая концентрация частиц определяется параметром λ согласно формуле

$$y_c = \left[2 - \lambda + \sqrt{\lambda^2 - \lambda + 1} \right]^{-1}. \quad (4)$$

Функция $y_c(\lambda)$ монотонно растет для всех положительных значений параметра λ и изменяется от 1/3 до 2/3. Критическая сжимаемость вещества также определяется параметром λ и равна

$$Z_c(\lambda) = \frac{P_c}{(n_p)_c \theta_c} = \frac{2 - \lambda + \sqrt{\lambda^2 - \lambda + 1}}{\lambda} \times \left\{ \ln \left(\lambda + \sqrt{\lambda^2 - \lambda + 1} \right) + \frac{2 - \lambda - 2\sqrt{\lambda^2 - \lambda + 1}}{2\lambda} \right\}. \quad (5)$$

Схематичное поведение этой функции от аргумента λ показано на рис. 1.

Максимального значения критическая сжимаемость $Z_c(\lambda)$ достигает при значении параметра $\lambda_{\max} \cong 1.64$. При изменении отношения парциальных объемов вакансии и частиц от нуля до λ_{\max} критическая сжимаемость $Z_c(\lambda)$ растет от значения $Z_c(+0) = 0.375$ до $Z_c(\lambda_{\max}) \cong 0.392$. При последующем увеличении значения параметра λ функция $Z_c(\lambda)$ монотонно и медленно убывает, приближаясь к нулю, согласно закону $Z_c(\lambda) \sim \frac{3 \ln \lambda}{2\lambda}$. Следовательно, критическая

сжимаемость вещества положительна, определяется отношением парциальных объемов вакансии и частицы, стремится к нулю при неограниченном росте параметра λ . В силу того, что экспериментальные значения коэффициента критической сжимаемости лежат в интервале от 0.21 до 0.31, этот промежуток отвечает значениям параметра λ в пределах от 6 до 14. Такие большие значения данного параметра указывают на возможность достаточно хорошо описывать только реальный газ (вплоть до критической точки), но не жидкость, для которой значения параметра λ должны быть меньше.

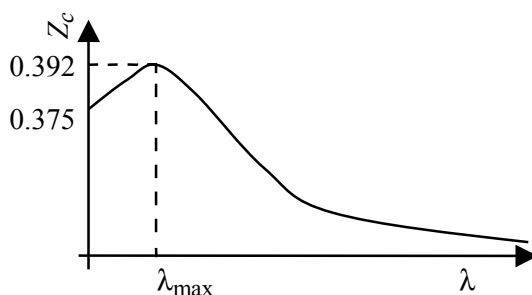


Рис. 1. Зависимость коэффициента сжимаемости Z_c от значений параметра λ

В табл. 1 приведены критические характеристики веществ и параметры теоретической модели. Из таблицы видно, что параметр эффективного взаимодействия частиц $-\frac{Q_{(2)}}{k_B\omega_p} \sim (0.5 - 1)T_c$, что дает воз-

можность оценивать этот параметр по критической температуре. В табл. 2 приведены эксперименталь-

ные и теоретические значения давления для азота. Сравнение опытных данных и теоретических результатов показывает, что погрешность расчета давления в газовой фазе по предлагаемому уравнению состояния не превышает 2–5%, что лежит в пределах экспериментальной погрешности. Различия теоретических и экспериментальных данных для жидкого азота связаны либо с неприменимостью уравнения состояния к жидкости, либо с необходимостью учета многочастичных взаимодействий, которые приводят к сильным ориентационным эффектам в жидкости и появлению в окрестности критической точки ассоциатов (групп из нескольких частиц).

Таблица 1

Критические характеристики веществ [9] и параметры модели

Вещество	P_c , bar	v_c , $10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$	T_c , K	Z_c	λ	y_c	$-\frac{Q_{(2)}}{k_B \omega_p}$
Азот (N_2)	33.96	3.289	126.25	0.2981	6.65	0.6480	118.675
Аммиак (NH_3)	112.9	4.255	405.55	0.2428	10.5	0.6510	248.446
Аргон (Ar)	50.00	1.866	150.86	0.2973	6.70	0.6410	140.880
Бензол (C_6H_6)	49.24	3.289	562.60	0.2706	8.38	0.6462	426.639
Вода (H_2O)	221.2	3.147	647.27	0.2332	11.4	0.6520	366.326
Двуокись углерода (CO_2)	73.82	2.136	304.19	0.2745	8.11	0.6455	237.903
Кислород (O_2)	50.90	2.464	154.77	0.3120	5.90	0.6373	162.351
Ксенон (Xe)	58.30	0.909	289.74	0.2889	7.19	0.6428	396.744
Метан (CH_4)	46.41	6.173	190.55	0.2895	7.15	0.6426	262.811
Хлор (Cl)	77.10	1.745	417.15	0.2752	8.06	0.6454	328.052
Фреон-40 (CH_3Cl)	66.72	2.700	416.25	0.2629	8.92	0.6470	296.410

Таблица 2

Сравнение экспериментальных P_{exp} [9] и теоретических P_{theor} значений давления для газообразного азота

T , K	v_l , $10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$	v_g , $10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$	P_{exp} , bar	P_{theor} , bar
70.00	1.193	552.600	0.39	0.39
85.00	1.297	101.700	2.29	2.33
105.00	1.514	22.230	10.83	11.00
115.00	1.714	11.470	19.40	19.46
125.00	2.324	5.016	32.05	31.85
126.25	3.289	3.289	33.96	33.96

Учет трех- и четырехчастичных взаимодействий в уравнении состояния при использовании равенств (2) приводит к следующему уравнению для критической объемной доли частиц y_c (после исключения критической температуры):

$$G_{(2)} \left[3(\lambda - 1)y_c^2 - 2(\lambda - 2)y_c - 1 \right] + G_{(3)}y_c \left[4(\lambda - 1)y_c^2 - 3(\lambda - 2)y_c - 2 \right] + \\ + \frac{1}{2}G_{(4)}y_c^2 \left[5(\lambda - 1)y_c^2 - 4(\lambda - 2)y_c - 3 \right] = 0. \quad (6)$$

Из уравнения (6) видно, что формирование критической точки обусловлено не только короткодействующей частью потенциала взаимодействия (ω_0, ω_p), но и далекодействующей частью ($G_{(2)}, G_{(3)}, G_{(4)}$), ответственной за появление кооперативных движений. При $\lambda = 1$ продемонстрируем влияние иерархии взаимодействий на возникновение критической точки. Если $G_{(2)} \neq 0, G_{(3)} = G_{(4)} = \dots = 0$, то $y_c = 0.5$, что соответствует формуле (4). Для случая $G_{(2)} \neq 0, G_{(3)} \neq 0, G_{(4)} = \dots = 0$ критическое значение

$$y_{c(1,2)} = \frac{1 - g \mp \sqrt{1 + g + g^2}}{3}, \quad (7)$$

где $g = G_{(2)}G_{(3)}^{-1}$. Так как величина y_c принадлежит интервалу $[0; 1]$, первое решение (знак «-» перед квадратным корнем) имеет смысл при $g \in (-\infty; 0]$, а второе – при значениях параметра $g \in [-1; \infty)$. Из рис. 2 видно, что имеется область параметра g , в которой реализуются оба решения (параметры $G_{(2)}$ и $G_{(3)}$ имеют разные знаки). Это означает существование замкнутых кривых устойчивости (бинодали и спинодали). При отлщении от нуля и четырехчастичных взаимодействий возможны три случая в зависимости от значения величин

$$p = -\left[\frac{3}{4} \left(g_2 - \frac{1}{2} \right)^2 + g_2 - g_1 \right] \text{ и } q = \frac{1}{4} \left(g_2 - \frac{1}{2} \right)^3 + \frac{1}{2} \left(g_2 - \frac{1}{2} \right) (g_2 - g_1) - g_1, \text{ где}$$

параметры $g_1 = G_{(2)}G_{(4)}^{-1}$ и $g_2 = G_{(2)}G_{(3)}^{-1}$. Величина y_c при этом удовлетворяет приведенному кубическому уравнению

$$z_c^3 + pz_c + q = 0, \quad (8)$$

здесь $z_c = y_c + 0.5(g_2 - 0.5)$. В зависимости от знака дискриминанта $E = \left(\frac{q}{2} \right)^2 + \left(\frac{p}{3} \right)^3$ реализуется одна из ситуаций: одна критическая точка; замкнутая кривая устойчивости с одинаковыми значениями объемных долей частиц, определяющих верхнюю и нижнюю критические точки; наличие трех критических точек. Проведенный анализ демонстрирует иерархию взаимодействий

и их влияние на формирование критических явлений. В общем случае уравнение (6) преобразуем к виду

$$y_c^4 + by_c^3 + cy_c^2 + dy_c + f = 0, \quad (9)$$

где коэффициенты уравнения (9) определяются равенствами $b = \frac{4}{5}(\vartheta_1 - \alpha)$;

$$\vartheta_1 = \frac{2G_{(3)}}{G_{(4)}}; \quad \alpha = \frac{\lambda - 2}{\lambda - 1} \text{ (случай } \lambda = 1$$

из рассмотрения исключается);

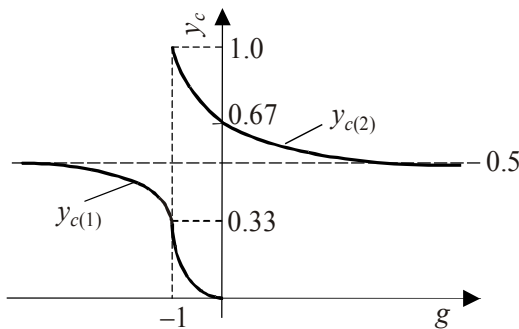


Рис. 2. Влияние значения параметра g на наличие критической точки

$$c = \frac{3}{5}(\vartheta_0 - \vartheta_1\alpha + \alpha - 1); \quad \vartheta_0 = \frac{2G_{(2)}}{G_{(4)}}; \quad d = -\frac{2}{5}(\vartheta_0\alpha + \vartheta_1(1 - \alpha)); \quad f = \frac{1}{5}\vartheta_0(\alpha - 1).$$

Исключая величины ϑ_0 и ϑ_1 из этих определений, найдем связь между коэффициентами уравнения (9):

$$d = -\frac{2\alpha}{3}c - \frac{\alpha^2 - \alpha + 1}{2}b - \frac{2\alpha(\alpha^2 - 2\alpha + 2)}{5} \quad (10)$$

и

$$f = (\alpha - 1) \left(\frac{1}{3}c + \frac{\alpha}{4}b + \frac{\alpha^2 - \alpha + 1}{5} \right).$$

Перепишем (9) в виде тождественной системы уравнений

$$\begin{cases} y_c^2 + \frac{b-H}{2}y_c + u - \frac{bu-d}{H} = 0, \\ y_c^2 + \frac{b+H}{2}y_c + u + \frac{bu-d}{H} = 0. \end{cases} \quad (11)$$

Здесь $H = \sqrt{8u + b^2 - 4c}$, а u – какой-либо вещественный корень кубического уравнения $8u^3 - 4cu^2 + 2bdu - H^2f - d^2 = 0$. Складывая уравнения системы (11), получим уравнение

$$y_c^2 + \frac{b}{2}y_c + u = 0, \quad (12)$$

корни которого равны

$$y_{c(1,2)} = -\frac{b}{4} \mp \sqrt{\frac{b^2}{16} - u}. \quad (13)$$

Для случая единственной критической точки из (13) следует, что

$$u = \frac{b^2}{16} \text{ и } y_c = -\frac{b}{4}. \quad (14)$$

Так как критическая мольная доля частиц y_c лежит в пределах от нуля до единицы, значения параметра b принадлежат интервалу от -4 до 0 . Для того чтобы коэффициент b был отрицательным, необходимо и достаточно, чтобы выполнялось неравенство $-5 + \alpha < \vartheta_1 < \alpha$. Если параметр $\alpha < 0$, то эффективные трехчастичные взаимодействия определяют силы отталкивания. Вычисляя значение H и подставляя величины (14) в любое уравнение системы (11), найдем, что

$$d = \frac{b(4c - b^2)}{8}. \quad (15)$$

Подстановка выражения для критической мольной доли y_c (14) и коэффициента (15) в уравнение (9) дает для коэффициента f выражение

$$f = \frac{b^2(16c - 5b^2)}{256}. \quad (16)$$

При найденной связи между коэффициентами уравнения и с учетом первого равенства (14) уравнение для величины u обращается в тождество. Сравнение (15) и (16) с соответствующими равенствами (10) дает для коэффициента c равенства

$$\begin{aligned} c &= \frac{\frac{5b^4}{256} + \frac{\alpha(\alpha-1)}{4}b + \frac{\alpha^3 - 2\alpha^2 + 2\alpha - 1}{5}}{\frac{b^2}{16} - \frac{\alpha-1}{3}} = \\ &= \frac{\frac{b^3}{8} - \frac{\alpha^2 - \alpha + 1}{2}b - \frac{2\alpha(\alpha^2 - 2\alpha + 2)}{5}}{\frac{b}{2} + \frac{2\alpha}{3}}. \end{aligned} \quad (17)$$

Из второго равенства (17) после простых преобразований найдем приведенное кубическое уравнение для величины α :

$$\alpha^3 + p\alpha + q = 0, \quad (18)$$

где коэффициенты уравнения $p = \frac{3C - B^2}{3}$; $q = \frac{2B^3 + 27F - 9BC}{27}$; $B = \frac{1}{4} \frac{b^3 + 36b^2 - 16b - 64}{3b^2 + 12b + 16}$; $C = \frac{1}{6} \frac{25b^4 + 20b^3 + 144b^2 - 256b + 256}{3b^2 + 12b + 16}$; $F = \frac{1}{64} \frac{b^5 - 80b^3 + 512b}{3b^2 + 12b + 16}$.

Уравнение (18) имеет единственное решение в том случае, когда дискриминант уравнения $E = \left(\frac{q}{2}\right)^2 + \left(\frac{p}{3}\right)^3 > 0$, при этом вещественный корень уравнения (18) составляет

$$\alpha = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{E}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{E}}. \quad (19)$$

Для значений параметра b от -4 до 0 параметр λ изменяется от 1.5 до 1.6 . Столь узкий диапазон изменения параметра λ говорит о том, что для любого чистого вещества парциальный объем вакансии должен в полтора раза превышать парциальный объем частицы. Проведенное исследование показывает, что единственность критической точки обусловлена довольно жесткими ограничениями, которые накладываются на отношение парциальных объемов вакансии и частицы, а также на отношение параметров, определяющих трех- и четырехчастичные взаимодействия.

В заключение рассмотрим поведение параметра порядка в окрестности критической точки. Классическое исследование уравнения состояния веще-

ства в окрестности критической точки фазового перехода сводится к разложению давления в ряд Тейлора по малым величинам $T - T_c$ и $V - V_c$ при игнорировании устойчивости системы по отношению к диффузии или бесконечно малым флуктуациям, что обеспечивается равенством химических потенциалов частиц в обеих фазах [2]. В этой связи ограничимся четырехчастичными взаимодействиями в уравнении состояния чистого вещества

$$P = \frac{1}{2}G_{(2)}y^2 + \frac{1}{3}G_{(3)}y^3 + \frac{1}{8}G_{(4)}y^4 + \frac{\theta}{\omega_0} \ln \left(\frac{1 + (\lambda - 1)y}{1 - y} \right) \quad (20)$$

и трехчастичными взаимодействиями в выражении для химического потенциала

$$\mu_p = \mu_{ps}(P, T) + A_1y + \frac{1}{2}A_2y^2 + \frac{1}{3}A_3y^3 + \theta \ln \left(\frac{\lambda y}{1 + (\lambda - 1)y} \right), \quad (21)$$

где $y = \omega_p n_p$ – мольная доля частиц; $\mu_{ps}(P, T) = Q_p + P\omega_p$ – стандартное значение химического потенциала; $G_{(3)} = Q_{(3)}\omega_p^{-3}$; $G_{(4)} = Q_{(4)}\omega_p^{-4}$; $A_2 = (G_{(3)} - G_{(2)})\omega_p$; $A_3 = -G_{(3)}\omega_p$.

По соотношению Дюгема–Гиббса равновесное состояние системы будет устойчивым, если выполняется неравенство $\left(\frac{\partial \mu_p}{\partial N_p} \right)_{P, T} \geq 0$, которое эквивалентно условию

$$\left(\frac{\partial \mu_p}{\partial y} \right)_{P, T} = A_1 + A_2y + A_3y^2 + \frac{\theta}{y[1 + (\lambda - 1)y]} \geq 0. \quad (22)$$

Из неравенства (22) видно, что при температурах выше критической температуры θ_c ($\theta > \theta_c$) фаза будет устойчивой, а при выполнении неравенства $\theta < \theta_c$ – неустойчивой. Поскольку равенство в формуле (22) достигается при критической температуре θ_c и критическом составе y_c системы, критическая температура

$$\theta_c = -\left(A_1 + A_2y_c + A_3y_c^2 \right) y_c [1 + (\lambda - 1)y_c]. \quad (23)$$

Следовательно, ниже критической температуры (23) равенство (22) определяет кривую абсолютной неустойчивости фазы (спинодаль), т.е. при $\theta < \theta_c$ спинодаль будет описываться уравнением

$$\theta = -\left(A_1 + A_2y + A_3y^2 \right) y [1 + (\lambda - 1)y]. \quad (24)$$

Из формулы (24) видно, что асимметричность спинодали определяется многочастичными взаимодействиями и отношением парциальных объемов вакансии и частицы.

Рассмотрим поведение «решеточного» газа в окрестности критической точки, исходя из термодинамических условий равновесия фаз. Будем считать, что параметры взаимодействия частиц в фазах в непосредственной близости к точке фазового превращения одинаковы. Фазы различаются взаимодействием частиц с внешним полем, т.е. теплота перехода, выделяемая при преобразовании системы из однофазного в двухфазное состояние, определяется работой, которую совершают частицы против внешних сил при пересечении межфазной границы. Воспользуемся уравнениями (20) и (21) для двух разных фаз с мольными долями частиц соответственно y и z . Из условий термодинамического равновесия $P^{(1)} = P^{(2)}$, $T^{(1)} = T^{(2)}$ и $\mu_p^{(1)} = \mu_p^{(2)}$ после несложных преобразований получим два уравнения, содержащих параметр порядка $2\eta = z - y$ и полусумму мольных долей частиц $2\xi = z + y$:

$$\begin{cases} B_1\eta + B_2\eta^3 = 0, \\ C_1\eta + C_2\eta^3 = q\left(1 - \frac{T}{T_c}\right), \end{cases} \quad (25)$$

где $\mu_{0p}^{(2)} - \mu_{0p}^{(1)} = q\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)$; коэффициент $q = \frac{\Delta H_p}{N_A}$ определяется теплотой фазового перехода ΔH_p ; N_A – число Авогадро;

$$B_1 = 2\xi \left(G_{(2)} = G_{(3)}\xi + \frac{G_{(4)}}{2}\xi^2 + \frac{\theta}{\omega_p \xi(1-\xi)(1+(\lambda-1)\xi)} \right);$$

$$B_2 = \frac{2}{3}G_{(3)} + G_{(4)}\xi + \frac{2\theta}{3\omega_0} \frac{(\lambda-1)^3(1-\xi)^3 + (1+(\lambda-1)\xi)^3}{[(1-\xi)(1+(\lambda-1)\xi)]^3};$$

$$C_1 = \frac{1-\xi}{\xi} \omega_p B_1;$$

$$C_2 = \left[\frac{G_{(4)} - 2G_{(3)}}{3} - G_{(4)}\xi \right] \omega_p - \frac{2\theta}{3} \frac{(1+(\lambda-1)\xi)^3 - (\lambda-1)^3\xi^3}{[\xi(1+(\lambda-1)\xi)]^3}.$$

Нулевое (тривиальное) значение параметра порядка наблюдается только при достижении критической точки фазового перехода ($\eta = 0$ при $T = T_c$). В окрестности критической точки существует нетривиальное решение, которое удовлетворяет системе уравнений

$$\begin{cases} B_1 + B_2\eta^2 = 0, \\ C_1\eta + C_2\eta^3 = q\left(1 - \frac{T}{T_c}\right). \end{cases} \quad (26)$$

Найдем значение параметра порядка, которое удовлетворяет обоим уравнениям системы (26), для чего умножим первое уравнение системы на выражение $-\omega_p \frac{1-\xi}{\xi}$ и вычислим сумму полученного уравнения со вторым уравнением системы (26). Тогда параметр порядка

$$\eta = K \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1/3}, \quad (27)$$

где $K = \sqrt[3]{\frac{q\xi}{C_2\xi - B_2\omega_p(1-\xi)}}$. Таким образом, решение системы уравнений (26) приводит к экспериментальному значению критического индекса $\beta = 1/3$ [10,11] для температурной зависимости параметра порядка при условии постоянства коэффициента K . Подставляя параметр порядка (27) в первое уравнение системы (26), получим уравнение для определения температурной зависимости величины ξ :

$$f(\xi, T) = B_1 + B_2 K^2 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{2/3} = 0, \quad (28)$$

которое устанавливает связь между ξ и температурой T . В непосредственной близости к критической точке фазового перехода (28) переходит в равенство $B_1 = 0$, так как из первого уравнения системы (26) следует, что

$$\eta_{1,2} = \pm \sqrt{-\frac{B_1}{B_2}}. \quad (29)$$

В бесконечно малой окрестности критической точки параметр порядка приближается к нулю по формуле (27). Следовательно, коэффициент B_1 (и коэффициент C_1) при подходе системы к критической точке стремится к нулю. Таким образом, при критической температуре уравнение $B_1 = 0$ определяет связь между критической температурой и критическим значением мольной доли частиц в системе

$$\theta_c = - \left(G_{(2)} + G_{(3)}y_c + \frac{G_{(4)}y_c^2}{2} \right) \omega_p y_c (1 - y_c) (1 + (\lambda - 1)y_c). \quad (30)$$

Отметим, что уравнение $B_1 = 0$ ниже критической точки определяет спинодаль, на которой параметр порядка отличен от нуля. В приближении парных взаимодействий $G_{(3)} = G_{(4)} = 0$ и равенства парциальных объемов частиц и вакансий $\lambda = 1$ уравнение $B_1 = 0$ определяет симметричную спинодаль (приближение Кана–Хачатуряна [12]):

$$\theta = -G_{(2)}\omega_p\xi(1-\xi). \quad (31)$$

Формула (17) имеет такой же вид, который характерен для фазового перехода порядок–беспорядок [13].

Для исследования уравнения спинодали, полученного по уравнению $B_1 = 0$, ограничимся двухчастичными взаимодействиями, $G_{(3)} = G_{(4)} = 0$, при этом запишем уравнение спинодали в безразмерном виде:

$$\tau = -\frac{\theta}{G_{(2)}\omega_p} = \xi(1-\xi)(1-(\lambda-1)\xi). \quad (32)$$

Рис. 3 отображает спинодали, рассчитанные по формуле (32), при различных значениях параметра λ . Из рисунка видно, что с увеличением параметра λ экстремум спинодали возрастает и смещается из области малых мольных долей частиц в область больших значений этой величины. При значениях $\lambda \neq 1$ спинодаль описывается асимметричной кривой относительно прямой равных составов (наблюдается для большинства чистых веществ). В общем случае асимметричность спинодали определяется также параметрами многочастичных взаимодействий (формула (24)).

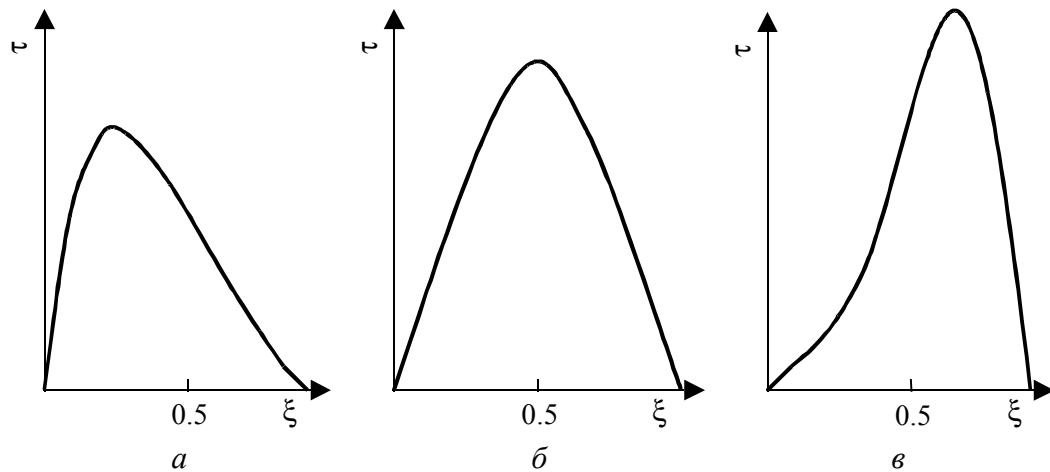


Рис. 3. Кривые абсолютной неустойчивости (спинодали) при изменении параметра λ : $a - \lambda \rightarrow 0$; $b - \lambda = 1$; $v - \lambda \rightarrow \infty$

Используя формулу (30), перепишем уравнение $B_1 = 0$ в виде

$$\left(G_{(3)} + \frac{1}{2}G_{(4)}(\xi + y_c) \right)(\xi - y_c) - \frac{\theta_c}{\omega_p y_c (1 - y_c)(1 + (\lambda - 1)y_c)} \times \\ \times \left(1 - \frac{T y_c (1 - y_c)(1 + (\lambda - 1)y_c)}{T_c \xi (1 - \xi)(1 + (\lambda - 1)\xi)} \right) = 0. \quad (33)$$

Так как в непосредственной близости к критической точке $\xi \cong y_c$, полученное равенство можно переписать в виде

$$\xi = y_c + \frac{g}{2} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right), \quad (34)$$

где $g = 2\theta_c \left[(G_{(3)} + G_{(4)}y_c) \omega_p y_c (1 - y_c) (1 + (\lambda - 1)y_c) \right]^{-1}$. С учетом определенных величин ξ и y_c перепишем равенство (34) в виде

$$\frac{1}{v^{(1)}} + \frac{1}{v^{(2)}} = \frac{2}{v_c} + \tilde{g} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right), \quad (35)$$

где $v^{(\alpha)} = \frac{V^{(\alpha)}}{m^{(\alpha)}}$ – удельный объем фазы α , занимающей объем $V^{(\alpha)}$ и имеющей массу $m^{(\alpha)}$; v_c – критический удельный объем; коэффициент $\tilde{g} = \frac{g\vartheta}{\omega_p N_A}$, ϑ – молекулярная масса вещества. Равенство (35) отображает известное правило «прямолинейного диаметра» Кальете–Матиаса [1].

Выводы

Показано, что при учете только парных взаимодействий частиц критическая мольная доля частиц определяется отношением парциальных объемов вакансии и частиц (параметром λ). От этой же величины зависит критическая сжимаемость вещества. Параметр λ , найденный из экспериментальных данных по критической сжимаемости разных реальных газов, лежит в пределах от 6 до 14. В связи с этим отмечено, что полученное уравнение состояния вещества при учете только парных взаимодействий с малой погрешностью описывает газовую фазу вплоть до критической точки и плохо отображает данные по жидкой фазе. Исследование поведения вещества в окрестности критической точки указывает на иерархию взаимодействий частиц и необходимость учета многочастичных взаимодействий в уравнении состояния вещества. Также установлено, что последовательный термодинамический анализ приводит к правильному значению критического показателя параметра порядка и известному правилу «прямолинейного диаметра» Кальете–Матиаса.

1. Э.А. Мелвин-Хьюз, Физическая химия, т. 2, Изд-во иностр. лит., Москва (1962).
2. М.П. Вукалович, И.И. Новиков, Уравнение состояния реальных газов, Госэнергоиздат, Москва (1948).
3. Р.Л. Фогельсон, Е.Р. Лихачев, ЖТФ **74**, вып. 7, 129 (2004).
4. А.Н. Русанов, ЖФХ **78**, 234 (2004).
5. Ю.К. Товбин, ЖФХ **79**, 2140 (2005).
6. А.Yu. Zakharov, Phys. Lett. **A147**, 442 (1990).
7. Дж. Майер, М. Генперт-Майер, Статистическая механика, Мир, Москва (1980).
8. С.В. Терехов, ФТВД **15**, № 3, 47 (2005).
9. Я.Б. Варгафтик, Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей, Наука, Москва (1972).

10. *А.З. Паташинский, В.Л. Покровский*, Флуктуационная теория фазовых переходов, Наука, Москва (1982).
11. *В.А. Рабинович, Ю.Е. Шелудяк*, ЖФХ **77**, 1708 (2003).
12. *А.Г. Хачатурян*, Теория фазовых превращений и структура твердых растворов, Наука, Москва (1974).
13. *А.А. Смирнов*, Теория диффузии в сплавах внедрения, Наукова думка, Киев (1982).

S.V. Terekhov

VIRIAL EQUATION OF STATE OF THE «LATTICE» GAS AND ITS BEHAVIOR IN THE VICINITY OF PHASE-TRANSITION CRITICAL POINT

An equation of state of pure substance has been investigated using a cell model. It is shown that the relation of partial volumes of particles and vacancies determines the critical values of molar part of particles and compressibility of gases in the approximation of pair interactions. Comparison of theoretical and experimental information shows that the experimental data are equal to theoretical ones for real gases. The research of the nearest area around the critical point of pure substance shows the necessity of taking into account the interatomic interactions in the equation of state.

Fig. 1. Dependence of compressibility factor Z_c on parameter λ

Fig. 2. Influence of g -parameter value on presence of critical point

Fig. 3. Curves of absolute instability (spinodals) at variations of parameter λ : $a - \lambda \rightarrow 0$; $b - \lambda = 1$; $c - \lambda \rightarrow \infty$

PACS: 82.35.Cd, 82.35.Lr

А.Я. Бомба¹, С.С. Каштан¹, В.В. Клепко², Б.Б. Колупаев³, Е.В. Лебедев²

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИЗОТРОПНЫХ СРЕД МЕТОДОМ КВАЗИКОНФОРМНЫХ ОТОБРАЖЕНИЙ

¹Ровенский государственный гуманитарный университет
ул. Остафова, 31, г. Ровно, 33000, Украина

²Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, г. Киев, 02160, Украина

³Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
пр. Глушкова, 6, г. Киев, 03127, Украина

Статья поступила в редакцию 18 апреля 2006 года

Разработан алгоритм расчета кинетических свойств изотропных сред методом квазиконформных отображений. Проведено сравнение с данными эксперимента расчетных значений зависимости от давления и температуры теплофизических характеристик систем на основе гибкоцепных линейных полимеров.

Введение

Усовершенствование и разработка математических методов, позволяющих рассчитать кинетические свойства существующих и вновь создаваемых технологических материалов, представляет известный теоретический и прикладной интерес [1]. При этом изучение механизма процессов переноса энергии и вещества в пространстве и во времени позволит переместить центр тяжести работ по созданию материалов с прогнозированным комплексом кинетических свойств из области лабораторного эксперимента в область физических и математических исследований. Однако здесь существует немало трудностей, связанных с решениями задач кинетики энергообмена аналитическими методами [2]. Чтобы решить поставленные задачи, нередко приходится использовать численные и другие [3] методы исследования кинетических свойств твердых тел (например, коэффициента теплопроводности λ , теплоемкостей C_p , C_V). Особо следует отметить, что развитие ПК стимулирует изучение численной реализации идеи использования метода конформного и квазиконформного отображения для решения конкретных типов указанных задач [4,5]. Цель данного исследования – с помощью численного решения обратных нелинейных краевых задач на конформные и квазиконформные отображения изучить кинетические свойства изотропных сред на основе поливинилхлорида (ПВХ) и поливинилбутираля

(ПВБ) как типичных представителей линейных гибкоцепных полимеров, которые широко используются в науке и технике [6].

Модель

Согласно наиболее строгой модели Кирквуда–Райзмана [5] представим ПВХ и ПВБ в виде «жемчужного ожерелья», скелетные атомы углерода в котором изображены в виде «бисерин», а эффективный диаметр сегмента определяется величиной энергии макромолекулярных связей. При этом надмолекулярные образования реализуются в виде совокупности микроблоков или суперсеток с конечным временем жизни τ [6]. Соответственно кинетические свойства таких систем определяются энергией связи между атомами цепи главных валентностей, а также между атомами соседних макромолекул. При этом установлено [7], что для рассмотренной системы как совокупности структурных подсистем справедливо уравнение теплового баланса [2], поскольку длина свободного пробега фононов при $T < T_g$ (где T_g – температура стеклования) ограничивается линейными размерами тела.

Рассмотрим теплоперенос (теплопроводность) в ПВХ и ПВБ. С целью упрощения решения задачи считаем, что энергообмен осуществляется носителями субстанции одного вида. Выделим из макросистемы некоторый элемент ее площади ΔS ($\Delta S \ll S$, где S – площадь исследуемого образца), представляющий собой структурную подсистему. Согласно закону сохранения энергии найдем величину удельного потока энергии тепловых носителей и используем уравнение теплового баланса в виде соотношения Фурье с учетом, что вектор плотности теплового потока совпадает с направлением градиента температуры T [2].

Из сказанного следует, что для определения количества теплоты, проходящей через поверхность образца, необходимо знать температурное поле внутри рассматриваемого тела. Таким образом, анализ физического процесса теплопереноса и нахождение температурного поля являются главной задачей исследования. Для ее решения рассмотрим кинетику распределения температурного поля $T = T(x, y)$ в виде криволинейной области $G_z = ABCD$, ограниченной гладкими кривыми $AB = \{z = x + iy : f_1(x, y) = 0\}$, $BC = \{z : f_2(x, y) = 0\}$, $CD = \{z : f_3(x, y) = 0\}$, $DA = \{z : f_4(x, y) = 0\}$, ортогональными между собой в точках их пересечения:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(x, y, T, \psi) \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda(x, y, T, \psi) \frac{\partial T}{\partial y} \right) = 0; \quad T|_{AB} = T_*, \quad T|_{CD} = T^*,$$

$$\left. \frac{dT}{dn} \right|_{BC} = \left. \frac{dT}{dn} \right|_{DA} = 0, \quad (1)$$

где $T_1 < T_* < T^* < T_2$, n – внешняя нормаль к соответствующей кривой, $\lambda(x, y, T, \psi)$ – коэффициент теплопроводности системы, $\psi = \psi(x, y)$ – изменение теплового потока через единицу контурной длины области за единицу време-

ни. Решение системы (1) общепринятыми методами [1] вызывает определенные затруднения. Поэтому, заменив последние два из граничных условий (1) на соответствующие условия для функции $\psi(x, y)$, квазикомплексно сопряженной к функции $T(x, y)$, приходим к задаче на квазиконформное (конформное при $\lambda(x, y, T, \psi) = \text{const}$) отображение $\omega = \omega(z) = T(x, y) + i\psi(x, y)$ данной области G_z на соответствующую область квазикомплексного (комплексного, если $\lambda(x, y, T, \psi) = \text{const}$) потенциала $G_\omega = \{\omega: T_* < T < T^*, 0 < \psi < Q\}$:

$$\lambda(x, y, T, \psi) \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad \lambda(x, y, T, \psi) \frac{\partial T}{\partial y} = -\frac{\partial \psi}{\partial x}, \quad T|_{AB} = T_*, \quad T|_{CD} = T^*,$$

$$\psi|_{AD} = 0, \quad \psi|_{BC} = Q, \quad (2)$$

где $|Q|$ – общие тепловые потери среды. Соответствующая ей обратная краевая задача на квазиконформное отображение $z = z(\omega) = x(T, \psi) + iy(T, \psi)$ области G_ω на G_z при неизвестном Q запишется в виде

$$\frac{\partial x}{\partial T} = \lambda(x, y, T, \psi) \frac{\partial y}{\partial \psi}, \quad \frac{\partial x}{\partial \psi} = -\frac{1}{\lambda(x, y, T, \psi)} \frac{\partial y}{\partial T}, \quad (T, \psi) \in G_\omega; \quad (3)$$

$$\begin{cases} f_1(x(T_*, \psi), y(T_*, \psi)) = 0, & f_3(x(T^*, \psi), y(T^*, \psi)) = 0, & 0 \leq \psi \leq Q, \\ f_2(x(T, Q), y(T, Q)) = 0, & f_4(x(T, 0), y(T, 0)) = 0, & T_* \leq T \leq T^*. \end{cases} \quad (4)$$

В случае, когда $\lambda(x, y, T, \psi) = \lambda(T, \psi)$, имеем

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 x}{\partial T^2} + \lambda^2(T, \psi) \frac{\partial^2 x}{\partial \psi^2} - \frac{\lambda'_\psi(T, \psi)}{\lambda(T, \psi)} \frac{\partial x}{\partial T} + \lambda(T, \psi) \lambda'_\psi(T, \psi) \frac{\partial x}{\partial \psi} = 0, \\ \frac{\partial^2 y}{\partial T^2} + \lambda^2(T, \psi) \frac{\partial^2 y}{\partial \psi^2} - \frac{\lambda'_\psi(T, \psi)}{\lambda(T, \psi)} \frac{\partial y}{\partial T} + \lambda(T, \psi) \lambda'_\psi(T, \psi) \frac{\partial y}{\partial \psi} = 0. \end{cases} \quad (5)$$

Разностный аналог уравнений (4) и (5) для равномерной сетевой области $G_\omega^\gamma = \{(T_i, \psi_j): T_i = T_* + \Delta T i, \quad i = \overline{0, m+1}; \quad \psi_j = \Delta \psi j, \quad j = \overline{0, n+1}; \quad \Delta T = \frac{T^* - T_*}{m+1}, \quad \Delta \psi = \frac{Q}{n+1}, \quad \gamma = \frac{\Delta T}{\Delta \psi}, \quad m, n \in \mathbb{N}\}$ запишем в виде [8]:

$$\begin{cases} x_{i+1,j} + x_{i-1,j} - 2(1 + \gamma^2 \lambda_{i,j}^2) x_{i,j} + \frac{\Delta T}{2} \left(\gamma \lambda_{i,j} \lambda'_{\psi_{i,j}} (x_{i,j+1} - x_{i,j-1}) - \frac{\lambda'_{\varphi_{i,j}}}{\lambda_{i,j}} (x_{i+1,j} - x_{i-1,j}) \right) + \\ + \gamma^2 \lambda_{i,j}^2 (x_{i,j-1} + x_{i,j+1}) = 0, \quad y_{i+1,j} + y_{i-1,j} - 2(1 + \gamma^2 \lambda_{i,j}^2) y_{i,j} + \gamma^2 \lambda_{i,j}^2 (y_{i,j-1} + y_{i,j+1}) + \\ + \frac{\Delta T}{2} \left(\gamma \lambda_{i,j} \lambda'_{\psi_{i,j}} (y_{i,j+1} - y_{i,j-1}) - \frac{\lambda'_{\varphi_{i,j}}}{\lambda_{i,j}} (y_{i+1,j} - y_{i-1,j}) \right) = 0, \quad i = \overline{1, m}, \quad j = \overline{1, n}, \end{cases} \quad (6)$$

$$\begin{cases} f_1(x_{0,j}, y_{0,j}) = 0, & f_3(x_{m+1,j}, y_{m+1,j}) = 0, & j = \overline{0, n+1}, \\ f_2(x_{i,n+1}, y_{i,n+1}) = 0, & f_4(x_{i,0}, y_{i,0}) = 0, & i = \overline{0, m+1}; \end{cases} \quad (7)$$

$$\begin{cases} f_{1x}'(x_{0,j}, y_{0,j})(y_{1,j} - y_{0,j}) - f_{1y}'(x_{0,j}, y_{0,j})(x_{1,j} - x_{0,j}) = 0, & j = \overline{0, n+1}, \\ f_{3x}'(x_{m+1,j}, y_{m+1,j})(y_{m,j} - y_{m+1,j}) - f_{3y}'(x_{m+1,j}, y_{m+1,j})(x_{m,j} - x_{m+1,j}) = 0, \\ f_{2x}'(x_{i,n+1}, y_{i,n+1})(y_{i,n} - y_{i,n+1}) - f_{2y}'(x_{i,n+1}, y_{i,n+1})(x_{i,n} - x_{i,n+1}) = 0, & i = \overline{0, m+1}, \\ f_{4x}'(x_{i,0}, y_{i,0})(y_{i,1} - y_{i,0}) - f_{4y}'(x_{i,0}, y_{i,0})(x_{i,1} - x_{i,0}) = 0, \end{cases} \quad (8)$$

$$\gamma = \frac{1}{(m+1)(n+1)} \sum_{i,j=0}^{m,n} \frac{1}{\lambda_{i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}}} \times \\ \times \frac{\sqrt{(x_{i+1,j} - x_{i,j})^2 + (y_{i+1,j} - y_{i,j})^2} + \sqrt{(x_{i+1,j+1} - x_{i,j+1})^2 + (y_{i+1,j+1} - y_{i,j+1})^2}}{\sqrt{(x_{i,j+1} - x_{i,j})^2 + (y_{i,j+1} - y_{i,j})^2} + \sqrt{(x_{i+1,j+1} - x_{i+1,j})^2 + (y_{i+1,j+1} - y_{i+1,j})^2}}, \quad (9)$$

где $x_{i,j} = x(T_i, \psi_j)$, $y_{i,j} = y(T_i, \psi_j)$, $\lambda_{i,j} = \lambda(T_i, \psi_j)$.

Согласно [8] алгоритм решения задачи строим по разностному аналогу уравнений (6)–(8), определенным граничными условиями, условиям ортогональности и квазиконформного подобия, проверяя выполнение неравенства

$$|D^{(k+1)} - 1| < \varepsilon_*, \quad |D_{i,j}^{(k+1)} - D_{i,j}^{(k)}| < \varepsilon, \quad (10)$$

где $D_{i,j} = \frac{\sqrt{(x_{i+1,j+1} - x_{i,j})^2 + (y_{i+1,j+1} - y_{i,j})^2}}{\sqrt{(x_{i,j+1} - x_{i+1,j})^2 + (y_{i,j+1} - y_{i+1,j})^2}}$ – отношение длин диагоналей

четырёхугольной криволинейной области исследуемого образца;

$$D = \frac{1}{(m+1)(n+1)} \sum_{i,j=0}^{m,n} D_{i,j}, \quad \varepsilon > 0, \quad \varepsilon_* > 0.$$

Условиями окончания расчета являются

$$\max_{x_{i,j}, y_{i,j} \in \partial G_z} \left(|x_{i,j}^{(k+1)} - x_{i,j}^{(k)}|, |y_{i,j}^{(k+1)} - y_{i,j}^{(k)}| \right) < \varepsilon, \quad |Q^{(k+1)} - Q^{(k)}| < \varepsilon. \quad (11)$$

Эксперимент, результаты и их обсуждение

В качестве объектов исследования выбраны ПВХ марки С-65 и ПВБ марки ПШ [5]. Образцы готовили в T - p -режиме при $T = 393$ К и $p = 10.0$ МПа. Температурную зависимость λ и C_p определяли с помощью модифицированных установок ИТ- λ -400 и ИТ-С-400 при $T = 3427$ – 1000°C [5] и скорости

нагрева образцов $\nu = 3 \text{ deg/min}$. В качестве наполнителя использовали высокодисперсный вольфрам W с диаметром частиц $(5-7) \cdot 10^{-6} \text{ м}$.

Описанный выше алгоритм численного решения сформулированной задачи реализован в виде пакета программ для ПК, а расчетные и экспериментальные значения $\lambda(x, y, T)$ и $C_p(x, y, T)$ систематизированы в виде табл. 1. С учетом (4), (5) и (9) получаем

$$C_p(x, y, T) = \frac{\int \int \lambda(x, y, T) dl(x, y) dT}{m\nu} \quad (12)$$

(где m – масса образца).

Таблица 1

Расчетные и экспериментальные значения λ и C_p для ПВХ и ПВБ

Образец	T, К	$\lambda, \text{J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$		$C_p \cdot 10^3, \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	
		эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
ПВХ	293	–	0.150	0.96	0.96
	303	0.151	0.156	1.00	0.98
	313	0.157	0.160	1.12	1.10
	323	0.162	0.161	1.16	1.15
	333	0.171	0.168	1.20	1.26
	343	0.173	0.171	1.22	1.28
	353	0.164	0.169	1.35	1.36
	363	0.161	0.166	1.51	1.60
	373	0.159	0.162	1.53	1.55
ПВБ	293	0.210	0.210	1.20	1.20
	303	0.213	0.215	1.30	1.26
	313	0.230	0.225	1.40	1.36
	323	0.237	0.235	1.44	1.47
	333	0.240	0.240	1.42	1.45
	343	0.235	0.230	1.44	1.47
	353	0.227	0.230	1.48	1.48
	363	0.215	0.220	1.50	1.52
	373	0.190	0.200	1.47	1.50

Характер температурной зависимости величины теплоемкости исследуемых материалов можно представить как

$$C_p(x, y, T) = \begin{cases} C_1(x, y, T) = C_0 + aT, & T < T_c, \\ C_2(x, y, T) = C_1(x, y, T) \exp\{\alpha(T - T_c)\}, & T_c \leq T < T_{\max}, \\ C_2(x, y, T) + \xi T, & T > T_{\max}, \end{cases}$$

где для ПВХ: $C_0 = C_p(293 \text{ К}) = 0.96 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $a = 8.0 \cdot 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, $\alpha = 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $\xi = 3.0 \cdot 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ K}^{-2}$, $T_c = 359 \text{ К}$;

для ПВБ: $C_0 = C_p(293 \text{ К}) = 1.20 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $a = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, $\alpha = 3.0 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $\xi = 6.0 \cdot 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ K}^{-2}$, $T_c = 330 \text{ К}$.

Зависимость величины λ от температуры рассчитывали согласно (9) в области $293 \text{ K} < T_{\text{max}}$ и интерполировали по формуле Симпсона–Лагранжа [7] к виду

$$\lambda(x, y, T) = \lambda_0 + AT + BT^2, \quad (13)$$

где для ПВХ: $\lambda_0(293 \text{ K}) = 0.150 \text{ J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $A = 1.36 \cdot 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, $B = -0.200 \cdot 10^{-6} \text{ J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-3}$;

для ПВБ: $\lambda_0(293 \text{ K}) = 0.210 \text{ J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $A = 7.00 \cdot 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, $B = -0.460 \cdot 10^{-6} \text{ J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-3}$.

В предположении о статистическом распределении направлений валентных связей и пропорциональности λ всей полимерной сетки значению λ ван-дер-ваальсовых связей проведен расчет зависимости величины коэффициента теплопроводности системы от внешнего давления в T - p -режиме согласно соотношению [9]:

$$\Delta \left(\frac{1}{\lambda} \frac{d\lambda}{dT} \right) = -5.8 \Delta \alpha,$$

где $\Delta \alpha$ – объемный коэффициент теплового расширения [5].

В табл. 2 представлены результаты зависимости λ ПВБ-систем при $T = 313 \text{ K}$ от величины давления прессования. В области давлений до 120 МПа наблюдается некоторый рост теплопроводности, а при давлении 200 МПа величина λ достигает минимального значения для всех систем. С увеличением содержания наполнителя глубина минимума λ растет, смещаясь в область более низких давлений.

Таблица 2

Расчетные и экспериментальные значения λ для ПВБ-систем с различным содержанием наполнителя W ($T = 313 \text{ K}$)

W, %	$\lambda, \text{J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	p, MPa				
		10	60	120	200	300
30	Эксперимент	0.9	0.9	1.0	0.6	0.8
	Теория	0.9	0.9	1.0	0.7	0.9
10	Эксперимент	0.7	0.7	0.8	0.5	0.6
	Теория	0.7	0.7	0.8	0.4	0.5
5	Эксперимент	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4
	Теория	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5
0	Эксперимент	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3
	Теория	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3

Таким образом, предложенный метод позволяет исследовать действие внешних силовых и температурных полей на кинетические свойства изотропных тел при хорошем соответствии экспериментальных и теоретических результатов.

1. *А.В. Лыков*, Теория теплопроводности, Высшая школа, Москва (1967).
2. *H.S. Carslaw, J.G. Jaeger*, Conduction of Heat in Solids, Clarendon Press, Oxford (1963).
3. *Г.И. Марчук*, Методы вычислительной математики, Наукова думка, Киев (1980).
4. *А.Я. Бомба, С.С. Каштан*, Вісник Львівського національного університету. Серія: Прикладна математика **2**, 3 (2000).
5. *Б.С. Колупаев*, Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем, Вища школа, Львов (1980).
6. *С.Я. Френкель, И.М. Цыгельный, Б.С. Колупаев*, Молекулярная кибернетика, Свит, Львов (1990).
7. *А.Л. Фрадков*, УФН **175**, 113 (2005).
8. *А.Я. Бомба*, Волинський математичний вісник **7**, 17 (2000).
9. *Ю.К. Годовский*, Теплофизические методы исследования полимеров, Химия, Москва (1976).

A.Ya. Bomba, S.S. Kashtan, V.V. Klepko, B.B. Kolupaev, E.V. Lebedev

INVESTIGATION OF KINETIC PROPERTIES OF ISOTROPIC MEDIA BY THE QUASICONFORMAL MAPPING METHOD

An algorithm of calculation of isotropic-media kinetic properties by the quasiconformal mapping method has been developed. Experimental and calculated data on the dependence of thermophysical characteristics on pressure and temperature have been compared for the case of systems based on flexible linear polymers.

PACS: 64.90.+b

А.И. Дьяченко, И.В. Бойло

АНАЛИЗ МОДУЛЯ ЖЕСТКОСТИ В 3D XY-МОДЕЛИ С ПОЗИЦИИ МЕЖПЛОСКОСТНОЙ СВЯЗИ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 10 марта 2006 года

Исследована роль модуля жесткости Y при формировании фазовой диаграммы классической 3D XY-модели в магнитном поле. Показано, что температурная зависимость модуля жесткости в плоскости, перпендикулярной магнитному полю $Y_{ab}(H_g, T_g) = 0$, дает границу H_g , отделяющую фазу брэгговского стекла от новой «кристаллической» фазы, в которой вихревая материя сохраняет топологический порядок, но при этом теряет стекольные свойства.

1. Введение

Для численного статистического моделирования фазовых переходов в различных системах широко используется XY-модель [1,2], удобная при реализации классического метода Монте-Карло (МК) и позволяющая анализировать диаграммы фазовых состояний сложных систем со многими степенями свободы. Особенно интенсивно эта модель используется при анализе фазовой диаграммы вихревой материи, являясь существенным подспорьем для построения новых теоретических концепций фазовых переходов в анизотропных фрустрированных структурах [2]. Результаты, достигнутые методом МК, служат опорными пунктами в понимании ключевых моментов в теории фазовых переходов. Параллельно интенсивно развиваются экспериментальные исследования на монокристаллах, которые позволили в последнее время обнаружить ряд новых интересных элементов фазовой диаграммы вихревой материи [3–5]. Примечательной в этом плане является работа [5], в которой впервые с помощью датчиков Холла и специальной методики «встряски» была получена равновесная фазовая диаграмма для системы вихревых нитей в кристалле BSCCO. Методика «встряски» состояла в подаче на образец слабого переменного сигнала, перпендикулярного оси вихрей, который смещал их с центров пиннинга, т.е. встряхивал систему так, чтобы распределение вихрей в объеме образца было однородным. Благодаря такому подходу авторам впервые удалось однозначно показать, что имеется четыре разные области фазо-

вых состояний для вихревой решетки в анизотропных материалах. Опираясь на ранее проведенные исследования, как теоретические [6–10], так и экспериментальные [3–4], авторы работы [5] выделили следующие области фазовой диаграммы: VL – жидкое состояние вихревой материи, VG – состояние вихревого стекла, BG – брэгговское стекло и новую С-фазу, которую определили как «кристаллическую». Особенностью этой новой фазы является то, что она формируется в высокотемпературной части фазовой диаграммы в области малых магнитных полей и граничит с фазой брэгговского стекла и с жидкой фазой. До публикации работы [5] считалось общепринятым, что состояние брэгговского стекла, которое характеризуется отсутствием дислокаций и совершенным топологическим порядком [8], устойчиво по отношению к фазовым переходам вплоть до температуры плавления T_m (переход BG → VL). Поэтому переход между брэгговским стеклом и новой «кристаллической» фазой может быть только фазовым переходом второго рода, т.е. не должен сопровождаться резкими изменениями магнитного момента и других термодинамических параметров системы. Именно такое поведение вихревой материи на линии раздела $H_g(T)$ брэгговское стекло–кристаллическая фаза и наблюдалось в работе [5]. Однако теоретическая интерпретация обнаруженного перехода еще не завершена. Одной из возможностей является модель, развитая в работе [11], в которой на основе анализа фазового состояния вихревой материи в рамках теории Гинзбурга–Ландау показано, что граница $H_g(T)$, разделяющая BG- и С-фазы, есть линия «стеклования». При низких температурах реализуется фаза брэгговского стекла, а при температуре выше температуры стеклования $T_g(H)$ – новая фаза. Авторы [11] назвали эту фазу «твердым телом», подразумевая под этим структуру свободных вихревых нитей, т.е. структуру, которая не чувствует пиннинг со стороны дефектов кристаллической решетки.

В нашей работе мы доказываем это предположение расчетом методом МК. Показано, что именно на линии $H_g(T)$ обращается в нуль геликоидальный модуль жесткости Y_{ab} , который характеризует устойчивость когерентных свойств системы поворотом фазы в плоскости, перпендикулярной внешнему магнитному полю. Показано также, что в общем случае модуль сдвига вихревой решетки $C_{66} \sim Y_{ab}$, поэтому обращение в нуль модуля Y_{ab} приводит к подавлению модуля C_{66} в плоскости ab , нормальной к направлению внешнего магнитного поля. В результате образуется «кристаллическая» фаза, в которой вихревые нити обладают заметной свободой к перемещению в плоскости ab , но сохраняют жесткость в направлении магнитного поля. Такое состояние больше напоминает не кристалл, а смектик – одну из возможных реализаций жидких кристаллов.

2. Модель

Мы рассматриваем дискретную анизотропную 3D XY-модель для системы с двухслойной структурой, описываемой гамильтонианом

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \cos(\theta_i - \theta_j - A_{ij}) + \frac{1}{2} \int \mathbf{A} \mathbf{j} dV. \quad (1)$$

Здесь A_{ij} – интеграл от векторного потенциала \mathbf{A} , действие которого заключается в том, что он сдвигает разность фаз между точками i, j на величину

$$A_{ij} = (2e / \hbar c) \int_i^j \mathbf{A} d\mathbf{l};$$

$\langle i, j \rangle$ – ближайшие узлы сетки контактов; θ_i – фаза волновой функции на i -м узле; $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$, магнитное поле \mathbf{B} направлено вдоль оси $z \equiv c$; j – плотность тока в среде; параметры $J_{ij} = J$ в плоскости ab и $J_{ij} = J/\Gamma^2$ вдоль оси c (т.е. вдоль магнитного поля). В частности, ХУ-модель (1) дает решеточную версию анизотропного сверхпроводника второго рода с глубиной проникновения магнитного поля λ_{ab} в плоскости ab . Тогда $J_{ab} = \frac{\Phi_0^2 d}{16\pi^3 \lambda_{ab}^2}$. Здесь d – расстояние между

сверхпроводящими ab -плоскостями, l_{ab} – период решетки сетки контактов в этой плоскости, $J_{ab}/J_c = \Gamma^2$, $\Gamma l_{ab} = \gamma d$, где параметр анизотропии $\gamma \equiv \lambda_c/\lambda_{ab}$, λ_c – глубина проникновения магнитного поля параллельно слоям ab . Мы разбили «образец» на две части, склеенные по плоскости ab . В районе соединения энергия связи контактов J_0 предполагалась намного меньшей, чем в «объеме», $J_0 = 0.1 J_c \ll J_{ab}$. Величина магнитного поля B задавалась безразмерным параметром $f = B l_{ab}^2 / \Phi_0$, где Φ_0 – квант магнитного потока. Мы ограничились расчетом с параметром $f = 1/25$. При анизотропии $\Gamma \geq 3$ вихрь образуется плоскими «блинами» (панкейками), расположенными в плоскости ab и соединяющими их нитями (стренгами) джозефсоновских вихрей, ось которых расположена между ab -плоскостями [12]. Согласно введенному Кошелевым [13] универсальному соотношению подобия $B/B_{cr} = f\Gamma^2$ (где $B_{cr} = \Phi_0/(\gamma d)^2$) при параметрах $f = 1/25$ и $\Gamma = 10$ отношение $B/B_{cr} = 4$ не намного больше единицы, т.е. нами анализировалась область умеренных магнитных полей, когда системе еще можно считать трехмерной. При $f = 1/25$ расстояние между панкейками $a_v = \sqrt{2/\sqrt{3}} l_{ab} / \sqrt{f} \approx 5.37 l_{ab}$. Поэтому при температуре плавления T_m их средние смещения $\left\langle u^2 \right\rangle^{1/2} \Big|_{T_m} = c_L a_v \approx 1.6 l_{ab}$ (где c_L – параметр Линдемана),

т.е. после плавления панкейки в среднем перескакивают на одну-две элементарные ячейки от центра тяжести вихря. В пределе $\lambda_{ab} \gg a_v$ (a_v – среднее расстояние между вихрями) можно пренебречь пространственными вариациями магнитного поля B . Например, при $\gamma = \lambda_c/\lambda_{ab} = 8$, $\lambda_{ab}(T_m) = 2100 \text{ \AA}$, $d = 12 \text{ \AA}$ поле $B_{cr} = 2 \text{ Т}$, $B = B_{cr}/\Gamma^2 = 8 \text{ Т}$, $l_{ab} = (f\Phi_0/B)^{1/2} \approx 30 \text{ \AA}$, $a_v \approx 163 \text{ \AA}$, поэтому условие однородности магнитного поля $a_v \ll \lambda_{ab}$, $\lambda_{ab} \gg \gamma d$ хорошо выполняется.

Фазовые переменные задавались в интервале $-\pi < \theta_i < \pi$. При отсутствии вихрей сумма по грани элементарной ячейки

$$A_{ij} + A_{jk} + A_{kl} + A_{li} = \begin{cases} 2\pi f & (\text{грань в плоскости } ab), \\ 0 & (\text{для остальных граней}). \end{cases}$$

Наличие вихря (антивихря) на грани единичной кубической ячейки решетки α определялось из условия

$$\sum_{\text{face}} (\theta_i - \theta_j - A_{ij}) = 2\pi(n_\alpha - f_\alpha), \quad n_\alpha = 1, 0, -1, \quad (2)$$

где целое число n_α равно $+1$ для вихря и -1 – для антивихря. Условие (2) означает, что в грани α ячейки имеется ядро вихря. Здесь полагалось, что $\theta_i - \theta_j - A_{ij} \in (-\pi, \pi)$ и f_α – нормированный на Φ_0 поток через грань α (в плоскости ab параметр $f_\alpha = f$, в остальных случаях $f_\alpha = 0$). Более точно координаты δx , δy ядра вихря в ячейке α задавались интерполяционными формулами

$$\delta x = l_{ab}(S_{41} - S_{23})/2S_0, \quad \delta y = l_{ab}(S_{12} - S_{34})/2S_0,$$

где S_{ij} – токи между i -м и j -м узлами квадратной ячейки (здесь узлы $i, j = 1, 2, 3, 4$ нумеруются против часовой стрелки), S_0 – «средний ток» в ядре вихря, $S_0 = j \sin(\pi/2) - \frac{1}{4} \sum_{\text{face}} A_{ij}$.

Для нахождения термодинамического среднего операторов Ω методом МК используем стандартный алгоритм Метрополиса [14], суть которого состоит в построении марковского процесса, для которого арифметическое среднее

$$\bar{\Omega} = \frac{1}{M} \sum_{v=1}^M \Omega(\{\theta\}) \quad (3)$$

по случайным реализациям фаз $\{\theta\}$ сходится к термодинамическому среднему

$$\langle \Omega \rangle = \frac{\int \Omega(\theta_1, \dots, \theta_N) \exp[-H(\theta_1, \dots, \theta_N)/kT] \prod_{i=1}^N d\theta_i}{Z}. \quad (4)$$

Здесь Z – статистическая сумма,

$$Z = \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} d\theta_1 d\theta_2 \dots d\theta_N \exp(-H/kT), \quad (5)$$

где H – гамильтониан системы.

Практическая реализация алгоритма состоит в следующем. Задаем начальное распределение фаз $\{\theta\}$. Если поле $B = 0$, то при низких температурах $T \leq 0.1J$ удобно задавать $\theta_i = 0$. Выбираем случайным образом узел i и варьируем фазу θ_i в этом узле, $\theta_i \rightarrow \theta_i + \delta\theta \equiv \theta'_i$, где $\delta\theta \in (-\pi, \pi)$ – случайное число. Вычисляем соответствующую новой фазе θ'_i поправку δH к энергии

(1) и переходную вероятность $W = [1 + \exp(\delta H/kT)]^{-1}$. Затем выбираем случайное число z в интервале $0 \leq z \leq 1$. Переход к новой конфигурации фаз $\{\theta\}'$, в которой сделана замена $\theta_i \rightarrow \theta_i'$, осуществляется только при условии $W \geq z$. Если же $W < z$, то фазы $\{\theta\}$ остаются без изменений, но состояние со старой конфигурацией $\{\theta\}$ учитывается в процессе усреднения (3). Последнее выполняется на каждом таком МК-шаге. Описанная процедура повторяется многократно, и таким образом строится марковский процесс, состоящий из M событий. При очень большом M значения средних $\langle \Omega \rangle$ находились с погрешностью, приемлемой для качественного анализа, что проверялось по методике сравнения. Обычно для этого требовалось порядка $4 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^5$ МК-шагов на узел сетки контактов и $\sim 10^4$ шагов – для приведения системы в равновесное состояние. Конечное распределение фазовых углов θ при данной температуре было использовано как начальное распределение для следующей, более высокой температуры. Для лучшего моделирования процессов «ухода» панкейков из элементарных ячеек сетки расположение вихрей при низкой температуре задавалось «вручную», исходя из известного при $f = 1/25$ распределения вихрей в ячейках ХУ-модели. При таком подходе четко фиксируется подавление модуля жесткости $Y_{ab}(T)$ с ростом температуры T , что является основной задачей данных вычислений.

По определению спиральный модуль жесткости Y есть вторая производная от свободной энергии Гельмгольца по добавке к векторному потенциалу:

$$Y_{ij} = \left[\frac{\partial^2 F}{\partial A'_i \partial A'_j} \right]_{A' \rightarrow 0}, \quad (6)$$

где свободная энергия $F = -kT \ln(Z)$; A' представляет добавочный к A однородный векторный потенциал; Z – статистическая сумма (5). Выполнив дифференцирование (6) с использованием формул (1) и (5), получим

$$Y_a \equiv Y_{xx} = N^{-1} \left[\sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} X_{ij}^2 \langle \cos(\theta_i - \theta_j - A_{ij}) \rangle - \frac{1}{kT} \left\langle \left[\sum J_{ij} X_{ij} \sin(\theta_i - \theta_j - A_{ij}) \right]^2 \right\rangle + \right. \\ \left. + \frac{1}{kT} \left\langle \sum J_{ij} X_{ij} \sin(\theta_i - \theta_j - A_{ij}) \right\rangle^2 \right], \quad (7)$$

где $X_{ij} = (x_i - x_j)/l_{ab}$ – нормированное расстояние между узлами решетки, N – число ячеек. Выражение для компонент тензора Y_b , Y_c вдоль осей b и c получается из (7) заменой X_{ij} соответственно на $Y_{ij} = (y_i - y_j)/l_{ab}$ и $Z_{ij} = (z_i - z_j)/d$, d – расстояние между ab -плоскостями. Средний по плоскости ab спиральный модуль $Y_{ab} = (Y_a + Y_b)/2$.

Для лучшего выявления когерентных свойств ХУ-модели (1) вдоль оси c мы разбили «образец» на две части, склеенные по плоскости ab ; в районе соединения энергия связи контактов J_0 предполагалась намного меньшей,

чем в «объеме». Соответствующий максимальный когерентный ток I_c через такой разрез определялся по формуле

$$I_c = \left\langle \left(\sum_{i=1}^{L_x} \sum_{j=1}^{L_y} J_0^{ij} \cos(\theta_{ij}^k - \theta_{ij}^{k+1}) \right)^2 + \left(\sum_{i=1}^{L_x} \sum_{j=1}^{L_y} J_0^{ij} \sin(\theta_{ij}^k - \theta_{ij}^{k+1}) \right)^2 \right\rangle^{1/2}. \quad (8)$$

Теплоемкость находилась согласно флуктуационно-диссипативной теореме [15]:

$$C_v = \frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{NkT^2}. \quad (9)$$

Вычисления проводили на кубической решетке ячеек размером $L_x \times L_y \times L_z = 20 \times 20 \times 20$ и $30 \times 30 \times 20$ с периодическими граничными условиями. На каждом МК-шаге вычисляли компоненты спирального модуля Y_c и Y_{ab} в направлении оси c и в плоскости ab . Плотность вихрей n_v регистрировали через 100–200 МК-шагов (на ячейку сетки). Вычисляли также среднюю энергию контактов вдоль оси c $E_c = \langle \cos(\theta_{ij}^k - \theta_{ij}^{k+1}) \rangle$ (где k и $k+1$ – соседние ab -плоскости). Отметим, что I_c (8) и E_c – статистически различные физические величины: среднее значение E_c находили суммированием по всей ХУ-решетке статистически по (3), т.е. для независимо выбираемых узлов решетки. При вычислении же среднего значения I_c фиксировали моментальное состояние фаз θ , а затем проводили вычисление по формуле (8). Найденная таким образом зависимость $I_c(T)$ оказалась чувствительной к фазовому состоянию ХУ-модели, в частности при $T \rightarrow T_m$ параметр $I_c(T) \rightarrow 0$, тогда как энергия $E_c = \langle \cos\theta \rangle$ при $T = T_m$ заметной особенности не проявляла (рис. 1).

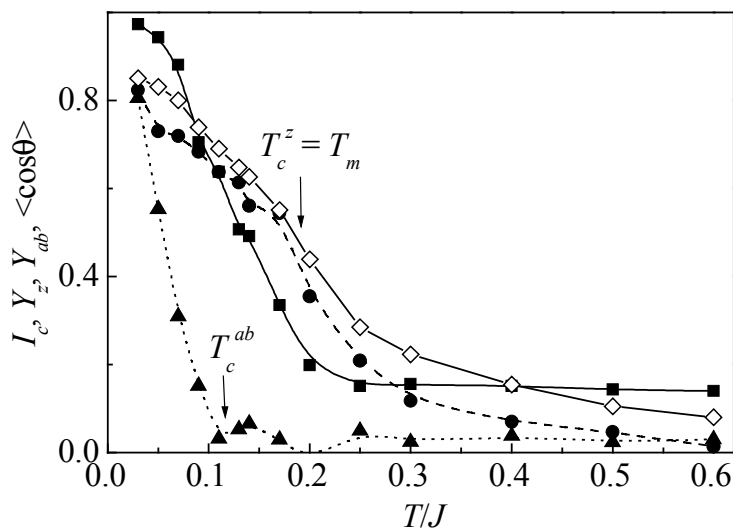


Рис. 1. Зависимость параметров ХУ-модели от температуры: —■— I_c , —●— Y_c , —▲— Y_{ab} , —◇— $\langle \cos\theta \rangle$

3. Результаты и обсуждение

Результаты расчетов параметров Y_{ab} , Y_c , I_c , C и плотности вихрей n_v приведены на рис. 1, 2. Как видим, при нашем выборе параметра $f = 1/25$ модуль жесткости в ab -плоскости $Y_{ab} = 0$ при температуре $T \geq T_c^{(ab)} \approx 0.11J$, при ко-

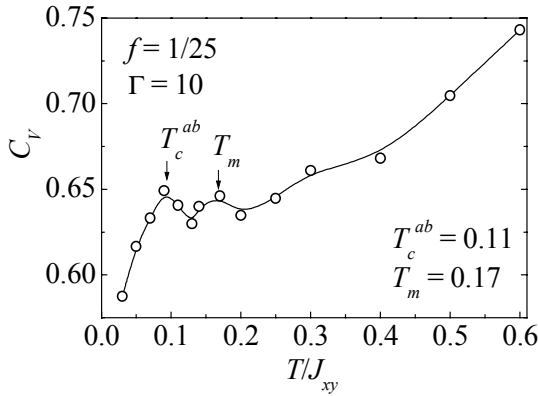


Рис. 2. Проявление пика в теплоемкости решетки при температуре T_c^{ab}

торой наблюдается заметный пик в теплоемкости C (рис. 2), что указывает на фазовый переход второго рода. При этой температуре панкейки «выпрыгивают» из ячеек сетки контактов, но среднее значение смещений панкейков $\langle u^2 \rangle^{1/2} \approx l_{ab}$ и еще не достигает критерия Линдемана $\langle u^2 \rangle^{1/2} \Big|_{T_m} = c_L a_v \approx 1.6 l_{ab}$. Решетка не расплавляется, а размягчается. Плавление решетки достигается при более высокой температуре $T_m \approx 0.18J$, когда обращаются в нуль модуль жесткости Y_c и параметр «когерентности» I_c . Выше этой температуры панкейки начинают достаточно свободно перемещаться по ab -плоскостям (рис. 3,с), что говорит о реализации VL-фазы.

Таким образом, проведенные расчеты выявили существование промежуточной фазы, расположенной между исходной «регулярной» решеткой при низких температурах (рис. 3,а) и жидкой фазой (рис. 3,в), т.е. в интервале температур $T_c^{ab} < T < T_m$. В этой промежуточной фазе модуль жесткости $Y_{ab}|_{T_c^{ab}} \equiv 0$ (модуль Y_{ab} точно равен нулю только в термодинамическом пределе $L_x, L_y, L_z \rightarrow \infty$), но модуль $Y_c \neq 0$, т.е. XY-система становится резко анизотропной, причем вихри в плоскостях могут выскакивать из ячеек сетки, но плавление решетки еще не достигнуто. Покажем, что именно эта фаза наблюдалась в работе [5], где она называлась Crystal, т.е. «кристаллическая» C-фаза.

Для анализа этой новой C-фазы прежде всего покажем, что в общем случае под влиянием флуктуаций модуль сдвига вихревой решетки C_{66} преобразуется по закону:

$$C_{66}(T) = C_{66}^0(T) Y_{ab}(T) / Y_{ab}(0). \quad (10)$$

Здесь Y_{ab} – модуль жесткости в плоскости ab при температуре T ; $C_{66}^0(T)$ – модуль сдвига, вычисленный в отсутствии флуктуаций. Соотношение (10) показывает, что в области C-фазы (где $Y_{ab} = 0$) $C_{66} = 0$, т.е. отсутствует модуль сдвига.

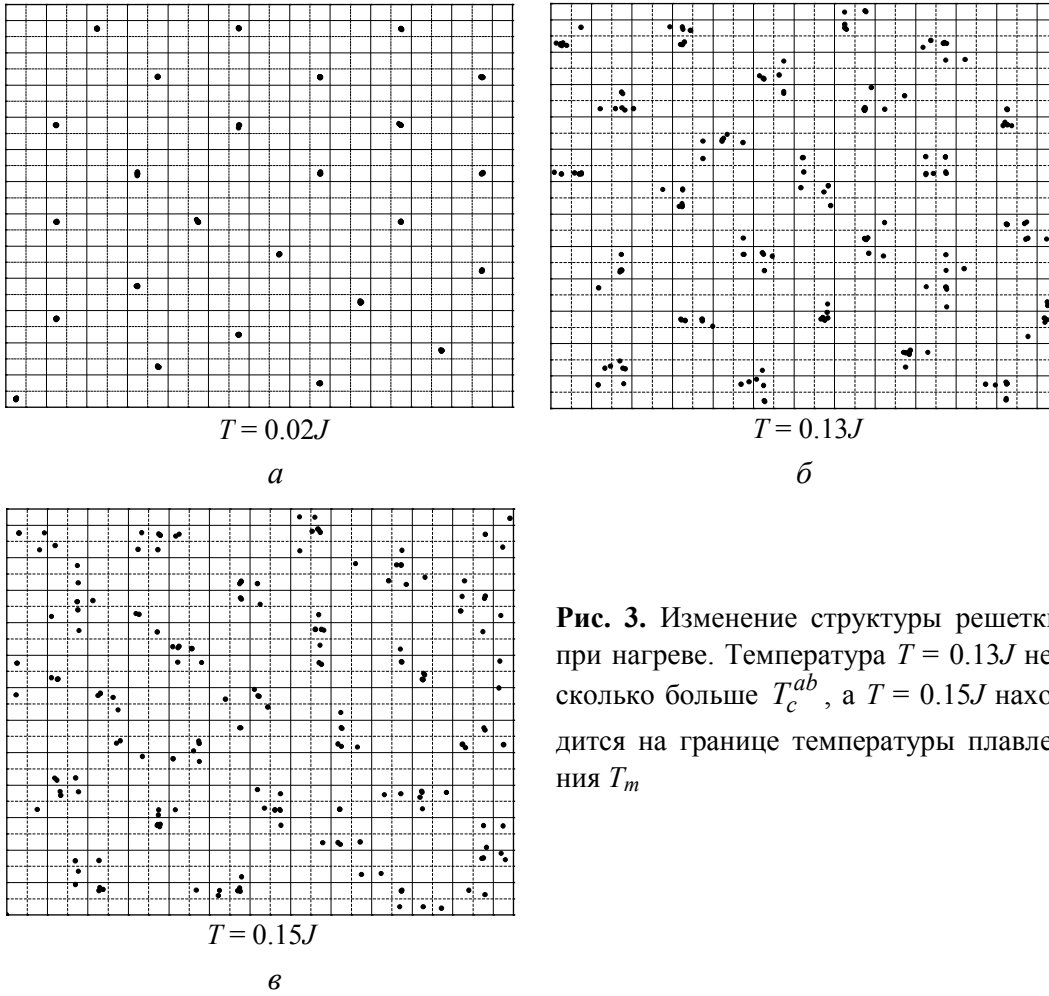


Рис. 3. Изменение структуры решетки при нагреве. Температура $T = 0.13J$ несколько больше T_c^{ab} , а $T = 0.15J$ находится на границе температуры плавления T_m

Есть два типа возмущений решетки вихрей – сдвиговые возмущения, меняющие плотность вихрей, и возмущения, меняющие вихревую плотность (соответствующий модуль объемного сжатия C_{11}). В силу неравенства $C_{11} \gg C_{66}$ модуль жесткости Y_{ab} зависит преимущественно от сдвиговых возмущений, поэтому естественно ожидать соотношения $Y_{ab} \sim C_{66}$. Действительно, рассмотрим возмущение свободной энергии системы δF при малых отклонениях \mathbf{u} вихрей от положения равновесия в плоскости ab :

$$\begin{aligned} \delta F &= \int \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\lambda_{ab}^2} (\delta \mathbf{A}^2) dV \cong \int \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\lambda_{ab}^2} (\mathbf{u} \mathbf{B})^2 dV \approx \\ &\approx \int \frac{1}{2} \frac{B}{4\pi\lambda_{ab}^2} (u K_{BZ})^2 \frac{a_0^2}{4\pi} dv \cong \int \frac{1}{2} C_{66} (\nabla_{\perp} \mathbf{u})^2 dV, \end{aligned} \quad (11)$$

здесь постоянная вихревой решетки $a_0 \approx (\Phi_0/B)^{1/2}$, волновой вектор возбуждений на границе зоны Бриллюэна $K_{BZ} = \sqrt{4\pi}/a_0$, оператор $\nabla_{\perp} = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y}$.

Но по определению модуля жесткости Y_{ab} изменение

$$\delta F = \int \frac{1}{2} Y_{ab} (\delta A^2) dV. \quad (12)$$

Приравнявая соотношения (11) и (12), находим, что между модулем сдвига C_{66} и модулем жесткости Y_{ab} имеется связь (1):

$$C_{66}(T) = C_{66}(0) Y_{ab}(T) / Y_{ab}(0).$$

Как известно [16], при отсутствии вихрей ($f = 0$) модуль $Y_{ab}(0) = \frac{1}{4\pi\lambda_{ab}^2}$. По-

этому соотношения (11) также дают оценку модуля сдвига $C_{66} \cong \frac{\Phi_0 B}{2(4\pi\lambda_{ab})^2}$,

которая всего в два раза больше значения, полученного в работах [17]:

$$C_{66} \cong \frac{\Phi_0 B}{(8\pi\lambda_{ab})^2}.$$

Согласно (10) в смешанном состоянии флуктуации существенно уменьшают модуль сдвига C_{66} вихревой решетки (уменьшается $Y_{ab}(T)$). Всегда было понятно, что в жидкой фазе модуль сдвига $C_{66} = 0$. Но было не установлено, по какому закону происходит обращение в нуль этого модуля. Мало того, температурная зависимость модуля C_{66} (10) в окрестности T_m вообще не принималась во внимание практически во всех расчетах пиннинга вихревой решетки [18,19]. Но самым важным является то обстоятельство, что при условии $C_{66} \rightarrow 0$ одновременно обращаются в нуль соответствующая энергия сдвига $U_c \sim C_{66}$ [18] и коллективный пиннинг вихрей $j_c \sim U_c \sim C_{66}$. В таком случае С-фаза, наблюдаемая нами в области температур $T_c^{ab} < T < T_m$, представляет совокупность вихревых нитей, жестко связанных вдоль оси c (направление магнитного поля), но свободных в плоскости ab . Однако сильное отталкивание между вихрями заставляет подстроить центры тяжести вихрей под довольно регулярную структуру, что и создает эффект «кристаллизации» (рис. 3,б).

4. Заключение

Построение фазовой диаграммы вихревой структуры в анизотропных материалах относится в настоящее время к одной из самых сложных задач в области теории фазовых переходов [3–11]. В последние годы появляются все новые и новые публикации, которые указывают, что детальная картина фазовой диаграммы этих материалов еще далека от завершения [3–5]. В настоящей работе показано, что для понимания фазовой диаграммы вихревой материи необходимо учитывать поведение модуля жесткости Y_{ab} , а также соотношение $C_{66}(T) = C_{66}(0) Y_{ab}(T) / Y_{ab}(0)$. Связь $C_{66} \sim Y_{ab}$ не зависит от дефектности ХУ-модели, поэтому в самом общем случае линия, на которой модуль Y_{ab} обращается в нуль, в термодинамическом пределе совпадает с линией, на которой происходит депиннинг вихрей. В таком случае зависи-

мость $H_{Y_{ab}=0}(T)$ разделяет область BG на две части: низкотемпературная часть соответствует фазе, в которой сохраняется топологический порядок и пиннинг ($C_{66} \neq 0$), а в высокотемпературной части пиннинг отсутствует ($C_{66} = 0$), но топологический порядок сохраняется вплоть до температуры плавления. При T_m происходит переход первого рода, тогда как при температурах, где обращается в нуль модуль Y_{ab} (и одновременно обращается в нуль модуль сдвига C_{66}), реализуется переход второго рода.

Такое поведение вихревой материи в области достаточно малой величины магнитного поля ($B \leq B_{cr}$) согласуется с экспериментом [5]. Однако в реальных образцах всегда имеются дефекты наноразмера, в частности, возникающие в результате явления фазовой сепарации. А в таком случае, наряду с влиянием термических флуктуаций, плавление решетки вихрей может быть вызвано дефектами кристаллической структуры даже при низких температурах. Предполагается, что при этом возникает VG-фаза, физическая природа которой окончательно не выяснена [7–9]. Тем не менее на основе полученных нами результатов, используя соотношение $C_{66} \sim Y_{ab}$ для области больших магнитных полей, получаем, что фазовый переход от VG к VL также будет фазовым переходом второго рода. Наконец отметим, что согласно нашим результатам и результатам, полученным в других работах, при температуре плавления обращается в нуль модуль Y_c , но это справедливо для области фазовой диаграммы, где происходит переход от С-«кристалла» к жидкости. На настоящий момент не ясно, насколько такое соответствие выполняется на границе BG–VG, где также происходит переход первого рода. На основе имеющихся данных можно только предположить, что на этой границе происходит скачкообразное изменение модуля Y_z , но это предположение еще требует дополнительной проверки.

Наконец отметим, что по аналогии с соотношением $Y_{ab} \sim C_{66}$ можно получить соотношение $Y_c \sim C_{44}^1$, где C_{44}^1 – часть модуля наклона, которая не включает электромагнитную связь между вихрями и коротковолновые флуктуации «стренг». Зависимость $Y_c \sim C_{44}^1$ дает физическое обоснование обнаруженному соответствию между температурой плавления T_m и температурой, при которой обращается в нуль модуль Y_c ($T = T_c^z$). В результате проведения трудоемких расчетов было показано, что в термодинамическом пределе $T_m = T_c^z$, т.е. предполагаемая в [19] область фазовой диаграммы между T_m и T_c^z отсутствует. С другой стороны, применение соотношения $Y_c \sim C_{44}^1$ для границы между BG и VG позволит понять причину наблюдаемого в этой области смягчения модуля наклона C_{44} [20].

Таким образом, в данной работе показана важность анализа температурной и магнитолевой зависимостей геликоидального модуля Y_{ab} для построения фазовой диаграммы вихревой материи. Линия, на которой обращается в нуль модуль сдвига C_{66} , совпадает с кривой $Y_{ab}(H_g, T_g) = 0$ и соответствует фазовому переходу второго рода.

1. И.К. Камилов, А.К. Муртазаев, Х.К. Алиев, УФН **169**, 773 (1999).
2. С.Е. Коршунов, УФН **176**, 233 (2006).
3. N. Avraham, B. Khaykovich, Yu. Myasoedov, M. Rappaport, H. Shtrikman, D.E. Feldman, T. Tamegai, P.H. Kes, Ming Li, M. Konczykowski, Kees van der Beek, Eli Zeldov, Nature **411**, 451 (2001).
4. B. Khaykovich, D.T. Fuchs, K. Teitelbaum, Y. Myasoedov, E. Zeldov, T. Tamegai, S. Ooi, M. Konczykowski R.A. Doyle, S.F.W.R. Rycroft, Phys. Rev. **B61**, 9261 (2000).
5. H. Beidenkopf, N. Avraham, Y. Myasoedov, H. Shtrikman, E. Zeldov, B. Rosenstein, E.H. Brandt, T. Tamegai, Phys. Rev. Lett. **95**, 257004 (2005).
6. D.T. Fuchs, E. Zeldov, T. Tamegai, S. Ooi, M. Rappaport, H. Shtrikman, Phys. Rev. Lett. **80**, 4971 (1998).
7. M.B. Gaifullin, Yuji Matsuda, N. Chikumoto, J. Shimoyama, K. Kishio, Phys. Rev. Lett. **84**, 2945 (2000).
8. T. Giamarchi, S. Bhattacharya, in: Vortex phases High Magnetic Fields: Applications in Condensed Matter Physics, Spectroscopy, Springer (2002).
9. T. Natterman, S. Scheidl, Adv. Phys. **49**, 607 (2000).
10. P. Olsson, S. Teitel, Phys. Rev. Lett. **87**, 137001 (2001).
11. D. Li, B. Rosenstein, Phys. Rev. Lett. **90**, 167004 (2003).
12. L. Bulaevskii, J.R. Clem, Phys. Rev. **B44**, 10234 (1991).
13. A.E. Koshelev, Phys. Rev. **B56**, 11201 (1997).
14. К. Биндер, Методы Монте-Карло в статистической физике, Мир, Москва (1982).
15. И.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Теоретическая физика, Т. V. Статистическая физика, Наука, Москва (1976).
16. M.E. Fisher, M.N. Barber, D. Jasnow, Phys. Rev. **A8**, 1111 (1973).
17. L.I. Glazman, A.E. Koshelev, Phys. Rev. **B43**, 2835 (1991).
18. G. Blatter, M.V. Feigel'man, V.B. Geshkenbein, A.I. Larkin, V.M. Vinokur, Rev. Mod. Phys. **66**, 1125 (1994).
19. G. Blatter, V.B. Geshkenbein, The Physics of Superconductors, Springer (2003), vol. I, chap. 10, p. 725.
20. S. Ryu, D. Stroud, Phys. Rev. **B57**, 14476 (1998).
21. S. Colson, M. Konczykowski, M.B. Gaifullin, Y. Matsuda, P. Gierlowski, Ming Li, Peter H. Kes, C.J. van der Beek, Phys. Rev. Lett. **90**, 137002 (2003).

A.I. Dyachenko, I.V. Boylo

ANALYSIS OF RIGIDITY MODULUS WITHIN THE 3D XY MODEL FROM THE INTERPLANE BOND STANDPOINT

The role of rigidity modulus Y in formation of phase diagram of the classical 3D-XY model in magnetic field has been investigated. It is shown that the temperature dependence of rigidity modulus in the plane normal to the magnetic field $Y_{ab}(H_g, T_g) = 0$ gives boundary H_g separating the Bragg-glass (BG) phase from a new «crystalline» phase with vortex matter retaining topological order but losing glass properties.

Fig. 1. Dependence of the XY-model parameters on temperature: —■— — I_c , ---●--- — Y_z , ...▲... — Y_{ab} , —◇— — $\langle \cos\theta \rangle$

Fig. 2. Peak developed in heat capacity of the lattice at T_c^{ab}

Fig. 3. Changes in lattice structure under heating. Temperature $T = 0.13J$ is somewhat higher than T_c^{ab} and $T = 0.15J$ is at a boundary of melting temperature T_m

PACS: 74.76.-w, 74.60.-Ge, 74.25.Fy

А.Н. Артемов¹, Ю.Е. Кузовлев¹, Ю.В. Медведев¹, А.Ю. Прохоров¹,
А.И. Коссе¹, В.А. Хохлов¹, Г.Г. Левченко¹, Р. Mikheenko²

СКАЧКИ ПОТОКА В YBCO-ПЛЕНКАХ ВБЛИЗИ T_c

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

²School of Physics and Astronomy, University of Birmingham
Edgbaston, Birmingham B15 2 TT, UK

Статья поступила в редакцию 26 января 2006 года

С помощью СКВИД-магнитометра исследованы температурная зависимость магнитного момента и комплексная восприимчивость χ' и χ'' при различных внешних магнитных полях H_{dc} трех пленок YBaCuO различной толщины (100–125 нм). Пленки были получены с помощью лазерной абляции на подложках SrTiO₃. Основные измерения проведены в диапазоне температур от азотной до 90 К со скоростью изменения температуры 0.05 К/мин. На кривых $m(T)$ наблюдались ступеньки, которые в полях $H_{dc} \geq 500$ Ое переходили в скачки Δm^ при приближении к T_c . На кривых $\chi''(T)$ при больших H_{dc} также наблюдались ступеньки и скачки на их высокотемпературной части, в то время как на зависимостях $\chi'(T)$ – только ступеньки. Покрытие одной из пленок слоем Au толщиной 100 нм не приводило к заметным изменениям кривых $m(T)$ при больших H_{dc} . При увеличении внешнего поля ступеньки существенно снижались. На основе простейшей модели обсуждаются возможные причины наблюдаемых явлений.*

Введение

Известно, что сверхпроводники с высокими плотностями критического тока j_c имеют тенденцию к развитию неустойчивости в виде макроскопических скачков потока [1]. Этому вопросу посвящено огромное количество работ (см. обзор [2]). Проникновение магнитного потока в сверхпроводник II рода может сопровождаться рядом быстрых неравновесных процессов, например магнитных микросрывов [3,4], приводить к возникновению таких существенно неоднородных образований, как дендритные структуры [5–7], и т.д. Неустойчивость возникает из-за того, что процесс движения магнитного потока сопровождается выделением джоулева тепла. Это приводит к локальному повышению температуры образца, в результате чего снижается величина критического тока j_c , т.е. ослабляется пиннинг вихрей, что опять

провоцирует срыв потока, и т.д. Такая положительная обратная связь может быть источником сильного перераспределения потока с образованием «палочной», или «дендритной», структуры.

Во всех экспериментальных работах неустойчивость стимулировалась либо введением магнитного поля [4], либо локальным перегревом пленки лазерным лучом [6,7]. Также отмечалось, что чем ниже температура $t = T/T_c$ (где T_c – температура перехода образца в сверхпроводящее состояние), тем выше вероятность срыва потока, содержащего большое количество вихрей. Подобные диаграммы были построены в [6,8]. Из них следует, что при $t > 0.5$ вероятность наблюдать даже малые скачки потока очень невелика.

В теории магнитный поток в сверхпроводнике трактуется либо «гидродинамически» [9,10], либо «атомистически» с точки зрения отдельных вихрей [11]. В частности, авторы [9] успешно моделируют сложные экспериментальные кривые намагничивания массивных образцов. В [10] смоделирована неустойчивость гладкого фронта магнитного потока, превращающегося в результате дробления на дефектах в дендритную структуру. Группа авторов [11] численно воспроизводит богатое разнообразие двумерных дендритов, реально наблюдаемых в сверхпроводящих пленках.

В то же время нам неизвестны работы, где бы исследовалась неустойчивость магнитного потока в сверхпроводящих пленках, когда внешнее магнитное поле включено при низкой температуре, а затем температура образца медленно поднимается до T_c . Отметим, что повышение температуры, в отличие от увеличения поля, стимулирует неустойчивость по всей площади пленки, а не только на ее краях. Впрочем, мы не нашли в литературе экспериментальных данных по наблюдению скачков потока при температурах, близких к T_c , и при обычных способах возбуждения неустойчивости. Нет и теоретического описания результатов для такого рода экспериментов. Поэтому нашей задачей в данной работе было частично восполнить указанный пробел.

Эксперимент

С помощью СКВИД-магнитометра нами исследовались намагниченность и восприимчивость трех образцов (П1–П3) YBCO-пленок. Образцы были выращены на подложках SrTiO_3 размером 5×5 mm методом лазерной абляции. Толщина d пленки П1 составляла 125 nm. Каждая следующая по номеру пленка была тоньше предыдущей на 12.5 nm, т.е. П3 имела толщину 100 nm. Была также исследована пленка П4 толщиной 100 nm с золотым покрытием толщиной 100 nm и без него. Скорость изменения температуры образцов составляла 0.05 K/min. Измерения велись в ZFC-режиме. При $T > 90$ K соленоид размагничивали до величины ± 15 mOe. Затем образец охлаждали до исходной величины T_0 , вводили магнитное поле, некоторое время образец выдерживали при этой температуре, а затем включали протяжку температуры. Диапазон внешних магнитных полей H_{dc} достигал 0.2–20 kOe.

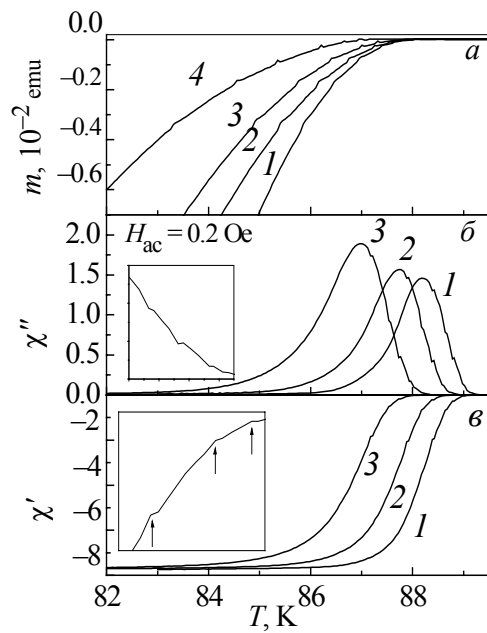


Рис. 1. Типичные кривые магнитного момента m (а), мнимой χ'' (б) и действительной χ' (в) частей восприимчивости в функции температуры для исследованных пленок. Данные представлены для пленки П2 и четырех внешних магнитных полей H_{dc} , Ое: 1 – 100, 2 – 500, 3 – 1000, 4 – 2000

на пленки ступеньки или пики наблюдаются только на высокотемпературном склоне χ'' и соответственно высокотемпературной части χ' (диапазон температур от T_c до T_m – температуры максимума χ''). При повышении H_{ac} до 3 Ое аномалии на $\chi'(T)$ и $\chi''(T)$ исчезают. Отметим, что аномалии на кривых $m(T)$ для пленки П1 очень слабые.

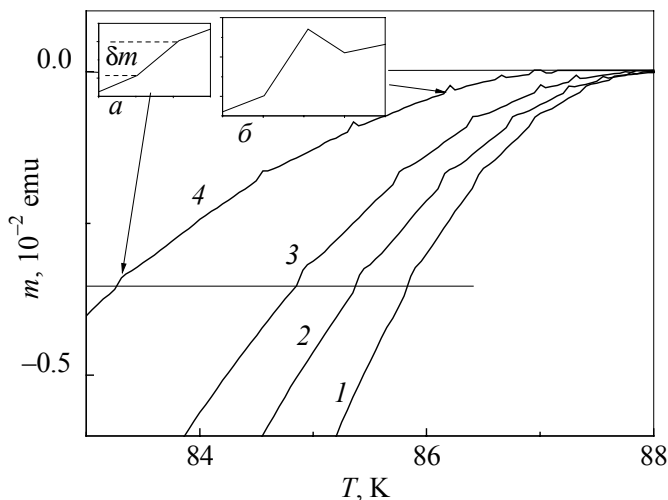


Рис. 2. Фрагмент зависимостей $m(T)$ для пленки П2, измеренных при четырех внешних магнитных полях H_{dc} , Ое: 1 – 100, 2 – 500, 3 – 1000, 4 – 2000. На вставках в увеличенном виде показаны ступенька (а) и скачок (б) на зависимостях $m(T)$

На рис. 1,а представлен фрагмент кривой намагниченности пленки П2 (112.5 nm) при высоких температурах, полученной при указанных на рисунке полях H_{dc} . На рис. 1,б и в показаны температурные зависимости мнимой χ'' и реальной χ' частей восприимчивости для этой же пленки. Подобная картина наблюдалась для всех трех пленок П1–П3. Основными особенностями этих зависимостей являются:

1. При низких температурах (для П1 минимальная температура измерений $T_0 = 70$ К, для остальных – 75 К) вплоть до некоторой температуры T_0^* , лежащей примерно на 4–7 К ниже T_c , кривые $m(T)$ и $\chi(T)$ гладкие. Выше T_0^* на кривых $m(T)$ появляются сначала ступеньки с горизонтальными полочками, а при дальнейшем повышении температуры – пики намагниченности (см. вставки а и б на рис. 2). На кривых $\chi'(T)$ и $\chi''(T)$ при возбуждающем поле $H_{ac} = 0.2$ Ое для всех трех пленок ступеньки или пики наблюдаются только на высокотемпературном склоне χ'' и соответственно высокотемпературной части χ' (диапазон температур от T_c до T_m – температуры максимума χ''). При повышении H_{ac} до 3 Ое аномалии на $\chi'(T)$ и $\chi''(T)$ исчезают. Отметим, что аномалии на кривых $m(T)$ для пленки П1 очень слабые.

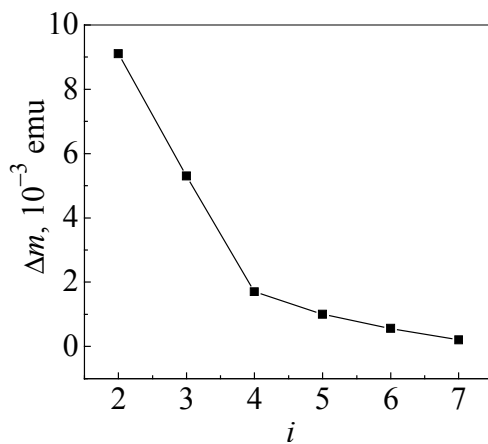


Рис. 3. Зависимость расстояния Δm между последовательностью ступенек (скачков) $N_{i+1} - N_i$ от температуры ($i = 1$ – самая низкотемпературная из наблюдаемых ступенька на кривой $m(T)$ при $H_{dc} = 1000$ Ое для пленки П2)

магнитных полей H_{dc} . Видно, что чем больше величина H_{dc} , тем меньше δm и ее изменение с ростом температуры. Похожая картина наблюдается и для пленки П3. Величину δm мы связываем с величиной потока, скачком проникшего внутрь образца.

Появление ступенек намагниченности (восприимчивости), как указывалось во введении, обычно связывают с термомагнитной неустойчивостью. В наших экспериментах движение потока инициируется увеличением температуры намагниченного образца, приводящим к уменьшению величины критического тока j_c . Поскольку наши эксперименты отличаются от известных в

литературе, необходимо было хотя бы косвенно показать, что аномалии на кривых $m(T, H)$ связаны со скачками потока в пленке. Известно, что для уменьшения влияния скачков потока в сверхпроводящих проводах используют медное покрытие, которое при гелиевых температурах имеет высокую проводимость. Когда происходит скачок потока в сверхпроводнике, проводимость его снижается за счет движения вихрей и выделения дополнительного тепла. Если наблюдаемые нами аномалии на зависимостях $m(T, H)$ действительно связаны со скачками потока

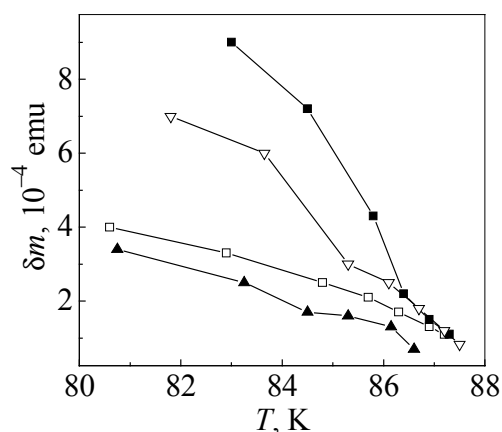


Рис. 4. Зависимости величин ступенек δm от температуры, полученные для пленки П2 при внешних магнитных полях H_{dc} , Ое: 1 – 100, 2 – 500, 3 – 1000, 4 – 2000

в пленке, то покрытие YBCO-пленки слоем золота, имеющего проводимость при температуре азота $\rho = 0.5 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{см}$, должно приводить к шунтированию проводимости пленки и, как следствие, уменьшению аномалий на кривых $m(H, T)$. Для выяснения этого вопроса был проделан следующий эксперимент. На пленке П4 толщиной 100 нм мы провели измерения $m(T)$ при $H_{dc} = 50$ и 500 Ое, а затем нанесли на нее слой Au толщиной 100 нм и снова измерили $m(T)$ в тех же полях H_{dc} . Подобный эксперимент, проведенный авторами работы [12] на пленке MgB_2 толщиной 500 нм и слоем Au толщиной 0.15 и 2.25 $\mu\text{м}$, показал, что слой Au толщиной 2.25 $\mu\text{м}$ полностью подавляет неустойчивость.

На рис. 5 показаны результаты второго эксперимента. Видно, что ступеньки на зависимости $m(T)$ при $H_{dc} = 500$ Ое присутствуют как в свободной от Au пленке, так и в пленке YBCO, покрытой слоем Au, причем величина δm для обоих случаев одного порядка. В то же время при $H_{dc} = 50$ Ое нанесение слоя Au приводит к сглаживанию ступенек на кривой $m(T)$ (вставка на рис. 5). На зависимости $m(T)$ для чистого Au небольшие отклонения от гладкой кривой наблюдаются только вблизи нуля при смене знака m (рис. 5). Сдвиг кривой $m(T)$ в область низких температур связан со вкладом в диамагнетизм сверхпроводника диамагнетизма Au.

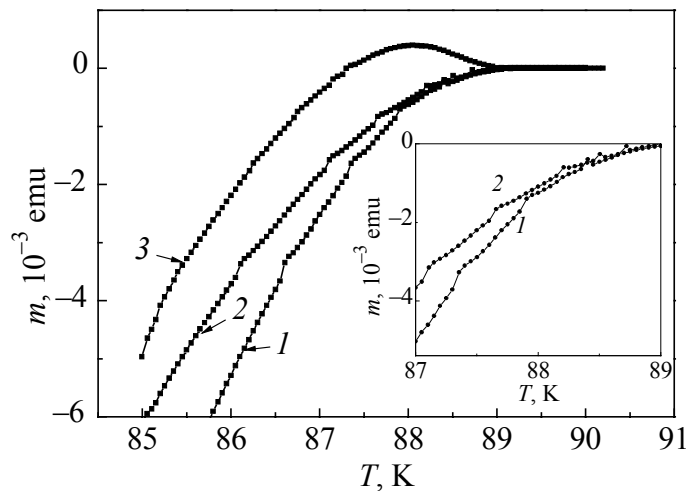


Рис. 5. Зависимости $m(T)$, полученные для пленки ПЗ в поле $H_{dc} = 500$ Ое без покрытия золотом (1), с покрытием пленкой Au толщиной 100 нм (2) и для чистой пленки Au (3). На вставке показаны кривые 1 и 2 в поле $H_{dc} = 50$ Ое

Слабое влияние пленки Au на скачки потока может быть связано со следующими факторами:

а) наши эксперименты велись при азотных, а не при гелиевых температурах, как в [12], где проводимость золота почти на порядок выше;

б) соотношение толщин Au и YBCO у нас составляло 1:1, а у авторов [12] – от 3:1 до 4.5:1, т.е. сопротивление шунта из Au было примерно в 40 раз меньше, чем у нас. Однако влияние пленки Au на величину скачков (ступенек) при $H_{dc} = 50$ Ое, где скачки больше по величине, а следовательно, и ρ_{YBCO} становится меньше, шунтирование пленкой Au заметно, что подтверждает тот факт, что наблюдаемые нами аномалии на кривых $m(T, H)$ связаны со скачками потока.

Модель терромагнитной неустойчивости

Для того чтобы лучше понять физику появления и развития терромагнитной неустойчивости, мы провели численное моделирование электромагнитных и тепловых процессов, сопровождающих вхождение магнитного потока в образец в условиях, близких к экспериментальным.

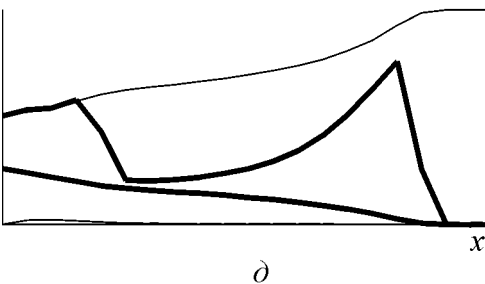
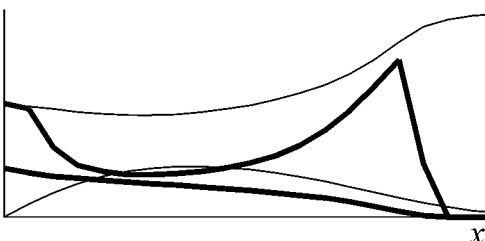
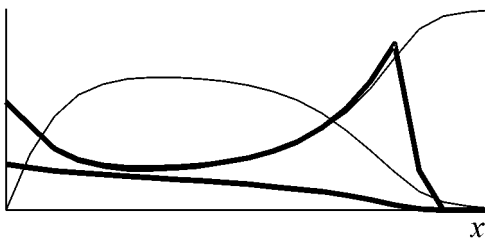
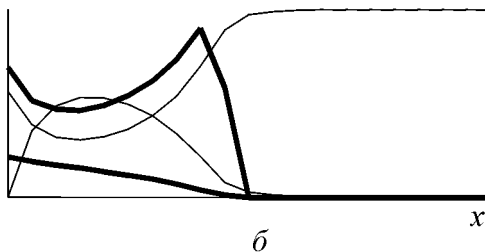
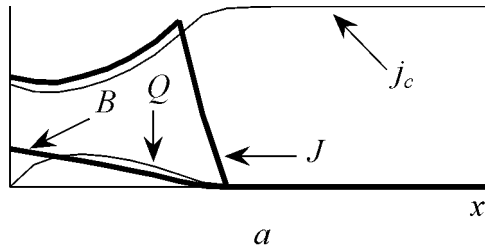


Рис. 6. Пять избранных мгновений процесса намагничивания образца

Эволюция магнитного потока описывается феноменологическими уравнениями «макроскопической электродинамики сверхпроводников» [1,13]:

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = -c \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{J}, \mathbf{B}, T), \quad \mathbf{J} = \frac{c}{4\pi} \nabla \times \mathbf{B},$$

где \mathbf{B} – магнитная индукция, \mathbf{J} – плотность тока, $\mathbf{E}(\mathbf{J}, \mathbf{B}, T)$ – материальные соотношения, связывающие электрическое поле с плотностью тока, магнитной индукцией и температурой. Для описания терромагнитных процессов они дополнены уравнением для температуры, описывающим процессы производства и отвода тепла:

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = k \Delta T + \dot{G}(\mathbf{J}, \mathbf{B}, T) - W(T).$$

Здесь C и k – теплоемкость и теплопроводность образца; $\dot{G}(\mathbf{J}, \mathbf{B}, T)$ – удельная мощность теплопроизводства; $W(T) = h(T - T_0)$ – функция теплоотвода, где h – эффективный коэффициент теплоотдачи, T_0 – температура термостата. Более подробно с постановкой задачи и результатами моделирования можно познакомиться в работе [14]. Здесь же мы рассмотрим только процесс возникновения, развития и завершения терромагнитной неустойчивости в случае линейно-нарастающего внешнего магнитного поля при постоянной температуре.

На рис. 6 представлены распределения \mathbf{B} , \mathbf{J} (жирные линии), а также приведенной температуры $Q = (T - T_0)/(T - T_c)$ и критического тока j_c

(тонкие линии) на разных стадиях развития термомагнитной неустойчивости. Рис. 6,а показывает распределение величин на момент, когда период медленного продвижения потока посредством очень мелких лавин практически завершился и начинается развитие неустойчивости. Видно, что у края образца ток J уже заметно больше критического и локальный нагрев у края образца довольно сильный. Из-за повышения температуры критический ток уменьшается (рис. 6,б), что ведет к росту нормальной составляющей тока $J - j_c$ и усилению джоулевого нагрева. В результате нарастания этого процесса происходит быстрый скачок потока в глубь образца (рис. 6,в). При этом распределение $B(x)$ становится значительно положе, т.е. плотность тока резко падает. Лавина останавливается, когда локально J снижается до уровня j_c . Джоулев разогрев образца нормальным током прекращается, и в результате отвода тепла в термостат температура образца снижается. Величина критического тока возрастает и становится больше J , а сложившееся распределение потока замораживается (рис. 6,г). Однако внешнее поле растет и, поэтому на краю образца J со временем подрастает до уровня j_c . Снова начинается медленная фаза продвижения потока (рис. 6,д), которая подготавливает условия для зарождения новой лавины.

Обсуждение результатов эксперимента

В результате проведенных экспериментов на трех пленках при температурах, близких к T_c , мы наблюдали термомагнитную неустойчивость образцов, проявляющуюся на кривых как намагниченности, так и восприимчивости. В наших экспериментах неустойчивость возникает при изменении температуры термостата, а следовательно, и образца, помещенного в постоянное магнитное поле, а не величины внешнего магнитного поля, как в других работах. Термомагнитная неустойчивость, наблюдавшаяся в наших экспериментах, имеет ту же природу, но из-за различия в постановке эксперимента мы видим особенности в поведении намагниченности, которые ранее не отмечались. Это ступеньки с горизонтальными полочками и пики на кривых намагничивания. В известных нам работах, в которых изучались скачки потока с помощью исследований намагниченности [4,8,11,16], такие особенности не наблюдались. Однако они могут быть объяснены на основе развитых в предыдущем разделе представлений о причинах появления и характере развития термомагнитной неустойчивости магнитного потока в сверхпроводниках II рода (см., напр., [13,15]).

Причину появления полочек в температурной зависимости намагниченности и отсутствие их в зависимости от величины внешнего поля можно понять на основании следующих рассуждений. В намагниченность образца дают вклад два слагаемых

$$4\pi M = S^{-1} \int dr B(r) - H.$$

Первое слагаемое есть плотность магнитного потока через образец, второе – внешнее магнитное поле. Во время появления и развития неустойчивости первое слагаемое быстро меняется, что приводит к возникновению скачка на кривой

намагниченности. После завершения развития неустойчивости магнитный поток, вошедший в образец, в течение некоторого времени (пока изменение внешних условий не спровоцирует новую неустойчивость) остается, как это показано в предыдущем разделе, постоянным. Но в экспериментах с нарастающим внешним полем намагниченность образца будет продолжать меняться за счет второго слагаемого. В наших же экспериментах второе слагаемое является постоянным, поэтому постоянным будет и магнитный момент образца. На температурной зависимости намагниченности это отразится в виде горизонтальной полочки.

Те же особенности постановки эксперимента, по-видимому, могут объяснить отсутствие скачков потока на кривых намагничивания в нарастающем магнитном поле при высоких температурах и присутствие их в наших результатах. В этих условиях критический ток мал и большая часть потока уже вошла в образец. Поэтому скачки потока будут небольшими и изменение магнитного момента, к которому они приводят, в экспериментах с возрастающим внешним полем будет скрадываться за счет изменения вклада второго слагаемого в намагниченность. В наших же экспериментах, когда образец, помещенный во внешнее магнитное поле, нагревается, зависимости $m(T)$ в области высоких температур становятся все более пологими, в то время как второе слагаемое остается постоянным. В этом случае намагниченность меняется только за счет первого слагаемого, скачков потока, и его вклад в виде ступенек и пиков становится все более выразительным на фоне выполаживающейся с ростом температуры кривой $m(T)$.

Появление пиков на кривых $m(H, T)$ из вышеизложенной теории не следует. В настоящее время мы не можем их объяснить. Один из возможных механизмов, приводящих к этим особенностям, рассмотрен в работе [14]. В ней появление описанного эффекта связывается с несимметричным распределением тока в образце и несовпадением центров образца и датчика.

1. R.G. Mintz, A.L. Rakhmanov, Rev. Mod. Phys. **53**, 551 (1981).
2. E. Altshuler, Rev. Mod. Phys. **76**, 471 (2004).
3. S. Field, J. Witt, F. Nori, Phys. Rev. Lett. **74**, 1206 (1995).
4. Z.N. Zhao, S.L. Li, U.M. Ni, H.P. Yang, Z.Y. Liu, H.H. Wen, Phys. Rev. **B65**, 064512-1 (2002).
5. D.V. Shantsev, P.E. Goa, E.L. Barkov, T.H. Johansen, W.N. Kang, S.I. Lee, Supercond. Sci. Technol. **16**, 566 (2003).
6. U. Bolz, D. Schmidt, B. Biehler, B.U. Runge, G. Mints, K. Numssen, H. Kinder, P. Leiderer, Physica **C388–389**, 715 (2003).
7. P. Leiderer, J. Boneberg, P. Brüll, V. Bujok, S. Herminghaus, Phys. Rev. Lett. **71**, 2646 (1993).
8. E.R. Nowak, O.W. Taylor, L. Liu, H.M. Jaeger, T.J. Selinder, Phys. Rev. **B55**, 11702 (1997).
9. V.V. Chabanenko, A.I. Dyachenko, M.V. Zalutskii, J. Appl. Phys. **88**, 5875 (2000).
10. I.S. Aranson, A. Gurevich, M.S. Welling, R.J. Wijngaarden, V.K. Vlasko-Vlasov, V.M. Vinokur, U. Weep, Phys. Rev. Lett. **94**, 037002 (2005).

11. T.H. Johansen, M. Baziljevich, D.V. Shantsev, P.E. Goa, Y.M. Galperin, W.N. Kang, E.M. Choi, M.-S. Kim, S.I. Lee, Europhys. Lett. **59**, 599 (2002).
12. Eun-Mi Choi, Hyun-Sook Lee, Hyun Jung Kim, Byeongwon Kung, Sung-Ek Lee, A.A.F. Olsen, D.V. Shantsev, T.H. Johansen, Appl. Phys. Lett. **87**, 152501 (2005).
13. M.R. Beasley, R. Labusch, W.W. Webb, Phys. Rev. **181**, 682 (1969).
14. Yu.E. Kuzovlev, cond-mat/0504320.
15. J.R. Clem, R.P. Huebener, D.E. Gallus, J. Low. Temp. Phys. **12**, 449 (1973).
16. F.L. Barkov, D.V. Shantsev, T.H. Johansen, P.E. Goa, W.N. Kang, H.J. Kim, E.M. Choi, S.I. Lee, Phys. Rev. **B67**, 064513 (2003).

A.N. Artemov, Yu.E. Kuzovlev, Yu.V. Medvedev, A.Yu. Prokhorov, A.I. Kosse, V.A. Khokhlov, G.G. Levchenko, P. Mikheenko

FLUX JUMPS IN YBCO FILMS NEAR T_c

Temperature dependence of magnetic moment and complex susceptibility χ' and χ'' in different external magnetic fields H_{dc} has been investigated by SQUID-magnetometer for three YBaCuO films of different thickness (100–125 nm). The films were prepared by laser ablation on substrates of SrTiO₃. The measurements have been performed in the range from the nitrogen temperature to 90 K at a rate of temperature change making 0.05 K/min. On the $m(T)$ curves there were steps which for $H_{dc} \geq 500$ Oe converted to Δm jumps when T_c was approached. On the $\chi''(T)$ curves in high H_{dc} there were steps and jumps in the high-temperature part of the curves, whereas on the $\chi'(T)$ dependences there were only steps. The coating of one of the films with a 100 nm-thick Au layer did not result in noticeable changes of the $m(T)$ curves in the case of high H_{dc} . The steps became much lower with the increase of the external field. Within the framework of simple model the causes of the observed phenomena are discussed.

Fig. 1. Typical curves of the magnetic moment m (a), imaginary χ'' (б) and real χ' (в) parts of the susceptibility as functions of temperature for the investigated films. The data are for film П2 and four external magnetic fields H_{dc} , Oe: 1 – 100, 2 – 500, 3 – 1000, 4 – 2000

Fig. 2. A fragment of $m(T)$ dependences for film П2 and four external magnetic fields H_{dc} , Oe: 1 – 100, 2 – 500, 3 – 1000, 4 – 2000. Inserts show enlarged step (a) and jump (б) on the $m(T)$ dependences

Fig. 3. Temperature dependence of distance Δm between sequence of steps (jumps) $N_i + 1 - N_i$ ($i = 1$ – the most low-temperature step observed on curve $m(T)$ for $H_{dc} = 1000$ Oe for film П2)

Fig. 4. Dependences of step heights δm on temperature obtained for film П2 with external magnetic fields H_{dc} , Oe: 1 – 100, 2 – 500, 3 – 1000, 4 – 2000

Fig. 5. $m(T)$ dependences obtained for film П3, having no aurum coating (1), with a 100 nm-thick aurum coating (2) and pure Au film (3) in the field $H_{dc} = 500$ Oe.. Insert shows curves 1 and 2 in the field $H_{dc} = 50$ Oe

Fig. 6. Five selected moments of the process of sample magnetization

PACS: 81.40.Vw, 82.80.Fk

В.В. Токий, Б.И. Перекрестов, Е.В. Кузьмин, И.А. Даниленко,
Т.Е. Константинова, Н.В. Токий

ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ $ZrO_2 + 3 \text{ mol\% } Y_2O_3$, КОМПАКТИРОВАННЫХ ГИДРОСТАТИЧЕСКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 830114, Украина

Статья поступила в редакцию 26 июня 2006 года

Методом импедансной спектроскопии исследована ионная проводимость керамики из нанокристаллического порошка диоксида циркония, компактированного гидростатическим давлением. Обнаружено, что повышение давления компактирования приводит к увеличению проводимости керамики. Энергия активации ионной проводимости равняется энергии миграции кислородной вакансии. Сделан вывод о том, что увеличение проводимости обусловлено ростом концентрации вакансий.

Введение

Для исследования кинетики электрохимических процессов, происходящих в керамике с кислород-ионной проводимостью на основе порошков диоксида циркония, применяется метод импедансной спектроскопии [1]. Он состоит в воздействии внешних малых возмущений, созданных с помощью переменного электрического напряжения, на зарядовую систему исследуемого материала и в измерении отклика носителей заряда на возмущение. Измеряют частотные зависимости реальной и мнимой составляющих комплексного сопротивления (импеданса) образца. Эти характеристики зависят от механизмов переноса зарядов в кристаллитах и межкристаллитных прослойках керамики и могут быть использованы для вычисления ионной проводимости.

Основная проблема при интерпретации результатов импедансной спектроскопии возникает из-за того, что эквивалентная схема измерительной ячейки (содержащей измеряемый образец) заранее неизвестна, а предполагаемая модель этой схемы может не соответствовать реальным свойствам образца. Поэтому для обнаружения характерных особенностей импедансного спектра, свойственных как образцу, так и модельной эквивалентной схеме, измерения выполняют в широком интервале частот.

Настоящая работа выполнена с целью определения ионной проводимости керамики из нанокристаллического порошка $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$, компактированного гидростатическим давлением.

Эксперимент

Образцы для измерений изготавливали в форме дисков диаметром 15 mm и толщиной 3 mm одноосным прессованием наноразмерного порошка диоксида циркония при давлении 10 МПа, после чего их подвергали компактированию гидростатическим давлением в диапазоне от 10 до 500 МПа. После компактирования образцы спекали в муфельной печи при температуре 1200°C в течение 2 h в окружающей атмосфере.

Для создания электрических контактов на торцевые поверхности спеченных керамических образцов наносили слой серебряной пасты (толщиной 40–50 μm), которую вжигали при температуре 910°C в течение 30 min. К образовавшимся металлическим контактам прижимали платиновые проводники, подключенные к входным клеммам измерителя-анализатора импеданса.

Исследования температурной зависимости ионной проводимости керамических образцов выполняли при атмосферном давлении, в режимах нагрева и охлаждения образцов, со стабилизацией температуры при фиксированных значениях в интервале 553–673 K. Частотные зависимости мнимой $\text{Im}Z$ и реальной $\text{Re}Z$ составляющих комплексного сопротивления Z образцов в диапазоне частот от 1 Hz до 1 MHz измеряли с помощью прецизионного виртуального измерителя-анализатора параметров импеданса [2]. Погрешность измерения экспериментальных данных составляла 5%.

Результаты и обсуждение

Результаты измерения частотных зависимостей $\text{Im}Z$ и $\text{Re}Z$ для образцов, компактированных различным по величине гидростатическим давлением, представлены на рис. 1. Для образца, компактированного при давлении 100 МПа, максимум $\text{Im}Z$ заметно смещен в низкочастотную сторону по сравнению с положениями максимумов, соответствующих образцам, компактированным при минимальном и более высоких давлениях (рис. 1,а). Амплитуда максимума наибольшая для образца, компактированного при минимальном давлении. Но в области высоких частот различие величин $\text{Im}Z$ для разных образцов постепенно уменьшается.

Подобное поведение в высокочастотной области имеет также частотная зависимость $\text{Re}Z$ (рис. 1,б). Однако в низкочастотной области отсутствуют ярко выраженные максимумы, появляются участки с мало изменяющейся величиной $\text{Re}Z$, что особенно заметно для образца, компактированного при давлении 500 МПа и более.

Экспериментальные частотные зависимости $\text{Im}Z$ и $\text{Re}Z$, измеренные при фиксированной температуре нагрева образцов, были использованы для построения годографов – зависимости $\text{Im}Z$ от $\text{Re}Z$. Как известно из теории

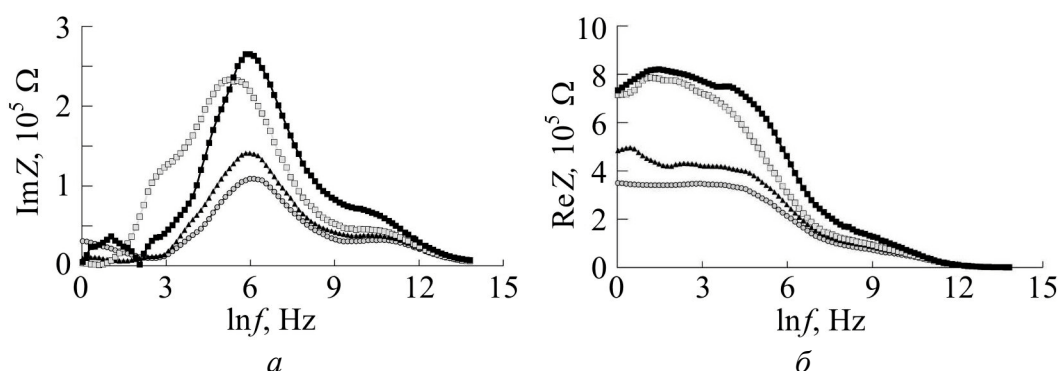


Рис. 1. Частотные зависимости $\text{Im}Z$ (а) и $\text{Re}Z$ (б) для образцов, компактированных гидростатическим давлением P , МПа: ■ – 10, □ – 100, ▲ – 250, ○ – 500. Температура измерения 553 К

электрических цепей, годографу в виде двух правильных полуокружностей соответствует эквивалентная схема, состоящая из двух последовательно включенных резисторов, шунтированных конденсаторами.

В исследованном диапазоне температур годографы образцов, компактированных при разных давлениях, имеют вид двух слегка деформированных полуокружностей с центрами, лежащими ниже оси абсцисс (рис. 2). Отклонение вида годографов образцов от теоретической формы говорит о том, что для моделирования частотных свойств образцов необходимо использовать более сложную эквивалентную схему.

Первая от начала координат слабо выраженная часть полуокружности (рис. 2) регистрируется в высокочастотной области спектра и является графическим отображением процесса миграции основных носителей заряда (анионных вакансий кислорода) в «объеме» зерен [3]. Присутствие этой полуокружности обусловлено наличием в эквивалентной схеме параллельно соединенных резистора R_{vol} и частотно-зависимого элемента $P_{\text{vol}}(\omega)$ [4], моделирующих процессы транспорта электрических зарядов в «объеме» зерен. Величина R_{vol} может быть найдена экстраполяцией полуокружности до пересечения с осью абсцисс.

Вторая, ярко выраженная деформированная полуокружность со смещенным относительно оси абсцисс центром, регистрируется в низкочастотной области спектра. В эквивалентной электрической схеме ей соответствует параллельно соединенные резистор R_{gb} и частотно-зависимый элемент $P_{\text{gb}}(\omega)$, моделирующие процессы переноса зарядов в межзеренных прослойках [3].

Рис. 2. Годографы для образцов, компактированных гидростатическим давлением P , МПа: --- – 10, – 100, — – 250, - - - - – 500. Температура измерения 553 К

Импеданс частотно-зависимых элементов $P_{\text{vol}}(\omega)$ и $P_{\text{gb}}(\omega)$ в принятой эквивалентной схеме можно представить в виде [4]:

$$Z = Z_0(i\omega)^{-N},$$

где i – мнимая единица, ω – круговая частота, N – показатель, величина которого зависит от степени однородности (по размеру кристаллитов и пористости межкристаллитных прослоек) электрофизических свойств исследуемой керамики. При идеальной полуокружности ($N = 1$) элементы $P_{\text{vol}}(\omega)$ и $P_{\text{gb}}(\omega)$ имеют частотные свойства, аналогичные конденсаторам.

Для высокочастотной полуокружности, соответствующей свойствам «объема» кристаллитов керамики, показатель N_{vol} можно найти по наклону частотных зависимостей логарифма отношения мнимой составляющей импеданса к квадрату его модуля в высокочастотной области, в которой импеданс измерительной ячейки определяется электрическими релаксационными процессами в «объеме» зерен. Экспериментальные данные для образцов, компактированных при различных давлениях, приведены на рис. 3,а. Соответствующие зависимости имеют одинаковый угол наклона (в пределах погрешности эксперимента), из чего следует, что гидростатическое давление, приложенное при компактировании порошка, существенно не влияет на однородность электрофизических свойств зерен керамики.

Аналогичный показатель для межзеренных прослоек N_{gb} можно определить по наклону частотных зависимостей логарифма отношения $\text{Im}Z$ к квадрату его модуля в области частот, в которой импеданс измерительной ячейки определяется электрическими релаксационными процессами на межзеренных прослойках поликристаллического образца. Экспериментальные данные для тех же образцов приведены на рис. 3,б. Названные зависимости имеют заметно различающиеся углы наклона, из чего следует, что однородность электрофизических свойств межзеренных прослоек зависит от давления, приложенного при компактировании наноразмерного порошка.

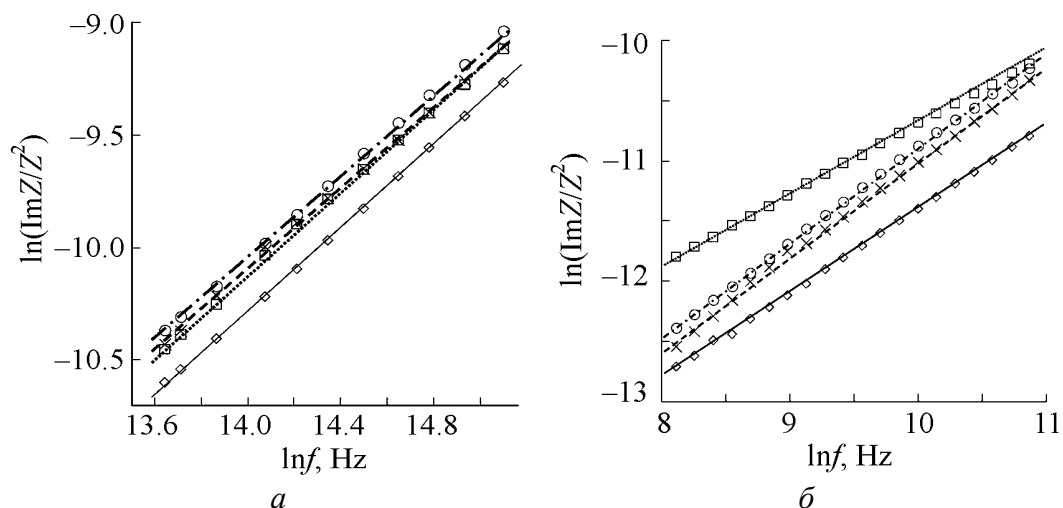


Рис. 3. Высоко- (а) и низкочастотные (б) зависимости логарифма отношения мнимой составляющей импеданса к квадрату его модуля для образцов, компактированных гидростатическим давлением P , МПа: \diamond – 10, \square – 100, \times – 250, \circ – 500. Температура измерения 553 К

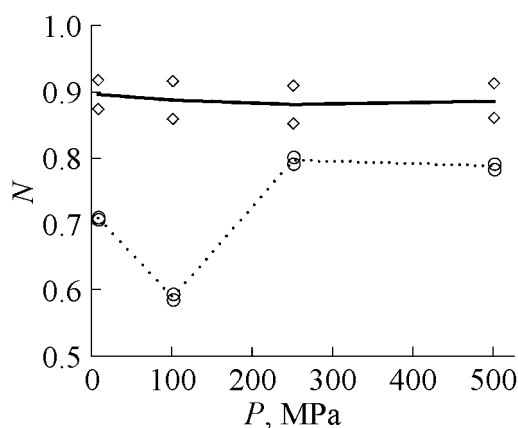


Рис. 4. Барические зависимости величины показателей однородности N_{vol} (—) и N_{gb} (····) для образцов, компактированных гидростатическим давлением. Температура измерения 553 К

лельно соединенных резисторов и конденсаторов, не точно моделирует частотно-зависимые процессы переноса носителей зарядов в кристаллитах и межкристаллитных прослойках керамических образцов.

Диффузионные движения ионов кислорода в кристаллической решетке, как известно, обуславливают высокую ионную проводимость в стабилизированном диоксиде циркония. Для определения влияния давления компактирования наноразмерного порошка на эту проводимость была рассчитана удельная проводимость σ в диапазоне температур 553–673 К по формуле $\sigma = L/R_{\text{vol}}S$, где L – толщина образца, S – площадь контакта [5]. Значения R_{vol} рассчитывали из частотно-независимых значений $\text{Re}Z$.

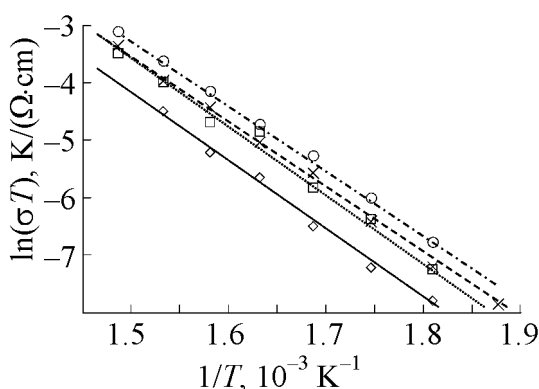


Рис. 5. Температурные зависимости внутризеренной проводимости для образцов, компактированных гидростатическим давлением P , МПа: \diamond – 10, \square – 100, \times – 250, \circ – 500

Рис. 3 дает возможность вычислить величины показателей N_{vol} и N_{gb} для образцов, компактированных при различном гидростатическом давлении. Результаты таких вычислений представлены на рис. 4, на котором отчетливо видно различие поведения N_{vol} и N_{gb} в указанном диапазоне давлений. Величина $N_{\text{vol}} = 0.9$ в пределах погрешности измерений не зависит от давления, тогда как N_{gb} имеет минимум при давлении 100 МПа.

Отклонение от единицы величин показателей N_{vol} и N_{gb} , вычисленных из экспериментальных данных, указывает на то, что простая эквивалентная схема, состоящая из парал-

Результаты этих вычислений приведены на рис. 5. Температурные зависимости внутризеренной ионной проводимости удовлетворяли известному уравнению Аррениуса–Френкеля $\sigma = \sigma_0 \exp(-\delta H/kT)$. Это позволило определить параметры ионного переноса в области температур 553–673 К, энтальпию активации миграции ($\delta H \approx 1$ eV) и величины предэкспоненциальных множителей σ_0 , пропорциональные концентрации анионных вакансий. Энергия активации ионной проводимости равняется энергии миграции кислородной вакансии, а

увеличение проводимости обусловлено увеличением концентрации вакансий почти в три раза для образцов, компактированных при давлении 500 МПа, по сравнению с образцами, компактированными при 10 МПа. При температуре 653 К ионная проводимость σ в зависимости от величины гидростатического давления при компактировании наноразмерного порошка изменяется от $1.7 \cdot 10^{-5}$ S/cm до $4.1 \cdot 10^{-5}$ S/cm.

Выводы

1. Показано, что метод импедансной спектроскопии позволяет определять степень однородности электрофизических свойств кристаллитов и межкристаллитных прослоек в керамике, спеченной из нанопорошков $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$.

2. Обнаружено немонотонное поведение степени однородности электрофизических свойств межкристаллитных прослоек в керамике в зависимости от гидростатического давления компактирования нанокристаллического порошка диоксида циркония. При увеличении давления от 10 до 100 МПа наблюдается снижение этой степени до 0.58 с последующим возрастанием до 0.78 при давлении 500 МПа.

3. Обнаружено увеличение ионной проводимости в «объеме» кристаллитов керамики при повышении давления компактирования нанокристаллического порошка диоксида циркония. При давлении компактирования больше 500 МПа ионная проводимость спеченной керамики достигает величины, характерной для монокристаллов диоксида циркония.

4. Установлено, что увеличение ионной проводимости в образцах керамики обусловлено ростом концентрации анионных вакансий в «объеме» кристаллитов почти в три раза при увеличении давления компактирования порошка до 500 МПа по сравнению с образцами, компактированными при минимальном давлении 10 МПа.

1. *J.R. Macdonald*, Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems, Wiley, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore (1987).
2. Ю.З. Агамалов, Д.Ф. Бобылев, В.Ю. Кнеллер, Датчики и системы № 5, 14 (2004).
3. *A. Cheikh, A. Madani, A. Touati, H. Boussetta, C. Monty*, J. Eur. Ceram. Soc. **21**, 1837 (2001).
4. *J. Ross Macdonald*, Solid State Ionics **13**, 147 (1984).
5. *Jianghong Gong, Ying Li, Zhongtai Zhang, Zilong Tang*, J. Am. Ceram. Soc. **83**, 648 (2000).

V.V. Tokiy, B.I. Perekrestov, E.V. Kuzmin, I.A. Danylenko, T.E. Konstantinova, N.V. Tokiy

IMPEDANCE SPECTROSCOPY OF CERAMICS BASED ON NANOCRYSTALLINE $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ POWDERS COMPACTED BY HYDROSTATIC PRESSURE

The impedance spectroscopy method has been used to investigate ionic conductivity of ceramics prepared from nanocrystalline zirconia powder compacted by hydrostatic pressure. It has been found that conductivity of the ceramics increases with the compacting pressure. Energy of ionic-conductivity activation equals the energy of oxygen-vacancy migration. It has been concluded that conductivity increases due to the growth of vacancy concentration.

Fig. 1. Frequency dependences of $\text{Im}Z$ (a) and $\text{Re}Z$ (b) for samples compacted by hydrostatic pressure P , MPa: ■ – 10, □ – 100, ▲ – 250, ○ – 500. Temperature of measurement 553 K

Fig. 2. Loci for specimens compacted by hydrostatic pressure P , MPa: --- – 10, – 100, — – 250, - - - - - – 500. Temperature of measurement 553 K

Fig. 3. High-frequency (a) and low-frequency (b) dependences of the logarithm of ratio of the imaginary impedance component to its modulus squared for samples compacted by hydrostatic pressure P , MPa: ◇ – 10, □ – 100, × – 250, ○ – 500. Temperature of measurement 553 K

Fig. 4. Pressure dependences of the value of uniformity indices N_{vol} (—) and N_{gb} (....) for samples compacted by hydrostatic pressure. Temperature of measurement 553 K

Fig. 5. Temperature dependences of intragrain conductivity for samples compacted by hydrostatic pressure P , MPa: ◇ – 10, □ – 100, × – 250, ○ – 500

PACS: 71.27.+a, 71.38.+i, 75.50.Cc

Д.И. Бойченко, В.А. Бойченко, В.Ю. Таренков, А.И. Дьяченко,
В.Н. Криворучко

ПОЛЯРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В МИКРОКОНТАКТАХ С МАНГАНИТАМИ: ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 30 мая 2006 года

Высокие гидростатические давления использованы как индикатор поляронной динамики в манганитах $La_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$ (LCMO). Исследованы вольт-амперные характеристики объемных образцов и точечных контактов с микрокристаллами LCMO при давлениях $P \leq 10$ kbar. Показано, что давление существенно влияет на динамику поляронов в манганите, сдвигая соответствующий максимум сопротивления $R(T)$ контактов LCMO–металл в область низких температур со скоростью $dT_{max}/dP = -0.7$ K/kbar. В то же время максимум сопротивления $\rho(T)$ массивного образца (при $T = T_C$) сдвигался в сторону более высоких температур $dT_C/dP = +0.91$ K/kbar. Расхождение между поведением $R(P)$ контакта и $\rho(P)$ массивного образца носит фундаментальный характер и объясняется тем, что в манганитах и при низких температурах реализуется поляронный механизм протекания тока, который, тем не менее, еще не обеспечивает эффект гигантского магнитосопротивления (GMR). При реализации GMR в значительной мере участвуют эффекты перколяции заряда между магнитоупорядоченными нанообластями, которые определяют изменение сопротивления объемных образцов при температуре ниже температуры Кюри T_C , но не проявляются при контактных измерениях, зондирующих кристаллы манганита в малом объеме размером $V \leq 100$ Å³.

Введение

В настоящее время начинает преобладать точка зрения, что манганиты подобно высокотемпературным сверхпроводникам являются материалами, в которых неоднородности наномасштабного (~ 10 Å) размера играют существенную роль в формировании их свойств [1,2]. Здесь речь не идет о фазовой неоднородности состава манганита, возможно также имеющей нетривиальный характер [3], а предполагается, что основной внутренней причиной неоднородностей являются магнитные поляроны (ферроны), которые могут определять динамику зарядов даже в области металлической фазы манганитов [4–6]. В области феррона размером порядка 10–15 Å спины ионов мар-

ганца $\text{Mn}^{3+}\uparrow\text{--Mn}^{4+}\uparrow$ выстроены почти параллельно, что обеспечивает беспрепятственную динамику поляризованного по спину заряда (электрона или дырки со спином \uparrow) через феррон. Объединение таких ферронов в единый ансамбль обеспечивает протекание заряда в объеме манганита. При этом тесный контакт ферронов («магнитных капель») может привести к образованию крупных магнитоупорядоченных областей [7,8]. Моделирование подобной возможности показывает, что в принципе эффекты перколяции позволяют объяснить величину наблюдаемого GMR [1,2]. Но если перколяционная парадигма верна, то измерения микроконтактных и объемных транспортных характеристик манганита должны приводить к разным результатам: в объемном случае протекания тока существенны эффекты перколяции, тогда как микроконтактные измерения «прощупывают» только крайне малую ($\sim 10\text{--}100 \text{ \AA}$) часть поверхности монокристалла, где эффекты перколяции отсутствуют.

Другая картина возникает, если GMR объясняется зонными эффектами [5,9], когда при температуре ниже T_C реализуется однородный ферромагнетик. Тогда перколяция отсутствует, но остаются флуктуации, замывающие переход металл–диэлектрик. В таком случае характер протекания тока в манганитах не должен принципиально меняться при изменении масштаба измеряемой области, поэтому измерения $\rho(T)$ объемных образцов и сопротивления $R(T)$ микроконтактов, приготовленных на этих образцах, должны давать близкие результаты. Между тем еще в первых контактных измерениях манганитов было замечено [10,11], что пик в температурной зависимости сопротивления $R(T)$ контакта металла с манганитами при $T = T_{\text{max}}$ не совпадает с температурой магнитного упорядочения T_C этого манганита. Например, для состава LSMO температура Кюри T_C находится в области 370 К, тогда как пик сопротивления наблюдается в районе $T_{\text{max}} = 190 \text{ К}$ [10]. Казалось бы, такое отличие T_C от T_{max} имеет простое объяснение, связанное с деградацией поверхности манганита, на которой образован металлический контакт [10–12]. Однако, анализируя форму $R(T)$ -зависимости контактов манганит–металл, мы пришли к выводу, что альтернативным объяснением существенного отличия T_C от T_{max} является динамика решеточных поляронов малого радиуса.

Такие поляроны возникают при столь сильном взаимодействии электронов с решеткой, что происходит автолокализация волновой функции электронов в области порядка элементарной ячейки кристалла [13–16]. При низких температурах динамика поляронов малого радиуса напоминает динамику обычных зонных электронов, но с повышением температуры когерентный (зонный) перенос электронов нарушается из-за рассеяния на фононах. Это приводит к росту сопротивления $\rho(T)$ поляронной среды с повышением температуры. Соответственно растет и сопротивление $R(T)$ контакта металл–поляронная среда (т.е. среда, в которой динамику зарядов обеспечивают поляроны). В обычных металлах увеличение $\rho(T)$ с ростом температуры

имеет монотонный характер. Но в поляронной среде с повышением температуры увеличивается термоактивированная вероятность перескока электрона из одной поляронной ямы в другую. Когда прыжковый механизм преобладает, сопротивление $\rho(T)$ среды начинает уменьшаться, проходя через максимум при температуре T_{\max} , величина которой определяется конкуренцией зонного и прыжкового механизмов динамики поляронов [13,14]. Если манганиты при низких температурах являются поляронными средами, то пик при $T = T_{\max}$ в сопротивлении $R(T)$ контакта манганит–металл также может быть обусловлен не магнитным упорядочением приконтактной области, а изменением характера динамики поляронов в манганите.

В большинстве случаев динамикой поляронов объясняют активационный характер температурной зависимости сопротивления манганитов $\rho(T)$ при высоких температурах $T > T_C$ [17,18]. В настоящей работе предполагается, что поляроны определяют динамику заряда *во всей температурной области* $0 < T < T^{\text{pol}}$, где T^{pol} – температура, ниже которой начинают формироваться индивидуальные поляроны. Всегда выполняется неравенство $T_C < T^{\text{pol}}$ [2,19,20]. В таком случае пик в температурной зависимости сопротивления $R(T)$ микроконтакта при T_{\max} объясняется *спецификой динамики поляронов* и поэтому не связан с фазовым переходом металл–диэлектрик, который реализуется при температуре магнитного упорядочения T_C . Иными словами, пик сопротивления контакта при T_{\max} и пик в $\rho(T)$ манганита при T_C обусловлены *разными физическими механизмами*. Исходя из этого обстоятельства, можно было ожидать, что реакции на давление поляронного пика при T_{\max} и пика $\rho(T)$ при T_C будут разными.

Для обоснования этой гипотезы в данной работе проведено исследование влияния давления на сопротивление контакта LCMO–In. Обнаружено, что давление приводит к уменьшению температуры максимума $R(T)$ -характеристики контакта при одновременном увеличении температуры Кюри манганита. Этот результат нельзя объяснить наличием деградированных малых участков манганита в площади контакта, так как для всей фазовой диаграммы LCMO давление увеличивает фактор толерантности, что при $T_C < 350$ К автоматически означает рост $T_C(P)$, причем чем меньше температура перехода T_C , тем быстрее она возрастает [20–23]. В то же время наблюдаемое нами понижение положения максимума $T_{\max}(P)$ вполне объяснимо в рамках модели, основанной на динамике решеточных поляронов малого радиуса.

Эксперимент

Для получения спектроскопических контактов использовали текстурированные пластинки LCMO размером $10 \times 1 \times 0.1$ mm, приготовленные одноосным прессованием порошка манганита при давлении $P \approx 30$ kbar. После прессования образцы подвергали термообработке при температуре $T = 1250^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов в атмосфере кислорода. Хорошо раз-

витая текстура (ориентация микрокристаллов в плоскости образца) появлялась после вторичного прессования и аналогичной термической обработки образцов. Средний размер микрокристаллов манганита составлял 20–30 μm . На этих микрокристаллах приготавливали качественные контакты типа металл–манганит с диаметром контакта $d \sim 100 \text{ \AA}$, что меньше длины пробега в манганите (соответствующие оценки приведены в работе [24]). Измерения сопротивления образцов выполняли по стандартной четырехзондовой методике, токовые и потенциальные площадки приготавливали термической диффузией серебра в поверхность пластин. Контактное сопротивление таких площадок составляло тысячные доли Ома.

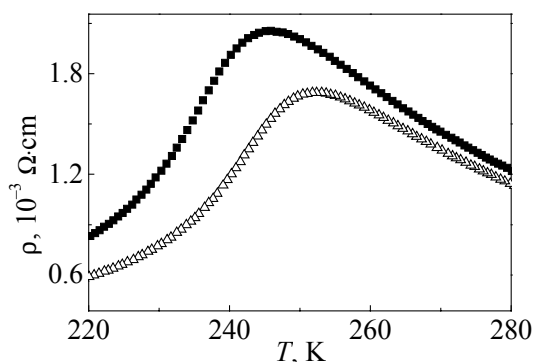


Рис. 1. Влияние давления P на температурную зависимость сопротивления микрокристалла манганита $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$: \blacksquare – $P = 0$, \triangle – $P = 7 \text{ kbar}$; $T_C(P) = 252.4 \text{ K}$, $T_C(0) = 246 \text{ K}$

Зависимость сопротивления ρ пластинки манганита от температуры T приведена на рис. 1. Как видим, температура перехода металл–диэлектрик T_C находится в районе $T \approx 270 \text{ K}$, что соответствует температуре перехода качественных монокристаллов аналогичного состава [18,20]. Образцы не показывали заметного низкого полевого магниторезистивного эффекта, что свидетельствует о хорошей металлической связи между гранулами в пластинке [25], соответствующий вклад в сопротивление межзеренных границ не превышал 0.1%. В поле $H = 3 \text{ T}$ образцы демонстрировали стандартную для данного состава величину «гигантского» магнитосопротивления $dR(H)/R(0) \sim 60\%$.

Для спектроскопических измерений контакты приготавливали по методике «скользящий контакт»: острая игла металла приводилась в регулируемое соприкосновение с манганитом и смещалась по его поверхности на расстояние порядка одного миллиметра. При такой методике металлический контакт образовывался в результате стирания поверхностного слоя микрокристалла. Как показывают ранее проведенные исследования [24–26], в этом случае образуется преимущественно один металлический контакт с наибольшей проводимостью, поскольку другие возможные контакты имеют сопротивление на несколько порядков больше. Высокое качество поверхности в контактах, приготовленных по такой «скользящей» методике, демонстрирует на образцах типа Pb/LCMO и MgB_2/LCMO андреевское отражение с высокой степенью поляризации $P = 85\%$ спина электронов в манганите [24]. Аналогичная поляризация наблюдалась ранее для туннельных контактов с высокой однородностью поверхностного слоя [27]. Исследуемые нами контакты не показывали магниторезистивный эффект в слабых магнитных полях, что свидетельствует в пользу отсутствия на поверхности контактов не-

стехиометрического поверхностного слоя [25]. Но решающим аргументом в пользу однородности поверхностного слоя контактов являются проведенные в данной работе исследования при высоких давлениях.

Гидростатическое давление создавали в камере Ицкевича типа цилиндр–поршень с передающей средой типа керосин–масло. Датчики температуры и давления размещали в непосредственной близости с образцом. Температуру внутри камеры определяли по сопротивлению медного термометра, а давление – по сопротивлению манганинового датчика. Погрешность при определении температуры не превышала 0.5 К, а давления – 0.5 kbar.

Результаты и обсуждение

Под действием давления температура T_C магниторезистивного перехода (соответствующая пику на кривой $\rho(T)$ манганита, рис. 1) смещалась в сторону более высоких температур со скоростью $dT_C/dP = +0.9$ К/kbar, что согласуется с данными других авторов [22,23]. В то же время пик сопротивления $R(T)$ контакта манганит–металл смещался в обратную сторону, в сторону низких температур (рис. 2) со скоростью $dT_{\max}/dP = -0.7$ К/kbar. То есть пики сопротивления для контакта манганит–металл и манганиновой пластины смещались под давлением в *разные стороны*. Такое поведение не характерно для фазовой диаграммы манганитов, которая показывает *положительное* приращение температуры Кюри $T_C(P)$ для *всех составов* в области металлической фазы, а для манганита LCMO – и в области малых T_C , когда концентрация носителей находится на пороге металлизации [20,22].

В первом приближении положительный знак $dT_C/dP > 0$ в манганите можно объяснить как следствие роста эффективной ширины W зоны e_g -орбиталей и пропорции $T_C \sim W$ [9,19]. Поскольку при сжатии решетки $dW/dP > 0$, то и $dT_C/dP > 0$, причем для составов с малыми температурами T_C величина dT_C/dP существенно больше [22,23]. В результате возможна даже металлизация приповерхностного слоя манганита под давлением [25,28]. Но в нашем

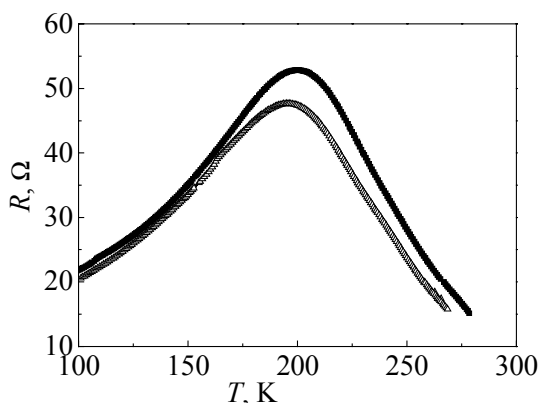


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления контакта $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3\text{--In}$ при $P = 0$ (■) и $P = 7$ kbar (Δ)

случае давление *уменьшало* величину T_{\max} . Поэтому пик в $R(T)$ -зависимости контакта при $T = T_{\max}$ нельзя объяснять как «температуру Кюри» деградированного поверхностного слоя.

Для объяснения наблюдаемой аномалии в сопротивлении контакта $R(T)$ (рис. 2) и знака $dT_{\max}/dP < 0$ предполагаем, что даже при низких температурах манганиты являются поляронными металлами. Тогда пик

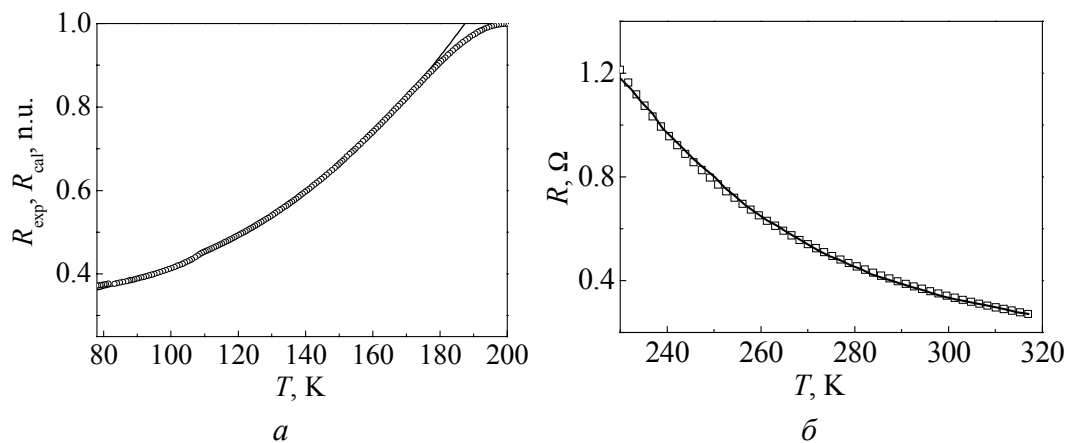


Рис. 3. Сравнение экспериментальной зависимости сопротивления контакта $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ от температуры с расчетом, выполненным в модели поляронов малого радиуса: *а* – низкотемпературная часть $R(T)$ -зависимости, $\omega_s = 7 \text{ meV}$, — — теория, $-\circ-$ — эксперимент; *б* – высокотемпературная часть, где наблюдается термическая активация динамики поляронов, $T_C = 265 \text{ K}$, $E_a/k_B \sim 1150 \text{ K}$, — — теория, $-\square-$ — эксперимент

в $R(T)$ -зависимости при $T = T_{\text{max}}$ связан не с деградацией поверхности, а с особенностями динамики поляронов в манганите. На рис. 3 приведен анализ температурной зависимости сопротивления контакта $R(T)$ в рамках модели орбитально-решеточных поляронов малого радиуса. Низкотемпературная часть $R(T)$ -зависимости имеет форму, характерную для динамики поляронов малого радиуса [14]:

$$R(T) = R_0 + A / \sinh^2(\hbar\omega_s / 2k_B T), \quad T \leq 100 \text{ K}, \quad (1)$$

а за температурой максимума $T_{\text{max}} \sim 200 \text{ K}$ наблюдается активационная зависимость

$$R(T) = R_1 + B \exp(E_a / k_B T), \quad T > T_{\text{max}} \approx 200 \text{ K}. \quad (2)$$

Здесь ω_s – нижняя частота бозонных возбуждений, рассеивающих полярон малого радиуса. В работе [29] предполагалось, что динамику поляронов расстраивают фононы, но в силу строения решетки и электронной конфигурации манганитов [2,18] структура поляронов в этих материалах может быть исключительно сложной, когда при динамике поляронов одновременно задействованы решеточные, спиновые, ян-теллеровские и орбитальные степени свободы. Тем не менее простые соотношения (1), (2) схватывают основные черты динамики подобных поляронов. При низких температурах когерентная «зонная» динамика зарядов расстраивается рассеянием на низкочастотных бозонах, в результате сопротивление (1) растет, а при высоких ($T > T_{\text{max}}$) температурах квантовые уровни поляронных ям подстраиваются термическими флуктуациями под резонансные условия, вероятность прохождения заряда через узлы решетки возрастает, поэтому сопротивление контакта (2) с повышением температуры уменьшается.

Поляронная модель (1), (2) позволяет на качественном уровне понять, почему пик сопротивления $R(T)$ контакта смещается под давлением в сторону более низких температур. Давление приводит к росту ширины W полярной зоны (растет температура упорядочения $T_C \sim W$), но в еще большей степени давление увеличивает рассеяние поляронов на фононах (уменьшается соответствующее «время релаксации» $\tau \propto W^{-4}$). В результате вклад зонного механизма динамики поляронов в их подвижность $\mu_B \propto W^2 \tau \propto W^{-2}$ с ростом давления убывает, поэтому начинают преобладать термоактивационные процессы и пик $R(T)$ при $T = T_{\max}$ должен сдвигаться в сторону более низких температур. К аналогичному выводу можно прийти, анализируя результаты машинного моделирования, выполненного в одномерной модели Холстейна [30]. Введем параметр адиабатичности $\gamma = \omega_0/W$, где ω_0 – характерная частота спектра оптических фононов, формирующих полярон, W – ширина полярной зоны (неперенормируемая). Частота ω_0 гораздо выше введенной ранее частоты ω_s возбуждений, рассеивающих поляроны малого радиуса. Адиабатическое приближение при динамике поляронов реализуется при $\gamma \ll 1$. В нашем случае для ян-теллеровских фононов $\hbar\omega_0 \leq 0.1$ eV [31], $W \sim 1$ eV, так что условие адиабатического предела $\gamma \ll 1$ хорошо выполнено. Тогда согласно расчету [30] рост ширины зоны W с повышением давления приведет к уменьшению параметра γ и сдвигу пика в $R(T)$ к низким температурам.

Подгонка параметров формул (1), (2) под эксперимент приводит к значениям $\hbar\omega_s/k_B \approx 75\text{--}85$ K и $E_a \approx 90\text{--}110$ meV (рис. 3). Для разных образцов параметры $\hbar\omega_s$ и E_a отличались (в пределах 10%), что естественно ожидать для такой сложной электрон-решеточной системы, как LCMO. Однако при измерении на одном образце значения ω_s и E_a , полученные при подгонке сопротивления всей пластинки $\rho(T)$ под формулы

$$\rho(T) = \rho_0 + A / \sinh^2(\hbar\omega_s / 2k_B T), \quad T \leq 100 \text{ K}, \quad (3)$$

$$\rho(T) = B \exp(E_a / k_B T), \quad T > T_C, \quad (4)$$

дают значения в том же диапазоне: $\hbar\omega_s/k_B \sim 80$ K и $E_a \sim 100$ meV. Это означает, что характер динамики поляронов малого радиуса сохраняется практически неизменным во всей области температур $0 < T < T^{\text{pol}}$, причем поляроны в области контакта металл–LCMO и в объеме манганита LCMO идентичны. В то же время, как известно [32], уменьшение концентрации носителей понижает T_C манганита и существенно увеличивает энергию активации. Так, при $T_C \approx T_{\max} \approx 200$ K энергия активации $E_a \approx 150$ meV существенно выше наблюдаемой нами ($E_a \approx 100$ meV). Близкие к нашим значения $\hbar\omega_s \sim 75$ K и $E_a \sim 100$ meV были получены ранее на пленочных образцах и на монокристаллах $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ [29] и $\text{La}_{0.672}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ [33]. Было показано, что формула (3) лучше аппроксимирует температурную зависимость сопро-

тивления монокристалла манганита при $T < 50$ К, чем обычное приближение квадратичной зависимостью $\rho(T) \sim T^2$ [18,20]. Но при более высоких температурах вклад в сопротивление дает также рассеяние зарядов на спиновых возбуждениях [33], тогда

$$\rho(T) = \rho_0 + A / \sinh^2(\hbar\omega_s / 2k_B T) + CT^{7/2}, \quad T \leq 200 \text{ К.} \quad (5)$$

И в нашем случае $R(T)$ -зависимости контактов лучше аппроксимировались формулой (5), чем выражением (1).

Исключительно хорошее согласование формул (3), (5) с экспериментом дало основание авторам [29], [33] утверждать, что низкотемпературная динамика зарядов в манганите обусловлена поляронами малого радиуса. Наше заключение даже более широкое: орбитально-решеточные поляроны при высоких и низких температурах в манганитах одни и те же, т.е. нет скачкообразного изменения характера поляронов при переходе через температуру Кюри. В таком случае резкий характер изменения сопротивления $\rho(T)$ при $T < T_C$ объясняется не перестройкой «поляронной зоны», а эффектом перколяции, обусловленным «слиянием» ферромагнитно-упорядоченных «магнитных капель» [2,4].

Но если в области высоких ($T > T_C$) температур, где наблюдается активационный характер $\rho(T) \sim \exp(-E_a/k_B T)$, поляронный механизм считается общепризнанным [18], то преобладает мнение, что в области низких температур манганиты являются однородными ферромагнетиками, в которых перенос заряда осуществляется обычными блоховскими электронами [9]. В частности, на этих представлениях базируются зонные расчеты манганитов, на основе которых определена степень спиновой поляризации электронов на уровне Ферми [34]. Тем не менее на основании обнаруженного в данной работе эффекта «отрицательного смещения» T_{\max} под давлением можно сделать вывод, что в манганитах и при низких температурах динамика носителей зарядов осуществляется поляронами малого радиуса. Эта позиция находит поддержку в недавно выполненных исследованиях оптических спектров [35], нейтронной спектроскопии [36], изотопического эффекта [37], а также исследованиях комбинированными спектроскопическими методами [38]. Приведенная выше аргументация согласуется с данными других авторов, разбивающих $\rho(T)$ -зависимость манганита минимум на 3 участка (см. рис. 1) [18,20]. Первый участок соответствует металлической проводимости (у нас – это динамика поляронов), высокотемпературная часть – активационной динамике поляронов [20,21], а средняя – уплотнению перколяционного кластера [2].

Согласно общей теории поляронов малого радиуса, основы которой были заложены в 60-х гг. прошлого века [14], в области низких температур реализуется «блоховская» (зонная) динамика заряда, которая нарушается рассеянием на фононах. Это приводит к росту сопротивления образца (1). В обычных металлах также наблюдается рост сопротивления с повышением температуры [39]. Но в поляронном металле механизм декогерентности зонной динамики заряда существенно иной [13,14,37], а при достаточно высоких

температурах динамика заряда даже облегчается благодаря процессам термической активации, которые подстраивают потенциальные ямы в соседних узлах решетки так, чтобы энергетические уровни в этих ямах совпадали. При таком совпадении возникает возможность резонансного переноса заряда на соседний узел кристаллической решетки, что уменьшает сопротивление. Аналогичные процессы регулируют и туннельное (контактное) сопротивление манганит–металл. В общем случае проводимость контакта $dI/dV \equiv R^{-1}$ пропорциональна соответствующей «туннельной» плотности состояний [40] $dI/dV \propto \langle N(\epsilon)v_F \rangle$, где $N(\epsilon)$ – плотность состояний в металле, v_F – скорость зарядов на поверхности Ферми. В обычных металлах плотность состояний $N(\epsilon)$ практически не зависит от температуры. Иная ситуация реализуется, если при туннельном процессе происходит «одевание» свободного заряда. Например, в сверхпроводниках $N(\epsilon, T) = N(0)\epsilon / \sqrt{\epsilon^2 - \Delta(T)^2}$, где Δ – энергетическая щель сверхпроводника, которая зависит от температуры и энергии ϵ . Можно показать, что в поляронных металлах процессы рассеяния на бозонах уменьшают, а эффекты термической активации увеличивают эффективную плотность состояний зонных электронов на уровне Ферми $N(T)$. В результате конкуренции этих двух процессов $R(T)$ -зависимость контакта (1), (2) приобретает максимум, характерный вид которого приведен на рис. 2.

Аналогичную форму имела бы $\rho(T)$ -зависимость всей пластины манганита, если бы при $T \leq T_C$ динамика поляронов преобладала бы над эффектом магнитного упорядочения. В действительности же согласно современным представлениям при T_C происходит упорядочение магнитных моментов ферромагнитных областей, поэтому переход манганита в металлическую фазу реализуется посредством образования перколяционного кластера [2,18], в результате сопротивление образца $\rho(T)$ при $T < T_C$ резко падает. Характер изменения $\rho(T)$ при $T \leq T_C$ преимущественно зависит от структуры соответствующего перколяционного кластера, поскольку в этой области сопротивление определяется механизмом уплотнения. Но при более низких ($T < 100$ К) температурах, когда ферромагнитный кластер уже сформирован, сопротивление образца обусловлено динамикой поляронов в ферромагнитных областях. В «чистом» виде (т.е. без участия кластера) динамика поляронов наблюдается в контактных измерениях, которые «зондируют» поверхность монокристалла на малую глубину порядка длины l свободного пробега электрона (при температурах $T \sim 200$ К величина $l \sim 30\text{--}50$ Å [18]). В то же время характерный размер магнитных структур, образующих кластер, гораздо больше – порядка $1\text{ }\mu\text{m}$ [2,7]. Поэтому контактные измерения «прощупывают» эффективную плотность состояний манганита $N(\epsilon)$, которая характеризуется особенностью при $T_{\text{max}} \sim 200$ К, тогда как объемные измерения чувствуют структуру перколяционного кластера, формирующегося при температуре ниже T_C . Кроме того, подвижность μ поляронов, определяющая величину $\rho(T)$ при объемных измерениях, дается комбинацией соотношений (3), (4) [14,37], которая не сов-

падает с выражением для плотности состояний $N(\epsilon)$. Формулы (1), (2) дают только асимптотическое поведение $1/N(T)$ при малых и больших температурах соответственно. Поэтому в $\rho(T)$ особенность при $T = T_{\max} \approx 200$ К, соответствующая пику сопротивления в $R(T)$ -характеристике туннельного контакта, не наблюдается. Особенность при $T \approx T_{\max}$ в $\rho(T)$ возникает в недостаточно однородных образцах LCMO [41]. Но чаще этим недостатком страдают манганиты типа $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) [20]. Однако в пленках LSMO с более совершенным контактом гранул такая особенность, связанная с протеканием тока через точечные контакты, отсутствует [42].

В заключение отметим, что при низких ($T < 50$ К) температурах сопротивление исследуемых нами контактов от давления практически не зависело. Это объясняется когерентной «металлической» динамикой решеточных поляронов при таких температурах. В то же время, сравнивая характерную энергию активации решеточных поляронов в области контакта (2) с энергией активации поляронов объемного образца (4), приходим к заключению, что в обоих случаях величина $E_a \approx 100$ meV. А это говорит о том, что при высоких и низких температурах орбитально-решеточные поляроны имеют одинаковую природу.

Таким образом, проведенные нами эксперименты показывают преобладание поляронного механизма динамики заряда в манганитах при низких температурах. Этот вывод согласуется с результатами исследований оптических спектров и нейтронной спектроскопии манганитов. Подчеркнем, что речь идет не о магнитных, а об орбитально-решеточных поляронах малого радиуса, которые могут свободно перемещаться в магнитоупорядоченных структурах, образованных слиянием (по-видимому, частичным) ферромагнитных капель (ферронов). Чисто «поляронный» механизм динамики заряда преобладает только в малых областях, в объеме самих «ферромагнитных капель» размером порядка $\sim 20 \text{ \AA}^3$. Такие малые области и зондируются при микроконтактной спектроскопии. Перескок поляронов между «ферромагнитными каплями» зависит от взаимной ориентации их магнитных моментов. Упорядочение магнитных моментов при $T < T_C$ приводит к резкому падению сопротивления $\rho(T)$ всего образца, т.е. к эффекту GMR. При этом характер поляронов в «каплях» не меняется, но благодаря подстройке магнитных моментов капель скачком возрастает вероятность перескока заряда между ними, что и обеспечивает переход от «диэлектрической» фазы манганита в металлическое состояние. Точнее, в новое особое состояние «поляронного металла».

1. E. Dagotto, cond-mat/0509041 (2005).
2. E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
3. B.I. Belevtsev, ФНТ **30**, 563 (2004).
4. Э.Л. Нагаев, УФН **168**, 917 (1998).
5. В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов, ФНТ **26**, 231 (2000).

6. *A.O. Сбойчаков, А.Л. Рахманов, К.И. Кугель, М.Ю. Каган, И.В. Бродский*, ЖЭТФ **122**, 869 (2002).
7. *M. Fäth, S. Freisem, A.A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts, J.A. Mydosh*, Science **285**, 1540 (1999).
8. *M. Uehara, S. Mori, C.H. Chen, S. Cheong*, Nature **399**, 560 (1999).
9. *Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрябин*, УФН **171**, 121 (2001).
10. *M. Viret*, Europhys. Lett. **39**, 545 (1997).
11. *M.G. Blamire, C.W. Schneider, G. Hammerl, J. Mannhart*, Appl. Phys. Lett. **82**, 2670 (2003).
12. *R. Gross, L. Alff, B. Büchner, B.H. Freitag, C. Höfener, J. Klein, Yafeng Lu, W. Mader, J.B. Philipp, M.S.R. Rao, P. Reutler, S. Ritter, S. Thienhaus, S. Uhlenbruck, B. Wiedenhorst*, JMMM **211**, 150 (2000).
13. *T. Holstein*, Ann. Phys. **8**, 325 (1959).
14. *И.Г. Ланг, Ю.А. Фурсов*, ЖЭТФ **43**, 1843 (1962).
15. *I.G. Austin, N.F. Mott*, Adv. Phys. **50**, 757 (2001).
16. *P.E. Spencer, J.H. Samson, P.E. Kornilovitch, A.S. Alexandrov*, cond-mat/0407250 (2004).
17. *A.J. Millis, P.B. Littlewood, B.I. Shraiman*, Phys. Rev. Lett. **74**, 5144 (1995).
18. *M.B. Salamon, M. Jaime*, Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
19. *D.M. Edwards*, Adv. Phys. **51**, 1259 (2002).
20. *M. Ziese*, Rep. Prog. Phys. **65**, 143 (2002).
21. *A. Congeduti, P. Postorino, P. Dore, A. Nucara, S. Lupi, S. Mercone, P. Calvani, A. Kumar, D.D. Sarma*, Phys. Rev. **B63**, 184410 (2001).
22. *Cui Congwu, T.A. Tyson, Z. Zhong, J.P. Carlo, Yuhai Qin*, Phys. Rev. **B67**, 104107 (2003).
23. *P. Postorino, A. Congeduti, P. Dore, F.A. Gorelli, L. Ulivi, A. Sacchetti, A. Kumar, D.D. Sarma*, Phys. Rev. Lett. **91**, 175501 (2003).
24. *А.И. Дьяченко, В.А. Дьяченко, В.Ю. Таренков, В.Н. Криворучко*, ФТТ **48**, 407 (2006).
25. *В.Ю. Таренков, А.И. Дьяченко, В.Н. Криворучко*, ЖЭТФ **120**, 205 (2001).
26. *И.К. Янсон, Ю.Г. Найдюк*, ФНТ **30**, 355 (2004).
27. *Moон-Но Jo, N.D. Mathur, N.K. Todd, M.G. Blamire*, Phys. Rev. **B61**, 14905 (2000).
28. *J.-S. Zhou, J.B. Goodenough*, Phys. Rev. Lett. **89**, 087201 (2002).
29. *Guo-meng Zhao, V. Smolyaninova, W. Prellier, H. Keller*, Phys. Rev. Lett. **84**, 6086 (2000).
30. *S. Fratini, S. Ciuchi*, Phys. Rev. Lett. **91**, 256403 (2003).
31. *A. Congeduti, P. Postorino, E. Caramagno, M. Nardone, A. Kumar, D.D. Sarma*, Phys. Rev. Lett. **86**, 1251 (2001).
32. *J.L. Cohn*, J. Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism **13**, 291 (2000).
33. *X.J. Chen, H.-U. Habermeyer, C.L. Zhang, H. Zhang, C.C. Almasan*, Phys. Rev. **B67**, 134405 (2003).
34. *W.E. Pickett, D.J. Singh*, Phys. Rev. **B53**, 1146 (1996).
35. *Ch. Hartinger, F. Mayr, J. Deisenhofer, A. Loidl, T. Kopp*, Phys. Rev. **B69**, 100403 (2004).
36. *Pengcheng Dai, J.A. Fernandez-Baca, N. Wakabayashi, E.W. Plummer, Y. Tomioka, Y. Tokura*, Phys. Rev. Lett. **85**, 2553 (2000).

37. A.S. Alexandrov, Guo-meng Zhao, H. Keller, B. Lorenz, Y.S. Wang, C.W. Chu, Phys. Rev. **B64**, 140404 (2001).
38. N. Mannella, A. Rosenhahn, C.H. Booth, S. Marchesini, B.S. Mun, S.-H. Yang, K. Ibrahim, Y. Tomioka, C.S. Fadley, Phys. Rev. Lett. **92**, 166401 (2004).
39. Дж. Займан, Принципы теории твердого тела, Мир, Москва (1974).
40. I.I. Mazin, Europhys. Lett. **55**, 404 (2001).
41. J.H. Zhao, H.P. Kunkel, X.Z. Zhou, G. Williams, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 5785 (2001).
42. J.C. Chen, S.C. Law, L.C. Tung, C.C. Chi, W. Guan, Phys. Rev. **B60**, 12143 (1999).

D.I. Boichenko, V.A. Boichenko, V.Yu. Tarenkov, A.I. Dyachenko, V.N. Krivoruchko

POLARONIC EFFECTS IN MICROJUNCTIONS WITH MANGANITES: PRESSURE EFFECT

High hydrostatic pressures have been used as polaron dynamics indicator in manganites $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ (LCMO). Current-voltage characteristics of bulk samples and point junctions with the LCMO microcrystals have been investigated for $P \leq 10$ kbar. It has been shown that pressure highly influences the dynamics of polarons in the manganite as shown by shifting the maximum of resistance $R(T)$ of LCMO–metal junctions to the low-temperature region at a rate $dT_{\text{max}}/dP = -0.7$ K/kbar. At the same time, for the bulk sample the maximum of resistance $\rho(T)$ ($T = T_C$) shifted towards higher temperatures $dT_C/dP = +0.91$ K/kbar. The discrepancy in the behavior of $R(P)$ of the junction and $\rho(P)$ of the bulk sample is of fundamental character. It is explained by the fact that in manganites the polaronic mechanism of current flow is realized at the low temperatures as well, but it does not yet provide the effect of giant magnetoresistance (GMR). Under the GMR realization the effects of charge percolation between magnetically ordered nanoregions participate to a considerable extent. They govern changes in resistance of bulk samples at a temperature lower than T_C , but are not evident under contact measurements probing the manganite crystals in a small volume of size $V \leq 100 \text{ \AA}^3$.

Fig. 1. Effect of pressure P on temperature dependence of resistance of manganite $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ microcrystal: \blacksquare – $P = 0$, Δ – $P = 7$ kbar; $T_C(P) = 252.4$ K, $T_C(0) = 246$ K

Fig. 2. Temperature dependence of resistance of $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ –In junction for $P = 0$ (\blacksquare) and $P = 7$ kbar (Δ)

Fig. 3. Comparison of experimental dependence of resistance of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ junction on temperature with calculation done within the model of small-radius polarons: a – low-temperature part of the $R(T)$ dependence, $\omega_s = 7$ meV, — – theory, $-\circ-$ – experiment; \bar{b} – high-temperature part with thermally activated dynamics of polarons, $T_C = 265$ K, $E_a/k_B \sim 1150$ K, — – theory, $-\square-$ – experiment

PACS: 81.15.Gh, 81.60.-j

Р.В. Шалаев¹, А.М. Прудников¹, В.Н. Варюхин¹, В.Н. Турка¹,
А.А. Яковец¹, И.В. Жихарев², Б.В. Беляев², В.А. Грицких²

ОСОБЕННОСТИ РОСТА ПЛЕНОК НИТРИДА УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ ТРАВЯЩИХ КОМПОНЕНТ В РОСТОВОЙ АТМОСФЕРЕ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: sharos@mail.ru

²Луганский национальный педагогический университет им. Тараса Шевченко
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина

Статья поступила в редакцию 14 ноября 2005 года

Представлены результаты исследований роста аморфных пленок нитрида углерода $a\text{-C:N}$ в условиях интенсивных процессов травления на ростовой поверхности. Обнаружены значительное изменение фазового состава получаемых пленок при различной концентрации травящих компонент в ростовой атмосфере и образование трех принципиально различных типов пленок $a\text{-C:N}$.

Введение

Алмазоподобные пленки нитрида углерода – нового перспективного материала – весьма популярны и активно изучаются в последние годы благодаря простоте своего получения и свойствам, близким к алмазным (высокой твердости, износостойкости, химической инертности, биосовместимости). На данный момент получают два вида таких материалов: сверхтвердое кристаллическое соединение типа $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ [1], предсказанное теоретически, и пленочные покрытия аморфного нитрида углерода $a\text{-C:N}$, обладающие сравнительно высокой твердостью и износостойкостью.

Внедрение азота может кардинально изменять оптические свойства таких пленок, что позволяет использовать их в качестве перспективных оптических покрытий. Данный материал представляет собой неоднородную метастабильную структуру, содержащую в аморфной среде элементы тетраэдрической структуры, сформированные атомами С и N в sp^3 -гибридизированном состоянии, а также кластеры трехкоординированных атомов С и N в sp^2 -состоянии [2]. От количества и соотношения этих двух структурных состав-

ляющих в значительной мере зависят физические свойства получаемых пленочных покрытий. Поэтому важными являются исследования фазового состава и свойств таких пленок в зависимости от условий их получения.

На данный момент определен ряд проблем в синтезе нитрида углерода. Одна из основных причин сложности его получения состоит в том, что существует значительный активационный барьер для внедрения азота в структуру пленок. Такой барьер достаточно высок, чтобы можно было преодолеть его с использованием обычных методов получения пленок из источников углерода (метан, графит и др.) и азота (N_2 , аммиак и др.). Например, в случае молекулярного N_2 большая (~ 945 kJ/mol) величина энергии диссоциации объясняет малую вероятность внедрения атомов азота в структуру пленки [3]. Азот в структуре алмазоподобных пленок может занимать как sp^3 -, так sp^2 - и sp -гибридизированные положения и имеет тенденцию к возникновению кратных связей с углеродными атомами. Вхождение азотных атомов в структуру пленок преимущественно в sp^2 -форме ведет к укрупнению графитоподобных кластеров и, как результат, образованию более мягких и рыхлых структур с нарушенной пространственной однородностью аморфной матрицы.

Кроме того, обнаружены эффекты термической газификации в азотной атмосфере получаемого материала при повышении температуры подложки в процессе роста выше $500\text{--}600^\circ\text{C}$ с образованием газообразного цианогена C_2N_2 [4,5]. Совокупность этих факторов приводит к синтезу материала со сложной структурой связей – смесей различных фаз CN_x .

Роль газофазного травления в процессах роста алмазоподобных пленок изучена в настоящее время в недостаточной мере. Не вызывает сомнения тот факт, что травление играет столь же важную роль при росте структуры, как и сами процессы осаждения. В настоящей работе исследовалось влияние примеси кислорода в газовой смеси на рост алмазоподобных аморфных пленок нитрида углерода.

Методики эксперимента

Пленки $a\text{-C:N}$ получали методом магнетронного распыления графитной мишени в азот-кислородной атмосфере на подложках из кварцевого стекла, покровного стекла и монокристаллического NaCl. Подложки предварительно очищали в смеси растворителей. Температуру подложек варьировали в пределах $80\text{--}450^\circ\text{C}$. Плазму создавали при помощи магнетрона планарной конструкции с плоским катодом и кольцевым анодом. Мощность разряда магнетрона не превышала 20 W. Давление газа в камере составляло 20 Pa. Концентрацию кислорода в газовой смеси варьировали в пределах от 0 до 7 at.%. Время роста пленок не превышало 120 min. В работе были получены несколько серий пленок при различных концентрациях кислорода в ростовой атмосфере и различных температурах подложки.

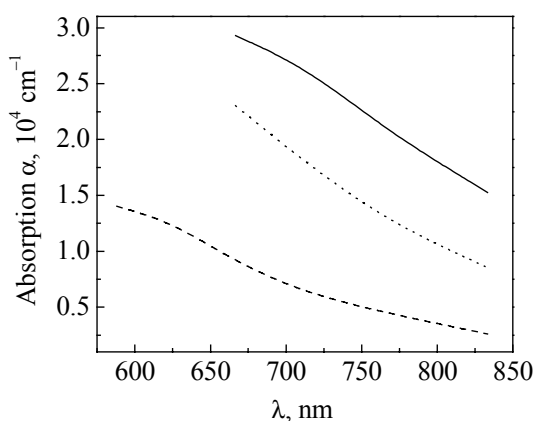


Рис. 1. Спектры поглощения пленок $a\text{-C:N}$, выращенных при различных температурах подложки T , °C: --- — 80; — 175; — — 380

Спектроскопические исследования пленок $a\text{-C:N}$ в среднем ИК-диапазоне спектра (пленки выращивали на сколах монокристаллического NaCl) проводились на ИК фурье-спектрофотометре Nicolet 300 (диапазон $440\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$). Колебательная ИК-спектроскопия несет информацию о типах химических связей, образующихся в твердом теле, позволяет давать сравнительные качественные и количественные оценки наличия в материале той или иной структурной составляющей и судить о структурных изменениях в получаемых пленках,

а также о степени влияния внешних ростовых факторов на процессы получения таких пленок. В видимом и ближнем ИК-диапазоне спектроскопические измерения пленок $a\text{-C:N}$ (выращенных на покровном и кварцевом стеклах) производили на спектрофотометре Specord UV-Vis. Исследуемые спектры поглощения позволяют оценить ряд важных параметров аморфного материала и содержат ценную информацию об электронной структуре получаемых пленок. Коэффициент поглощения пленок α рассчитывали в соответствии с законом Ламберта–Бера. На рис. 1 приведены типичные спектры поглощения пленок, полученных при различных температурах подложки. Край поглощения исследуемых пленок, подобно другим аморфным полупроводникам, удовлетворительно описывается уравнением Тауца [6], поэтому ширину оптической щели E_g материала определяли экстраполяцией зависимости $(\alpha E)^{1/2}$ от энергии E .

Толщину пленок измеряли интерференционным методом (микроинтерферометр МИИ-4) и варьировали в пределах от 0.3 до 2.3 μm в зависимости от условий роста. Исследования образцов проводили также методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. На рентгенограммах пленок выявлены диффузные максимумы – гало. Появление гало в виде основного дифракционного элемента свидетельствует, что пленки имеют преимущественно аморфную структуру. Электронная микроскопия в целом показывает, что пленки обладают гладкой поверхностью с наличием отдельных глобулярных включений.

Результаты и обсуждение

Известно, что адсорбционный слой над поверхностью растущей пленки состоит из различных углеродных комплексов с переменным числом атомов C и N, которые образуются в плазме магнетронного разряда и осаждаются на поверхности подложки, формируя слои растущей пленки (рис. 2).

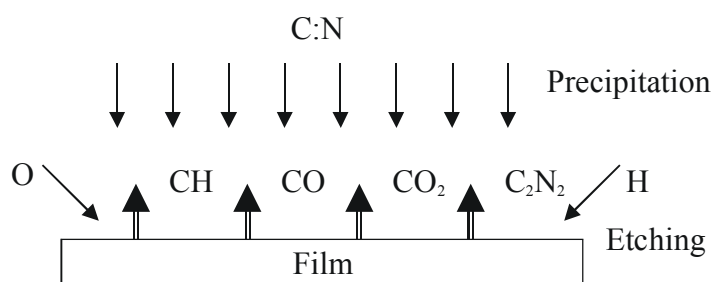


Рис. 2. Схема процесса роста пленок $a\text{-C:N}$ из газовой фазы

Также в приповерхностном слое присутствуют в небольших количествах атомы Н и О. Они обладают, как известно, значительными травящими способностями и активно взаимодействуют с уже осажденным сформированным слоем на подложке, приводя к его газификации с образованием различных газофазных молекул и радикалов: CH , CO , CO_2 , CN , C_2N_2 и др. Наличие одновременно идущих процессов осаждения и травления материала приводит к интенсивной структурной перестройке пленок непосредственно в процессе их роста. Таким образом, на поверхности идут непрерывные конкурирующие процессы осаждения и травления, с помощью которых можно в значительной мере управлять ростом получаемого материала.

Результаты измерений толщины образцов показывают, что при повышении концентрации O_2 в ростовой атмосфере до 6–7 at.% скорость роста пленок нитрида углерода кардинально уменьшается (рис. 3) и наблюдается фактически полное отсутствие роста материала при концентрации кислорода свыше 7%. Подобный эффект также наблюдается при повышении температуры подложки. На рис. 3 приведены зависимости скорости роста пленок $a\text{-C:N}$ от концентрации кислорода при различных температурах подложки. Видно, что при повышении температуры скорости роста пленок, выращенных при одинаковой концентрации травящего компонента, могут значительно

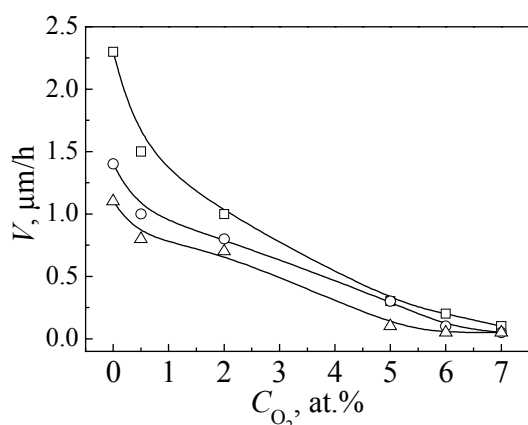


Рис. 3. Зависимости скорости роста пленок нитрида углерода от концентрации O_2 в ростовой атмосфере при различных температурах подложки T , $^\circ\text{C}$: —□— — 80; —○— — 175; —Δ— — 380

уменьшаться. Как уже было указано выше, такой эффект объясняется возможностью газификации твердой фазы материала нитрида углерода в области высоких температур в азотной атмосфере с появлением различных газообразных CN -радикалов, в частности цианогена C_2N_2 . Это приводит к тому, что при температурах подложки выше 500–600 $^\circ\text{C}$ наблюдается полное отсутствие роста пленок $a\text{-C:N}$.

Таким образом, обнаружено, что под действием различных факторов — температуры и присутствия травящего компонента — наблюда-

ется интенсификация процессов травли осажденного материала с поверхности подложки. Как следствие, экспериментально была уточнена область отсутствия роста на ростовой диаграмме пленок $a\text{-C:N}$ (см. рис. 6).

Согласно кластерной модели структуры аморфного углерода, развитой Робертсоном [2], аморфные углеродные пленки состоят из двух встроенных друг в друга фаз: алмазо- и графитоподобной. Алмазоподобная характеризуется sp^3 -гибридизацией атомов углерода с тетраэдрической структурой и большой (до 4–5 eV) запрещенной зоной. Графитоподобная фаза состоит из фрагментов графитовых плоскостей и искаженных шестигранных колец. Последняя фаза характеризуется sp^2 -гибридизацией углерода, наличием слабых π -связей, сравнительно высокой электропроводностью и запрещенной зоной, которая невелика или вообще отсутствует в зависимости от размеров кластера. Такие графитоподобные атомные кластеры распределены внутри алмазоподобной связанной матрицы.

В электронной структуре аморфного углерода σ - и σ^* -состояния алмазо- и графитоподобной фаз образуют валентную зону и зону проводимости, в то время как π - и π^* -состояния, лежащие внутри σ – σ^* -щели, формируют край полосы поглощения и контролируют ширину оптической щели. Ее величина в соответствии с кластерной моделью зависит от размеров графитоподобных кластеров и уменьшается при увеличении их фракции [2].

Пленки $a\text{-C:N}$ обычно характеризуются меньшей шириной запрещенной зоны, чем безазотные пленки $a\text{-C}$ и $a\text{-C:H}$. В рамках кластерной модели это объясняется тем, что атомы азота играют роль соединительных звеньев (мостов) между соседними графитоподобными кластерами, увеличивают, таким образом, их общие размеры и уменьшают ширину запрещенной зоны.

Измерение ширины оптической щели пленок $a\text{-C:N}$, выращенных при различных температурах подложки, демонстрирует уменьшение данной ве-

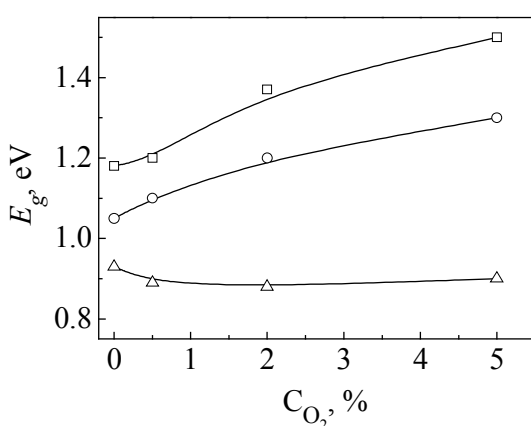


Рис. 4. Зависимость ширины запрещенной зоны пленок $a\text{-C:N}$ от концентрации O_2 в ростовой атмосфере при различных температурах подложки T , $^\circ\text{C}$: —□— — 80; —○— — 175; —Δ— — 380

личины почти в 2 раза с ростом температуры подложки от 80 до 380°C . Величину оптической щели определяли графическим путем из спектральных зависимостей коэффициента поглощения пленок (см. рис. 1), перестроенных в координатах Тауца. На рис. 4 приведены зависимости ширины оптической щели пленок от концентрации кислорода при различных температурах подложки. Видно, что при повышении температуры величина оптической щели пленок, выращенных при одинаковой концентрации кислорода, значительно

уменьшается. При повышении концентрации кислорода в ростовой атмосфере до 5% включительно ширина оптической щели, наоборот, имеет тенденцию к увеличению. Данный факт свидетельствует об изменении фазового состава получаемых образцов (в частности, об увеличении в пленках размеров и количества кластеров углерода в sp^2 -состоянии при повышении температуры подложки) и об усилении стравливания таких графитоподобных кластеров с ростом концентрации кислорода в атмосфере.

Спектры ИК-поглощения (рис. 5) полученных пленок a -C:N демонстрируют присутствие полос, характерных для азотных связей [7]: C–N, C=N, C≡N, N–H, а также связей C=C, C–H. Необходимо отметить наличие как одинарных, так и кратных CN-связей, а также присутствие водорода (объясняется наличием некоторого натекания в вакуумный объем атмосферного воздуха в процессе роста пленок). Следует обратить внимание на наличие полосы поглощения одинарной C–N-связи ($\nu \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$), составляющей основу тетраэдрической структуры материала C_3N_4 , а также полос поглощения C=N- и C=C-связей ($\nu \sim 1550$ и

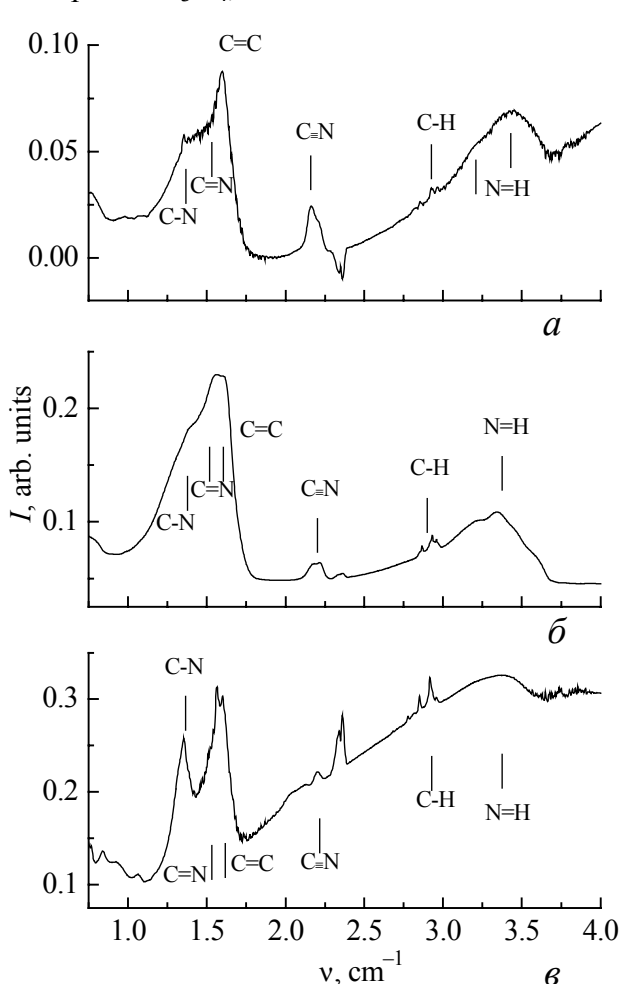


Рис. 5. Спектры ИК-поглощения трех различных типов пленок a -C:N: *a* – графито-; *б* – алмазо-; *в* – полимероподобные

1620 cm^{-1}), относящихся к графитоподобным структурным элементам. По интенсивности и форме полос ИК-поглощения мы можем судить о фазовом составе и структурных изменениях в пленках, полученных при различных условиях роста. В целом видно, что пленки имеют сложный фазовый состав, отличающийся наличием как алмазо-, так и графитоподобных структурных элементов, и вполне соответствуют кластерной модели Робертсона [2].

Как показали исследования, фазовый состав пленок нитрида углерода в значительной степени определяется вышеуказанными условиями роста, а именно температурой ростовой поверхности и эффективностью процессов травления. При вариации этих параметров в работе были получены три принципиально разных типа пленок (рис. 5).

1. Пленки с большим количеством графитоподобного углерода, получаемые при низкой интенсивности процессов травления, характеризуются высокими скоростью роста и электропроводностью, низкой твердостью, малой шириной запрещенной зоны, невысокой адгезионной способностью. Для их ИК-спектров характерны плавный рост фонового поглощения в области частот выше 3000 см^{-1} (рис. 5,а) и интенсивная полоса поглощения $\text{C}=\text{C}$ -связи в области $\sim 1620\text{ см}^{-1}$. Ширина запрещенной зоны, оцененная по спектрам поглощения, обычно не превышает 1 эВ.

2. Алмазоподобные пленки нитрида углерода представляют собой смесь sp^2 - и sp^3 -гибридизированных углеродных атомов с достаточно большой долей последних. Подобные пленки образуются при более высокой энергии осаждаемых частиц, а также при более интенсивных процессах травления, характеризуются высокой твердостью, большей шириной запрещенной зоны (до 1.5–1.6 эВ), чем первый тип пленок, хорошей адгезией, высоким показателем преломления. Для ИК-спектров (рис. 5,б) характерны уширенные, перекрывающиеся полосы, свидетельствующие о неоднородной структуре пленок и наличии структурных элементов с неодинаковыми длинами связей.

3. При высокой концентрации травящего компонента в ростовой атмосфере, умеренных температурах осаждения и наличии водорода в газовой смеси существует вероятность получения полимероподобных пленок. Они отличаются невысокой твердостью, низкой электропроводностью, высокой концентрацией водорода в своей структуре. В ИК-спектрах (рис. 5,в) для них характерны узкие интенсивные линии поглощения, которые свидетельствуют о более однородном структурном составе этих образцов. Также присутствуют интенсивные полосы поглощения $\text{C}-\text{H}$ в области 2800 см^{-1} , что подтверждает наличие значительного количества водорода в структуре пленок.

Полученные экспериментальные данные дали возможность построить экспериментальную ростовую фазовую диаграмму пленок $a\text{-C:N}$ в координатах концентрация кислорода–температура (рис. 6). Из нее видно, что рост пленок с большим количеством графитоподобного углерода преобладает при низкой интенсивности процессов травления – низкой концентрации кислорода в ростовой атмосфере (нижняя часть диаграммы). Полимероподобные пленки, наоборот, могут быть получены лишь в условиях интенсивных процессов травления на ростовой поверхности и при умеренных температурах подложки (верхняя часть фазовой диаграммы).

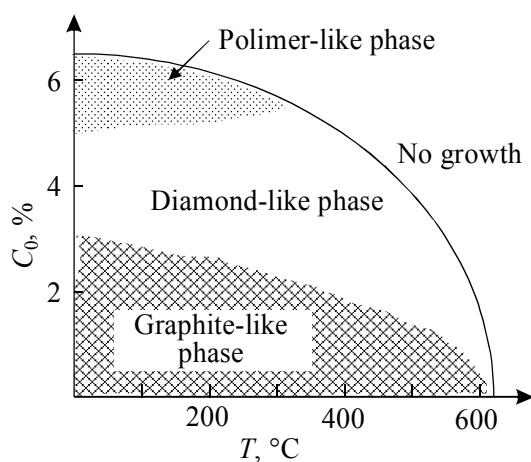


Рис. 6. Фазовая диаграмма роста пленок $a\text{-C:N}$

Область получения алмазоподобных пленок достаточ-

но обширна и лежит между этими двумя областями. Оценены критические условия роста пленок a -C:N в области как высокой (свыше 6–7%) концентрации травящего компонента, так и высоких (выше 400–500°C) температур.

Заключение

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о важности процессов травления и активации ростовой поверхности при изготовлении алмазоподобных пленок нитрида углерода. На основе экспериментальных результатов построена фазовая диаграмма роста пленок a -C:N, позволяющая уточнить технологические параметры синтеза аморфного нитрида углерода в условиях интенсивных процессов осаждения и травления углерод-азотных комплексов.

1. A.Y. Liu, M.L. Cohen, Science **245**, 841 (1989).
2. J. Robertson, E.P. O'Reilly, Phys. Rev. **B35**, 2946 (1987).
3. T.R. Lu, L.C. Chen, K.H. Chen et al., Thin Solid Films **332**, 74 (1998).
4. S. Muhl, J.M. Mendez, Diamond Relat. Mater. **8**, 1809 (1999).
5. O. Durand-Drouhin, M. Lejeune, M. Clin, D. Ballutaud, M. Benlahsen, Solid State Commun. **118**, 179 (2001).
6. J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Phys. Status Solidi **15**, 627 (1966).
7. A.C. Ferrari, S.E. Rodil, J. Robertson, Phys. Rev. **B67**, 155306-1 (2003).

R.V. Shalaev, A.M. Prudnikov, V.N. Varyukhin, V.N. Turka, A.A. Yakovec, I.V. Zhikharev, B.V. Belyayev, V.A. Gritskikh

FEATURES OF CARBON NITRIDE FILMS GROWTH AT PRESENCE OF ETCHING COMPONENT IN THE GROWTH ATMOSPHERE

Results of researches of the carbon nitride films a -C:N growth in conditions of intensive etching processes on the growth surface are presented. Significant change in phase structure of obtained films at various etching component concentrations in the growth atmosphere and formation of three essentially various types of a -C:N films are revealed.

Fig. 1. Absorption spectrum of the a -C:N films grown at different substrate temperatures T , °C: --- – 80; – 175; — – 380

Fig. 2. The scheme of the a -C:N films growth process from the gas phase

Fig. 3. Dependences of growth rate of the carbon nitride films on O_2 concentration in the growth atmosphere at different substrate temperatures T , °C: –□– – 80; –○– – 175; –Δ– – 380

Fig. 4. Dependences of width of the a -C:N films forbidden band gap on O_2 concentration in the growth atmosphere at different substrate temperatures T , °C: –□– – 80; –○– – 175; –Δ– – 380

Fig. 5. IR absorption spectrum of three different types of a -C:N films: a – graphite-like; b – diamond-like; c – polymer-like

Fig. 6. Phase diagram of a -C:N films growth

PACS: 62.20.Fe

Е.Г. Пашинская

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
И СТРУКТУРНАЯ ПЕРЕСТРОЙКА МЕДИ ПРИ КОМБИНИРОВАННОЙ
ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ
РАЗНОНАПРАВЛЕННЫМ КРУЧЕНИЕМ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: pashinsk@hpress.fti.ac.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 10 ноября 2006 года

*Изучены особенности интенсивной комбинированной деформации одновременными растяжением и разнонаправленным кручением (РПК). Показано, что смена направления кручения приводит к снижению условного предела текучести $\sigma_{0.2}$. Установлено, что данное явление связано с частичной аннигиляцией дефектов при смене направления кручения. Увеличение степени деформации приводит к росту предела прочности σ_{ult} при продолжающемся снижении $\sigma_{0.2}$. Обнаружено, что при больших деформациях РПК способствует развитию рекристаллизации *in situ*, что обеспечивает высокий уровень пластических свойств при сохранении значительно-го уровня прочностных характеристик.*

Введение

Использование интенсивной пластической деформации для получения материалов, характеризующихся одновременно высоким уровнем прочностных и пластических характеристик, – одно из перспективных направлений обработки металлов давлением и материаловедения [1,2]. Для выбора оптимальных условий деформирования требуется учитывать большое количество факторов: схему напряженного состояния, физические особенности материалов (вид решетки, энергию дефектов упаковки), степень и температуру деформации и др. В частности, это относится к схемам комбинированной пластической деформации с использованием простого сдвига, предложенным в [3,4]. Все рассматриваемые в [5–9] схемы относятся к комбинированным схемам интенсивной пластической деформации, так как деформация материала протекает в условиях сложного нагружения и многоуровневый процесс деформации сопровождается существенными текстурными и структурными преобразованиями материала. Одновременное влияние нескольких факторов затрудняет анализ полученных результатов и делает необходимыми-

ми модельные эксперименты с изменением одного параметра. Вопросы влияния давления на процессы структурообразования исследовались наиболее глубоко, например, в работах [10,11]. В то же время влияние простого сдвига остается недостаточно изученным.

По мнению [12], для изучения влияния простого сдвига больше всего подходит кручение, так как на поверхности закручиваемого стержня реализуется чистый сдвиг. Ранее нами были исследованы изменения структуры и свойств меди после растяжения и однонаправленного кручения (РОК) [13,14]. В ходе эксперимента по одновременному кручению и растяжению образцов зафиксировано снижение условного предела текучести $\sigma_{0.2}$ при увеличении количества оборотов. В проведенных экспериментах было установлено, что уровень $\sigma_{0.2}$ может снижаться в 2–5 раз и, следовательно, деформация кручением облегчает течение материала под действием нормальных напряжений. Для достижения условного предела текучести $\sigma_{0.2}$ требуется меньшая работа внешних сил, а значит, и меньшие растягивающие напряжения.

Другим следствием обнаруженного эффекта является то, что при растяжении материала с большей степенью деформации кручением изменения структуры (при равных растягивающих напряжениях) происходят активнее, чем в материале с меньшей степенью деформации кручением. Показано, что такая деформация приводит к образованию мелкокристаллической (размер зерен 0.3–1.0 μm) структуры с высоким уровнем пластических и прочностных характеристик. Поэтому эволюционные процессы перестройки микроструктуры происходят при меньших нормальных напряжениях или при меньшей накопленной деформации.

Большой интерес представляет изучение одновременного растяжения и кручения при смене направления вращения. При такой схеме деформации весьма вероятно проявление частичной аннигиляции дефектов [12]. Это может также сказаться на эволюционных перестройках тонкой структуры и привести к росту пластичности материала.

Данная статья посвящена рассмотрению влияния РРК на эволюцию микроструктуры, механических и физических свойств на примере меди М1. Целью работы является изучение особенностей процессов деформации, накопления дефектов в условиях интенсивной комбинированной деформации с РРК.

Материал и методика эксперимента

В качестве модельного материала выбрали отожженную медную проволоку М1. Образцы подвергали одновременному кручению и растяжению на установке К-5 (ДСТУ 1545–80), позволяющей фиксировать количество оборотов, а также осуществлять смену направления кручения. Общее количество оборотов обозначали буквой N ; количество оборотов при кручении по часовой стрелке – N_1 ; при смене направления кручения количество

оборотов против часовой стрелки – N_2 ; суммарное количество оборотов – $N = N_1 + N_2$.

Образцы испытывали на растяжение с помощью компьютеризированного структурно-деформационного комплекса ИМАШ20-75+21673-50 с системой микрокомпьютерного управления и максимальным нагружением $1 \cdot 10^4$ N. Рабочая длина образцов при испытании на растяжение составляла 100 mm. По результатам измерений проводили сравнительный анализ изменений характеристик прочности и пластичности в зависимости от количества оборотов, учитывая при этом смену направления кручения.

Методами оптической микроскопии исследовали микроструктуру при увеличениях $\times(50-2000)$. Для определения размера зерен и их границ изготавливали шлифы, которые подвергали электрохимической полировке и травлению. Травитель состоял из следующих компонентов: 50% HNO_3 , 25% H_3PO_4 и 25% CH_3COOH [15]. Металлографический анализ образцов осуществляли на микроскопе «Neophot-32», фотографирование элементов структуры – фотокамерой «Nikon. Coolpix 2000». Кроме того, проводили рентгеноструктурные исследования на ДРОН-3: оценивали полуширину линий (220) и (111).

На образцах с разным уровнем деформации после РПК измеряли микротвердость прибором ПМТ-3 при нагружении 0.25 N с фиксированным шагом 0.2 mm. Результаты обрабатывали с помощью программы «Statistica 5.5».

После деформации на образцах измеряли электросопротивление 4-зондовым методом. Оценивали относительное изменение электросопротивления $\Delta\rho/\rho_0$ в сравнении с исходным отожженным образцом, рассчитанное по формуле

$$\Delta\rho/\rho_0 = \frac{\rho_i - \rho_0}{\rho_0} 100 \%, \quad (1)$$

где ρ_i , ρ_0 – электросопротивление соответственно i -го и исходного отожженного образцов.

Температурный коэффициент сопротивления меди ρ_i/ρ_{\min} измеряли в отожженном и деформированном состояниях в зависимости от температуры и количества оборотов.

Эксперимент и его обсуждение

Изменение уровня механических свойств меди после растяжения и знакопеременного кручения (цифры у точки показывают количество оборотов по/против часовой стрелки) представлено на рис. 1.

Видно, что при растяжении образца меди после однонаправленного кручения уровень пластичности ниже, а уровень прочностных свойств выше, чем у образца после отжига (0/0). Анализ данных показывает заметные изменения в уровне свойств. В табл. 1 приведены механические свойства некоторых образцов после РПК. Несмотря на общее увеличение степени деформации при разнонаправлен-

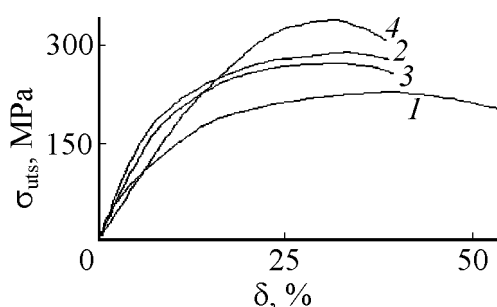


Рис. 1. Кривые растяжения медной проволоки после РРК при количестве оборотов по/против часовой стрелки: 1 – 0/0; 2 – 20/0; 3 – 20/2; 4 – 25/100

ном кручении, наблюдается снижение уровней предела прочности и условного предела текучести. Факт роста пластических характеристик после РРК при росте степени деформации неординарен и требует проведения дополнительных исследований. При значительном (25/100) увеличении степени деформации предел прочности и условный предел текучести растут, сужение падает, что вполне объясняется с точки зрения фрагментации структуры под действием деформации.

Таблица 1

Изменение механических свойств медной проволоки после РРК

Общее количество оборотов $N (N_1/N_2)$	Условный предел текучести $\sigma_{0.2}$, N/mm^2	Предел прочности σ_{uts} , N/mm^2	Относительное сужение ψ , %
0 (0/0)	82	207	79
25 (25/0)	119	272	65
30 (25/5)	111	261	68
35 (25/10)	89	285	75
40 (20/20)	92	316	79
40 (40/0)	130	340	57

Измерения микротвердости в поперечном и продольном сечениях образцов, деформированных РОК, показывают рост микротвердости (рис. 2). При смене направления вращения на противоположное значения микротвердости сначала уменьшаются, а затем при увеличении степени деформации растут,

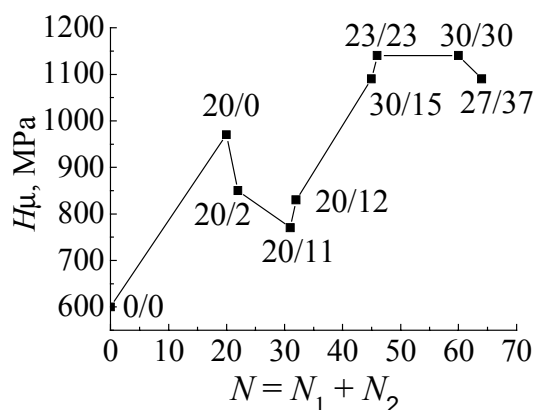


Рис. 2. Изменение микротвердости H_μ меди при РРК (цифры у точки – количество оборотов по/против часовой стрелки)

достигая и превосходя первоначальный уровень. Нелинейное изменение микротвердости может быть связано с аннигиляцией дефектов при смене направления кручения. В пользу высказанного объяснения свидетельствует приведенное на рис. 3 изменение температурного коэффициента электросопротивления ρ_i/ρ_{min} . У каждой экспериментальной точки указано число оборотов по/против часовой стрелки. Для сравнения измерения проводились также на образцах,

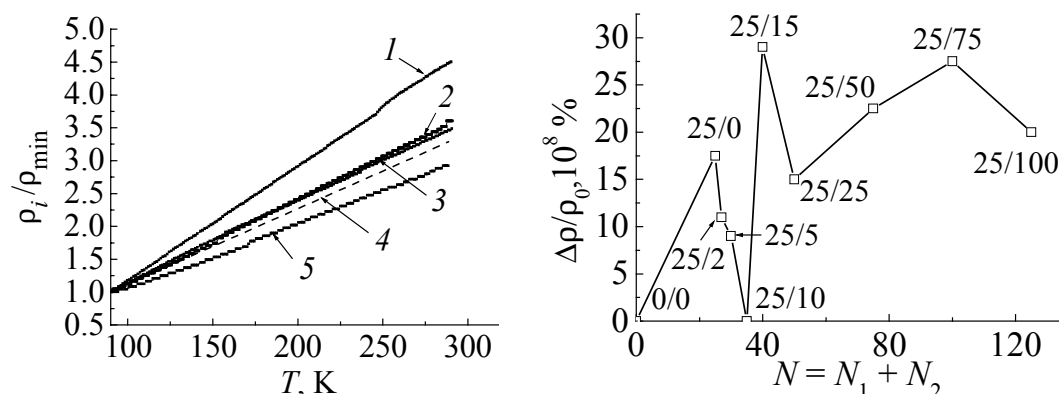


Рис. 3. Зависимость температурного коэффициента электросопротивления меди ρ_i/ρ_{\min} от температуры, вида деформации и количества оборотов при РРК: 1 – одноосное растяжение; 2 – РРК: 60/0; 3 – РРК: 40/10; 4 – РРК: 40/20; 5 – отжиг: 0/0

Рис. 4. Изменение относительного электросопротивления $\Delta\rho/\rho_0$ от количества оборотов при РРК (цифры у точки – количество оборотов по/против часовой стрелки)

деформированных одноосным растяжением. Наиболее высоким уровнем температурного коэффициента сопротивления при температурах 90–273 К обладают образцы, прошедшие одноосное растяжение, наиболее низким – отожженные. Для образцов после РРК характерны средние значения температурного коэффициента сопротивления. Смена направления кручения приводит к снижению уровня этого коэффициента, что свидетельствует об уменьшении количества дефектов [16]. Как видно из рис. 4, величина относительного электросопротивления образцов с увеличением общей деформации изменяется сложным образом. Нами показано ранее [17], что кручение без изменения направления вращения (РОК) вызывает повышение сопротивления образцов и соответствует известному степенному изменению электросопротивления металла при кручении. Однако после двух оборотов в противоположном направлении при РРК сопротивление падает, дальнейшее увеличение числа оборотов опять приводит к росту относительного электросопротивления. Уменьшение последнего при выполнении РРК на 25/25 оборотов может свидетельствовать о начале протекания рекристаллизации *in situ* в процессе кручения [16].

В работе [18] показано, что интенсивная пластическая деформация никеля приводит к росту плотности дефектов, в том числе точечных. Существенное влияние на электросопротивление металлов, по оценкам [19], оказывают вакансии и дислокации, влияние остальных дефектов на несколько порядков меньше. Поэтому наблюдаемые эффекты связаны преимущественно с изменением количества точечных дефектов и дислокаций, и объяснить полученные результаты можно на основании особенностей деформации при комбинированном нагружении. Авторы [20] показали, что одноосное нагружение способствует генерации межузельных атомов, а кручение способствует генерации вакансий. Основной источник точечных дефектов в данном случае –

скользящие винтовые дислокации с элементарными порогами краевой ориентации. При перемещении в одну сторону за «протаскиваемым» порогом образуется цепочка точечных дефектов (вакансий и межузельных атомов). Увеличение плотности металла при смене направления вращения также свидетельствует о частичной аннигиляции точечных дефектов.

При изменении направления вращения не все вакансии аннигилируют тогда, когда порог «протаскивается» в обратном направлении [21,22]. Происходящая частичная взаимная аннигиляция дефектов изменяет электросопротивление образца, именно поэтому степень аннигиляции дефектов зависит от числа оборотов в одну и другую стороны. Наблюдаемое явление подобно эффекту Баушингера, заключающемуся в уменьшении сопротивления материала малым пластическим деформациям (снижение предела упругости) после предварительной пластической деформации противоположного знака [12,23]. Однако эффект Баушингера обычно наблюдают в области упругих напряжений и связывают с препятствиями в виде дислокаций леса на пути движения дислокаций при смене знака деформирования.

В нашем опыте наблюдаемые эффекты проявляются в области неупругих напряжений. Изменения механических свойств, электросопротивления, микротвердости могут быть связаны с поведением винтовых дислокаций при напряжениях, близких к пределу текучести. Исследования подвижности винтовых дислокаций в колонне электронного микроскопа показали, что пластическое течение контролируется плотностью винтовых дислокаций [24]. Поэтому наблюдаемые при знакопеременном кручении эффекты могут быть связаны с частичной аннигиляцией вакансий при обратном движении винтовых дислокаций или винтовой компоненты смешанных дислокаций.

Подтверждением высказанного предположения могут служить данные авторов [25], зафиксировавших, что при циклическом нагружении критическая плотность дислокаций в меди, необходимая для образования ячеистой структуры, на 1–2 порядка выше, чем при статическом напряжении. Обнаруженные факты авторы связывают с поперечным скольжением винтовых дислокаций, образовавших при своем движении множество дислокационных петель и вакансий. При циклической нагрузке часть созданных дефектов исчезает. Это приводит к тому, что для образования ячеек требуется большая плотность дислокаций.

Авторы [26] наблюдали, что при одноосном нагружении происходит искривление границ, дислокации накапливаются преимущественно в приграничных областях и очень неоднородно, а при кручении дислокации распределяются однородно по телу зерна. В работе отмечается, что согласно существующим представлениям о механизмах рекристаллизации миграция и искривление исходных границ происходят в основном из-за градиента наклепа. Обсуждается вопрос о «преимущественно грубом единичном скольжении в случае одноосной деформации и о тонком множественном скольжении при кручении». Авторы [26] считают, что именно множественное

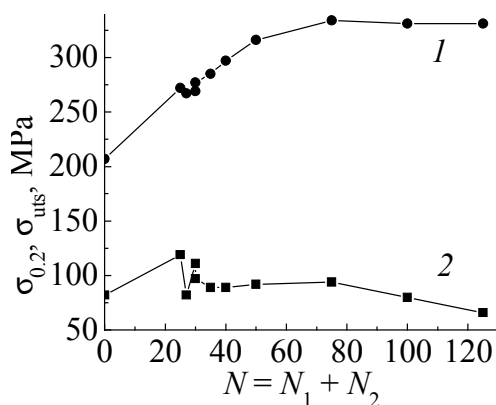


Рис. 5. Механические свойства медной проволоки при растяжении после РПК: 1 — σ_{uts} ; 2 — $\sigma_{0,2}$

скольжение обеспечивает эффективность кручения, так как одновременно движущиеся дислокации различных систем скольжения сталкиваются, переплетаются и не доходят до высокоугловых границ. При одновременном растяжении с кручением реализуются оба указанных выше микромеханизма, и таким образом обеспечиваются процессы активной перестройки дефектной структуры.

С учетом того, что изменения электросопротивления, микротвердости и механических свойств коррелируют

друг с другом при смене направления деформации на противоположное, можно с достаточной степенью уверенности утверждать, что эти явления связаны с перестройкой дефектной структуры меди при смене направления кручения.

Зафиксированные нами изменения должны отразиться также на уровне механических характеристик, в частности пределе текучести. На рис. 5 приведены результаты изменения уровней пределов прочности и текучести при увеличении количества оборотов. В данном случае выполнялось РОК до 25 оборотов, затем происходила смена направления вращения и производилось РПК до $N = 100$, после чего проводились стандартные механические испытания на растяжение. Хорошо заметен общий рост предела прочности σ_{uts} с увеличением N . Однако мы видим, что при смене направления вращения (25/2) изменяется ход обеих кривых (σ_{uts} и $\sigma_{0,2}$). Это свидетельствует о том, что наблюдаемые изменения электропроводности и микротвердости при смене направления вращения связаны с частичной аннигиляцией дефектов и проявляются также на уровне макрохарактеристик материала.

Анализ изменения предела текучести при увеличении степени деформации не показывает роста $\sigma_{0,2}$. Эта ситуация не является типичной, так как хорошо известно, что при увеличении степени деформации в процессе РОК значения пределов прочности и текучести возрастают [14]. В табл. 1 приведены данные по относительному сужению медных образцов после РПК. Относительное сужение ψ для отожженной меди составило 79%, при РОК значения ψ уменьшаются до 57% ($N_1 = 40$). При увеличении степени деформации N_2 до 5, 10, 20 оборотов фиксируется постепенный рост сужения соответственно до 68, 75, 79%. Полученные при некоторых режимах РПК значения относительного сужения соответствуют исходному уровню ψ отожженного материала. Наблюдаемые изменения велики и не могут быть объяснены только аннигиляцией дефектов при смене знака кручения.

Публикации последних лет [27–29] показывают, что комбинированная интенсивная пластическая деформация, включающая простой сдвиг, может

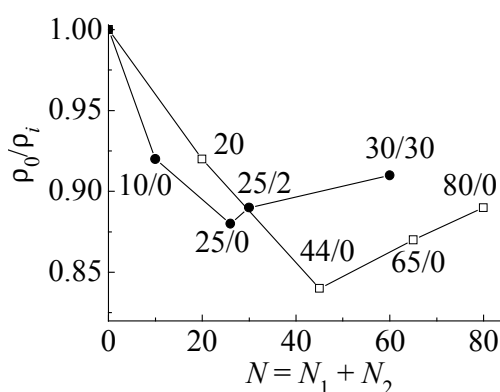


Рис. 6. Зависимость ρ_0/ρ_i от количества оборотов после РРК (●) и РОК (□) при 300 К (цифры у точки – количество оборотов по/против часовой стрелки)

приводить к развитию процессов полигонизации и рекристаллизации при комнатной температуре. Особенно ярко это выражается на чистых металлах, в частности меди, характеризующейся достаточно высокой гомологической температурой [30]. Протекание этих процессов может приводить к изменению физико-механических свойств материала.

На рис. 6 показано изменение относительной проводимости ρ_0/ρ_i меди при РОК и РРК. При однонаправленном кручении процесс роста проводимости начинается при больших

степенях деформации, чем при разнонаправленном. Это говорит о том, что процессы аннигиляции дислокаций при развитии рекристаллизации в случае разнонаправленного кручения начинаются при меньших степенях деформации и, следовательно, смена знака деформации способствует развитию процессов перестройки дефектной структуры.

Для объяснения данного факта был выполнен микро- и рентгеноструктурный анализ медной проволоки после знаконаправленного кручения.

Подтверждением данной точки зрения могут служить результаты изменения полуширины рентгеновских линий, приведенные в табл. 2. Фиксируется значительное уширение линий (111), (220) для образца, деформированного кручением в одну сторону, (№ 2) по сравнению с отожденным (№ 1). Сравнение полуширины образца № 2 и претерпевшего разнонаправленное кручение (№ 3) показывает меньшую полуширину последнего. Поскольку полуширина линий характеризует микронапряжения и размеры блоков одновременно, то уменьшение ширины линий образца № 3 по сравнению с образцом № 2 может свидетельствовать о протекании процессов перестройки структуры и *in situ* рекристаллизации. Дальнейшая деформация способствовала росту количества дефектов кристаллической решетки и уширению линий (№ 4).

Таблица 2

Изменение полуширины линий меди после РРК

№ образца	Количество оборотов N_1/N_2 по/против часовой стрелки	Общее количество оборотов $N = N_1 + N_2$	Полуширина линий, deg	
			(220)	(111)
1	0	0	0.423	0.202
2	25/0	25	0.497	0.238
3	15/15	30	0.425	0.219
4	40/35	75	0.219	0.230

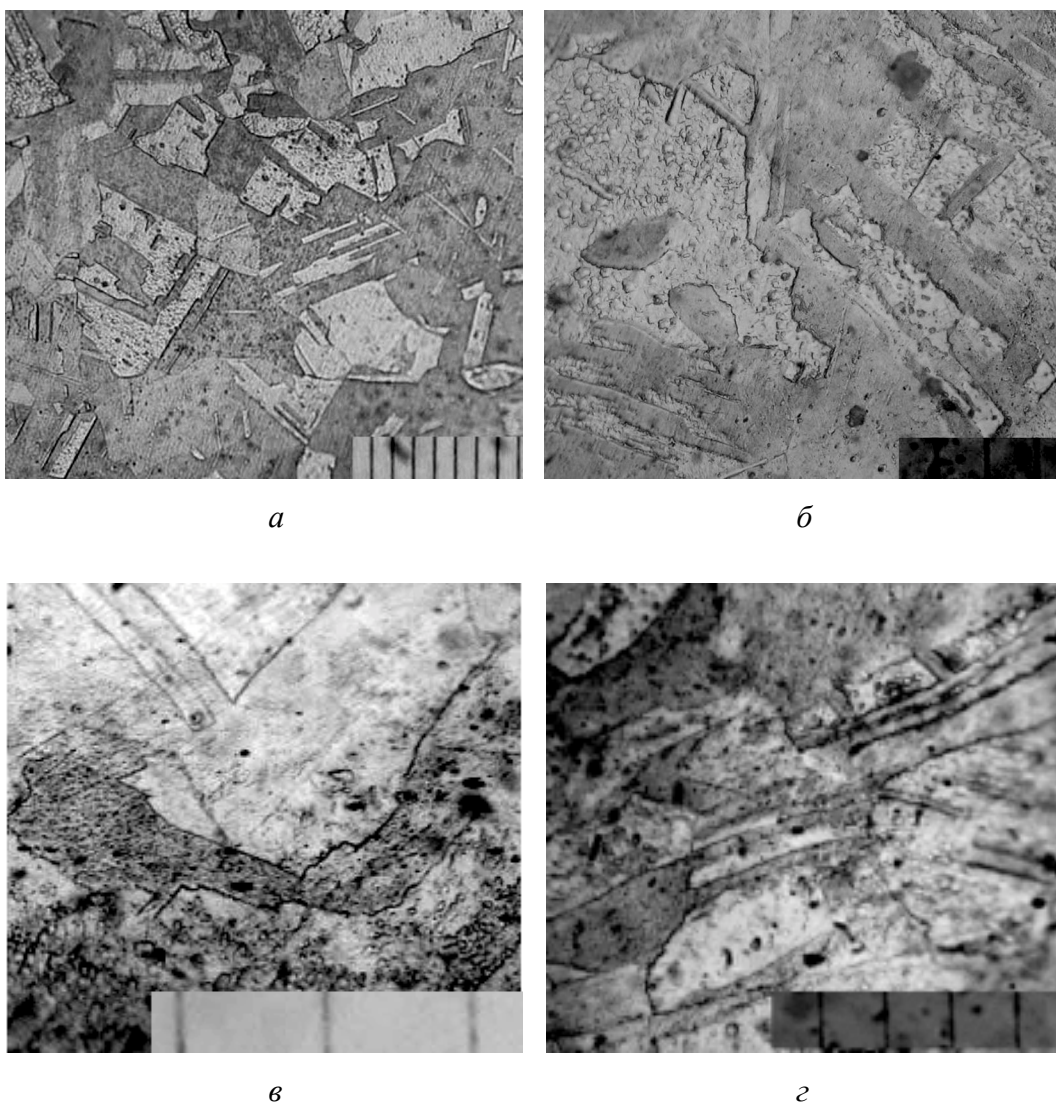


Рис. 7. Микроструктура меди после РРК при количестве оборотов по/против часовой стрелки: *а* – 0/0; *б* – 64/0; *в* – 25/25; *г* – 25/50. Расстояние между метками – 10 μm

На рис. 7,*а* показана структура медной проволоки после отжига. Видно, что при больших степенях деформации после РРК наблюдается заметное искривление границ зерен (рис. 7,*б*). На рис. 7,*в* хорошо заметно, что первоначально процесс развивается в отдельных зернах, не охватывая всего объема материала. В дальнейшем в процесс вовлекаются все зерна, а в некоторых местах локализованной деформации (например, в полосе деформации на рис. 7,*г*) начинаются процессы релаксации напряжений, заключающиеся в развитии полигонизации, а затем – рекристаллизации *in situ*. Хорошо видно образование новых единичных, мелких, округлых зерен внутри полосы, аналогично тому, как это наблюдали в работах [29–31]. Анализ микроструктуры показал, что в случае РРК формирование новых рекристаллизованных зерен происходит при меньших степенях деформации. Очевидно, что эти процессы определяют также сложное изменение относительного электросопротивления

при больших степенях деформации. При продолжающейся деформации новые зерна снова вовлекаются в процесс фрагментации до достижения критического уровня напряжений и начала повторного процесса рекристаллизации.

Таким образом, формирование микроструктуры меди при кручении с растяжением происходит под влиянием двух конкурирующих процессов: измельчения зерна и рекристаллизации *in situ*. Следует отметить, что смена направления кручения активизирует развитие этих процессов при меньших степенях деформации.

Очевидно, что данный процесс наблюдается вследствие характерных особенностей меди. Для других ГЦК-материалов (с более высокой гомологической температурой) энергии, внесенной при кручении образцов, может оказаться недостаточно для активного развития подобных процессов, поэтому эффективным путем в таком случае будет теплая или горячая интенсивная пластическая деформация с кручением.

Заключение

Показано, что физико-механические свойства меди в процессе комбинированной интенсивной пластической деформации одновременным растяжением и разнонаправленным кручением сложным образом зависят от количества оборотов и направления вращения.

Анализ процессов накопления дефектов в условиях РРК показал, что при вращении только в одном направлении электросопротивление металла растет, что можно объяснить увеличением количества дефектов кристаллического строения, в том числе вакансий. При смене направления вращения происходит частичная взаимная аннигиляция дефектов, приводящая к падению электросопротивления практически до исходного состояния. С дальнейшим увеличением числа оборотов в противоположную сторону электросопротивление растет с большей интенсивностью.

Масштаб наблюдаемых изменений физико-механических свойств меди не может быть отнесен только за счет аннигиляции дефектов. При развитой деформации эволюция структуры меди проходит под действием конкурирующих процессов измельчения зерен и рекристаллизации *in situ*. Смена направления деформации стимулирует развитие рекристаллизации.

Таким образом, схемы комбинированной интенсивной пластической деформации с использованием простого сдвига более эффективны, поскольку эволюционные процессы перестройки структуры происходят при меньших нормальных напряжениях или при меньшей накопленной деформации. Проведенные исследования позволяют выбирать пути оптимального деформирования с целью получения дисперсной субмикроструктурной структуры с высоким уровнем прочностных и пластических характеристик.

В заключение автор выражает искреннюю признательность В.Ю. Таренкову, Б.М. Эфросу, И.И. Тищенко за помощь в постановке задачи, проведении экспериментов и плодотворном обсуждении полученных результатов.

1. *Н.И. Носкова, Р.Р. Мулюков*, Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы, ИФМ УрО РАН, Екатеринбург (2003).
2. *Р.З. Валиев, И.В. Александров*, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
3. *V.M. Segal*, Mater. Sci. Eng. **197**, 157 (1995).
4. *В.М. Сегал, В.И. Резников, А.Е. Дробошевский, В.И. Копылов*, Металлы № 1, 115 (1981).
5. *В.Н. Варюхин, Е.Г. Пашинская, З.А. Самойленко, В.Г. Сынков, В.В. Пашинский, Я.Е. Бейгельзимер, С.Г. Сынков*, Металлы № 4, 79 (2001).
6. *О.А. Кайбышев, Р.А. Васин, В.К. Бердин, Р.М. Кашаев*, КШП № 4, 8 (1999).
7. *В.К. Бердин, Р.М. Кашаев*, КШП № 4, 12 (1999).
8. *В.М. Сегал*, Металлы № 1, 5 (2004).
9. *Ф.З. Утяшев, Ф.У. Еникеев, В.В. Латыш*, Металлы № 4, 72 (1998).
10. *Б.И. Береснев, К.И. Езерский, Е.В. Трушин, Б.И. Каменецкий*, Высокие давления в современных технологиях обработки материалов, Наука, Москва (1988).
11. *А.А. Богатов, О.И. Мижирицкий, Ю.А. Аксенов, В.Ф. Шишминцев*, ФММ **45**, 1089 (1978).
12. *Я.Б. Фридман*, Деформация и разрушение, Машиностроение, Москва (1974), т. 1.
13. *О.Г. Пашинська, В.В. Пашинський, А.С. Домарева, І.І. Тищенко*, Металознавство та обробка металів № 4, 44 (2003).
14. *Е.Г. Пашинская, Л.С. Метлов, И.И. Тищенко*, Деформация и разрушение материалов № 10, 24 (2005).
15. *В.С. Коваленко*, Металлографические реактивы. Справочник, Металлургия, Москва (1981).
16. *А.А. Лухвич, А.С. Каролик, В.И. Шарандо*, Структурная зависимость термоэлектрических свойств и неразрушающий контроль, Наука и техника, Минск (1990).
17. *В.Н. Варюхин, Е.Г. Пашинская, Л.С. Метлов, Н.Н. Белоусов, В.М. Ткаченко*, Труды X Международного семинара «Дислокационная структура и механические свойства металлов», ИФМ УрО РАН, Екатеринбург (2005).
18. *Б.М. Эфрос, С.Г. Сынков, Е.В. Попова, Т.П. Заика, Л.В. Лоладзе, В.Г. Сынков, В.А. Ивченко, В.Н. Варюхин*, ФТВД **12**, № 2, 27 (2002).
19. *G. Mohamed, B. Vascroix*, Acta mater. **48**, 3295 (2000).
20. *Б.Г. Лившиц, В.С. Крапошин, Я.Л. Линецкий*, Физические свойства металлов и сплавов, Металлургия, Москва (1980).
21. *И.И. Новиков, К.М. Розин*, Кристаллография и дефекты кристаллической решетки, Металлургия, Москва (1990).
22. *F.R.N. Nabarro*, Phys. Status Solidi **A104**, 47 (1987).
23. *М.Л. Бернштейн, В.А. Займовский*, Механические свойства металлов, Металлургия, Москва (1979).
24. *В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман, С.А. Фирстов*, Физические основы прочности тугоплавких материалов, Наукова думка, Киев (1975).
25. *В.С. Иванова, В.Ф. Терентьев*, Природа усталости металлов, Металлургия, Москва (1975).
26. *М.И. Мазурский, Ф.У. Еникеев, Р.А. Васин, А.В. Муравлев, П.В. Чистяков, М.В. Караваева*, ФММ **88**, № 5, 90 (1999).

27. В.Н. Варюхин, Е.Г. Пашинская, Л.С. Метлов, А.Ф. Морозов, А.С. Домарева, С.Г. Сынков, В.Г. Сынков, Т.П. Заика, ФТВД **12**, № 1, 29 (2002).
28. Т.И. Чашухина, М.В. Дегтярев, М.Ю. Романова, Л.М. Воронова, ФММ **98**, № 6, 98 (2004).
29. Н.А. Смирнова, В.И. Левит, В.И. Пилюгин, Р.И. Кузнецов, Л.С. Давыдова, В.А. Сазонова, ФММ **61**, 1170 (1986).
30. А.Н. Тюменцев, И.А. Дитенберг, Ю.П. Пинжин, А.Д. Коротаев, Р.З. Валиев, ФММ **96**, № 4, 33 (2003).

E.G. Pashinskaya

CHANGES IN PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES AND REARRANGEMENT OF COPPER STRUCTURE UNDER COMBINED SEVERE PLASTIC DEFORMATION BY ALTERNATING TWISTING

Peculiarities of severe combined deformation by simultaneous tension and alternating twisting (TAT) have been studied. A change in the direction of twisting has been shown to result in decreasing arbitrary yield point $\delta_{0.2}$. It has been found that the phenomenon is due to a partial annihilation of defects when the direction of twisting is changed. An increase in the degree of deformation results in the increase of ultimate strength δ_{uts} with $\delta_{0.2}$ decreasing. It has been detected that at severe deformations the TAT favours the in situ development of recrystallization, thus providing a high level of plastic properties with high strength characteristics conserved.

Fig. 1. Curves for copper wire tension past TAT and number of turns clock-/anticlockwise: 1 – 0/0; 2 – 20/0; 3 – 20/2; 4 – 25/100

Fig. 2. Changes in microhardness H_{μ} of copper during TAT (numerals near the point – number of turns clock-/anticlockwise)

Fig. 3. Dependence of the temperature coefficient of copper electrical resistance ρ_i/ρ_{min} on temperature, type of deformation and number of turns during TAT: 1 – uniaxial tension; 2 – TAT: 60/0; 3 – TAT: 40/10; 4 – TAT: 40/20; 5 – annealing; 0/0

Fig. 4. Changes in relative electrical resistance $\Delta\rho/\rho_0$ versus the number of turns during TAT (numerals near the point – number of turns clock-/anticlockwise)

Fig. 5. Mechanical properties of copper wire during tension past TAT: 1 – σ_{uts} ; 2 – $\sigma_{0.2}$

Fig. 6. Dependence of ρ_0/ρ_i on the number of turns after TAT (—o—) and after simultaneous tension and unidirectional twisting (□) at 300 K (numerals near the point – number of turns clock-/anticlockwise)

Fig. 7. Microstructure of copper past TAT (for the number of turns clock-/anticlockwise: a – 0/0; б – 64/0; в – 25/25; г – 25/50. Distance between the marks – 10 μm)

PACS: 81.40.-z

Я.Е. Бейгельзимер, А.В. Решетов, С.Г. Сынков

УШИРЯЮЩАЯ ЭКСТРУЗИЯ КАК МЕТОД УСТРАНЕНИЯ НЕРАВНОМЕРНОСТИ СВОЙСТВ ПО СЕЧЕНИЮ ЗАГОТОВКИ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 23 мая 2006 года

Исследовано пластическое течение металла при винтовой (ВЭ) и уширяющей (УЭ) экструзии. Показано, что комбинирование ВЭ и УЭ приводит к перемешиванию металла в плоскости поперечного сечения образца.

Введение

Напряженно-деформированное состояние образца в процессах интенсивной пластической деформации (ИПД), как правило, неоднородно. Это приводит к неравномерной проработке материала по его сечению и, следовательно, к негомогенности структуры и свойств по объему.

При ВЭ [1,2], помимо интенсивного простого сдвига (simple shear), происходит еще и перетекание металла в пределах поперечного сечения образца. Это вызывает дополнительную деформацию и выравнивание его свойств по сечению. В настоящей работе экспериментально изучается данный эффект. Кроме того, мы показываем, что применение нового процесса УЭ существенно интенсифицирует перемешивание металла.

Метод уширяющей экструзии

Так как идея метода ВЭ была неоднократно описана в предыдущих работах [1–4], остановимся на описании только лишь процесса УЭ, предложенного Я.Е. Бейгельзимером [2]. Суть УЭ поясняет рис. 1, на котором в качестве примера показаны последовательные (вдоль оси экструзии) сечения матрицы для УЭ (возможны сечения и другой формы).

Обычно при экструзии все размеры поперечного сечения заготовки уменьшаются. В случае УЭ размеры в некоторых направлениях увеличиваются, откуда и следует название процесса. При УЭ после цикла деформации не происходит удлинения и изменения поперечного сечения профиля. Эта особенность позволяет многократно пропускать заготовку через матрицу, накапливая деформацию, а также комбинировать винтовую и уширяющую

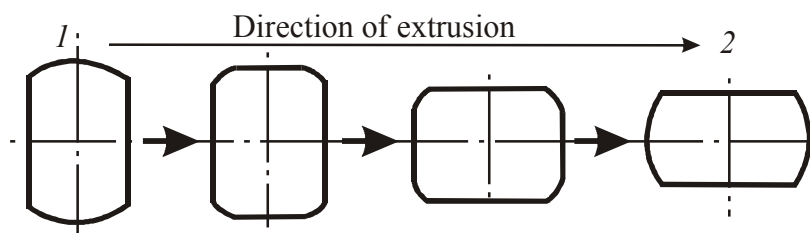


Рис. 1. Последовательные сечения матрицы для УЭ: 1 и 2 – соответственно начальное и конечное сечения матрицы

экструзию. При УЭ исходная призматическая заготовка имеет сечение 1, перпендикулярное оси экструзии (рис. 1). По мере продвижения через матрицу заготовка изменяет форму своего сечения, при этом его площадь остается постоянной. В конце матрицы заготовка приобретает сечение 2, форма и размеры которого совпадают с исходными. Возможен и вариант УЭ, когда площадь сечения матрицы постепенно уменьшается вдоль оси экструзии. В этом случае необходимо иметь несколько матриц для УЭ.

При отсутствии вытяжки УЭ реализует чистый сдвиг металла, в отличие от винтовой, осуществляющей в основном простой сдвиг. Для того чтобы металл полностью заполнял матрицу при УЭ без вытяжки, экструзию необходимо выполнять с противодавлением. Схема канала и половина матрицы с образцом для УЭ показаны на рис. 2.

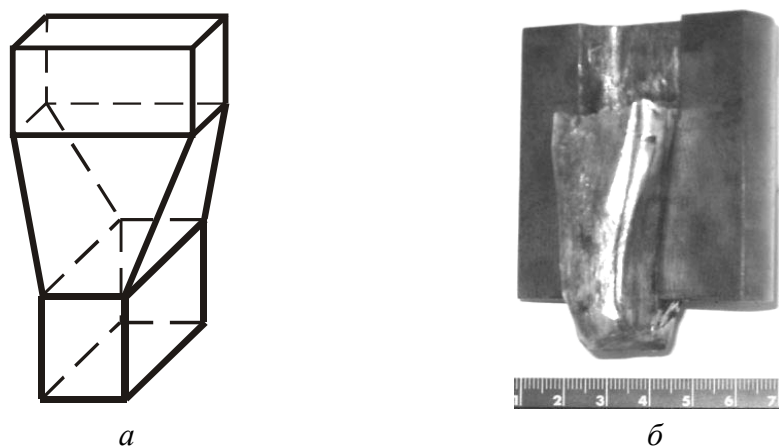


Рис. 2. Матрица для УЭ: *а* – схема внутреннего канала уширяющей матрицы, *б* – половина уширяющей матрицы с частично экструдированной заготовкой

Процесс УЭ легко реализуется на установке для ВЭ, на которой вместо винтовой устанавливается уширяющая матрица, имеющая те же габариты.

Методика эксперимента

Для исследования картины течения металла при ВЭ и УЭ был выполнен эксперимент по деформированию заготовок с метками. Использовали призматические заготовки размерами $17.5 \times 27.5 \times 60$ mm из меди марки М1. Сечение образца приведено на рис. 3.

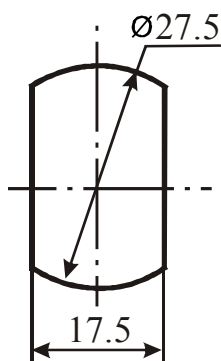


Рис. 3. Поперечное сечение образца для винтовой экструзии

Параллельно оси образца фиксировали координатную сетку. Каждому волокну в теле заготовки присваивали индивидуальный номер. Всего в заготовку было введено 9 алюминиевых волокон.

Винтовую и уширяющую экструзию медных заготовок с алюминиевыми волокнами осуществляли при комнатной температуре и противодавлении 200 МПа. Использовали винтовую матрицу с углом наклона винтовой линии 60° , высотой винтовой части 17 mm и матрицу для УЭ с деформирующим участком длиной 40 mm. После того как образец заполнял деформирующую часть матрицы, а также ее калибрующий участок, процесс прессования останавливали, установку вместе с деформирующей матрицей разбирали и заготовку извлекали.

Исходную информацию получали в плоскостях реза, перпендикулярных продольной оси, по следам меток на поверхности образца. Вскрытие меток осуществляли с шагом 1 mm путем шлифовки торца заготовки на плоскошлифовальном станке. Затем снимали и записывали координаты x, y каждой метки для данного сечения. Для этого сошлифованную торцевую поверхность заготовки оцифровывали при помощи сканирующего устройства, в пакете AutoCAD определяли центр массы каждой деформированной метки и записывали его координаты.

Таким образом, была получена информация с 35 поперечных сечений каждой заготовки и восстановлены траектории течения материала при ВЭ и УЭ в 9 характерных точках образца.

Методика исследования перетекания металла в пределах поперечного сечения образца при многопроходной деформации

Описанная выше методика позволяет определить координаты нескольких материальных точек в сечении образца после одного прохода ВЭ и УЭ. Для того чтобы изучить перетекание металла при многопроходной деформации, мы рассматриваем каждый i -й проход указанных процессов как точечное преобразование – математическую операцию, переводящую всякую точку сечения образца до этого прохода в некоторую точку его конечного сечения после этого прохода. Точечное преобразование задается соотношениями:

$$x_i = f(x_{i-1}, y_{i-1}), \quad y_i = g(x_{i-1}, y_{i-1}), \quad (1)$$

где x_{i-1}, y_{i-1} и x_i, y_i – координаты точки в сечении образца соответственно до i -го прохода и после него.

Функции $f(x, y)$ и $g(x, y)$ определяются путем аппроксимации кубическими сплайнами экспериментальных данных, полученных по методике, указанной в предыдущем подразделе.

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 4 приведено положение меток в различных последовательных сечениях образца при ВЭ. Хорошо видно, что в плоскости поперечного сечения образца наблюдается перетекание материала, которое можно описать как отставание перемещения характерных точек профиля от винтового движения контура поперечного сечения заготовки.

Некоторые характерные положения меток при УЭ показаны на рис. 5. Как видим, движение меток соответствует изменению контура поперечного сечения заготовки: следы волокон движутся в направлении роста меньшей стороны профиля и вытягиваются по этой оси.

На рис. 6 представлено изменение положения меток поперечного сечения в результате последовательных проходов ВЭ и УЭ. Из рисунка следует, что использование уширяющей экструзии между циклами винтовой позволяет интенсифицировать перетекание материала в плоскости поперечного сечения заготовки.

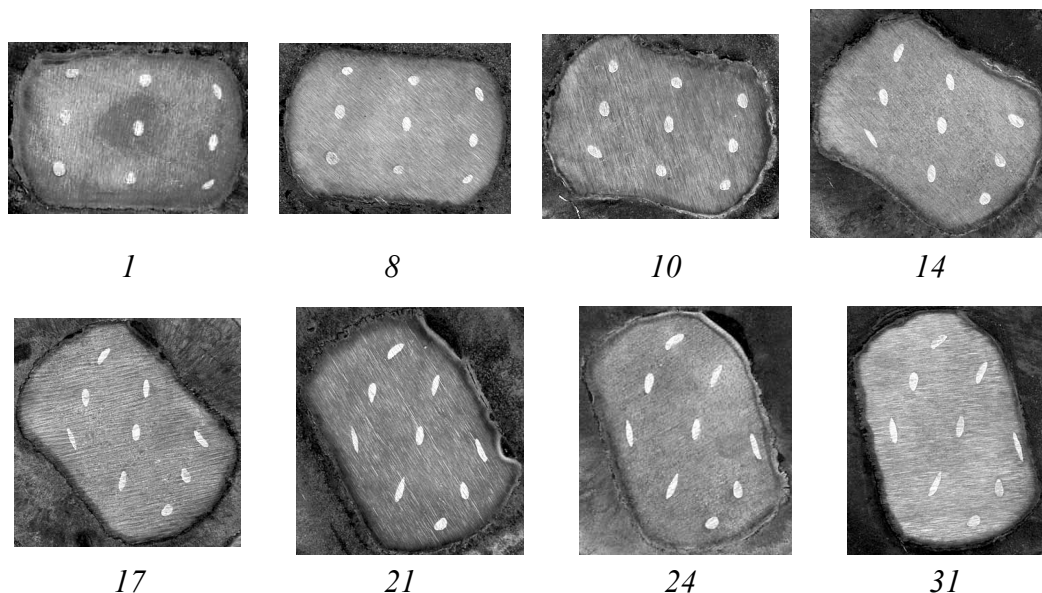


Рис. 4. Поперечные сечения (№ 1, 8, 10, 14, 17, 21, 24, 31) образца со следами меток при ВЭ

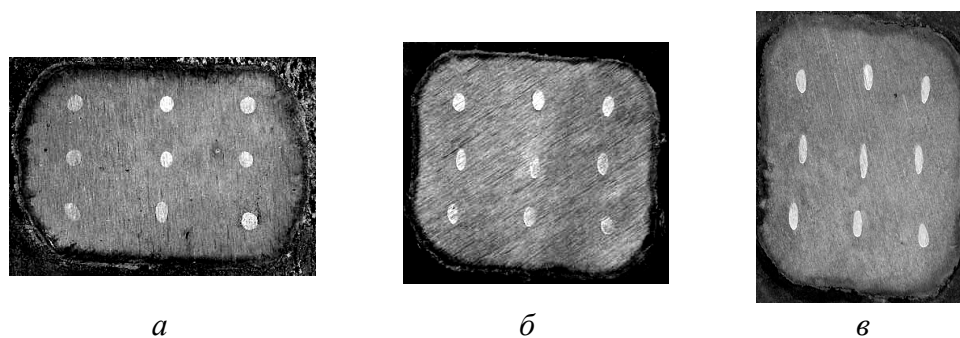


Рис. 5. Поперечные сечения образца со следами меток при УЭ: *а* – начальное сечение, *б* – середина матрицы, *в* – конечное сечение

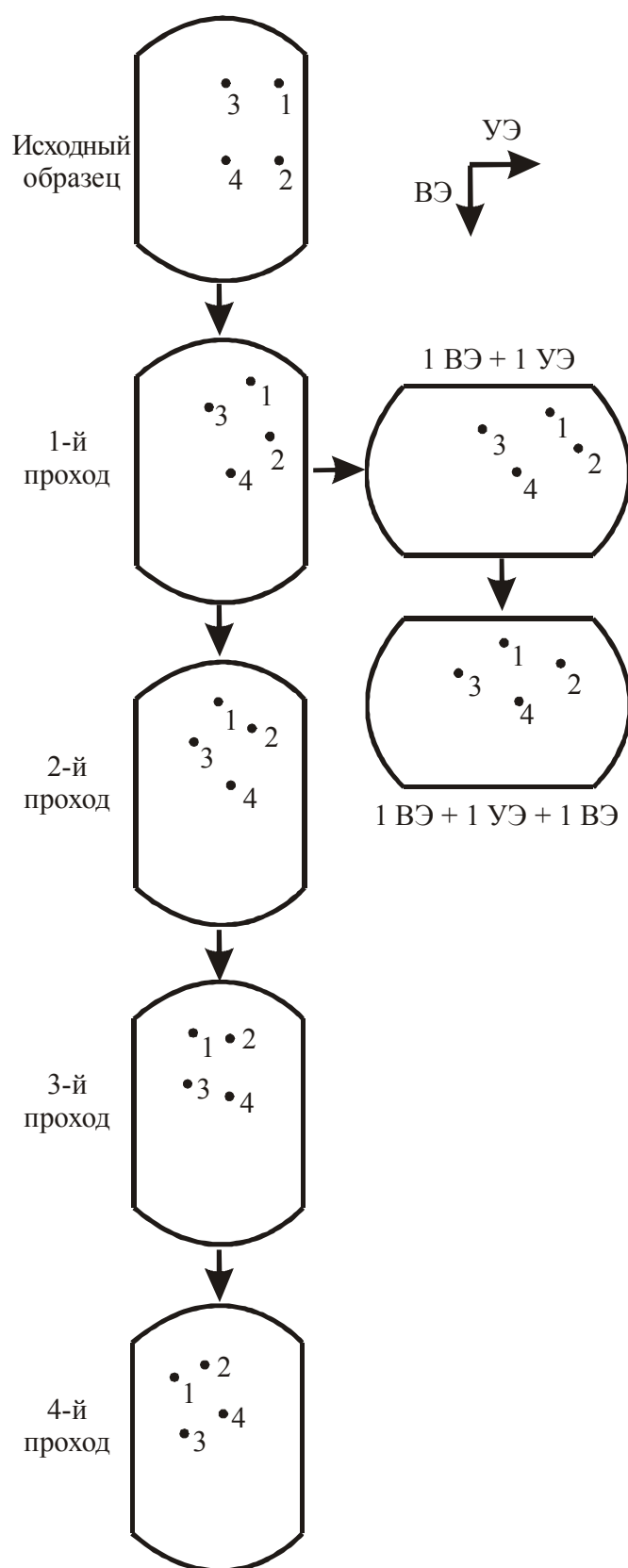


Рис. 6. Изменение положения меток поперечного сечения в результате последовательных проходов ВЭ и УЭ

Выводы

1. Экспериментально показано, что при ВЭ кроме винтового движения наблюдается перетекание материала в плоскости поперечного сечения образца, которое можно описать как некоторое отставание перемещения характерных точек профиля от винтового движения контура поперечного сечения заготовки.

2. Применение УЭ между циклами ВЭ позволяет существенно интенсифицировать перетекание металла в поперечном сечении образца, что способствует выравниванию свойств в этом направлении.

1. Я.Е. Бейгельзимер, С.Г. Сынков, Д.В. Орлов, А.В. Решетов, КШП № 6, 15, (2004).
2. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков, Винтовая экструзия – процесс накопления деформаций, ТЕАН, Донецк (2003).
3. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, С.Г. Сынков, А.Н. Сапронов, В.Г. Сынков, ФТВД 9 № 3, 109 (1999).
4. D.V. Orlov, V.V. Stolyarov, H.Sh. Salimgareyev, E.P. Soshnikova, A.V. Reshetov, Ya.Ye. Beygelzimer, S.G. Synkov, V.N. Varyukhin, Ultrafine Grained Materials III (TMS) (2004), p. 457.

Ya.E. Beygelzimer, A.V. Reshetov, S.G. Synkov

SPREAD EXTRUSION AS A METHOD OF ELIMINATING A NONUNIFORMITY IN PROPERTIES ACROSS BILLET SECTION

Plastic flow of metal under twist extrusion (TE) and spread extrusion (SE) has been studied. It is shown that a combination of TE and SE results in metal mixing within the specimen.

Fig. 1. Sequential sections of the die for SE: 1 and 2 – initial and final sections of the die, respectively

Fig. 2. Die for SE: a – scheme of spreading-die inner channel, б – a half of spreading die with partially extruded billet

Fig. 3. Cross-section of specimen for twist extrusion

Fig. 4. Cross-sections (№ 1, 8, 10, 14, 17, 21, 24, 31) of specimen with traces of marks for TE

Fig. 5. Cross-sections of specimen with traces of marks for SE: a – initial section, б – middle part of the die, в – final section

Fig. 6. Changes in position of cross-sectional marks as a result of TE and SE passes

PACS: 81.40.Np

Е.Н. Высоцкий

НАПРЯЖЕНИЯ В ЗОНЕ РАЗРУШЕНИЯ ПРИ НАГРУЖЕНИИ ДЛИННОМЕРНОГО СТЕРЖНЯ ТРЕХТОЧЕЧНЫМ ИЗГИБОМ

НПП «Станко Маш»

ул. Р. Люксембург, 72а, г. Донецк, 83114, Украина

E-mail: stankomash2004@ukr.net

Статья поступила в редакцию 28 марта 2006 года

Получены результаты теоретического анализа условий разрушения длинномерного стержня при нагружении трехточечным изгибом. Поведение разделяемых частей стержня в момент инициирования трещины определяется параметрами концентратора, который, в свою очередь, определяет начальную скорость движения трещины и длину пути, проходящую трещиной с большой скоростью. Расчетные данные показали, что, изменяя параметры концентратора, можно резко локализовать объем упругопластической деформации, что приводит к значительному снижению начальных режимов нагружения, снижению действия сил инерционного сопротивления в недеформируемых частях стержня и к резкому уменьшению сжимаемых напряжений под сосредоточенной опорой.

Введение

Качественный анализ динамических особенностей нагружения длинномерного стержня в процессе развития трещины дает основание предполагать, что в процессе разделения прутка путь трещины, проходимый отделяемыми частями, их скорости и ускорения зависят от закона приложения внешних и внутренних сил во времени. При докритическом росте напряжений в деформируемой зоне прутка картина напряженного состояния определяется внешними изгибающими силами и параметрами концентратора напряжений. С появлением трещины объем упругопластической деформации резко локализуется, что меняет начальные условия нагружения прутка, так как разрушение идет, хотя и при тех же условиях, но значительно превышающих предельные значения напряжений для прутка с наличием трещины.

Резкая локализация объема упругопластической деформации при образовании трещины и обуславливает динамический характер приложения внешних нагрузок, которые, в свою очередь, вызывают силы инерционного сопротивления в недеформированных частях разделяемого стержня [1,2]. Разорванные слои при этом, восстанавливая свою форму в продольном и попе-

речном направлениях, совместно с силами инерционного сопротивления в недеформируемых частях определяют внутренние силы, которые, в свою очередь, оказывают влияние на формирование напряженного состояния в плоскости разрушения. Схемы действия сосредоточенных сил и распределенных нагрузок на стержень представлены на рис. 1.

Анализ условий формирования напряжений в зоне деформации

Известно [3], что трещина достигает высокой скорости вскоре после инициирования давления, причем, чем больше затуплена стартовая трещина, тем больше начальная скорость движения и тем большую часть участка старт–остановка проходит трещина с высокой скоростью.

При ломке стержня изгибом концентратор напряжений выполняют в виде надреза с большим радиусом кривизны на дне концентратора. Поэтому начальная скорость движения трещины будет больше, чем при наличии предварительно наведенной трещины. Следуя данному выводу, предполагаем, что после старта трещина проходит свой путь с высокой скоростью, а затем резко замедляет продвижение, достигнув области сжимающих напряжений. Из картины распределения сжимающих напряжений под сосредоточенной силой на модельных образцах видно [4], что линии разного значения $\sigma_1 - \sigma_2$ относительно плоскости симметрии образуют своеобразный угловой

коридор, в который, как в ловушку, по-видимому, и попадает трещина. Тогда дальнейшее ее продвижение определяется картиной поля сжимающих напряжений под сосредоточенной силой и условиями релаксации этих напряжений во времени.

Поведение разделяемых стержней в процессе движения трещины в целом удобно рассматривать, как динамическое возмущение, наложенное на статическую реакцию по отношению к приложенной нагрузке. В начале старта трещины динамические эффекты настолько велики, что статические вычисления не отражают поведения разделяемых стержней. Однако в момент заключительной фазы скачка трещины перед ее остановкой динамические эффекты незначительны, и действительное поведение разделяемых стержней адекватно описывают статические расчеты.

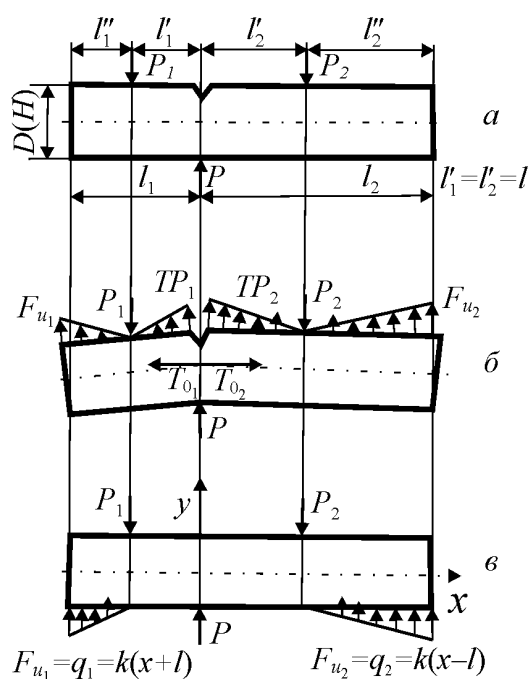


Рис. 1. Схемы действия на стержень системы сосредоточенных сил и распределенных нагрузок: а – в статике, б – в динамике с трещиной, в – в статике с учетом инерционного сопротивления

Применение механики разрушения к описанию динамического разрушения является отдельной, сравнительно новой и более сложной задачей, чем ее использование для описания инициирования разрушения в условиях статических полей напряжения. Поэтому при анализе факторов, определяющих условия формирования напряжения в зоне разрушения, данную задачу ограничили своими квазистатическими рамками.

Поскольку полный расчет для упругонапряженного тела с трещиной и приложенными вдоль нее усилиями нам не известен, были выполнены вычисления поля напряжения для условий, когда трещина отсутствовала. Предполагалось, что совместное действие изгиба с учетом сил инерционного сопротивления в недеформируемых частях стержня определяет своеобразный коридор сжимающих напряжений под опорной призмой, попадая внутрь которого трещина затормаживается, и дальнейшее ее распространение будет определяться влиянием на напряженное состояние сил инерционного сопротивления в недеформируемых частях стержня и условиями релаксации сжимающих напряжений под опорой. Ожидалось, что нижняя точка углового коридора смещается относительно плоскости симметрии только при определенных отношениях длин недеформированных частей стержня в результате динамического возмущения, вызванного силами инерции в этих частях. Предполагалось, что это позволит для определенных параметров длин заготовок существенно стабилизировать трещину и улучшить качество поверхности излома, а также в дальнейшем даст возможность прогнозировать вероятные пути изменения трещины и способы стабилизации распространения разрушения, которые могут придать трассе трещины определенное направление.

Рассмотрение действия сил инерционного сопротивления

Рассмотрим согласно расчетной схеме (рис. 1, в) действие на разделяемый стержень системы сосредоточенных сил и распределенных нагрузок от сил инерционного сопротивления.

Силы инерционного сопротивления в недеформированных частях по их длине распределяются по линейному закону с интенсивностью q_1 и q_2 [5]:

$$F_{u_1} = q_1 = k(x+l), \quad F_{u_2} = q_2 = k(x-l), \quad l'_1 = l'_2 = l,$$

где k – коэффициент, характеризующий динамику процесса нагружения.

Тогда условия равновесия стержня с учетом сил инерционного сопротивления записываются в виде:

$$P_1 + P_2 = P + k \frac{l_1'^2 + l_2'^2}{2}; \quad P_1 - P_2 = \frac{k}{l} \left(\frac{2l_1'^3 + 3ll_1'^2}{6} - \frac{2l_2'^3 + 3ll_2'^2}{6} \right),$$

следовательно,

$$P_1 = \frac{P}{2} + k \frac{l_1'^3 + 3ll_1'^2l - l_2'^3}{6l}; \quad P_2 = \frac{P}{2} + k \frac{l_2'^3 + 3ll_2'^2l - l_1'^3}{6l}. \quad (1)$$

В окрестности силы P поле напряжений для полуплоскости описывается формулами [6]:

$$\sigma_x = \frac{2P}{\pi} \frac{x^2 \left(y + \frac{h}{2}\right)}{\left[x^2 + \left(y + \frac{h}{2}\right)^2\right]^2}; \quad \tau_{xy} = -\frac{2P}{\pi} \frac{x \left(y + \frac{h}{2}\right)^2}{\left[x^2 + \left(y + \frac{h}{2}\right)^2\right]^2};$$

$$\sigma_y = -\frac{2P}{\pi} \frac{\left(y + \frac{h}{2}\right)^3}{\left[x^2 + \left(y + \frac{h}{2}\right)^2\right]^2}. \quad (2)$$

Эти напряжения довольно быстро затухают при удалении от точки приложения сосредоточенной силы. Поэтому возмущением граничных условий при $|x| > l$ пренебрегаем в силу их малости. На нижней грани стержня граничные условия не нарушаются полем напряжений, а на верхней – возникают нормальные напряжения

$$\sigma_y \Big|_{y=\frac{h}{2}} = -\frac{2Ph^3}{\pi} \frac{1}{\left(x^2 + h^2\right)^2} = f(x) \quad (3)$$

и касательные

$$\tau_{xy} \Big|_{y=\frac{h}{2}} = -\frac{2Ph^2}{\pi} \frac{x}{\left(x^2 + h^2\right)^2} = -2g(x). \quad (4)$$

Решение задачи с внешними усилиями

Чтобы восстановить граничные условия, необходимо решить краевую задачу с противоположными внешними усилиями. Для этого касательную нагрузку обычным образом приведем к изгибающим и растягивающим усилиям (рис. 2). Тогда согласно схемам нагружения:

$$\text{I} \quad \tau_{xy} \Big|_{y=\pm\frac{h}{2}} = g(x),$$

$$\text{II} \quad \tau_{xy} \Big|_{y=\pm\frac{h}{2}} = \pm g(x). \quad (5)$$

Задача II соответствует схеме нагружения растяжением и для прямоугольной полосы может быть решена в линейном приближении. Напряжение τ_{xy} – нечетная функция координаты y , а σ_x и σ_y – четные. Данные условия равновесия запишутся в виде $\frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} = 0$; $\sigma_y = 0$. Учитывая, что $\tau_{xy} -$

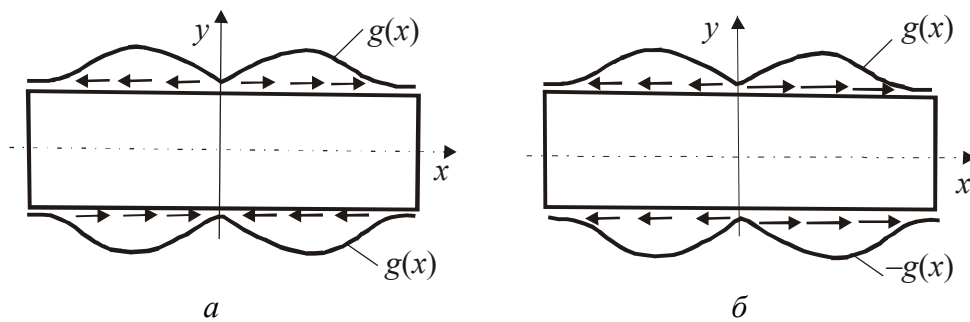


Рис. 2. Схемы нагружения касательными нагрузками: *a* – распределенный изгиб, *б* – растяжение

нечетная и линейная функция, определим $\tau_{xy} = A(x)y$. Из граничных условий найдем $A(x)h/2 = g(x)$. После подстановки получим

$$\tau_{xy} = \frac{2y}{h} g(x). \quad (6)$$

Величину σ_x определим из условия равновесия

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} &= \frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{2}{h} g(x) = 0; \\ \frac{\partial \sigma_x}{\partial x} &= -\frac{2}{h} g(x); \\ \sigma_x &= -\frac{2}{h} \int_a^x g(t) dt. \end{aligned} \quad (7)$$

Соотношение (7) удовлетворяется при любом a . Исходя из условия, что при $x = -l$, $\sigma_x = 0$, а при $a = -l$,

$$\sigma_x = -\frac{2}{h} \int_{-l}^x g(t) dt. \quad (8)$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \frac{Ph}{\pi} \left[\frac{1}{x^2 + h^2} - \frac{1}{l^2 + h^2} \right], \\ \tau_{xy} &= \frac{2Ph}{\pi} \frac{xy}{(x^2 + h^2)^2}, \quad \sigma_y = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Все оставшиеся граничные условия объединили в задачу I, в которой касательные внешние усилия эквивалентны распределенному изгибающему моменту (рис. 2,а). Следовательно, окончательное решение исходной задачи (рис. 2,б) получим, добавив к полям напряжений (2) и (9) поле напряжений от изгиба стержня, представленного на рис. 3.

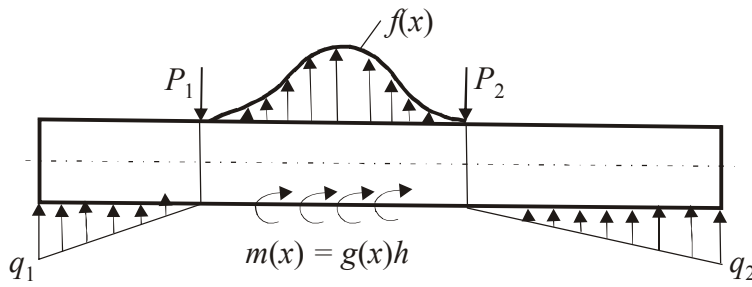


Рис. 3. Схема нагружения, эквивалентная расчетной

На участке балки $|x| \leq l$ выполняются следующие дифференциальные соотношения [7]:

$$\frac{dQ}{dx} = f(x), \quad \frac{dM}{dx} = Q + g(x). \quad (10)$$

Из этих уравнений определим сначала перерезывающую силу

$$Q(x) = \frac{P}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{x}{h} + \frac{Pxh}{\pi(x^2 + h^2)} + C_1. \quad (11)$$

Константы интегрирования находим из сечения стержня при $x = 0$, принимая главный вектор и момент паразитной нагрузки такими же, как у силы P , чтобы удалить погрешность в решении краевой задачи из интересующей нас зоны, т.е. из центральной части балки:

$$C_1 = Q|_{x=0} = K \frac{l_1''^2}{2} = P_1 + \frac{P}{2} = K \frac{l_2''^3 - l_1''^3}{6l}. \quad (12)$$

Из формул (10) и (11) получим выражение для изгибающего момента

$$M = \frac{Px}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{x}{h} - \frac{Ph^3}{2\pi(x^2 + h^2)} + C_1x + C_2, \quad (13)$$

где

$$C_2 = M|_{x=0} = K \frac{2l_1''^3 + 3l_1''^2}{6} - P_1l = K \frac{l_1''^3 + l_2''^3}{6} - \frac{Pl}{2}. \quad (14)$$

В монографии [8] даны формулы для поля напряжений при действии на стержень распределенной нормальной нагрузки. Нами выведены аналогичные формулы для распределенного момента, чтобы получить окончательное решение задачи I (см. формулы (3) и (5)). Уравнение равновесия для данной задачи запишется в виде

$$\frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_y}{\partial y} = 0 \quad (15)$$

или $\tau_{xy} = a(x) + y^2b(x)$; $a(x) + (h/2)^2b(x) = g(x)$.

После подстановки τ_{xy} в уравнение равновесия получим

$$a'(x) + y^2 b'(x) + \frac{\partial \sigma_y}{\partial y} = 0; \quad \sigma_y = -y a'(x) - \frac{y^3}{3} b'(x) + C(x) = 0.$$

Учитывая, что $\sigma_y \Big|_{y=\pm \frac{h}{2}} = 0$, находим

$$\frac{h}{2} a'(x) + \frac{1}{3} \left(\frac{h}{2} \right)^3 b'(x) = 0, \quad (16)$$

$$a'(x) + \left(\frac{h}{2} \right)^2 b'(x) = g'(x). \quad (17)$$

Умножив уравнение (16) на $(-2/h)$ и сложив с уравнением (17), получим

$$-\frac{1}{3} \left(\frac{h}{2} \right)^3 \left(\frac{2}{h} \right) b'(x) + \left(\frac{h}{2} \right)^2 b'(x) = g'(x).$$

Окончательно имеем $a'(x) = -1/2 g'(x)$, $b'(x) = 6/h^2 g'(x)$ и аналогично $a(x) = -1/2 g(x)$, $b(x) = 6/h^2 g(x)$,

$$\tau_{xy} = \left(-\frac{1}{2} + \frac{6y^2}{h^2} \right) g(x), \quad \sigma_y = y \left(\frac{1}{2} - \frac{2y^2}{h^2} \right) g'(x).$$

Величину σ_x находим из первого условия равновесия $\frac{\partial \sigma_x}{\partial x} = -\frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} = -\frac{12y}{h^2} g(x)$. Умножив и разделив правую часть на h , получим $\frac{\partial \sigma_x}{\partial x} = -\frac{12y}{h^3} h g(x)$, где $\frac{12}{h^3} = \frac{1}{I}$, а $h g(x) = m(x)$. Окончательно имеем $\frac{\partial \sigma_x}{\partial x} = -\frac{y}{I} h g(x)$ или $\sigma_x = -\frac{y}{I} \int h g(x) dx = -\frac{y}{I} m(x) dx$, а так как $\frac{dM}{dx} = m(x)$ при $Q = 0$,

$$\sigma_x = -\frac{yM}{I}. \quad (18)$$

Формулы, описывающие поле напряжений в зоне действия распределенной нагрузки с учетом дополнительного воздействия распределительного момента, примут следующий вид:

$$\sigma_x = -\frac{yM}{I} + \left(\frac{4y^3}{h^3} - \frac{3y}{5h} \right) f(x);$$

$$\sigma_y = \left(\frac{1}{2} + \frac{3y}{2h} - \frac{2y^3}{h^3} \right) f(x) + y \left(\frac{1}{2} - \frac{2y^2}{h^2} \right) g'(x); \quad (19)$$

$$\tau_{xy} = \frac{Q}{2I} \left(y^2 - \frac{h^2}{4} \right) + \left(\frac{6y^2}{h^2} - \frac{1}{2} \right) g(x).$$

Полное поле напряжений есть сумма полей, задаваемых формулами (2), (9) и (19).

Картина напряженного состояния в зоне действия сосредоточенной силы

Разность главных напряжений в плоской теории упругости определяется по формуле [8]:

$$\sigma_2 - \sigma_1 = 2\sqrt{(\sigma_x - \sigma_y)^2 + 4\tau^2_{xy}}. \quad (20)$$

Подстановка формул (2), (9) и (19) в (20) приводит к достаточно громоздким выражениям. Поэтому для исследования картины напряженного состояния в зоне действия сосредоточенной силы нами составлена программа на «Delphi». Параметры l_1'' , l_2'' , P , интенсивность сил инерции, плечо изгибающих сил изменены в предполагаемых пределах, в результате чего были найдены значения разности главных напряжений в плоскости действия сосредоточенной силы (таблица).

Таблица

**Параметры картины напряженного состояния в зоне действия
сосредоточенной силы**

Параметры	$l_1'' = l_2''$	$l_1'' \geq l_1' < l_2''$	$l_1'' < l_1' < l_2''$
Интенсивность сил инерции, N	3.00	3.00	3.00
Плечо изгибающих сил, m	1.00	1.00	1.00
Левый свободный конец, m	0.20	0.20	0.20
Правый свободный конец, m	0.20	0.70	1.00
Ширина картины, m	0.82	0.80	0.80
Высота картины, m	0.60	0.60	0.60
Реакции упоров, N	0.560; 0.560	0.393; 1.402	0.064; 2.496

За критерий оптимизации качества поверхности разрушения принята величина отклонения траектории трещины от плоскости сечения δ , определяемая концентратором и опорой. Линии равного значения $\sigma_1 - \sigma_2$ при $l_1'' = l_2''$ и небольших значениях P приобретают форму овала. С ростом усилия изгиба линии равных значений $\sigma_1 - \sigma_2$ под сосредоточенной силой резко изменяют свою форму, приобретая относительно плоскости симметрии седловидный характер (рис. 4,а). Причем самая нижняя точка седла находится в плоскости симметрии и является вершиной так называемого углового коридора, образованного центральной частью седла.

При $l_1'' < l_1' < l_2''$ седловидная форма линий равных значений $\sigma_1 - \sigma_2$ приобретает асимметричный характер (рис. 4,б), а нижняя точка седла смещается относительно плоскости симметрии в сторону действия малых сил инер-

ционного сопротивления в недеформируемых частях стержня на некоторую величину. При $l_1'' \geq l_1' < l_2''$ наблюдается небольшое искажение центральной части седла, нижняя точка последнего при этом практически не меняется (рис. 4,б). Данные результаты расчета получены без учета коэффициента концентрации напряжений, который определяет начальные условия разрушения и формирует локальное упругопластическое поле напряжений относительно всей плоскости разрушения.

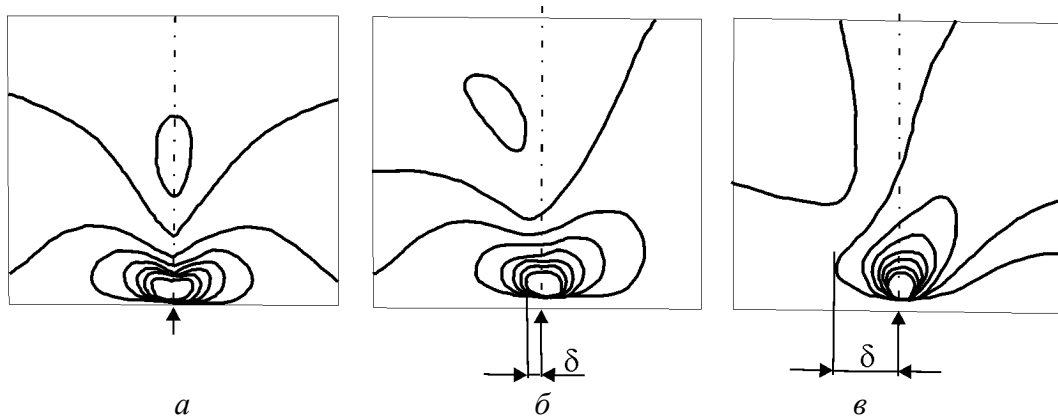


Рис. 4. Распределение разности главных напряжений $\sigma_1 - \sigma_2$ под опорой: а – $l_1' = l_2'$ и $l_1'' = l_2''$; б – $l_1' = l_2'$ и $l_1'' \geq l_1' < l_2''$; в – $l_1' = l_2'$ и $l_1'' < l_1' < l_2''$

Как известно [2], уменьшая радиус и увеличивая глубину надреза, можно резко локализовать объем упругопластической деформации. А это приводит к значительному снижению начальных режимов нагружения, снижению действия сил инерционного сопротивления в недеформируемых частях стержня и, следовательно, к резкому уменьшению сжимающих напряжений под сосредоточенной силой. Стартовая скорость трещины при этом должна значительно уменьшиться, что также является положительным фактором для качества поверхности разрушения и условий перераспределения напряжений сжатия.

Полученная в результате теоретического анализа картина линий равных значений $\sigma_1 - \sigma_2$ и анализ условий разрушения с учетом параметров, характеризующих концентрацию напряжений, явились предпосылкой для создания модели распространения трещины по сечению длинномерного стержня в заданной плоскости.

Имеющиеся данные показывают, что поведение разделяемых частей стержня в момент инициирования давления трещины зависит от глубины и радиуса кривизны на дне концентратора, который, в свою очередь, определяет начальную скорость движения трещины и длину пути, проходимую трещиной с большой скоростью. Режим нагружения стержня в целом и, следовательно, картина распределения напряжений в плоскости разрушения также зависят от параметров концентратора напряжений. Для данных условий возможны различные ситуации.

При большем затуплении концентратора объем упругопластической деформации охватывает большую зону в продольном и поперечном направлениях относительно плоскости симметрии. Причем для ситуации с начальной трещиной напряжения в этих зонах, прилегающих относительно плоскости симметрии, до разрушения превышают предельные. В результате с появлением первого разрыва сплошности, т.е. трещины, резко меняются начальные условия нагружения, происходит динамическая догрузка деформируемого объема изгибающими силами, напряжения при этом в большом объеме относительно плоскости симметрии вызывают лавинообразный разрыв последующих слоев металла. Длина разрыва мгновенно увеличивается вплоть до зоны местных сжимающих напряжений, а для ситуации с еще большей начальной зоной упругопластического объема разрыв огибает зону сжатия, что и определяет высокую скорость трещины на всем пути ее следования по сечению стержня. Такая ситуация в развитии разрушения определяется протяженными критическими полями распределения напряжений относительно плоскости симметрии.

Резкая локализация объема упругопластической деформации при образовании первого разрыва сплошности вызывает также силы инерционного сопротивления в недеформируемых частях стержня, которые в динамике оказывают дополнительное влияние на картину распределения напряжений вдоль разделяемых частей стержня и местных сжимающих напряжений под сосредоточенной силой. Наиболее вероятна ситуация, когда трещина попадает в угловой коридор местных сжимающих напряжений, где она резко затормаживается. Дальнейшее ее продвижение определяется скоростью релаксации местных сжимающих напряжений и динамическими условиями приложения внешних и внутренних сил, которые, в свою очередь определяют картину напряженного состояния под сосредоточенной силой. В результате релаксации местных сжимающих напряжений нижняя точка углового коридора смещается, что и определяет траекторию трещины. При большой длине надреза и малом радиусе кривизны объем упругопластической деформации охватывает незначительную локальную зону относительно плоскости симметрии. Поэтому разрыв сплошности металла происходит при незначительных изгибающих нагрузках, и резкого изменения начальных условий нагружения не происходит, что и определяет квазистатический режим нагружения стержня с трещиной. Скорость трещины при этом незначительна, и ее траектория зависит от симметричности приложения изгибающих нагрузок к стержню.

За такой механизм распространения трещины по сечению стержня ответственны параметры концентратора напряжений, определяющие начальные условия разрушения, схема нагружения, определяющая картину распределения напряжений относительно плоскости разрушения, и силы инерционного сопротивления в недеформированных частях стержня, определяющие картину перераспределения напряжений относительно плоскости симметрии.

Выводы

1. Поведение стержня в целом при разрушении для получения мерных заготовок удобно рассматривать как динамическое возмущение, наложенное на статическую реакцию по отношению к приложенным внешним и внутренним силам.

2. Расчет поля напряжений в окрестности действия сосредоточенной силы для симметрично нагруженного длинномерного стержня с учетом сил инерции недеформируемых отделяемых его частей дает качественную оценку вероятных путей отклонения траектории трещины.

3. Для обеспечения прямолинейного продвижения трещины в поперечном сечении стержня необходимо создание такого напряженного состояния в зоне сжатия, которое бы в динамике однозначно определяло симметричный угловой коридор с вершиной, размещенной в плоскости симметрии. Достаточным условием для этого является обеспечение равновесия сил инерционного сопротивления в недеформируемых отделяемых частях.

4. Для обеспечения симметричности приложения нагрузки в процессе движения трещины в случаях, когда силы инерционного сопротивления не уравновешены, необходимо создание схем нагружения, обеспечивающих в динамике дополнительное воздействие нагрузок на стержень.

1. *Е.Н. Высоцкий*, Исследование и разработка процесса ломки проката, Автореф. дисс. ... канд. техн. наук, Краматорск (1982).
2. *Е.Н. Высоцкий*, ФТВД **15**, № 3, 147 (2005).
3. *П. Кросли, Э. Риплинг*, в сб.: Механика разрушения, Мир, Москва (1981), № 25, с. 100.
4. *Н.А. Чеченов, А.Б. Кудрин, П.И. Полухин*, Методы исследования процессов обработки металлов давлением, Металлургия, Москва (1977).
5. *К.В. Соляник-Красса*, Введение в механику деформируемого твердого тела, Изд-во Ленингр. ун-та, Ленинград (1976).
6. *Я.С. Уфлянци*, Интегральные преобразования в задачах теории упругости, Изд-во АН СССР, Москва–Ленинград (1963).
7. *Патент* Японии 318309. Кл.12A241, Метод точной разделки прутка на мерные заготовки (1959).
8. *С.П. Тимошенко*, Курс теории упругости, Наукова думка, Киев (1972).

E.N. Vysotskiy

STRESSES IN RUPTURED ZONE AT LOADING LONG-LENGTH ROD BY THREE-POINT BENDING

Results have been obtained of the theoretical analysis of failure conditions for a long rod under three-point bending load. At the moment of crack initiation, the behavior of divisible rod parts is defined by concentrator's parameters, which, in turn, determines the initial velocity of crack motion and the length of path the crack overcomes at a high velocity.

The calculations have shown that by varying concentrator's parameters, one can quickly localize the volume of elastic-plastic deformation and, thus, decrease the initial loading conditions as well as forces of inertial resistance in the undeformable rod parts and, finally, much decrease the compressive stresses under the concentrated support.

Fig. 1. Schemes showing the action of a system of concentrated forces and distributed load on a rod: a – in statics, \bar{o} – in dynamics with the crack, \bar{o} – in statics allowing for the inertial resistance

Fig. 2. Schemes of loading with tangential loads: a – distributed bend, \bar{o} – tension

Fig. 3. Loading scheme equivalent to design one

Fig. 4. Distribution of difference in principal stresses $\sigma_1 - \sigma_2$ under support: $a - l'_1 = l'_2$ and $l''_1 = l''_2$; $\bar{o} - l'_1 = l'_2$ and $l''_1 \geq l'_1 \ll l''_2$; $\bar{o} - l'_1 = l'_2$ and $l''_1 < l'_1 \ll l''_2$

PACS: 81.40.Vw

И.В. Нога

ТЕРМОДИНАМИКА ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА МИКРООРГАНИЗМЫ И ВИТАМИНЫ

Донецкий национальный университет
ул. Щорса, 46, г. Донецк, 83050, Украина
E-mail: nogainna@mail.ru

Статья поступила в редакцию 17 мая 2006 года

Измерена степень выживаемости некоторых микроорганизмов и деградации витамина С в вишневом соке, обработанном давлениями от 100 до 600 МПа при температурах 25 и 45 °С и временах выдержки 10 и 20 min. Полученные зависимости степени инактивации микроорганизмов от давления коррелируют с характерным ходом денатурации белков. Сделан вывод об определяющей роли процесса денатурации белков в механизме инактивации микроорганизмов. Проведен термодинамический анализ полученных данных на основе существующих методов описания кинетики денатурации белков под давлением. Предложено использовать найденные наборы термодинамических параметров для стандартизации процедуры обработки давлением. Построены номограммы для выбора оптимальных режимов обработки.

Об инактивации микроорганизмов высоким давлением известно уже давно, со времен пионерских работ Royer [1] и Hite [2], но лишь в начале 1990-х возник интерес к промышленному использованию этого явления [3]. В настоящее время технология обработки высоким давлением с целью увеличения срока хранения разнообразных пищевых продуктов (мяса, молока, соков, фруктов и др.) получила широкое распространение в ряде развитых стран, с чем связан растущий научный интерес и большое количество публикаций на эту тему [4,5]. Для достижения стерилизации продуктов при сохранении текстуры и пищевкусных качеств новая технология обработки продуктов питания использует давления в диапазоне 100–800 МПа, температуры 20–80 °С, времена выдержки до 30 min. Ее результаты значительно превосходят то, что дают традиционные методы консервации. Но существует ряд проблем, сдерживающих развитие технологии обработки давлением [6].

Первая из них – это неопределенность в выборе физических параметров воздействия, поскольку различные сочетания давления, температуры и времени выдержки могут давать одинаковый конечный результат. Например, имеется множество данных [7] по комбинациям воздействия температуры и

давления на *Escherichia coli* [8,9] и *Listeria monocytogenes* [10], кинетика и механизм инактивации которых достаточно хорошо изучены многими исследователями (широкий разброс данных у разных авторов связан со сложностью объектов и плохой воспроизводимостью [11]). Однако до сих пор отсутствует рецепт для выбора оптимального сочетания различных параметров обработки. Принято считать, что высокое гидростатическое давление приводит к инактивации микроорганизмов через изменения в морфологии клеток, нарушения клеточных мембран и биохимических реакций [12]. В то же время известно, что клетки инактивированных бактерий механически не повреждаются воздействием давления [13,14]. Таким образом, нужна модель, описывающая совместное действие указанных физических факторов и позволяющая уточнить механизм инактивации микроорганизмов.

Другая проблема – до сих пор отсутствуют общепринятые критерии, определяющие обработку того или иного объекта. При традиционной термообработке обычно используют следующие параметры: D – время обработки (min), необходимое для снижения концентрации популяции микробов в 10 раз, Z – температура обработки ($^{\circ}\text{C}$), понижающая значение D в 10 раз. Величины D и Z характеризуют устойчивость того или иного штамма при термоинактивации. При воздействии давлением эти параметры существенно зависят от его величины и не могут определять какой-либо стандарт обработки, поскольку характеризуют не столько объект, сколько внешние условия. Поэтому нужно найти набор параметров, описывающих поведение того или иного объекта (будь то микроорганизм, фермент или витамин) под действием давления и температуры, и использовать полученный стандартный набор для выбора режима обработки. В [15] было предложено использовать для этого известное распределение Ферми–Дирака только на том основании, что наблюдаемый отклик имеет характерный ступенчатый вид. При создании интерполяционной формулы нам хотелось бы опираться на физически оправданную модель.

В работе [16] была предпринята попытка решения проблемы оптимизации на основе термодинамического описания воздействия давления и температуры на микроорганизмы в вишневом соке. Для сравнения тот же подход использовался при описании деградации витамина С под давлением. Предварительные результаты, полученные в [16] при небольшом числе экспериментальных точек, и дальнейший анализ возможностей кинетической модели [17] показали достаточную гибкость предложенной интерполяционной формулы, ее способность описывать поведение таких существенно различных объектов, как микроорганизмы и витамины.

В настоящей работе, в развитие [16], нам удалось решить обе поставленные задачи на примере обработки высоким давлением вишневого сока. С этой целью были проведены более детальные измерения степени выживаемости некоторых микроорганизмов и деградации витамина С при разных давлениях, температурах и временах выдержки. В результате получены кри-

вые, по форме похожие на зависимость денатурации белков от давления [18], что позволило провести термодинамический анализ наших данных по аналогии с описанием кинетики денатурации–ренатурации белков под давлением. Тем самым обоснована ключевая роль процесса денатурации в механизме инактивации. Предлагается использовать полученные наборы термодинамических параметров для стандартизации процедуры обработки давлением. Построены номограммы для выбора оптимальных режимов обработки.

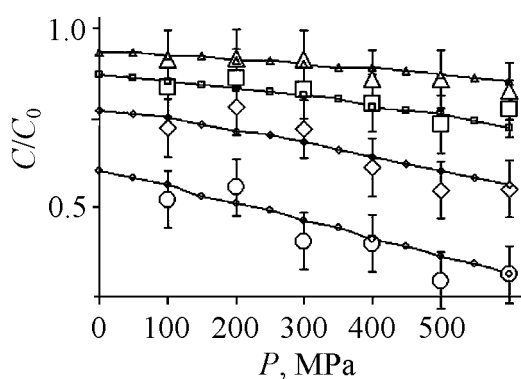
Материалы и методы

Мы исследовали влияние высокого давления на инактивацию мезофильно-аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов (МАФАМ) и плесени, а также на концентрацию витамина С в промышленном вишневом соке. Обработку исследуемых образцов проводили на экспериментальной установке высокого давления [19] в Донецком государственном университете экономики и торговли им. М. Туган-Барановского, предварительные результаты и схема установки опубликованы в [16]. Измерения осуществляли в интервале давлений $P = 0\text{--}600$ МПа с шагом 100 МПа, при температурах $T = 25$ и 45°C и временах выдержки $t = 10$ и 20 min. При обработке данных не учитывали время подъема давления (до 2–3 min) и адиабатический нагрев образцов при сжатии (на 2–3 $^\circ\text{C}$). Температуру образцов задавали нагревом и стабилизацией температуры камеры высокого давления [19]. Микробиологические исследования и измерения содержания витамина С в обработанных образцах выполняли по стандартным методикам [20–22]. Выживаемость микроорганизмов после обработки высоким давлением определяли по числам колониеобразующих единиц (КОЕ) в посевах, отнесенных к их значениям в контрольных образцах.

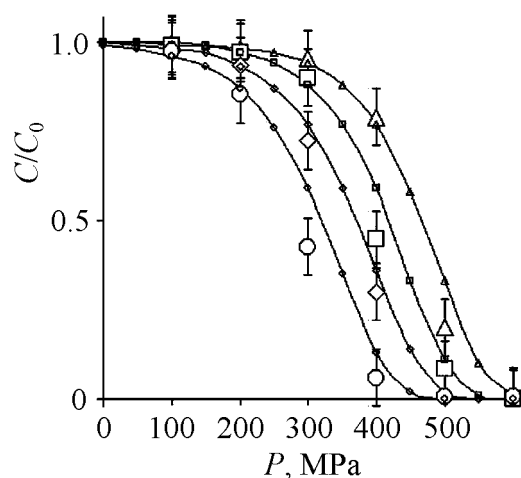
Результаты измерений представлены на рис. 1. Крупные маркеры с границами погрешности отвечают усредненным по трем повторностям экспериментальным значениям. Ошибку измерения оценивали как суммарную аппаратную погрешность плюс средний разброс по трем повторностям.

Обсуждение результатов

Известно, что при повышении давления или температуры в любой системе возникают нарушения или изменения взаимодействий на молекулярном и межмолекулярном уровнях, которые регулируются общими термодинамическими соотношениями. Применительно к интересующему нас диапазону давлений и температур следует говорить прежде всего о нарушениях гидрофильных, гидрофобных, ван-дер-ваальсовых взаимодействий, водородных связей. На следующем, над- или макромолекулярном уровне процессы происходят со скоростями намного меньшими, чем скорости межмолекулярных взаимодействий, что объясняется большими массами этих структурных элементов. Сюда относятся возможные нарушения процессов метаболизма, разрушения клеточной структуры, полимеризация, кристаллизация,

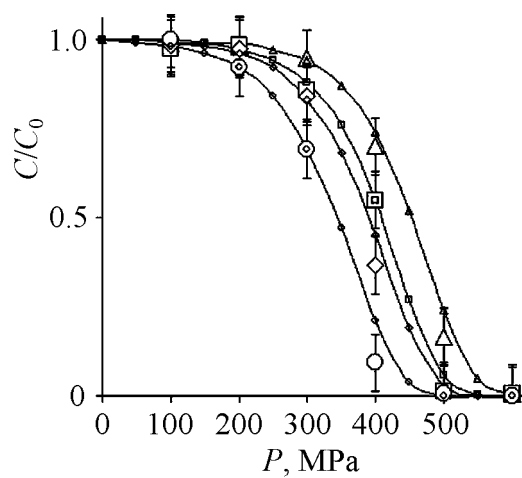


а



б

Рис. 1. Зависимость от давления P концентрации витамина С (а), чисел КОЕ для МАФАМ (б), чисел КОЕ для плесени (в) в вишневом соке для разных температур и экспозиций (в относительных единицах): Δ – эксперимент при $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 10$ min; \square – $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 20$ min; \diamond – $T = 45^\circ\text{C}$, $t = 10$ min; \circ – $T = 45^\circ\text{C}$, $t = 20$ min. Кривые с соответствующими маркерами – расчет по формулам (3), (4) с параметрами из табл. 1 при тех же наборах T и t



в

т.е. все, что определяет сложность и результирующую реакцию живых систем на внешнее воздействие и не поддается детальному моделированию. Поэтому можно считать, что химическая реакция, обусловленная разрывом указанных связей, протекает вблизи термодинамического равновесия. Поскольку разрыв связей – наименее вероятный процесс в цепи событий, приводящих к инактивации микроорганизма, скорость этой реакции должна определять скорость процесса инактивации в целом. Необратимость инактивации микроорганизмов, в отличие от обратимой денатурации белков, объясняется, по-видимому, существенно большим ростом энтропии. Таким образом, нарушение или искажение межмолекулярных взаимодействий при высоких давлениях определяет результирующую реакцию биосистемы на высокое давление.

Подтверждением химической природы инактивации микроорганизмов служит сопоставление наших результатов с воздействием давления на молекулы белков. Как известно, в интересующей нас области давлений наблюдается обратимая денатурация белков [18]. В последнее время активно развивается методика применения скачка давления для измерения термодинамических параметров белков [23]. Ход денатурации под давлением, подобный изображенному на рис. 2, наблюдался для разных белков во всех работах, использующих эту методику [18]. Легко заметить, что полученная нами степень

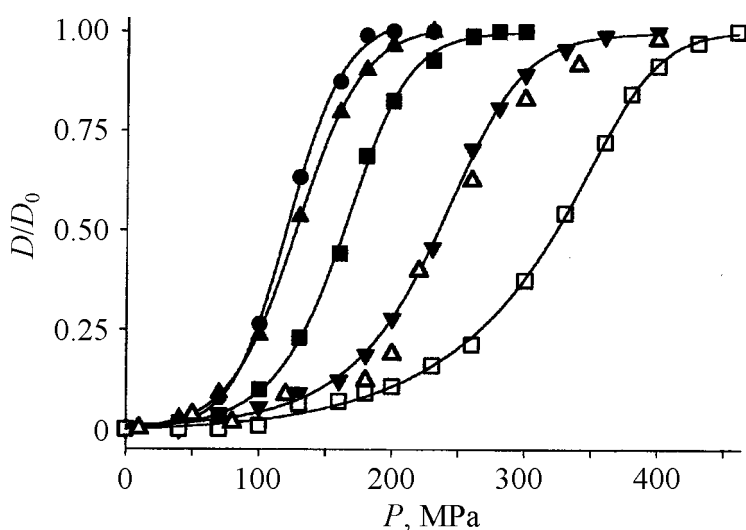


Рис. 2. Степень денатурации D/D_0 белка 33-kDa в зависимости от давления обработки P для различных концентраций сахарозы (по данным [24])

инактивации (см. рис. 1) антикоррелирует со степенью денатурации (рис. 2), что позволяет нам сделать вывод об определяющей роли процесса денатурации в механизме инактивации микроорганизмов.

Моделирование кинетики

По аналогии с описанием кинетики денатурации белков будем рассматривать деградацию макромолекул под действием повышенной температуры и давления как одноступенчатую химическую реакцию [17], когда в системе поддерживаются определенные температура и давление, а внешние потоки вещества отсутствуют. Под концентрацией реагирующего вещества будем понимать число микроорганизмов, выживших после обработки высоким давлением и повышенной температурой. Изменение концентрации в зависимости от времени $C(t)$ описывается уравнением распада, поскольку в отличие от денатурации белков инактивация микроорганизмов, как правило, необратима. Такой подход является изначально приближенным, так как неправильно описывает процесс при нормальных условиях. С этими оговорками имеем:

$$\frac{dC}{dt} = -kC, \quad (1)$$

где k – константа скорости инактивации, определяемая из условий термодинамического равновесия, поскольку процесс инактивации протекает бесконечно медленно по сравнению с характерными временами столкновений между молекулами:

$$\ln \frac{k}{A} = -\frac{\Delta F + P\Delta V}{RT}, \quad (2)$$

здесь A – фактор, имеющий смысл частоты попыток перескочить барьер, разделяющий исходный и распавшийся продукты; ΔF – изменение свободной энергии или активационный барьер реакции на моль; ΔV – изменение молярного объема системы; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Для обработки и анализа экспериментальных данных можно ввести безразмерный параметр x как комбинацию факторов P , T и t , однозначно определяющих величину концентрации

$$C = C_0 \exp[-\exp(x)], \quad (3)$$

где

$$x = \ln \left[-\ln \left(\frac{C}{C_0} \right) \right] = \ln(At) - \frac{1}{RT}(\Delta F + P\Delta V). \quad (4)$$

Концентрация C монотонно падает с ростом x , сама же величина x линейно растет с повышением давления P , обратной температуры $1/T$ и логарифма времени обработки $\ln t$. Уравнение $x(P, T, t) = \text{const}$ представляет собой уравнение плоскости в координатах P/T , $1/T$ и $\ln t$. Пересечение этой плоскости с любой из координатных плоскостей дает нам уравнение прямой линии. Таким образом, неизвестные параметры теории можно получить, «выпрямляя» и анализируя соответствующие экспериментальные кривые.

Записывая для каждой экспериментальной точки равенство (4), получаем систему линейных уравнений с тремя неизвестными $\ln A$, ΔF и ΔV . Число уравнений определяется числом экспериментальных точек для выбранного объекта с учетом всех повторностей за вычетом ошибочных точек, всего ~ 70 . Результаты решения этой системы методом наименьших квадратов представлены в табл. 1, где A измеряется в обратных секундах, σ – дисперсия отклонений теории от эксперимента, r – обусловленность найденного решения, равная произведению евклидовых норм прямой и обратной матриц системы линейных уравнений метода наименьших квадратов. Если значения дисперсии σ можно считать вполне удовлетворительными, то обусловленность r , определяющая чувствительность подгонки к случайным ошибкам, оказывается довольно большой для всех изучаемых объектов. Другими словами, получаемые в этой модели термодинамические параметры могут содержать непредсказуемую ошибку. Причина такой высокой чувствительности кроется в физике процесса, согласно которой реакция среды связана двойным потенцированием с изменением параметров системы (3). Исправить эту ситуацию нельзя в принципе, можно лишь двигаться в направлении стандартизации условий опыта и накопления экспериментальных результатов. Так, для отделения неучтенных эффектов среды нами была предложена концепция модельных экспериментов, в которых пищевая среда имитируется буферным раствором с заданным pH [25]. Этот подход будет реализован в дальнейших работах.

Таблица 1

**Термодинамические параметры процессов деградации витамина С
и инактивации микроорганизмов в вишневом соке**

Объект	$\ln A$	ΔF , kcal/mol	ΔV , mL/mol	σ	r
Витамин С	12.03	12.4	–3.61	0.02	8820
МАФАМ	13.52	15.9	–35.5	0.08	8810
Плесень	7.91	12.9	–38.7	0.08	9100

Косвенным подтверждением правильности полученных параметров может служить близость изменений молярного объема ΔV МАФАМ и плесени (табл. 1) к известным характерным значениям для различных белков (табл. 2). В то же время для небольшой молекулы витамина С этот параметр по модулю получился на порядок меньше, что представляется вполне разумным, поскольку при разрыве однотипных связей $|\Delta V|$ будет меньше для молекул с меньшим числом связей. Обращает на себя внимание близость изменения энергии ΔF для всех трех объектов к характерной величине энергии возбуждения водородных связей (~ 11 kcal/mol). Дальнейший анализ причин такого совпадения может привести нас к пониманию природы молекулярных конформаций, вызывающих как деградацию витамина С, так и инактивацию микроорганизмов.

Таблица 2

Наблюдаемые изменения объема белков при денатурации под давлением [18]

Белок	ΔV , mL/mol
<i>Ribonuclease A</i>	-6, -46, -56
<i>Staphylococcal nuclease</i>	-85
<i>Chymotrypsinogen</i>	-14
<i>Lysozyme</i>	-26
<i>Metmyoglobin</i>	-60
<i>Flavodoxins</i>	-64

Как видно из рис. 2, наша кинетическая модель хорошо описывает эксперимент. В частности, кривые передают правильный ход концентрации в зависимости от давления для МАФАМ, плесени и витамина С, а также правильно отображают тенденции изменения этих зависимостей при изменении температуры и времени обработки. В рамках одной и той же интерполяционной формулы получаются плавно спадающие почти линейные зависимости для витамина С и ступенчатые кривые – для МАФАМ и плесени. Тем самым наши расчеты, с одной стороны, подтверждают правильность выбранной модели, а с другой – дают возможность планировать эксперимент и выбирать оптимальные значения параметров обработки с точки зрения максимальной стерилизации обработанных продуктов при наилучшей сохранности витамина С.

Таким образом, полученные данные по инактивации микроорганизмов под давлением коррелируют с результатами экспериментов по денатурации белков под давлением. Значения термодинамических параметров для различных белков [18] и по порядку величины совпадают с нашими значениями (см. табл. 1). Все это подтверждает предположение о химической природе процесса инактивации микроорганизмов, ключевым звеном которого является денатурация белков.

Практические рекомендации

Наша модель позволяет предсказывать поведение изучаемых объектов при различных сочетаниях параметров обработки: давления, температуры и

времени выдержки. Находя параметры модели (см. (3), (4)) и задавая нужную целевую функцию, легко определить оптимальный набор параметров стерилизации высоким давлением. Для решения подобных задач можно также использовать номограммы (рис. 3).

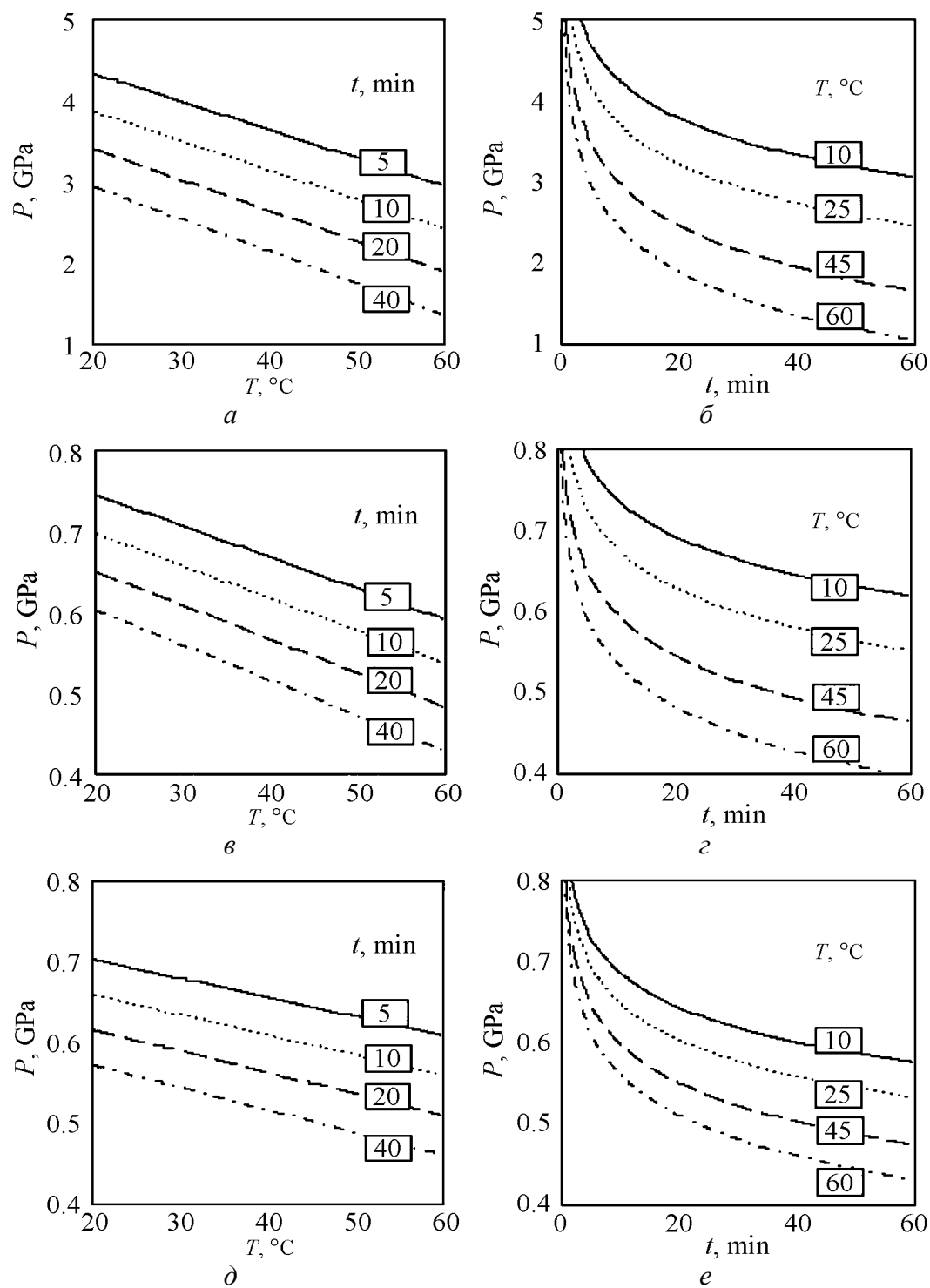


Рис. 3. Номограммы для выбора параметров обработки вишневого сока, уменьшающих в 10^6 раз концентрацию витамина С (*a*, *б*), МАФАМ (*в*, *г*), плесени (*д*, *е*)

На рис. 3 приведен ряд номограмм, рассчитанных нами для выбора параметров воздействия на вишневый сок, уменьшающих в 10^6 раз концентрацию МАФАМ (рис. 3,в,з) и плесени (рис. 3,д,е). Видно, что для сопоставимого уменьшения концентрации витамина С величина давления должна быть на порядок выше (рис. 3,а,б). Номограммы на рис. 3,а,в,д предназначены для выбора давления P и температуры T при временах обработки t , указанных на кривых, а рис. 3,б,з,е помогут выбрать давления P и время обработки t при заданных температурах T .

Выводы

При стерилизации высоким давлением витамины сохраняются лучше, чем при термообработке. Давление порядка 500 МПа является пороговым для инактивации большинства микроорганизмов. При этом содержание витамина С меняется незначительно – потери составляют от 10% при $T = 25^\circ\text{C}$ и $t = 10$ min до 50% при $T = 45^\circ\text{C}$ и $t = 20$ min, тогда как в результате тепловой стерилизации при $T = 100^\circ\text{C}$ продолжительностью 10 min потери витамина С составляют более 80%.

Кинетика инактивации микроорганизмов, как и деградация витамина С, удовлетворительно описывается в рамках химической реакции первого порядка. Химическая природа инактивации давлением обусловлена денатурацией белков. Параметры кинетической модели – предэкспоненциальный множитель A , активационный барьер реакции ΔF и изменение удельного объема ΔV – характеризуют ответ биосистемы на всевозможные сочетания давления P , температуры T и времени обработки t . Эти параметры могут использоваться для стандартизации и нормирования обработки.

Таким образом, на примере изучения данных по обработке вишневого сока сверхвысокими давлениями продемонстрирован способ определения термодинамических параметров сложной биологической системы. Доказана ключевая роль денатурации белков в процессе инактивации микроорганизмов. В рамках одной модели удалось объединить действие факторов давления, температуры и времени выдержки. Показан возможный путь стандартизации и оптимизации параметров обработки пищевых продуктов высоким давлением и температурой.

Автор выражает глубокую благодарность профессорам С.В. Беспаловой и В.М. Шаталову за плодотворные обсуждения и помощь в работе.

1. *H. Royer*, Arch. Physiol. Normale Pathol. № 7, 12 (1895).
2. *B.H. Hite*, Morgantown. Bull. WV. Univ. Agric. (Exp. Stat Morgantown) № 58, 15 (1898).
3. *D. Robert*, New Technology № 9, 39 (1993).
4. *C.E. Leadly, A. Williams*, New Technologies Bull. № 14, Mar., CCFRA, Chipping Campden, Glos, UK (1997), p. 39–45.
5. *A report of the Ins. of Health and Human Services*, U.S. Food and Drug Admin. Center for of Food Technologists, U.S. Dep. Food Safety and Applied Nutrition, June 2 (2000).

6. G. Tewari, D.S. Jayas, R.A. Holley, *Science des Aliments* **19**, 619 (1999).
7. G. Prestamo, P.D. Sanz, *Lett. Appl. Microbiology* **28**, 313 (1999).
8. R. Gervila, X. Felipe, V. Ferragut, B. Guamis, *J. Dairy Sci.* № 80, 2297 (1997).
9. V. Garcia-Graells, E.J. Hauben, C.W. Michiels, *Appl. Environ. Microbiol.* № 64, 1566 (1998).
10. D.M. Mussa, H.S. Ramaswamy, J.P. Swith, *J. Food Protect.* **31**, 343 (1998).
11. J.P. Smelt, *Trends Food Sci. Technol.* № 9, 152 (1998).
12. A. Carlez, J.C. Cheftel, J.P. Rosec, N. Richard; N.L. Saldana, C. Balny, in: *High Pressure and Biotechnology*, C. Balny, R. Hayashi, K. Heremans, P. Mason (eds.), (1992), p. 365–368.
13. P. Butz, J. Ries, U. Traugott, H. Weber, H. Ludwig, *Die Pharmazeutische Industrie* **52**, 487 (1990).
14. А.Н. Трефилова, В.П. Пилюгин, ВНКФС-11 (24–30 марта 2005г., Екатеринбург, Россия), Тез. докл., Уральский гос. ун-т им. Горького, Екатеринбург (2005).
15. E. Palou, A. Lopez-Malo, G.V. Barbosa-Canovas, J. Welti-Chanes, P.M. Davidson, B.G. Swanson, *J. Food Prot.* **61**, 1657 (1998).
16. В.А. Сукманов, С.А. Соколов, И.В. Нога, В.М. Шаталов, И.В. Жданов, А.В. Волкова, Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона, Межведомственный сборник научных работ ДонНУ № 3, 238 (2003).
17. И.В. Нога, В.М. Шаталов, В.А. Сукманов, *ФТВД* **14**, № 2, 74 (2004).
18. K.E. Prehoda, E.S. Mooberry, J.L. Markley, *High Pressure Effects on Protein Structure*, in: *Protein Dynamics, Function and Design*, O. Jardetzky, J.-F. Lefevre (eds.), NATO ASI Series, Plenum Press (1998), p. 59–86.
19. В.А. Сукманов, І.Б. Левіт, Ю.М. Петрова, Тематичний збірник наукових праць, ДУЕТ, Донецьк (2002), вип. 7, с. 284–291.
20. ГОСТ 10444.15–94. Продукты пищевые. Методы определения количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов, Госстандарт Украины, Киев (1996).
21. ГОСТ 10444.12–88. Продукты пищевые. Метод определения дрожжей и плесневелых грибов, Изд-во стандартов, Москва (1988).
22. ГОСТ 24556–89 (СТ СЭВ 6245–88). Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения витамина С, Изд-во стандартов, Москва (1989).
23. Cui-Yan Tan, Chun-He Xu, Jun Wong et al., *Biophysical Journal* **88**, 1264 (2005).
24. K. Ruan, C. Xu, T. Li et al., *Eur. J. Biochem.* **270**, 1654 (2003).
25. И.В. Нога, В.М. Шаталов, В.А. Сукманов, Тези доп. І Української наукової конф. «Проблеми біологічної і медичної фізики», 20–23 вересня 2004 р., Харків, Вид-во Харк. нац. ун-ту (2004), с. 197.

I.V. Noga

THERMODYNAMICS OF THE HIGH PRESSURE AND TEMPERATURE IMPACT ON MICROORGANISMS AND VITAMINS

Inactivation of some microorganisms and degradation of vitamin C were measured in cherry juice at the pressures from 100 to 600 MPa, temperatures of 25, 45 and 60°C and expositions of 10 and 20 min. On the base of the well-known protein denatura-

tion–renaturation kinetics under pressure a thermodynamic analysis of the data was carried out and a correlation of microorganism inactivation with typical shape of denaturation under pressure was outlined. That fact was believed to prove the leading role of the denaturation processes in the inactivation mechanism. It was proposed to use the obtained set of thermodynamic parameters like a kind of standard for the high-pressure processing. The sets were used to plot curves giving out optimal conditions of the high-pressure processing of food.

Fig. 1. Effect of pressure P on vitamin C concentration (a), numbers of colony-forming units (CFU) for mesophylic-anaerobic and optionally anaerobic microorganisms (MAOAM) (δ), CFU numbers for mould (ϵ) in cherry juice for various temperatures and expositions (in relative units): Δ – experiment for $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 10$ min; \square – $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 20$ min; \diamond – $T = 45^\circ\text{C}$, $t = 10$ min; \circ – $T = 45^\circ\text{C}$, $t = 20$ min. Curves with the markers – calculation by formulae (3), (4) with parameters from Table 1 with the same sets of T and t

Fig. 2. Degree of protein 33-kDa denaturation D/D_0 as a function of processing pressure P for different concentrations of saccharose (by data of [25])

Fig. 3. Nomographs for selection of cherry juice processing parameters giving a 10^6 times decrease of vitamin C concentration (a , δ), MAOAM (ϵ , ϵ), mould (∂ , e)

PASC: 81.40.Lm, 83.10.Bb, 83.80.Nb, 81.40.Vw

А.К. Кириллов, В.В. Слюсарев

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА УПЛОТНЕНИЯ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ ОБРАЗЦОВ В КАМЕРЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Институт физики горных процессов НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: kirillov@zero.fti.ac.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 22 апреля 2006 года

Рассмотрена возможность применения модели уплотнения пористых и порошковых материалов к процессу деформирования образцов угля до 1.25 GPa. Показано, что изменение коэффициентов внутреннего трения и сдвигового сцепления характеризует последовательность механизмов деформации образцов и позволяет определять их пористость на различных этапах нагружения.

Введение

Изучение физико-механических свойств ископаемого угля при высоких давлениях [1] остается актуальной задачей. Методы гидростатического и неравнокомпонентного воздействия позволяют исследовать структуру неоднородной среды углей, механизмы деформирования и разрушения образцов угля в процессе нагружения.

Одной из особенностей изменения плотности с повышением давления при одноосном сжатии образцов является стадийность, характеризующаяся скачкообразным изменением плотности на различных этапах прессования. Такое поведение кривой нагружения определяется изменением внутренней структуры материала. Подобная стадийность была обнаружена для бурых и каменных углей в [1–3]. Она выражалась в изменении наклона кривой в графическом представлении зависимости относительной плотности от давления прессования. Согласно [4] каждая стадия характеризуется относительной интенсивностью процессов разрушения и проскальзывания отдельных частиц – конгломератов, порошковых и структурно-неоднородных образцов.

При изучении процесса прессования нанопорошков предполагается [4], что уплотнение частиц происходит за счет двух механизмов – относительно-го проскальзывания и поворота и дробления. Тогда величина предела интенсивности касательных напряжений может быть оценена по формуле, используемой в теории сыпучих сред:

$$\tau_0 = K + \alpha P, \quad (1)$$

где K – коэффициент сдвигового сцепления, α – коэффициент внутреннего трения. В отличие от металлов, где относительная плотность $\rho = \rho'/\rho_k \rightarrow 1$ при увеличении давления прессования $P \rightarrow \infty$, в порошковых материалах эта величина стремится к некоторому значению относительной плотности, которая меньше единицы. Это предельное значение является корнем уравнения

$$\sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{1-\rho}}{\rho^2} = \alpha. \quad (2)$$

Каждая стадия уплотнения характеризуется своими значениями коэффициентов K и α , которые можно определить из линейных уравнений вида

$$y = \alpha_i + K_i x, \quad (3)$$

где $x = \frac{1}{P}$, $y = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{1-\rho}}{\rho^2}$. В этих координатах кривая уплотнения выглядит в виде ломаной, каждое звено которой соответствует определенной стадии уплотнения.

Данная модель была распространена на пористые материалы, обладающие неоднородной структурой матрицы [7]. В обоих случаях условие пластичности при деформировании образца задается уравнением

$$\frac{P^2}{\Psi(\theta)} + \frac{\tau^2}{\phi(\theta)} = (1 - \theta)\tau_0^2, \quad (4)$$

где $\Psi(\theta)$ и $\phi(\theta)$ – функции пористости θ ; τ – девиатор напряжения.

Представляет интерес применение данной теории деформирования для ископаемых углей, поскольку она позволяет определять изменение пористости образцов угля, подвергаемых нагружению давлением.

Определение коэффициентов внутреннего трения и сдвигового сцепления

Рассмотренная выше методика определения коэффициентов α и K была нами использована для кривых нагружения при прессовании бурого и каменного углей в интервале давлений 100–500 МПа [2], а также для процесса уплотнения порошковой фракции каменного угля и цилиндрических образцов с нагружением до 1.25 GPa в камере высокого давления (КВД), созданный в ИФГП [1,3].

Авторы [2] подвергали сжатию образцы угля, предварительно размельченные до фракций размером $(4-5) \cdot 10^{-3}$ м. Исходные кривые нагружения указывают на существование стадий уплотнения. Последние выражаются в наличии ступенчатости в графической зависимости относительного изменения плотности $R = \rho/\rho_0 - 1$ от давления нагрузки.

В соответствии с теорией, представленной выше, необходимо перейти к относительной плотности $z = \rho/\rho_k$, где ρ и ρ_k – плотности образца соответственно кажущаяся и теоретическая (т.е. беспористая):

$$z_i = \frac{\rho_i}{\rho_k} = \left(\frac{\rho_i - \rho_0}{\rho_0} + 1 \right) \frac{\rho_0}{\rho_k}, \quad (5)$$

где ρ_0 – начальная плотность. Так как в [2] не указаны абсолютные значения ρ_0 и ρ_k , переход к основной формуле метода (3) для величины z был прове-

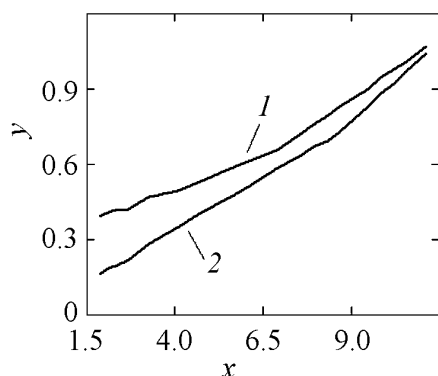


Рис. 1. Кривые нагружения для образцов каменного (1) и бурого (2) углей в координатах x, y

ден при $\rho_0/\rho_k = 0.53$ и 0.4 для каменного и бурого углей соответственно. При этом относительное предельное изменение плотности составило 0.89 и 1.5 .

После перехода к координатам y, x зависимости изменения плотности от давления нагружения преобразуются к виду, представленному на рис. 1. Расчетные значения коэффициентов внутреннего трения α и сдвигового сцепления K показаны в табл. 1.

Другой пример такого подхода – использование экспериментальных данных из [1,3]. Исходные кривые представлены для относительного изменения плотности $\Delta\rho_i/\rho_0 = (\rho_i - \rho_0)/\rho_0$, где ρ_0 – кажущаяся плотность (до начала сжатия). Для перехода к переменной z_i необходимо записать равенство

$$z_i = \frac{\rho_i}{\rho_k} = \frac{\rho_0}{\rho_k} \left(1 + \frac{\Delta\rho_i}{\rho_0} \right). \quad (6)$$

Таблица 1

Значения коэффициентов K_i и α_i для различных этапов прессования углей, полученные по данным [2]

№ этапа	Каменный уголь			Бурый уголь		
	P , МПа (min–max)	α	K , МПа	P , МПа (min–max)	α	K , МПа
1	100–159	0.017	103	91–118	0.14	209
2	159–237	0.274	62	118–261	0.85	125
3	289–389	0.394	25	261–352	0.984	92
4	389–474	0.202	99	352–474	0.937	108
5	524–705	0.324	47	474–578	1.114	25
6	–	–	–	578–705	0.900	151

Здесь для сжатия порошка угля марки Т использовали КВД [1]. Нагрузку изменяли от 0.1 до 1.25 ГПа. Результаты обработки исходной кривой показаны в табл. 2. Поскольку величина ρ_0/ρ_k неизвестна, ее подбирали так, чтобы коэффициент внутреннего трения был больше нуля на всех этапах прессования.

В [1,3] приводятся также данные для относительного изменения объема $\Delta V/V_0$ образцов угля марки Т в КВД при температурах от 20 до 260°C . Образцы в этих экспериментах вырезали в виде цилиндров. Были обработаны три кривые: для 20 , 100 и 260°C . Переход к переменной z_i проведен согласно формуле

$$z_i = \frac{\rho_0}{\rho_k} \left(1 - \frac{\Delta V_i}{V_0} \right)^{-1}. \quad (7)$$

Таблица 2

Значения коэффициентов K_i и α_i для различных этапов прессования порошковой фракции каменного угля, полученные по данным [3]

№ этапа	P , МПа (min–max)	α	K , МПа
1	100–427	0.574	129.3
2	427–720	0.153	321.4
3	720–1013	0.287	219.8
4	1063–1260	0.288	175.4

В табл. 3 представлены данные для величин α и K . Поскольку все образцы относились к одной марке угля, было принято значение начальной плотности $\rho_0 = 1.1 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, а теоретической – $\rho_k = 1.52 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$.

Таблица 3

Значения коэффициентов K_i и α_i для различных этапов прессования каменного угля, полученные по данным [3]

№ этапа	20°C			260°C		
	P , МПа (min–max)	α	K , МПа	P , МПа (min–max)	α	K , МПа
1	100–168	0.825	26.6	100–176	0.780	21.3
2	202–351	0.807	31.7	153–229	0.538	65.6
3	404–557	0.677	80.7	248–404	0.495	81.3
4	603–801	0.496	182.2	404–729	0.311	157.5
5	855–1225	0.287	359.4	878–1244	0.009	401.0

Подобная процедура, проделанная для кривой уплотнения образцов при различных температурах, позволила найти значение теоретической плотности ρ_k , которое можно принять за значение плотности без пор. Теперь можно определить пористость образца угля на любой стадии уплотнения.

Определение пористости

Если известна плотность ρ_k , то относительная пористость образцов будет равна $\theta = V_p/V$, где V_p , V – объемы соответственно пор и образца. Поскольку масса последнего остается неизменной в процессе уплотнения, $m = V\rho = V_k\rho_k = \text{const}$. Поэтому пористость связана с относительной плотностью выражением

$$\theta = \frac{V_p}{V} = \frac{V - V_k}{V} = 1 - \frac{V_k}{V} = 1 - \frac{\rho}{\rho_k}. \quad (8)$$

Если известны значения плотности до нагружения и ρ_k , то максимальная (начальная) пористость будет равна $\theta_0 = 1 - \rho_0/\rho_k$.

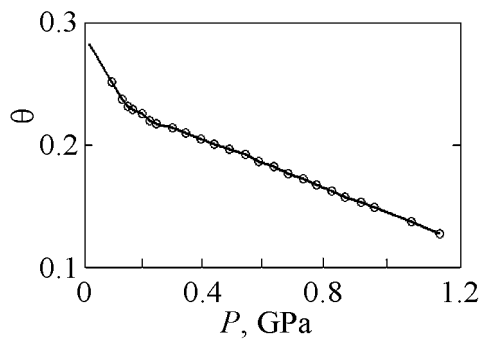


Рис. 2. Изменение пористости при нагружении образца угля марки Т (температура 20°C)

Графически эта зависимость имеет вид, показанный на рис. 2.

Можно заметить, что на кривой выделяются два линейных участка. Поэтому были построены два уравнения регрессии:

1) $P < 153 \text{ МПа}$ –

$$\theta = 0.287 - 3.71 \cdot 10^{-4} P, \quad (9)$$

2) $229 < P < 1225 \text{ МПа}$ –

$$\theta = 0.242 - 9.31 \cdot 10^{-5} P. \quad (10)$$

При вычислениях использовались значения ρ_0 и ρ_k , полученные выше. Непосредственное применение формулы (8) для вычисления начального значения пористости дает $\theta = 0.28$, что хорошо согласуется с (9).

Аналогично были получены уравнения, связывающие пористость с величиной давления, для эксперимента с использованием КВД при температуре 100°C:

1) $P < 153 \text{ МПа}$ –

$$\theta = 0.265 - 2.62 \cdot 10^{-4} P, \quad (11)$$

2) $202 < P < 1225 \text{ МПа}$ –

$$\theta = 0.234 - 1.06 \cdot 10^{-4} P. \quad (12)$$

Покажем, с какой точностью выполняются данные уравнения. Для этого оценим значимость коэффициентов b_0 и b_1 . Согласно общей теории [5] для линейного уравнения регрессии $Y = b_0 + b_1 X$ выборочные дисперсии для коэффициентов уравнения вычисляются из равенств

$$S_{b_0}^2 = \left[\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{S^2(x)} \right] S^2, \quad S_{b_1}^2 = \frac{S^2}{S^2(x)}, \quad (13)$$

где n – количество экспериментальных точек, а S равно

$$S = \sqrt{\sum_{j=1}^n (Y_j - b_0 - b_1 x_j)^2 / (n-2)}. \quad (14)$$

Доверительный интервал для вероятности $P = 1 - \gamma = 0.95$ определим с помощью распределения Стьюдента. Коэффициент $t_{n-2, 1-\gamma/2}$ получим из соответствующих таблиц [5].

Тогда имеем для (9) $b_0 = 0.29 \pm 0.03$, для (10) $b_0 = 0.242 \pm 0.004$ (температура 20°C). Для температуры 100°C имеем соответственно $b_0 = 0.26 \pm 0.03$, $b_1 = -2.6 \cdot 10^{-4} \pm 2.6 \cdot 10^{-5}$ (уравнение (11)) и $b_0 = 0.234 \pm 0.005$, $b_1 = -(1.063 \pm 0.002) \cdot 10^{-4}$ (уравнение (12)).

Обсуждение

Резкое изменение характера зависимости (тангенса угла наклона) пористости от давления (рис. 2) указывает на смену механизма уплотнения угольного вещества. В то же время это означает, что преобладающим становится механизм разрушения мелких агрегатов, которые можно сопоставить с кристаллитами. При температурах 100 и 200°C значения коэффициента α близки к нулю на конечной стадии деформирования в КВД, т.е. при $P \geq 900$ МПа происходит пластическая деформация образцов.

Первый этап нагружения в КВД соответствует процессам проскальзывания частиц порошка или закрытия открытых пор и трещин. На последующей стадии деформирования происходит в основном за счет ликвидации закрытой пористости. Если принимать данную гипотезу, то граничное значение давления $P \approx 153$ МПа определяет первый этап деформирования. Подстановка этого значения в уравнение (9) дает величину $\theta = 0.23$, в то время как $\theta_0 = 0.287$. Разность указанных значений можно отнести к величине открытой пористости $\theta_{op} = 0.057$ или 5.7%. Применение такой же процедуры для уравнения (11), полученного при температуре деформирования 100°C, дает $\theta_{op} = 0.04$.

Попробуем на основании уравнений (10) и (12) оценить изменение пористости при давлениях 1.25 и 1.6 ГПа. Полученный результат представлен в табл. 4. Как видно, пористость уменьшилась в 2–4 раза по отношению к начальному значению.

Таблица 4

Изменение пористости угля марки Т при высоких давлениях

Вариант	$P = 1.25$ ГПа		$P = 1.6$ ГПа	
	Пористость	Изменение пористости	Пористость	Изменение пористости
20°C	0.13	2.2	0.093	3.1
100°C	0.10	2.5	0.064	4.1

Заключение

Предлагаемый подход измерения пористости угольных образцов основан на модели деформирования порошковых и пористых материалов, которая является обобщением модели деформирования упругопластических сред [1,6–8] и, по нашему мнению, адекватно описывает существенно неодно-

родную структуру и процесс деформирования образцов ископаемых углей. Достоинство этого подхода – возможность проследить процесс уплотнения на отдельных этапах, различающихся степенью агрегирования и характерным масштабом конгломератов неоднородной пористой среды.

Несмотря на то, что даже при одноосной нагрузке, достигающей 1.25–2.0 GPa [1], не удастся достичь структуры вещества и плотности, при которой пористость полностью ликвидирована, тем не менее по характеру кривой деформирования, построенной в переменных (x , y), удастся определить значение теоретической плотности каркаса пористой среды ρ_k .

Особенностью предлагаемого подхода является необходимость получения кривой деформирования образцов угля при двух температурах: ≈ 20 и $\approx 200^\circ\text{C}$. Только при этом условии удастся достаточно близко подойти к значению теоретической плотности ρ_k и, как следствие, определить полную пористость образца до начала процесса деформирования.

Авторы выражают искреннюю благодарность Я.Е. Бейгельзимеру и Э.В. Чайке за консультации при подготовке данной статьи.

1. Т.А. Василенко, П.И. Поляков, В.В. Слюсарев, ФТВД **10**, № 3, 72 (2000).
2. Н.К. Неронин, О.П. Варанкина, ФТВД вып. 30, 52 (1989).
3. В.В. Слюсарев, Определение порового объема ископаемого угля с целью прогноза газовыделения, Дисс. ... канд. техн. наук, Донецк (2003).
4. Г.Я. Акимов, Я.Е. Бейгельзимер, В.М. Тимченко, Э.В. Чайка, ФТВД **9**, № 2, 44 (1999).
5. Н. Джонсон, Ф. Лион, Статистика и планирование эксперимента в технике и науке. Методы обработки данных, Мир, Москва (1980).
6. М.Б. Штерн, Г.Г. Сердюк, П.Ю. Максименко и др., Феноменологические теории прессования порошков, Наукова думка, Киев (1982).
7. Я.Е. Бейгельзимер, А.П. Гетманский, Л.И. Алистратов, Порошковая металлургия № 12, 11 (1986).
8. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Б.М. Эфрос, Физическая механика гидростатической обработки материалов, ДонФТИ НАН Украины, Донецк (2000).

A.K. Kirillov, V.V. Slyusarev

INVESTIGATION OF COAL DENSIFICATION PROCESS BY DEFORMATION OF SAMPLES IN THE HIGH PRESSURE CHAMBER

The opportunity of application of the compression theory of porous and powder materials to process of coal deformation by high pressure up to 1.25 GPa is investigated. It is shown that change of coefficients of internal friction and shear ganging characterizes the sequence of deformation mechanisms of coal samples and enables to define their porosity at different stages of applied pressure.

Fig. 1. Curves of loading for samples of fossil (1) and brown (2) coals in coordinates x , y

Fig. 2. Dependence of porosity of the rank T coal sample on the loading at a temperature of 20°C

Правила оформления рукописей статей

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

В журнале публикуются статьи на русском, украинском и английском языках.

В редакцию направляются 2 экземпляра рукописи (включая все ее элементы), набранной в программе Word 7-й или 97-й версий 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 дискете либо передача по электронной почте:

E-mail: pashinska@mail.ru.

Комплектность рукописи

Рукопись должна содержать текст статьи, аннотацию, список литературы, подрисовочные 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. Не допускается 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 желательно набирать в редакторе уравнений. Все индексы должны быть на английском языке. Экспоненту следует обозначать как «*ex*», а не как «*e*» в степени.

4. Иллюстрации должны быть изготовлены аккуратно на белой бумаге или кальке. Фотоснимки принимаются только четкие и контрастные. На обороте рисунка следует указать (мягким карандашом) его номер, фамилии авторов и название статьи, при необходимости пометить «верх» и «низ». В электронной версии все рисунки требуется предоставить в черно-белом варианте, отдельными файлами в следующих форматах: BMP, PCX, TIF, JPG, Origin, Corel Draw, Corel PhotoPaint, Adobe PhotoShop. Рисунок, помещае-

мый на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на $\frac{1}{2}$ страницы – 7 см. Для рисунков в растровых (bitmap) форматах, т.е. BMP, PCX, TIF, JPG, Corel PhotoPaint, Adobe PhotoShop, 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.

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. 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):

V.V. Kabanov, J. Demsar, B. Podobnik, D. Mihailvic, Phys. Rev. **B59**, 1497 (1999).

7. Подписуточные подписи так же, как и аннотации, представляются на двух языках.

8. Сведения об авторах необходимо представить на отдельной странице, где указываются:

- полные имя, отчество и фамилия авторов;
- служебные и домашние адреса и телефоны авторов;
- E-mail и адрес Internet.

Следует указать, с кем из авторов предпочтительно поддерживать связь при работе над статьей.

Совокупность названия статьи, аннотации, рисунков и подписуточных подписей должна давать ясное представление о сути работы.

Обращаем внимание авторов на то, что, начиная с 2002 г., журнал ФТВД реферируется и индексируется реферативным журналом Chemical Abstracts, Украинским Агентством по защите авторских прав, Украинским электронным журналом «Джерело». Аннотации каждого выпуска ФТВД на русском и английском языках размещаются соответствующими фирмами в Internet, что делает журнал доступным для англоязычных специалистов.

Адрес редакции журнала:

Украина, 83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

За дополнительной информацией следует обращаться по телефону (062) 311–22–02.

Индекс 74528

Научный редактор *Я.Е. Бейгельзимер*
Редакторы: *С.С. Фомина, Т.Н. Алехова*
Компьютерный набор *В.И. Колывайло*
Компьютерная верстка *В.А. Василенко*
Корректор *Е.И. Сапего*

Отпечатано в ООО «НОРД компьютер»
г. Донецк, ул. Университетская, 112

Подп. в печать 11.09.2006 г. Формат 70x108/16. Бумага офс. Офсетная печать. Усл. печ. л. 9.29
Уч.-изд. л. 10.58. Тираж 100 экз.