

05;12

Возможности влияния импульсного магнитного поля на структурные состояния в оксидном стекле

© В.И. Алексеенко

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина
НАН Украины, 340114 Донецк, Украина

(Поступило в Редакцию 5 января 1997 г. В окончательной редакции 5 июня 1997 г.)

С помощью метода измерения внутреннего трения изучались структурно-энергетический спектр состояний висмутсодержащего оксидного стекла, чувствительность этих состояний к воздействию импульсного магнитного поля, термодинамическая и кинетическая устойчивость возбужденной импульсным магнитным полем структуры. Установлено влияние импульсного магнитного поля на структурные состояния, приводящее к необратимым изменениям структуры стекла и параметров его кристаллизации. Обнаружено, что эффективность воздействия импульсного магнитного поля на исследуемый материал определяется и параметрами поля, и структурно-энергетическим состоянием материала, а само воздействие носит термоактивируемый релаксационный характер. Определены оптимальные условия магнитоимпульсного воздействия на стекло.

Введение

Начиная с 1973 г., когда был предложен метод обработки импульсным магнитным полем (ОИМП) конденсированных систем, накоплен обширный экспериментальный материал, доказывающий возможность существенного изменения реальной структуры и макроскопических характеристик материалов после воздействия на них последовательностью импульсов относительно слабого магнитного поля (МП) с напряженностью $H < 10^6$ А/м. Получены данные о распаде примесных фаз в кристаллических матрицах [1,2], о выделении мелкодисперсных фаз упрочнителей [3], о возможности когерентного упорядочения примеси вплоть до появления пространственных диссипативных структур [4], об изменении взаимного расположения и формы скоплений электрически активных центров в полупроводниках [5,6] и др. С ними коррелируют данные об изменении твердости и износостойкости быстрорежущих сталей, изменение микронапряжений [7]. Отмечается изменение вязкости нефти после ОИМП [8]. Все это — эффекты последействия и обнаружены они в материалах после их ОИМП при комнатной температуре, когда энергия магнитного поля $\mu_B H$ на три порядка меньше тепловой (для $H = 10^6$ А/м).

Интенсивность необратимых релаксационных процессов, в результате которых после ОИМП в материале формируется структура и свойства, в большей степени определяется термодинамическими условиями последействия, а роль режимов и характера ОИМП в какой-то мере остается на втором плане. Однако ряд результатов однозначно свидетельствуют и о наличии эффектов изменения свойств в процессе их обработки МП. Так, наблюдалось изменение вязкости халькогенидных стеклополупроводников в результате воздействия МП [9], причем влияние переменного поля более сильное, чем постоянного, и зависит от температуры. В работе [10] был обнаружен эффект уменьшения электропроводности пленок полиацетилена при включении внешнего МП.

Обращает на себя внимание тот факт, что влияние МП наблюдалось в термодинамически неравновесных системах. Эти результаты давали основание предполагать существование для каждого конкретного материала помимо оптимальных термодинамических условий последействия и режимов оптимального поглощения МП, в результате которого можно достичь максимальных изменений тех или иных свойств.

Научный поиск оптимальных режимов поглощения ИМП в висмутсодержащем стекле, изучение механизма такого поглощения, а также его влияние на процессы кристаллизации стекла и составляют основную цель настоящих исследований.

Результаты предварительных исследований

Сверхпроводящие фазы получают кристаллизацией стекла, которое по своей природе является сильно неравновесным и по отношению к стабилизированному аморфному состоянию и к кристаллическому. Это и позволило нам использовать ОИМП как потенциально возможный способ влияния на процесс кристаллизации и на свойства сверхпроводящих фаз. Предполагалось за счет относительно малых энергетических затрат увеличить эффективность процесса кристаллизации стекла в сверхпроводящие фазы и улучшить их физическо-механические свойства. Основанием к этому послужили результаты предварительных исследований в указанном стекле с помощью дифференциально-термического анализа, рентгеноструктурного анализа и измерения механических свойств. Так, обработка стекла $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ импульсами МП с $H = 10^6$ А/м, частотой их следования $f_i = 1$ Hz в течение 5 min при комнатной температуре снижала температуру кристаллизации в сверхпроводящую фазу 2201 и энергию активации процесса кристаллизации (рис. 1), повышала скорость кристаллизации (рис. 2) по сравнению с этими параметрами в необ-

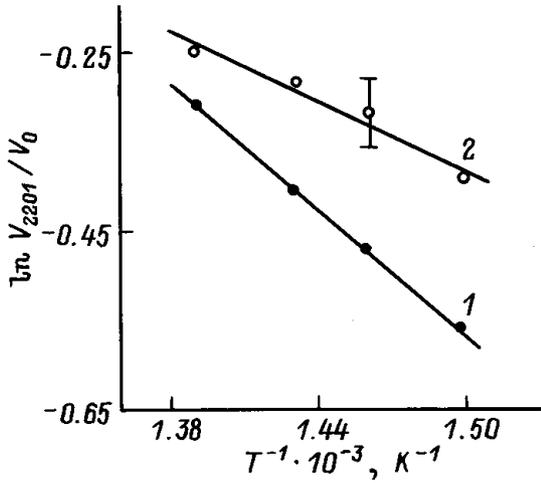


Рис. 1. Температурная зависимость относительного количества фазы 2201 в процессе кристаллизации стекла в течение 20 min: 1 — исходное стекло, 2 — после обработки ИМП в режиме 5 (табл. 4).

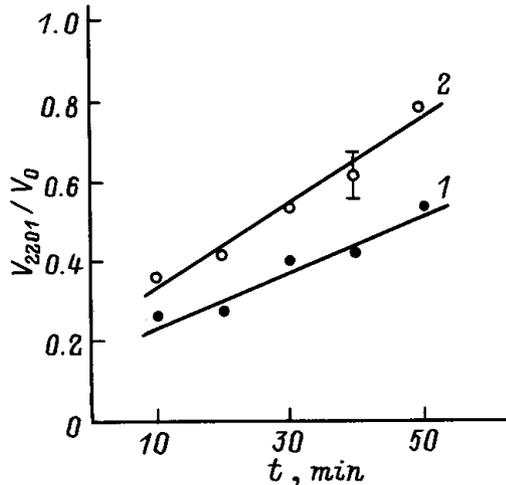


Рис. 2. Кинетическая зависимость относительного количества фазы 2201 в процессе кристаллизации стекла при 773 K. (1, 2 — то же, что и на рис. 1.)

работанном ИМП материале [11]. В связи с этим в результате ОИМП стекла наблюдались относительное увеличение количества сверхпроводящей фазы 2201 и снижение уровня внутренних микронапряжений в ней. Конечный материал приобретал повышенную прочность. Аналогичные результаты наблюдались и для сверхпроводящих фаз 2212 и 2223.

Стало ясно, что ОИМП выбранного стекла дает положительный результат и может служить одним из способов усовершенствования технологии получения высокотемпературных сверхпроводящих материалов, во всяком случае получаемых по стекольному варианту. В дальнейшем задача состояла в оптимизации режимов ОИМП исследуемого стекла.

Результаты основных исследований и их обсуждение

Для решения поставленной задачи необходимо в рассматриваемом закаленном стекле изучить структурно-энергетические состояния, в частности, выяснить энергетический спектр структурных состояний, чувствительность их к внешнему воздействию (механическому, магнитному либо электромагнитному ввиду использования импульсных МП), релаксационные характеристики процессов перехода элементов структуры в возбужденные состояния за счет внешнего воздействия (время релаксации τ и частотный фактор τ_0 — параметр, определяющий характер релаксационного процесса), термодинамическую обратимость, либо необратимость и кинетическую устойчивость структуры исследуемого материала в возбужденных состояниях. Для этого в работе изучалось внутреннее трение (ВТ) по методике составного вибратора на частоте продольных колебаний 91 kHz при постоянной амплитуде относительной циклической деформации $\epsilon = 6 \cdot 10^{-8}$ в температурном интервале 80–500 K. Погрешность измерения составляла 10%.

На рис. 3 представлена температурная зависимость декремента затухания (δ), равного с точностью до постоянной ВТ (Q^{-1}). Как видно, при температурах $T_{m1} = 205$ K, $T_{m2} = 353$ K, $T_{m3} = 378$ K и $T_{m4} = 413$ K наблюдаются пики ВТ, являющиеся результатом релаксационных процессов перехода элементов структуры в возбужденные состояния в поле циклических напряжений. С точки зрения эффективности поглощения материалом энергии механического поля пики ВТ характеризуют условия максимального использования внешней механической энергии в наблюдаемых релаксационных процессах со своими термодинамическими (энергии активации) и ки-

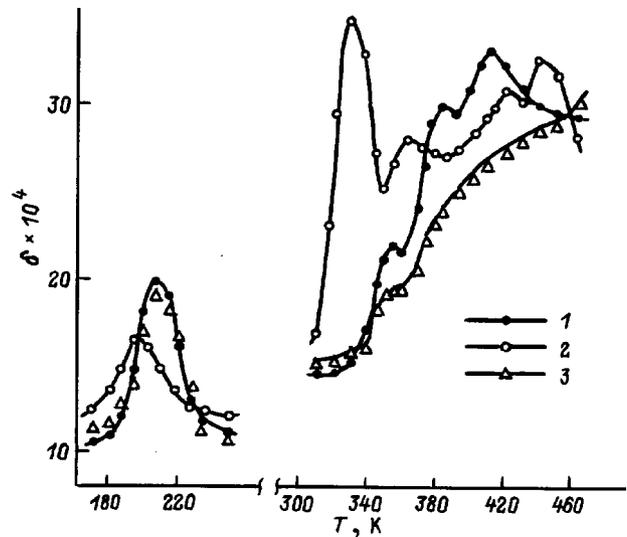


Рис. 3. Температурная зависимость декремента затухания в стекле: 1, 2 — то же, что и на рис. 1; 3 — измерения ВТ в исследуемом температурном диапазоне после нескольких температурных протяжек.

нетическими (времена релаксации) параметрами. Для определения энергий активации релаксационных процессов использовалось выражение Верта–Маркса [12]

$$U = RT_m \ln \frac{RT_m}{h\omega} + T_m \Delta S, \quad (1)$$

где ΔS — энтропия активации, ω — циклическая частота измерения, ΔS составляет 4–20 J/mol K [12]; оценки энергий осуществляли для $\Delta S = 10 \text{ J/mol K}$.

Времена релаксаций определяли из выражения, связывающего температурные положения максимумов пиков ВТ и активационные характеристики релаксационных процессов [12],

$$\omega \tau_0 \exp(U/kT_m) = 1, \quad (2)$$

где $\tau_0 \exp(U/kT_m) = \tau$.

Следует обратить внимание на ограниченность использования выражения (1). Дело в том, что оно справедливо только при выполнении определенных предпосылок относительно характера релаксационного процесса, поскольку при его выводе использовано предположение, что частотный фактор для всех релаксационных процессов одинаков и составляет по порядку величину 10^{-13} s . Это соответствует дебаевской частоте колебаний одиночного атома $\nu = 1/\tau_0$. Поскольку нам неизвестны другие механизмы ВТ в оксидных стеклах (например, дислокационный с $\tau_0 = 10^{-9} - 10^{-10} \text{ s}$), кроме механизма термоактивируемого перемещения одиночных атомов, мы используем выражение (1). Результаты численного анализа приведены в табл. 1.

Таким образом, выбор метода измерения ВТ является удачным в том смысле, что он раскрывает возможности материала поглощать внешнюю энергию и позволяет выяснить характер и механизмы процессов, в которых она расходуется. А самое главное, что этому методу присущ избирательный характер поглощения внешней механической энергии, который наблюдается и в случае воздействия на материал переменными или импульсными МП. Поэтому, пользуясь полученной информацией о спектре структурно-энергетических состояний исследуемого стекла, можно найти конкретные условия его ОИМП, при которых поле поглощается, и в результате, если возбужденные МП состояния кинетически неустойчивы, происходят изменения в структуре и свойствах стекла.

Далее необходимо решить вопрос о кинетической устойчивости обнаруженных состояний (пиков ВТ) в

случае их возбуждения механическим полем и ИМП. Оказалось, что наблюдаемые пики ВТ со временем в процессе действия на материал ИМП (рис. 3, кривая 2) и механического (рис. 3, кривая 3) превращаются в систему новых пиков с другими характеристиками. Этот экспериментальный факт свидетельствует о том, что в результате периодических внешних воздействий материал переходит в возбужденные состояния, являющиеся по своей природе кинетически неустойчивыми, что и приводит к развитию структурной релаксации (СР) и необратимым изменениям в структуре. Как следует из рис. 3, результаты СР для магнитного и механического воздействия различны. Причина такого различия может быть в том, что в случае ОИМП исследуемого стекла в нем возбуждаются не все обнаруженные состояния, а лишь некоторые, являющиеся по своей природе магнитоактивными.

Последний этап в решении поставленной задачи будем проводить с использованием ряда допущений, заранее надеясь, что экспериментальная проверка прояснит ситуацию. Если предположить, что все обнаруженные структурно-энергетические состояния стекла являются магнитоактивными, то при частоте колебаний МП в 91 КГц его энергия будет максимально поглощаться, как и в случае механического циклического поля такой частоты при $T_{m1} = 205 \text{ K}$, $T_{m2} = 353 \text{ K}$, $T_{m3} = 378 \text{ K}$ и $T_{m4} = 413 \text{ K}$. Однако мы имеем дело с ИМП, в котором в зависимости от длительности импульса τ_i и частоты их следования f_i будут присутствовать те или иные гармоники с различными амплитудами H_n и частотами $n\Omega_i$, энергия которых будет эффективно поглощаться при определенных температурах. Для расшифровки гармоник, наполняющих рабочие импульсы МП, использовалось Фурье-преобразование. Ряд Фурье для периодических импульсов МП выглядит так:

$$H(t) = H_0 + \sum_{n=1}^{\infty} H_n \sin(n\Omega_i t + \Psi_n), \quad (3)$$

где $H(t)$ — напряженность ИМП с периодом следования $T_i = 1/f_i = 2\pi/\Omega_i$, $H_0 = H_i K$ — постоянная составляющая МП, H_i — амплитуда напряженности импульса МП, $K = \tau_i/T_i$ — коэффициент заполнения, H_n и Ψ_n — амплитуда напряженности и фаза n -й гармоники.

Для случая симметричного расположения импульса относительно оси ординат, когда начальные фазы $\Psi_n = 90^\circ$, ряд будет состоять из H_0 и косинусоидальных составляющих

$$H(t) = H_0 + \sum_{n=1}^{\infty} H_n \cos(n\Omega_i t), \quad (4)$$

где амплитуды гармонических составляющих определяются из

$$H_n = \frac{2H_i}{n\pi} \sin(n\pi K). \quad (5)$$

На основании (4) проанализируем некоторые используемые режимы ОИМП по основным параметрам им-

Таблица 1.

№ пика	T_m К	τ , s	U , eV
1	205	$1.7 \cdot 10^{-6}$	0.30
2	353	$4.7 \cdot 10^{-6}$	0.53
3	378	$3.2 \cdot 10^{-6}$	0.57
4	413	$4.0 \cdot 10^{-6}$	0.63

пульсов H_i и f_i при $\tau_i = 500 \mu s$ для определения рабочих диапазонов амплитуд и частот. Диапазон рабочих гармоник, которые учитывались в выборе оптимальных режимов ОИМП, определялся значением их амплитуд и был условно ограничен величиной напряженности геомагнитного поля с $H_g = 46 \text{ A/m}$. По этому критерию определялся и диапазон рабочих частот. Результаты приведены в табл. 2.

Далее проведем оценки температурных режимов ОИМП висмутсодержащего стекла в рабочих диапазонах частот для определенного выше методом измерения ВТ спектра состояний структуры. Поскольку характер релаксационных процессов возбуждения структуры в циклическом упругом поле является термоактивируемым, то вычисления проведем на основании выражения (2), считая, что и в ИМП характер релаксации такой же. Такая точка зрения может быть непротеворечивой по той причине, что энергия используемого МП, как и механического (для $\varepsilon = 6 \times 10^{-8}$), на много меньше тепловой и тем более энергии активации релаксационных процессов возбуждения, рассматриваемых в работе. Поэтому на концентрацию термофлуктуаций, ответственных за тот или иной процесс возбуждения, ни МП, ни механическое влияние не оказывают. Результаты определения температурных режимов ОИМП исследуемого стекла для $H_i = 10^5 \text{ A/m}$ приведены в табл. 3.

Приведенные в табл. 3 результаты показывают, в каких температурных интервалах происходит максимальное поглощение в висмутсодержащем стекле энергии ИМП с заданными параметрами.

Таблица 2.

Режимы ОИМП $H_i, \text{ A/m};$ $f_i, \text{ Hz};$ $\tau_i, \mu s$	$H_0,$ A/m	Рабочий диапазон гармоник	Рабочий диапазон амплитуд, A/m	Рабочий диапазон частот, Hz
$10^5; 1; 500$	50	1–1000	100–60	6.3–6300
$10^2; 10; 500$	500	1–1000 (кроме 200n)	1000–60	63–63000
$10^4; 1; 500$		H_n всех гармоник ниже H_g		
$10^4; 10; 500$	50	1–100	100–60	6.3–6300

Таблица 3.

$U,$ eV	Рабочий диапазон частот, Hz	$H_i,$ A/m	Рабочий диапазон температур, K	$f_i,$ Hz	$\tau_i,$ μs
0.30	6.3–6300	10^5	120–160	1	500
	63–63000	10^5	130–180	10	500
0.53	6.3–6300	10^5	210–280	1	500
	63–63000	10^5	225–310	10	500
0.57	6.3–6300	10^5	225–300	1	500
	63–63000	10^5	245–335	10	500
0.63	6.3–6300	10^5	250–330	1	500
	63–63000	10^5	270–365	10	500

Таблица 4.

№ режима	$H_i,$ A/m	$f_i,$ Hz	T ОИМП, K	$\tau_i,$ μs	t ОИМП, min	Относительное увеличение 2201, %
1	10^5	1	150	500	5	10
2	10^5	1	250	500	5	60
3	10^5	1	250	500	2	50
4	10^5	1	250	500	15	50
5	10^5	1	300	500	5	90
6	10^5	1	320	500	5	40
7	10^5	1	320	500	15	35
8	10^5	10	150	500	5	10
9	10^5	10	250	500	5	50
10	10^5	10	300	500	5	120
11	10^5	10	320	500	5	95

Для проверки достоверности полученных расчетным путем результатов необходимо было выбрать такой параметр материала, который мог бы качественно и количественно характеризовать результат ОИМП исследуемого стекла. Как было показано выше, ОИМП стекла приводит к изменению параметров его кристаллизации в сверхпроводящие фазы. В связи с этим после ОИМП наблюдалось относительное увеличение их количества по сравнению с не обработанным ИМП стеклом. Величину эффекта увеличения фазы 2201 при кристаллизации ОИМП стекла и использовали в качестве контрольного параметра при экспериментальной проверке расчетных результатов. Результаты такой проверки приведены в табл. 4.

Заключение

Как видно из табл. 4, величина приведенного в ней эффекта существенно зависит от режима ОИМП исследуемого стекла. Так, ОИМП в режимах 1 и 8 дает минимальную величину эффекта, что связано с возбуждением только одного структурно-энергетического состояния с энергией релаксации 0.3 eV. Амплитуда пика ВТ для релаксационного процесса с энергией активации 0.3 eV минимальна из всех исследуемых пиков (рис. 3, кривая 1), а из этого следует и минимальный вклад этого состояния в поглощение ИМП. При обработке стекла ИМП в режимах 2, 3, 4 и 9, в поглощении МП задействованы состояния с энергиями 0.53 (в большей степени) и 0.57 eV. Их вклад по сравнению с предыдущим более высок. Из сравнения режимов 2–4 по времени ОИМП можно заключить, что оно не оказывает существенного влияния на величину эффекта. Максимальная величина эффекта увеличения фазы 2201 в результате ОИМП стекла наблюдается для режимов 5, 10 и 11, где работают состояния с энергиями 0.53, 0.57 и 0.63 eV соответственно. Следует отметить, что корреляция между эффектом кристаллизации и эффектом поглощения МП может и не наблюдаться, потому что не все изменения

структуры стекла за счет его ОИМП могут оказывать влияние на его кристаллизацию. Это серьезный вопрос, требующий отдельного рассмотрения.

В результате исследования выяснилось, что механизм поглощения ИМП, или в общем механизм воздействия ИМП на стекло, носит температурнозависимый релаксационный характер. Поэтому воздействие МП на материал необходимо оценивать не с точки зрения "теплового парадокса" ($kT \gg \mu_B H$), а с точки зрения термоактивируемой релаксации. Эффективность ОИМП в описанном в работе смысле определяется не только параметрами МП, но и структурно-энергетическим состоянием материала, которое, как показали наблюдения, изменяется как в процессе ОИМП, так и после него. Именно по этой причине длительная ОИМП не дает дополнительного результата. Поэтому каждой ОИМП должно предшествовать изучение структурно-энергетического состояния материала, позволяющее определить оптимальный режим ОИМП. Поскольку процесс поглощения ИМП имеет релаксационный характер с присущим ему максимумом поглощения, то постоянное МП будет неэффективным для диамагнитных материалов. Незначительные эффекты обработки диамагнитных систем (в том числе и исследуемой) постоянным МП могут быть связаны с наличием небольших количеств парамагнитных центров и с другими возможными механизмами воздействия МП.

Важным является то, что приведенные результаты исследований определили конкретный подход к изучению действия циклических МП на любой материал с различной степенью упорядоченности. Зная условия возбуждения релаксационных термоактивируемых процессов, можно с определенной степенью точности, определить и условия поглощения ИМП. Такой подход позволяет корректно подойти к изучению влияния переменных или периодических МП на любые термоактивированные релаксационные процессы, например: хрупко-пластичный переход в кристаллических структурах, процесс деформационного старения, процессы зарождения и движения дислокаций, процессы фазообразования в аморфных системах и многие другие. И в этом особое место необходимо отводить, именно, импульсным МП, способных, ввиду присущего им широкого спектра гармоник, оказывать избирательное действие на различные процессы.

Список литературы

- [1] Постников С.Н. Электрические явления при трении и резании. Горький: Волго-Вятское кн. изд-во, 1975. 280 с.
- [2] Дистлер Г.И., Каневский В.М., Москвин В.В. и др. // ДАН СССР. 1983. Т. 268. № 3. С. 591–593.
- [3] Postnikov S.N. Electrophysical and Electrochemical Phenomena in Friction, Cutting and Lubricatio. New York, 1978. 281 p.
- [4] Постников С.Н., Сидоров В.П., Иляхинский А.В. и др. // Прикладные проблемы прочности и пластичности. Горький, 1980. С. 138–143.

- [5] Бузынин А.Н., Бузынин В.Н., Бутылкина Н.А. и др. // Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по методам получения и анализа высокочистых веществ. Горький, 1988. С. 174–176.
- [6] *Обработка импульсным магнитным полем* / Под ред. С.Н. Постникова. София; Горький, 1989. 133 с.
- [7] Постников С.Н., Сидоров В.П. // Прикладные проблемы прочности и пластичности. Горький, 1981. С. 150–154.
- [8] Постников С.Н., Краснов В.Г., Седов Ю.Д. // Электрон. обраб. материалов. 1986. Вып. 2. С. 45–48.
- [9] Дембовский С.А., Четкина Е.А., Козюхин С.А. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 41. Вып. 2. С. 74–76.
- [10] Франкевич Е.Л., Соколик Д.И., Кадыров Д.И., Кобрятский В.М. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 36. Вып. 11. С. 401–403.
- [11] Третьяков Ю.Д., Казин П.Е. // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 12. С. 2246–2256.
- [12] Головин С.Н., Пушкар А., Левин Д.М. Упругие и демпфирующие свойства конструкционных металлических материалов. М.: Металлургия, 1987. 190 с.
- [13] Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986. 556 с.
- [14] Чен Х.С. Аморфные металлические сплавы. М.: Мир, 1986. С. 164–183.
- [15] Алексеевко В.И., Волкова Г.К., Константинова Т.Е. и др. // ФТТ. 1994. Т. 36. Вып. 6. С. 1597–1602.