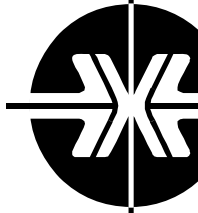


Национальная  
академия наук  
Украины  
Донецкий физико-  
технический  
институт  
им. А.А. Галкина



# Физика и Техника Высоких Давлений

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

**1** том 18  
**2008**

## Содержание

<i>ВЕНГЕРОВ И.Р.</i> Теплофизика деформируемых твердых тел (Обзор). IV. Модели макроуровня .....	7
<i>ДЬЯЧЕНКО А.И., БОЙЧЕНКО Д.И., ТАРЕНКОВ В.Ю.</i> Эффекты мартенсита в контактах с манганитами .....	25
<i>БЕЗУС А.В., БОРИСЕНКО Т.Ю., СИРЮК Ю.А., СМИРНОВ В.В.</i> Влияние подмагничивающих полей на доменную структуру в феррит-гранатовой пленке .....	42
<i>САЕНКО С.Ю., БЕЛАШ Н.Н., ГЕВОРКЯН Э.С., КОНСТАНТИНОВА Т.Е., СУРКОВ А.Е., ЧИШКАЛА В.А., ДАНИЛЕНКО И.А., БЕЛКИН Ф.В.</i> Получение нанокерамики на основе диоксида циркония методом горячего вакуумного прессования .....	47
<i>РЯБЦЕВ С.И., БЕЛЕЦКАЯ О.Е., БАШЕВ В.Ф., ДОЦЕНКО Ф.Ф., СЕРГЕЕВ Г.А.</i> Метастабильные состояния в сплавах Co–C, полученных методом ионно-плазменного напыления .....	53

<i>БЕЛОШЕНКО В.А., МАТРОСОВ Н.И., ЧИШКО В.В., ПАВЛОВСКАЯ Е.А., СЕННИКОВА Л.Ф., МЕДВЕДСКАЯ Э.А.</i> Фазовый состав, структура и свойства сплава ниобий–титан после комбинированной пластической деформации и длительной термообработки .....	63
<i>БЕЙГЕЛЬЗИМЕР Я.Е., МИХАЙЛОВ О.В., СЫНКОВ А.С., ШТЕРН М.Б., ОЛЕВСКИЙ Е.</i> Винтовая экструзия порошковых заготовок. I. Численный анализ методом конечного элемента .....	69
<i>БЕЛОУСОВ Н.Н.</i> Структурно-фазовые изменения в условиях пластической деформации под давлением и свойства модифицированных металлов .....	83
<i>КОСИНСКИЙ В.В.</i> Определение пьезокоэффициента вязкости различных жидкостей и их смесей при высоких давлениях .....	93
<i>ПАШИНСКИЙ В.В.</i> Методика количественного стереологического анализа взаимного расположения частиц в спеченных материалах ....	101
<i>АЛЕКСЕЕВ А.Д., ВАСИЛЕНКО Т.А., КИРИЛЛОВ А.К.</i> Моделирование распределения пор по размерам при деформировании пористых материалов .....	110
<i>ВЫСОЦКИЙ Е.Н.</i> Некоторые аспекты применения электроэрозивной обработки .....	120

# Contents

<i>VENGEROV I.R.</i> Thermal physics of deformable solids (Review). IV. Macrolevel models .....	7
<i>DYACHENKO A.I., BOYCHENKO D.I., TARENKOV V.YU.</i> Martensite effects in junctions with manganites .....	25
<i>BEZUS A.V., BORISENKO T.YU., SIRYUK JU.A., SMIRNOV V.V.</i> The influence of bias fields on domain structure in ferrite-garnet film .....	42
<i>SAYENKO S.YU., BYELASH N.N., GEVORKYAN E.S., KONSTANTI- NOVA T.E., SURKOV A.E., CHISHKALA V.A., DANYLENKO I.A., BELKIN F.V.</i> Zirconia-based nanoceramics produced by hot vacuum pressing .....	47
<i>RYABTSEV S.I., BELETSKAYA O.E., BASHEV V.F., DOTSENKO F.F., SERGEEV G.A.</i> Metastable states in Co–C alloys obtained by the method of ion-plasma sputtering .....	53

<i>BELOSHENKO V.A., MATROSOV N.I., CHISHKO V.V., PAVLOVSKAYA E.A., SENNIKOVA L.F., MEDVEDSKAYA E.A.</i> Phase composition, structure and properties of niobium–titanium alloy undergone plastic deformation combined with durable thermal treatment .....	63
<i>BEYGELZIMER YA.E., MIKHAILOV O.V., SYNKOV A.S., SHTERN M.B., OLEVSKY E.</i> Twist extrusion of powder billets. I. Numerical analysis by the finite-element method .....	69
<i>BELOUSOV N.N.</i> Structural and phase changes under conditions of pressure-stimulated plastic deformation and properties of modified metals .....	83
<i>KOSINSKY V.V.</i> Definition of viscosity piezocoefficient for different liquids and their mixtures under high pressures .....	93
<i>PASHINSKY V.V.</i> Procedure of quantitative stereological analysis to estimate relative position of particles in sintered materials .....	101
<i>ALEXEYEV A.D., VASYLENKO T.A., KIRILLOV A.K.</i> Simulation of pore size distribution under the deformation of porous materials .....	110
<i>VYSOTSKY E.N.</i> Some aspects of the electric discharge machinery application .....	120

## Зміст

<i>ВЄНГЕРОВ І.Р.</i> Теплофізика твердих тіл, що деформуються (Огляд). III. Моделі макрорівня .....	7
<i>Д'ЯЧЕНКО О.І., БОЙЧЕНКО Д.І., ТАРЕНКОВ В.Ю.</i> Ефекти мартенситу у контактах з манганітами .....	25
<i>БЕЗУС А.В., БОРИСЕНКО Т.Ю., СІРЮК Ю.А., СМІРНОВ В.В.</i> Вплив підмагнічуючих полів на доменну структуру у феріт-гранатовій плівці .....	42
<i>САСНКО С.Ю., БЄЛАШ Н.Н., ГЕВОРКЯН Є.С., КОНСТАНТИНОВА Т.Є., СУРКОВ А.Є., ЧИШКАЛА В.А., ДАНИЛЕНКО І.А., БЄЛКІН Ф.В.</i> Отримання нанокераміки на основі діоксиду цирконію методом гарячого вакуумного пресування .....	47
<i>РЯБЦЕВ С.І., БЄЛЄЦЬКА О.Є., БАШЕВ В.Ф., ДОЦЕНКО Ф.Ф., СЕРГЄЄВ Г.А.</i> Метастабільні стани у сплавах Co–C, отриманих методом іонно-плазмового напылення .....	53

<i>БІЛОШЕНКО В.О., МАТРОСОВ М.І., ЧИШКО В.В., ПАВЛОВСЬКА Є.О., ССНІКОВА Л.Ф., МЕДВЕДСЬКА Є.О.</i> Фазовий склад, структура та властивості сплаву ніобій-титан після комбінованої пластичної деформації і тривалої термообробки .....	63
<i>БЕЙГЕЛЬЗІМЕР Я.Ю., МИХАЙЛОВ О.В., СИНКОВ О.С., ШТЕРН М.Б., ОЛЕВСЬКИЙ Є.</i> Гвинтова екструзія порошкових заготовок. І. Числовий аналіз методом скінченного елемента .....	69
<i>БЄЛОУСОВ М.М.</i> Структурно-фазові зміни в умовах пластичної деформації під тиском і властивості модифікованих металів .....	83
<i>КОСИНСЬКИЙ В.В.</i> Визначення п'єзоефіцієнта в'язкості різних рідин і їх сумішей при високих тисках .....	93
<i>ПАШИНСЬКИЙ В.В.</i> Методика кількісного стереологічного аналізу взаємного розташування частинок у спечених матеріалах .....	101
<i>АЛЕКСЄЄВ А.Д., ВАСИЛЕНКО Т.А., КИРИЛОВ А.К.</i> Моделювання розподілу пор за розмірами при деформації пористих матеріалів .....	110
<i>ВИСОЦЬКИЙ Є.М.</i> Деякі аспекти застосування електроерозійної обробки .....	120

PACS: 05.70.-a, 62.50.-p

И.Р. Венгеров

## ТЕПЛОФИЗИКА ДЕФОРМИРУЕМЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

(Обзор)

### IV. МОДЕЛИ МАКРОУРОВНЯ

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

*Завершение обзора, публиковавшегося в № 1–3 ФТВД за 2006 г. Рассмотрены макроскопические модели механики сплошных сред и теории тепломассопереноса при частных и взаимосвязанных процессах переноса импульса, тепла и массы. Сформулированы принципы дальнейшего развития парадигмы ТФДТ, изложены некоторые результаты, полученные в этом направлении.*

## 1. Модели механики сплошных сред

### 1.1. Классификация моделей

Основным математическим аппаратом макромоделей процессов переноса импульса, тепла и массы являются дифференциальные уравнения в частных производных и краевые задачи для них. Классификация этих моделей «7НЕ» была изложена в первой части настоящего обзора (ФТВД **16**, № 1 (2006)).

Для физиков-экспериментаторов и инженеров, работающих в области физики твердого тела, привычна иная классификация – по видам и физическим особенностям деформирования. В рамках реологии (науки о нестационарном деформировании (либо течении) любых, в том числе твердых, тел в различных термодинамических и физико-механических условиях [33]<sup>\*</sup>) рассматриваются три главных направления (класса моделей): теории упругости, пластичности и ползучести [18,33,36,38,45,139,170,171,197–204]. Широкое распространение получили и «смешанные» модели: вязкоупругости, вязкопластичности, упруго-пластичности и др. [33,36,139,197,202,203].

**В теории упругости** различают модели: статические и динамические; линейные и нелинейные; одномерные, плоские и трехмерные; изотропные и анизотропные. Поскольку теория упругости является идейным ядром и составной частью теорий пластичности и ползучести, она играет ведущую роль в развитии

---

<sup>\*</sup> В данной части обзора используется сквозная нумерация литературных источников и формул (см. № 1–3 ФТВД за 2006 г.).

методов ТФДТ. Для разработки проблемы идентификации моделей по экспериментальным данным на первом этапе наиболее важны динамические модели изотропной одно- и двумерной линейной упругости в перемещениях (уравнения Ламе) – базисные модели упругости.

**В теории пластичности** особо важны понятия простого и сложного нагружения, активной и пассивной деформации, что сильно усложняет используемый математический аппарат по сравнению с таковым в теории упругости. С практической точки зрения есть два направления моделирования. В первом исследуется ход упругопластического деформирования тела и поле напряжений в нем при заданном законе нагружения. Во втором определяются параметры внешней нагрузки, при превышении которых происходит разрушение (определение несущей способности конструкции). Все теории пластичности (а их много, что свидетельствует о неудовлетворительном состоянии теории) относятся к одному из двух видов: теориям упругопластических деформаций (в их основе – уравнения связи между напряжениями и деформациями) и пластического течения (в основе – уравнения связи напряжений и скоростей деформаций). Проверенной экспериментально и логически непротиворечивой является теория малых упругопластических деформаций [33].

**В теории ползучести** рассматриваются неравновесные деформационные процессы. Различают кратковременную и длительную ползучесть, т.е. изменение во времени деформаций и напряжений, обусловленных начальным (остающимся постоянным) нагружением. Изменения деформации при постоянной нагрузке (упругое последействие) и напряжения при постоянной деформации (релаксация) – две разновидности процесса ползучести. Единая теория ползучести отсутствует, широко применяются эмпирические методы [204]. Имеются два класса наиболее употребительных, в силу их простоты и возможности экспериментальной проверки, моделей ползучести, использующих представления об упруго- и пластически-вязких телах.

### 1.2. Модели упругости, пластичности, ползучести

**Модели упругости** являются основой реологии, однако базисное уравнение динамической теории упругости в перемещениях (Ламе) [36]:

$$\rho \ddot{\mathbf{u}} = \frac{E}{2(1+\nu)} \Delta \mathbf{u} + \frac{E}{2(1+\nu)(1-2\nu)} \text{grad div } \mathbf{u} \quad (98)$$

имеет существенный недостаток с точки зрения его адекватности для описания диссипативных (эволюционных) процессов – оно волновое (гиперболическое). В (98)  $\mathbf{u}$  – вектор смещения точки среды;  $\rho$  – ее плотность;  $E$ ,  $\nu$  – соответственно модуль Юнга и коэффициент Пуассона. Другим недостатком (98) является то, что коэффициенты  $E$  и  $\nu$  – адиабатические, выражающиеся через изотермические (равновесные) коэффициенты и абсолютную температуру тела (т.е. различные для точек с разной температурой – см. (47)). Кроме того, вывод (98) сопровождается большим количеством оговорок и дополнительных гипотез (см. [36, с. 10,11,14,16,19,21,28,31,124]), относящих это уравнение к нулевому приближению теории (аналогом (98) в гидродинамике является уравнение Эйлера для идеальной жидкости).



Более реалистично приближение, учитывающее вязкость (диссипацию) среды. Оно следует из общего вида уравнения движения [36]:

$$\rho \ddot{u}_i = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k}, \quad (99)$$

где  $\ddot{u}_i$  – декартовы компоненты ускорения ( $i, k = 1, 2, 3$ ),  $\rho$  – плотность среды,  $\sigma_{ik}$  – компоненты тензора напряжений. Если  $\sigma_{ik} = \sigma_{ik}^{(0)}$ , т.е. тензору, линейному по деформациям  $u_{ik}$  (обобщенный закон Гука), то правая часть (99), записанная в векторном виде, совпадает с правой частью (98). Для учета вязкости  $\sigma_{ik}$  записывается в виде

$$\sigma_{ik} = \sigma_{ik}^{(0)} + \sigma'_{ik}, \quad \sigma'_{ik} = \eta_{iklm} v_{lm}, \quad (100)$$

где  $\sigma'_{ik}$  – компоненты диссипативного (вязкостного) тензора напряжений,  $\eta_{iklm}$  – компоненты тензора вязкости,  $v_{lm} = \dot{u}_{lm}$  – компоненты тензора скоростей деформации. Подстановка первого из соотношений (100) в (99) дает искомого первое приближение – уравнение упругости с учетом диссипации. Для изотропного тела

$$\sigma'_{ik} = 2\eta \left( v_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} v_{ll} \right) + \zeta v_{ll} \delta_{ik}, \quad (101)$$

где  $\eta, \zeta$  – коэффициенты соответственно сдвиговой и объемной вязкости. Выражение для  $\partial \sigma'_{ik} / \partial x_k$  в векторном виде формально совпадает с правой частью (при исключении градиента давления) уравнения движения вязкой жидкости (Навье–Стокса), так что правая часть (98) будет теперь содержать операторы  $\Delta \mathbf{u}$ ,  $\text{grad div } \mathbf{u}$ ,  $\Delta \dot{\mathbf{u}}$ ,  $\text{grad div } \dot{\mathbf{u}}$  и четыре константы –  $E, \nu, \eta, \zeta$ , являющиеся таковыми лишь приближенно. Таким образом, учет реальных свойств среды (диссипации) в рамках парадигмы ведет к достаточно громоздкой математической конструкции.

**Модели пластичности** при простом нагружении опираются на положение (основное и для нелинейной теории упругости) о том, что зависимость между интенсивностями напряжений и деформацией при сложном напряженном состоянии для каждой точки тела совпадает с таковой для напряжения и удлинения в случае простого растяжения того же тела [33]. Если для этого тела в испытаниях на растяжение-сжатие установлена зависимость

$$\sigma = A \left( \frac{\varepsilon}{B} \right)^m \quad (102)$$

(где  $\sigma, \varepsilon$  – соответственно напряжение и относительное удлинение образца,  $A, B, m = \text{const}$ ), то для пластической деформации следует положить

$$\sigma_i = A \left( \frac{\varepsilon_i}{B} \right)^m, \quad (103)$$

где  $A, B, m$  не совпадают с таковыми для (102), а  $\sigma_i, \varepsilon_i$  – соответственно интенсивности напряжений и деформаций, в пределах упругости связанные зависимостью  $\sigma_i = E\varepsilon_i$ :

$$\sigma_i = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ (\sigma_x - \sigma_y)^2 + (\sigma_y - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_x)^2 + 6(\tau_{xy}^2 + \tau_{yz}^2 + \tau_{zx}^2) \right]^{1/2},$$

$$\varepsilon_i = \frac{1}{\sqrt{2}(1+\nu)} \left[ (\varepsilon_x - \varepsilon_y)^2 + (\varepsilon_y - \varepsilon_z)^2 + (\varepsilon_z - \varepsilon_x)^2 \right]^{1/2}. \quad (104)$$

Если результаты испытания на простое растяжение за пределом упругости представлены в виде

$$\sigma = E(1 - \omega)\varepsilon, \quad (105)$$

то для сложного напряженного состояния того же материала

$$\sigma_i = E(1 - \omega)\varepsilon_i, \quad (106)$$

где  $E$  – модуль упругости материала (обычный),  $\omega = \Psi(\varepsilon)$  – аналитическая функция относительного удлинения (отличная от нуля только в области пластического деформирования). В (106) принимается, что  $\omega = \Psi(\varepsilon_i)$ . Таким образом, аналог закона Гука для пластической деформации принимает (в плоском случае) вид

$$\varepsilon_x = \frac{1}{E'}(\sigma_x - \nu'\sigma_x), \quad \varepsilon_y = \frac{1}{E'}(\sigma_y - \nu'\sigma_x), \quad E' = \frac{\sigma_i}{\varepsilon_i}, \quad \nu' = \frac{1}{2}. \quad (107)$$

Математический аппарат теории малых упругопластических деформаций состоит из трех статических уравнений (совпадающих с таковыми уравнениями теории упругости), шести геометрических соотношений, таких же, как в теории упругости, шести физических уравнений, определяющих свойства упругопластического тела. Для плоской задачи последние сводятся к следующим:

$$\sigma_x - \sigma_{av} = 2G'\varepsilon_x, \quad \sigma_y - \sigma_{av} = 2G'\varepsilon_y, \quad \tau_{xy} = G'\gamma_{xy},$$

$$\varepsilon_i = \frac{\sqrt{2}}{3} \left[ 6(\varepsilon_x^2 + \varepsilon_y^2 + \varepsilon_x\varepsilon_y) + \frac{3}{2}\gamma_{xy}^2 \right]^{1/2}, \quad G' = G[1 - \omega(\varepsilon_i)]. \quad (108)$$

Как видно, даже для двумерной задачи теория достаточно сложна.

Теория пластического течения опирается на такие гипотезы: 1) направления максимальной скорости скольжения и максимального касательного напряжения в каждой точке совпадают; 2) материал при пластической деформации несжимаем. Связь между  $\sigma_i$  и  $\dot{\varepsilon}_i$  задается в виде

$$\sigma_i = M\dot{\varepsilon}_i, \quad M = M(\dot{\varepsilon}_i). \quad (109)$$

Уравнения теории следуют из уравнений малых упругопластических деформаций при формальной замене  $\varepsilon_x \rightarrow \dot{\varepsilon}_x$ ,  $\frac{\partial u}{\partial x} \rightarrow \frac{\partial \dot{u}}{\partial x}$ ,  $\varepsilon_i \rightarrow \dot{\varepsilon}_i$  и т.д. Решение задач теории пластичности в перемещениях часто осуществляется мето-

дом «упругих» решений. Формулы теории упругости трансформируются с учетом соотношений

$$G' = G(1 - \omega), \quad \omega = 1 - \sigma_i/3G\varepsilon_i, \quad \tau_{xy} = G(1 - \omega)\gamma_{xy}$$

и т.д. Здесь  $G, G'$  – постоянный и переменный модули упругости,  $\omega = \omega(\varepsilon_i)$  – функция А.А. Ильюшина. Уравнение Ламе для  $x$ -компоненты смещения принимает вид

$$(\lambda + G) \frac{\partial \Theta}{\partial x} + G \nabla^2 u + \rho X = R_x G, \quad (110)$$

где  $\lambda, G$  – упругие модули;  $X$  – компонента объемной силы;  $\Theta = 3\varepsilon_{av}$ ;

$$R_x = \omega \left( \nabla^2 u + \frac{1}{3} \frac{\partial \Theta}{\partial x} \right) + 2 \frac{\partial \omega}{\partial x} \left( \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{1}{3} \Theta \right) + \frac{\partial \omega}{\partial y} \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right) + \frac{\partial \omega}{\partial z} \left( \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right). \quad (111)$$

Решение осуществляется методом последовательных приближений, причем в первом приближении  $\omega = 0$  и (11) становится однородным, т.е. получается обычная задача теории упругости. Затем по найденным компонентам смещения  $u, \vartheta, w$  определяются все необходимые величины, и по формулам типа (111) вычисляются правые части (110) для решения задачи второго приближения. Процедура повторяется нужное число раз. Ясно, что громоздкость применяемых методов не позволяет использовать их для решения неординарных задач – моделей совместно протекающих процессов деформирования и тепломассопереноса.

**Модели ползучести** зачастую рассматриваются как квазистатические, т.е. в деформационных расчетах силами инерции пренебрегают. Для модели линейного упруговязкого тела исходным является выражение [33]:

$$\sigma + n\dot{\sigma} = E\varepsilon + Hn\dot{\varepsilon}, \quad (112)$$

где  $E$  – «длительный», а  $H$  – «мгновенный» модули упругости;  $E, H, n = \text{const}$ . При начальном условии  $\varepsilon(0) = \varepsilon(t)|_{t \rightarrow 0} = \varepsilon_0 = \sigma_0/H$  решение (112) имеет вид

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} + \sigma_0 \left( \frac{1}{H} - \frac{1}{E} \right) \exp \left( -\frac{Et}{Hn} \right). \quad (113)$$

Если при  $t = t_0$  разгрузить тело (т.е. положить  $\sigma_0 = 0$ ), то, начиная с этого момента, из (113) следует

$$\varepsilon = \varepsilon(t) = \varepsilon_0 \exp \left( \frac{E(t - t_0)}{Hn} \right). \quad (114)$$

При  $t \rightarrow \infty \varepsilon(t) \rightarrow 0$ , т.е. деформация исчезает (тело упругоползучее).

В случае наличия у стержня постоянной, далее не меняющейся деформации  $\varepsilon = \varepsilon_0 = \text{const}$ , из (112) следует

$$\sigma = \sigma(t) = E\varepsilon_0 + (\sigma_0 - E\varepsilon_0) \exp \left( -\frac{t}{n} \right). \quad (115)$$

Эта зависимость описывает релаксацию (убывание до  $E\varepsilon_0$ ) напряжения при  $t \rightarrow \infty$ .

Основные уравнения теории установившейся ползучести (когда  $\dot{\epsilon}_i = \text{const}$ ) следуют, как и ранее, из уравнений теории упругости, модифицированных методом, аналогичным теории пластичности, а именно:

- 1) для величины  $\dot{\epsilon}_i$  применяем ранее приведенные формулы;
- 2) предполагаем, что  $\dot{\epsilon}_i$  связана с интенсивностью напряжений так же, как скорость одномерной установившейся ползучести связана с растягивающим (сжимающим) напряжением и известна заранее,  $\dot{\epsilon}_i = \psi(\sigma_i)$ ;
- 3) результаты экспериментов с одномерной ползучестью представляются в виде  $\sigma_i = M^*(\epsilon_i)\dot{\epsilon}_i$ ;
- 4) физические уравнения связей напряжений и скоростей деформации приводятся к виду, учитывающему условие несжимаемости ( $\dot{\epsilon}_{av} = 0$ ):

$$\sigma_x - \sigma_{av} = \frac{2}{3} \frac{\sigma_i}{\dot{\epsilon}_i} \dot{\epsilon}_x, \quad \tau_{xy} = \frac{1}{3} \frac{\sigma_i}{\dot{\epsilon}_i} \dot{\gamma}_{xy} \text{ и т.д.}$$

Таким образом, имеется формальная аналогия теории установившейся ползучести с теориями упругопластических деформаций и течения.

### 1.3. Многоуровневые модели

Разработка новых материалов и эксплуатация изделий из них потребовали уточнения и усложнения известных реологических моделей, включения в них информации о структуре и свойствах вещества на микро- (атомно-молекулярном) и мезоуровнях (учет различных дефектов, межзеренных границ, неоднородности химического состава). Появились модели, сочетающие феноменологический подход с микроскопическим, причем первый играл основную роль, определяя макропараметры описания и форму уравнений, а второй – вспомогательную, устанавливая связи между макро- и микропараметрами либо вводя в уравнения различные формы нелокальности [9,10,12,17,18,30,36,139,140,205–207].

В случае временной нелокальности говорят о «среде с памятью», предполагается, что «память» обусловлена особенностями микроструктуры среды [30,139]. Координатная нелокальность в уравнениях движения также обусловлена особенностями структуры материала (в особенности кристаллов) и взаимодействий микро- и мезоструктурных единиц [30,140].

Известны также модели неоднородных сред, в которых осуществляется усреднение по объемам, содержащим представительное количество микро- и макрообъектов, и находятся эффективные поля и параметры [205–207]. В этих подходах макроописание содержит в себе информацию о микро- и мезоструктуре вещества и его кинетических свойствах, которая фактически постулируется, поскольку не известна. Если уравнение движения содержит нелокальные (т.е. интегральные) операторы, то идентификация вида и параметров ядер таких операторов по результатам механических испытаний – трудная задача. Определение эффективных параметров (модулей упругости, коэффициентов Пуассона и т.п.) по структурным моделям аналогично вычислению кинетических коэффициентов методами статистической физики, когда результат зависит от произвольно выбранного вида взаимодействия

атомов. Известно, что во всех сколько-нибудь ответственных теплофизических и гидродинамических моделях используются параметры переноса, определенные экспериментально, а не расчетным путем. Поэтому наиболее перспективным с практической точки зрения представляется использование простых локальных моделей сплошной среды с обязательной экспериментальной их идентификацией.

Третьим, относительно новым, направлением в развитии реологических моделей, является так называемая структурно-аналитическая механика (САМ) [10–12]. Ее появление призвано, как считают авторы работы [10], способствовать преодолению неполноты макроскопического описания, объединению методов механики сплошной среды (где структура материала считается известной) и физики твердого тела (где анализ структуры – задача исследований). Основная идея САМ – решение обеих задач в самосогласованной постановке, при которой решение краевых задач механики сплошной среды сочетается с решением задач эволюции структуры (в частности, движения дислокаций) в рамках ФТТ.

Реализация этой сложной программы потребовала введения усложненных моделей сплошной среды (среды Коссера и др.), тензоров моментных напряжений, понятий мотора и моторного анализа и др. Простейшее уравнение движения при этом имеет вид

$$\rho \ddot{U}_l = \nabla_i \sigma_{il} - \frac{1}{2} e_{ikl} \nabla_k \nabla_i \mu_{ij} - \frac{1}{2} e_{ikl} \nabla_k M_i + F_l, \quad (116)$$

где  $\sigma_{ij} = \partial \Pi / \partial \varepsilon_{ij}$  – силовые напряжения,  $\mu_{ij} = \partial \Pi / \partial \chi_{ij}$  – моментные напряжения,  $\Pi$  – плотность упругой энергии,  $F_l$  – компоненты объемных сил,  $M_i$  – компоненты объемных моментов,  $e_{ikl}$  – символы Леви–Чевита,  $\chi_{lk} = \nabla_l \omega_k$ ,  $\omega_k = \frac{1}{2} e_{ikl} \omega_{ij}$ ,  $\omega_{ij} = \nabla_i U_j$ .

При построении модели двухуровневой среды [10] на микроуровне (внутри структурных элементов) задаются поля перемещений. Вводится тензор микродисторсии  $\beta_{ij}^{(1)} = \nabla_i^{(1)} U_j^{(1)}$ . Предполагается отсутствие дисклинаций и вводятся пластическая дисторсия  $\beta_{ij,p}^{(1)}$  и тензор плотности дефектов на микроуровне  $\alpha_{ij}^{(1)} = -e_{ikl} \nabla_k^{(1)} \beta_{ij,p}^{(1)}$ , скорость генерации пластической дисторсии  $\dot{\beta}_{ij,p}^{(1)} = -e_{ikl} v_k^{(1)} \alpha_{ij}^{(1)}$ . На втором уровне (макроуровне) «точками» среды служат элементы первого уровня, вводятся средняя по объему  $V_1$  элемента первого уровня дисторсия

$$\psi_{ij} = \frac{1}{V_1} \int_{V_1} \beta_{ij}^{(1)} dV$$

и тензор макродисторсии  $\beta_{ij}^{(2)} = \nabla_i^{(2)} U_j^{(2)}$ . После громоздких преобразований в итоге получены уравнения макроуровня:

$$\rho \ddot{U}_j^{(2)} = \nabla_i^{(2)} \sigma_{ij} + F_j; \quad \nabla_k^{(2)} \mu_{kij} + \sigma_{ij} - \tau_{ij} + M_{ij} = \frac{1}{3} \rho d_{ik}^{(2)} \ddot{\psi}_{kj}, \quad (117)$$

где

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial \Pi}{\partial \gamma_{ij}^I}, \quad \tau_{ij} = \frac{\partial \Pi}{\partial \psi_{ij}^I}, \quad \mu_{kij} = \frac{\partial \Pi}{\partial \chi_{kij}^I}, \dots$$

Громоздкость и сложность моделей, рассмотренных далее в [10] и [12], нарастает. Авторы не смущает, что введение все новых и новых величин ведет за собой и включение в описание новых, заведомо не известных параметров, определение которых экспериментально – неразрешимая задача. Анализ моделей САМ [10,12] приводит к «диагнозу», ранее сформулированному для аналогичных построений в других областях механики [208]: мы имеем дело с «механикоподобной» математикой, практическое использование методов и результатов которой невозможно.

## 2. Модели диффузии

### 2.1. Процессы твердотельной диффузии

Ряд макромоделей диффузии уже был рассмотрен ранее (ФТВД, 2006, № 2, 3). Отвлекаясь от микромеханизмов диффузии, всю совокупность феноменологических математических моделей ее в твердых телах можно классифицировать следующим образом: объемная диффузия, каналируемая, реакционная и диффузия в физико-химических процессах.

**Объемной диффузией** называются диффузионные процессы, протекающие в объеме монокристалла или в зернах поликристаллических тел. Модели объемной диффузии обычно используются для интерпретации результатов экспериментов и определения коэффициентов диффузии [2,7,32,41]. Рассматриваются одно-, двух- и трехмерные модели диффузии и взаимной диффузии в средах однородных и неоднородных, одно- и многофазных, линейных и нелинейных, стационарных и нестационарных (с изменением во времени коэффициента диффузии или (и) изменяющимся местоположением границ областей). Неоднородность систем макроскопическая: рассматриваются слоистые, неоднородные и слоисто-неоднородные системы [8,32,39,43].

К **каналируемой диффузии** относят ее «ориентированные» разновидности: диффузию вдоль межзеренных границ (зернограничную), вдоль поверхностей кристалла, вдоль протяженных дефектов, по направлению действия сил (различного происхождения) [15,41,42,131,193]. Сюда же относятся различные модели «аномального» массопереноса (при ударной деформации тел) [32,209–212]. Специфика моделей каналируемой диффузии заключается в их маломерности (одно- и двумерные системы) и больших (иногда – на несколько порядков) коэффициентах диффузии. Иногда рассматриваются модели взаимодействующих видов массопереноса – объемной и каналируемой диффузии (классический пример – модель Фишера).

**Реакционной диффузией** называется [32] класс диффузионных процессов, связанных с образованием и ростом слоя новой фазы, ростом эпитаксиальных слоев [8,19,114]. Сюда же относятся имеющие диффузионную природу процессы сварки разнородных металлов, коррозионные процессы, процессы химико-термической обработки и гомогенизации гетерогенных сплавов. Процессы термической деградации композитов также сопровождаются реакционной диффузией.

*Диффузия в физико-химических процессах* является главенствующим процессом в совокупности их, одновременно протекающих на поверхности кристаллов и в порах пористых тел. Это процессы окисления, фазовых переходов, абсорбции, адсорбции, фильтрации, осмоса, электропереноса, химических реакций [7,8,32,39,41,43,78,89,93]. Поскольку физико-химические процессы протекают практически при всех твердотельных технологических процессах, прогноз диффузионных процессов и управление ими является актуальной задачей, стимулирующей развитие методов построения и исследования соответствующих математических моделей [41,48,82,84,85,93,97,112,114].

## **2.2. Математические модели диффузии**

При большом разнообразии твердотельных систем и диффузионных процессов в них вполне обозримо число различных классов математических моделей, многие из которых адекватны для различных на первый взгляд ситуаций [32,131]. Наиболее полным обзором этих моделей является монография [131], в которой рассмотрены два класса моделей: 1) с постоянным коэффициентом диффузии (одно-, двух- и трехмерная диффузия при различных условиях в областях простейших форм); 2) с переменным коэффициентом диффузии (зависящим от пространственных координат, времени или концентрации). Такая классификация моделей имеет свои преимущества, однако носит частный характер. Анализ моделей, рассмотренных в [131] (и во всех других известных источниках), показывает, что их совокупность может быть описана семью пунктами (кластерами) – классификацией «7НЕ» (см. подразд. 3.3. в ФТВД № 1, 2006).

Основным вопросом моделирования процессов массопереноса в деформируемых телах является построение уравнений диффузии в нестационарной (с переменными размерами области, плотностью и другими параметрами) среде. Несмотря на наличие работ, в которых такие задачи рассматриваются [8,39,42,114,131,209], общее решение проблемы отсутствует.

## **3. Модели теплопереноса**

Модели теплопереноса в твердых телах крайне многочисленны (литературные источники, число которых легко увеличить, ранее уже приводились). В [138] было показано, что вся совокупность моделей охватывается классификацией «7НЕ». Как и в случае диффузии, моделирование теплопроводности в нестационарных (с изменяющимся размером областей) системах встречается с трудностями [11,29,31]. Подробное рассмотрение моделей теплопереноса в настоящей работе излишне, поскольку имеется большое число монографий и обзоров [11,25,27–31,63,64,78,90,92,94–101,117,132–138,155,174,175,213].

## **4. Неординарные модели**

### **4.1. Взаимосвязанный тепло- и массоперенос**

Математические модели взаимосвязанного переноса тепла и массы в линейной постановке изучены давно (работы А.В. Лыкова и его школы [25,31,133,153]). Нелинейные модели начали исследоваться недавно

[31,214]. Система линейных уравнений в «каноническом» виде (модель сушки капиллярно-пористого влажного тела) [153]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = K_{11} \nabla^2 T + K_{12} \nabla^2 U, \quad \frac{\partial U}{\partial t} = K_{21} \nabla^2 U + K_{22} \nabla^2 T, \quad K_{ij} = \text{const} \quad (i, j = 1, 2). \quad (118)$$

Здесь  $T$  – температура,  $U$  – влагосодержание тела (аналог концентрации). Система (118) может быть представлена в виде

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \tilde{K}_{11} \nabla^2 T + \tilde{K}_{12} \frac{\partial U}{\partial t}, \quad \frac{\partial U}{\partial t} = \tilde{K}_{21} \nabla^2 U + \tilde{K}_{22} \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (119)$$

где  $\tilde{K}_{ij}$  просто выражается через  $K_{ij}$  ( $i, j = 1, 2$ ).

Известны различные обобщения модели [118], в частности на случаи гиперболических и нелинейных уравнений переноса [153,214]. Система последних имеет вид [214]:

$$\begin{aligned} C_1(U_1) \frac{\partial U_1}{\partial t} &= A_1 \operatorname{div}(\lambda_1(U_1) \nabla U_1) + B_1 \operatorname{div}(\lambda_2(U_2) \nabla U_2), \\ C_2(U_2) \frac{\partial U_2}{\partial t} &= A_2 \operatorname{div}(\lambda_2(U_2) \nabla U_2) + B_2 \operatorname{div}(\lambda_1(U_1) \nabla U_1). \end{aligned} \quad (120)$$

После линеаризации (замена  $\lambda_i(U_i)$  и  $C_i(U_i)$  на постоянные в некоторых достаточно узких диапазонах значений  $U_i$  ( $i = 1, 2$ )) система (120) переходит в (118).

Специфика переноса в твердых телах состоит в том, что зависимость коэффициентов переноса (диффузии, теплопроводности, теплоемкости) от температуры сильнее, чем от концентрации примесей (которая обычно мала и слабо влияет на параметры). Поэтому важно получить конкретизацию уравнений (120) для приближения «твердотельной нелинейности», когда перенос массы линеен, а перенос энергии (тепла) нелинеен. Для одномерного случая уравнения Онзагера (подстановка которых в уравнения баланса тепла и массы и дает искомую разновидность (120)) были получены в виде [117]:

$$q_T = -\lambda_\Sigma(T) \frac{\partial T}{\partial x} - D_T(T) \frac{\partial \rho}{\partial x}, \quad (121)$$

$$q_\rho = -D(T) \frac{\partial \rho}{\partial x} - \frac{\rho D(T)}{2T} \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (122)$$

Здесь  $q_T$ ,  $q_\rho$  – плотность потока соответственно тепла и массы;

$$\lambda_\Sigma(T) = \lambda(T) + \frac{\rho D_T(T)}{2T}, \quad D_T(T) = \frac{kTD(T)}{2m_0}, \quad D(T) = \frac{h}{3} \left( \frac{kT}{m_0} \right)^{1/2},$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $m_0$  – масса частиц,  $h$  – постоянная решетки. Для коэффициентов уравнений (121) и (122) выполняется правило симметрии кинетических коэффициентов  $L_{ik} = L_{ki}$  [117].



#### 4.2. Модели термомеханики

Модели этого класса описывают взаимосвязанные процессы теплопереноса и деформирования (упругого, пластического, ползучести) твердых тел. Известны модели термодиффузии [11,30,31,34], термопластичности [31,200,202] и модели теплопереноса в растягиваемых телах (термин «термоползучесть» не является общепринятым) [11,215,216].

**Термоупругость.** Система уравнений нестационарной связанной термоупругости имеет вид [34]:

$$\rho \ddot{\mathbf{U}} = \mu \nabla^2 \mathbf{U} + (\lambda + \mu) \text{grad div } \mathbf{U} + \mathbf{F} - (3\lambda + 2\mu) \alpha_T \nabla T, \quad (123)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \nabla^2 T + \Phi - (3\lambda + 2\mu) C_V^{-1} \alpha_T T_0 \text{div } \dot{\mathbf{U}}, \quad (124)$$

где  $\mathbf{U}$ ,  $T$  – соответственно смещение и температура в точке тела;  $\mu$ ,  $\lambda$  – модули упругости,  $\alpha_T$  – коэффициент линейного теплового расширения (средний по интервалу  $(T_0, T)$ ;  $T_0$  – начальная температура тела;  $a$ ,  $C_V$  – соответственно температуропроводность и удельная объемная теплоемкость тела;  $\mathbf{F}$  – объемная сила, действующая на тело;  $\Phi$  – функция плотности источников тепла в теле (не связанных с деформированием). Последний член в правой части (123) – сила, обусловленная термическим расширением тела, а в правой части (124) – теплогенерация, связанная с изменением объема (деформированием) тела. Система уравнений (123), (124) линейна, коэффициенты в ней считаются постоянными, что делает ее достаточно грубым приближением. Ограничением приложения этой модели являются также условия  $(T - T_0)/T_0 \ll 1$  и  $T_0 = \text{const}$ , принятые при ее выводе [34]. Известны нелинейные и нестационарные обобщения этой модели [28–31,217], в приложениях они практически не применяются. Использование модели в конкретных областях основано, напротив, на редукциях системы (123), (124) различного рода [35,101,318,219].

**Термопластичность.** Вывод уравнений термопластичности основывается на представлении свободной энергии  $F$  в виде [31]:

$$dF = SdT + \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} + \psi_\beta d\rho_\beta, \quad (125)$$

где  $\psi_\beta$  – химический потенциал компонента  $\beta$ ,  $\rho_\beta$  – его концентрация. Использование разложения  $F$  в ряд по степеням инвариантов тензора деформации, гипотезы о малости деформаций и соотношений теории пластичности после достаточно сложных выкладок приводит к уравнению движения в перемещениях:

$$\begin{aligned} & \mu(1-\omega) \nabla^2 \mathbf{U} + \left( \lambda + \mu - \frac{1}{3} \mu \omega \right) \text{grad div } \mathbf{U} + 2(\Phi_\varepsilon, \text{grad}[\mu(1-\omega)]) + \\ & + \text{grad} \left( \lambda + \frac{2}{3} \mu \omega \right) \text{div } \mathbf{U} - \text{grad} \left[ (2\mu + 3\lambda) \frac{V - V_0}{3V_0} \right] + \mathbf{F} = \rho \ddot{\mathbf{U}}. \end{aligned} \quad (126)$$

В (126) присутствуют добавочные, по сравнению с (123), функции:  $\omega$  – функция А.А. Ильюшина;  $(\Phi_\varepsilon, \nabla[\mu(1-\omega)])$  – скалярное произведение тензора

деформации  $\Phi_\epsilon$ , выраженного через компоненты вектора  $\mathbf{U}$ , на вектор  $\nabla[\mu(1-\omega)]$ ;  $\mu, \lambda$  – переменные модули;  $(V - V_0)/V_0$  – относительное изменение удельного объема, обусловленное теплопереносом, фазовыми и химическими превращениями,

$$\frac{V - V_0}{V_0} = 3 \left[ \alpha_T (T - T_0) + \sum_{\beta=1}^B \alpha_\beta (\rho_\beta - \rho_{\beta 0}) \right]. \quad (127)$$

Параметры  $\alpha_T$  и  $\alpha_\beta$  в (127) определяются функциями

$$\alpha_T = \frac{1}{T - T_0} \int_{T_0}^T \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial T} dT, \quad \alpha_\beta = \frac{1}{\rho_\beta - \rho_{\beta 0}} \int_{\rho_{\beta 0}}^{\rho_\beta} \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial \rho_\beta} d\rho_\beta, \quad (128)$$

где  $L$  – линейный размер тела. Уравнение теплопереноса, совместно с уравнением движения (126) дающее модель термопластичности, приводится к виду [31]:

$$\rho C_V \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\lambda_{TT} \nabla T) + \text{div}(\lambda_{T\beta} \nabla \rho_\beta) + \mu_\beta \frac{\partial \rho_\beta}{\partial t} + \Pi_T - \Pi_D, \quad (129)$$

где  $\lambda_{TT}$  – коэффициент теплопроводности;  $\lambda_{T\beta}$  – «перекрестный» коэффициент, описывающий поток тепла, образованный переносом  $\beta$ -го компонента;  $\Pi_T, \Pi_D$  – плотности источников тепла соответственно обычных и обусловленных деформированием тела. Величина  $\Pi_D$  выражается через параметры деформирования и температуру:

$$\Pi_D = T \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \epsilon_{kk} \frac{\partial}{\partial T} \left[ (3\lambda + 2\mu) \frac{V - V_0}{3V_0} \right] \right\}. \quad (130)$$

Таким образом, модель термопластичности – это система уравнений (126) и (129).

**Модели теплопереноса в растягиваемых телах.** В теплопереносе существует класс моделей переноса (теплопроводности, диффузии), именуемых «краевой задачей для областей с подвижной границей» [8,11,31]. Им посвящена обширная литература, однако анализ показывает [117], что речь идет о двух подклассах задач: задач Стефана (модели фазовых переходов) и задач для «добраиваемых» или «обрезаемых» областей. К деформируемым (растягиваемым или сжимаемым) телам эти модели отношения не имеют.

Моделей теплопереноса в растягиваемых телах мало [214,216]. В работе [215] рассматривается растяжение высоковязкого цилиндрического тела в теплопроводной среде, сопровождающееся ее нагреванием. Деформация цилиндра (удлинение по продольной координате  $z$  и уменьшение радиуса  $r^*(t)$ , описываемое с помощью радиальной координаты  $r$ ) выражалась уравнением неразрывности

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_r) + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0, \quad r^*(t) = r_0 \exp \left( -\frac{1}{2} \int_0^t \frac{\partial v_z}{\partial z} dt' \right). \quad (131)$$

Теплоперенос в растягиваемом цилиндре описывался уравнением

$$\frac{\partial T}{\partial t} + v_r \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{a}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + C_V^{-1} \Phi(r, z), \quad r \in (0, r^*(t)). \quad (132)$$

Эта модель является «полусвязанной»: если температура тела  $T = T(r, z, t)$  зависит от радиальной скорости деформации  $v_r$  (уравнение (132)), то поле скоростей  $\mathbf{v} = \mathbf{v}(r, z, t)$  определяется только гидродинамической частью задачи.

Более простая одномерная модель теплопроводности в движущемся и одновременно растягиваемом стержне предложена в [216]. Деформация и движение стержня описываются «эффективной» скоростью, входящей в конвективный член уравнения теплопереноса:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + v_e \frac{\partial T}{\partial x} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (133)$$

Здесь  $v_e = (v_0 + \alpha x)(1 + \alpha t)^{-1}$ , где  $v_0$  – скорость поступательного движения,  $\alpha$  – скорость растяжения,  $\alpha = \dot{\epsilon}$  ( $\epsilon$  – относительное удлинение). Как можно судить по [215, 216], обе модели построены «вручную», какие-либо общие принципы их построения для нестационарных систем отсутствуют. Метод введения в (133) «эффективной» скорости  $v_e$  сомнителен.

#### 4.3. Модели массомеханики

Для этих моделей справедлива та же классификация, что использована для моделей термомеханики, т.е. массопругость, массопластичность и диффузия в растягиваемых телах. В силу аналогии между описанием тепло- и массопереноса соответствующие неординарные модели близки к моделям теплопереноса.

**Массопругость.** Величина свободной энергии единицы объема изотропной среды, содержащей примеси с малой концентрацией  $C$  [8]:

$$F(\epsilon_{ij}, C) = F(0, C) + G \left( \epsilon_{ik} - \frac{\delta_{ik}}{3} \epsilon_{ll} \right)^2 + \frac{1}{2} K \epsilon_{ll}^2 - \beta C \epsilon_{ll}, \quad (134)$$

где  $G, K$  – упругие постоянные,  $\epsilon_{ik}$  – компоненты тензора деформации. Из (134) следует

$$\sigma_{ij}(\bar{r}) = \left( \frac{\partial F}{\partial \epsilon_{ij}} \right)_C = -\beta \delta_{ij} C(\bar{r}) + K \delta_{ij} \epsilon_{ll}(\bar{r}) + 2G \left( \epsilon_{ij} - \frac{\delta_{ij}}{3} \epsilon_{ll} \right),$$

откуда находятся деформации, обусловленные примесью:

$$(\epsilon_{ij})_{\sigma_{ij}=0} = \frac{\beta \delta_{ij}}{3K} C = \delta_{ij} \omega C.$$

Здесь  $\omega = \beta/3K$  – линейный коэффициент концентрационного расширения – аналог  $\alpha_T$  в термоупругости. Стационарное (при  $\dot{\mathbf{U}} = 0$ ) уравнение массопругости в перемещениях принимает вид

$$3\left(\frac{1-\nu}{1+\nu}\right)\text{grad div } \mathbf{U} - \frac{3}{2}\left(\frac{1-2\nu}{1+\nu}\right)\text{rot rot } \mathbf{U} = 3\omega \text{ grad } C. \quad (135)$$

Полная модель массопругости включает в себя, наряду с (135), и уравнение диффузии. Для твердого раствора сферической симметрии уравнение (135) приводится к легко интегрируемому виду:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial U}{\partial r} - \frac{2U}{r^2} = \left(\frac{1+\nu}{1-\nu}\right)\omega \frac{dC(r)}{dr}. \quad (136)$$

Уравнение диффузии в упругом поле в предположении постоянной диффузионной подвижности примесных атомов:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = b \nabla(C \nabla \mu), \quad (137)$$

где  $b$  – подвижность,  $\mu$  – химический потенциал диффундирующих частиц. С учетом соотношений

$$D = b k T, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{\epsilon_{ij}, T} = \Omega \left(\frac{\partial F}{\partial C}\right)_{\epsilon_{ij}, T}$$

уравнение (137) для случая сферической симметрии приводится к виду

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left\{ \left[ 1 + \frac{\Omega}{k T} \left( U_0 + 6 K \omega^2 \left( \frac{1-2\nu}{1-\nu} \right) \right) C \right] \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 C \right\}, \quad (138)$$

т.е. к уравнению с эффективным коэффициентом диффузии

$$D_{\text{eff}} = D \left[ 1 + \frac{\Omega}{k T} \left( U_0 + 6 K \omega^2 \left( \frac{1-2\nu}{1-\nu} \right) \right) C(r) \right],$$

где  $\Omega$  – полный объем,  $U_0$  – энергия смешения твердого раствора. Таким образом, несмотря на определенную «диффузионную специфику», модель массопругости по формально-структурным признакам близка к модели термоупругости.

**Массопластичность:** В пластически деформируемой среде плотность потока массы [8]:

$$q_m = -D(t) \nabla C + \mathbf{v} C, \quad (139)$$

где  $\mathbf{v}$  – локальная скорость перемещения среды,  $C$  – локальная концентрация. Из условия несжимаемости материала при пластическом деформировании и уравнения непрерывности следует (для одномерного случая):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (140)$$

Для однородной среды  $v_x = x \dot{l}/l$ , где  $l = l(t)$  – толщина образца,  $x$  – расстояние точки материала от поверхности образца. Уравнение (140) принимает вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\dot{l}}{l} x \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (141)$$

Однородные граничные условия второго рода для (141) таковы:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=l(t)} = 0. \quad (142)$$

Подстановками

$$\xi = \frac{l_0}{l(t)} x, \quad \tau = \int_0^t \frac{l_0^2}{l^2(t')} D(t') dt'$$

(где  $l_0$  – начальная толщина образца) задача (141), (142) приводится к виду

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2}, \quad \left. \frac{\partial C}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} = \left. \frac{\partial C}{\partial \xi} \right|_{\xi=l_0} = 0. \quad (143)$$

Решение задачи (143) при любых начальных условиях затруднений не вызывает.

Изложенный подход [8] более прост (так как рассматривается частный случай), чем ранее изложенный для модели термопластичности [31]. Там же (в [31]) имеется вывод уравнений массопластичности, аналогичный выводу уравнений термопластичности. Сама модель массопластичности близка к модели термопластичности [31].

*Диффузия в области переменных размеров* рассматривалась в [32,209]. Для тела, испытывающего однородную деформацию растяжения или сжатия, диффузия описывается уравнением

$$D \exp(-2\varepsilon) \frac{\partial^2 C}{\partial x'^2} = \frac{\partial C}{\partial t}, \quad (144)$$

где  $x' = x - u$  – координата в подвижной системе координат  $Ox'$ , движущейся с постоянной скоростью относительно системы  $Ox$ ;  $\varepsilon = \ln(l/l_0)$ ,  $l_0$ ,  $l$  – размеры тела соответственно в исходный и произвольный моменты времени. Рассмотрение модели в [32] завершается замечаниями авторов, сильно снижающими ее значимость. Суть их состоит в констатации экспериментально обнаруженного сильного изменения коэффициентов диффузии в зависимости от скорости деформации.

## 5. Принципы развития парадигмы

### 5.1. Выводы по анализу парадигмы

Исходя из поставленной цели – определения тех элементов теплофизической парадигмы, которые могут быть интегрированы в формирующуюся (находящуюся лишь в самой начальной стадии развития) парадигму ТФДТ – сформулируем краткие выводы, вытекающие из осуществленного рассмотрения моделей микро-, мезо- и макроуровня.

**Модели микроуровня.** 1. В рамках физической механики решаются задачи взаимодействия и движения в микросистемах (с характерными размерами до 10 nm). Температура и концентрации примесей в этих задачах играют роль параметров. Модели преследуют цель объяснения и, частично, описания поведения микросистем и для интерпретации данных макроэкспериментов не годятся. Взаимодействие различных процессов переноса не описывается. 2. Модели твердотельной диффузии (диффузионные модели микроуровня) оперируют коэффициентами диффузии, энергиями активации и диффузии – микропараметрами, для которых получены различные формулы, сделаны в ряде случаев численные оценки. Макроперенос и влияние полей концентраций примесей на процессы деформирования эти модели не описывают. 3. Модели теплофизики конденсированного состояния основное внимание уделяют выводу формул для коэффициентов теплопроводности при различной структуре твердого тела и действующих механизмов теплопереноса. Интерес представляют имеющиеся зависимости коэффициента теплопроводности от температуры, давления и других макропараметров. Методы тепловых расчетов и учета взаимодействия полей температур и деформаций отсутствуют.

**Модели мезоуровня.** 4. К системам мезоуровня применяются методы классической и неравновесной термодинамики, позволяющие устанавливать связи между деформационными и теплообменными характеристиками. Полученные формулы могут быть полезны при построении макроскопических моделей. 5. Большинство этих формул, в особенности относящихся к тепло-массопереносу, содержат величины макроуровня. Специфических для мезоуровня моделей, отличных от микро- и макромоделей, не обнаружено. Зачастую тепло- и массоперенос в мезосистемах описывается макромоделями, обоснования этого (с учетом ограничений макроописания) отсутствуют. 6. Наносистемы образуют подкласс мезосистем и имеют выраженную специфику, никак не учитываемую, так как в моделях деформирования преобладает микроподход, а в моделях тепло-массопереноса – макроподход. Встречаются нуль-мерные модели теплопереноса, базирующиеся на балансовых – обыкновенных дифференциальных – уравнениях.

**Модели макроуровня.** 7. Модели механики сплошной среды (упругости, пластичности, ползучести) базируются на уравнениях Ламе, не описывающих диссипативные процессы. Модели пластичности весьма сложны, а ползучести – сильно идеализированы. Учет в моделях свойств реальных тел (нелинейности, сочетания упругости и вязкости и т.п.) ведет к сложным математическим конструкциям (в частности, нелинейным интегральным уравнениям). 8. Многоуровневые модели, относительно новые, в которых пытаются одновременно описать деформирование на разных уровнях по принципу «матрешки» (т.е. поглощения, путем усреднения, описания микроуровня описанием мезо- или макроуровня) дают весьма громоздкие, практически не пригодные для включения в неординарные модели, уравнения. 9. Неординарные модели, учитывающие взаимодействие различных видов переноса, строятся в рамках теорий термо- и массоупругости, термо- и массопластичности. Эти теории имеют серьезные (указанные выше) недостатки.

### 5.2. Направления развития парадигмы

Из изложенного следуют, на наш взгляд, такие направления развития парадигмы теплофизики деформируемых тел.

1. Выделение двух этапов: первого, на котором строится и исследуется базисная система моделей, и второго, на котором базисные модели обобщаются на более реалистические системы.

2. Базисные модели – линейные локальные модели деформирования и теплопереноса (ординарные модели) и модели взаимодействующих процессов (неординарные модели). Рассматриваются однородные системы простейшей формы (плита, цилиндр, шар).

3. Модели п. 2 обобщаются на неоднородные системы – слоистые и слоисто-неоднородные системы (с непрерывной неоднородностью в каждом из слоев).

4. Модели пп. 2 и 3 обобщаются на нестационарные системы – с переменными во времени параметрами или (и) с изменением со временем размеров системы.

5. Базисным уравнением деформирования вместо уравнения теории упругости в перемещениях (уравнения Ламе) служит полученное гиперболическое (телеграфное) уравнение, которое обобщается на случаи пластической деформации и ползучести.

6. Ординарные модели теплопереноса в случае слабонестационарных систем строятся на основе известных моделей переноса в областях с движущейся границей и метода функций Грина.

7. Эти же модели для сильнонестационарных систем строятся на основе метода «диссипаторных цепочек» [117].

8. Модели «нанотеплофизики» строятся на основе конечно-разностных уравнений [117].

197. Л.А. Толоконников, *Механика деформируемого твердого тела*, Высшая школа, Москва (1979).
198. В.Н. Ионов, В.В. Селиванов, *Динамика разрушения деформируемого тела*, Машиностроение, Москва (1987).
199. *Механические свойства материалов под высоким давлением*, Х.Л. Пью (ред.), Мир, Москва (1973).
200. Н.С. Можаровский, Е.А. Антипов, *Упругопластическое формирование и разрушение материалов при нестационарных силовых и тепловых воздействиях*, Вища школа, Киев (1985).
201. Л.С. Мороз, *Механика и физика деформаций и разрушения материалов*, Машиностроение, Ленинград (1984).
202. Л. Надаи, *Пластичность и разрушение твердых тел*, Т. 2, Мир, Москва (1969).
203. Г.С. Писаренко, Н.С. Можаровский, *Уравнения и краевые задачи теории пластичности и ползучести*, Наукова думка, Киев (1981).
204. *Закономерности ползучести и длительной прочности*. Справочник, С.А. Шестериков (ред.), Машиностроение, Москва (1983).

205. *Т.Д. Шермергор*, Теория упругости микронеоднородных сред, Наука, Москва (1977).
206. *Б.Е. Победря*, Механика композиционных материалов, Изд-во МГУ, Москва (1984).
207. *С.К. Кананун, В.М. Левин*, Метод эффективного поля в механике композитных материалов, Изд-во Петрозав. гос. ун-та, Петрозаводск (1993).
208. *П.В. Харламов*, Очерки об основаниях механики. Миры, заблуждения и ошибки, Наукова думка, Киев (1995).
209. *Л.Н. Ларионов, В.Ф. Мазанко, А.И. Носарь, В.М. Фальченко*, УФЖ **22**, 1518 (1977).
210. *Н.Б. Баландина, Б.С. Бокиштейн, А.Л. Петелин, А.С. Островский*, Металлофиз. новейшие технол. **18**, № 4, 45 (1996).
211. *В.Ф. Мазанко, В.М. Фальченко, Д.С. Герцирикен*, Доп. НАН України № 7, 100 (2000).
212. *В.В. Арсений, Д.С. Герцирикен, В.Ф. Мазанко, В.М. Миронов*, Доп. НАН України № 8, 82 (2001).
213. *В.С. Новиков*, Промтеплотехника **11**, 11 (1989).
214. *Ю.А. Михайлов, Ю.Т. Глазунов*, Вариационные методы в теории нелинейного тепло- и массопереноса, Зинатне, Рига (1985).
215. *В.М. Шаповалов, Н.В. Тябин*, ИФЖ **52**, 160 (1987).
216. *В.В. Попов*, ИФЖ **52**, 161 (1987).
217. *Дж. Оден*, Конечные элементы в нелинейной механике сплошных сред, Мир, Москва (1976).
218. *И.Е. Зино, Э.А. Тропп*, Асимптотические методы в задачах теории теплопроводности и термоупругости, Изд-во ЛГУ, Ленинград (1978).
219. *К.В. Фролов, Ю.Л. Израилев, Н.А. Махутов и др.*, Расчет термонапряжений и прочности роторов и корпусов турбин, Машиностроение, Москва (1988).

*I.R. Vengerov*

## THERMAL PHYSICS OF DEFORMABLE SOLIDS

(Review)

### IV. MACROLEVEL MODELS

The closing part of the review, see HPPT 2006, N 1–3. Macroscopic models of the continuum mechanics, theories of heat and mass transfer for the processes of partial and correlated pulse, heat and mass transfer have been considered. Principles of the TDS paradigm development in the future have been formulated, some results relating to the subject have been set forth.



PACS: 81.30.Kf, 71.27.+a, 71.38.+i, 75.50.Cc

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

## ЭФФЕКТЫ МАРТЕНСИТА В КОНТАКТАХ С МАНГАНИТАМИ

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

Статья поступила в редакцию 25 декабря 2007 года

*Показано, что гистерезис вольт-амперных характеристик (ВАХ) в контактах металл–манганит объясняется мартенситным превращением поверхности манганита в долгоживущую метастабильную фазу.*

### Введение

Колоссальное магнитосопротивление в манганитах (КМС) имеет перспективу широкого практического применения [1,2]. Так, в 2007 г. Albert Fert и Peter Grünberg получили Нобелевскую премию по физике за открытие эффекта гигантского магнитосопротивления, позволившего радикально увеличить плотность записи информации на магнитных дисках. Однако явление КМС изучено далеко не полностью [3]. В частности, еще не найден консенсус относительно самой природы КМС [4]. Это значительно осложняет исследование недавно обнаруженных гистерезисных эффектов в тонких пленках и микроконтактах металла с манганитами [5–24], интерес к которым подогревается открывающейся перспективой создания нового класса быстродействующих устройств.

Гистерезис ВАХ в контактах металл–перовскит наблюдается как при низких, так и при комнатных температурах, причем проводимость контакта (пропорциональная проводимости перовскита) может меняться в десятки раз [5–24]. Согласно фазовой диаграмме манганитов [25,26] такие изменения проводимости возможны при незначительной вариации состава кислорода на границе металл–перовскит, которая приводит к соответствующему уменьшению или увеличению концентрации дырок. Поэтому среди моделей, объясняющих гистерезис ВАХ контактов типа  $\text{Ag-La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , а также в контактах с купратами, наиболее популярна модель, в которой большое электрическое поле, сосредоточенное в окрестности микроконтакта, приводит в этой области к диффузии ионов кислорода [7,9,27]. В результате сопротивление контакта увеличивается, когда к металлу приложен большой отрицательный потенциал (ионы кислорода  $\text{O}^{2-}$  уходят от интерфейса, тогда концентрация дырок падает), и, наоборот, при положительном потенциале сопротивление

контакта падает, так как ионы кислорода диффундируют в сторону металла, а тогда концентрация дырок растет. Однако, как показал эксперимент [7], эта модель требует аномально большой скорости диффузии кислородных ионов, на пять порядков величины превышающей теоретические оценки.

В настоящей работе показано, что наблюдаемые в контактах с перовскитами гистерезисные явления можно объяснить, не привлекая медленные процессы диффузии кислорода.

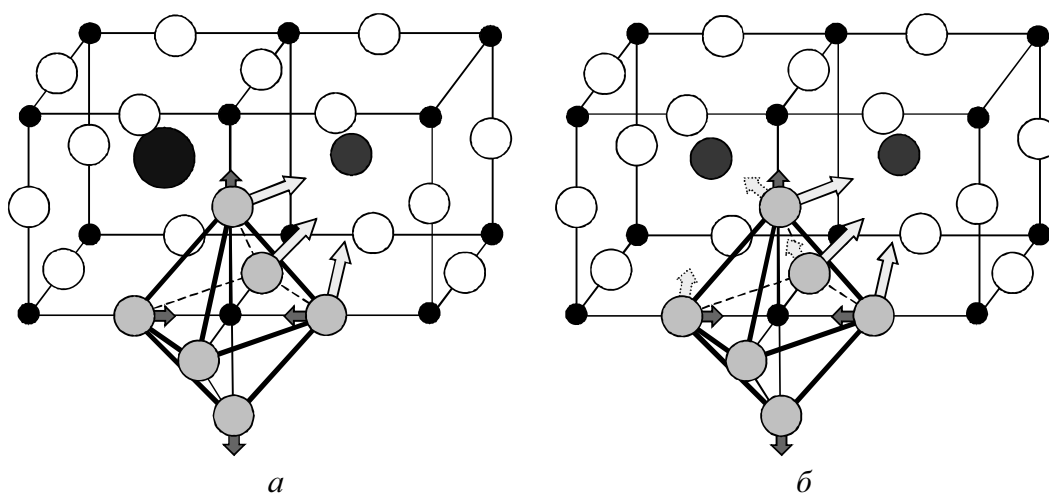
### 1. Природа эффекта гистерезиса в контактах с манганитами

Как известно [25,26,28–33], проводимость манганитов может сильно изменяться даже при малых подвижках ионов кислорода, происходящих в пределах элементарной ячейки кристалла. При этом существенную роль играют искажения Mn–O–Mn-связей и деформационные поля, которые в перовскитах типа  $A_{1-x}A'_x\text{MnO}_3$  характеризуются известным фактором толерантности [28–30]:

$$\text{tol} = \langle d_{A-O} \rangle / \sqrt{2} \langle d_{Mn-O} \rangle.$$

Здесь A – трехвалентный редкоземельный ион (La, Y, Pr); A' – двухвалентный щелочной ион (Ca, Sr, Ba);  $\langle d_{A-O} \rangle$  и  $\langle d_{Mn-O} \rangle$  – средние расстояния от иона кислорода до катионов соответственно A (A') и Mn. Фактор tol характеризует несоответствие размеров, которое возникает, когда ионы на узлах A' слишком малы, чтобы заполнить пространство в трехмерной сети октаэдров  $\text{MnO}_6$ . В идеальной кубической структуре перовскита фактор толерантности  $\text{tol} = 1$ . Эксперимент показывает [28,31,32], что при  $\text{tol} < 1$  октаэдры  $\text{MnO}_6$  предпочитают наклоняться и вращаться так, чтобы ионы кислорода смещались в сторону «пустого» пространства около A' (или A)-ионов. При этом расстояние между ионами Mn меняется незначительно, в основном искажаются (изгибаются) Mn–O–Mn-связи [28,29]. На рис. 1 большими стрелками показаны возможные направления смещений кислорода в Mn–O–Mn-цепочках, малыми темными стрелками – направления искажений, вызванных эффектом Яна–Теллера, которые в однородном металлическом состоянии манганита носят коллективный характер и поэтому незначительны [33].

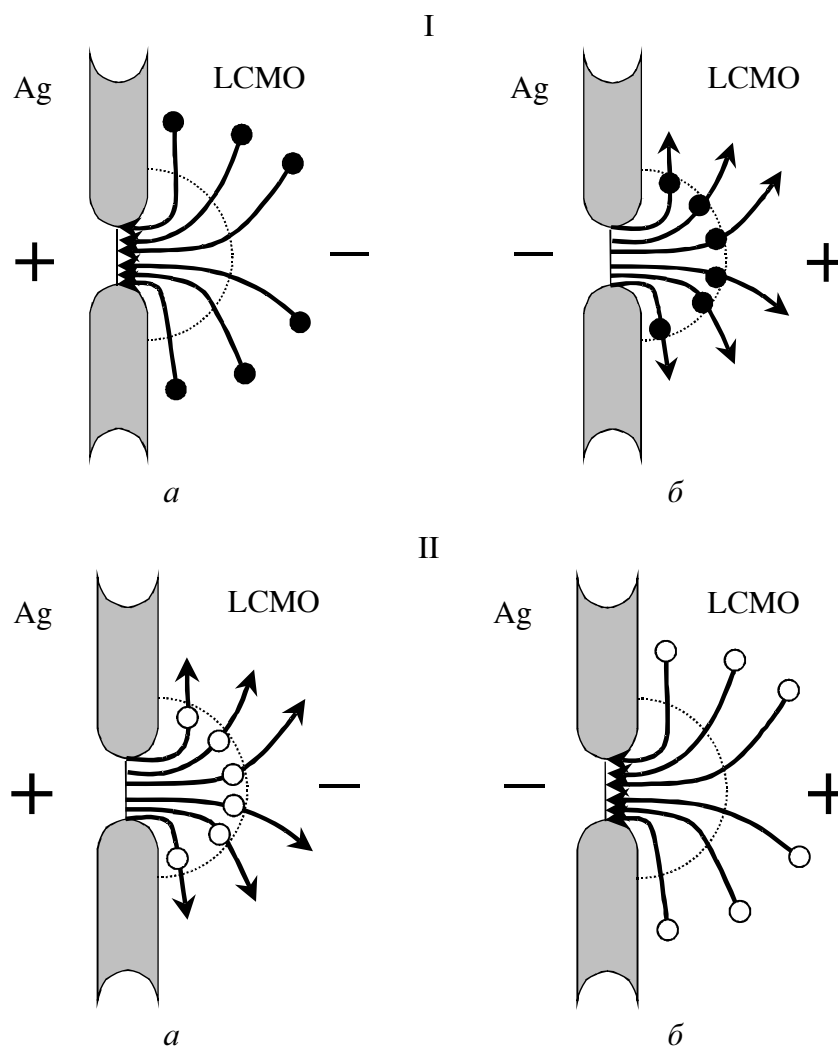
С ростом фактора толерантности tol монотонно уменьшается удельное сопротивление  $\rho$  манганита [28]. То есть для уменьшения  $\rho$  в области контакта металл–манганит необходимы действия, эффективные возрастанию фактора толерантности, а это такие искажения решетки перовскита, которые направлены к «спрямлению» Mn–O–Mn-связей, что делает решетку «более кубической». В кубической же структуре даже диэлектрик  $\text{LaMnO}_3$  становится металлом [34–37]. Понятно, что если не меняется состав, то такие искажения решетки манганита возможны только для его метастабильного (напряженного) состояния, что способствует проявлению кооперативных эффектов, которые, в свою очередь, приводят к фазовому расслоению в нано- и микромасштабах [38–40]. Аналогичные напряженные состояния возникают на поверхности манганита при инжекции зарядов высокой энергии в контактах металл–манганит.



**Рис. 1.** Направления смещений ионов кислорода в октаэдрах  $\text{MnO}_6$  (стрелки) в структуре перовскита, вызванные различием радиусов ионов допантов в центрах кубов: *а* – размеры соседних катионов отличаются, *б* – совпадают, что приводит к неопределенности (и к фрустрациям)

В этих областях подвижки ионов кислорода ограничены элементарной ячейкой кристалла, процесс перестройки структуры имеет упорядоченный кооперативный характер, а на границе между перестраиваемой областью и остальным объемом перовскита возникают внутренние напряжения. В совокупности подобными характеристиками обладают мартенситные превращения [41,42].

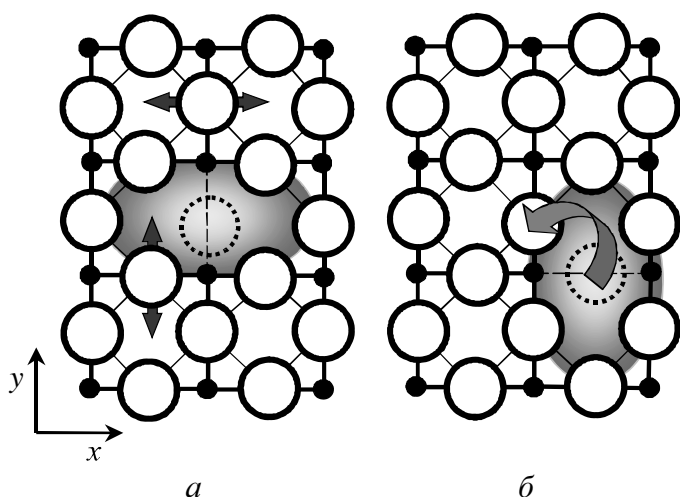
Анализ экспериментальных данных [5–24] показывает, что движущим механизмом, заставляющим смещаться ионы кислорода в контактах металл–перовскит, является не электрическое поле, а приложенный к контакту потенциал  $e|V|$ , благодаря которому носители заряда приобретают избыточную энергию  $\Delta E = e|V|$  на интерфейсе. Для электронов эта энергия достигается при положительном напряжении (рис. 2,а), а для дырок – при отрицательном напряжении на металле (рис. 2,б). При дефиците кислорода на поверхности манганита имеются кислородные вакансии [43–45], способные захватывать электроны проводимости (что напоминает [7] известные *F*-центры [46]). Если при захвате вакансией электрона избыточная энергия удовлетворяет условию  $\Delta E = e|V| > E_a$ , где  $E_a$  – энергия активации для иона кислорода, то становится возможным перескок кислорода в соседнюю ячейку (рис. 3), что, с учетом кооперативных эффектов [38–40], характерных для мартенситного перехода, и приводит к гистерезису ВАХ. В разд. 2 показано, что гистерезисные явления возможны и при отсутствии кислородных вакансий – достаточно того, что в манганите всегда имеются флуктуационные скопления допантов [33,47], способные захватывать дырки. Например, для манганита  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  при  $x = 1/3$  вероятность того, что рядом окажутся две ячейки, в центре которых расположены ионы  $\text{Ca}^{2+}$ , равна  $P = 1 - (1 - x)^6 = 0.91$ , т.е. «сдвоенными» оказывается большинство допантов. Это приводит к явлению «фрустрации» (см. рис. 1) и к возможности захвата дырок на подобных



**Рис. 2.** Концентрация линий тока электронов (●, I) и дырок (○, II) в окрестности контакта Ag–LCMO при положительном (а) и отрицательном (б) потенциалах на инжекторе Ag. Только в случаях I, а для электронов и II, б для дырок энергия  $e|V|$  набирается на интерфейсе контакта. Пунктир – область концентрации электрического поля

флуктуациях допантов. Такие процессы захвата имеют случайный характер, но в результате кооперативного процесса образования мартенсита проводимость контакта увеличивается. Причем в отличие от «кислородного» варианта гистерезиса при «дырочном» сценарии рост проводимости контакта должен наблюдаться не при плюсе, а при минусе на инжекторе (см. рис. 2 и разд. 3).

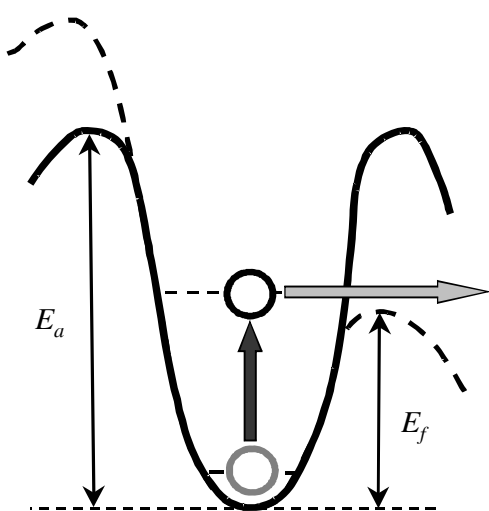
В микроконтактах (а правильнее сказать – наноконтактах размером  $\sim 100\text{--}1000 \text{ \AA}$ ) реализуется сильная концентрация тока на границе раздела (интерфейсе) металл–манганит (рис. 2). В этом же районе концентрируется электрическое поле, приложенное к контакту [48]. В большинстве работ, посвященных гистерезису ВАХ в микроконтактах с манганитами, предполагается, что именно это поле обеспечивает диффузию вакансий ионов кислорода в окрестности интерфейса, что и приводит к изменению сопротивления



**Рис. 3.** Вакансия в решетке перовскита (а) и ее динамика (б) после захвата электрона с избыточной энергией  $\Delta E > E_a$  (направление смещения кислорода показано изогнутой стрелкой). Большие кружки – ионы кислорода, маленькие – ионы Mn, не показаны катионы La и Ca (масштабы не соблюдены)

микроконтакта [7,9]. Действительно, электрическое поле искажает потенциальную яму, в которой локализована вакансия (ион) кислорода (рис. 4), где  $E_a$  – соответствующая энергия активации. Но это искажение незначительное [49]. Так, для контакта диаметром  $D$  при напряжении  $V$  потенциальный барьер для вакансии понижается на величину порядка  $\delta V \sim eVa_0/D$ , где  $a_0$  – постоянная решетки манганита. При характерных величинах  $D \sim 400 \text{ \AA}$  и  $a_0 \approx 4 \text{ \AA}$  получаем  $\delta V \sim E_a a_0/D = 0.01E_a$ , т.е. даже при  $eV \approx E_a \approx 1 \text{ eV}$  [50] электрическое поле на поверхности контакта сравнительно мало и поэтому не «вышибает» вакансию из потенциальной ямы, а может только способствовать миграции вакансий кислорода.

Однако вакансия покидает потенциальную яму (рис. 4), если есть дополнительное возмущение (вертикальная стрелка), которое придает ей энергию, превышающую  $E_a$ . Когда такое возмущение создается тепловым движением ионов, частота перескоков  $\omega_a$  вакансии задается изменением свободной энергии



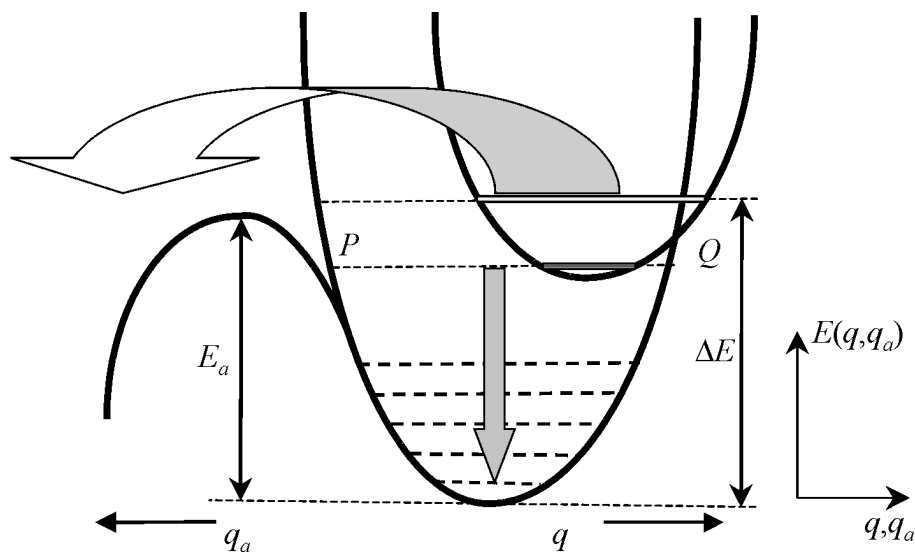
**Рис. 4.** Изменение рельефа потенциальной ямы для кислородной вакансии под влиянием электрического поля

$\Delta G = E_a - T\Delta S$ ,  $\omega_a = \nu_0 \exp(-E_a/kT)$  [51]. Здесь эффективная частота  $\nu_0 \sim \nu \exp(\Delta S/k_B)$  ( $\nu$  – характерная фононная частота), а соответствующая «энтропия активации перемещения»  $\Delta S$  обусловлена локальными искажениями решетки в активационном объеме  $\Omega_a$ , а также макроскопическим полем упругих напряжений, созданных вне малой области  $\Omega_a$ . Понятно, что при условиях  $kT, \delta V \ll E_a \sim 1 \text{ eV}$  электрическое поле незначительно влияет на скорость тепловой диффузии вакансий. А в манганитах даже при комнатной температуре это достаточно медленный процесс [7].

Ситуация меняется радикально, если необходимую энергию для активации процесса миграции вакансии (вертикальная стрелка на рис. 4) могут передать «горячие» носители заряда. При этом наиболее существенной является область контакта, где энергия носителей достигает максимальных значений. Так, электроны достигают максимальной энергии на интерфейсе при положительном потенциале на металле (см. рис. 2,а) и поэтому могут вызвать перестройку вакансий кислорода в этой области. Дырки же достигают максимальной энергии на интерфейсе при отрицательном потенциале на металле (рис. 2,б). Дырки не захватываются на кислородные вакансии, но могут сильно взаимодействовать со скоплениями допантов [33,52,53], что также может приводить к гистерезису ВАХ контактов с манганитами.

Рассмотрим вначале механизм передачи избыточной энергии от горячих электронов на кислородную вакансию. В проводимости манганитов первостепенное значение имеют цепочки Mn–O–Mn (рис. 3) [25,26,28,33]. Анализ экспериментальных работ [5–24] показывает, что наиболее сильный гистерезис ВАХ контактов металл–манганит, сохраняющийся и при комнатной температуре, достигается, когда на поверхности манганита имеются вакансии кислорода. Вакансия кислорода возникает при разрыве Mn–O–Mn-цепочки (рис. 3,а), причем недостаток отрицательного заряда ( $\sim 2e$ ) приводит к образованию заряженного комплекса (напоминающего «*F*-центр» [46]), способного захватывать до двух электронов [7]. На рис. 3,а маленькими стрелками показаны возможные направления возмущений Mn–O–Mn-связей при захвате электрона на подобный «*F*-центр». При этом если энергия электрона достаточно велика, то такой захват и приводит к миграции вакансии (рис. 3,б), а фактически – к перескоку одного из ближайших атомов кислорода на место вакансии.

Действительно, на атомарном уровне процесс диффузии вакансии кислорода напоминает химическую реакцию, основной вклад вносит группа ионов, ближайшая к вакансии, – так называемый «активированный комплекс» (аналог реакционного комплекса в физической химии [54], на рис. 3 это группа ионов и соответствующих  $\text{MnO}_6$ -октаэдров на границе вакансии). Такой комплекс и определяет высоту потенциального барьера  $E_a$  для диффузии вакансии в конфигурационном пространстве энергии  $E(q, q_a)$  (рис. 5) [51,55]. Число степеней свободы в активированном комплексе велико, поэтому его можно рассматривать как макроскопическую систему, для которой оправдано применение статистических соотношений. Активационный комплекс всегда имеет хотя бы одну степень свободы  $q_a$  (ее также называют «координатой реакции»), движение вдоль которой приводит к диффузии вакансии (рис. 5). Для перескока вакансии в соседнее равновесное состояние (см. рис. 3,б) необходимо, чтобы электрон, разогнавшийся в электрическом поле контакта (см. рис. 2,а) и попавший на активированный комплекс, передал ему свою избыточную энергию  $\Delta E = eV \geq E_a$ . В таком случае есть достаточно высокая вероятность того, что упругая энергия решетки, возникшая

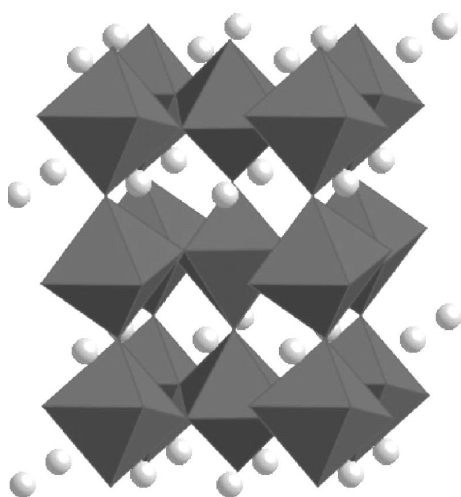


**Рис. 5.** Схема переброса иона кислорода через потенциальный барьер высотой  $E_a$ .  $E(q, q_a)$  – энергия комплекса «вакансия + окружение» как функция конфигурационных координат  $q, q_a$ . Если энергия возбуждения комплекса  $\Delta E < E_a$ , то система осциллирует между точками  $P$  и  $Q$ , отдавая энергию  $\Delta E$  фононам. При  $\Delta E > E_a$  появляется возможность выхода комплекса в направлении координаты реакции  $q_a$ . В реальном пространстве это соответствует скачку иона кислорода (рис. 3)

при деформации комплекса (рис. 5), проявится в направлении координаты реакции  $q_a$  [55]. В этом направлении энергия «активированного комплекса»  $E(q, q_a)$  имеет седловую точку, тогда как в других направлениях  $\{q\}$  конфигурационного пространства система сохраняет колебательные степени свободы. После ряда таких колебаний комплекс получает возможность для реализации диффузного скачка вакансии (на рис. 3,б этот процесс изображен изогнутой стрелкой). Разумеется, имеется также возможность для непосредственной релаксации энергии комплекса с излучением фононов [55] (стрелка вниз на рис. 5). Но такие процессы приводят только к разогреву контакта. В реальном пространстве «координате реакции»  $q_a$  соответствует угол поворота Mn–O-«гантели» в сторону вакансии кислорода. При повороте на  $90^\circ$  на место вакансии становится ион кислорода, соответственно вакансия «переместилась» на место, занимаемое ранее этим ионом (см. рис. 3,в). Заметим, что всего имеется 6 подвижных Mn–O-«гантелей», окружающих «F-центр» (рис. 3,а), и соответственно 6 вариантов для перескока вакансии кислорода. Но, как показано ниже, в макроскопической системе не все эти варианты оказываются эквивалентными, а гистерезис ВАХ возникает не только потому, что горячие электроны заставляют диффундировать вакансию, но еще и потому, что при образовании мартенсита система как целое стремится увеличить проводимость контакта.

## 2. Механизмы, управляющие Mn–O–Mn-связями

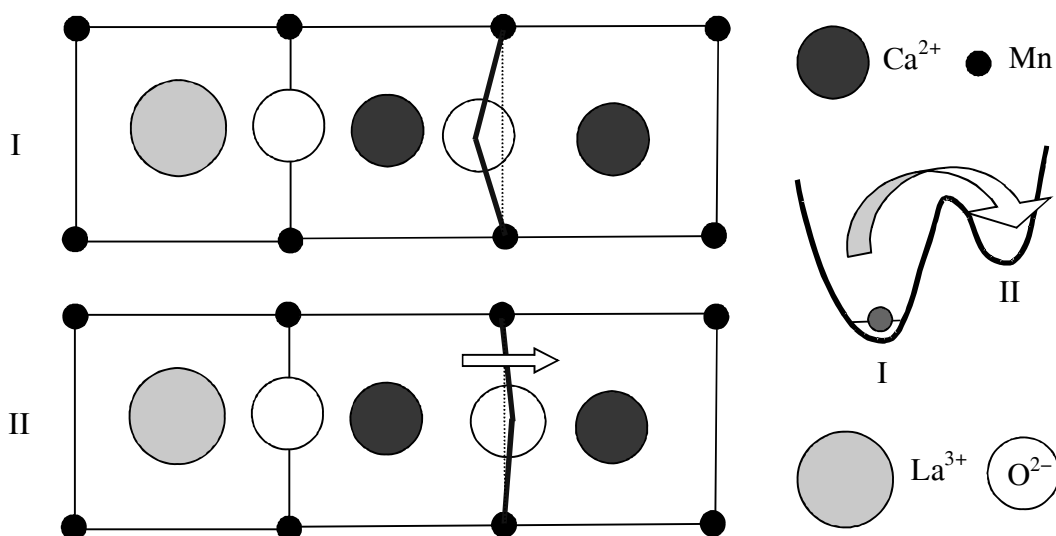
Как отмечалось в разд. 1, в манганитах всегда имеются флуктуационные скопления допантов, например два допанта (см. рис. 1) могут оказаться ря-



**Рис. 6.** Схема структуры перовскита LCMO с выделенными октаэдрами  $\text{MnO}_6$ . Круги отображают катионы  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  (масштабы не соблюдены)

дом с вероятностью  $P = 0.91$ . В результате большинство кислородных  $\text{MnO}_6$ -октаэдров стоит перед проблемой выбора допанта, в сторону которого реализуется наклон октаэдра, а фактически, в сторону которого искажаются  $\text{Mn-O-Mn}$ -связи (рис. 1,б) [29,30]. Эта проблема осложняется тем, что в структуре манганитов движение одного из  $\text{MnO}_6$ -октаэдров неизбежно влияет на положение других, «шарнирно» (через ион кислорода) связанных с ним других октаэдров (рис. 6) [33]. В результате два варианта изгиба  $\text{Mn-O-Mn}$ -связей (в сторону иона меньшего радиуса) оказываются не вполне эквивалентными (рис. 7), а система в целом приобретает макроскопически большое число метастабильных состояний. Разумеется, в равновесном

состоянии система стремится скоординировать изгибы  $\text{Mn-O-Mn}$ -связей так, чтобы получить минимум свободной энергии. При этом вариация локальных изгибов  $\text{Mn-O-Mn}$ -связей согласуется с возникающими полями кулоновских сил и упругих напряжений, а также с соответствующими деформациями (поворотами) орбиталей. Суммарный эффект всех подобных источников деформаций  $\text{Mn-O-Mn}$ -связей характеризуется фактором толерантности  $\text{tol}$  [25,28,30,33].



**Рис. 7.** Варианты искажения связей  $\text{Mn-O-Mn}$  при соседстве катионов одного размера: I – соответствует локальному минимуму энергии, II – метастабильному состоянию



Захват «горячих» дырок на флуктуационные скопления допантов также переводит систему  $\text{MnO}_6$ -октаэдров в неравновесное состояние, когда становятся возможными переключения  $\text{Mn-O-Mn}$ -связей из стабильных состояний в метастабильные (рис. 7). Процесс передачи энергии дырок на скопление допантов можно представить схемой, приведенной на рис. 5, где активированный комплекс состоит из  $\text{MnO}_6$ -октаэдров ближайшего окружения допантов (см. рис. 1, б), а «координатой реакции» является угол  $\text{Mn-O-Mn}$ -связи. Как и в разд. 1, координата  $q$  характеризует упругие искажения решетки. При достижении на контакте порогового напряжения  $e|V| > E_a^*$  (где  $E_a^*$  соответствует высоте потенциального барьера, разделяющего состояния I и II, рис. 7), появляется возможность изгиба  $\text{Mn-O-Mn}$ -связи в сторону метастабильного состояния II, когда энергия комплекса несколько выше. Возникновение подобных метастабильных искажений  $\text{Mn-O-Mn}$ -связей неизбежно сопровождается дальнедействующими полями упругих напряжений [28–30], в свою очередь, способствующих переходам других  $\text{Mn-O-Mn}$ -связей в метастабильные состояния. Более того, в процессе релаксации возбужденного состояния активированного комплекса по схеме рис. 5 система испускает фононы, что способно вызвать коллективный лазерный процесс – явление, хорошо известное в теории мартенситных переходов [56,57]. В таком случае переход в метастабильную фазу мартенсита приобретает лавинообразный характер, что отражается скачком тока на ВАХ контакта.

Таким образом, инжекция носителей может перевести систему  $\text{MnO}_6$ -октаэдров в метастабильное неравновесное состояние как при смещениях вакансий кислорода (см. рис. 3), так и при перестройке направлений изгибов  $\text{Mn-O-Mn}$ -связей (рис. 7). Если предположить, что при таком переходе сохраняются соотношения линейной неравновесной термодинамики, то движущей силой перехода является стремление системы снизить производство внутренней энтропии [58]. Иными словами, система стремится согласовать степени свободы  $\text{Mn-O-Mn}$ -связей и возникающие при этом упругие поля так, чтобы снизить диссипацию энергии в токовом режиме. Это означает, что неравновесное состояние манганита, образующееся в результате инжекции носителей с энергией:  $\Delta E > E_a, E_a^*$ , должно иметь более высокую проводимость (более высокий фактор толерантности  $\text{tol}$ ), чем равновесное состояние, возникающее при медленном охлаждении манганита. То есть при образовании мартенсита на интерфейсе контакта металл–манганит проводимость контакта возрастает.

Устойчивый гистерезис ВАХ возникает тогда, когда время жизни образовавшегося неравновесного состояния поверхности манганита намного превышает время релаксации отдельных метастабильных состояний (типа изображенного на рис. 7, II). Если бы такие метастабильные состояния релаксировали *независимо друг от друга*, то согласно приведенной выше формуле  $\tau_0 \sim \nu \exp(\Delta S/k_B)$  [51] их время жизни при комнатной температуре и высоте разделяющего барьера  $E_a = 0.4 \text{ eV}$  составило бы всего несколько минут. Од-

на устойчивых ветвях ВАХ релаксация неравновесной фазы мanganита происходит в течение года [7]. А это говорит о том, что такая релаксация имеет коллективный характер. Иными словами, отдельные, не согласованные между собой переключения состояний Mn–O–Mn-связей, возникающие под действием тепловых флуктуаций, не могут разрушить устойчивого состояния мартенсита, равно как и несогласованные переключения Mn–O–Mn-связей под влиянием инжекции носителей не могут привести к образованию мартенсита. Объясняется это тем, что состояния мартенсита и матрицы (т.е. равновесного состояния мanganита) имеют близкие энергии, но принадлежат к бесконечно удаленным друг от друга точкам фазового пространства. Такая ситуация, характерная для спиновых стекол [59], проиллюстрирована на рис. 8, где схематически показаны процессы дробления фазового пространства для системы Mn–O–Mn-связей по мере снижения температуры (светлые стрелки) или образования неравновесной фазы при инжекции носителей с энергией  $\Delta E$  (темные стрелки). Прямые линии, исходящие из точек ветвления дерева, демонстрируют различные альтернативные возможности развития фазового состояния системы. Высоким температурам (или значениями  $\Delta E$ ) соответствует вершина рисунка, когда система легко блуждает по различным состояниям, поэтому имеется всего несколько альтернативных состояний (т.е. состояний, в которые система может релаксировать с равной вероятностью). Но по мере понижения температуры (или  $\Delta E$ ) каждое из образовавшихся ранее состояний, в свою очередь, приобретает альтернативные возможности реализации распределения парных позиций Mn–O–Mn-связей и т.д. Как видим (рис. 8), каждый последующий шаг выбора состояния системой зависит от предыстории, поскольку искажения потенциальных ям для

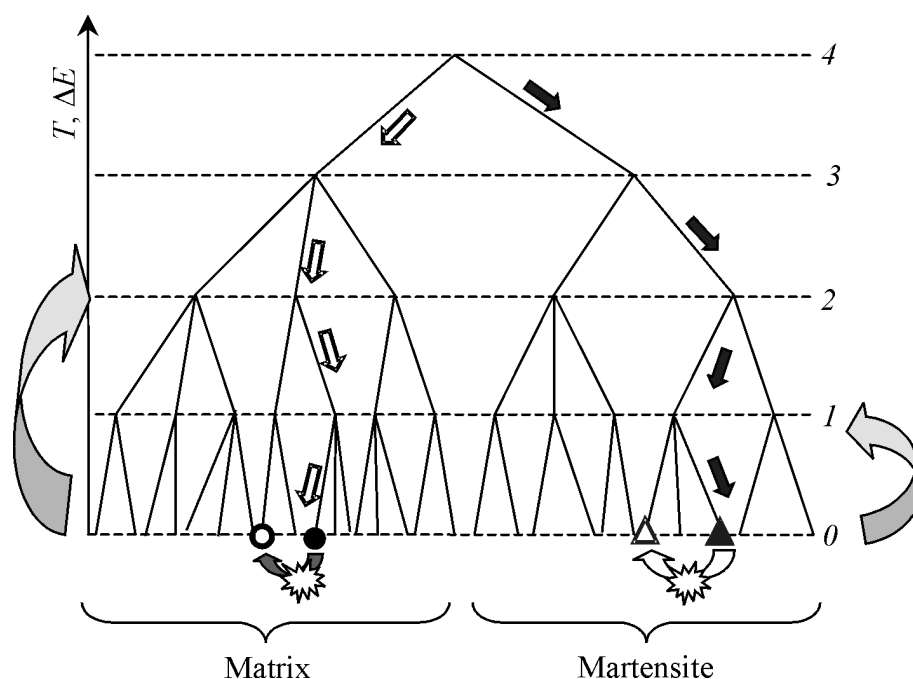


Рис. 8. Иерархическое дерево состояний мanganита

Mn–O–Mn-связей определяются случайными деформационными полями, которые, в свою очередь, зависят от реализации предыдущих переключений Mn–O–Mn-связей. В результате при снижении температуры система Mn–O–Mn-связей «конденсируется» в одно из макроскопически большого множества возможных состояний иерархического дерева (черный кружок на рис. 8). Рядом (по энергии и проводимости  $\sigma$ ) расположено другое, практически эквивалентное (по энергии и структуре манганита) состояние, отмеченное светлым кружком. Однако для того, чтобы фазовое состояние системы перебросить из положения (●) в положение (○), необходимо нагреть систему до уровня 2, что показано светлой фигурной стрелкой. То есть прямой процесс, показанный темной стрелкой, имеет очень малую вероятность.

Процесс образования мартенсита иллюстрирует правая сторона рис. 8 (темные стрелки). Это явление направляется стремлением системы минимизировать производство внутренней энтропии, в результате при образовании мартенсита система сразу же выбирает в фазовом пространстве траекторию, отличную от любого процесса термического охлаждения системы. После иницированного инъекцией горячих электронов выхода системы на стартовую позицию 4 (что при  $e|V| > E_a$ ,  $E_a^* > 0.4 \text{ eV} \approx 4600 \text{ K}$  соответствует сильному локальному разогреву «структуры Mn–O–Mn-связей») система быстро остывает до температуры окружающей среды (темный кружок на уровне 0). Образовался мартенсит, который может оставаться в устойчивом состоянии очень долго. Например, для переключения состояния мартенсита из позиции (▲) в позицию (Δ) необходимо разогреть его до уровня 1, а для перевода мартенсита в состояние матрицы (уровень 4) температура разогрева должна соответствовать величине  $E_a^* \geq 5000 \text{ K}$ , что намного превышает комнатную температуру. Поэтому даже при комнатной температуре флуктуации могут заставить систему блуждать между состояниями типа (▲) и (Δ), но она все равно остается в фазе мартенсита (не перейдет на левую часть иерархического дерева состояний рис. 8).

### 3. Эксперимент

Задачей проведенных в данной работе экспериментальных исследований было проверить возможность появления гистерезиса ВАХ контактов с манганитами, на поверхности которых вакансии кислорода практически отсутствуют. В этом случае, как показано в разд. 2, гистерезис ВАХ также может возникать благодаря взаимодействию дырок и флуктуационных скоплений допантов. А поскольку в микроконтактах дырки приобретают максимальную энергию при отрицательном потенциале на металле (см. рис. 2,б), то и переход в низкопроводящую мартенситную фазу должен наблюдаться в этой полярности потенциала.

Микроконтакты серебро–монокристалл манганита создавали по методике, подробно изложенной ранее [60]. Отбирали контакты с ярко выраженным гистерезисом ВАХ. Во всех случаях, когда манганит  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$

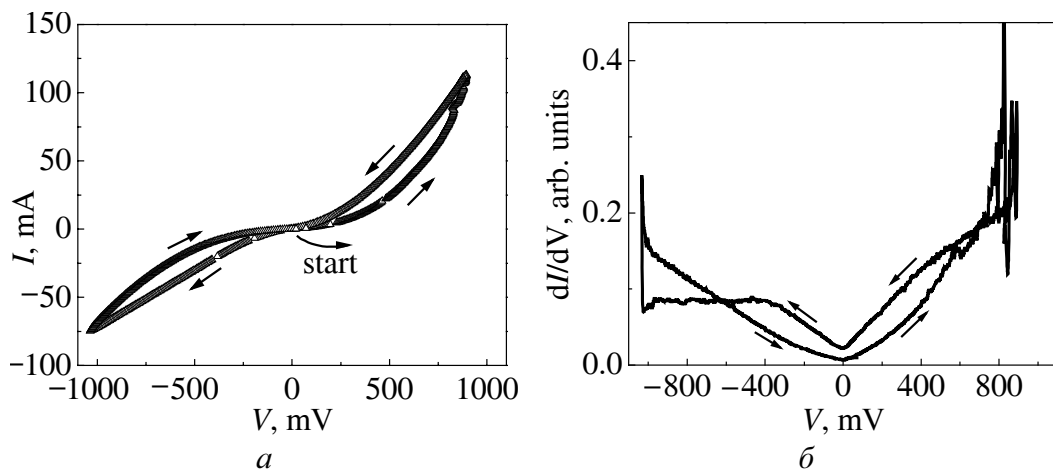


Рис. 9. Гистерезис ВАХ (а) и проводимость  $dI/dV$  (б) контакта Ag-LCMO

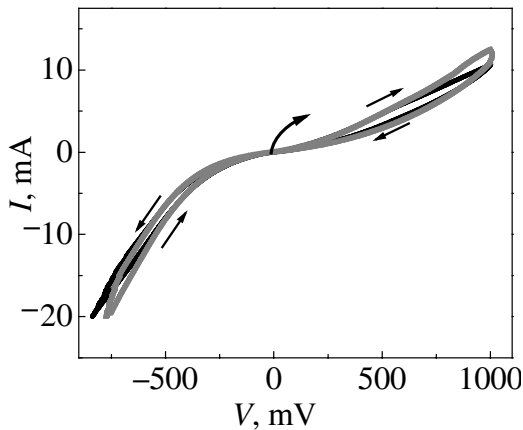


Рис. 10. Влияние магнитного поля на гистерезис ВАХ контакта Ag-LCMO: ● –  $H = 0$ , ▲ –  $H = 5$  Т

демонстрировал температуру перехода металл–диэлектрик  $T_C \approx 270$  К, переход контактов к низкоомному состоянию наблюдался при отрицательном потенциале на металлическом электроде. Примеры соответствующих ВАХ микроконтактов приведены на рис. 9 и 10, причем последний демонстрирует, что даже магнитные поля в 5 Т кардинально не меняют характер гистерезиса ВАХ. Это доказывает, что наблюдаемый гистерезис не связан с подстройкой магнитной подсистемы манганита. Гистерезис ВАХ появлялся, начиная с напряжений  $e|V| = 400\text{--}450$  meV, что характеризует высоту  $E_a^*$  потенциального барьера, разделяющего равновесные и метастабильные положения Mn–O–Mn-цепочек, а фактически – MnO<sub>6</sub>-октаэдров (см. рис. 1 и 7). При переходе в низкоомное состояние наблюдалось также скачкообразное изменение проводимости контактов, иногда приобретающее регулярный характер (рис. 9), что, скорее всего, объясняется известным стремлением мартенситов к формированию плоских, близких по размерам структур [41,42].

Согласно рис. 9,а для формы ВАХ контактов характерна зависимость  $I \propto |V|^\gamma$ , где параметр  $\gamma = 1.6$  для высокоомного состояния манганита, а  $\gamma = 0.8$  – для низкоомного (это значение ближе к ожидаемому  $\gamma \approx 0$  для обычного металла). Контакты, ВАХ которых приведены на рис. 9, 10, демонстрировали также «эффект памяти», т.е. устойчивое низкоомное состояние поверхности манганита после набора и сброса потенциала на металле. При приложении к контакту потенциала умеренной величины  $|V| \leq 0.3$  В <  $E_a^*$  состояние контакта в низкоомной фазе практически не менялось. Аналогичная устойчивость

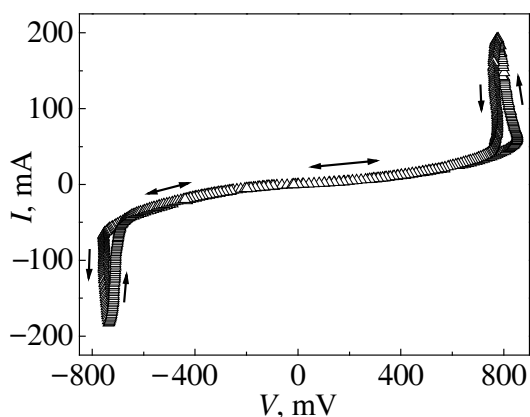


Рис. 11. ВАХ контакта Ag-LCMO с «вертикальными» гистерезисными участками,  $T = 4.2$  К

наблюдалась и для высокоомной ветви ВАХ. Как показано выше, такая устойчивость неравновесной фазы манганита обусловлена кооперативным эффектом фазового перехода интерфейса контакта в состояние мартенсита.

Однако встречались и контакты, для которых эффект памяти отсутствовал (рис. 11) вплоть до напряжений  $|V| \leq 0.5$  В. При напряжениях выше этих значений начинал проявляться гистерезис. Такие контакты демонстрировали практически линейный характер  $I$ – $V$ -зависимости, тогда как для контактов с эффектами памяти ВАХ всегда имела ярко выраженный нелинейный характер  $I \propto |V|^{\gamma}$  (см. рис. 9, 10). Отсутствие эффекта памяти говорит о том, что в данном случае перестроенное под влиянием тока состояние манганита имеет очень малый фазовый объем. То есть в системе не возникают макроскопические кооперативные эффекты. Например, инжекция тока вызывает переключение редких слабо взаимодействующих вакансий кислорода в тонкой (возможно, диэлектрической) прослойке на поверхности купрата [61]. Однако такое предположение еще требует проведения дополнительных исследований.

Результаты, полученные нами на манганите  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 1/3$ ) показывают, что фазовая диаграмма манганитов [25,26,30], согласно которой состав с  $x = 1/3$  является при низких температурах однородным ферромагнитным металлом, недостаточна для интерпретации неравновесных явлений. В частности, благодаря образованию метастабильных фаз при бездиффузном процессе контакты металл–манганит могут менять сопротивление в десятки раз при полном сохранении микроскопического состава манганита.

### Заключение

Проведенные в данной работе исследования гистерезиса ВАХ контактов металл–манганит, а также результаты [5–10] хорошо согласуются с моделью мартенсита – неравновесной метастабильной фазы, возникающей в результате бездиффузного процесса на поверхности манганита при инжекции тока. Характерный размер мартенситных включений порядка области концентрации тока, т.е. порядка диаметра контакта  $D \sim 100\text{--}1000$  Å. Этот размер соответствует наименьшим «металлическим» и «диэлектрическим» каплям, наблюдаемым сканирующим туннельным микроскопом [10,62], а также проявляющимся в измерениях шумовых параметров манганитов [63]. Бездиффузный характер мартенситных фазовых переходов в микроконтактах объясня-

ет, в частности, наблюдаемые аномально большие скорости зарождения и исчезновения доменов высокопроводящей фазы [7]. Как известно, распространение мартенсита может происходить со скоростью звука  $v_s$  [41,42]. Тогда для характерного для микроконтактов размера возникающего домена  $D \sim 100\text{--}1000 \text{ \AA}$  при  $v_s \sim 10^5 \text{ cm/s}$  получаем время образования мартенсита  $\tau = D/v_s \sim 10^{-11}\text{--}10^{-10} \text{ s}$ , что на три порядка меньше наблюдаемых в [7] времен образования метастабильных доменов.

Вне настоящего анализа оказалась ситуация, когда ВАХ контактов не демонстрировала эффекта памяти, что наблюдается, например, при токовом разрушении орбитально (зарядово)-упорядоченных состояний [14,18,19,21, 22,25]. Однако, по всей вероятности, и в таких системах решеточные (кооперативные) эффекты играют значительную роль при образовании структур в микромасштабном диапазоне.

1. *A.B. Ведяев*, УФН **172**, 1458 (2002).
2. *J. Žutić, S. Fabian, Das Sarma*, Rev. Mod. Phys. **76**, 323 (2004).
3. *E. Dagotto*, Science **309**, 257 (2005).
4. *C. Şen, G. Alvarez, E. Dagotto*, Phys. Rev. Lett. **98**, 127202 (2007).
5. *N.A. Tulina, S.A. Zver'kov, A. Arsenov, Y.M. Mukovskii, D.A. Shulaev*, Physica **C385**, 563 (2003).
6. *D.S. Shang, L.D. Chen, Q. Wang, W.Q. Zhang, Z.H. Wu, X.M. Li*, Appl. Phys. Lett. **89**, 172102 (2006).
7. *Y.B. Nian, J. Strozier, N.J. Wu, X. Chen, A. Ignatiev*, Phys. Rev. Lett. **98**, 146403 (2007).
8. *Н.А. Тулина, Л.А. Клинова*, ЖЭТФ **132**, 268 (2007).
9. *Н.А. Тулина*, УФН **177**, 1231 (2007).
10. *X. Chen, N.J. Wu, J. Strozier, A. Ignatiev*, Appl. Phys. Lett. **89**, 063507 (2006).
11. *D.E. Cox, P.G. Radaelli, M. Marezio, S-W. Cheong*, Phys. Rev. **B57**, 3305 (1998).
12. *A. Biswas*, Phys. Rev. **B63**, 184424 (2001).
13. *Y. Yuzhelevski, V. Markovich, V. Dikovskiy, E. Rozeberg, G. Gordetsky, G. Jung, D.A. Shulyatev, Ya.M. Mukavskii*, Phys. Rev. **B64**, 224428 (2001).
14. *V. Podzorov, B.G. Kim, V. Kiryukhin, M.E. Gershenson, S-W. Cheong*, Phys. Rev. **B64**, 140406 (2001).
15. *N.K. Pandey, R.P.S.M. Lobo, R.C. Budhani*, Phys. Rev. **B67**, 054413 (2003).
16. *V.G. Prokhorov, G.G. Kaminsky, V.A. Komashko, Y.P. Lee, A.I. Tovstolytkin, A.N. Pogorily*, ФНТ **28**, 1199 (2002).
17. *N.K. Pandey, R.P.S.M. Lobo, R.C. Budhani*, Phys. Rev. **B67**, 054413 (2003).
18. *A. Wahl, S. Mercone, A. Pautrat, M. Pollet, Ch. Simon, D. Sedmidubsky*, Phys. Rev. **B68**, 094429 (2003).
19. *J.S. Park, C.O. Kim, Y.P. Lee, V.G. Prokhorov, G.G. Kaminsky, V.A. Komashko*, J. Korean Phys. Soc. **42**, L309 (2003).
20. *A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki, Y. Tokura*, cond-mat/0409657 (2004).
21. *V. Markovich, G. Jung, Y. Yuzhelevski, G. Gorodetsky, A. Szewczyk, M. Gutowska, D.A. Shulyatev, Ya.M. Mukovskii*, Phys. Rev. **B70**, 064414 (2004).

22. D.D. Sarma, D. Topwal, U. Manju, S.R. Krishnakumar, M. Bertolo, S. La Rosa, G. Cautero, T.Y. Koo, P.A. Sharma, S-W. Cheong, A. Fujimori, Phys. Rev. Lett. **93**, 097202 (2004).
23. D.S. Shang, L.D. Chen, Q. Wang, W.Q. Zhang, Z.H. Wu, X.M. Li, Appl. Phys. Lett. **89**, 172102 (2006).
24. Susan Cox, J. Singleton, R.D. McDonald, A. Migliori, P.B. Littlewood, cond-mat/0705.4310 (2007).
25. M.B. Salamon, M. Jaime, Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
26. E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
27. A. Plecenik, M. Grajcar, P. Seidel, S. Takács, A. Matthes, M. Zuzcak, Š. Beňačka, Physica **C301**, 234 (1998).
28. H.Y. Hwang, S-W. Cheong, P.G. Radaelli, M. Marezio, B. Batlogg, Phys. Rev. Lett. **75**, 914 (1995).
29. M. García-Hernández, A. Møllergård, F.J. Mompeán, D. Sánchez, A. de André, R.L. McGreevy, J.L. Martínez, Phys. Rev. **B68**, 094411 (2003).
30. M. Ziese, Rep. Prog. Phys. **65**, 143 (2002).
31. P.G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio, H.Y. Hwang, S-W. Cheong, J.D. Jorgensen, D.N. Argyriou, Phys. Rev. **B56**, 8265 (1997).
32. H.M. Rønnow, Ch. Renner, G. Aeppli, T. Kimura, Y. Tokura, Sh. Renner, Nature **416**, 518 (2002).
33. В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов, ФНТ **26**, 231 (2000).
34. P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, A. Delin, O. Eriksson, Phys Rev **B65**, 064445 (2002).
35. T. Chatterji, F. Fauth, B. Ouladdiaf, P. Mandal, B. Ghosh, Phys. Rev. **B68**, 052406 (2003).
36. A. Yamasaki, M. Feldbacher, Y.-F. Yang, O. K. Andersen, K. Held, Phys. Rev. Lett. **96**, 166401 (2006).
37. Wei-Guo Yin, D. Volja, Wei Ku, Phys. Rev. Lett. **96**, 116405 (2006).
38. Jan Burgu, A. Moreo, E. Dagotto, Phys. Rev. Lett. **92**, 097202 (2004).
39. E. Dagotto, A. Moreo, JMMM **226–230**, 763 (2001).
40. M.J. Calderón, L. Brey, Phys. Rev. **B64**, 140403 (2001).
41. Б.Я. Любов, Кинетическая теория фазовых превращений, Металлургия, Москва (1969).
42. H. Warlimont, L. Delaey, Martensitic transformations in cooper-silver- and gold-based alloys, Pergamon Press, New York (1974).
43. С.В. Труханов, И.О. Троянчук, А.В. Труханов, И.М. Фита, А.Н. Васильев, A. Maignan, H. Szymczak, Письма в ЖЭТФ **83**, 36 (2006).
44. H.L. Ju, J. Gopalakrishnan, J.L. Peng, Qi Li, G.C. Xiong, T. Venkatesan, R.L. Greene, Phys. Rev. **B51**, 6143 (1995).
45. J.-M. Liu, Y.X. Zhang, Z.G. Liu, Y.W. Du, H.H. Zhang, Z. Yu, C.K. Ong, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 3167 (2002).
46. Дж. Займан, Принципы теории твердого тела, Мир, Москва (1974).
47. В.И. Belevtsev, ФНТ **30**, 563 (2004).
48. И.К. Янсон, ФНТ **17**, 275 (1991).
49. К.К. Kao, W Hwang, Electrical transport in solids, Pergamon Press, New York–Toronto (1981).

50. J.L. Routbort, S.J. Rothman, J. Appl. Phys. **76**, 5615 (1994).
51. Б.С. Бокиштейн, С.З. Бокиштейн, А.А. Жуховицкий, Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах, Металлургия, Москва (1974).
52. P.-G. de Gennes, Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
53. Л.П. Горьков, УФН **168**, 665 (1998).
54. С.У. Бенсон, Основы химической кинетики, Мир, Москва (1964).
55. Н. Мотт, Э. Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах, Т. 1, Мир, Москва (1982).
56. Jin-ming Zhang, J. Phys. **F14**, 769 (1984).
57. М.П. Каценко, Р.И. Минц, ЖЭТФ **75**, 2280 (1978).
58. И. Пригожин, От существующего к возникающему: время и сложность в физических науках, Наука, Москва (1985).
59. В.С. Доценко, УФН **163**, 1 (1993).
60. Д.И. Бойченко, А.И. Дьяченко, В.Ю. Таренков, В.А. Бойченко, И.Г. Гавриш, ФТВД **17**, № 4, 46 (2007).
61. А.И. Дьяченко, ФТВД **8**, № 1, 41 (1998).
62. M. Fäth, S. Freisem, A.A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts, J.A. Mydosh, Science **285**, 1540 (1999).
63. B. Raquet, A. Anane, S. Wirth, P. Xiong, S. von Molnár, Phys. Rev. Lett. **84**, 4485 (2000).

A.I. Dyachenko, D.I. Boychenko, V.Yu. Tarenkov

## MARTENSITE EFFECTS IN JUNCTIONS WITH MANGANITES

Hysteresis of the current-voltage characteristics (CVC) in metal–manganite junctions is shown to be explained by the martensitic transformation of manganite surface to a long-living metastable phase.

**Fig. 1.** Directions of oxygen ion displacements in octahedrons  $\text{MnO}_6$  (arrows) in the perovskite structure caused by the difference in dopant-ion radii in the centres of cubes:  $a$  – dimensions of neighbor cations differ from each other,  $\bar{o}$  – coincide, thus resulting in uncertainty (and in frustration)

**Fig. 2.** Concentration of electron ( $\bullet$ , I) and hole ( $\circ$ , II) current lines in the vicinity of Ag–LCMO junction for positive ( $a$ ) and negative ( $\bar{o}$ ) potentials at Ag injector. Only in cases I,  $a$  for electrons and II,  $\bar{o}$  for holes the energy  $e|V|$  is accumulated at junction interface. Dots – region of electric field concentration

**Fig. 3.** A vacancy in perovskite lattice ( $a$ ) and its dynamics ( $\bar{o}$ ) after trapping the electron with excess energy  $\Delta E > E_a$  (elbowed arrow – direction of oxygen displacement). Large circles – oxygen ions, small – Mn-ions. La and Ca cations are not shown (scale is not observed)

**Fig. 4.** Change in potential-well pattern for oxygen vacancy under electric field effect

**Fig. 5.** A scheme of oxygen ion throwing over potential barrier of height  $E_a$ .  $E(q, q_a)$  – energy of the vacancy + surrounding complex as a function of configuration coordinates  $q, q_a$ . If the energy of complex excitation  $\Delta E < E_a$ , the system oscillates between points  $P$



and  $Q$  and gives off energy  $\Delta E$  to phonons. For  $\Delta E > E_a$ , the complex may go out in the direction of reaction coordinate  $q_a$ . In a real space this corresponds to oxygen ion jump (Fig. 3)

**Fig. 6.** Sketch of LCMO-perovskite structure with  $\text{MnO}_6$ -octahedrons. Circles show cations  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  (scale is not observed)

**Fig. 7.** Versions of Mn–O–Mn bond distortion with one-size cation neighbors: I – corresponds to local energy minimum, II – metastable state

**Fig. 8.** Hierarchy tree for manganite states

**Fig. 9.** Hysteresis of CVC ( $a$ ) and conductivity  $dI/dV$  ( $\delta$ ) of the Ag–LCMO junction

**Fig. 10.** Magnetic field effect on CVC hysteresis for the Ag–LCMO junction: ● –  $H = 0$ , ▲ –  $H = 5$  T

**Fig. 11.** CVC of the Ag–LCMO junction with «vertical» hysteresis sections,  $T = 4.2$  K

PACS: 75.70.Kw

А.В. Безус, Т.Ю. Борисенко, Ю.А. Сирюк, В.В. Смирнов

## ВЛИЯНИЕ ПОДМАГНИЧИВАЮЩИХ ПОЛЕЙ НА ДОМЕННУЮ СТРУКТУРУ В ФЕРРИТ-ГРАНАТОВОЙ ПЛЕНКЕ

Донецкий национальный университет  
ул. Университетская, 24, г. Донецк, 83055, Украина  
E-mail: Julia@sktel.com.ua

Статья поступила в редакцию 7 июня 2007 года

*Экспериментально исследовано поведение доменной структуры (ДС) в двухслойной феррит-гранатовой пленке при изменении магнитных полей и температуры. Показано влияние магнитоэлектрического взаимодействия слоев на формирование ДС. Определена связь между величинами магнитоэлектрического взаимодействия (намагниченностью насыщения слоев) и фазовыми переходами в ДС другого слоя.*

Поведение ДС в двухслойных пленках феррита-граната вызывает особый интерес, т.к. на нее влияют не только наведенная и кубическая анизотропия, но и взаимодействие слоев. Благодаря оптической прозрачности пленки можно визуальным образом наблюдать поведение ДС при изменении взаимодействия между слоями, вызванном температурой или магнитным полем. Между слоями существуют как магнитоэлектрическое, так и обменное взаимодействия. В [1] обменное взаимодействие описывается введением дополнительных доменных границ (ДГ), параллельных поверхности раздела слоев и разделяющих некоторые домены верхнего и нижнего слоев. Экспериментально в [1] было установлено, что обменное взаимодействие между слоями феррит-гранатовых пленок минимально и составляет  $\sim 1.4$  К, если их соответствующие железные подрешетки параллельны.

В [2] изучены ориентационные фазовые переходы (ФП) в двухслойной пленке, индуцируемые полем смещения. Показано, что эти ФП обусловлены наличием однонаправленной обменной анизотропии и качественно отличаются по своей природе от известных в литературе. В [3] экспериментально исследовано поведение ДС при изменении температуры пленки, имеющей в одном из слоев точку компенсации  $T_c$ . Обнаружен спин-переориентационный ФП вблизи  $T_c$ . Предложены модели ДС, реализующиеся в исследуемом температурном интервале [4]. Поскольку результаты, полученные разными авторами для различных пленок, отличаются друг от друга, следует выбрать пленку с преобладающим типом взаимодействия, чтобы остано-

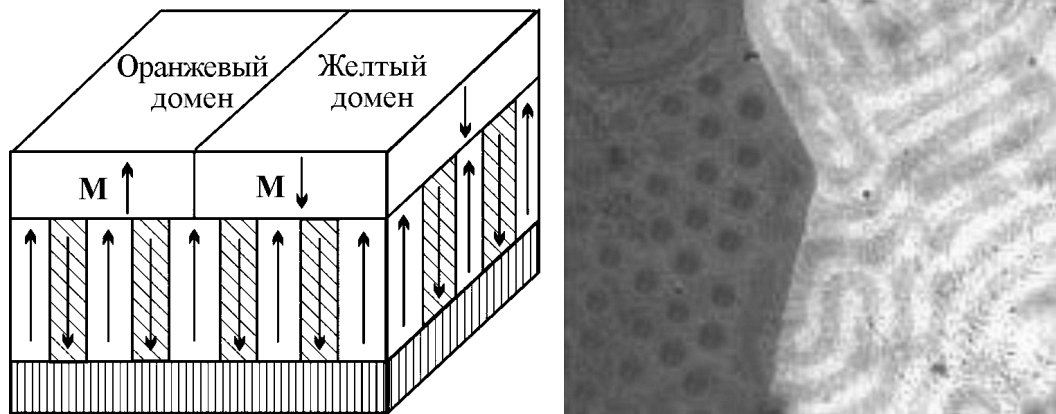
витель на одной и только одной концепции взаимодействия именно на этой паре слоев.

В настоящей работе поставлена задача экспериментально исследовать поведение ДС в двухслойной пленке, отличающейся от изученных в [1–4]: один из слоев пленки имеет большую намагниченность насыщения, т.е. создает большое подмагничивающее поле  $H_{bf}$ . Влияние этого поля на ДС и является предметом изучения.

### Описание экспериментальных результатов

Пленка выращена методом жидкофазной эпитаксии на гадолиний-галлиевом гранате с наведенной одноосной анизотропией вдоль оси  $\langle 111 \rangle$  перпендикулярно поверхности пленки. Верхний слой пленки состава  $(\text{TmBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ , нижний –  $(\text{YGdTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ . При комнатной температуре намагниченность насыщения верхнего слоя  $2.5 \cdot 10^{-2}$  Т, а нижнего –  $1.42 \cdot 10^{-2}$  Т. Исследования проводили на магнитооптической установке, в которой предусмотрены изменение температуры и действие магнитных полей: импульсного монополярного ( $H \sim 60 \cdot \frac{10^3}{4\pi}$  А/м,  $H_{\text{pul}} \uparrow \uparrow H_b > 0$ ) и поля смещения двух направлений. Если вектор  $H_b$  антипараллелен намагниченности внутри ЦМД, будем считать  $H > 0$ , если параллелен –  $H < 0$ . ДС наблюдали благодаря эффекту Фарадея.

В размагниченном состоянии пленки в верхнем слое наблюдали огромные домены неопределенной формы оранжевого и желтого цвета, создающие подмагничивающие поля разного знака, в нижнем слое – полосовую доменную структуру (ПДС). Модель ДС двухслойной пленки в размагниченном состоянии представлена на рис. 1. Если на пленку действовать полем смещения  $H > 0$ , то оранжевый домен увеличивается, а желтый уменьшается, т.е. вектор намагниченности  $\mathbf{M}$  внутри оранжевого домена параллелен  $H > 0$  ( $\mathbf{M} \uparrow$ ), в желтом – антипараллелен ( $\mathbf{M} \downarrow$ ). Если же на пленку действовать импульсным полем ( $\mathbf{H}_{\text{pul}} \uparrow$ ), то в области, находящейся под доменом с  $\mathbf{M} \uparrow$ , в нижнем слое формируется гексагональная решетка ЦМД ( $\text{РЦД}_1$ ), а под доменом с  $\mathbf{M} \downarrow$  сохраняется ПДС (рис. 2). Наблюдается «неоднородность» в распределении ДС нижнего слоя под границей между доменами с  $\mathbf{M} \uparrow$  и  $\mathbf{M} \downarrow$  верхнего слоя: у границы со стороны РЦД – короткие полосовые домены, на полосовом домене темного цвета со стороны ПДС – утолщения в виде ЦМД (зародыши ЦМД). Если увеличить поле смещения до  $155 \cdot \frac{10^3}{4\pi}$  А/м, то под доменом с  $\mathbf{M} \uparrow$  исчезает решетка ЦМД, а под доменом с  $\mathbf{M} \downarrow$  – полосовая структура, но вдоль границы наблюдаются ЦМД темного цвета. Из наблюдений можно сделать выводы о существовании влияния подмагничивающего поля одной пленки на ДС в другой. Во-первых, вектор намагниченности внутри ЦМД и полосовых доменов темного цвета направлен антипараллельно



**Рис. 1.** Модель доменной структуры двухслойной пленки. Направления векторов  $\mathbf{H}$  магнитных полей:  $H_{\text{pul}} \uparrow H_b > 0$ ;  $H_{\text{pul}} \downarrow H_b < 0$

**Рис. 2.** Доменная структура двухслойной пленки состава  $(\text{TmBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}/(\text{YGdTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$  после действия импульсного поля

приложенному полю. Во-вторых, ДГ между доменами с  $\mathbf{M} \uparrow$  и  $\mathbf{M} \downarrow$  верхнего слоя создает неоднородную намагниченность в нижнем слое, благодаря чему создается ЦМД из зародышей, наблюдавшихся ранее в полосовом домене.

Экспериментально исследованы условия формирования ДС в нижнем слое при различном знаке подмагничивающих полей (рис. 3). Под доменом с  $\mathbf{M} \uparrow$  импульсным полем при  $H \geq 0$  ( $H_{\text{pul}} \uparrow H_b > 0$ ) формируется гексагональная РЦД<sub>1</sub> с ЦМД темного цвета (рис. 3,а). При  $H_0 < H < 0$  ( $H_0 = -100 \cdot \frac{10^3}{4\pi}$  А/м)

формируется ПДС, а при  $H = H_0$  – сотовая структура: гексагональная решетка из шестиугольных доменов темного цвета на светлом фоне. Под доменом с  $\mathbf{M} \downarrow$  импульсным полем при  $H > H_0$  формируется ПДС, а при  $H < H_0$  – гексагональная РЦД<sub>2</sub> из светлых ЦМД с  $\mathbf{M} \uparrow$  на темном фоне (рис. 3,б). При этом вектор  $\mathbf{H}_{\text{pul}}$  антипараллелен  $\mathbf{H}$ . При снятии  $H < 0$  диаметр ЦМД увеличивается, и РЦД<sub>2</sub> сохраняется. При  $H > 0$  РЦД<sub>2</sub> приобретает форму сот. Таким образом, экспериментальные результаты показывают влияние двух направлений подмагничивающего поля верхнего слоя на условия формирования ДС в нижнем слое, поскольку при разном направлении  $\mathbf{M}$  в доменах верхнего слоя формируется различная ДС в нижнем слое.

Как видно из рис. 4, поле коллапса  $H_c$  для ДС с  $\mathbf{M} \downarrow$  (кривые 3, 4) остается постоянным в широком температурном интервале, в то время как для ДС с  $\mathbf{M} \uparrow$   $H_c$  уменьшается при повышении температуры. Температура Нееля нижнего слоя  $T_{N_2}$  больше  $T_{N_1}$  верхнего слоя. Такое различие температурной зависимости  $H_c$  кривых 3, 4 и 5 еще раз подтверждает влияние подмагничивающего поля, указывая на влияние температурной зависимости подмагничивающих полей разного знака верхнего слоя, т.е.  $H_{bf}(T)$ .

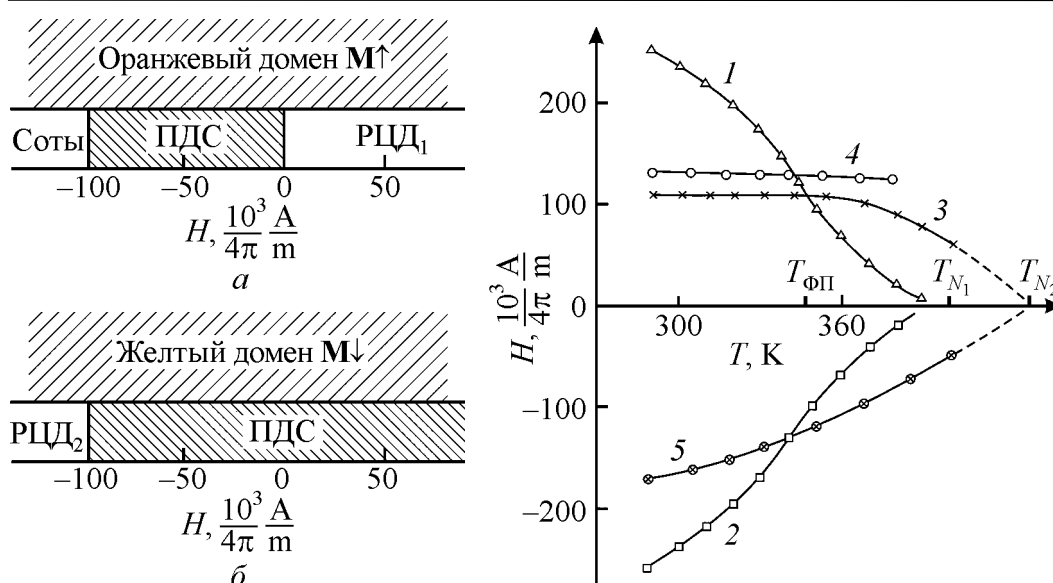


Рис. 3. Доменная структура нижнего слоя пленки в зависимости от поля формирования

Рис. 4.  $H$ - $T$ -диаграмма двухслойной пленки: 1, 2 – температурные зависимости  $H_c$  соответственно доменов  $M↓$  и  $M↑$  верхнего слоя; 3, 4 – температурные зависимости  $H_c$  ПДС и ЦМД с  $M↓$  нижнего слоя (темного цвета); 5 –  $H_c$  ПДС с  $M↑$  нижнего слоя (светлого цвета)

При 293 К импульсным полем в нижнем слое под доменом с  $M↑$  была сформирована РЦД<sub>1</sub> с периодом  $a = 11 \cdot 10^{-6}$  м и диаметром ЦМД  $d = 7.5 \cdot 10^{-6}$  м, а под доменом с  $M↓$  – полосовая ДС с периодом  $P = 8.5 \cdot 10^{-6}$  м. Затем поле было снято, и пленка нагревалась. ДС сохранялась при изменении температуры в интервале  $\Delta T = 60$  grad. При  $T_{\text{ФП}} = 353$  К РЦД<sub>1</sub> скачком распалась на разделенные страйпами блоки новой РЦД с другими параметрами, т.е. произошел спонтанный ФП первого рода с образованием зародышей страйпов и сохранением числа частиц [5]. Полосовая ДС также скачком перешла в волнообразную ДС, т.е. в ПДС тоже наблюдался ФП первого рода [6]. Как видно из рис. 4, фазовые переходы в ДС произошли при температуре, при которой величина поля коллапса домена с  $M↓$  верхнего слоя близка по величине  $H_c$  РЦД<sub>1</sub> и ПДС. Из этого можно заключить, что РЦД<sub>1</sub> и ПДС распадаются тогда, когда исчезает подмагничивающее поле верхнего слоя в домене с  $M↓$ .

### Выводы

Приведенные экспериментальные результаты показывают, что в данной двухслойной пленке взаимодействие между слоями носит магнитостатический характер, и для объяснения полученных особенностей ДС не надо учитывать другие виды взаимодействия и компенсационные границы между слоями. Это связано с тем, что один из слоев имеет намагниченность насыщения гораздо больше, чем второй, что приводит к значительной величине подмагничивающих полей от этого слоя.

1. A.H. Bobeck, S.L. Blank, H.J. Levinstein, Bell Syst. Tech. J. **51**, 431 (1972).
2. А.И. Беляева, О.В. Милославская, В.П. Юрьев, В.А. Потакова, ФТТ **26**, 3250 (1984).
3. Ю.А. Мамалуй, Ю.А. Сирюк, Изв. РАН. Сер. физ. **71**, 556 (2007).
4. А.В. Безус, Ю.А. Мамалуй, Ю.А. Сирюк, Функциональные материалы **11**, 491 (2004).
5. Ю.А. Мамалуй, Ю.А. Сирюк, А.В. Безус, ФТТ **45**, 1645 (2003).
6. В.А. Заблоцкий, К.В. Ламонова, Ю.А. Мамалуй, Ю.А. Сирюк, ФТВД **6**, № 2, 34 (1996).

A.V. Bezus, T.Yu. Borisenko, Ju.A. Siryuk, V.V. Smirnov

## THE INFLUENCE OF BIAS FIELDS ON DOMAIN STRUCTURE IN FERRITE-GARNET FILM

The behaviour of domain structure (DS) in two-layer ferrite-garnet film has been experimentally investigated by magnetic field and temperature change. It is shown that the magnetostatic interaction between layers makes an influence on forming the DS. The dependence between magnetostatic interaction value (saturation magnetization of layers) and phase transitions in DS of another layer has been defined.

**Fig. 1.** The model of domain structure of two-layer film. Directions of vectors  $\mathbf{H}$  of the magnetic fields:  $H_{\text{pul}} \uparrow \uparrow H_b > 0$ ;  $H_{\text{pul}} \uparrow \downarrow H_b < 0$

**Fig. 2.** The domain structure of two-layer film of the  $(\text{TmBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}/(\text{YGdTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$  composition after action of the pulsed field

**Fig. 3.** The domain structure of lower film layer against the forming field

**Fig. 4.**  $H$ - $T$ -diagram of two-layer film: 1, 2 – temperature dependences of  $H_c$  for  $\mathbf{M} \downarrow$  and  $\mathbf{M} \uparrow$  domains, respectively of the upper layer; 3, 4 – temperature dependences of  $H_c$  for stripe domain structure and bubble domain structure with  $\mathbf{M} \downarrow$  of the lower layer (dark colour); 5 –  $H_c$  of stripe domain structure with  $\mathbf{M} \uparrow$  of the lower layer (light colour)

PACS: 81.20.Lb

С.Ю. Саенко<sup>1</sup>, Н.Н. Белаш<sup>1</sup>, Э.С. Геворкян<sup>2</sup>, Т.Е. Константинова<sup>3</sup>,  
А.Е. Сурков<sup>1</sup>, В.А. Чишкала<sup>2</sup>, И.А. Даниленко<sup>3</sup>, Ф.В. Белкин<sup>1</sup>

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ВАКУУМНОГО ПРЕССОВАНИЯ

<sup>1</sup>Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»  
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина

<sup>2</sup>ООО «Кермет-Украина»,  
наб. Нетеченская, 15, г. Харьков, 61125, Украина

<sup>3</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 1 августа 2007 года

*Изучены возможности изготовления керамики с мелкокристаллической структурой из наноразмерного порошка на основе диоксида циркония методом горячего вакуумного прессования. Установлено, что горячее прессование порошка состава  $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$  со средним размером частиц 21–28 нм при температуре 1050 °С, давлении 45 МПа и времени выдержки 120 с позволяет получить керамику плотностью 5.9–6.0 г/см<sup>3</sup> с равномерным распределением зерен величиной 250–300 нм. При всех исследуемых температурах в результате горячего вакуумного прессования сформирована тетрагональная объемно-центрированная структура.*

### Введение

Свойства керамических материалов в значительной степени зависят от морфологии и химического состава исходных порошковых композиций. Особый интерес представляют монодисперсные нанопорошки. Они являются важнейшим исходным материалом для изготовления керамики с улучшенными механическими, электрическими, термическими, оптическими, каталитическими свойствами, радиационной и коррозионной стойкостью [1–7].

К специфическим преимуществам нанопорошков можно отнести их фазовую однородность и возможность низкотемпературной спекаемости [1–5].

В последнее время все большее распространение получают изделия из тетрагональной поликристаллической диоксид-циркониевой керамики благодаря их высоким механическим свойствам. Частично или полностью стабилизированная керамика на основе диоксида циркония должна соответствовать конкретным требованиям: обладать высокой химической стойкостью к воздейст-

вию агрессивных сред, иметь механические свойства и ударную вязкость, достаточные для предотвращения разрушения изделий в процессе эксплуатации.

Керамика с малым размером зерна может быть интересна с точки зрения повышенной пластичности и устойчивости к ударным нагрузкам.

Обычные широко распространенные процессы прессования и спекания веществ практически не применимы к нанопорошкам. Даже формование (прессование при комнатной температуре) нанопорошков под высоким ( $> 1$  GPa) давлением не приводит к их значительному уплотнению, поскольку пресуемость существенно уменьшается вследствие развитой поверхности и наличия больших сил межчастичного трения [8,9]. Дальнейшее спекание обычно сопровождается интенсивным ростом зерен в силу протекающей при высоких температурах рекристаллизации, что приводит к исчезновению наноструктуры и, следовательно, к потере преимуществ по физико-химическим и механическим характеристикам. Использование высоких гидростатических давлений при комнатных температурах в сочетании с оптимальной температурой спекания дает достаточно хорошие результаты по плотности и механическим свойствам при незначительном росте зерна [7].

К настоящему времени разработано несколько способов консолидации порошковых нанообъектов при повышенных температурах, которые обеспечивают получение материалов с требуемой наноструктурой: спекание под давлением в сочетании с относительно невысокими температурами; неизотермическое спекание; реакционное горячее прессование; электроразрядное спекание; кратковременное жидкофазное спекание; спекание, активируемое фазовыми превращениями. В приведенных методах рекристаллизация при спекании и соответственно рост зерен предотвращаются за счет либо снижения температуры и длительности спекания в результате приложения высоких (до 2 GPa) давлений, либо оптимизации процессов усадки и рекристаллизации в разных температурных интервалах.

Представляет интерес опыт зарубежных специалистов, которые для получения образцов состава  $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$  с высокими механическими характеристиками применили трехступенчатый процесс: предварительное прессование нанопорошков при комнатной температуре, спекание приготовленных компактов на воздухе при температурах 1100–1300°C в течение 2–6 h и на завершающей стадии – горячее изостатическое прессование при температурах 1150–1350°C в течение 2–3 h в атмосфере аргона [10]. В настоящее время многие исследователи работают над созданием более простых и менее энергоемких технологических схем и методов получения наноструктурной керамики на основе  $ZrO_2$ . Одним из таких методов является процесс электроконсолидации, пилотная установка для реализации которого разработана и изготовлена в ННЦ ХФТИ. Данный метод дает возможность проводить квазиизостатическое горячее вакуумное прессование исследуемых порошковых композиций за минимально короткое время изотермической выдержки, позволяя тем самым получать материалы с высокими физико-механическими характеристиками [11,12].

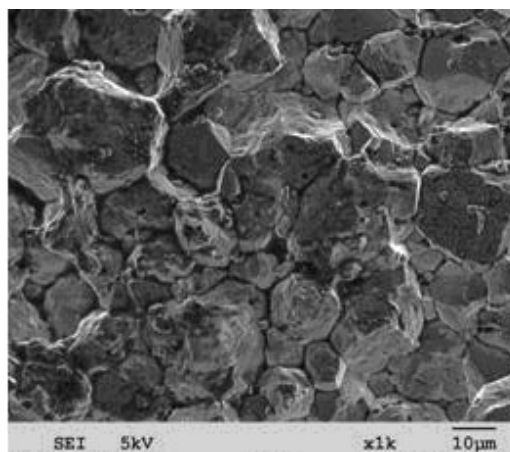
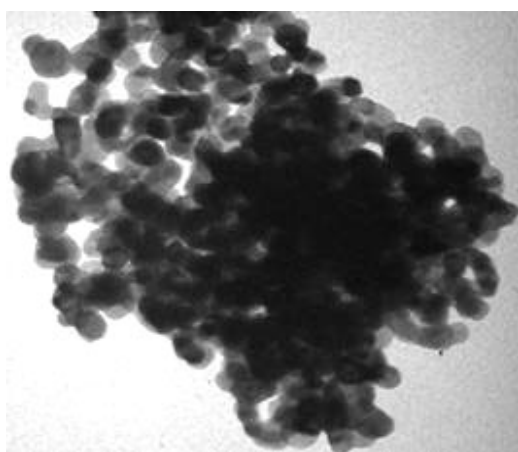


Одним из способов имитации процесса электроконсолидации является метод горячего вакуумного прессования. Целью данной работы было изучение возможности получения керамики с мелкокристаллической структурой из наноразмерного порошка на основе частично стабилизированного диоксида циркония методом горячего вакуумного прессования за минимально короткое время изотермической выдержки.

### Описание экспериментов и результаты

В качестве материала для экспериментов использовали нанопорошок состава  $ZrO_2$ –3 mol.%  $Y_2O_3$ , изготовленный по технологии, разработанной в ДонФТИ НАН Украины. Данная технология основана на химическом методе совместного осаждения и дополнена физическими методами воздействия на порошковую систему. В качестве исходных продуктов использовали водные растворы солей  $ZrO(NO_3)_2$  и  $Y_2(NO_3)_3$ . Для осаждения применяли раствор аммиака. После промывки и фильтрации порошки гидроксидов подвергали обработке ультразвуком и импульсным магнитным полем, после чего проводили СВЧ-нагрев с последующим прокаливанием. Технология обеспечивала существенное уменьшение степени агломерации и заданный размер наночастиц [13,14]. Исследования, выполненные с помощью электронной микроскопии, показали, что полученный по данной технологии нанопорошок состоит из частиц, имеющих средний размер 21–28 nm (рис. 1).

Отработку режимов изготовления изделий из нанопорошка  $ZrO_2$ –3 mol.%  $Y_2O_3$  проводили на лабораторной установке горячего вакуумного прессования при прямом пропускании тока через графитовую прессформу. Исследования выполняли в интервале температур 1600–1050°C при усилии прессования 45 МПа. Время выдержки при температуре прессования составляло 120 s.



**Рис. 1.** Форма и размер частиц наноразмерного порошка  $ZrO_2$ –3 mol.%  $Y_2O_3$ ,  $\times 140000$

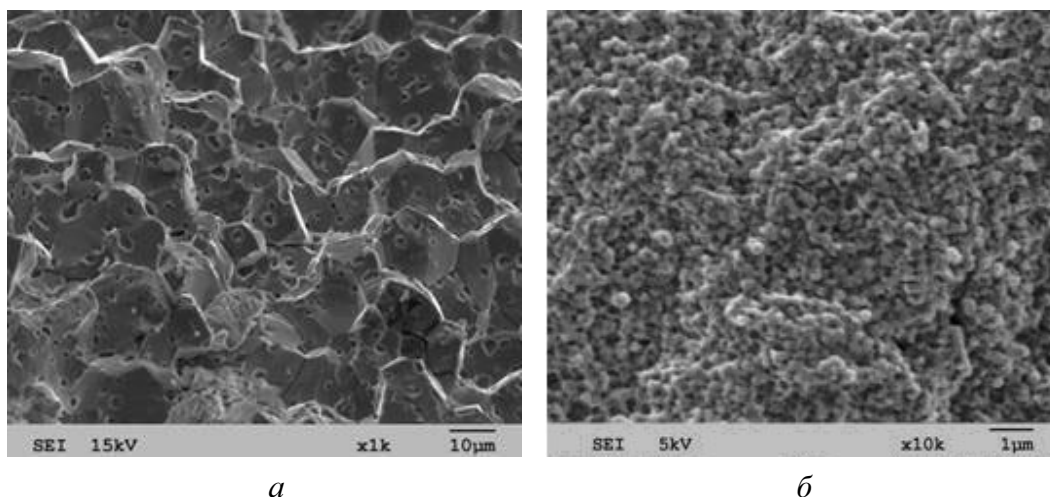
**Рис. 2.** Микроструктура образцов, изготовленных горячим вакуумным прессованием при температуре 1600°C из нанопорошка  $ZrO_2$ –3 mol.%  $Y_2O_3$ ,  $\times 600$

По результатам электронно-микроскопических исследований структуры полученных образцов было установлено следующее. Снижение температуры горячего вакуумного прессования с 1600 до 1270°C при указанных значениях давления и времени выдержки обеспечивает получение плотного и прочного керамического материала, структура которого состоит из зерен кристаллической огранки размером 6–25  $\mu\text{m}$  (рис. 2).

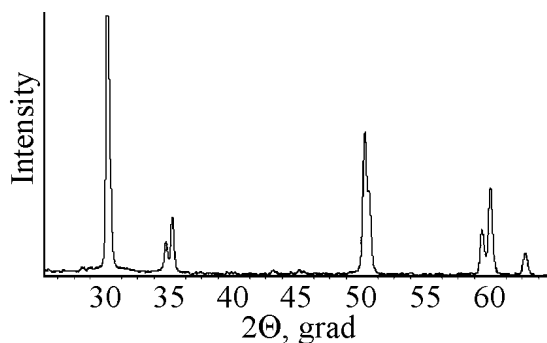
Плотность материала экспериментальных образцов составляла 5.67–5.74  $\text{g/cm}^3$ . Заметного уменьшения размера зерна при снижении температуры в указанном диапазоне не наблюдали.

Дальнейшее снижение температуры горячего прессования с 1270 до 1050°C приводило к уменьшению размера зерна от 6–25  $\mu\text{m}$  (рис. 3,а) до 250–300 nm (рис. 3,б). Плотность материала образцов увеличивалась при этом до 5.92–6.08  $\text{g/cm}^3$  (пористость 3.1–0.2%).

Рентгенодифрактометрические исследования показали, что при всех температурах в результате горячего прессования формируется тетрагональная объемно-центрированная структура с параметрами элементарной ячейки:  $a = 0.3608 \text{ nm}$ ,  $c = 0.5172 \text{ nm}$  (рис. 4).



**Рис 3.** Структура керамических материалов состава  $\text{ZrO}_2$ –3 mol.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , изготовленных горячим вакуумным прессованием при давлении 45 МПа и времени выдержки 120 с при температурах 1270°C,  $\times 600$  (а) и 1050°C,  $\times 6000$  (б)



**Рис. 4.** Дифрактограмма образца керамики состава  $\text{ZrO}_2$ –3 mol.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , изготовленного горячим вакуумным прессованием при температуре 1050°C. Дифрактограмма получена в  $\text{Cu K}\alpha$ -излучении с применением Ni-фильтра

### Выводы

Методом горячего вакуумного прессования при нагреве с помощью прямого пропускания тока через графитовую пресс-форму был получен плотный (плотность  $\sim 5.92\text{--}6.08 \text{ g/cm}^3$ , пористость  $\sim 3.1\text{--}0.2\%$ ) керамический материал из нанопорошков состава  $\text{ZrO}_2\text{--}3 \text{ mol.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$  при температуре  $1050^\circ\text{C}$ , давлении 45 МПа и времени выдержки 120 с с равномерным распределением зерен величиной 250–300 nm.

Результаты проведенных исследований показали возможность использования процесса электроконсолидации для получения керамического материала на основе частично стабилизированного диоксида циркония, который может найти применение, например, в медицине для изготовления имплантантов и других областях техники.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта УНТЦ Р-154.

1. *F.F. Lange*, J. Amer. Ceram. Soc. **72**, 3 (1989).
2. *A.H. Heuer, N. Claussen, W.M. Kriven, M.J. Ruhle*, J. Amer. Ceram. Soc. **65**, 642 (1982).
3. *W.H. Rhodes*, J. Amer. Ceram. Soc. **64**, 19 (1981).
4. *M. Van de Graaf, J. Ter Maat, A. Burggraaf*, J. Mater. Sci. **20**, 1407 (1985).
5. *P. Duran, M. Villegas, F. Capel, C. Moure*, J. Mater. Sci. **15**, 741 (1996).
6. *S. Lawson*, J. Eur. Ceram. Soc. **15**, 485 (1995).
7. *И.А. Даниленко, В.А. Фомченко, Т.Е. Константинова*, Функциональные материалы №1, 14 (2007).
8. *Р.А. Андриевский, А.Н. Вухрев, В.В. Иванов*, ФММ **81**, 137 (1996).
9. *Р.А. Андриевский*, Порошковое материаловедение, Металлургия, Москва (1991).
10. *R. Chaim, M. Hefet*, J. Mater. Res. **13**, 1875 (1998).
11. *E.S. Gevorkyan, V.Yu. Kodash*, in: Cutting and Instrument in technological systems Collection of International scientific works, NTU «KhPI», Kharkov (2005), 68, p. 123–128.
12. *W.M. Goldberger, B.D. Merkle, D. Boss*, Advanced Processing Techniques – Particulate Materials, Vol. 6, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ (1994), p. 91.
13. *T. Konstantinova, I. Danilenko, N. Pilipenko, A. Dobricov*, Advances in science and technology, 16 Ceramics: Getting into the 2000'S Proceeding of Word Ceramic Congress 9<sup>th</sup> CIMTEK Faenza, Nechna, Part A, 305 (1999).
14. *Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, В.В. Токий*, Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии, Академперіодика, Киев, т. 2, вып. 2, 609 (2004).

*S.Yu. Sayenko, N.N. Byelash, E.S. Gevorkyan, T.E. Konstantinova, A.E. Surkov, V.A. Chishkala, I.A. Danylenko, F.V. Belkin*

### ZIRCONIA-BASED NANOCERAMICS PRODUCED BY HOT VACUUM PRESSING

Possibilities have been studied for preparing fine-grain ceramics from zirconia-based nanosize powder by using the method of hot vacuum pressing. The hot pressing of

ZrO<sub>2</sub>–3 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder, with the average particle size of 21–28 nm, at a temperature of 1050°C and a pressure of 45 MPa and holding time of 120 s makes it possible to prepare ceramics of 5.9–6.0 g/cm<sup>3</sup> density with uniform distribution of grains 250–300 nm in size. For all the temperatures, the hot vacuum pressing has resulted in a tetragonal bcc structure.

**Fig. 1.** Particle shape and size for nanodimensional ZrO<sub>2</sub>–3 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder, ×140000

**Fig. 2.** Microstructure of samples prepared by hot vacuum pressing ( $T = 1600^{\circ}\text{C}$ ) from ZrO<sub>2</sub>–3 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowder, ×600

**Fig. 3.** Structure of ceramic materials of ZrO<sub>2</sub>–3 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composition produced by hot vacuum pressing at a pressure of 45 MPa and holding time of 120 s at temperatures of 1270°C, ×600 (*a*) and 1050°C, ×6000 (*b*)

**Fig. 4.** Diffraction pattern for ceramic sample of ZrO<sub>2</sub>–3 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composition prepared by hot vacuum pressing at 1050°C. The diffraction pattern was obtained in the Cu  $K_{\alpha}$ -radiation by using a Ni-filter

PACS: 81.15.Fg, 61.43.Dq, 64.60.My, 75.70.-i

С.И. Рябцев, О.Е. Белецкая, В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко, Г.А. Сергеев

## МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ В СПЛАВАХ Co–C, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Днепропетровский национальный университет  
просп. Гагарина, 72, г. Днепропетровск, 49050, Украина  
E-mail: physmet@ff.dsu.dp.ua

Статья поступила в редакцию 12 января 2007 года

*Модернизированным методом ионно-плазменного напыления в пленках системы кобальт–углерод в широких концентрационных интервалах получены метастабильные состояния, включая аморфную и микрокристаллическую фазы. Определены периоды кристаллических решеток метастабильных фаз, установлена последовательность формирования и распада промежуточных фаз при переходе сплавов в равновесное состояние. Измерены магнитные характеристики напыленных сплавов в исходных и термообработанных состояниях, дано объяснение полученным результатам.*

### Введение

Фиксирование новых метастабильных состояний: сильнопересыщенных твердых растворов (СПТР), метастабильных кристаллических, микрокристаллических и аморфных фаз в высокоуглеродистых системах переходный металл–углерод (ПМ–С) вызывает значительный интерес, связанный с возможностью практического использования таких материалов в пленочной технологии и в микроэлектронике. Это обусловлено наличием ряда улучшенных физических характеристик за счет возникновения в структуре быстроохлажденных сплавов ряда промежуточных метастабильных карбидов [1–3].

В промышленных условиях при получении отливок из сплавов ПМ–С вместо стабильной углеродной фазы часто формируются метастабильные карбиды  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Co}_3\text{C}$ ,  $\text{Ni}_3\text{C}$ . Это связано с тем, что для кристаллизации последних нужно незначительное переохлаждение расплава по отношению к линии эвтектической горизонтали равновесной диаграммы состояния [4], поэтому в результате незначительного отличия в составах карбидов и исходного расплава кинетически более выгодной становится кристаллизация перечисленных карбидов.

Цель данной работы состояла в изучении особенностей формирования и термической устойчивости аморфных и микрокристаллических фаз в высокоуглеродистых пленках системы Co–C, а также в исследовании некоторых

физических свойств: относительного поверхностного электросопротивления и магнитных характеристик.

### Методика эксперимента

В качестве эффективного метода высокоскоростного охлаждения материалов при закалке из парообразного состояния (ЗПС) использовался модернизированный метод трехэлектродного ионно-плазменного распыления наборных мишеней на установке УРМ-3.279.014 [5]. Наборные мишени представляли собой отдельные параллелепипеды чистых элементов (кобальта и углерода) размером  $20 \times 20 \times 5$  mm, разделенных между собой барьерными ячейками с функцией электростатических линз, позволявших в 5–7 раз увеличивать скорость распыленных с мишени атомов (ионов) элементов перед соударением с диэлектрической подложкой из ситалла, на которую проводилось осаждение. Скорость охлаждения осаждаемых атомов из парообразной фазы по теоретическим оценкам составляет  $10^{13}–10^{14}$  K/s [6], что на 7–8 порядков превышает максимальные скорости охлаждения, которые реализуются при закалке из жидкого состояния (ЗЖС). В процессе ЗПС для рентгеноструктурных исследований фазового состава полученных образцов одновременно и в идентичных условиях проводилось также напыление на свежий скол монокристалла поваренной соли.

Напыленные пленки (толщиной 8–10 nm) после растворения соли использовали для последующего изучения методом электронной микроскопии на просвет в микроскопе УЭМВ-100К. Фазовый состав полученных пленок исследовали с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) на установке УРС-2.0 в фильтрованном кобальтовом  $K_\alpha$ -излучении. По политермам относительного электросопротивления пленок толщиной  $\approx 45$  nm судили о термической устойчивости и особенностях распада возникших неравновесных состояний. Политермы строили на основе данных 4-зондового метода в процессе непрерывного нагрева и охлаждения пленок со скоростью 10 K/min в вакууме ( $10^{-2}$  Pa). Измерения коэрцитивной силы  $H_c$  пленок проводили на вибрационном магнитометре в максимальном намагничивающем поле 1 Т, приложенном параллельно поверхности пленки. Для оценки составов получаемых пленок использовали специальную методику [8], учитывавшую зависимость между относительной площадью распыления, которую занимает элемент, и его содержанием в осажденной пленке. Данная методика позволяла определять состав пленок с точностью до  $\pm 2$  at.% С. Исследованию подвергали пленки сплавов Co–C, содержащих 5, 11, 18, 26, 52 at.% С.

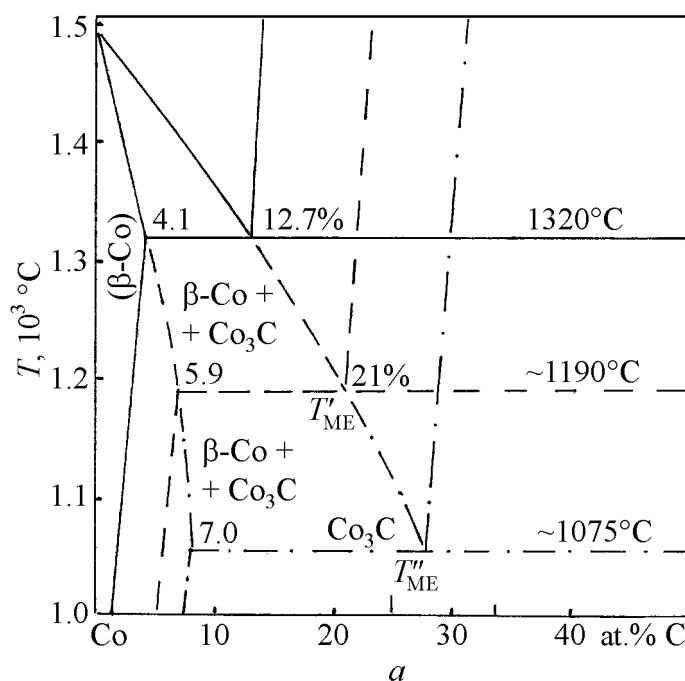
### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Анализ данных РСА напыленных пленок Co–C (результаты которого приведены в табл. 1 и схематически представлены на рис. 1,б) показывает, что в процессе ЗПС формируются структурные состояния, существенно отличные от описываемых равновесной диаграммой состояния (рис. 1,а). Как

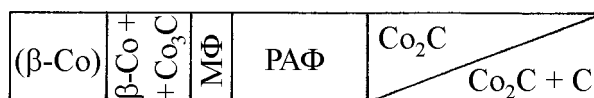
Таблица 1

Фазовый состав закаленных из пара исходных пленок Co–C

Состав, at.% C	Фазовый состав исходных пленок
5	СПТР ( $a = 0.3570$ nm)
11	СПТР ( $a = 0.3581$ nm) + $\text{Co}_3\text{C}$
18	НКФ ( $L = 12$ nm)
26	РАФ ( $L = 3.5$ nm)
52	$\text{Co}_2\text{C}$ ( $a = 0.2864$ nm; $b = 0.4509$ nm; $c = 0.4395$ nm) + свободный углерод



**Рис. 1.** Диаграммы состояния сплавов Co–C (*a*: сплошные линии – стабильное равновесие, пунктирные и штрихпунктирные – метастабильное равновесие соответственно после ЗЖС и ЗПС) и обнаружения метастабильных фаз после ЗПС (*б*)



б

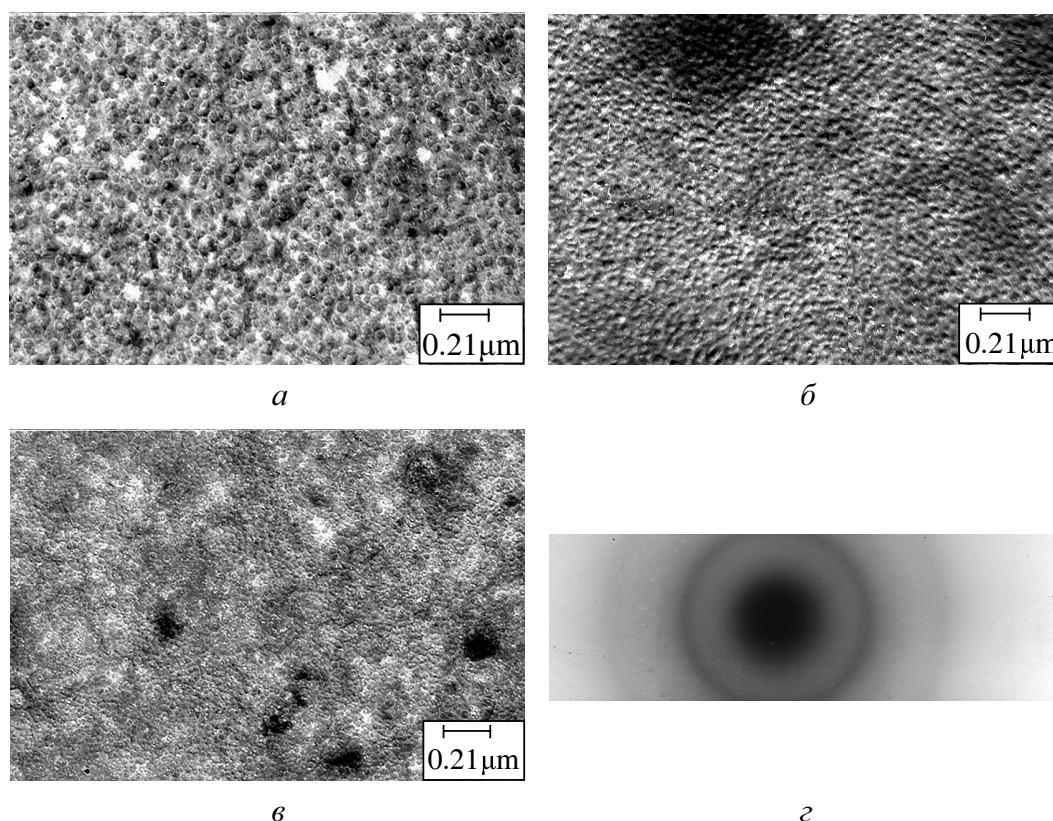
отмечалось выше, сплавы системы Co–C склонны к формированию неравновесных состояний (в частности, метастабильных карбидов) при ускоренном охлаждении расплава. С учетом этого представлялось интересным сопоставить результаты исследования с данными по фазовому составу и структуре тонких фольг, полученных ЗЖС [7]. Как показано в работе [7], при охлаждении расплава со скоростями  $5 \cdot 10^6$  K/s в сплавах Co–C с содержанием углерода более 6 at.%, наряду с СПТР на основе высокотемпературной модификации ГЦК-решетки  $\beta$ -Co, фиксируется метастабильный карбид  $\text{Co}_3\text{C}$  с ромбической решеткой ( $a = 0.4491$  nm;  $b = 0.5144$  nm;  $c = 0.6716$  nm). По оценкам авторов [7], предельная концентрация углерода в решетке  $\beta$ -Co в сплавах, полученных ЗЖС, составляет 5.9 at.% (в условиях равновесия эта концентрация при эвтектической температуре не превышает 4.1 at.%).

Образование СПТР является одним из наиболее изученных эффектов кристаллизации расплавов с высокими скоростями охлаждения, для полуколичественной интерпретации которого успешно применяется концепция метастабильных диаграмм состояния [4]. В рамках этой концепции изменение насыщенности твердых растворов и смещение эвтектической точки с увеличением скорости охлаждения расплава (и соответственно повышения переохлаждения) могут быть описаны линейными экстраполяциями линий ликвидус и солидус в метастабильную переохлажденную область (рис. 1,а). С учетом приведенного выше значения концентрации СПТР в фольгах, полученных ЗЖС, штриховыми линиями на рис. 1,а показана метастабильная диаграмма, соответствующая скоростям охлаждения  $\sim 10^7$  K/s. Как следует из этой диаграммы, снижение температуры метастабильной эвтектики ( $\beta$ -Co + Co<sub>3</sub>C) при максимальных скоростях охлаждения, достигаемых в методе ЗЖС, составляет  $\sim 130$  K, состав эвтектики смещается до концентрации 21 at.% C, а предельная насыщенность твердого раствора, как и в работе [7], достигает 5.9 at.% C. Период решетки твердого раствора при этом равен 0.3575 nm.

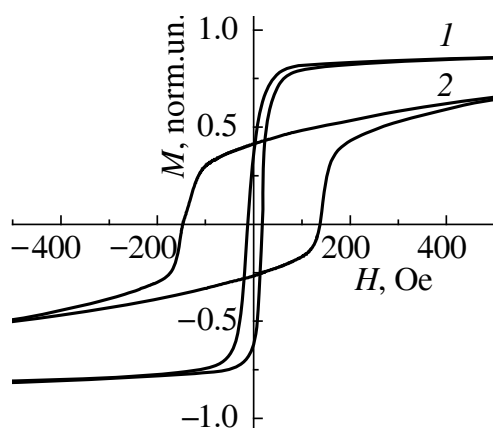
Анализ концентрационной зависимости постоянной решетки твердого раствора углерода в ГЦК-решетке  $\beta$ -кобальта, проведенный по данным [7] и результатам настоящей работы, позволил получить выражение  $a = 0.3544 + 0.000515x$  nm ( $x$  – at.% C). В соответствии с этим соотношением, содержание углерода в твердом растворе  $\beta$ -Co в напыленной пленке с 11 at.% C (табл. 1) составляет  $\sim 7.1$  at.%. В рамках концепции метастабильных диаграмм состояния это означает, что кристаллизация при ЗПС должна происходить при существенно более высоком ( $\sim 240$  K) переохлаждении, при котором концентрация метастабильной эвтектики сдвигается к концентрации  $\sim 28$  at.% C (штрихпунктирные линии на рис. 1,а).

Необходимо отметить, что, несмотря на достаточно приближенный характер построенной диаграммы метастабильного равновесия, она может быть использована в качестве основы для интерпретации неравновесных состояний, полученных в напыленных пленках. Действительно, как следует из данных, приведенных в табл. 1, и результатов электронно-микроскопических исследований (рис. 2), по мере приближения состава сплава к составу метастабильной эвтектики структура существенно измельчается до практически «бесструктурного» состояния (рис. 2,в). Оценки размеров областей когерентного рассеяния  $L$  в структуре пленок с 18 и 26 at.% углерода, сделанные по формуле Селякова–Шерера, дали значения соответственно 12 и 3.5 nm (табл. 1). Первое из этих значений характерно для нанокристаллических фаз (НКФ), получаемых в условиях существенного подавления роста кристаллов в процессе затвердевания пленки. Дифракционная картина пленки Co–26 at.% C (рис. 3), на которой четко видны два размытых диффузных максимума, имеет вид, типичный для аморфного состояния. Размеры областей когерентного рассеяния в этой структуре достаточно малы (3.5 nm), но, тем не менее, почти в два раза выше, чем в стеклах металл–металлоид [4]. Ввиду того,





**Рис. 2.** Электронно-микроскопические снимки (*а–в*) и электронограмма (*г*) свеженанесенных пленок Co–C: *а* – 5 at.% C; *б* – 18; *в*, *г* – 26



**Рис. 3.** Типичные кривые намагничивания свеженанесенных пленок: *1* – чистого кобальта; *2* – рентгеноаморфного сплава Co–26 at.% C

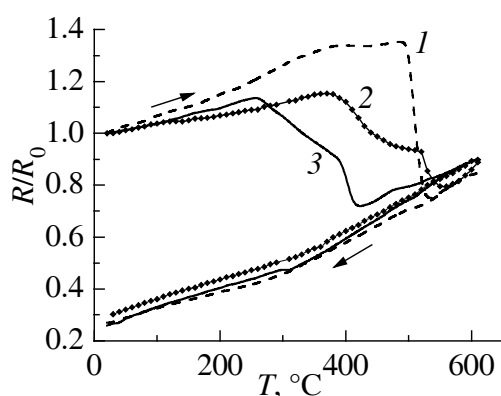
что полученные в работе данные структурных исследований не позволяют однозначно судить о природе неупорядоченной фазы, которая формируется в напыленной пленке с 26 at.% C, для ее обозначения был использован термин «рентгеноаморфная фаза» (РАФ) [4].

Формирование структур без дальнейшего кристаллического порядка в сплавах Co–C при ЗПС хорошо согласуется с наиболее известным критерием «глубокой эвтектики», который характеризует склонность расплавов к аморфизации [4]. Согласно этому критерию, чем ближе температура начала кристаллизации расплава (в данном случае – метастабильной эвтектики  $T'_{ME}$  (см. рис. 1, *а*)) к температуре стеклования, которая является

плавной функцией состава, тем легче подавить процессы кристаллизации.

В сплаве с концентрацией углерода выше 33 at.% (52 at.% C) вместо формирования карбида  $\text{Co}_3\text{C}$  кинетически более выгодной становится

кристаллизация другого метастабильного карбида –  $\text{Co}_2\text{C}$  с ромбической решеткой ( $a = 0.2864 \text{ nm}$ ;  $b = 0.4509 \text{ nm}$ ;  $c = 0.4395 \text{ nm}$ ) и избыточного углерода. Следует отметить, что периоды решетки карбида  $\text{Co}_2\text{C}$ , полученного методом ЗПС, несколько отличаются от периодов решетки этого же карбида, полученного в процессе карбюризации кобальта в атмосфере углерода ( $a = 0.2897 \text{ nm}$ ;  $b = 0.4436 \text{ nm}$ ;  $c = 0.4364 \text{ nm}$ ) [9]. Этот факт, вероятнее всего, свидетельствует об образовании в условиях сверхнеравновесного затвердевания твердого раствора вычитания ( $\text{Co}_{2-x}\text{C}_x$ ), причем некоторая часть углерода присутствует в структуре пленок в свободном виде (табл. 1).

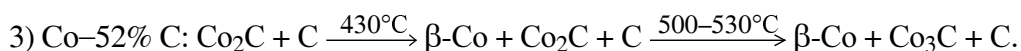
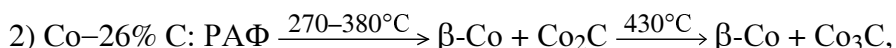
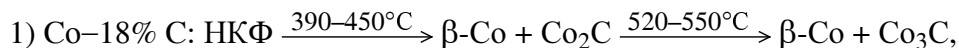


**Рис. 4.** Изменения относительного электросопротивления напыленных пленок кобальт–углерод при нагреве и последующем охлаждении со скоростью 10 K/min: 1 – 52 at.% C; 2 – 18; 3 – 26

Термическую устойчивость и уровень метастабильности возникающих при ЗПС состояний в настоящей работе оценивали по политермам электросопротивления (рис. 4) с помощью температур начала превращений и отношения  $(R_0 - R_t)/R_0$ , где  $R_0$  и  $R_t$  – соответственно сопротивление пленки до и после отжига. Оказалось, что наибольшей температурной устойчивостью структуры ( $\sim 450^\circ\text{C}$ ) обладают пленки  $\text{Co-C}$  с содержанием углерода около 50 at.%, а наименьшей ( $270^\circ\text{C}$ ) – аморфные пленки  $\text{Co-26 at.\% C}$ . Однако уровень метастабильности образующихся при напылении структур в

пленках с различным содержанием углерода является очень высоким и составляет 0.7–0.8 от величины исходного начального сопротивления. Анализ политерм электросопротивления также показал, что пленки со структурами без дальнего порядка обладают достаточно низким  $((3-5) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1})$  положительным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС). Отметим также, что, как видно из рис. 2, переход в состояние с пониженной свободной энергией всех неравновесных структур, формирующихся в напыленных пленках сплавов  $\text{Co-C}$ , происходит в два этапа.

Сопоставление результатов РСА структуры пленок, нагретых до разных температур, с политермами электросопротивления показало, что в зависимости от состава пленок последовательность фазовых превращений имеет такой вид:



Примечательно, что на первой стадии распада структуры пленок с 18 и 26 at.% C формируется смесь СПТР на основе  $\beta\text{-Co}$  и метастабильного карби-

да  $\text{Co}_2\text{C}$ , превращающегося при более высоких температурах во всех пленках в карбид  $\text{Co}_3\text{C}$ . Из известного правила ступеней Оствальда, согласно которому на каждой стадии распада формируются более равновесные структуры, и приведенной схемы следует, что степень метастабильности карбида  $\text{Co}_3\text{C}$  ниже, чем  $\text{Co}_2\text{C}$ . Дополнительным аргументом, подтверждающим относительно высокую устойчивость метастабильного карбида  $\text{Co}_3\text{C}$ , служит тот факт, что он сохраняется в структуре всех пленок при нагреве до температуры  $600^\circ\text{C}$ .

С другой стороны, формирование на начальной стадии распада НКФ и РАФ дисперсных выделений фаз с решеткой  $\beta\text{-Co}$  и  $\text{Co}_2\text{C}$  дает основания предположить, что основу этих структур составляют кластеры с ближним порядком, характерным для образующихся фаз. Это обстоятельство, а также качественное соответствие фазового состава напыленных пленок диаграмме метастабильного равновесия (см. рис. 1) указывают на то, что процесс конденсации паровой фазы в методе ЗПС проходит, как утверждается в работе [11], через кратковременную стадию образования практически двумерной жидкой пленки с последующей ее кристаллизацией, т.е. по механизму пар–жидкость–твердая фаза (П–Ж–Т). Основанием для такого утверждения послужил экспериментально установленный авторами факт формирования в процессе ЗПС в пленках эквивалентных составов  $\text{NiAl}$  и  $\text{CoAl}$  упорядоченных фаз со структурой типа  $\text{CsCl}$ , которые в равновесных условиях кристаллизуются непосредственно из расплава.

Следует отметить, что метастабильные карбиды  $\text{Co}_3\text{C}$  и  $\text{Co}_2\text{C}$  с ромбическими решетками ранее были синтезированы в условиях высоких внешних давлений [9], причем, по данным авторов работы [10], карбид кобальта  $\text{Co}_3\text{C}$  становится стабильным, например, уже при давлении 20 МПа. Эти результаты с учетом установленного в экспериментах по ЗЖС аналогичного характера влияния температуры (переохлаждения) и давления как термодинамических параметров на процесс кристаллизации [4] также согласуются с предположением о формировании пленок в описанных выше условиях эксперимента по механизму П–Ж–Т.

Формирование метастабильных структурных состояний и их последующий отжиг существенным образом сказываются на магнитных свойствах пленок. Прежде всего следует отметить, что коэрцитивная сила  $H_c$  пленок с нанокристаллической и аморфной структурами в свеженапыленном состоянии (табл. 2) существенно выше, чем высокоуглеродистых напыленных кристаллических пленок  $\text{Fe-C}$  ( $H_c = 5\text{--}10$  Ое [12]). Низкотемпературный отжиг, в результате которого происходит частичный распад неупорядоченных структур и формируются дисперсные кристаллиты СПТР на основе  $\beta\text{-Co}$  и карбида  $\text{Co}_2\text{C}$ , приводит к незначительному снижению коэрцитивной силы (табл. 2). По всей видимости, высокие значения коэрцитивной силы в пленках с частично кристаллической структурой обусловлены эффективным тормозящим влиянием окружающей аморфной матрицы на процессы переманичивания наноразмерных частиц ферромагнитного кобальта. В процессе отжига при температуре 823 К в пленках с содержанием 18 и 26 at.% С

формируется смесь кристаллов карбида  $\text{Co}_3\text{C}$  и практически равновесного твердого раствора, что приводит к существенному снижению  $H_c$  (табл. 2).

Таблица 2

**Зависимость коэрцитивной силы пленок Co–C  
от состава и режимов термообработки**

Состав сплава	Коэрцитивная сила, Ое		
	в исходном состоянии	после термообработки (5 min), К	
		473	823
Co–18 at.% C	95	85	20
Co–26 at.% C	150	140	40
Co–52 at.% C	< 5	< 5	205

В то же время коэрцитивная сила пленки Co–52 at.% C со структурой смеси метастабильного карбида  $\text{Co}_2\text{C}$  и свободного углерода существенно меньше ( $\leq 5$  Ое), что свидетельствует о сравнительно низкой магнитной жесткости данного карбида. Однако распад этой структуры на более равновесную смесь  $\beta\text{-Co} + \text{Co}_3\text{C} +$  свободный дисперсный углерод в процессе отжига при 823 К приводит к резкому повышению  $H_c$  до 205 Ое (табл. 2), что открывает перспективы использования высокоуглеродистых сплавов Co–C в качестве магнито жестких пленочных материалов.

Известно, что коэрцитивная сила ферромагнитных материалов существенно зависит от их структуры. Сопоставление данных, приведенных в табл. 2, и результатов структурных исследований позволяет предположить, что уровень магнито жестких характеристик термообработанных пленок Co–C обусловлен такими основными факторами: 1) значительным (за счет внедрения атомов углерода) увеличением периодов решетки  $\beta\text{-Co}$ , на базе которого, вероятно, сформирован ближний порядок в рентгеноаморфной и микрокристаллической фазах, а также связанной с этим деформацией ГЦК-решетки; 2) торможением процесса перемагничивания доменных стенок ферромагнитного  $\beta$ -кобальта окружающими его сплошными диамагнитными прослойками из ультрадисперсного углерода, которые в специальной литературе иногда называют «углеродной шубой» [2], что особенно заметно проявляется в отожженных пленках с высоким содержанием углерода.

К недостаткам петель гистерезиса исходных магнито жестких пленок Co–C (рис. 4) следует отнести сравнительно низкую их прямоугольность (отношение  $M_r/M_{\max}$  на уровне  $\sim 0.8$ ), несколько повышающуюся после низкотемпературной термообработки, а также незначительную асимметрию, для объяснения которой требуются дальнейшие исследования.

### Выводы

Установлено, что закалка из паровой фазы сплавов Co–C в широком диапазоне концентраций приводит к формированию неравновесных состояний:

сильнопересыщенных твердых растворов углерода в  $\beta$ -Co, метастабильных карбидов  $\text{Co}_3\text{C}$  и  $\text{Co}_2\text{C}$  и фаз без дальнего кристаллического порядка, причем закономерности процесса структурообразования качественно описываются с помощью диаграммы метастабильного равновесия. В процессе распада неравновесных структур в условиях нагрева с постоянной скоростью, который происходит в несколько стадий, наблюдается стабилизация высокотемпературной модификации  $\beta$ -Co. В зависимости от состава и режима термообработки коэрцитивная сила напыленных пленок меняется в достаточно широких пределах – от 5 до 205 Ое. По уровню электрических и магнитных свойств полученные в работе пленки перспективны для использования в устройствах микроэлектроники в качестве высокоомных пленочных резисторов с низким ТКС, а также носителей магнитной памяти для продольной записи в виде магнито жестких материалов со слабой связью между ферромагнитными частицами ГЦК-Co.

1. Г.И. Фролов, В.С. Жигалов, Л.И. Квезлис, С.М. Жарков, О.А. Баюков, Ю.В. Вершинин, А.Л. Басько, ФММ **88**, № 2, 85 (1999).
2. В.С. Жигалов, О.А. Баюков, Р.С. Исхаков, Г.И. Фролов, ФММ **93**, № 3, 105 (2002).
3. X. Nie, J.C. Jiang, L.D. Tung, L. Spini, E.L. Meletis, Thin Solid Films **415**, 211 (2002).
4. И.С. Мирошниченко, Закалка из жидкого состояния, Металлургия, Москва (1982).
5. В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко, И.С. Мирошниченко, В.И. Лозяной, Устройство для получения аморфного сплава, А. с. № 1817484 СССР, Опубл. 01.09.93, Бюл. № 19.
6. У.А. Грант, А. Али, Л.Т. Чаддертон, П.Дж. Грунди, Е. Джонсон, в кн.: Быстро-закаленные металлы, Б. Кантор (ред.), Металлургия, Москва (1983), с. 52–57.
7. R.C. Ruhl, M. Cohen, Scr. Metall. **1**, 73 (1967).
8. V.F. Bashev, F.F. Dotsenko, I.S. Miroshnichenko, V.M. Pasal'skii, The Physics of Metals and Metallography **73**, № 2, 152 (1992).
9. А.А. Вертман, В.К. Григорович, А.А. Недумов, А.М. Самарин, ДАН СССР **162**, 1304 (1965).
10. Е.Ю. Тонков, Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении, Наука, Москва (1979).
11. В.Ф. Башев, И.С. Мирошниченко, Ф.Ф. Доценко, Изв. АН СССР. Металлы № 6, 55 (1989).
12. В.Ф. Башев, В.И. Большаков, О.Е. Белецкая, Г.П. Брехаря, Ф.Ф. Доценко, А.И. Кушнерева, в сб.: Строительство. Материаловедение, Днепропетровск (2004), вып. 2, с. 20.

S.I. Ryabtsev, O.E. Beletskaya, V.F. Bashev, F.F. Dotsenko, G.A. Sergeev

## METASTABLE STATES IN Co–C ALLOYS OBTAINED BY THE METHOD OF ION-PLASMA SPUTTERING

The Co–C films were produced by modernized method of ion-plasma sputtering. The metastable states including amorphous and microcrystalline phases were obtained in the

wide concentration intervals of Co-C alloys. The lattice parameters of metastable phases were determined, the sequence of formation and decomposition of intermediate phases during transition of alloys to equilibrium state was established. The magnetic characteristics of as-deposited and heat-treated alloys were measured. The explanation of obtained results was offered.

**Fig. 1.** Phase diagrams of Co-C alloys ( $\alpha$ : solid lines – stable equilibrium, dotted lines and dash-dots – metastable equilibrium after the quenching from liquid and metastable equilibrium after the quenching from vapor, respectively) and metastable phases formed after the quenching from vapor ( $\beta$ )

**Fig. 2.** Electron micrographs ( $a-e$ ) and electronogram ( $z$ ) of as-deposited Co-C films:  $a$  – 5 at.% C;  $b$  – 18;  $e, z$  – 26

**Fig. 3.** Typical magnetization curves of as-deposited films: 1 – pure cobalt; 2 – roentgen-amorphous Co-26 at.% C alloy

**Fig. 4.** Changes of the relative electrical resistance during heating the sputtered Co-C films followed by cooling at a rate of 10 K/min: 1 – 52 at.% C; 2 – 18; 3 – 26

PACS: 81.40.Ef, 61.72.Mm

В.А. Белошенко, Н.И. Матросов, В.В. Чишко, Е.А. Павловская,  
Л.Ф. Сенникова, Э.А. Медведская

## ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЛАВА НИОБИЙ–ТИТАН ПОСЛЕ КОМБИНИРОВАННОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ДЛИТЕЛЬНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ

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

Статья поступила в редакцию 4 января 2008 года

*Исследовано влияние комбинированной деформационной обработки со сменой схемы деформирования (равноканальное многоугловое прессование (РКМУП)–гидроэкструзия–волочение в сочетании с длительной термообработкой (ТО)) на изменение фазового состава, структуры и механических свойств сплава ниобий–титан. ТО образцов, полученных с применением РКМУП и без него, приводит к качественно отличным зависимостям количества  $\alpha$ -фазы от времени выдержки  $t$ . Эти различия обусловлены спецификой формируемого в сплаве до ТО структурно-напряженного состояния.*

### Введение

Известно [1], что длительная термообработка сплава ниобий–титан в температурном диапазоне, соответствующем двухфазной области диаграммы состояний, приводит к существенным структурно-фазовым изменениям, сопровождающимся увеличением объемного содержания  $\alpha$ -фазы. Благодаря этому обеспечивается повышение функциональных свойств сверхпроводящих изделий.

Термодинамические особенности процесса  $\beta \rightarrow \alpha$ -фазовых превращений в данном сплаве зависят от предыстории обработки материала. Для сплава, деформированного монотонным формоизменением (гидроэкструзией) [2] либо с использованием знакопеременной деформации без изменения сечения заготовки (РКМУП) [3], отмечается различный характер зависимости количества  $\alpha$ -фазы от длительности выдержки на начальных стадиях термообработки.

Целью настоящей работы является исследование влияния комбинированной деформационной обработки со сменой схемы деформирования (РКМУП–

гидроэкструзия–волочение в сочетании с длительной ТО) на изменение фазового состава, структуры и свойств сплава ниобий–титан.

### Материалы и методы исследований

Объектами исследований служили образцы биметаллической проволоки диаметром 0.3 mm на основе сплава 60Т (Nb + 60 at.% Ti) в медной (М06) оболочке с коэффициентами заполнения по сплаву  $V_{al} = 0.4547$  и 0.5048.

Одна часть образцов была получена деформацией исходного горячепрессованного биметаллического прутка диаметром 15 mm методом гидроэкструзии и волочения (образец 1,  $V_{al} = 0.5048$ ) с суммарной величиной деформации  $e = 7.82$  ( $e = \ln R$ , где  $R$  – вытяжка). Другую часть подвергали РКМУП с накопленной величиной деформации  $e = 9.84$  (12 циклов) [4], затем гидроэкструзии и волочению по аналогичным режимам и маршруту (образец 2,  $V_{al} = 0.4547$ ). ТО деформированных образцов проводили в вакууме  $10^{-5}$  mm Hg при температуре 400°C с выдержками 1; 8; 16; 24; 32; 40 h.

Фазовый анализ и исследования тонкой структуры (размер областей когерентного рассеяния  $D_{CSR}$ , уровень микроискажений кристаллической решетки  $\Delta a/a$ ) проводили на дифрактометре ДРОН-УМ1, при этом ошибка измерений вторичной  $\alpha$ -фазы составляла 1%, параметров тонкой структуры – 10%. Медь перед приготовлением объектов для исследований стравливали.

Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 g, погрешность измерений составляла 5%.

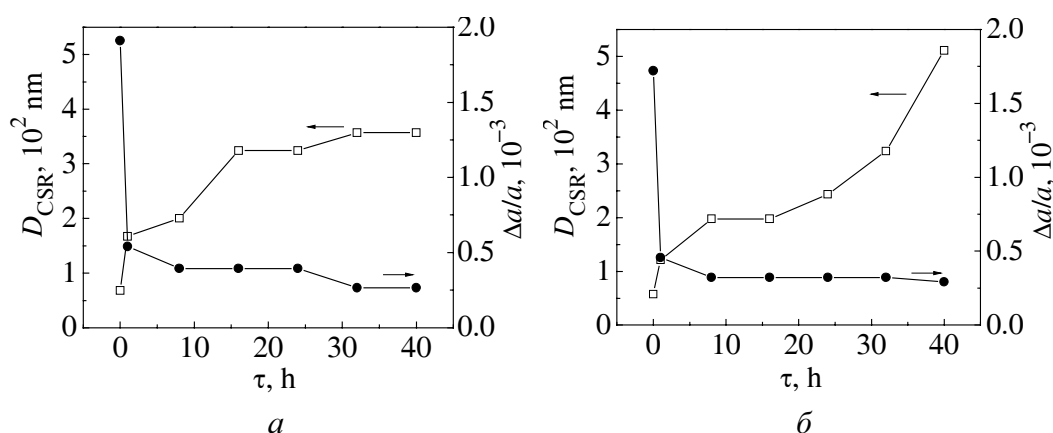
Механические свойства (предел прочности  $\sigma_b$  и относительное удлинение  $\delta$ ) биметаллической, стабилизированной медью сверхпроводящей проволоки оценивали при испытаниях на растяжение образцов длиной 200 mm на разрывной машине ZM-20, при этом относительная ошибка измерений составляла 2.5%.

### Результаты и их обсуждение

Установлен характер зависимостей  $D_{CSR}$  и уровня микроискажений кристаллической решетки  $\Delta a/a$  от длительности выдержки при температуре 400°C для образцов проволоки, полученных с применением РКМУП и без него (рис. 1). С увеличением времени выдержки  $D_{CSR}$  сплава возрастает со 121 до 511 nm, а  $\Delta a/a$  снижается от  $0.458 \cdot 10^{-3}$  до  $0.292 \cdot 10^{-3}$  (образец 2). Уменьшение уровня микроискажений и увеличение размеров блоков мозаики свидетельствует об активной полигонизации в процессе термического воздействия в указанном режиме и снижении при этом плотности дислокаций в теле субзерен [3].

При общем подобии зависимостей  $D_{CSR}(\tau)$  и  $\Delta a/a(\tau)$  образцов 1 и 2 наблюдается некоторое различие в поведении кривых, в частности интенсивности возрастания характерного размера структуры в диапазонах выдержек 16–32 и 32–40 h. При комбинированной обработке в сочетании с отжигом длительностью 40 h величина  $D_{CSR}$  сплава выше, чем при традиционной. Эти





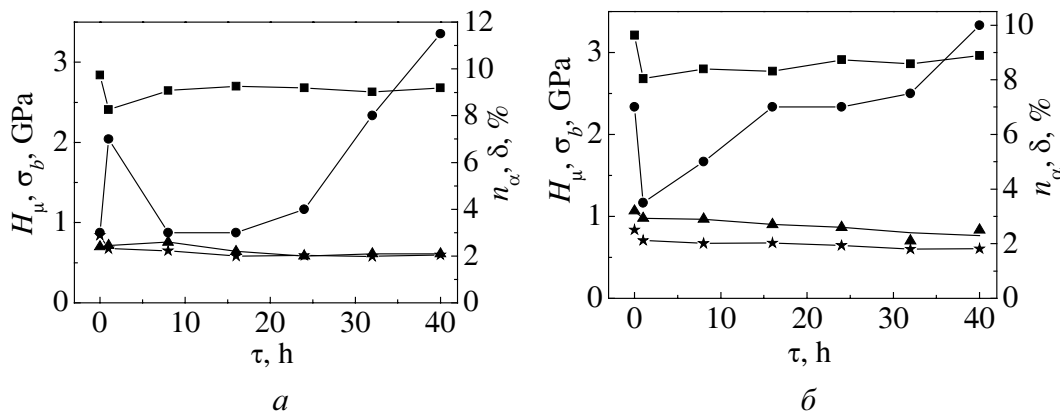
**Рис. 1.** Влияние длительности термообработки на параметры тонкой структуры сплава 60Т: *а* – без РКМУП, *б* – с РКМУП

отличия могут быть объяснены рассматриваемыми далее особенностями полиморфного превращения  $\beta \rightarrow \alpha$ , обусловленными разной предысторией формирования дислокационной структуры, структуры в целом, а также напряженного состояния в сплаве. Известно, что вторичная  $\alpha$ -фаза способствует повышению термостабильности структуры, препятствуя росту кристаллитов. Количество, морфология и расположение выделившихся частиц  $\alpha$ -фазы определяют характер этого влияния [3].

Результаты рентгеновских исследований показали, что предварительное воздействие РКМУП ( $e = 9.84$ ) в сочетании с заключительной пластической деформацией методами гидроэкструзии и волочения ( $e = 7.82$ ) привело к активизации зародышеобразования и увеличению в деформированном сплаве объемного содержания  $\alpha$ -фазы до 7% (образец 2). Этот результат обусловлен эффективным преобразованием структуры, которая, обладая большой плотностью дислокаций, границ зерен и субзерен, способствует выделению на них дисперсных вторичных фаз [5,6]. Для проволоки, деформированной традиционными методами, без применения РКМУП (образец 1), объемное содержание  $\alpha$ -фазы в сплаве составляет около 3%.

Последующая ТО с выдержкой от 1 до 40 h образцов, полученных по двум сравниваемым технологическим схемам, приводит к качественно отличным зависимостям количества  $\alpha$ -фазы  $n_\alpha$  от времени выдержки  $\tau$ . Зависимость  $n_\alpha(\tau)$  для образцов, деформированных комбинированным методом, является немонотонной с минимальным значением  $n_\alpha = 3.5\%$  при одночасовой выдержке и максимальным  $n_\alpha = 10\%$  – при продолжительности термообработки 40 h (рис. 2,б). Зависимость  $n_\alpha(\tau)$  для образца 1, в отличие от таковой образца 2, содержит два участка возрастания  $n_\alpha$  в диапазоне выдержек 1 и 16–40 h, разделенных минимумом  $n_\alpha = 3\%$  в промежутке времени ТО 8–16 h (рис. 2,а). Максимальные значения  $n_\alpha$  при этом наблюдаются при ТО в течение 1 и 40 h и составляют соответственно 7 и 11.5%.

Различия в характере зависимости  $n_\alpha(\tau)$  на начальной стадии ТО, соответствующие двум исследуемым схемам деформации сплава, обусловлены, как



**Рис. 2.** Влияние длительности термообработки на фазовый состав и механические свойства сплава 60Т: *а* – без РКМУП, *б* – с РКМУП;  $\bullet$  –  $n_\alpha$ ,  $\blacktriangle$  –  $\delta$ ,  $\blacksquare$  –  $H_\mu$ ,  $\star$  –  $\sigma_b$

уже подчеркивалось ранее, спецификой формируемых в нем до термообработки структурно-напряженных состояний, в частности наноструктурного [7]. Эта специфика проявляется в виде термодинамических особенностей процессов распада  $\beta$ -твердого раствора сплава, зародышеобразования вторичной  $\alpha$ -фазы, ее роста и растворения. Увеличение ( $> 24$  h) времени выдержки при температуре ТО, соответствующей двухфазной области диаграммы состояний сплава, снимая принципиальные различия в характере исследуемых зависимостей, приводит к интенсификации процессов распада с выделением  $\alpha$ -фазы, ее росту и монотонному увеличению объемного содержания.

Немонотонный и качественно различный характер зависимости  $n_\alpha(\tau)$  позволяет предположить, что в процессе старения в соответствующем промежутке времени происходит изменение интенсивности полиморфных превращений  $\beta \leftrightarrow \alpha$ . Минимум на кривых зависимости  $n_\alpha(\tau)$  можно объяснить, вероятно, процессом растворения частиц  $\alpha$ -Ti с размером, меньшим критического, которые, не попав на границы при аннигиляции дислокаций, остались в объеме субзерен.

В начальной стадии ТО образцов, полученных без применения РКМУП, количество  $\alpha$ -фазы возрастает за счет увеличения числа зародышей, которые образуются на дислокациях и практически не растут (образец 1). Затем этот механизм исчерпывается в связи с образованием совершенной дислокационной структуры и уменьшением концентрации дислокаций. Дальнейшее повышение объемного содержания  $\alpha$ -фазы в обоих образцах происходит за счет роста термодинамически устойчивых зародышей, закрепленных на стыках зерен и границах.

Исследования механических свойств показали, что увеличение продолжительности ТО от 1 до 40 h приводит к снижению прочности биметаллической сверхпроводящей проволоки, изготовленной по комбинированной технологии с применением РКМУП, от 706 до 604 МПа, относительного удли-

нения – соответственно от 2.9 до 2.3%. Величина микротвердости при этом повышается от 2680 до 2960 МПа (рис. 2). Аналогичный характер зависимостей механических свойств наблюдается и для проволоки, полученной без применения РКМУП. Отличие состоит в меньших по величине абсолютных значениях исследуемых характеристик.

Наблюдаемые закономерности отражают известные структурно-фазовые изменения в меди и сплаве, а также их влияние на прочностные и пластические свойства проволоки [6,8]. В процессе ТО наблюдается конкуренция механизмов разупрочнения, связанного с аннигиляцией дислокаций, перестройкой дислокационной структуры, снижением микронапряжений в сплаве и упрочнения, обусловленных выделением мелкодисперсной  $\alpha$ -фазы в сплаве. Наблюдаемое при комбинированной деформационной обработке повышение механических свойств связывается с проявлением механизма изотропного упрочнения.

### Выводы

Комбинированная деформационная обработка с последующей ТО сплава 60Т приводит к изменению его фазового состава. При этом наблюдается нетипичная зависимость количества вторичной  $\alpha$ -фазы от времени ТО, обусловленная формированием наноструктурного состояния. Такой материал характеризуется большей прочностью и пластичностью, чем полученный с использованием только методов гидроэкструзии и волочения.

1. O.V. Cherney, G.E. Storozhilov, P.J. Lee, A.A. Squitieri, Adv. Cryog. Eng. **48**, 883 (2002).
2. В.П. Буряк, А.Б. Дугадко, Е.А. Павловская, В.В. Стуканов, Е.Н. Малышев, Г.А. Корнеева, в сб: Вопросы технической сверхпроводимости, Черноголовка (1979), вып. 3, с. 76–80.
3. В.З. Спусканюк, Е.А. Павловская, В.В. Чишко, В.Ю. Дмитренко, Л.Ф. Сенникова, Н.И. Матросов, ФТВД **15**, № 1, 133 (2005).
4. В.З. Спусканюк, А.Б. Дугадко, И.М. Коваленко, Н.И. Матросов, А.В. Спусканюк, Б.А. Шевченко, ФТВД **13**, № 3, 85 (2003).
5. В.А. Белошенко, Н.И. Матросов, В.В. Чишко, Е.А. Павловская, Л.Ф. Сенникова, О.Н. Миронова, Металлофиз. новейшие технол. **29**, 347 (2007).
6. Н.И. Матросов, В.В. Чишко, Л.Ф. Сенникова, Е.А. Павловская, О.Н. Миронова, Э.А. Медведская, Вопросы материаловедения **50**, № 2, 60 (2007).
7. Т.Е. Константиновна, В.А. Белошенко, В.З. Спусканюк, Н.И. Матросов, В.А. Глазунова, Л.В. Лоладзе, Тез. 9-й Междун. конф. «Высокие давления – 2006. Фундаментальные и прикладные аспекты» (Судак, 17–22 сент. 2006 г.), Норд-Пресс, Донецк (2006), с. 145.
8. В.З. Спусканюк, Н.И. Матросов, В.В. Чишко, Е.А. Павловская, Л.Ф. Сенникова, Н.Н. Кабдин, ФТВД **16** № 2, 43 (2006).

*V.A. Beloshenko, N.I. Matrosov, V.V. Chishko, E.A. Pavlovskaya, L.F. Sennikova,  
E.A. Medvedskaya*

## PHASE COMPOSITION, STRUCTURE AND PROPERTIES OF NIOBIUM–TITANIUM ALLOY UNDERGONE PLASTIC DEFORMATION COMBINED WITH DURABLE THERMAL TREATMENT

Influence of a combined deformation treatment with deformation scheme change (the equal-channel multiple angle pressing (ECMAP–hydroextrusion–drawing plus durable thermal treatment (TT)) on changes in phase state, structure and mechanical properties of niobium–titanium alloy has been studied. TT of samples obtained by the ECMAP and without the same gives qualitatively different dependences of  $\alpha$ -phase quantity on maintenance time  $\tau$ . The differences are due to a specific structure-stressed state developed in the alloy prior to TT.

**Fig. 1.** Influence of thermal treatment duration on parameters of 60T-alloy fine structure:  $a$  – no ECMAP,  $\delta$  – with ECMAP

**Fig. 2.** Influence of thermal treatment duration on phase state and mechanical properties of 60T-alloy:  $a$  – no ECMAP,  $\delta$  – with ECMAP;  $-\bullet-$  –  $n_\alpha$ ,  $-\blacktriangle-$  –  $\delta$ ,  $-\blacksquare-$  –  $H_\mu$ ,  $-\star-$  –  $\sigma_b$

PACS: 81.40.Vw

Я.Е. Бейгельзимер<sup>1</sup>, О.В. Михайлов<sup>2</sup>, А.С. Сынков<sup>1</sup>, М.Б. Штерн<sup>2</sup>,  
Е. Олевский<sup>3</sup>

## ВИНТОВАЯ ЭКСТРУЗИЯ ПОРОШКОВЫХ ЗАГОТОВОК. I. ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОМ КОНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА

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

<sup>2</sup>Институт проблем материаловедения НАН Украины  
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03142, Украина

<sup>3</sup>Калифорнийский университет, Сан-Диего, США

Статья поступила в редакцию 29 ноября 2007 года

*Исследована деформация порошковых материалов методом винтовой экструзии (ВЭ). Численный анализ основан на использовании метода конечных элементов и теории пластичности пористых тел. Показано, что при достаточно высоком уровне противодействия (порядка предела текучести частиц порошка) ВЭ является эффективным методом уплотнения материала. Определены условия достижения значения плотности более 0.95 при одновременном сохранении наноструктуры. Методами компьютерного анализа установлена локализация зон интенсивных деформаций сдвига и максимальной скорости уплотнения. Рассмотрены возможные варианты накопления повреждений при ВЭ и способы предотвращения разрушения.*

### Введение

Винтовая экструзия – метод интенсивных пластических деформаций (ИПД), который используется для создания в материалах субмикrokристаллических структур [1–3]. Как правило, с этой целью обрабатывают монолитные заготовки, в которых при ИПД происходит образование фрагментов субмикронных размеров с большими углами разориентации. Дополнительные и очень широкие возможности открывает обработка порошковых заготовок. В этом случае необходимая структура и заданный химсостав могут быть созданы предварительно в частицах порошка, а роль ИПД сводится к его консолидации. Такой подход позволяет снизить энергосиловые параметры процесса получения субмикrokристаллического материала, повысить стойкость деформирующего инструмента, значительно расширить спектр материалов и структур. В частности, в работе [4] этим путем получены объемные образцы с аморфной структурой.

При указанных выше достоинствах ВЭ порошковых заготовок сопряжена с целым рядом вопросов и проблем, осложняющих ее реализацию. Прежде всего, речь идет о возможности эффективного уплотнения порошка. Исследования показывают [1], что при ВЭ материалы, склонные к локализации деформации, слабо деформируются в приосевой зоне. По этой причине порошковые материалы, в которых при малом уровне давления происходит локализация сдвигового течения [5], могут плохо уплотняться при ВЭ, если уровень противодействия недостаточен для исключения локализации.

Кроме того, серьезные проблемы возникают с обеспечением прочных связей между частицами. Этому способствуют большие пластические деформации под давлением и высокие температуры. Однако последние могут привести к рекристаллизации и полной потере субмикроструктурной структуры.

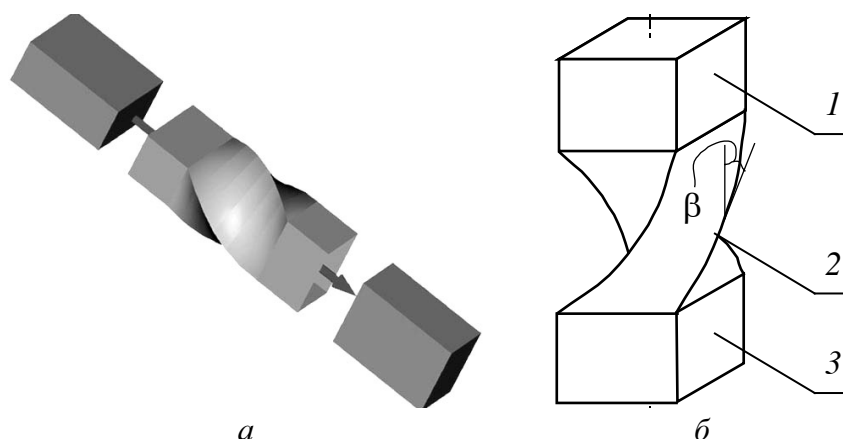
Следующая группа вопросов связана с ИПД частиц порошка, в которых при этом может происходить фрагментация структуры и образование пор деформационного происхождения. Первый процесс желателен для получения субмикроструктур, второй – нет, так как приводит к разрушению частиц и прессовок.

Указанные выше вопросы исследованы нами как теоретически, так и экспериментально. В настоящей статье осуществлена постановка задачи численного исследования ВЭ порошковых заготовок на основе теории необратимой деформации пористых тел; выполнен конечно-элементный анализ напряженно-деформированного состояния заготовки и распределения пористости в ней. Показано, что при достаточно высоком уровне противодействия (порядка предела текучести частиц порошка) ВЭ является эффективным методом уплотнения материала. Результаты экспериментальных исследований будут представлены во второй части данной статьи.

### **1. Моделирование процесса винтовой экструзии пористых заготовок: основные гипотезы и задачи**

Метод ВЭ состоит в том, что призматическую заготовку пропускают через винтовую матрицу (рис. 1,а). Канал винтовой матрицы (рис. 1,б) состоит из трех участков: заходного 1, винтового 2 и калибрующего 3. Поперечные сечения всех участков одинаковы. Характеристикой винтового участка 2 является угол  $\beta$  наклона винтовой линии, наиболее удаленной от оси матрицы, к оси экструзии.

Указанные особенности геометрии канала приводят к тому, что при выдавливании через него форма заготовки не изменяется. Это позволяет осуществлять ее многократную экструзию с целью накопления интенсивных деформаций. При этом происходит изменение структуры и свойств заготовки при сохранении идентичности начальной и конечной ее формы.



**Рис. 1.** Схема, поясняющая суть винтовой экструзии: *a* – схема прохождения заготовки через винтовую матрицу; *б* – схема канала винтовой матрицы

Особенности пластического течения пористой заготовки исследовали в процессе ее продавливания через винтовую матрицу. Изучали распределение остаточной пористости, относительной плотности и накопленной деформации в материале твердой фазы, а также возможности образования дополнительной пористости, которая может служить причиной образования макродефектов. Указанные факторы изучали в зависимости от отсутствия или наличия противодействия, расчеты полей проводили с учетом внешнего трения заготовки о матрицу.

Исследование основано на математическом моделировании данного процесса, которое, в свою очередь, базируется на предположениях о том, что:

- 1) течение пористой заготовки может быть описано методами механики необратимо сжимаемого континуума;
- 2) в ходе деформирования пористая заготовка ведет себя как изотропный материал, не чувствительный к скорости деформаций;
- 3) скорость диссипации энергии вследствие необратимой деформации определяется скоростями изменения формы и объема и не зависит от третьего инварианта тензора скоростей деформаций.

Таким образом, в отличие от большинства исследований, посвященных рассматриваемому вопросу, приводимый ниже анализ не ограничивается определением компонент напряжений. Основными объектами внимания являются плотность, ее распределение по объему, накопленная пластическая деформация в различных участках заготовки и пористость, возникающая в ходе деформирования. При этом внимание сосредоточено на эволюции распределений данных параметров в ходе нагружения.

## 2. Основные положения теории пластичности пористых тел

В основе используемого ниже варианта теории пластичности пористых тел лежит представление о пластическом потенциале как о функции компонент тензора напряжений, которой в пространстве напряжений соответ-

вует гладкая, выпуклая и замкнутая поверхность. В силу предположения о независимости свойств пористой заготовки от вида напряженного и деформированного состояний (третьих инвариантов тензоров скоростей деформаций и напряжений) данная поверхность является поверхностью вращения относительно гидростатической оси. Поэтому в дальнейшем будем рассматривать лишь ее контур, который на основе многочисленных экспериментальных и теоретических исследований [1,14–20] может быть представлен в одной из эквивалентных форм (модифицированный закон Cam–Clay):

$$F = \frac{\tau^2}{\phi} + (1+m)^2 \frac{\left( p + \frac{m}{m+1} \bar{\rho} \sigma_s \sqrt{\psi} \right)^2}{\psi} - \bar{\rho} \sigma_s, \quad (1)$$

$$F = \tau - \sqrt{\phi} \sqrt{(1-\theta)(k_0 + \alpha^* p)^2 - \frac{p^2}{\psi}}. \quad (2)$$

Наряду с инвариантами тензора напряжений  $\sigma_{ij}$   $p = \frac{1}{3} \sigma_{ij} \delta_{ij}$ ,  $\tau = \sqrt{(\sigma_{ij} - p \delta_{ij})(\sigma_{ij} - p \delta_{ij})}$ , уравнения (1) и (2) включают ряд параметров, которые характеризуют дефекты, содержащиеся в пористой заготовке. В первую очередь это пористость  $\theta$  или относительная плотность  $\bar{\rho}$ , связанная с пористостью очевидным соотношением  $\bar{\rho} = 1 - \theta$ . В соответствии с [21]  $\phi = (1-\theta)^2$ ,  $\psi = \frac{2(1-\theta)^2}{3\theta}$ . Параметры  $\sigma_0$  и  $k_0$  характеризуют напряжение течения твердой фазы пористого тела.

Содержащиеся в (1) и (2) родственные между собой параметры  $m$  и  $\alpha$  характеризуют разнсопротивляемость материала пористой заготовки растяжению и сжатию. Параметр  $m$  связывают [22,23] с наличием двумерных дефектов, а параметр  $\alpha$  [20] – с аккомодационными эффектами.

В соответствии с принципом нормальности компоненты тензора скоростей деформаций вычисляются по правилу

$$e_{ij} = \lambda \frac{\partial F}{\partial \sigma_{ij}}. \quad (3)$$

В частности, изменение объема, сопутствующее пластической деформации пористого тела, может быть оценено в рамках модели (1):

$$e \sim \frac{2(1+m)^2}{\psi} p + \frac{2m(1+m)\sigma_0}{\sqrt{\psi}}. \quad (4)$$

Простейший анализ данного соотношения приводит к выводу, что общее изменение объема является следствием аддитивного вклада двух факторов: первый из них пропорционален среднему давлению  $p$ , второй – определяет



ся величиной  $m$ . К аналогичному выводу приводит результат применения правила нормальности к уравнению (2); в данном случае второй фактор определяется величиной  $\alpha$ .

Следствием полученного результата является то обстоятельство, что модели (1) и (2) предусматривают возможность изменения объема в отсутствие среднего давления. Данный факт достаточно давно известен в практике деформирования грунтов и сыпучих материалов как дилатансия. Для порошков и пористых тел он был зафиксирован и изучен в работе [11]. Позднее в работах [5,20], а также [22–24] была установлена связь дилатансии с порообразованием. Само же изменение объема в ходе пластической деформации пористых тел является следствием двух факторов: изменения объема пор в результате действия среднего давления и появления новых пор (порообразования) вследствие дилатансии. Физическая интерпретация дилатансии с привлечением представлений о роли аккомодационных эффектов достаточно подробно изложена в [20].

В работе [12] также вводится правило разделения общего изменения объема по принципу аддитивности. В то же время слагаемое, ответственное за порообразование, никак не связано с формой пластического потенциала, в качестве которого используется функция текучести Гэрсона–Твергаарда [12].

Вычисление данной величины связано с определением удельной скорости диссипации пористого тела. С этой целью аналогично выражению для скорости объемной деформации вычисляется величина макроскопической деформации сдвига  $\gamma \sim \frac{2\tau}{\varphi}$ . Совместно с выражением (4) данная величина по-

зволяет получить дилатансионное соотношение

$$\frac{e}{\gamma} = \frac{\varphi}{\psi} \frac{p + \frac{m}{1+m}(1-\theta)\sigma_0\sqrt{\psi}}{\tau} (1+m)^2. \quad (4)$$

Удельную скорость диссипации энергии  $\frac{1}{1-\theta}(pe + \tau\gamma)$  можно вывести из (4) с учетом (1). Далее используется постулат В.В. Скорохода [21] об однозначности диссипативной функции, в результате чего и получается искомое выражение

$$w = \sqrt{1-\theta} \left( -\frac{m}{1+m} \sqrt{\psi} e + \frac{\sqrt{(1+m)^2 \gamma^2 \varphi + e^2 \psi}}{1+m} \right). \quad (5)$$

Данная величина характеризует скорость накопления деформаций в твердой фазе пористого тела. Сама же величина накопленной пластической деформации  $\omega$  восстанавливается путем решения дифференциального уравнения  $\frac{d\omega}{dt} = w$ .

### 3. Особенности применения метода конечных элементов при решении задач о формировании УМЗ в пористых материалах

При решении задач формообразования в проблемах обработки металлов давлением одним из основных объектов поиска является поле напряжений, возникающее при сопротивлении деформированию. В силу условия несжимаемости кинематические поля имеют ограниченное число степеней свободы, поэтому расчет полей скоростей сопутствует определению напряженного состояния. Последнему уделяется особое внимание в связи с тем, что именно его анализ и лежит в основе предсказания разрушения при пластической деформации.

При решении задач, связанных с течением сжимаемых материалов, к числу наиболее важных проблем относится определение плотности или связанной с ней пористости, а также деформации, накопленной в твердой фазе. Здесь анализ кинематического поля представляет основной интерес. В соответствии с этим и формулируется общий алгоритм решения всей задачи.

В общей постановке поля плотности и накопленной деформации твердой фазы удовлетворяют уравнениям эволюции

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla \bar{\rho} + \nabla \mathbf{v} = 0, \quad (6)$$

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla \omega - w = 0. \quad (7)$$

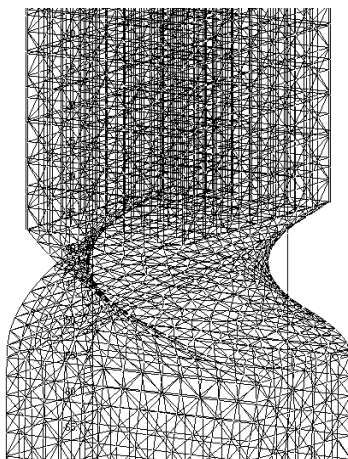
Уравнение (6) является прямым следствием закона сохранения массы, в то время как соотношение (7) представляет собой записанное в эйлеровом представлении макроскопическое определение накопленной деформации твердой фазы [21,24]. Расчет дополнительной пористости, т.е. пористости, возникшей вследствие порообразования, производится на основании (4).

Поскольку эволюционные уравнения для рассматриваемых параметров состояния пористого тела помимо искоемых параметров содержат также заранее не известные компоненты вектора скорости, их дополняют требованием, которому обязано удовлетворять это векторное поле. В том случае, когда определяющие уравнения имеют дивергентную форму (т.е. выведены из факта существования потенциала для поля скоростей), указанное требование эквивалентно вариационному принципу

$$D(\bar{\mathbf{v}}(x)) = \int_{\Omega} W \frac{1}{\rho} d\Omega + \int_{\partial\Omega_p} p_i v_i d(\partial\Omega), \quad (8)$$

который в совокупности с эволюционными уравнениями используется для нахождения как компонент вектора скорости, так и полей исследуемых параметров. Естественно, что, исходя из законов, связывающих напряжения и скорости течения, на основе найденного решения могут быть восстановлены компоненты напряженного состояния.

Для получения таких решений здесь используется метод конечных элементов, который может быть представлен в виде последовательности изло-



**Рис. 2.** Триангуляция очага деформации при ВЭ

женных ниже процедур. Первой из них является триангуляция области пластически деформируемого тела или переход от сплошной заготовки к ее конечно-элементному аналогу (рис. 2).

В последующем осуществляется переход от операций, содержащих дифференцирование, к алгебраическим выражениям, связывающим узловые скорости.

При решении задач неустановившегося пластического течения получили распространение пошаговые алгоритмы. В соответствии с ними в эволюционных уравнениях (6), (7) осуществляется переход от дифференцирования по времени к приращению соответствующего параметра на данном шаге нагружения. Для пластических материалов роль времени может играть любой монотонно изменяемый параметр (например, перемещение верхнего пуансона).

Специфика пошагового алгоритма для пористых тел заключается в том, что анализ каждого шага нагружения начинается с предположения о том, что плотность, накопленная деформация твердой фазы и пористость, возникающая в ходе деформирования, принимаются равными тем значениям, которые были в данном элементе на предыдущем шаге. Далее на основании этих параметров, используя требование об экстремуме функционала, а также нелинейные методы вычислительной алгебры, определяют скорости течения материалов в узлах конечных элементов. Затем по соотношениям для функций формы элементов находят компоненты тензоров скоростей деформаций и напряжений в каждом из элементов. Попутно вычисляют искомые параметры:  $\bar{\rho}$ ,  $\omega$  и пористость, возникающую в ходе деформирования. Естественно, что как пошаговое интегрирование, так и вычисления полей внутри элементов включают ряд дополнительных итерационных процедур, обеспечивающих контроль сходимости вычислений в целом.

#### 4. Результаты расчета и их анализ

Приводимые ниже результаты расчетов в первую очередь касаются распределений плотности, накопленной деформации твердой фазы и порообразования за счет продолжающейся деформации. Для оценки возникающих напряжений приводятся также данные по распределению среднего давления. Анализ носит сравнительный характер и направлен главным образом на оценку роли противодействия в процессе ВЭ. Кроме того, расчеты проведены для различных моментов деформирования, что дает возможность отследить некоторые закономерности формирования искомых полей при наличии или отсутствии противодействия.

Анализ выполнен при условии, что исходная пористость заготовки равна 0.3, а ее неоднородным распределением в начале ВЭ можно пренебречь. Сис-

тему эволюционных уравнений и вариационный принцип дополняли законом упрочнения для материала твердой фазы, который связывает величины  $\sigma_s$  из (1) или  $k$  из (2) с накопленной деформацией твердой фазы  $\omega$  той же зависимостью, которой связаны напряжение и деформация при одноосном растяжении медного образца. При проведении расчетов полагали, что на границе заготовка–матрица имеет место условие одностороннего контакта совместно с условием трения по Кулону. Коэффициент трения предполагали равным 0.15, что соответствует применению смазки. Учет противодействия проводили в предположении, что все точки подпятника подвержены действию равномерно приложенного нормального к его поверхности напряжения, равного половине предела текучести меди. Следствием такого предположения являлся факт депланации подпятника при отсутствии противодействия и при его наличии, что, как свидетельствуют экспериментальные данные [1], соответствует истине.

Вполне ожидаемым результатом является тот факт, что наличие противодействия приводит к увеличению средней плотности. Об этом свидетельствует сравнение этих распределений (рис. 3, I) при наличии и отсутствии противодействия (результаты соответствуют одному и тому же шагу деформирования, обеспечивающему равенство текущих высот заготовки).

Наименее плотным участком является светлая область, примыкающая к подпятнику. В отсутствие противодействия относительная плотность в ней составляет 0.308, в то время как наличие противодействия снижает относительную плотность в данной области до 0.134.

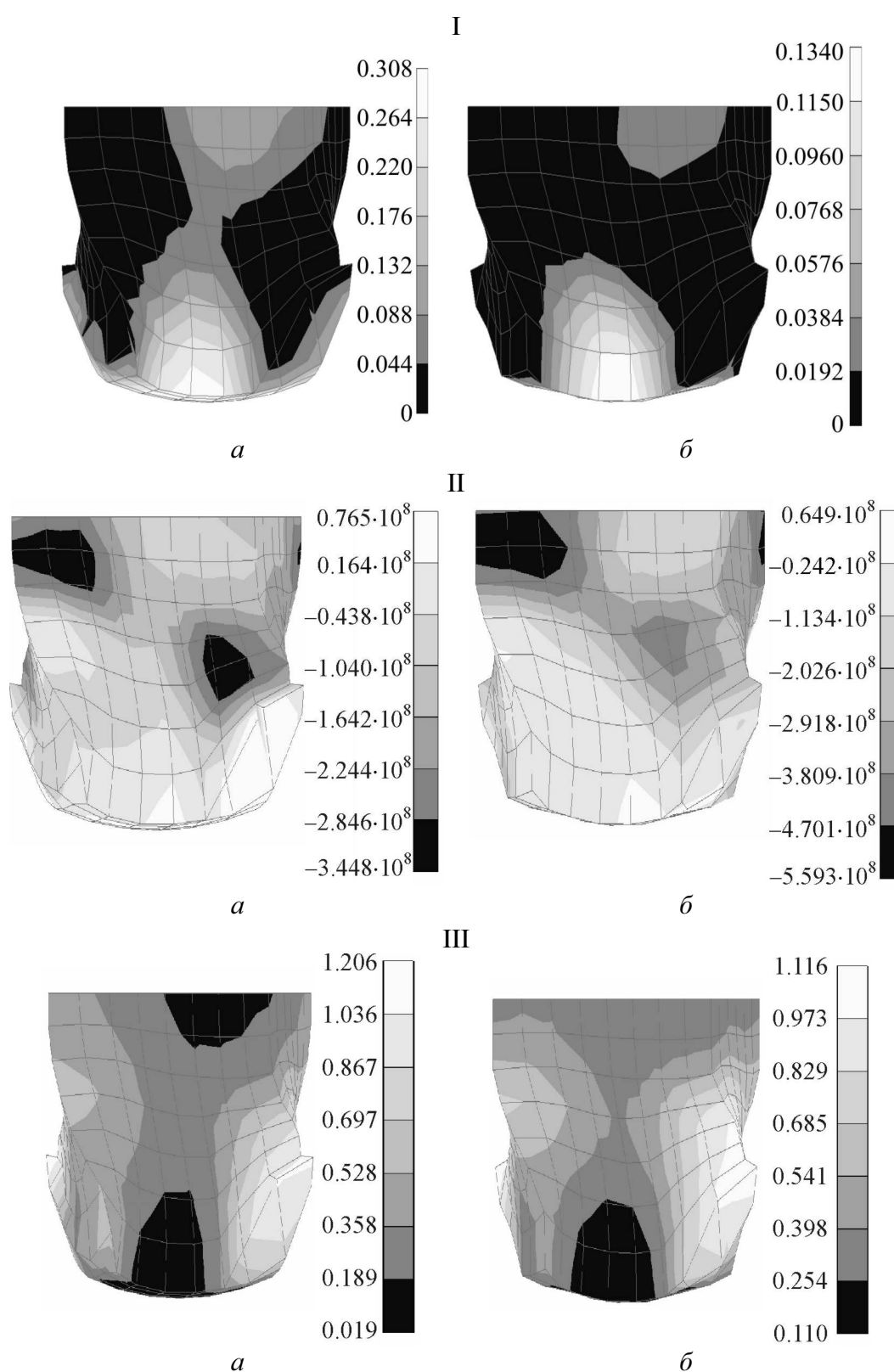
Обращает на себя внимание тот факт, что в отсутствие противодействия наблюдается достаточно заметное разрыхление (увеличение пористости с 0.3 до 0.306). Это в первую очередь обусловлено депланацией подпятника, которая связана с наличием растягивающих деформаций на его поверхности (рис. 3, I). Указанный факт подтверждается результатами расчетов поля среднего давления  $p$ , представленными на рис. 3, II.

В отсутствие противодействия в обширной области, прилегающей к подпятнику, величина  $p$  положительна. В соответствии с формулой (4) указанное обстоятельство даже при отсутствии порообразования приводит к уменьшению плотности. Приложение противодействия меняет характер изменения объема: практически во всей области, занимаемой заготовкой, плотность возрастает (рис. 3, I, б).

Иная картина наблюдается для распределений накопленной деформации твердой фазы. В данном случае противодействие является фактором, связывающим течение пористого материала, поскольку налагает на поле скоростей кинематическое ограничение: выдавливание материала происходит с меньшей скоростью, чем это имеет место в отсутствие противодействия.

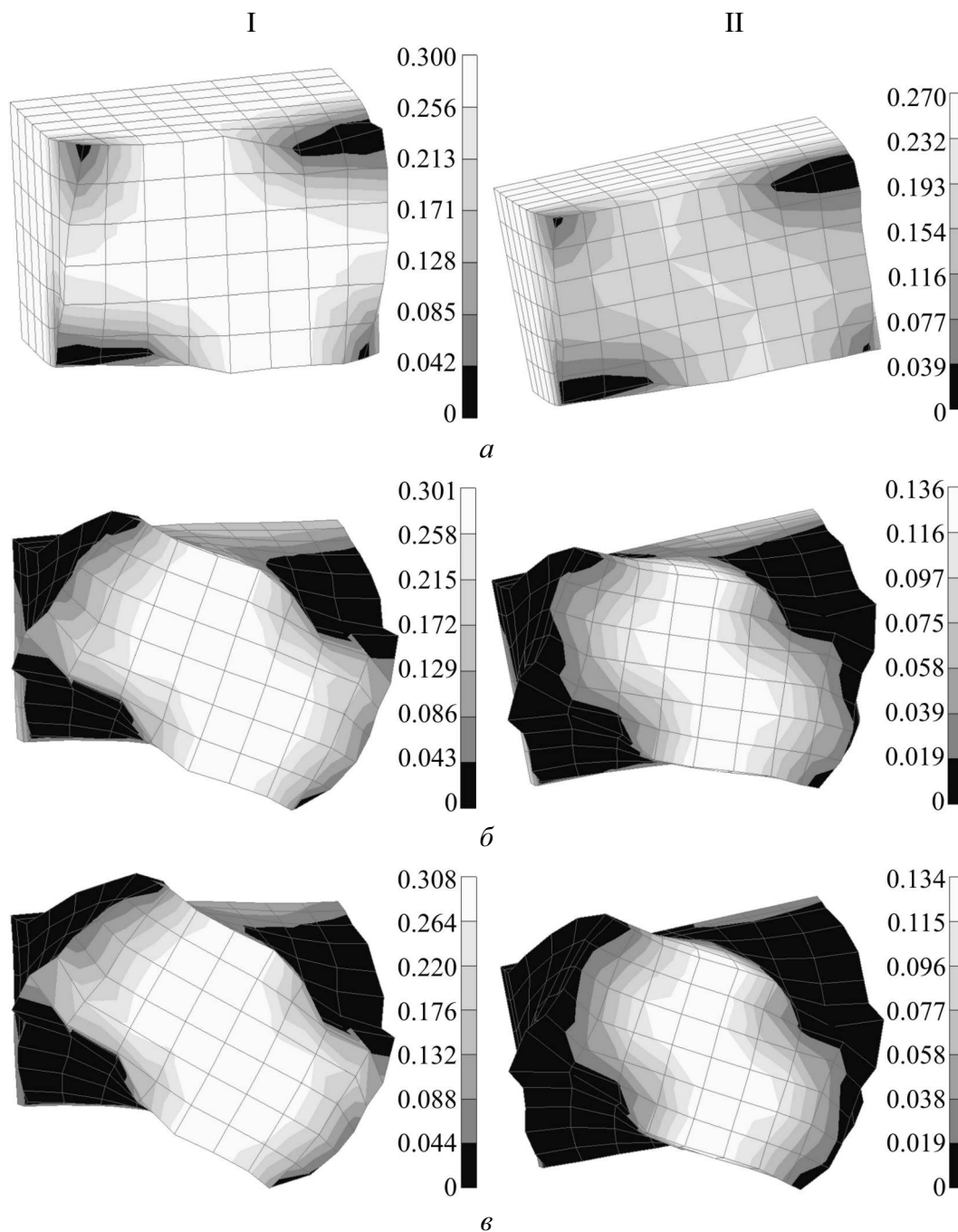
По этой причине наиболее интенсивно деформируются области, расположенные ближе к подпятнику и прилегающие к поверхностям трения. Ближе к оси заготовки наблюдаются резкое снижение темпа накопления деформации и фактическая ее локализация в указанных периферийных областях.

Тем не менее, как свидетельствуют приведенные графики, наличие противодействия обуславливает более равномерный характер распределения  $\omega$ .



**Рис. 3.** Распределение относительной пористости заготовки (I), среднего давления (Pa) (II) и накопленной деформации твердой фазы (III) в отсутствие (a) и при наличии (б) противодействия

Наиболее простой и наглядный способ проиллюстрировать эволюцию рассматриваемых параметров во времени – это анализ поведения сечения, перпендикулярного оси прессования. В частности, анализ эволюции распределения пористости для трех последовательных ориентаций подпятника в отсутствие (рис. 4, I) и при наличии (II) противодействия (рис. 4, II) свидетельствует о преимущественном



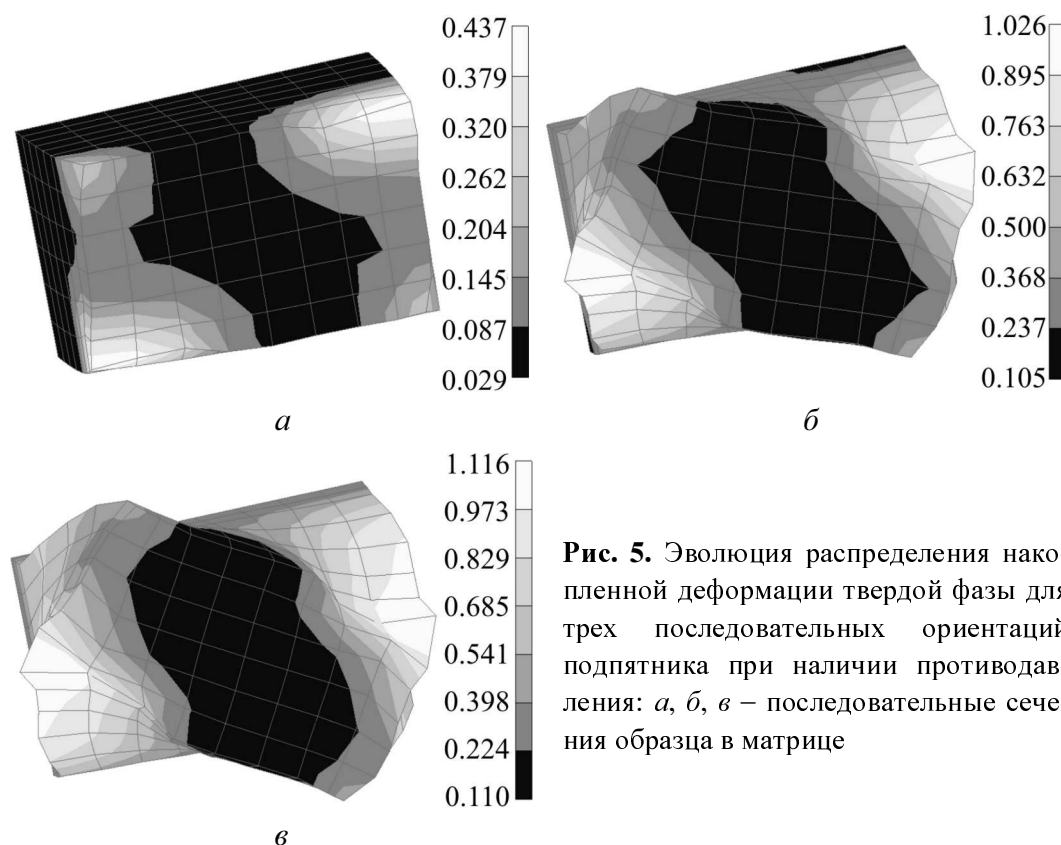
**Рис. 4.** Эволюция распределения пористости для трех последовательных ориентаций подпятника в отсутствие (I) и при наличии (II) противодействия: *а, б, в* – последовательные сечения образца в матрице

уплотнении на периферии, где относительная плотность практически достигает единицы. В то же время на свободной поверхности после слабого уплотнения наблюдается рост пористости до 0.308.

Приложение противодавления изменяет ситуацию (рис. 4,II). Уплотнение наблюдается по всей поверхности подпятника. Наиболее интенсивным оно является по периферии, в то время как в сердцевине его рост незначителен.

Аналогично распределению интенсивности уплотнения изменяется и распределение накопленной деформации. Наиболее заметным оно является на контуре подпятника, где в силу внешнего трения имеет место наиболее значительное изменение формы.

Результаты проведенных вычислений, иллюстрируемые рис. 5, позволяют сделать вывод о достаточно пассивном поведении материала в окрестности оси заготовки и весьма интенсивной деформации в тех областях, где заметно влияние внешнего трения. Можно предположить, что при наличии противодавления в окрестности оси заготовки объемные изменения более существенны, чем сдвиговые деформации. Именно они и вносят основной вклад в формирование величины накопленной деформации.



**Рис. 5.** Эволюция распределения накопленной деформации твердой фазы для трех последовательных ориентаций подпятника при наличии противодавления: *а, б, в* – последовательные сечения образца в матрице

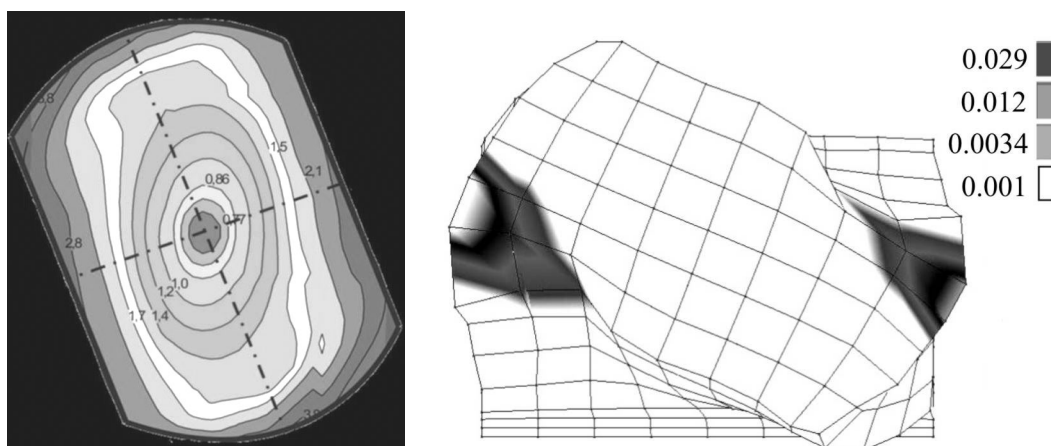
То обстоятельство, что наиболее интенсивные деформации имеют место в окрестности контура подпятника, подтверждается и данными эксперимента [25].

Представленные на рис. 6 данные свидетельствуют о том, что результаты расчетов качественно правдоподобны и подтверждают факт формирования в

ходе ВЭ сердцевины, где интенсивность касательных напряжений существенно ниже, чем в окрестности контура подпятника.

Представляет интерес область сопряжения сердцевины и контура, т.е. область весьма высокого градиента интенсивности деформаций. Соответствующие расчеты позволяют сделать вывод, что именно здесь наблюдается довольно заметное порообразование в отсутствие противодействия (рис. 7).

Со сказанным выше может быть связано и развитие возникших дефектов, их коалесценция и последующее разрушение заготовки. Необходимо отметить, что приложение противодействия может рассматриваться и как средство предотвращения разрушения.



**Рис. 6.** Распределения накопленной деформации твердой фазы для одной из ориентаций подпятника

**Рис. 7.** Области возникновения пористости на финишных стадиях винтовой экструзии

### Выводы

На основе модели пористого тела, учитывающей эффект дилатансии, выполнен численный анализ винтовой экструзии порошковых заготовок. Показано, что для уплотнения порошка этим методом необходимо создать противодействие, превышающее некоторую пороговую величину, зависящую от характеристик материала и геометрии матрицы.

1. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков, Винтовая экструзия – процесс накопления деформаций, ТЕАН, Донецк (2003).
2. Я.Е. Бейгельзимер, С.Г. Сынков, Д.В. Орлов, А.В. Решетов, КШП № 6, 15 (2004).
3. В.В. Столяров, Х.Ш. Салимгареев, Е.П. Сошникова, Я.Е. Бейгельзимер, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков, А.В. Решетов, ФТВД **13**, № 1, 54 (2003).
4. V.N. Varyukhin, Y.Y. Beygelsimer, S.G. Synkov et al., Material Science Forum **503–504**, 699 (2006).
5. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Б.М. Эфрос, Физическая механика гидростатической обработки материалов, ДонФТИ НАНУ, Донецк (2000).



6. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
7. В.В. Рыбин, Большие пластические деформации и разрушение металлов, Металлургия, Москва (1986).
8. П. Людвик, в сб.: Расчеты на прочность в машиностроении, Машиностроение, Москва (1970), вып. 15, с. 130–166.
9. В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман, С.А. Фирстов, Физические основы прочности тугоплавких металлов, Наукова думка, Киев (1975).
10. В.И. Трефилов, В.Р. Моисеев, Дисперсные частицы в тугоплавких металлах, Наукова думка, Киев (1978).
11. В.З. Мидуков, В.Д. Рудь, Порошковая металлургия № 1, 10 (1982).
12. V. Tvergaard, J. Mech. Phys. Solids **35**, № 1, 43 (1987).
13. В.Т. Троценко, А.А. Лебедев, В.А. Стрижало и др., Механическое поведение материалов при различных видах нагружения, Лотос, Киев (2000).
14. Я.Е. Бейгельзимер, Порошковая металлургия № 3, 11 (1987).
15. Р. Дж. Грин, Механика **4**, 109 (1973).
16. S. Shima, M. Ouyane, Int. J. Mech. Sci. **6**, 285 (1976).
17. М.Б. Штерн, Порошковая металлургия № 4, 17 (1981).
18. М.Б. Штерн, О.В. Михайлов, в сб. научн. тр.: Вопросы механики и физики процессов резания и холодного пластического деформирования, Сер. Г.: Процессы механической обработки, станки и инструменты, ИСМ НАН Украины, Киев (2002), с. 434–441.
19. M. Shtern, O. Mikhailov, Proc. of Powder Metallurgy European Congress, 22–24 October, 2001, Nice, France, Vol. 3.
20. Y. Beygelzimer, Mechanics of Materials **37**, 753 (2005).
21. В.В. Скороход, Реологические основы теории спекания, Наукова думка, Киев (1972).
22. М.Б. Штерн, В.Д. Дудунов, Порошковая металлургия № 11/12, 31 (1999).
23. М.Б. Штерн, В.Д. Дудунов, Порошковая металлургия № 1/2, 9 (2000).
24. М.Б. Штерн, Порошковая металлургия № 9, 17 (1992).
25. Я.Е. Бейгельзимер, А.В. Решетов, С.Г. Сынков, Д.В. Орлов, Р.Ю. Кулагин, Н.С. Кулаков, в сб.: Совершенствование процессов и оборудования обработки давлением в металлургии и машиностроении, Краматорск (2005), с. 39–44.

*Ya.E. Beygelzimer, O.V. Mikhailov, A.S. Synkov, M.B. Shtern, E. Olevsky*

## TWIST EXTRUSION OF POWDER BILLETS.

### I. NUMERICAL ANALYSIS BY THE FINITE-ELEMENT METHOD

Powder material deformation by twist extrusion (TE) method has been investigated. The numerical analysis is based on the finite-element method and plasticity theory for porous bodies. It is shown that with a high enough backpressure (of the order of powder-particle yield strength) the TE is effective for the compaction of materials. Conditions, when the density of 0.95 and higher is attained and nanostructure is preserved, have been determined. Zones of severe shearing strain and maximum compaction rate localization have been determined by methods of computer analysis. Possible versions of damages accumulation under TE and ways of failure prevention have been considered.

**Fig. 1.** Scheme explaining the essence of twist extrusion:  $a$  – billet run through twist die;  $\bar{b}$  – twist-die channel

**Fig. 2.** Triangulation of deformation site under TE

**Fig. 3.** Distribution of billet's relative density (I), average pressure (II) and accumulated strain of solid phase (III) with no ( $a$ ) and under backpressure ( $\bar{b}$ ). Numerical results are in arbitrary units

**Fig. 4.** Evolution of density distribution for three consecutive orientations of thrust bearing with no (I) and under (II) backpressure:  $a$ ,  $\bar{b}$ ,  $\bar{c}$  – consecutive sections of the specimen

**Fig. 5.** Evolution of distribution of solid-phase accumulated strain for three consecutive orientations of thrust bearing in the presence of backpressure:  $a$ ,  $\bar{b}$ ,  $\bar{c}$  – consecutive sections of the specimen

**Fig. 6.** Distribution of solid-phase accumulated strain for one of thrust bearing orientations

**Fig. 7.** Regions of porosity origination at final stages of twist extrusion

PACS: 81.40.-z, 80.40.Uw

Н.Н. Белоусов

## СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ И СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОВ

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

Статья поступила в редакцию 12 декабря 2007 года

*Изготовлены наковальни Бриджмена и реализованы технические условия механоактивации поверхностных и объемных структурно-фазовых изменений в экстремальных условиях пластической деформации металлов. In situ методами оптической микроскопии и рентгеноструктурного анализа изучены характер структурно-фазовых изменений и свойства модифицированных металлов. Определена взаимосвязь между структурно-фазовыми изменениями и физико-механическими свойствами исследуемых металлов: обнаружена деформационно-стимулированная пластичность, вызванная фазовой неустойчивостью структуры в экстремальных условиях пластической деформации.*

### Введение

Одним из основных направлений в современной физике твердого тела, определившихся на стыке двух наук (физики прочности и пластичности и физики высоких давлений), является установление взаимосвязи процессов формирования предельно деформированных состояний и структурно-фазовых модификаций в экстремальных условиях внешних энергетических воздействий [1–4]. В рамках данного направления с научно-практической точки зрения наиболее перспективен подход, связанный как с технической реализацией предельного напряженно-деформированного состояния, так и с исследованиями структурно-фазовых изменений кристаллической решетки в экстремальных условиях внешних воздействий [3]. С методической точки зрения перспективны разработка и развитие *in situ* методов получения [4,6] и исследования физико-механических свойств деформированных материалов заданной структурно-фазовой модификации [6]. В первую очередь это относится к совершенствованию методов наковален Бриджмена [4] и кинетического микроиндентирования [5]. Цель работы: осуществить механоактивацию структурно-фазовых изменений в экстремальных условиях пластиче-

ской деформации сдвига под давлением, определить взаимосвязь между этими изменениями и физико-механическими свойствами модифицированных металлов.

### Материалы и методика эксперимента

Для получения и исследования объемных и поверхностных деформированных состояний в условиях сочетания различных схем деформаций, в частности деформаций сдвига и сжатия, разработаны и изготовлены деформационно-оптическая установка и деформационные камеры высокого давления типа наковален Бриджмена [5]. Для осуществления интенсивной деформации сжатия в сочетании с деформацией сдвига изготовлены наковальни в виде усеченных конусов из алмазов и металлокерамического твердого сплава ВК-6.

Указанные наковальни позволяют деформировать образец непосредственно в устройствах оптико-механической установки с компьютерной записью кривых деформаций сжатия и сдвига; косвенно контролировать процесс структуро- и фазообразования резистометрическим, акустическим и теплофизическим методами; непосредственно следить за этапами структурно-фазовых изменений методами оптической металлографии и рентгеноструктурного анализа. Скорость деформации кручения варьировалась в пределах 0.01–1 rad/s; скорость деформации сжатия была постоянной и равнялась  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Основным материалом исследования выбраны: Fe (различной чистоты: 99.99% Fe, 99.86% Fe, 98.6% Fe–C) и твердые растворы на его основе Fe–(5, 20)% Co, Fe–(5, 10)% Mn, Fe–20% Cr, Fe–18% Cr–10% Mn, Fe–10% Cr–10% Mn, Fe–10% Cr–10% Mn–16% Ni, Fe–N с различным содержанием азота  $C_N = 0.06\text{--}0.7\%$  N (высокоазотистая сталь в аустенитном состоянии  $\gamma$ -HNS). Для изменения фазового состава твердый раствор Fe–10% Cr–10% Mn–16% Ni с  $C_N = 0.06\%$  N подвергали следующей термомеханической обработке: а)  $T = 80 \text{ K}$ ,  $\epsilon = 10\%$ , отпуск при  $T = 720 \text{ K}$ ,  $t = 30 \text{ min}$  (фазовый состав:  $\alpha$ -фаза – 15%,  $\gamma$ -фаза – 85%); б)  $T = 80 \text{ K}$ ,  $\epsilon = 20\%$ , отпуск при  $T = 720 \text{ K}$  под напряжением  $\sigma = 0.5\sigma_{0.2}$ ,  $t = 60 \text{ min}$  (фазовый состав:  $\alpha$ -фаза – 30%,  $\gamma$ -фаза – 70%).

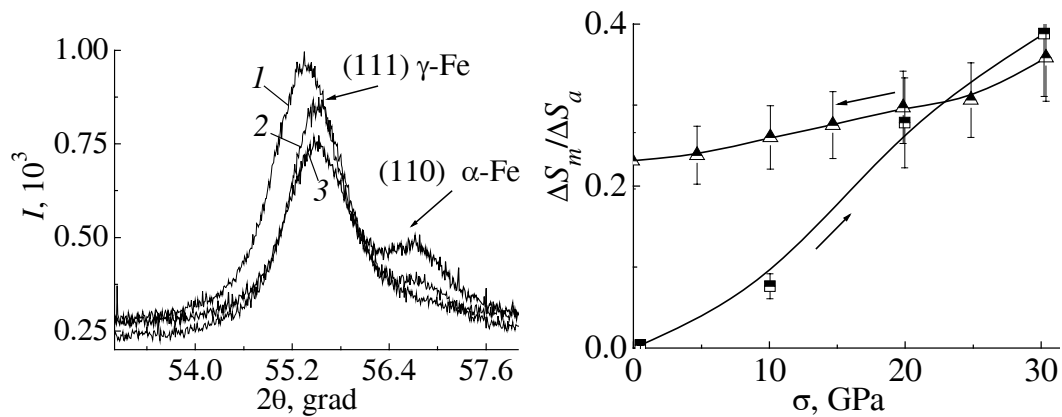
Использовали образцы в виде дисков диаметром 0.8 mm, толщиной 0.03 mm (алмазные наковальни) и диаметром 3–5 mm, толщиной 0.2–2 mm (наковальни из ВК-6). Образцы исследуемых материалов подвергали одноосному сжатию до заданного давления, а затем – пластической деформации кручения с заданной скоростью. Устанавливали зависимость угла поворота  $\phi$  от величины крутящего момента  $M$  для различных значений напряжения сжатия. Из моментов вращения рассчитывали напряжения сдвига и оценивали коэффициент трения контактирующих поверхностей. Процесс *in situ* структуро- и фазообразования в экстремальных условиях пластических деформаций сжатия и сдвига исследовали с использованием алмазных наковален [4]. Структурно-фазовые изменения изучали методами рентгеноструктурного анализа на усовершенствованном компьютеризированном дифрактометре ДРОН-3 в  $\text{Mo } K_{\alpha_1}$ -излучении с использованием специальной приставки [4].

Объемные структуры, деформированные в наковальнях Бриджмена, создавали путем сочетания деформаций кручения ( $n \geq 5$ ) и сжатия ( $\sigma \geq 6$  GPa). Поверхностные структуры создавали путем сдвига в условиях фрикционно-контактного взаимодействия ( $n \geq 3$ ,  $\sigma \leq 1$  GPa).

Для исследования физико-механических свойств образцов со структурно-фазовыми модификациями после интенсивной пластической деформации усовершенствован и применен метод кинетического микроиндентирования (КМИ) [5]. Необходимость усовершенствования метода КМИ вызвана невозможностью использования методов традиционного материаловедения для исследования предельно деформированных материалов. В отдельных случаях для изучения микрообразцов, получаемых в алмазной наковальне Бриджмена, предусмотрено применение метода КМИ непосредственно в структурно-деформационной камере путем замены верхней наковальни на алмазный индентор [4]. Усовершенствованный метод КМИ [5] имеет деформационно-силовые параметры: точность измерения силы  $\Delta F = \pm 5 \cdot 10^{-4}$  N; точность измерения перемещения  $\Delta L = \pm 2 \cdot 10^{-4}$  mm; скорость внедрения алмазного индентора  $10^{-4} - 10^{-1}$  mm/min, оптическая точность измерения размеров микротрещин в окрестности отпечатка  $\Delta l = \pm 2 \cdot 10^{-3}$  mm. При КМИ определяли следующие структурно-чувствительные параметры: коэффициент интенсивности напряжений первого рода  $K_{1c}$  (трещиностойкость):  $K_{1c} = \alpha(E^*/H)^{1/2} P/C^{3/2}$ , где  $P$  – критическая нагрузка появления трещин;  $E^* = E/(1 - \nu^2)$  – приведенный контактный модуль упругости при микровдавливании ( $E$  определяется по кривой разгрузки,  $\nu$  – коэффициент Пуассона),  $H$  – невосстановленная микротвердость,  $H = 1854P/(7h)^2$  ( $h$  – глубина внедрения индентора),  $C$  – длина радиальных трещин,  $C = \sqrt{2} (h_t - h_c + QE/H)h_c$  ( $h_t$  и  $-h_c$  находятся из кривых микроиндентирования); эффективную (поверхностную) энергию разрушения  $W_f = K_{1c}^2 / 2E$ ; индекс хрупкости  $f = H/K_{1c}$ ; коэффициент пластичности  $\gamma = H^3/E^2$ . Метод КМИ информативен при *in situ* исследовании градиентного характера поверхностных стрессовых состояний, что оценивалось непосредственно по характеру внедрения алмазного индентора.

### Основные результаты исследований

В экстремальных условиях поверхностной пластической деформации со сдвигом реализовано предельное напряженно-деформированное состояние и инициирована структурно-фазовая нестабильность в поверхностном слое  $\gamma$ -HNS [3]. Методом рентгеноструктурного анализа обнаружено, что в условиях контактного трения происходит немонотонное изменение уширения и интенсивности рентгеновских линий. Для  $\gamma$ -HNS с  $C_N = 0.06\%$  N в данных условиях деформации обнаружена дестабилизация  $\gamma$ -фазы с образованием  $\alpha$ -фазы (рис. 1).



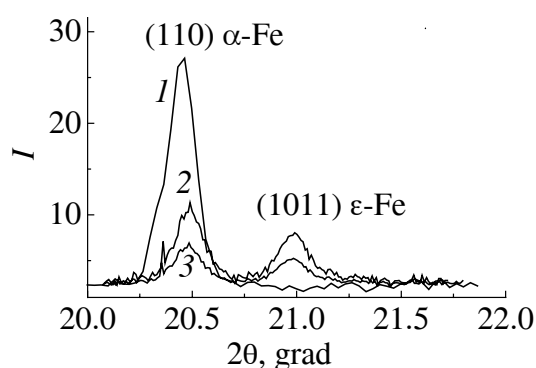
**Рис. 1.** Характер изменения рентгеновских линий (излучение Co) после контактного трения под давлением: 1 – 200 МПа, 2 – 600 МПа, 3 – 1.2 ГПа;  $\varphi = 12 \text{ rad}$ ,  $d\varphi/dt = 0.1 \text{ rad/s}$

**Рис. 2.** Частично-обратимый характер фазового превращения в Fe–Cr–Mn–Ni-твердом растворе ( $C_N = 0.06\% \text{ N}$ ) в условиях пластической деформации сдвига ( $n = 2 \text{ rev}$ ) при деформации сжатия

Проведены исследования характера изменения физико-механических свойств, чувствительных к структурно-фазовому составу. Установлено, что процесс фазообразования может сопровождаться заметными изменениями величины тепловыделений [7,8] и неупругих свойств [9]. Немонотонный характер изменения механических свойств может свидетельствовать о неустойчивости процесса структурно-фазовых изменений в экстремальных условиях пластического деформирования поверхности [3]. Дополнительно обнаружено, что прекращение деформации кручения при сохранении напряжения сжатия сопровождалось: исчезновением акустической эмиссии; стабилизацией температуры и электросопротивления; частичной релаксацией внутренних микронапряжений; частично-обратимыми фазовыми изменениями. Характер полярных изменений (рис. 2) определяли по отношению площадей  $\Delta S_m / \Delta S_a$  под дифракционными максимумами, соответствующими различным фазам с ОЦК- (линия (110)) и ГЦК- (линия (111)) решетками (данные брали из рис. 1).

Для твердого раствора  $\gamma\text{-HNS}$  с  $C_N = 0.3\text{--}0.57\% \text{ N}$  структурное упрочнение поверхности при больших деформациях намного больше, чем при малых [10], а для  $\gamma\text{-HNS}$  с  $C_N = 0.06\% \text{ N}$  – наоборот. Для твердого раствора Fe–10% Cr–10% Mn–16% Ni с  $C_N = 0.57\% \text{ N}$  существует предельная поверхностная деформация сдвига ( $\varphi = 30 \text{ rad}$ ), при которой проявляется максимальное объемное упрочнение.

При объемной деформации сдвига ( $\varphi = 12 \text{ rad}$ ) в условиях сжатия ( $\sigma \leq 5 \text{ GPa}$ ) твердый раствор с  $C_N = 0.57\% \text{ N}$  оставался однофазным ( $\gamma$ -фаза, ГЦК-решетка) во всем диапазоне изменения напряжения сжатия ( $\sigma = 5\text{--}20 \text{ GPa}$ ). В то же время зарегистрирована остаточная намагниченность до 20% магнитной фазы (в пересчете на  $\alpha\text{-Fe}$ ) [10]. Для твердого раствора ( $C_N = 0.06\% \text{ N}$ )



**Рис. 3.** Характер изменения рентгеновских линий (излучение Mo) при квазигидростатических условиях дестабилизации  $\alpha$ -фазы технического Fe при обжатии в алмазных наковальнях: 1 –  $P = 1$  GPa, 2 – 17, 3 – 25

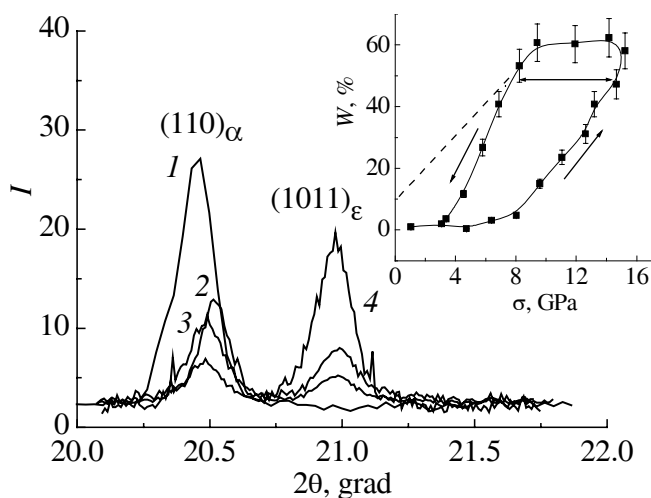
в которых была изучена высокоазотистая сталь. Исследование технического Fe (рис. 3) в условиях квазигидростатического давления позволило инициировать начальные стадии нарушения структурно-фазовой стабильности. Методом рентгеноструктурного анализа (излучение Mo) обнаружено, что при  $P \leq 17$  GPa рядом с линией (110)  $\alpha$ -фазы появляется линия новой фазы, которая идентифицирована как линия (1011)  $\epsilon$ -фазы.

Практический интерес представляют исследования, связанные с определением деформационно-силовых параметров нарушения фазовой стабильности Fe в экстремальных условиях пластической деформации сжатия под давлением.

Методом рентгеноструктурного анализа *in situ* изучены особенности структурно-фазовых изменений в техническом железе в экстремальных условиях пластической деформации сжатия (рис. 4). Путем сравнения данных рис. 4 и 3 показано, что начало фазовой дестабилизации Fe

при  $\sigma \leq 20$  GPa и угле вращения  $\varphi = 30$  rad рядом с линией (111)  $\gamma$ -фазы обнаружена новая линия на фоне повышенного уровня диффузного рассеяния. Эта линия идентифицирована как (110)  $\alpha$ -фазы, а ее интенсивность (количество  $\alpha$ -фазы) в различной степени зависела от соотношения деформаций сжатия и сдвига.

Поскольку Fe (технический) является основным элементом  $\gamma$ -HNS, практический интерес представляет исследование его структурно-фазовой стабильности в таких же деформационно-силовых условиях,

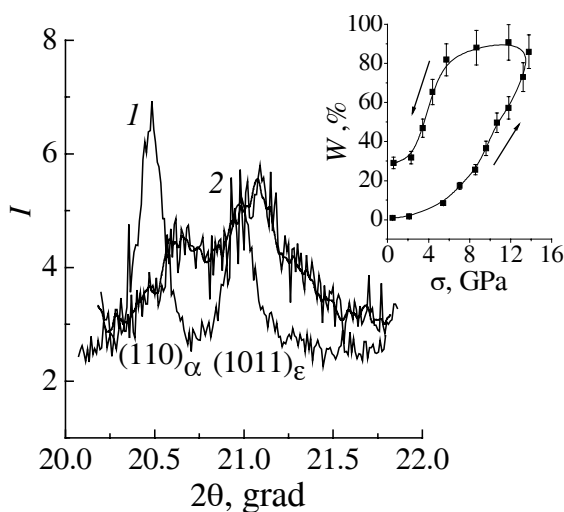


**Рис. 4.** Спектр рентгеновских линий (излучение Mo) при структурно-фазовых изменениях в техническом Fe в экстремальных условиях пластической деформации сжатия  $\sigma$ , GPa: 1 – 2, 2 – 10, 3 – 12, 4 – 16. На вставке показано изменение процентного соотношения  $\epsilon$ -фазы  $W$

при деформации сжатия происходит при более низких давлениях, чем при воздействии только квазигидростатического давления. В условиях деформации сжатия под давлением обнаружен обратимый характер изменения соотношения фазовых составляющих (рис. 4, вставка). Увеличение полуширины линии  $\alpha$ -фазы в процессе формирования  $\epsilon$ -фазы свидетельствовало о росте внутренних полей напряжений исходной фазы. При циклировании деформирующего напряжения  $\Delta\sigma = 8 \leftrightarrow 22$  GPa,  $n = 20$ ,  $T = 300$  K (рис. 4, вставка, штриховая линия) инициировали преобразование обратимого фазового превращения  $\alpha \leftrightarrow \epsilon$  в частично-обратимое  $\epsilon \rightarrow \alpha$  с образованием стабильной (до 10%)  $\epsilon$ -фазы. Стандартная обработка данных рентгеноструктурного исследования (рис. 3 и 4) предельно деформированных материалов с помощью известных методов [1] (аппроксимации, фурье-анализа, Селякова, Уоррена-Авербаха, Холла и др.) позволила обнаружить, что частично-обратимое  $\epsilon \rightarrow \alpha$ -превращение сопровождается формированием полидисперсной (по размерам области когерентного рассеяния (ОКР) – 30–250 nm) нанокристаллической структуры в  $\alpha$ -фазе. Вероятно, что появление и исчезновение  $\epsilon$ -фазы в экстремальных условиях пластической деформации под давлением способствует формированию нанокристаллической структуры в  $\alpha$ -фазе.

Интерес представляют исследования в условиях сочетания нескольких видов деформации, в частности сжатия и сдвига (рис. 5). Обнаружено, что наложение сдвиговой компоненты (при кручении) инициировало начало структурно-фазовой неустойчивости (рис. 5) при более низких напряжениях сжатия (см. рис. 4). Кроме этого, показано, что механоактивация структурно-фазовой дестабилизации в экстремальных условиях комбинированной деформации сжатия и сдвига способствует росту объема новой  $\epsilon$ -фазы и увеличению соотношения объемов обратимой и необратимой фаз (рис. 5, вставка).

Предварительные исследования свидетельствуют, что количество необратимой фазы в различной степени зависит от состояния исходной структуры, величины сдвиговой деформации кручения и соотношения между сдвиговой



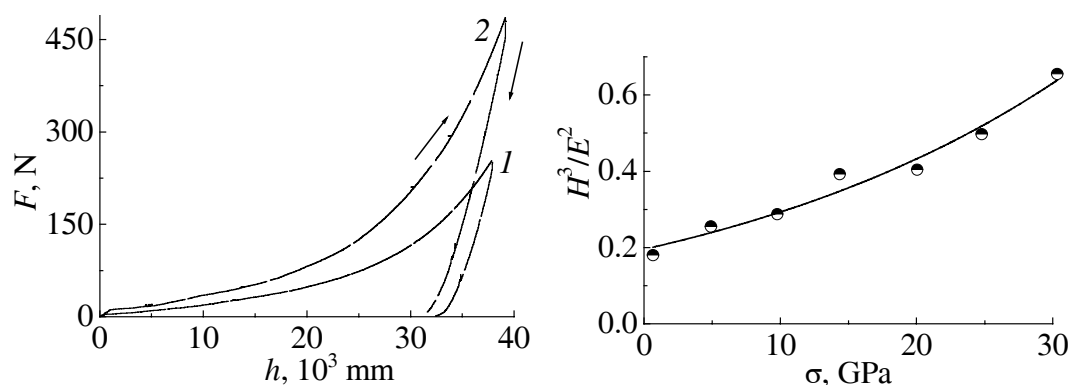
**Рис. 5.** Характер перестройки рентгеновского спектра при структурно-фазовых изменениях технического Fe в экстремальных условиях: 1 – деформация сжатия ( $\sigma = 16$  GPa); 2 – комбинированная деформация: сжатие ( $\sigma = 12$  GPa) + сдвиг ( $\phi = 12$  rad). На вставке представлен характер изменения количества новой  $\epsilon$ -фазы  $W$  при наложении сдвиговой компоненты ( $\phi = 12$  rad) в условиях деформации сжатия



деформацией и деформацией сжатия. При соответствующем подборе влияющих факторов можно ожидать получения материала с максимальным количеством стабильной  $\epsilon$ -фазы, что открывает возможности как получения необычных свойств в обычных материалах, так и управления их свойствами при варьировании параметров комбинированной пластической деформации.

Физико-механические свойства модифицированных материалов исследовали методом КМИ [5]. Обнаружено, что деформационно-стимулированное фазовое  $\alpha \leftrightarrow \epsilon$ -превращение в техническом Fe инициировало заметное повышение прочности (рис. 6).

При микроиндентировании образцов Fe в условиях структурно-фазовой ( $\alpha \leftrightarrow \epsilon$ ) неустойчивости обнаружено увеличение коэффициента пластичности (рис. 7). С ростом скорости деформации под индентором наблюдалось повышение пластичности. Полученные значения коэффициента скоростной чувствительности ( $m = 0.28$ ) указывают на возможность протекания процесса сверхпластичности в данном структурно-фазовом состоянии Fe.



**Рис. 6.** Кинетическое микроиндентирование технического Fe: 1 – исходное состояние; 2 – деформационно-модифицированное ( $\sigma = 12$  GPa,  $\varphi = 12$  rad)

**Рис. 7.** Характер изменения наведенной пластичности в условиях структурно-фазовых ( $\sigma = 12$  GPa,  $\varphi = 12$  rad) изменений в техническом Fe

Методом КМИ для технического Fe обнаружено, что процесс структурно-фазовой неустойчивости сопровождается уменьшением модуля Юнга и выходом на насыщение деформационных зависимостей механических параметров. Инициированное структурно-фазовое состояние приобретает наведенную намагниченность. Сделано предположение, что обнаруженная намагниченность имеет деформационную природу и может быть обусловлена изменением структурно-фазового и энергетического состояний межзеренного пространства в процессе деформации предельной величины.

Проведено дополнительное упрочнение исходного поверхностного слоя технического Fe дисперсионными наноразмерными ( $d \approx 30\text{--}80$  nm) порошками  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Y}$  путем индентирования последних в поверхностный слой при различном сочетании деформационно-силовых парамет-

ров сдвига и сжатия. Методом КМИ показано, что для поверхностного слоя Fe толщиной до 4  $\mu\text{m}$  с внедренным порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  твердость (при средних размерах ОКР порядка 80 nm) составила 45 GPa (при нагрузке 100 mN), релаксированная твердость (измеренная по методу Виккерса) оказалась 60 GPa. Обнаружено, что исходный поверхностный слой Fe обладает большим коэффициентом упругого возврата ( $W = 50\text{--}80\%$ ), чем дисперсионно-упрочненный порошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $W = 20\text{--}40\%$ ) при деформации ( $e = 5$ ), и зависит от величины деформационно-силовых параметров. Зная невосстановленную твердость  $H$  (по глубине внедрения индентора) и модуль Юнга  $E$  (по кривой разгрузки), оценивали уровень сопротивления поверхностного слоя пластической деформации, который тем выше, чем больше отношение  $H^3/E^2$ . Для  $e = 5$   $H^3/E^2 = 0.15\text{--}1.31$  GPa. Путем варьирования структуры дисперсионно-упрочненного поверхностного слоя стремились при сохранении высокой твердости добиться минимально возможного модуля Юнга. За счет уменьшения размеров ОКР от 80 до 20 nm их твердость была увеличена от 30 до 45 GPa, в то время как приведенный модуль Юнга изменился с 402 до 470 GPa, а сопротивление пластической деформации (по отношению  $H^3/E^2$ ) увеличилось от 0.22 до 0.71 GPa.

### Заключение

Изготовлены наковальни Бриджмена и реализованы технические условия механоактивации поверхностных и объемных структурно-фазовых изменений в металлах в экстремальных условиях пластической деформации под давлением. *In situ* методами оптической микроскопии и рентгеноструктурного анализа изучены характер структурно-фазовых изменений и свойства модифицированных металлов. Определена взаимосвязь между структурно-фазовыми изменениями и физико-механическими свойствами исследуемых металлов – обнаружена деформационно-стимулированная пластичность, вызванная фазовой неустойчивостью структуры в экстремальных условиях пластической деформации.

Установлен частично-обратимый характер фазового  $\alpha \leftrightarrow \epsilon$ -превращения в Fe на начальных стадиях структурно-фазовой дестабилизации. Показана возможность управления объемными и поверхностными свойствами деформированных материалов путем целенаправленных структурно-фазовых изменений в условиях реализации предельного напряженно-деформированного состояния.

Выявлены деформационно-силовые параметры образования новой фазы, показано, что радиальное течение в сочетании с тангенциальным смещением стимулируют процесс образования деформационной фазы. Установлено, что: фазовая неустойчивость стимулирует процесс фрагментации структуры и инициирует повышенную пластичность двухфазного материала; деформация сдвига в условиях квазистатического сжатия стимулирует процесс фазообразования, изменяет частично-обратимый характер фазового превращения

на необратимый и снижает деформационно-силовые параметры образования новой фазы.

Методами *in situ* исследований показана возможность управления объемными и поверхностными свойствами деформированных материалов путем целенаправленных структурно-фазовых изменений в условиях реализации предельного напряженно-деформированного состояния.

1. Р.З. Валиев, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
2. В. Пишбыльский, Технология поверхностной пластической обработки, Металлургия, Москва (1991).
3. В.Н. Варюхин, Н.Н. Белоусов, ФТВД **15**, № 4, 37 (2005).
4. Н.Н. Белоусов, ФТВД **16**, № 4, 90 (2006).
5. В.И. Барбашов, Н.Н. Белоусов, ФТВД **11**, № 2, 86 (2001).
6. В.Н. Варюхин, Н.Н. Белоусов, Е.Г. Пашинская, ФТВД **10**, № 2, 15 (2000).
7. Н.Н. Белоусов, И.Р. Венгеров, Е.Г. Пашинская, ФТВД **17**, № 3, 103 (2007).
8. Н.Н. Белоусов, И.Р. Венгеров, ФТВД **17**, № 4, 64 (2007).
9. В.Н. Варюхин, Н.Н. Белоусов, ФТВД **14**, № 3, 119 (2004).
10. Н.Н. Белоусов, Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов, ОТТОМ-7, Харьков (2006), с. 134–137.

N.N. Belousov

## STRUCTURAL AND PHASE CHANGES UNDER CONDITIONS OF PRESSURE-STIMULATED PLASTIC DEFORMATION AND PROPERTIES OF MODIFIED METALS

Bridgman anvils have been manufactured and technical conditions realized for mechanical activation of surface and volume structural-phase changes in metals under extreme conditions of plastic deformation. Character of changes and properties of modified metals have been studied by *in situ* methods of optical microscopy and X-ray structure analysis. Relationship has been determined for structural-phase changes and physico-mechanical properties of the studied metals: deformation-stimulated plasticity resulting from phase instability of the structure under extreme conditions of plastic deformation has been revealed.

**Fig. 1.** Character of changes in X-ray lines (Co-radiation) after contact friction under pressure: 1 – 200 MPa, 2 – 600 MPa, 3 – 1.2 GPa;  $\varphi = 12$  rad,  $d\varphi/dt = 0.1$  rad/s

**Fig. 2.** Partially reversible character of phase transformation in Fe–Cr–Mn–Ni-solid solution ( $C_N = 0.06\%$  N) in conditions of plastic deformation with shear ( $n = 2$  rev) under compressive strain

**Fig. 3.** Character of changes in X-ray lines (Mo-radiation) under quasi-hydrostatic conditions for  $\alpha$ -phase destabilization in industrial Fe reduced in diamond anvils: 1 –  $P = 1$  GPa, 2 – 17, 3 – 25

**Fig. 4.** X-ray lines (Mo-radiation) for changes in structure and phases in industrial Fe in extreme conditions of plastic deformation by compression  $\sigma$ , GPa: 1 – 2, 2 – 10, 3 – 12, 4 – 16. In the insert: changes in  $\epsilon$ -phase percentage  $W$

**Fig. 5.** Character of X-ray spectrum rearrangement during structural and phase changes in industrial Fe under extreme conditions: 1 – deformation by compression ( $\sigma = 16$  GPa); 2 – combined deformation: compression ( $\sigma = 12$  GPa) + shear ( $\varphi = 12$  rad). In the insert: changes in quantity of new  $\epsilon$ -phase  $W$  versus shearing component application ( $\varphi = 12$  rad) under compression

**Fig. 6.** Kinetic microindentation of industrial Fe: 1 – initial state; 2 – deformation-modified ( $\sigma = 12$  GPa,  $\varphi = 12$  rad)

**Fig. 7.** Character of changes in the induced plasticity under structural and phase changes ( $\sigma = 12$  GPa,  $\varphi = 12$  rad) in industrial Fe

PACS: 62.10.+s

В.В. Косинский

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЬЕЗОКОЭФФИЦИЕНТА ВЯЗКОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ИХ СМЕСЕЙ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Запорожская государственная инженерная академия

Статья поступила в редакцию 2 ноября 2007 года

*Проведен анализ поведения вязких сжимаемых жидкостей под высоким давлением. Выявлены недостатки в определении основных физических характеристик вязких жидкостей и их смесей. Предложена методика определения пьезокоэффициента вязкости для различных жидкостей, а также их смесей под высоким давлением.*

### Введение

С развитием различных областей техники все большее распространение получают технологии, связанные с изостатикой. Характерными примерами являются процессы экструзии различных профилей из тугоплавких металлов и сплавов, изостатического формования изделий из карбидных, нитридных, оксидных и других соединений, а также композиционных материалов, изготовление изделий с особыми свойствами методом пропитки под давлением пористых матриц вязкими инфильтратами и т.д. [1].

Во всех подобных технологических процессах используются давления «рабочих» жидкостей от нескольких десятков до нескольких тысяч мегапаскалей. Все без исключения жидкие среды с повышением давления сжимаются, т.е. уменьшаются в объеме, увеличивая свою вязкость и плотность. Рост вязкости у подавляющего большинства жидкостей происходит по закону [2]:

$$\mu = \mu_0 e^{CP}, \quad (1)$$

где  $\mu_0$  – динамическая вязкость жидкости при атмосферном давлении и температуре  $T = 20^\circ\text{C}$ ;  $P$  – давление, Па;  $C$  – пьезокоэффициент вязкости жидкости,  $\text{Pa}^{-1}$ .

Изменение плотности жидкости  $\rho$  с увеличением давления  $P$  описывается зависимостью [3]:

$$\rho = \rho_0 \left( 1 + a \ln \frac{b + P}{b} \right), \quad (2)$$

где  $a$  и  $b$  – коэффициенты уравнения сжимаемости Тэйта.

Таблица 1

Физические параметры жидкостей

Параметры	Глицерин	Касторовое масло
Пьезокоэффициент вязкости $C$ , $\text{Pa}^{-1}$	$0.58 \cdot 10^{-8}$	$0.13 \cdot 10^{-7}$
Коэффициенты уравнения Тэйта, $\text{Pa}$		
$a$	0.117	0.104
$b$	$425 \cdot 10^6$	$266 \cdot 10^6$

С изменением плотности сжимаемой жидкости изменяется и ее вязкость. Как правило, при давлениях несколько сотен мегапаскалей вязкость масел возрастает на один, а то и на два порядка, в то время как изменение плотности исчисляется несколькими процентами. Рассмотрим эти изменения на примере двух жидкостей – глицерина и касторового масла (табл. 1).

Подставляя данные табл. 1 в уравнения (1) и (2), определяем, что под давлением 500 МПа вязкость  $\mu$  глицерина увеличится в 18.2 раза, а касторового масла – в 665 раз. Изменение плотности  $\rho$  составит соответственно 9.1 и 11%. Анализируя эти изменения физических свойств масел, необходимо отметить, что при давлениях 500 МПа и более их уже с большей уверенностью можно относить к «твердым» телам.

Значительное загустение жидкостей с увеличением давления ведет к нежелательным последствиям: эти жидкости теряют текучесть в аппаратах и установках высокого давления, создаются опасные перепады давлений на переходных участках, так как нарушается закон Паскаля. Во избежание этого используются снижающие вязкость «рабочих» жидкостей добавки: спирты, керосин, вода, фторорганические и другие соединения [4].

Из всего вышесказанного и проведенных автором исследований [3] можно заключить, что в процессах, связанных с пропиткой пористых тел под давлением, увеличение плотности жидкости особого значения не имеет, а вот повышение ее вязкости с ростом давления является важной технологической характеристикой. Знание законов изменения вязкости в зависимости от величины давления для различных жидкостей и их смесей позволяет правильно выбрать оборудование определенной мощности, а также повысить качество получаемых изделий.

Процесс классического определения изменения вязкости жидкостей с ростом давления требует специального дорогостоящего оборудования и аппаратуры [5]. В связи с этим очень незначительно число жидкостей, у которых определена зависимость изменения вязкости с ростом давления (т.е. пьезокоэффициент вязкости  $C$ ). К ним относят ряд технических масел, спиртов, глицерин, воду и некоторые другие жидкости. Еще меньше данных о пьезокоэффициентах вязкости смесей различных жидкостей [6].

### Постановка и решение задачи

Часто для понижения вязкости приходится используемые жидкости (масла) разбавлять керосином, спиртом и т.д. При этом нужную степень разбавления можно установить, зная пьезокоэффициент вязкости «новой» жидкости.

Автором был предложен и опробован метод определения пьезокоэффициента вязкости для различных жидкостей и их смесей под высоким давлением. Метод является косвенным и заключается в следующем: при достаточно быстром ( $\approx 0.1$  s) сбросе давления (в гидростате) пористые тела, пропитанные жидкостью, разрушаются [7]. Глубина разрушения соответствует длине зоны действия  $\text{grad}P_{\text{сг}}$ , образованной перепадом давления при истечении исследуемой жидкости из пористого тела. В последствии, рассчитав  $\text{grad}P_{\text{сг}}$ , можно получить и всю зависимость распределения давления исследуемой жидкости по глубине всего пористого тела, а далее методом половинчатого деления определить соответствующий пьезокоэффициент вязкости  $C$ .

Остановимся более подробно на сущности описываемого метода. Глубина зоны разрушения зависит от ряда технологических и физических факторов, связанных со свойствами используемых жидкостей и пористых тел, а также оборудования [7].

К технологическим относятся скорость подъема давления в гидростате до определенной величины, выдержка (по времени) под максимальным давлением и быстрый (желательно доли секунды) сброс давления в гидростате от максимального значения до 0.

Физические факторы включают: начальную вязкость используемой жидкости  $\mu_0$ ; коэффициент проницаемости течения жидкости через используемое пористое тело  $k_p$ ; механические свойства пористого тела  $\sigma_t$ ,  $E_p$ ,  $\sigma_c$ ; его пористость, %; коэффициенты сжимаемости жидкости Тэйта  $a$  и  $b$ .

Для определения пьезокоэффициента вязкости любой жидкости выполняем необходимые расчеты.

Устанавливаем физические и прочностные свойства используемого пористого тела: пределы прочности материала при одноосном растяжении  $\sigma_t$  и при сжатии  $\sigma_c$ ,  $\text{kg/mm}^2$ ; модуль упругости пористого тела  $E_p$ ,  $\text{kg/mm}^2$ ; пористость в долях единицы.

Оценку прочности структурно-неоднородных пористых и трещиноватых тел, к числу которых относится и пористая керамика, производим по критерию Писаренко–Лебедева [8]:

$$\chi\sigma_i + (1 - \chi)\sigma_1 = \sigma_t, \quad (3)$$

где  $\chi = \sigma_t/\sigma_c$  – коэффициент неравномерной работы на растяжение и сжатие;  $\sigma_i$  – интенсивность напряжений;  $\sigma_1$  – наибольшее главное напряжение.

Применяем температурную аналогию (жидкость под давлением в пористом теле создает напряженное состояние, аналогичное температурному воздействию), предложенную Г.П. Черепановым [9]. Если выполняется закон Дарси, то в задачах теории фильтрации внутренние напряжения в упругом скелете описываются обычными уравнениями теории упругости с объемной силой, равной  $\text{grad}P$ , и рассчитываются посредством классической теории термоупругости:

$$\text{grad}P = \frac{\alpha E_p}{1 - 2\nu} \text{grad}T, \quad (4)$$

где  $P$  – давление фильтрующей жидкости в порах,  $\text{kg/mm}^2$ ;  $\alpha$  – коэффициент температурного расширения,  $\text{K}^{-1}$ ;  $T$  – температура,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $\nu$  – коэффициент Пуассона.

Решая термоупругую задачу по определению напряженно-деформированного состояния с учетом критерия прочности (3) и известных физических и прочностных характеристик пористого тела, рассчитываем  $\text{grad}T_{\text{cr}}$  (при котором наступает разрушение), а следовательно, и  $\text{grad}P_{\text{cr}}$  (по аналогии с уравнением (2)).

Постановка задачи и механизм разрушения пористых тел вязкими сжимаемыми жидкостями при высоких давлениях подробно рассмотрены в работе [10].

На сегодняшний день существует достаточно много программных комплексов по численному решению задач термоупругости. В данной работе  $\text{grad}P_{\text{cr}}$  и напряженно-деформированное состояние исследуемого пористого тела находили методом конечных элементов (МКЭ) [11].

Проведем определение физических данных используемой в работе смеси жидкостей.

Начальную вязкость  $\mu_0$  жидкости или смеси при атмосферном давлении и комнатной температуре находим в справочной литературе или определяем на вискозиметре.

Вычисляем значения коэффициентов сжимаемости  $a$  и  $b$  с помощью уравнения Тэйта [12]:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta V_1}{V_0} &= a \ln \frac{b + P_1}{b}, \\ \frac{\Delta V_2}{V_0} &= a \ln \frac{b + P_2}{b},\end{aligned}\tag{5}$$

где  $\Delta V_1$  и  $\Delta V_2$  – изменения объема исследуемой жидкости при давлениях соответственно  $P_1 = 300$  и  $P_2 = 500$  МПа;  $V_0$  – начальный объем исследуемой жидкости.

Используя методику, отработанную во ВНИИМетМаш им. А.И. Целикова [13], определяем сжимаемость жидкости  $\Delta V/V$  на прессе усилием 200 т в контейнере высокого (до 1500 МПа) давления с габаритами: внутренний диаметр – 55 mm, общая длина – 350 mm.

Далее переходим к нахождению искомого пьезокоэффициента  $C$  жидкости с помощью математической модели пропитки пористых тел вязкими сжимаемыми жидкостями. В процессе пропитки распределение давления любой жидкости по глубине пропитываемого пористого тела описывается уравнением

$$\left\{ \frac{\left( \frac{a}{b+P} \right)}{1 - a \ln \frac{b+P}{b}} \left( 1 + a \ln \frac{b+P}{b} \right) \right\} \frac{\partial P}{\partial t} = \frac{k_p}{\mu_0} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1 + a \ln \frac{b+P}{b}}{e^{CP}} \frac{\partial P}{\partial x} \right).\tag{6}$$



Решая это уравнение, можно с достаточной точностью рассчитать истинное давление жидкости в пористом теле на любой его глубине и, исходя из этого, обратным пересчетом вычислить искомый пьезокоэффициент вязкости  $C$ .

Исходя из потребностей новых технологий, автором был предложен метод определения давления вязких сжимаемых жидкостей в пористом теле на любой его глубине. Сущность и основные положения данного метода подробно описаны в работах [3,10].

Точность данных предложенной математической модели (6), отражающей сущность процессов пропитки пористых тел вязкими жидкостями, сжимаемыми под высоким давлением, проверяли при различных технологических параметрах на различных по физическим свойствам жидкостях [5,14]. Однако для исследований выбрали глицерин и касторовое масло, исходя из следующих соображений. Эти жидкости недороги, легко доступны, негорючи и невзрывоопасны. Они обладают текучестью при высоком давлении, т.е. не «затвердевают» при давлениях  $> 1100$  МПа. Существует значительная разница в значениях  $\mu$  и  $C$  этих жидкостей:  $\mu_{gl} = 1.48 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ;  $\mu_{c.o} = 0.99 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ;  $C_{gl} = 0.58 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$ ;  $C_{c.o} = 0.13 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$ .

Методика экспериментов для выявления точности данных математической модели (6) состояла в следующем. Образец помещали в гидростат, заполненный глицерином или касторовым маслом, и подвергали обработке: поднимали давление жидкости в гидростате с определенной скоростью  $v$  до величины  $P_{max}$ ; выдерживали в течение  $t_{p.r}$  под давлением  $P_{max}$ ; быстро сбрасывали давление в гидростате от максимального  $P_{max}$  до 0.

При проведении исследований варьировались 2 величины: максимальное давление жидкости в гидростате ( $P_{max} = 300; 400$  и  $500$  МПа) и время выдержки образца в гидростате ( $t_{p.r} = 30; 45$  и  $60$  s) под давлением  $P_{max}$ .

Скорость подъема давления в гидростате ( $v = 25 \text{ МПа/s}$ ) и время его сброса от  $P_{max}$  до 0 ( $t_{rel} \leq 0.1$  s) были величинами постоянными для всех экспериментов. Объяснялось это техническими характеристиками используемого оборудования.

Изменение  $gradP$  жидкости в пористом теле при сбросе давления отслеживали в течение 0.5 s и определяли длину зон пористого тела  $L$ , на которой выполнялось условие  $gradP \geq gradP_{cr}$  (для исследуемой керамики  $gradP_{cr} = 41 \text{ МПа/mm}$  – величина, характеризующая ее прочностные свойства). Заранее следует отметить, что желательно использовать образцы с пористостью 15–40%, величина пор может колебаться от нескольких микрон до десятых долей миллиметра. Для более точного и удобного определения длины зон разрушения требуется, чтобы образцы находились по периметру в жесткой оболочке (металл, жесткая пластмасса, фарфор и т.п.) и в поперечном сечении имели простую геометрическую форму (круга, квадрата или прямоугольника).  $GradP_{cr}$  – величина, с которой начиналось разрушение исследуемой в работе [14] пористой (30%) керамики на основе  $\text{SiO}_2$ . Контроль глубины зон разрушения в пористом теле осуществляли визуально (по длине зоны разрушения  $L$ ).

Таблица 2

Разрушение образцов, подвергнутых пропитке жидкостями при высоких давлениях

Давление жидкости $P_{\max}$ , МПа	Величина зон разрушения в рассчитанных при условии $\text{grad}P \geq \text{grad}P_{\text{ср}}$ образцах, mm					
	Время выдержки под давлением $P_{\max}$ , s					
	30	45	60	30	45	60
Жидкая среда – глицерин						
300	4–5	4–5	4–5	4	4.1	4.2
400	7–8	7–8	8	7	7.3	7.5
500	8–9	9–10	10–11	9.5	10.4	11.3
Жидкая среда – касторовое масло						
300	4–5	5–6	5–7	5.1	6	6.6
400	6–7	6–7	7–9	5.9	7.1	8.2
500	6–7	8–9	8–10	7.4	8.2	8.9

Соответствие данных модели и экспериментальных результатов проверяли путем сопоставления длин зон разрушения экспериментальных образцов и зон, рассчитанных по модели (6), в которых выполнялось условие  $\text{grad}P \geq \text{grad}P_{\text{ср}}$ . На каждый эксперимент приходилось по 3 образца. Данные заносили в табл. 2.

Сравнивая данные табл. 2 по длине зоны разрушения образцов, нужно отметить, что при давлении  $P_{\max} \leq 300$  МПа, а также при минимальном времени выдержки ( $t_{\text{р.г}} = 30$  s) разница в длине зон разрушения отсутствует. Отличие начинает проявляться либо с повышением  $P_{\max}$  до 400 и 500 МПа, либо с увеличением  $t_{\text{р.г}}$  до 45 и 60 s под этим давлением, либо с одновременным увеличением этих параметров.

Констатируем, что чем больше значения  $P_{\max}$  и  $t_{\text{р.г}}$ , тем точнее результаты, отражающие физическую сущность процесса пропитки.

Сравнение результатов относительного изменения величин реальной зоны разрушения к моделируемой  $\Theta$  (табл. 3) позволяет отметить, что с увеличением давления и времени выдержки значение  $\Theta$  постепенно уменьшается.

Таблица 3

Относительное разрушение образцов, подвергнутых пропитке жидкостями при высоких давлениях

Давление жидкости $P_{\max}$ , МПа	Относительное изменение величины реальной зоны разрушения к моделируемой $\Theta$ , %			Среднее значение $\Theta$ , %
	Время выдержки, s			
	30	45	60	
Жидкая среда – глицерин				
300	11.1	8.9	6.7	8.9
400	6.7	2.7	6.2	5.2
500	11.7	9.5	8.6	9.8
Жидкая среда – касторовое масло				
300	13.3	9.1	10	10.8
400	9.2	9.2	9.3	9.2
500	13.8	3.5	1.1	6.1

Анализируя среднее значение  $\Theta$ , отмечаем, что чем больше давление жидкости  $P_{\max}$  и время выдержки  $t_{p,r}$  под этим давлением, тем меньше расхождения между расчетными (на основании модели (6)) и экспериментальными значениями. Из этого вытекает, что для получения более точных результатов при исследовании поведения вязких сжимаемых жидкостей под высоким давлением необходимо экспериментировать, как минимум, при  $P \geq 300$  МПа и максимально возможной длительности выдержки по времени ( $t_{p,r} \geq 60$  s).

Анализируя литературные источники [4,13,15], можно отметить, что отклонения от истинных значений в результатах исследований по определению изменения вязкости жидкостей, а также их смесей под высоким давлением считаются приемлемыми для расчетов, если эти отклонения составляют не более 10%.

Проведенные исследования и предложенная автором математическая модель (6) пропитки пористых сред вязкими жидкостями, сжимаемыми под высоким давлением, свидетельствуют, что погрешность результатов при давлениях  $P_{\max} \sim 300$  МПа и выдержке по времени  $t_{p,r} \geq 60$  s составляет  $\sim 11\%$ , при  $P_{\max} \sim 400$  МПа – 9%, а при  $P_{\max} \sim 500$  МПа – 7%. С применением предложенных рекомендаций можно достичь еще большей точности результатов.

### Выводы

Определение пьезокоэффициентов вязкости различных жидкостей и их смесей с использованием предложенной модели, учитывающей уровень давления и время пропитки, позволяет получить расчетные результаты с отклонением от экспериментальных не более 10%.

1. Л.И. Тучинский, Композиционные материалы, получаемые методом пропитки, Металлургия, Москва (1986).
2. Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд, Свойства газов и жидкостей, Химия, Ленинград (1982).
3. В.В. Коссинский, в сб.: Металлургия, Тр. Запорожской государственной инженерной академии, вып. 8, 75 (2003).
4. Гидропластическая обработка металлов, К.Н. Богоявленский, А.Г. Рябинин (ред.), Машиностроение, Ленинград (1988).
5. Е.В. Золотых, Ю.Т. Бухаров, Д.Т. Кузнецов, Исследования в области высоких давлений, Комитет стандартов мер и измерительных приборов, Москва (1969), вып. 104.
6. Л.В. Прозоров, А.А. Костава, В.Д. Ревов, Прессование металлов жидкостью высокого давления, Машиностроение, Москва (1972).
7. В.В. Косинский, В.Ф. Коссинский, в сб.: Физика и техника высоких давлений, вып. 34, 90 (1990).
8. Г.С. Писаренко, А.А. Лебедев, Деформирование и прочность материалов при сложном напряженном состоянии, Наукова думка, Киев (1976).
9. Г.П. Черепанов, Механика хрупкого разрушения, Наука, Москва (1974).

10. *В.В. Косинский*, Проблемы прочности № 4, 69 (1991).
11. *Вычислительные* методы в механике разрушения, С. Атлури (ред.), Мир, Москва (1990).
12. *Д.С. Циклис*, Техника физико-химических исследований при высоких и сверх-высоких давлениях, Химия, Москва (1976).
13. *Совместные работы* по созданию и освоению технологии и оснастки для гидродинамического удаления пористых стержней турбинных лопаток: Отчет о НИР (заключительный), ВНИИМетМаш, Москва (1985).
14. *В.В. Косинский, Л.Ю. Максимов и др.*, А.с. № 1384335, Бюл. № 12, 1988 г.
15. *С.С. Кутателадзе, И.М. Борошанский*, Справочник по теплопередаче, Госэнергоиздат, Ленинград–Москва (1959).

*V.V. Kosinsky*

#### **DEFINITION OF VISCOSITY PIEZOCOEFFICIENT FOR DIFFERENT LIQUIDS AND THEIR MIXTURES UNDER HIGH PRESSURES**

The behaviour of viscous compressed liquids under high pressure has been analysed. Drawbacks in definition of the basic physical characteristics of viscous liquids and their mixtures have been revealed. A method is proposed to define piezocoefficient of viscosity for various liquids and their mixtures under high pressure.

PACS: 81.20.Ev

В.В. Пашинский

## МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО СТЕРЕОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВЗАИМНОГО РАСПОЛОЖЕНИЯ ЧАСТИЦ В СПЕЧЕННЫХ МАТЕРИАЛАХ

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

Статья поступила в редакцию 29 октября 2007 года

*Предложены количественные критерии оценки конгломератов частиц в порошковых материалах. Критерии разработаны для связанной и изолированной структур. Представлен алгоритм их определения и предложена программа для его реализации. Методики использованы для количественной оценки влияния параметров производства на структуру твердых сплавов на основе карбида вольфрама.*

Структура негомогенных материалов представляет собой сочетание как минимум двух составляющих, различающихся по характеристикам. По этой причине для установления корреляции между структурой и механическим поведением этих сплавов недостаточно знать размеры и форму каждой фазы, а необходимо уметь оценивать их взаимное положение. Для многих процессов материал можно аппроксимировать как трехмерное распределение одной фазы в непрерывной матрице второй.

Важной характеристикой в этом случае является оценка взаимосвязанности частиц, окруженных матрицей. Наиболее строгое определение связности можно дать с использованием аппарата топологии. Для описания непрерывности поверхностей в пространстве в топологии вводят две инварианты: число несвязанных поверхностей  $N$  и род поверхности  $G$  – характеристики, не зависящей от формы и размеров [1–3]. Величина  $N$ , как и ее инвариантность к форме и размерам объемов, ограниченных отдельными поверхностями, не требует дополнительных пояснений. Инварианта  $G$  – число замыкающихся на себе и не пересекающих друг друга разрезов, которые можно сделать над поверхностями, не увеличивая инварианты  $N$ . Независимо от формы и размеров род  $G$  характеризует общее свойство этих поверхностей – их связанность.

Задачей стереологии является восстановление пространственных размеров, формы и распределения структурных составляющих на основании простых измерений, произведенных на случайном сечении. Используемые при этом способы получения первичной информации (измерения площадей, от-

резков, счет точек и т.п.) подробно изложены в работах Салтыкова [1], Чернявского [2], Андервуда [4]. Отметим, что наиболее производителен и пригоден для автоматизации линейный анализ (метод случайных секущих), который используется для определения характеристик связности.

Стереологические характеристики структуры по своей природе являются статистическими величинами, поэтому непосредственно определять топологические инварианты с помощью стереологических методов невозможно. Возникает задача стереологического эквивалента топологической инварианты связности  $p_1$ . Эта задача в основном решена в работе Герленда [3]; вопрос о статистических характеристиках связности рассмотрен также в [5,6].

Для распространения трещины и обеспечения свойств типа проводимости важно существование непрерывных путей не только между любыми крайними частицами карбидного скелета, но и между некоторыми, расположенными внутри него. Поэтому необходим критерий существования непрерывных протяженных цепочек частиц. Для его нахождения Герленд [3] использовал статистические модели ветвящихся цепей и просачивания. Расчетом первой модели установлено  $N_{cr} = 1.6$ , а расчет по второй модели дал различные значения  $N_{cr}$  в зависимости от принятой упаковки частиц. Для плотноупакованных частиц  $N_{cr} = 1.4-1.5$ .

Эти результаты нашли экспериментальное подтверждение. Таким образом, среднее число контактов, приходящихся на одну частицу, позволяет количественно оценить связность в структуре, и потому данную характеристику можно считать эквивалентом топологической инварианты связности  $G$ .

Среднее число контактов  $N$  можно определить с помощью замеров на случайных сечениях, т.е. стереологически. К сожалению, простые замеры позволяют строго определить эту характеристику только для сферических частиц, имеющих контакты в виде круглых площадок. В таком случае расчетная формула имеет вид

$$N = 8/\pi^2 (N_{A\alpha\alpha} / N_{A\alpha})^2 (N_{L\alpha\beta} + 2N_{L\alpha\alpha}) / 2N_{L\alpha\alpha}, \quad (1)$$

где  $N_{A\alpha}$ ,  $N_{A\alpha\alpha}$  – числа соответственно частиц фазы  $\alpha$  и контактов частиц фазы  $\alpha$  на единице площади случайного сечения;  $N_{L\alpha\beta}$ ,  $N_{L\alpha\alpha}$  – числа пересечений случайных секущих с внутрифазными границами в фазе  $\alpha$  и границами зерен соответственно фаз  $\alpha$  и  $\beta$ .

Оценка по формуле (1) дает хорошее приближение для твердых сплавов с округлыми частицами карбидной фазы, например (Ti, W)C–Co.

Часто для оценки развития карбидного скелета в твердых сплавах используют так называемую степень контакта  $C_{\alpha\alpha}$  – относительную долю контактной поверхности («смежность»). Эта величина изменяется от 1 до 0 при переходе соответственно от «полностью связанной» однофазной структуры к «полностью разделенной» двухфазной структуре, в которой неконтактирующие частицы одной из фаз как бы погружены в другую фазу – матрицу.

Следует отметить, что однозначно оценивать развитость карбидного скелета по величине  $C_{\alpha\alpha}$  можно не во всех случаях [6], поскольку одинаковые ее значения могут быть как у разветвленной непрерывной структуры, состоящей из частиц, контактирующих по малым площадкам (скелетная структура), так и у разделенных частиц второй фазы (конгломератов), включающей несколько частиц с широкими контактами (матричная структура). Другими словами,  $C_{\alpha\alpha}$  не характеризует непрерывности структуры, и ее нельзя считать стереологической инвариантой  $G$ .

Из приведенной формулы следует, что все стереологические характеристики связности могут быть измерены методом случайных секущих. Однако на практике их определение связано с большим объемом рутинных замеров, что требует использования средств автоматизации измерения, выбора наиболее информативных характеристик и разработки количественных методик их нахождения.

Поэтому актуальной задачей является разработка методик, позволяющих количественно оценить степень неоднородности распределения частиц в матрице.

### Методика эксперимента

На первом этапе решения этой задачи была разработана процедура полуавтоматического количественного анализа с использованием прикладного пакета *Image Tool*, которая позволяет получить некоторые характеристики, косвенно отражающие равномерность распределения частиц. В частности, программа измеряет и накапливает значения хорд случайных сечений частиц и отрезков матрицы между внешними контурами частиц, что можно трактовать как средний условный размер частицы и среднее условное свободное расстояние соответственно. Для получения дополнительной количественной информации о структуре программа была дополнена операциями вычисления и некоторых других стереологических характеристик. В частности, перед началом работы основной процедуры необходимо определить общее число частиц в исследуемом изображении (вручную или с помощью операции *Number* программы *Image Tool*) на площади *Area* (параметр *Area* автоматически определяется программой). По завершении цикла обработки изображения программа рассчитывает следующие характеристики: число участков фаз  $Num_A$ ,  $Num_B$ ; долю фаз  $D_a$ ,  $D_b$ ; средний размер участков фаз  $L_a$ ,  $L_b$ ; смежность частиц одной из фаз  $Sm_A$ ; межцентровое расстояние  $L_c$ ; среднее свободное расстояние  $L_f$ .

По физическому смыслу величины  $L_f$  и  $L_b$  совпадают, однако вычисляются программой по разным зависимостям (в частности, величина  $L_b$  – это условный средний размер), поэтому их численные значения должны коррелировать, но не совпадать.

Однако указанные параметры могут характеризовать взаимное расположение частиц карбидной фазы только в структурах с близкой морфологией.

Проблема же оценки удельного числа контактов наталкивается на определенные трудности. Они связаны с тем, что для перехода от характеристик, найденных по плоским сечениям, к объемным необходимо введение гипотез о форме частиц и площадок контакта. В частности, для сферических соприкасающихся частиц можно использовать зависимость (1). Однако даже при таком упрощающем предположении определение отношения  $N_{A\alpha\alpha} / N_{A\alpha}$  требует прямого подсчета всех точек контакта, что трудоемко. Поэтому для упрощения вычислений был разработан способ нахождения  $N_{A\alpha\alpha} / N_{A\alpha}$  на основании данных, получаемых при работе программы полуавтоматического анализа.

### Полученные результаты и их обсуждение

В процессе работы программы происходит вычисление величин  $Num_A$  (количество пересечений с частицами) и  $N_{aa}$  (количество пересечений границ типа «частица–частица»). В общем случае величина  $N_{aa}$  зависит как от количества контактов между частицами, так и от протяженности этих контактов, и  $N_{aa} / Num_A \neq N_{A\alpha\alpha} / N_{A\alpha}$ . Однако было введено предположение, что для структур с близкой объемной долей частиц и близким размером частиц средняя протяженность контактов является постоянной величиной и существует зависимость

$$N_{A\alpha\alpha} / N_{A\alpha} = f(N_{aa} / Num_A). \quad (2)$$

Для получения этой зависимости было проведено исследование структуры образцов различных партий твердого сплава ВК-15, изготовленного методом горячего прессования. Отношение  $N_{aa} / Num_A$  было найдено в результате анализа изображения с использованием разработанной программы, а отношение  $N_{A\alpha\alpha} / N_{A\alpha}$  – путем прямого подсчета по микрофотографиям. Очевидно, что при  $N_{aa} / Num_A = 0$  значение второго отношения также обращается в нуль. Экспериментально определенные значения находятся в достаточно узкой области (рис. 1), что подтверждает правильность сделанных ранее допущений.

Аппроксимируя зависимость прямой линией с учетом прохождения ее через нуль, получаем следующее регрессионное уравнение:

$$N_{aa} / Num_A = 0.011 + 0.547(N_{A\alpha\alpha} / N_{A\alpha}). \quad (3)$$

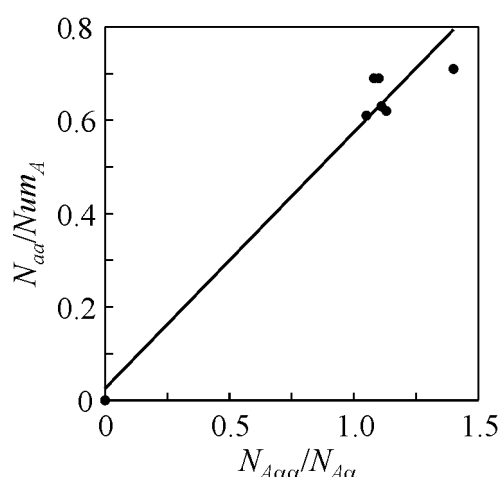
Пренебрегая значением свободного члена ввиду его малости, считаем, что

$$N_{A\alpha\alpha} / N_{A\alpha} = 1.828(N_{aa} / Num_A). \quad (4)$$

Тогда уравнение (1) применительно к анализу структуры сплава ВК-15, полученного при постоянных технологических параметрах, приобретает вид

$$N = 2.71(N_{aa} / Num_A)^2 (N_{L\alpha\beta} + 2N_{L\alpha\alpha}) / 2N_{L\alpha\alpha}. \quad (5)$$





**Рис. 1.** График зависимости отношения величин  $N_{aa}/Num_A$  от протяженности контактов  $N_{Aa\alpha}/N_{A\alpha}$  для твердого сплава ВК-15

Ограничением подобного подхода является необходимость экспериментального нахождения значения коэффициента в уравнении (5), однако при работе с определенной группой материалов значение коэффициента можно считать стабильным.

Для проверки работоспособности программы была проведена обработка одного и того же реального изображения сплава ВК-15 с различными значениями шага между линиями сканирования. Расстояние между линиями в любом случае больше, чем средний размер зерна карбида. Результаты определения параметров приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Количественные характеристики структуры  
при различных расстояниях между секущими  $h$**

Количественный параметр структуры	$h, \mu m$				
	1.9	2.4	2.9	3.3	среднее значение
Объемная доля карбида $D_K$	0.732	0.696	0.717	0.718	0.723
Количество зерен карбида $Num_K$	168	131	113	100	128
Количество участков связки $Num_B$	94	80	63	57	74
Межцентровое расстояние $L_c$	1.406	1.654	1.735	1.644	1.61
Среднее свободное расстояние $L_f$	1.205	1.337	1.215	1.219	1.26
Средний условный размер участков связки $L_b$	1.077	1.127	1.09	1.069	1.09
Средний условный размер зерна карбида $L_K$	1.647	1.579	1.543	1.551	1.58
Степень смежности структуры $Sm$	0.442	0.397	0.444	0.432	0.43
Среднее число контактов $N$	1.19	1.076	1.194	1.159	1.154

Из таблицы видно, что изменение расстояния между линиями сканирования в пределах 1–2  $L_K$  не оказывает систематического влияния на колебания измеряемых параметров. Поэтому выбор шага сканирования  $h$  при условии  $h > L_K$  определяется удобством работы оператора и возможностью набора статистически значимого количества первичных измерений.

Данные, получаемые в результате работы программы, позволяют подойти к проблеме оценки среднего числа контактов зерен из несколько иных исходных посылок. Возникновение контакта между частицами в двухфазной структуре носит вероятностный характер, и его формирование зависит от

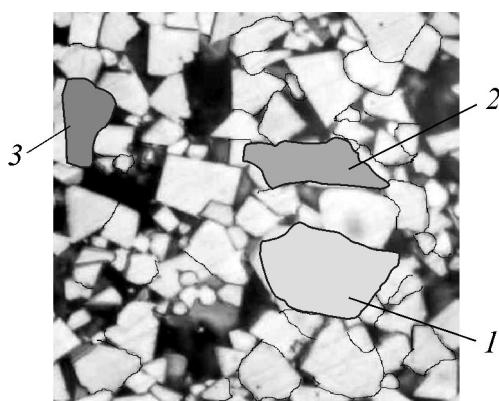
количества частиц, их объемной доли и характеристик формы. В свою очередь, как показано выше, характеристика формы может быть задана для плоской фигуры соотношением площади и периметра. Таким образом, факторами, влияющими на вероятность возникновения контакта, являются удельное число частиц, удельная площадь, занимаемая ими в плоском сечении, и удельный периметр соприкосновения частиц. При этом предположим, что вероятность итогового события пропорциональна произведению указанных характеристик.

Рассмотрим двумерную картину, возникающую, например, при металлографическом исследовании шлифа. В двухфазном материале каждая частица может иметь контакты двух типов – с такой же частицей или с участком матричной фазы. Очевидно, что вероятность формирования контакта между двумя частицами тем выше, чем больше доля частиц в общем количестве контактирующих элементов, объемная доля частиц и смежность частиц исследуемой фазы в материале. Тогда количество контактов, приходящееся на одну частицу, можно описать соотношением (обозначения величин – согласно табл. 1)

$$N = A \frac{Num_K}{Num_K + Num_B} SmD_K, \quad (6)$$

где  $A$  – среднее число контактов, приходящееся на одну частицу в структуре, сформированной только фазой  $K$ . Качественный анализ зависимости (6) показывает, что она качественно правильно отражает влияние каждой из структурных характеристик на суммарную вероятность, которая становится равной единице только при условии, что все три сомножителя равны единице, и обращается в нуль, если хотя бы один из сомножителей равен нулю. Основной проблемой является определение величины  $A$ . Для уточнения ее значений можно воспользоваться экспериментальным методом, например аппроксимацией зависимости  $N = f(D_K)$  для значения  $D_K = 1$ . Однако такой способ определения значения  $A$  сопряжен с существенными экспериментальными трудностями, поэтому целесообразно оценить эту величину из общих соображений.

Для широкого класса однофазных структур (для них выполняется условие  $D_K = 1$ ), в которых форма структурных элементов близка к равноосной, число контактов, приходящихся на одну частицу, является фактически координационным числом упаковки. Известно [2], что для плоских сечений равноосных структурных элементов эта величина находится в пределах 5–6. Подставив значения соответствующих параметров из табл. 1 в соотношение (6), получим  $N = 0.989–1.182$ , тогда как экспериментально найденное значение с использованием соотношения (5) равно 1.154. Таким образом, обе зависимости дают достаточно хорошо совпадающие результаты. Определенное методом подбора параметра значение  $A$  для структуры сплава ВК-15 (табл. 1) составляет 5.82, что достаточно близко к этому значению для равноосной гексагональной сетки границ зерен  $A = 6$ .



**Рис. 2.** Пример двухфазной структуры с формированием конгломератов (сплав ВК-15)

Еще одной характеристикой структуры является наличие в ней конгломератов частиц, т.е. их скоплений. Автоматическое определение их наличия затруднено в связи с отсутствием однозначного критерия, отличающего скопление частиц от единичной частицы. При автоматическом анализе с использованием программы *Image Tool* она может выделять в качестве единичных объектов как отдельные частицы, так и их скопления. Из рис. 2 видно, что конгломерат частиц 2 имеет схожие размеры с еди-

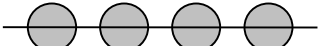
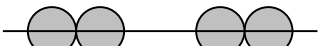


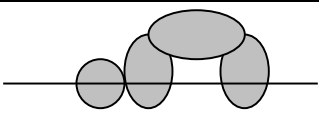
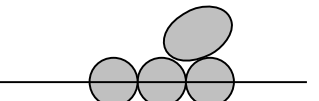
ничной частицей 1 и близкие характеристики формы с единичной частицей 3. Следовательно, ни одна из этих характеристик не может служить объективным признаком наличия конгломератов в структуре. Существование внутренних границ в конгломерате не является алгоритмизируемым признаком, хотя может легко выявляться оператором. При выявлении конгломератов в полуавтоматическом режиме признаком их наличия может быть присутствие нескольких последовательных контактов частиц одного типа. Поэтому алгоритм дополняется операцией формирования массивов последовательностей одноименных контактов, которые накапливаются в памяти и могут быть сохранены и выведены для дальнейшего анализа. Работа оператора при этом не изменяется, так как и в предыдущем варианте он вручную идентифицировал тип контакта на пересекаемой границе путем нажатия соответствующих клавиш.

В случае, когда объемное содержание фазы меньше предельного, соответствующего образованию связанной структуры, оценить наличие конгломератов можно также, исходя из вероятностного подхода, использованного для вывода соотношения (6). При реализации линейного анализа вероятность пересечения линией сканирования границ контакта одноименных частиц пропорциональна как количеству контактов, так и протяженности их линии. Вероятность пересечения линией сканирования собственно частицы пропорциональна занимаемой ею площади и количеству частиц. Поэтому в качестве обобщенного критерия наличия конгломератов предлагаем использовать отношение  $K = N_{A\alpha\alpha} / N_{A\alpha}$ . Проиллюстрируем вычисление этого критерия на простейшем примере. Рассмотрим различные комбинации расположения сферических частиц (табл. 2).

Приведенные комбинации не исчерпывают всех возможных положений частиц, однако иллюстрируют тот факт, что возрастание величины  $K$  свидетельствует об увеличении группировки частиц, образующих конгломерат.

Таблица 2

Различные модельные случаи расположения частиц

№ п/п	Конфигурация частиц относительно линии сканирования	Величина $N_{A\alpha\alpha}$	Величина $N_{A\alpha}$	Отношение $K$
1		0	4	0
2		2	4	0.5
3		2	4	0.5
4		3	4	0.75
5		1	3	0.33
6		2	3	0.67

Разработанные количественные соотношения для оценки пространственного расположения частиц были использованы в программе полуавтоматического стереометрического анализа.

### Выводы

Таким образом, в результате проведенных исследований разработана методика полуавтоматического количественного стереологического анализа расположения частиц в матрице и предложены критерии количественной оценки степени связности для удельного числа контактов в каркасной структуре. Критерии базируются на результатах независимых измерений, что позволяет оценить достоверность получаемой информации путем сопоставления величин, найденных независимыми методами. Предложены количественные критерии оценки наличия конгломератов частиц в двухфазной (связанной и изолированной) структуре. Разработаны алгоритм определения этих критериев и программа для его реализации. Предложенные методики использованы для количественной оценки влияния параметров производства на структуру твердых сплавов на основе карбида вольфрама.

1. С.А. Салтыков, Стереометрическая металлография. Стереологический анализ материалов, Металлургия, Москва (1976).
2. К.С. Чернявский, Стереология в металловедении, Металлургия, Москва (1977).
3. *Quantitative Microscopy*, McGraw-Hill, New York (1968).

4. О. Опе, Теория графов, Мир, Москва (1968).
5. E. Underwood, Quantitative Stereology, Addison-Wesley, New York (1970).
6. И.Н. Чаторова, К.С. Чернявский, Структура спеченных твердых сплавов, Металлургия, Москва (1975).

V.V. Pashinsky

## PROCEDURE OF QUANTITATIVE STEREOLOGICAL ANALYSIS TO ESTIMATE RELATIVE POSITION OF PARTICLES IN SINTERED MATERIALS

Quantitative criteria are proposed to estimate particle conglomerates in powder materials. The criteria are developed for combined and isolated structures. An algorithm to determine the criteria has been developed and a program for the algorithm realization has been proposed. The methods have been used for a quantitative estimation of the effect of production parameters on the structure of hard alloys based on tungsten carbide

**Fig. 1.** A plot of  $N_{aa}/Num_A$   $N_{A\alpha\alpha} / N_{A\alpha}$  ratio as a function of contact length for hard alloy of the BK-15 grade

**Fig. 2.** An example of two-phase structure with conglomerates formed (alloy BK-15)

PACS: 81.05.Rm, 62.50.-p

А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, А.К. Кириллов

## МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОР ПО РАЗМЕРАМ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Институт физики горных процессов НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 13 ноября 2007 года

*Предлагается метод расчета дифференциальной пористости среды при изменении внешней нагрузки. Подчеркивается необходимость учета критерия прочности для устойчивости микропор, определяющих соотношение фазовых состояний метана в угольном веществе.*

### Введение

Пористые материалы имеют широкое научно-техническое применение в различных областях производства. Пористость важно учитывать, поскольку она является коллектором газов и жидкостей и определяет не только физико-механические, но и электрические свойства [1,2] геоматериалов и других пористых сред. Однако традиционно учитывается только полная пористость  $m$  как отношение объема пор  $V_p$  к объему образца  $V$  ( $m = V_p/V$ ) или к его массе  $M$  ( $m' = V_p/M$ ) [3,4]. Значительный прогресс в описании процессов переноса в таких средах был сделан после введения понятий фрактальной геометрии и фрактального анализа [3,5].

В зависимости от метода определения пористости авторы получают различные виды распределения пор [4,6]. Ртутная порометрия часто не отражает истинную удельную поверхность и объем пор, поскольку атомы ртути при малых давлениях не могут проникнуть в каналы, диаметры которых не превышают 10  $\mu\text{m}$ . При низкотемпературной адсорбции азота и аргона микропоры с размером  $\sim 0.5$  nm остаются недоступными. Поэтому для измерения истинной плотности и внешней пористости наиболее подходит гелий [6].

При определении распределения пор по размерам в различных средах самыми надежными являются методы малоуглового рентгеновского (МУРР) и нейтронного (МУНР) рассеяния. Этими методами [7] было выполнено обширное исследование американских ископаемых углей, в котором показано существование фрактальности распределения дифференциальной пористо-

сти. Данные методы являются неинвазивными и определяют полную пористость: закрытую и открытую.

Цель настоящей работы – рассмотреть возможность моделирования пористости газонасыщенных материалов непосредственно из известной дифференциальной пористости при изменении внешней нагрузки на примере ископаемых углей.

В экспериментальных исследованиях принимается экспоненциальная зависимость пористости  $m'$  от нагрузки  $\sigma$  [4,8]. Однако при малых относительных изменениях  $\sigma$  эта зависимость может быть линеаризована [3].

### Виды распределений дифференциальной пористости

От пористости ископаемых углей в значительной степени зависят физико-механические свойства и газоемкость угольных пластов, что, в свою очередь, влияет на условия возникновения внезапных выбросов угля и газа в газоносных шахтах. Ранее была показана необходимость учета вида распределения пор по размерам для прогнозирования выбросоопасности угольных пластов [9]. Если плотность вероятности распределения пор по их радиусам имеет скейлингово-инвариантный вид

$$f(r) = Ar^{-B} \quad (1)$$

(где  $A$  – нормировочная константа), то возможно перейти к распределению пор по объемам [9]. В предположении их сферической формы получаем выражение для среднего объема поры

$$\bar{V}_p = \frac{B-1}{4-B} \pi \frac{4-B}{3} \left(\frac{4}{3}\right)^{\frac{2-B}{3}} r_{\min}^{B-1} \left(r_{\max}^{4-B} - r_{\min}^{4-B}\right). \quad (2)$$

Равенство (2) позволяет вычислить изменение среднего объема пор при известном показателе  $B$  из распределения (1). Действительно, из экспериментов по одноосному нагружению образца угля марки Т до 1.6 GPa [10] на основе МУРР показатель  $B_0 = 3.95$  для образца в исходном состоянии и  $B_1 = 4.56$  – после нагружения. Так как минимальный и максимальный размеры пор не изменились, из выражения (2) получаем  $V_1/V_0 = 0.12$ . При этом уменьшение среднего объема пор произошло в основном за счет уменьшения объема макропор.

С помощью (2) можно также решить задачу вычисления количества пор и их полного объема в заданном интервале радиусов  $r_1 < r_2$ . Согласно данным рентгеновского и нейтронного малоуглового рассеяния [7] нижняя граница размера пор в углях и горных породах определяется радиусом  $r = 1$  nm. Поэтому мы задали весь интервал радиусов пор в пределах  $1 < r < 10^4$  nm. Нижняя граница определяет размеры микропор, а верхняя – соответствует максимальным размерам макропор. Зададим интервал изменения размера пор. Предполагая их сферическую форму, получим распределение пор по радиусам в виде

$$\alpha_k = \frac{n_k}{N} = \frac{A}{B-1} \left( \frac{1}{r_{2,k}^{B-1}} - \frac{1}{r_{1,k}^{B-1}} \right).$$

Здесь индекс  $k$  относится к интервалу размеров пор. Индексы «2» и «1» соответствуют верхней и нижней границам данного интервала пор ( $r_{1,k} < r < r_{2,k}$ ). Результаты вычислений для  $B = 3.5$  показаны во втором столбце табл. 1.

Таблица 1  
Характеристики пор различного масштаба для скейлингового распределения с показателем  $B = 3.5$

Интервал размеров, nm	Относительное содержание $\alpha_k$	Средний объем поры $v_{p,k}$ , nm <sup>3</sup>	Полный объем пор интервала в 1 м <sup>3</sup> $V_{p,k}$ , 10 <sup>4</sup>
1	2	3	4
1–5	0.982	3.1	9.3
5–10	0.0147	157	6.9
10–100	$3.15 \cdot 10^{-3}$	$5.4 \cdot 10^3$	51.2
100–1000	$1 \cdot 10^{-6}$	$5.4 \cdot 10^6$	162
1000–10000	$3.1 \cdot 10^{-8}$	$1.0 \cdot 10^{10}$	927

Средний объем поры в каждом интервале определяется из выражения для среднего значения случайной величины  $x$ , распределенной согласно плотности вероятности  $f(x)$ . Для объема сферической поры оно принимает вид

$$v_{p,k} = \int_{r_{1,k}}^{r_{2,k}} v f(v) dv = \int_{r_{1,k}}^{r_{2,k}} \frac{4\pi}{3} r^3 f(r) dr.$$

Последнее равенство сводится к формуле, используемой для вычисления значений среднего объема поры в каждом интервале, представленных в третьем столбце табл. 1.

$$v_{p,k} = (B-1) \left( \frac{r_{2,k}^{B-1} r_{1,k}^{B-1}}{r_{2,k}^{B-1} - r_{1,k}^{B-1}} \right) (r_{2,k}^{4-B} - r_{1,k}^{4-B}).$$

Четвертый столбец содержит значения объема порового пространства, заключенного в данном интервале размеров пор. Пористость среды может быть вычислена согласно выражению

$$V_p = \sum V_{p,k} = \sum n_k v_{p,k} = N \sum \alpha_k v_{p,k},$$

где суммирование проводится по всем интервалам разбиения размеров пор. При полной пористости  $V_p = 0.116 \approx 0.12$  и общем количестве пор  $N = 3 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$  имеем значения объемов пор в каждом интервале. Заметим, что данные табл. 1 не содержат сведений о молекулярных порах ( $r < 1 \text{ nm}$ ), которые важны для общего содержания газа в пористых средах.



Из табл. 1 следует, что практически все количество пор содержится в интервале их размеров до 10 нм. Это означает, что большая часть их удельной поверхности будет определяться микропорами. Действительно, согласно [11] для цилиндрических пор, имеющих средний радиус  $\bar{r}_p$ , удельная поверхность ( $\text{м}^2/\text{кг}$ ) определяется равенством

$$S = \frac{2.0 \cdot V_p}{\bar{r}_p} 10^5.$$

В случае сферических пор

$$S = \frac{3.0 \cdot V_p}{\bar{r}_p} 10^5,$$

где  $V_p$  – удельный объем пор в  $\text{м}^3/\text{кг}$ .

Поэтому удельная поверхность макропор пренебрежимо мала по сравнению с таковой микропор [11,12].

Поскольку геометрия пор может изменяться для углей различной степени метаморфизма [13], учет этого фактора представляется важным при вычислении пористости с изменением нагрузки. Одной из причин, которая может приводить к изменению наклона кривой зависимости дифференциальной пористости от размера (объема) пор, построенной в логарифмических координатах, может быть различное изменение объемов пор разной геометрии. Форма микропор, как правило, сферическая, в то время как открытые поры преимущественно являются более протяженными в одном измерении [2]. Часть трещин имеет щелевидную форму.

Поэтому два вида пор (сферические и цилиндрические) будут изменять свой объем в различной степени при изменении напряжений в горном массиве. С учетом закона Гука при изотропном сжатии имеем для относительного изменения объема сферических и цилиндрических пор соответственно:

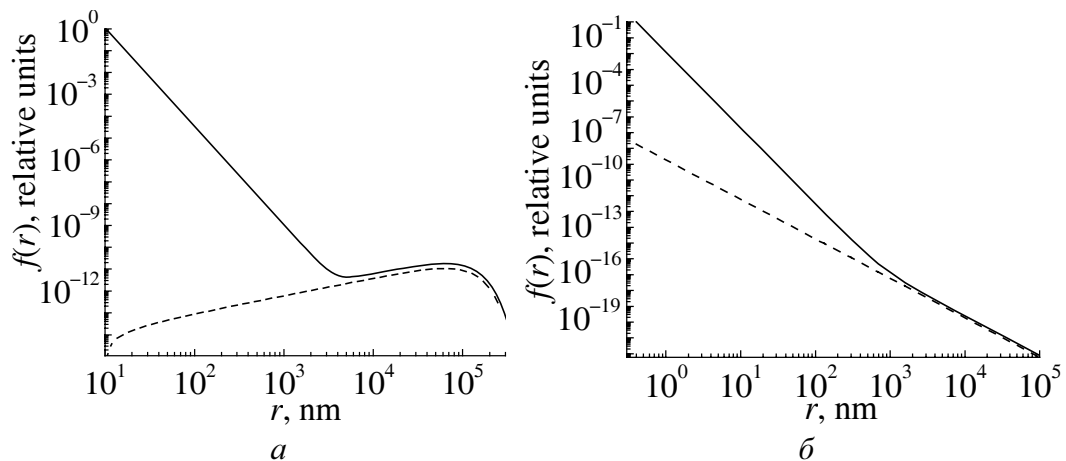
$$\frac{\Delta V}{V_0} = -\frac{3\Delta\sigma}{K}, \quad (3a)$$

$$\frac{\Delta V}{V_0} \cong -\frac{2\Delta\sigma}{E}, \quad (36)$$

где  $E$  – модуль Юнга,  $K = \frac{E}{3(1-2\nu)}$  – модуль всестороннего сжатия,  $\nu$  – ко-

эффициент Пуассона.

Моделирование реального распределения пор возможно, если известно их относительное количество, определяемое видом распределения. На достаточно большом (до пяти порядков) интервале масштабов дифференциальная пористость геоматериалов описывается скейлинговым распределением [5]. Однако для некоторых экспериментальных данных предпочтительно описание пористости логарифмически нормальным распределением, или распределением Вейбулла [6] (рисунок).



**Рис.** Совместное распределение (—) сферических и цилиндрических пор по радиусам. Для наглядности показано (---) распределение цилиндрических пор: *a* – Вейбулла, *б* – скейлинговое (для сферических пор принято скейлинговое распределение)

### Условия равновесия газонаполненных пор

Для моделирования распределения пор по размерам в широком интервале их радиусов важно знать условие равновесия границы поры при внешней механической нагрузке.

В среде, находящейся в напряженном состоянии, существует нижний предел размеров пор. Для пустых сферических пор критический объем  $V_p^* \approx \frac{32\pi}{3} \left( \frac{\gamma}{\sigma} \right)^3$  и радиус  $R^* \approx \frac{2\gamma}{\sigma}$ , где  $\gamma$  – удельная поверхностная энергия,  $\sigma$  – напряжение [14]. Изменение объема газонаполненной поры  $\Delta V_p$ , обусловленное внутренним давлением  $P$ , составляет:  $\Delta V_p = \left[ 2\pi(1+\nu)R^3P \right] / E$ . Так как коэффициент Ламе  $\mu = \frac{E}{2(1+\nu)}$ , можно записать для относительного изменения объема

$$\frac{\Delta V_p}{V_0} = \frac{3P}{4\mu}. \quad (4)$$

Эта формула предполагает изменение относительного объема пор в равной степени при изменении газового давления независимо от размера поры, что не имеет физического смысла, хотя подобное утверждение принимается в теории упругости [4].

Однако если учесть, что внутреннее газовое давление является функцией размера поры, поскольку в равновесном состоянии  $P = F_\sigma = \frac{2\gamma}{R}$ , то справедливым будет равенство

$$\frac{\Delta V_p}{V_0} = \frac{3}{2} \frac{\gamma}{\mu R}, \text{ т.е. } \frac{\Delta V_p}{V_0} \propto \frac{1}{R}. \quad (5)$$

Величина  $\gamma$  имеет смысл поверхностного натяжения сферической поры (N/m) или эффективной поверхностной энергии (J/m<sup>2</sup>). Важно знать эту величину, поскольку от нее зависит критическое значение поры, при котором происходит ее «залечивание» в твердом теле или «кавитация» в жидкости. При повышении внешнего давления радиус поры уменьшается, и за счет сил поверхностного натяжения она «схлопывается».

При рассмотрении равновесного состояния среды предельное значение размера поры определяется напряжением в угольном пласте на данной глубине.

Значение  $\gamma$  зависит от природы связей молекул или атомов, входящих в состав поверхности поры. При ван-дер-ваальсовых связях молекул в структуре поверхности поры угольного вещества  $\gamma = 0.56$  N/m, при наличии водородных связей  $\gamma = 1.02$  N/m [15]. Для дегазированного угля из экспериментов получено  $\gamma = 2.5\text{--}4$  N/m [16].

Если при внешнем воздействии на пору ее объем изменится на  $\Delta V_p/V = 0.01$ , то при ван-дер-ваальсовом взаимодействии и  $\sigma = 2$  МПа из формулы (5) получаем критический радиус  $R^* = 450$  nm, что соответствует размеру макропор. Для пустой поры имеем  $R^* = 560$  nm при той же нагрузке. Это означает, что не должно быть пор меньших размеров и они должны «залечиваться» при существующих значениях напряжений и газового давления в угольных пластах. Однако уголь содержит поры достаточно малых размеров, вплоть до 0.4 nm.

В реальных условиях при внешнем гидростатическом напряжении  $\sigma$ , давлении газа  $P$  и силе поверхностного натяжения  $\gamma$  выполняется равенство [15]:

$$4\pi R^2 \sigma + 8\pi \gamma R = 4\pi R^2 P, \quad (6)$$

из которого следует условие равновесия  $\gamma = 0.5(P - \sigma)R$ . Если пора пустая ( $P = 0$ ), то получаем равенство  $R = 2\gamma/\sigma$ . Для наполненной газом поры равновесное значение радиуса

$$R = \left( \frac{2\gamma}{P - \sigma} \right). \quad (7)$$

Поэтому критическое значение радиуса для пустой и газонаполненной сферических пор может отличаться на порядок и более при равных прочих условиях. Следствием условия равновесия сил (6) является условие баланса газового давления в поре, поверхностного натяжения и внешней нагрузки в твердом скелете.

Для четырех размеров пор был вычислен вклад лапласовского давления в условие равновесия на границе. Для данных, представленных в табл. 1, принято  $\sigma = 7$  МПа,  $\gamma = 0.5$  N/m. Как видно из табл. 2, даже для достаточно большой поры с радиусом  $10^2$  nm равновесное газовое давление заметно превосходит напряжение твердого каркаса, т.е.  $P \neq \sigma$ . С учетом реального распределения пор по размерам равновесная концентрация метана в виде

Таблица 2

**Характерные значения для газонаполненных пор  
согласно условию равновесия (7)**

Радиус поры, nm	1	10	100	1000
$2\gamma/R$ , МПа	$10^3$	10	0.1	0.01
Давление газа в поре, МПа	1007	107	17	8
Объем поры, $m^3$	$4.19 \cdot 10^{-27}$	$4.19 \cdot 10^{-24}$	$4.19 \cdot 10^{-21}$	$4.19 \cdot 10^{-18}$
Количество молекул в поре*: равновесное предельное	14	$1.45 \cdot 10^4$	$1.87 \cdot 10^7$	$0.88 \cdot 10^{10}$
		$1.41 \cdot 10^4$	$1.41 \cdot 10^7$	$1.41 \cdot 10^{10}$

\* Количество молекул в порах различного размера вычислено при  $T = 300$  К из уравнения состояния газа Ван-дер-Ваальса

твердого раствора в их окрестности будет различной в зависимости от давления газа в закрытых порах. Поэтому должна происходить диффузия метана внутри твердой матрицы среды для достижения некоторой средней концентрации молекул метана. Действительно, концентрация твердого раствора  $C_g$  в окрестности газонаполненной поры в твердом теле пропорциональна давлению газа в поре [14]. Если  $P_g$  – давление газа в поре, то

$$C_g = \frac{P_g w_0}{kT} \delta, \quad (8)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $\delta$  – растворимость,  $w_0 = \left( \frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} Z^{-1}$  ( $Z$  – сумма по состояниям,  $h$  – постоянная Планка).

**Условие равновесия и предел прочности среды**

Следует также учитывать, что лапласовское давление работает против сил сцепления атомов твердой матрицы, и равновесное состояние сферических пор будет определяться пределом прочности материала матрицы. В зависимости от вида критерия прочности [17,18] можно вычислить критические размеры пустых или газонаполненных пор. В последнем случае необходимо учитывать, что равновесное газовое давление будет определяться пределом прочности на растяжение, которое на порядок меньше, чем предел прочности на сжатие.

Из [19,20] следует, что предел прочности на разрыв ненарушенных углей изменяется от 0.13 до 0.28 МПа в диапазоне напряжений до 10 МПа. Поэтому предельное значение  $\gamma$  определяется условием равновесия границы не заполненной газом поры в разгруженном состоянии массива. Равновесное давление газа в поре в исходном состоянии можно найти из равенства

$$P = (\sigma - \sigma_L) + \frac{2\gamma}{R}. \quad (9)$$

При глубине 500 м  $\sigma - \sigma_L = 12.5 - 0.2 = 12.3$  МПа. Для  $R = 10^{-9}$  м  $2\gamma/R = 0.2$  МПа и давление газа в поре  $P = 12.5$  МПа. Если  $R = 10^{-5}$  м, то  $P = 12.3$  МПа.

Различные варианты рассмотрения условия равновесия для углей в ряду метаморфизма показали, что реальные значения удельной поверхностной энергии должны находиться в диапазон  $10^{-4} < \gamma < 10^{-3}$ . Например, для пустой поры при  $\gamma = 10^{-3}$  и  $\sigma_L = 5$  МПа получаем предельное значение поры  $R = 0.27$  нм. Поверхностная энергия не должна превышать значения  $\gamma = 10^{-4}$  Дж/м<sup>2</sup>, чтобы обеспечить устойчивость структуры вещества к растяжению. Тогда малые поры не будут «залечиваться», если в них нет газа.

При тех же условиях на глубине 500 м для сохранения равновесия поры  $R = 0.27$  нм, содержащей молекулы метана, должно выполняться условие  $P > \sigma - \sigma_L$  и равенство (9). Тогда  $P = 14.9 \approx 15.0$  МПа. Из этой величины половина обеспечивается лапласовским давлением. В этом случае напряжение в поверхностном слое микропор существенно превосходит величину напряжения в объеме. Если  $R \rightarrow \infty$ , то  $R \rightarrow (\sigma - \sigma_L)$ . При максимальном размере пор  $R_{\max} = 10^{-5}$  м  $P = 7.5$  МПа.

В случае, когда внешняя нагрузка падает до атмосферного давления, предельно допустимый размер пор можно определить на основании (9) при  $\sigma \rightarrow 0$ . Получим минимально допустимый размер пор  $R = 0.4$  нм. Более мелкие поры «закроются», что приведет к выходу газа, содержащегося в них. Его количество можно определить из следующих соображений.

Для изотермического процесса  $P_0 V_0 = PV$ , где величины с индексами относятся к начальным значениям, получаем равенство, позволяющее вычислить давление в поре после деформации объема:

$$P = \frac{P_0}{1 \pm \frac{\Delta V}{V_0}}, \quad (10)$$

где знак «-» относится к процессу сжатия объема, а знак «+» – к уменьшению внешней нагрузки.

Тогда давление в поре будет получено, если воспользоваться формулами для равновесного давления газа в сферической (3а) или цилиндрической (3б) поре при изменении внешней нагрузки. Рассмотрим ситуацию, когда при снятии внешней нагрузки до 0.1 МПа показатель степени в распределении пор по размерам (1) не изменился и составляет  $B = 3.5$ . При этом все поры размером менее 0.4 нм «схлопнутся». Парциальное давление метана, который выделится во внешнее пространство из пор, имеющих радиусы в интервале 0.27–0.4 нм, определится из условия равновесия на границах пор в исходном состоянии (9) при удельной поверхностной энергии  $\gamma = 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>. Получаем  $P = 19.7$  МПа для поры, имеющей радиус  $R = 0.27$  нм, и  $P = 17.3$  МПа при  $R = 0.4$  нм. Для дальнейших расчетов воспользуемся минимальным из этих двух значений. Если зафиксировать в изотермическом процессе объем

$V = 1 \text{ м}^3$ , то получим парциальное давление газа, вышедшего из объема пор при изотермическом процессе:  $P = 2.9 \cdot 10^{-3} \text{ МПа}$ . Напротив, если зафиксировать давление выделившегося газа  $P = 10^5 \text{ Па}$ , то получим объем  $V = 0.29 \text{ м}^3$ .

### Заключение

Рассмотренный выше подход при вычислении пористости среды позволяет моделировать ее при изменении внешней механической нагрузки независимо от начального вида дифференциальной пористости. Условие равновесия на границе пор определяет вид распределения по размерам как в динамическом, так и квазистатическом вариантах изменения внешней нагрузки. В средах, где эти изменения сравнимы по величине с пределом прочности, условие равновесия газонаполненной поры следует модифицировать в соответствии с реальными физико-механическими свойствами твердого скелета пористой среды.

1. А.Ф. Булат, В.И. Дырда, Фракталы в геомеханике, Наукова думка, Киев (2005).
2. Y. Bernabé, A. Revil, Geoph. Res. Lett. **22**, 1529 (1995).
3. А.Б. Мосолов, О.Ю. Динариев, ЖТФ **57**, 1679 (1987).
4. Физикохимия газодинамических явлений в шахтах, Наука, Москва (1973).
5. A.P. Radlinsky, E.Z. Radlinska, M. Agamalian, G.D. Wignall et al., Phys. Rev. Lett. **82**, 3078 (1999).
6. Л. Лазаров, Г. Ангелова, Структура и реакции углей, Изд-во Болгарской АН, София (1990).
7. A.P. Radlinsky, M. Mastalerz, A.L. Hinde, M. Hainbuchner et al., Int. J. Coal Geology **59**, 245 (2004).
8. Ю.Ф. Васючков, ФТРПИ **1**, 91 (1985).
9. А.К. Кириллов, П.И. Поляков, Вісті Донецького гірничого інституту **3**, 17 (2005).
10. Т.А. Василенко, П.И. Поляков, В.В. Слюсарев, ФТВД **10**, № 3, 54 (2000).
11. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов, Мир, Москва (1973).
12. И.М. Петухов, А.М. Линьков, Механика горных ударов, Недра, Москва (1983).
13. В.Н. Саранчук, К.Е. Ковалев, Г.П. Темерова и др., в сб. науч. тр.: Структура и свойства угля в ряду метаморфизма, Наукова думка, Киев (1985), с. 108.
14. П.Г. Черемской, В.В. Слезов, В.И. Бетехтин, Поры в твердом теле, Энергоатомиздат, Москва (1990).
15. В.А. Бобин, Геотехническая механика **17**, 56 (2000).
16. В.А. Бобин, Б.М. Зимаков, В.Н. Одинцев, ФТРПИ **5**, 52 (1989).
17. Л.В. Миркин, в кн.: Введение в теорию дислокаций, Изд-во МГУ, Москва (1968).
18. Введение в механику скальных пород, Пер. с англ. под ред. Х. Бока, Мир, Москва (1983).
19. А.Э. Петросян, Б.М. Иванов, в кн.: Основы теории внезапных выбросов угля, породы и газа, Недра, Москва (1978).
20. М.И. Большинский, Б.А. Лысыков, А.А. Каплюхин, Газодинамические явления в шахтах, Вебер, Севастополь (2003).

*A.D. Alexeyev, T.A. Vasylenko, A.K. Kirillov*

## SIMULATION OF PORE SIZE DISTRIBUTION UNDER THE DEFORMATION OF POROUS MATERIALS

A method is proposed to calculate differential porosity of the medium with external load change. It is stressed that the strength criterion for the stability of micropores defining the ratio of methane phase states in coal substance should be taken into account.

**Fig.** Joint distribution (—) of spherical and cylindrical pores by radii. For clearness, in pairs (— —), distribution of cylindrical pores:  $\alpha$  – Weibull,  $\delta$  – scaling (the scaling distribution is taken for spherical pores)

PACS: 81.40.Np

Е.Н. Высоцкий

## НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОЙ ОБРАБОТКИ

НПП «Станко Маш»

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

E-mail: stankomash2004@ukr.net

Статья поступила в редакцию 21 декабря 2006 года

*Показана возможность эффективного использования электроэрозионной обработки при изготовлении изделий сложной конфигурации. Исследовано влияние условий такой обработки на изменение структурного состояния в зоне воздействия электрического разряда, что приводит к повышению твердости, износостойкости и в целом работоспособности обрабатываемых изделий в 2–2.5 раза. Показано, что использование электроэрозионного способа обработки для получения концентратора напряжений при разделении проката изгибом обеспечивает минимальное отклонение траектории трещины по сравнению с другими способами и значительно снижает усилие ломки.*

### Введение

При осуществлении электрических способов обработки, к которым относится и электроэрозионный, съем металла или изменение структуры и качества поверхностного слоя детали являются следствием термического, химического или комбинированного действия электрического тока, подводимого непосредственно к детали или инструменту. Разрушение поверхностных слоев металла и придание заготовке заданной формы и размеров под влиянием внешнего воздействия электрических разрядов происходит в среде диэлектрика в результате электрической эрозии.

Основные технологические показатели электроэрозионной обработки (точность, качество поверхности, производительность) зависят от напряженности электрического тока, силы тока короткого замыкания, количества металла, выплавленного из лунки за один импульс. Для повышения производительности обработки необходимо, чтобы как можно больше импульсов участвовало в процессе эрозии. Кроме того, требуется подобрать оптимальное сочетание факторов, позволяющих увеличить долю полезной энергии рабочих импульсов, их мощность и частоту следования, для чего необходи-



мо достичь оптимального соотношения между максимальным значением силы тока в импульсе и его длительностью [1,2].

В производстве стальной фибры, которая является основным наполнителем при получении наиболее перспективного строительного материала – сталефибробетона, особое место занимает формообразующий инструмент. Такой инструмент в виде роликов, имеющих на своей поверхности идентичные по форме и размерам профильные ячейки (иногда со вставками), обеспечивает непосредственно гибку, деформацию и резку группы проволок (фибр) на мерные длины. При таком высокоскоростном процессе, каковым является получение фибры, необходимо обеспечить высокую точность, стойкость и качественную поверхность формообразующего инструмента. Эту технологическую задачу при изготовлении деталей сложной конфигурации можно решить, выбрав оптимальные условия ведения процесса электроэрозионной обработки.

### Методика и результаты исследований

Электроэрозионную обработку формообразующих роликов проводили на станке модели ZAPbp-95d (рис. 1), который включает генератор импульсов, систему очистки рабочей среды и подачу ее в зону обработки, средства регулирования и управления процессом. Важными элементами технологического процесса электроэрозии являются преобразование спроектированной формы детали и последовательность команд, управляющих обрабатываемыми инструментами. Программы, выполняющие такие функции, называют CAM (Computed Aided Machinery), в отличие от программ CAD (Computed Aided Design), служащих для создания проектов и выполнения технических рисунков.

Специфика работы электроэрозионного проволочного станка требует нетипичного решения проблемы управления электродами, обрабатывающими деталь. Во время вырезания конусных элементов направляющие проволоки двигаются не по кривым, имеющим форму, идентичную форме верхней



Рис. 1. Станок для электроэрозионной обработки модели ZAPbp-95d

кромки обрабатываемого элемента, а по их равноудаленным эквивалентам. В случае вырезания элемента, когда форма верхней грани поверхности отличается от нижней, кривые, по которым двигаются направляющие, уже являются равноудаленными эквивалентами кромки детали. Вектор перемещения направляющей электрода (относительно вырезаемой кромки) нужно рассчитывать для каждой точки вырезаемой поверхности, причем отдельно для каждого изделия.

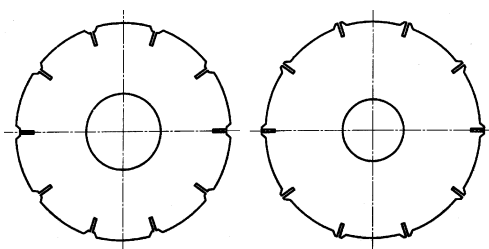


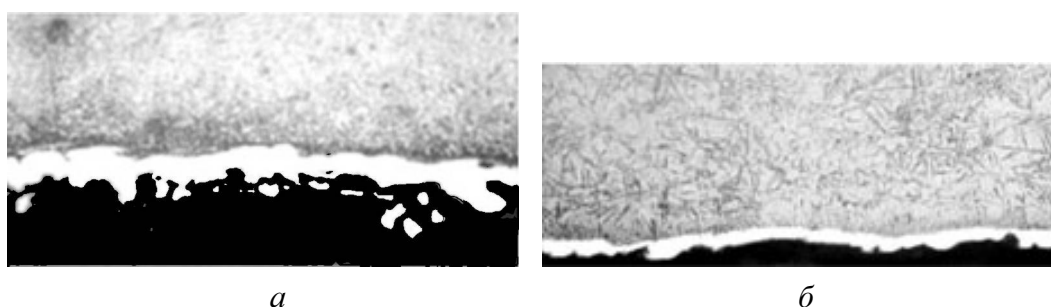
Рис. 2. Схематическое изображение пары формообразующих деталей

Между режимами электроэрозионной обработки и технологическими показателями существует тесная взаимосвязь. Имеются четкие зависимости высоты неровности профиля, величин внутренних напряжений, белого слоя и производительности от параметров импульса, регулирование которых приводит к одновременному изменению всех

технологических показателей. В результате электроэрозионной обработки деталь приобретает характерные неровности, а приповерхностные слои в зоне термического влияния претерпевают структурные изменения. Поверхностный слой формируется за счет расплавленного металла, остывшего на поверхности лунки, пластической деформации воздействия электрического разряда и охлаждающей способности рабочей жидкости. Зона пластической деформации проявляется в виде измельченных зерен, образования дислокаций, а также изменения параметров решетки. Кроме того, установлено, что глубина этой зоны при обработке углеродистых сталей зависит от их химсостава – с увеличением содержания углерода или кремния глубина зоны соответственно растет или уменьшается [3].

Исследования влияния условий электроэрозионной обработки на изменение свойств поверхностного слоя проводили на заготовках из сталей ШХ15 и 40Х. На рис. 2 показано схематическое изображение образцов получаемых деталей. Точность размеров деталей обеспечивали компьютерной обработкой с соблюдением следующих условий: длительность импульса тока составляла 5  $\mu$ s, длительность паузы между импульсами – 100  $\mu$ s, ток в импульсе – 70 А, шаг подачи проволоки – 5  $\mu$ m, в качестве проволоки электрод-инструмента использовали латунную проволоку Л63 диаметром 0.23 mm.

Изучение структуры сталей после электроэрозионной обработки проводили с помощью металлографического микроскопа НЕОРНОТ-32, снимки получали цифровой камерой с последующей компьютерной обработкой, а изменение микротвердости переходных зон измеряли на ПМТ-3 при нагрузке 20 g. Как видно из рис. 3, поверхностный слой состоит из так называемого белого слоя толщиной порядка 10–30  $\mu$ m, представляющего собой мелкодисперсную мартенситную структуру для обеих сталей. Между основным и поверхностным слоями имеется переходный слой. Для стали ШХ15 структура основного металла – мартенсит, а для стали 40Х – троостомартенсит. Приповерхностный слой у самой кромки имеет волнистый характер, как бы иницируя профиль единичных лунок, пересекающих друг друга в пределах одного шага подачи проволоки. В некоторых местах этого слоя видны поры, загрязнения в виде окислов и сажи, а, возможно, и следы материала электрод-инструмента, в связи с чем приповерхностный слой отличается рыхлостью.



**Рис. 3.** Микроструктура поверхностного слоя образцов из сталей ШХ15 (а) и 40Х (б), полученных электроэрозионной обработкой,  $\times 500$

Его микротвердость немного ниже, чем основного слоя, для обоих типов стали. Это можно объяснить образованием остаточного аустенита, количество которого колеблется в зависимости от режима обработки и состава рабочей жидкости. Значения изменения микротвердости поверхностного слоя, состоящего из нескольких зон, подверженных воздействию электроэрозионной обработки, приведены в таблице.

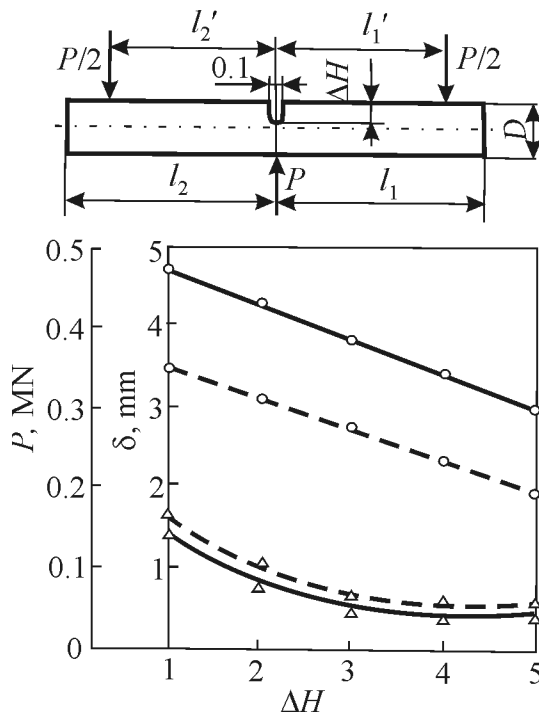
Таблица

**Изменение микротвердости различных поверхностных зон**

Поверхностные зоны	Микротвердость $H_{\mu}$ , МПа	
	сталь ШХ15	сталь 40Х
Слой белый	10300	6700
приповерхностный	8650	5300
переходный	9400	5680
Основной металл	6700	4500

Следовательно, обрабатывая формообразующие ролики электроэрозионным способом, можно существенно улучшить состояние поверхностного слоя – повысить твердость, прочность и износостойкость, сохранить вязкой сердцевину детали, что положительно скажется на ее работоспособности. Испытания этих роликов в производственных условиях показали повышение их стойкости в 2–2.5 раза по сравнению с обработанными традиционными способами.

В процессе электроэрозионной обработки состояние поверхностного слоя определяется величиной внутренних напряжений, возникающих в результате значительного градиента температур, пластической деформации воздействия электрического разряда, охлаждающей способности рабочей жидкости и, как следствие, структурными превращениями. В определенных условиях напряжения могут превышать предел прочности обрабатываемого материала, что приводит к образованию микротрещин. Именно это положение и было учтено при изучении кинетики зарождения трещины и траектории ее движения при разделении проката изгибом на мерные длины [4].



**Рис. 4.** Зависимость усилия ломки и величины отклонения траектории трещины от глубины электроэрозионного надреза для сталей ШХ15 НВ370 (—) и 45 НВ250 (---):  $\circ$  —  $P$ ,  $\Delta$  —  $\delta$

сталей ШХ15 и 45 диаметром 33 mm с различной твердостью. Концентратор выполняли в виде узких щелей шириной 0.1 mm, глубиной 1–5 mm. Надрез наносили электроэрозионным способом с помощью тонкой медной пластинки толщиной 0.1 mm. Зависимость усилия ломки и величины отклонения траектории трещины от глубины электроэрозионного концентратора напряжений приведена на рис. 4. Как видно, с изменением глубины концентратора для обоих видов стали усилие ломки изменяется аналогично, только величина его для хрупкой стали ШХ15 остается на 20–30% выше. При этом отклонение траектории трещины (т.е. качество поверхности излома) идентично для обеих сталей. Только с увеличением глубины концентратора, начиная с 3.5 mm, отклонение траектории трещины составляет 0.3–0.5 mm, что говорит о качественной поверхности излома, а именно отсутствии каких-либо неровностей, рубцов, ступенек в плоскости излома.

Электроэрозионный концентратор имеет форму узкой щели, приближающейся к трещине, поэтому значения его коэффициента концентрации напряжений более высоки, чем при нанесении концентратора внедрением ножа [5]. Это обеспечивает минимальное отклонение траектории трещины и снижает усилие ломки на 20–30% по сравнению со способами внедрения ножа и резания.

Для снижения начальной скорости трещины и динамических возмущений на прокат изучали различные способы нанесения концентраторов напряжений: внедрение ножа, резание, электроконтактное оплавление. Необходимым и достаточным условием оптимизации параметров концентратора являлось наведение начальной трещины. Каждый из указанных способов должен обеспечивать такие условия процесса разделения проката, при которых начальная скорость трещины будет минимальной [5].

Среди различных способов нанесения концентраторов электроэрозионное прожигание представляет особенный интерес. Влияние концентратора, полученного этим способом, на величину усилия ломки  $P$  и качество поверхности излома  $\delta$  изучали на прутках из

### Выводы

1. Электроэрозионная обработка изделий сложной конфигурации обеспечивает точность их размеров благодаря программированию процесса. Структурные изменения формообразующей части изделия обеспечиваются изменением тепловой энергии в зоне воздействия, что повышает твердость, износостойкость обрабатываемых изделий и в целом их работоспособность в 2–2.5 раза.

2. Использование электроэрозионного способа получения концентратора напряжений при разделении проката изгибом обеспечивает минимальное отклонение траектории трещины по сравнению с другими способами как для хрупких, так и пластичных сталей, при этом усилие ломки снижается на 20–30%.

1. Б.А. Артамонов, Ю.С. Волков и др., Электрофизические и электрохимические методы обработки материалов, Высшая школа, Москва (1983).
2. Е.Ф. Немылов, Электроэрозионная обработка материалов, Машиностроение, Ленинград (1989).
3. Н.К. Фотеев, Технология электроэрозионной обработки, Машиностроение, Москва (1990).
4. Е.Н. Высоцкий, ФТВД **16**, № 2, 93 (2006).
5. Е.Н. Высоцкий, ФТВД **15**, № 3, 138 (2005).

*E.N. Vysotsky*

### SOME ASPECTS OF THE ELECTRIC DISCHARGE MACHINERY APPLICATION

A possibility of effective application of the electric discharge machinery to manufacture items of complex configuration is shown. The influence of machinery conditions on changes in structure in the zone of electric charge action has been investigated. As a result, there is a 2–2.5 times increase of hardness, wear resistance and serviceability of processed items. It is shown that the electric discharge machinery method used for reaching the stress concentrator at the stage of rolled stock separation by bending provides the minimum deviation of crack trajectory, as compared to other methods, and decreases the crushing force essentially.

**Fig. 1.** A tool for electric discharge machinery, model ZAPbp-95d

**Fig. 2.** Schematic presentation of a pair of shape-forming parts

**Fig. 3.** Microstructure of the surface layer of steel IX15 (a) and 40X (b) specimens obtained by electric discharge machinery,  $\times 500$

**Fig. 4.** Crushing force and value of crack trajectory deviation versus the depth of electric-discharge cut for steels IX15 HB370 (—) and 45 HB250 (---):  $\circ$  –  $P$ ,  $\Delta$  –  $\delta$

**ЖУРНАЛ  
«ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»  
ОБЪЯВЛЯЕТ О ПОДПИСКЕ  
НА 2008 ГОД**

В журнале публикуются работы в области физики, механики и техники, вскрывающие роль высокого давления как инструмента для изучения и формирования физических и механических свойств материалов. Особый интерес представляют фундаментальные исследования, устанавливающие взаимосвязи микро- и макросвойств, а также основанные на этом прикладные разработки по применению высоких давлений для создания материалов с заданными характеристиками.

Статьи, направляемые в редакцию, не должны быть опубликованы или предназначены для опубликования в других издательствах.

**Тематика журнала**

- Электронные и кинетические свойства твердых тел.
- Физика магнитных явлений.
- Фазовые переходы.
- Спектроскопия твердых тел.
- Физика прочности и пластичности.
- Физическое материаловедение.
- Обработка материалов давлением, интенсивные пластические деформации.
- Аппаратура высокого давления, техника эксперимента, технологическое оборудование.

Кроме работ по физике и технике высоких давлений журнал публикует результаты исследований из смежных областей при том условии, что они могут быть использованы в профилирующей области.

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

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

В журнале публикуются статьи на русском, 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, компакт-диске либо передача электронной почтой по адресу:

E-mail: pashinska@mail.ru.

### Комплектность рукописи

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

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

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

*Название* статьи должно быть кратким, но информативным. Не допустимо 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 «exp», 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, помещаемый на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на ½ 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 ½ ширины страницы и 1600 пикселей – на всю ширину. Все надписи на рисунках должны быть на английском языке.

**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.



**ИНФОРМАЦИЯ О ПОДПИСКЕ  
НА ЖУРНАЛ «ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»**

Журнал «Физика и техника высоких давлений» включен в Каталог периодических изданий Украины на 2008 год (подписной индекс 74528). Кроме того, подписаться на журнал можно непосредственно в редакции журнала.

Журнал выходит раз в 3 месяца (4 номера в год).

**Стоимость подписки (без учета стоимости пересылки), грн.:**

- |                       |                     |
|-----------------------|---------------------|
| – для физических лиц  | на 3 месяца – 20    |
|                       | на 6 месяцев – 40   |
|                       | на 12 месяцев – 80  |
| – для юридических лиц | на 3 месяца – 40    |
|                       | на 6 месяцев – 80   |
|                       | на 12 месяцев – 160 |

Для оформления подписки в редакции необходимо в ее адрес выслать письмо-заказ на подписку с указанием банковских реквизитов и точного адреса.

**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 «Цифровая типография»  
г. Донецк, ул. Челюскинцев, 291а

Подп. в печать 12.03.2007 г. Формат 70х108/16. Бумага офс. Офсетная печать. Усл. печ. л. 8.27.  
Уч.-изд. л. 9.42. Тираж 110 экз.