

АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ ДИНАМИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ФАЗ ВБЛИЗИ ТОЧКИ ПЛАВЛЕНИЯ МЕДИ

© 2017 Е. С. Машкина

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия
e-mail: me22-1@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 16.02.2017 г.

Аннотация. Для количественного описания устойчивости нанокластеризованных фаз предплавления к структурным перестройкам использован универсальный алгоритм самоорганизации структур в системах с управляемой обратной связью. Введена функция самоподобия, контролирующая устойчивость фаз предплавления Cu. Установлено, что мера устойчивости Δ , характеризующая образование наноструктурированных фаз вблизи точки плавления меди, имеет колебательный характер по типу «устойчивость-неустойчивость-устойчивость» и зависит от режимов нагревания.

Ключевые слова: медь, предплавление, точка плавления, нанокластер, корреляции, устойчивость, адаптивность.

ВВЕДЕНИЕ

С помощью проведенных нами исследований переходных состояний методом дифференциально-термического анализа (ДТА) выявлено, что независимо от типа химической связи при плавлении кристаллических веществ в динамических и квазистатических режимах вблизи точки плавления возникают особые неравновесные состояния [1]. Особенности этих состояний следующие: при достижении температуры начала предплавления (T'_{pre-m}) происходит скачкообразное флуктуационное выделение тепла, которое сопровождается изменением структуры вещества – возникновением кластеризованных фаз пред- и постплавления.

Плавление металлов и связанные с ним структурные перестройки в переходных областях изучены в [2–5]. Так при исследовании вблизи T_m структуры ГЦК-металлов методом электронографии выявлено, что геометрия взаимного расположения атомов существенно меняется около T_m , исчезают достаточные признаки ГЦК-решетки и происходит образование икосаэдрических структур [2, 3]. С помощью прямых (*in situ*) структурных исследований процесса плавления металлов показано, что в области фазового перехода I рода возникает слоистая фаза толщиной ~ 3 нм и кристаллические блоки (нанокластеры) размером $\sim 2.5 \times 15$ нм [4, 5].

Переход системы в неравновесное состояние связан с нарушением устойчивости системы. Рассмотрение поведения вещества вблизи температуры плавления с позиции физики неравновесных состояний выдвигает на первый план определение свойств материала в точках неустойчивости (или точках бифуркации). Параметры, контролирующие точки перехода «устойчивость-неустойчивость-устойчивость» в области фазового перехода несут информацию о диссипативных свойствах системы [6, 7].

Целью настоящей работы является анализ устойчивости и адаптивности к структурным перестройкам нанокластерных фаз предплавления меди в различных кинетических режимах нагревания.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для количественного описания устойчивости нанокластеризованных фаз предплавления к структурным перестройкам нами использован универсальный алгоритм самоорганизации структур в системах с управляемой обратной связью, примененный В. С. Ивановой для конденсированных сред [6–8]. Согласно [7] устойчивость системы контролируют критические значения управляющих параметров. Информационные свойства точек бифуркации связаны с изменением механизма действия обратных связей при переходе от положительных

обратных связей, обеспечивающих стабильную эволюцию системы, к отрицательным, контролирующим смену механизма адаптации структуры к внешнему воздействию. Переход от контролирующего влияния положительных обратных связей к отрицательным является неравновесным фазовым переходом. Динамика развития диссипативной системы описывается следующим образом. Исходная устойчивая структура в точке бифуркации достигает критического состояния, отвечающего порогу устойчивости структуры, начинает флуктуировать, что приводит к организации новой, более устойчивой пространственно-временной структуры. А переход «устойчивость-неустойчивость-устойчивость» контролируется отрицательной обратной связью.

Универсальным критерием устойчивости структуры является золотая пропорция [6–9].

Обобщенный закон золотой пропорции представляется следующим уравнением [10]:

$$X^{p+1} - X^p - 1 = 0. \quad (1)$$

Уравнение (1) задает бесконечное число пропорциональных делений целого при $p \rightarrow \infty$. Решение этого уравнения дает последовательность золотых p -пропорций – иерархический ряд значений положительных корней (1): d_p : 1.618, 1.465, 1.380, 1.324, 1.285, 1.255, 1.232, 1.213 и соответствующий ряд значений иррациональных чисел $\Delta_i = d_p - 1$: 0.618, 0.465, 0.380, 0.324, 0.285, 0.255, 0.232, 0.213.

Корни уравнения (1) Δ_i (или d_p) являются мерой устойчивости симметрии системы, изменяющейся самоподобно при переходе от предыдущего значения Δ_i (или d_p) к последующему. Для иерархического ряда иррациональных чисел функция самоподобия F может быть представлена в следующем виде [7]:

$$F = \Delta_i^{1/m}, \quad (2)$$

где Δ_i – мера устойчивости системы; m – показатель обратной связи (или показатель способности структуры к перестройке), связанный с оператором действия в уравнении (1) соотношением $m = 2^{p+1}$. Значение $m = 1$ отвечает линейной обратной связи, при которой реализуются мультипликативные свойства системы (без изменения структуры), а $m \geq 2$ – нелинейной обратной связи, при которой реализуются репликативные свойства системы (с изменением структуры).

Функция самоподобия F определяет меру адаптивности системы сохранять устойчивость симметрии при внешнем воздействии и связывает точки

структурной бифуркации следующим соотношением [7]:

$$A_m = \lambda_i / \lambda_{i+1} = F = \Delta_i^{1/m}, \quad (3)$$

где A_m – адаптивность системы к структурным перестройкам; λ_i и λ_{i+1} – предыдущее и последующее критическое значение управляющего параметра при переходе от предыдущей X_i к последующей X_{i+1} точке бифуркации. При $\Delta_i = \text{const}$ адаптивность изменяется в геометрической последовательности $m = 1, 2, 4, 8, 16, \dots, m^*$, где m^* является пороговым показателем обратной связи.

Соотношение (3) содержит меры устойчивости симметрии системы, детерминированные спектром чисел обобщенной золотой пропорции. Это позволяет по критическим значениям управляющего параметра для предыдущей и последующей точек бифуркации, отношение которых равно $\Delta_i^{1/m}$, определить меру устойчивости системы Δ_i и показатель обратной связи m [7, 9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определим меру устойчивости нанокластерных структур, формирующихся вблизи точки плавления меди. В качестве управляющего параметра выберем частоту тепловых флуктуаций предплавления f . Это объясняется следующим образом. В работах [11, 12] показано, что флуктуационным зависимостям типа $1/f^n$, каковыми являются в нашем случае тепловые флуктуации предплавления, можно поставить в соответствие обладающую самоподобием числовую геометрическую последовательность Фибоначчи или родственных им последовательностей. Кроме того, исследование флуктуационных переходных процессов при плавлении полупроводников [13] и ионных кристаллов [14] показывает иерархическую структуру анализируемых сигналов, аналогично бифуркационным диаграммам, и выявляет взаимосвязь флуктуаций вблизи точки плавления с размерами нанокластерных структур.

Следовательно, изменение $F(f)$ будет характеризовать изменение устойчивости нанокластерных фаз предплавления Cu в различных динамических режимах. В этом случае мера устойчивости кластерной структуры фазы пред- и постплавления представляется в виде [13, 14]:

$$F = \Delta_i^{1/m} = A_m = f_i / f_{i+1}, \quad (4)$$

где f_i и f_{i+1} – предыдущее и последующее значение характерной частоты тепловых флуктуаций плавления Cu; m – показатель способности структуры к перестройке. Характерные частоты определяются с помощью вейвлет-анализа аналогично [6].

На рис. 1 приведено изменение меры устойчивости Δ_i кластерной структуры предплавления Cu в различных кинетических режимах. В табл. 1 приведены средние значения меры устойчивости и показателя обратной связи в сравнении с рассчитанными нами в [15] параметрами кластеров фаз предплавления Cu. При скорости нагревания 5 К/мин мера устойчивости кластерной структуры фазы предплавления Cu выше, чем при скорости нагревания 10 К/мин. Это согласуется с тем, что радиусы кластеров (r), а соответственно и корреляционная длина (A_i), в первом случае выше, т.е. устойчивость зависит от степени коррелированности системы.

Значения Δ_i , характеризующие образование нанокластерной структуры предплавления Cu, отвечают спектру чисел обобщенной золотой пропорции и имеют колебательный характер аналогично полупроводникам [13] и ионным кристаллам [14]. Однако среднее значение меры устойчивости кластерной

Таблица 1. Параметры устойчивости кластерной структуры фазы предплавления Cu в различных кинетических режимах

[Table 1. Steadiness parameters of cluster structure Cu premelting phases in different heating rate]

$v, \text{K/min}$	Δ_i	m	A_i	$r, \text{\AA}$
5	0.285	4	4.2	15.2
10	0.255	4	3.7	13.4

структуры фаз предплавления Cu меньше, чем у Ge и KCl, KBr, KI. По всей видимости, это связано с тем, что на этапе предплавления Cu образуются кластеры меньших размеров. Кроме того, медь обладает наименьшей энергией химической связи в сравнении полупроводниками и ионными кристаллами.

Для определения соотношения адаптивности системы к структурным перестройкам A_m с показателем обратной связи построим спектр мер устойчивости кластерной структуры фазы предплавления Cu, отражающий тип обратной связи (рис. 2, 3). Как показал анализ рис. 2, 3 при скорости нагревания 5 К/мин в условиях более сильной корреляции возникают линейная и нелинейная обратные связи, показатель обратной связи m меняется в пределах 1–16. При ослаблении корреляций ($v = 10 \text{ К/мин}$) интервал значений показателя обратной связи сужается и становится 1–8. Отметим, что при анализе спектра мер устойчивости нанокластерных фаз предплавления Cu выявлено преобладание нелинейной обратной связи со средним значением показателя $m \sim 4$. Таким образом, в Cu образование кластерной структуры предплавления в различных кинетических режимах происходит преимущественно по репликативному механизму (с улучшением структуры).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, определенная мера устойчивости динамических наноструктурированных фаз, формирующихся вблизи точки плавления Cu, характери-

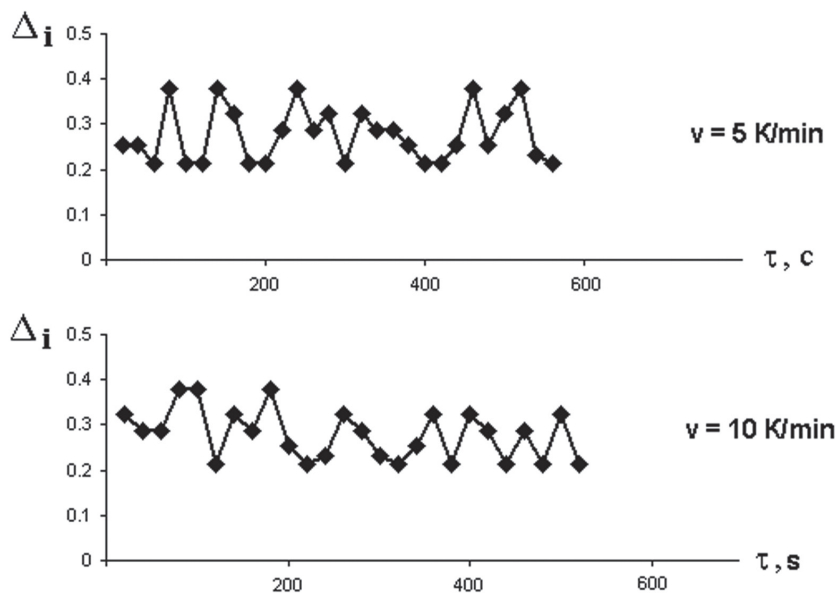


Рис. 1. Динамика изменения меры устойчивости Δ_i кластерной структуры фаз предплавления Cu в различных кинетических режимах

[Fig. 1. Dynamics of steadiness measure changing Δ_i of cluster structure Cu premelting phases in different heating rate]

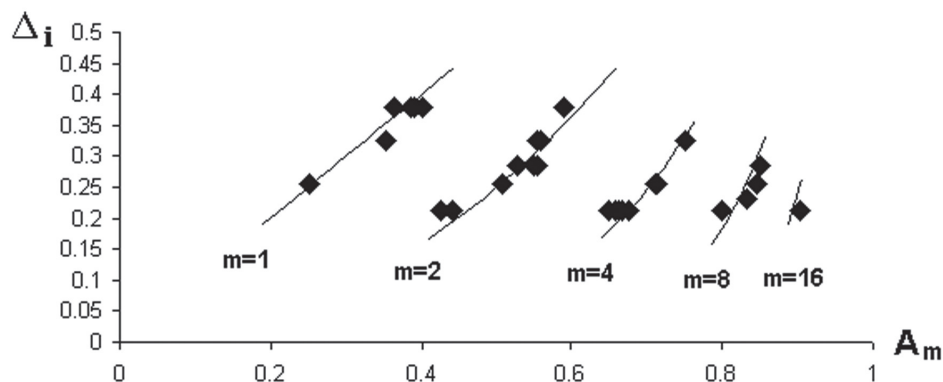


Рис. 2. Спектр мер устойчивости кластерной структуры фазы предплавления Cu в динамическом режиме при $\nu = 5$ К/мин

[Fig. 2. Spectrum of steadiness measure of cluster structure Cu premelting phases in dynamic regime at $\nu = 5$ K/min]

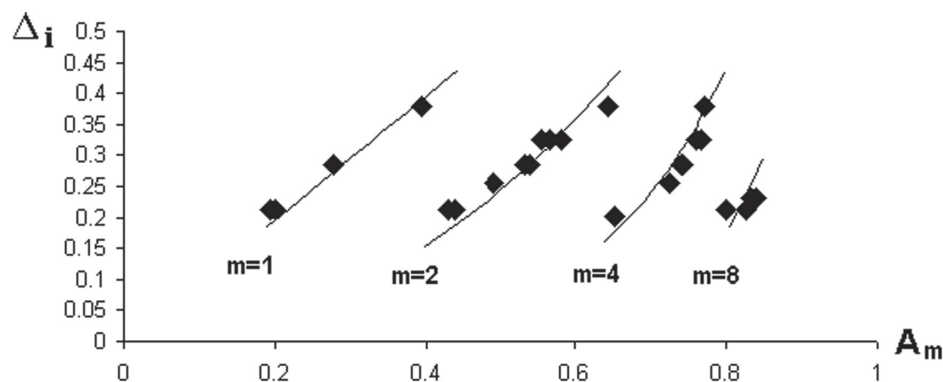


Рис. 3. Спектр мер устойчивости кластерной структуры фазы предплавления Cu в динамическом режиме при $\nu = 10$ К/мин.

[Fig. 3. Spectrum of steadiness measure of cluster structure Cu premelting phases in dynamic regime at $\nu = 10$ K/min]

зует образование кластерной структуры предплавления по колебательному типу «устойчивость-неустойчивость-устойчивость». Ослабление корреляций в системе за счет изменения скорости нагревания ($\nu = 10$ К/мин) приводит к уменьшению размеров кластеров и снижению их устойчивости. При этом определяющая роль нелинейной обратной связи ($m \sim 4$) косвенным образом свидетельствует об образовании кластерных структур переходных процессов предплавления Cu с качественным изменением структуры вещества (репликативный механизм), что согласуется с прямыми исследованиями [2, 3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bityutskaya L. A., Mashkina E. S. // *Phase Transition*, 2000, vol. 71, p. 317.

2. Жукова Л. А., Манов В. П., Попель С. И., Разикова Н. И. // *Расплавы*, 1992, № 5, с. 15–20.

3. Жукова Л. А. // *Расплавы*, 1995, № 2, с. 95–98.

4. Майборода В. П. // *Расплавы*, 1997, № 1, с. 82–89.

5. Майборода В. П., Шпак А. П., Куницкий Ю. А. // *Успехи физики металлов*, 2003, т. 4, № 3, с. 123–133.

6. Иванова В. С., Баланкин А. С., Бунин И. Ж., Оксогоев А. А. *Синергетика и фракталы в материаловедении*. М.: Наука, 1994, 383 с.

7. Иванова В. С. *Введение в междисциплинарное материаловедение*. М.: Сайнс-пресс, 2005, 208 с.

8. Иванова В. С., Фолманис Г. Э. // *Нелинейный мир*, 2004, т. 2, № 2, с. 81–85.

9. Шанявский А. А. *Безопасное усталостное разрушение элементов авиаконструкций. Синергетика в инженерных приложениях*. Уфа, Изд-во УГНТУ, 2003, 802 с.

10. Стахов А. П. *Коды золотой пропорции*. М.: Радио и связь, 1984, 365 с.
11. Тимашев С. Ф. // *ЖФХ*, 1994, т. 68, № 12, с. 2216–2223.
12. Тимашев С. Ф. // *ЖФХ*, 1995, т. 69, № 12, с. 2260–2261.
13. Машкина Е. С., Гречкина М. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2013, т. 15, № 1, с. 28–33.
14. Машкина Е. С. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2011, т. 13, № 3, с. 309–314.
15. Машкина Е. С. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2015, т. 17, № 1, с. 80–84.

ANALYSIS OF THE STABILITY OF DYNAMIC NANOSTRUCTURED PHASES NEAR THE MELTING POINT FOR COPPER

© 2017 E. S. Mashkina

Voronezh State University, 1 Universitetskaya sq., 394018 Voronezh, Russia
e-mail: me22-1@phys.vsu.ru

Received 16.02.2017

Abstract. Transition of a system to a non-equilibrium state is closely associated with the loss of the system's stability. When considering the behaviour of matter near melting points, non-equilibrium physics puts focus on the properties of matter in the instability points (bifurcation points).

The aim of the work is to analyse the stability and adaptability of copper premelting nanocluster phases to structural transformations in relation to different rates of heating. The universal algorithm of self-organized structures in systems with controlled feedback was used to determine the stability of copper premelting nanocluster phases to structural transformations.

This universal algorithm is based on the golden ratio. In this case, the system's stability is characterized by the self-similarity function. The self-similarity function was used to calculate the stability and adaptability index (the index of the structure's ability to restructure). According to the calculations, the stability index is dependent on the rate of heating: $\Delta_i = 0.285$ (5 K/min) and $\Delta_i = 0.255$ (10 K/min), which is in agreement with the correlation rate and cluster size. Domination of nonlinear feedback with the $m \sim 4$ self-similarity index indicates nonlinear feedback and the formation of cluster structures of transition processes by replication.

Thus, a weakening of the system's correlations as a result of the increase in heating rate leads to the decrease in clusters' size and the decrease in their stability. The domination of nonlinear feedback indirectly indicates that the formation of nanoclusters in the premelting area is associated with the restructuring of the structure.

Keywords: copper, premelting, melting point, nanocluster, correlation, stability, adaptability.

REFERENCES

1. Bityutskaya L. A., Mashkina E. S. *Phase Transition*, 2000, vol. 71, p. 317. DOI: 10.1080/01411590008209312
2. Zhukova L. A., Manov V. P., Popel S. I., Razikova N. I. *Journal Melts*, 1992, no. 5, pp. 15–20.
3. Zhukova L. A. *Journal Melts*, 1995, no. 2, pp. 95–98.
4. Maiboroda V. P. *Journal Melts*, 1997, no. 1, pp. 82–89.
5. Maiboroda V. P., Shpak A. P., Kunitski Yu. A. *Progress in Physics of Metals*, 2003, vol. 4, no. 3, p. 123–133.
6. Ivanova V. S., Balankin A. S., Bunin I. J., Oksoegov A. A. *Synergetics and Fractals in Material Science*. Moscow, Nauka Publ., 1994, 383 p. (in Russian)
7. Ivanova V. S. *Introduction in Interdisciplinary Material Science*. Moscow, Science-press Publ., 2005, 208 p. (in Russian)
8. Ivanova V. S., Folmanis G. E. *Nonlinear World*, 2004, vol. 2, no. 2, pp. 81–85.
9. Shanyavski A. A. *Safe Fatigue Failure of Aviation Elements. Synergetics in Engineering Applications*. Ufa, UGNTU Publ., 2003, 802 p. (in Russian)
10. Stahov A. P. *Codes of the Golden Ratio*. Moscow, Radio and communication Publ., 1984, 365 p. (in Russian)
11. Timashev S. F. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 1994, vol. 68, no. 12, pp. 2216–2223.

12. Timashev S. F. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 1995, vol. 69, no. 12, pp. 2260–2261.

13. Mashkina E. S., Grechkina M. V. *Condensed Matter and Interphases*, 2013, vol. 15, no. 1, pp. 28–33. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_1_2013_006.pdf

14. Mashkina E. S. *Condensed Matter and Interphases*, 2011, vol. 13, no. 3, pp. 309–314. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_13_3_2011_010.pdf

15. Mashkina E. S. *Condensed Matter and Interphases*, 2015, vol. 17, no. 1, pp. 80–84. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_17_1_2015_009.pdf

Машкина Екатерина Сергеевна – к. ф.-м. н., доцент, кафедра физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; e-mail: me22-1@phys.vsu.ru

Mashkina Ekaterina S. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Lecturer of Semiconductor Physic Department, Voronezh State University; e-mail: me22-1@phys.vsu.ru