

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



# Физика и Техника Высоких Давлений

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

том 17  
**3** 2007

## Содержание

<i>КОШТОВНИЙ Р.И., ОРЕЛ С.М.</i> Расчет распределения переменного магнитного поля в проводящем волокнистом композите конечных размеров .....	7
<i>ТРОИЦКАЯ Е.П., ЧАБАНЕНКО В.В., ГОРБЕНКО Е.Е., КУЗОВОЙ Н.В.</i> Энергия нулевых колебаний в сжатых кристаллах ряда Ne–Xe ....	14
<i>БЕЛЕЦКАЯ О.Е., БАШЕВ В.Ф., КУЦЕВА Н.А., ДОЦЕНКО Ф.Ф., РЯБЦЕВ С.И.</i> Особенности фазообразования и физические свойства пленок Al–Nb и Al–Ta, полученных методом ионно-плазменного напыления .....	27
<i>ВАСИЛЕНКО Т.А.</i> Влияние размера пор на параметры спектров ЯМР метана и воды, сорбированных на силикагелях .....	38
<i>ГОХФЕЛЬД В.М.</i> Неравновесная намагниченность вырожденного электронного газа .....	43
<i>ЛЫСЕНКО А.Б., КРАВЕЦ О.Л., БОРИСОВА Г.В.</i> Моделирование параметров микроструктуры быстрозакристаллизованных металлов ....	52

<i>СМИРНОВ Л.И., ЩЕГОЛЕВА Т.А.</i> Растворимость водорода и других двухатомных газов в металлах при высоких давлениях .....	63
<i>МЕТЛОВ Л.С.</i> Термодинамика сильных воздействий на вещество .....	71
<i>VOVK R.V., OBOLENSKII M.A., BONDARENKO A.V., GOULATIS I.L., CHRONEOS A.I.</i> 2D–3D crossover of the in-plane paraconductivity in optimal doped $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Re = Y, Ho) single crystals .....	83
<i>РААБ Г.И.</i> Разработка методов интенсивной пластической деформации для получения длинномерных наноструктурных титановых полуфабрикатов .....	89
<i>ЛАПТЕВ А.М., ВЯЛЬ Е.Ю.</i> Влияние конфигурации штампа на напряжения и деформации при равноканальном угловом прессовании .....	97
<i>БЕЛОУСОВ Н.Н., ВЕНГЕРОВ И.Р., ПАШИНСКАЯ Е.Г.</i> Теплофизические аспекты получения и применения деформируемых наноматериалов. I. Краткий обзор .....	103
<i>МАТРОСОВ Н.И., ПАВЛОВСКАЯ Е.А., СЕННИКОВА Л.Ф., МЕДВЕДСКАЯ Э.А., ЧИШКО В.В., ШЕВЧЕНКО Б.А.</i> Большие немонотонные деформации сплава NbTi: реализация, структура и свойства ...	121
<i>ПАШИНСКАЯ Е.Г., ТОЛПА А.А., ВАРЮХИН В.Н., СТОЛЯРОВ В.В.</i> Изучение структурной наследственности катанки из стали 70, полученной горячей прокаткой со сдвигом при последующих отжиге и холодной деформации .....	126
<i>ВЫСОЦКИЙ Е.Н.</i> Технологические особенности получения крупногабаритных изделий из литой оловянной бронзы .....	137
<i>СЫНКОВ С.Г.</i> Комбинированная деформационная обработка меди ....	143
<i>ПРОКОФЬЕВА О.В.</i> Определение высоты канала матрицы для винтовой экструзии .....	147

## Contents

<i>KOSHTOVNY R.I., OREL S.M.</i> The computation of variable magnetic field distribution in the conductive fibrous length-limited composite .....	7
<i>TROITSKAYA E.P., CHABANENKO V.V., GORBENKO E.E., KUZOVY N.V.</i> Zero-point energy in compressed crystals of the Ne–Xe series .....	14
<i>BELETSKAYA O.E., BASHEV V.F., KUTSEVA N.A., DOTSENKO F.F., RYABTSEV S.I.</i> Phase composition and physical properties of Al–Nb and Al–Ta films obtained by ion-plasma sputtering .....	27
<i>VASYLENKO T.A.</i> Influence of pore size on parameters of NMR spectra of methane and water sorbed on silica gels .....	38
<i>GOKHFELD V.M.</i> Nonequilibrium magnetization of degenerate electron gas .....	43
<i>LYSENKO A.B., KRAVETS O.L., BORISOVA G.V.</i> Modeling of microstructure parameters of rapidly solidified metals .....	52
<i>SMIRNOV L.I., SHCHEGOLEVA T.A.</i> The solubility of hydrogen and other two-atomic gases in the metals at high pressures .....	63

<i>METLOV L.S.</i> Thermodynamics of severe influences on a substance .....	71
<i>VOVK R.V., OBOLENSKII M.A., BONDARENKO A.V., GOULATIS I.L., CHRONEOS A.I.</i> 2D–3D crossover of the in-plane paraconductivity in optimal doped $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Re = Y, Ho) single crystals .....	83
<i>RAAB G.I.</i> Development of severe plastic deformation method to obtain long-sized nanostructured titanium semiproducts .....	89
<i>LAPTEV A.M., V'YAL E.YU.</i> Influence of die configuration on stress and strain at equal-channel angular pressing .....	97
<i>BELOUSOV N.N., VENGEROV I.R., PASHINSKAYA E.G.</i> Thermal and physical aspects in preparation and application of deformed nanomaterials. I. A short review .....	103
<i>MATROSOV N.I., PAVLOVSKAYA E.A., SENNIKOVA L.F., MEDVED- SKAYA E.A., CHISHKO V.V., SHEVCHENKO B.A.</i> High nonmonotonic deformations of NbTi alloy: realization, structure and properties .....	121
<i>PASHINSKAYA E.G., TOLPA A.A., VARYUKHIN V.N., STOLYAROV V.V.</i> Study of structure heredity for wire rod produced from steel 70 by hot rolling with shear followed by annealing and cold strain .....	126
<i>VYSOTSKY E.N.</i> Technological features of production of large- dimensional articles from cast tin bronze .....	137
<i>SYNKOV S.G.</i> Combined deformation of copper .....	143
<i>PROKOF'EVA O.V.</i> Determination of channel height for twist extru- sion die .....	147



## Зміст

<i>КОШТОВНИЙ Р.І., ОРЕЛ С.М.</i> Розрахунок розподілу змінного магнітного поля в провідному волокнистому композиті скінчених розмірів .....	7
<i>ТРОЙЦЬКА Є.П., ЧАБАНЕНКО В.В., ГОРБЕНКО Є.Є., КУЗОВОЙ Н.В.</i> Енергія нульових коливань в стиснених кристалах ряду Ne–Xe .....	14
<i>БЄЛЕЦЬКА О.Є., БАШЕВ В.Ф., КУЦЕВА Н.А., ДОЦЕНКО Ф.Ф., РЯБЦЕВ С.І.</i> Особливості газоутворення і фізичні властивості плівок Al–Nb і Al–Ta, отриманих методом іонно-плазмового напильовання .....	27
<i>ВАСИЛЕНКО Т.А.</i> Вплив розміру пор на параметри спектрів ЯМР метану та води, сорбованих на силікогелях .....	38
<i>ГОХФЕЛЬД В.М.</i> Нерівноважна намагніченість виродженого газу .....	43
<i>ЛИСЕНКО А.Б., КРАВЕЦЬ О.Л., БОРИСОВА Г.В.</i> Моделювання параметрів мікроструктури швидкозагартованих металів .....	52
<i>СМІРНОВ Л.І., ЩЕГОЛЄВА Т.А.</i> Розчинність водню та інших двоатомних газів в металах при високих тисках .....	63
<i>МСТЛОВ Л.С.</i> Термодинаміка сильних впливів на речовину .....	71

<i>VOVK R.V., OBOLENSKII M.A., BONDARENKO A.V., GOULATIS I.L., CHRONEOS A.I.</i> 2D–3D crossover of the in-plane paraconductivity in optimal doped $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Re = Y, Ho) single crystals .....	83
<i>РААБ Г.І.</i> Розробка методів інтенсивної пластичної деформації для отримання довгомірних наноструктурних титанових напівфабрикатів .....	89
<i>ЛАПТЄВ А.М., ВЯЛЬ Є.Ю.</i> Вплив конфігурації штамп на напруження і деформацію при рівноканальному кутовому пресуванні .....	97
<i>БЄЛОУСОВ М.М., ВСНГЕРОВ І.Р., ПАШИНСЬКА Є.Г.</i> Теплофізичні аспекти отримання і застосування наноматеріалів, що деформуються. І. Короткий огляд .....	103
<i>МАТРОСОВ М.І., ПАВЛОВСЬКА Є.О., СЄННІКОВА Л.Ф., МЕДВЕДСЬКА Е.О., ЧИШКО В.В., ШЕВЧЕНКО Б.А.</i> Великі немонотонні деформації сплаву NbTi: реалізація, структура і властивості .....	121
<i>ПАШИНСЬКА Є.Г., ТОЛПА А.А., ВАРЮХІН В.М., СТОЛЯРОВ В.В.</i> Вивчення структурного успадкування катанки із сталі 70, отриманої гарячою прокаткою зі зсувом при наступних відпалі і холодній деформації .....	126
<i>ВИСОЦЬКИЙ Є.М.</i> Технологічні особливості отримання великогабаритних виробів із литої олов'яної бронзи .....	137
<i>СИНКОВ С.Г.</i> Комбінована деформаційна обробка міді .....	143
<i>ПРОКОФ'ЄВА О.В.</i> Визначення висоти каналу матриці для гвинтової екструзії .....	147

PACS: 41.20.Jb

Р.И. Коштовный, С.М. Орел

## РАСЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРЕМЕННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ В ПРОВОДЯЩЕМ ВОЛОКНИСТОМ КОМПОЗИТЕ КОНЕЧНЫХ РАЗМЕРОВ

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

Статья поступила в редакцию 23 апреля 2007 года

*Найдено распределение переменного низкочастотного электромагнитного поля в проводящем волокнистом композите конечной длины, компоненты которого различаются по магнитным и электрическим свойствам. Рассчитаны размеры скин-слоя и проведена оценка степени однородности магнитного поля внутри двух- и трехкомпонентных образцов. Расчеты были проведены для различных значений магнитной проницаемости одного из составляющих композит материалов и для различных положений границ раздела между разнородными компонентами. Обнаружена возможность управления глубиной проникновения магнитного поля в образец путем изменения значений этих параметров. Показано, что распределение модуля плотности тока во внутренней области имеет особенности по сравнению с однородным материалом*

### 1. Введение

В последнее время композиционные материалы стали объектом многочисленных исследований. Причина повышенного интереса заключается в том, что композиты, как правило, проявляют нетипичные для однородных материалов свойства. Вне зависимости от состава композита, наличие взаимодействующих разнородных областей приводит к изменению механических, прочностных, электрических и магнитных свойств образца как целого. Особым видом композиционных материалов являются волокнистые композиты, представляющие собой упорядоченную систему волокон одного материала, размещенных в матрице из другого. Например, в работе [1] дано подробное описание процессов технологического получения волокнистых композитов в виде железных волокон, регулярно расположенных в медной матрице.

Применение высоких давлений при изготовлении композита приводит к образованию сложной неоднородной структуры его составляющих. В частности, наблюдается взаимное растворение его компонент, что, по-видимому, и обуславливает своеобразие магнитных свойств. При измерениях низкочас-

тотной магнитной восприимчивости таких материалов в некоторых случаях обнаружены инвертированные петли гистерезиса намагниченности [2]. Следует отметить, что их появление характерно для сплавов, которые как магнитные системы неоднородны. При измерении восприимчивости необходимо, чтобы выполнялось условие однородности внешнего переменного низкочастотного магнитного поля во всем объеме образца, позволяющее четко выявлять эффекты, связанные лишь с неоднородностью магнитных свойств изучаемых систем.

Возможны различные варианты оценок однородности магнитного поля в исследуемом образце [3–5]. В наиболее простом случае критерий однородности низкочастотного магнитного поля в неограниченном однородном материале может быть получен из оценки величины скин-слоя этого образца [6], которая определяется параметрами материала и частотой внешнего переменного магнитного поля. Такие оценки известны и для ограниченных образцов определенной формы, и для частных случаев композиционных материалов [6,7]. Однако, как оказалось, композиты конечной длины в виде регулярно расположенных в проводящей матрице волокон из магнитного материала в таком аспекте плохо изучены. В этой связи целью данной работы было определение условий, при которых переменное магнитное поле в волокнистом композите цилиндрической формы с достаточной степенью точности можно считать однородным.

Проведенные расчеты позволили выявить эффекты, связанные с неоднородностью композита. Так, наличие границы раздела между разнородными областями приводит к неоднородному распределению плотности электрического тока, индуцируемого в образце внешним переменным магнитным полем. Глубина проникновения магнитного поля зависит от размеров и магнитных свойств компонент, что позволяет управлять размерами скин-слоя в композите.

## 2. Объект исследования и постановка задачи

Расчет распределения магнитного поля в ограниченном волокнистом композите – в общем случае довольно сложная задача, решение которой можно найти только в численном виде. Простейшим возможным приближением, учитывающим симметрию расположения волокон в матрице, является многокомпонентный образец, представляющий собой систему коаксиальных металлических цилиндров, различающихся по электрическим и магнитным свойствам. В данной работе мы ограничимся расчетом распределения магнитного поля в двух- и трехслойных композитах, состоящих из двух типов материалов. Магнитная проницаемость одного из них (назовем его  $N$ ) равна единице, а другого (материал  $M$ ) – больше единицы и может изменяться в широких пределах. В модели варьируемыми параметрами являются: частота внешнего магнитного поля  $\Omega$ , радиусы внутренних цилиндрических областей  $R_1$  и  $R_2$ , магнитная проницаемость  $\mu$  вещества  $M$ .

Переменное магнитное поле приложено вдоль оси образца и изменяется по закону  $\mathbf{H}_{\text{ext}}(t) = \mathbf{H}_0 e^{i\omega t}$ , где  $\mathbf{H}_0$  – постоянный вектор. Поле будем считать достаточно слабым, чтобы пренебречь его влиянием на состояние магнитной подсистемы композита. В силу симметрии магнитное поле внутри образца не зависит от азимутального угла  $\varphi$  цилиндрической системы координат. Таким образом, задача об определении магнитного поля внутри образца сводится к численному решению двумерных уравнений Максвелла для квазистационарного случая [6]:

$$\Delta \mathbf{H} = \sigma \mu \mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \quad (1)$$

здесь  $\sigma$  – проводимость,  $\mu$  – магнитная проницаемость вещества,  $\mu_0$  – магнитная постоянная.

Сформулируем граничные условия для нашей задачи. На верхней и боковой поверхностях магнитное поле по абсолютной величине равно внешнему. На оси образца производная  $\partial \mathbf{H} / \partial r = 0$ . На расстоянии  $L$  от верхнего основания, много большем, чем глубина проникновения переменного магнитного поля в однородный бесконечный образец, будем полагать  $\partial \mathbf{H} / \partial z = 0$ .

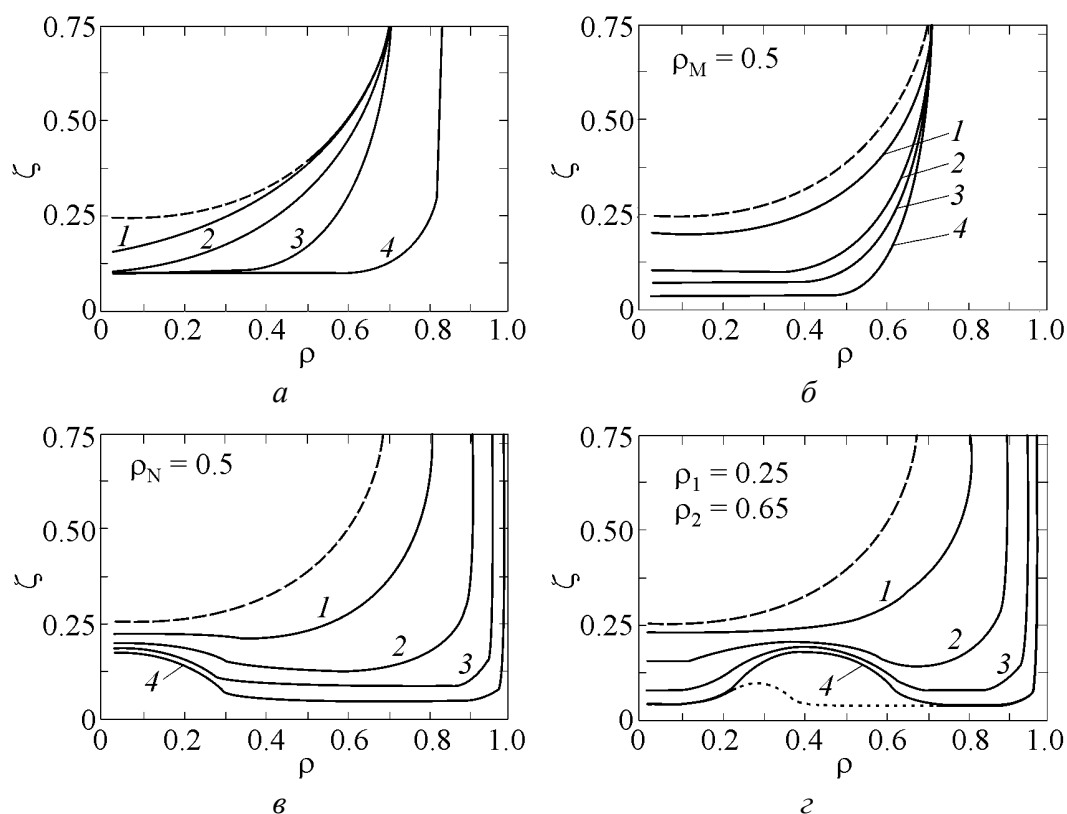
В результате проведенных расчетов найдены распределения магнитного поля и плотности вихревого тока в образце для различных значений параметров  $\Omega$ ,  $\mu$ ,  $R_i$ .

### 3. Результаты расчетов и обсуждение

#### 3.1. Расчеты распределения магнитного поля внутри композита

Отметим прежде всего, что частота в нашей задаче является масштабным коэффициентом: изменение частоты внешнего переменного магнитного поля в  $n$  раз приводит к изменению глубины его проникновения в  $1/\sqrt{n}$  раз. В этой работе приведены результаты расчетов для образцов диаметром  $R_0 = 20$  mm при частоте поля  $\Omega_0 = 1000$  Hz. Поскольку одновременное изменение частоты поля в  $n$  раз и размеров образца в  $1/\sqrt{n}$  раз не меняет картину распределения магнитного поля, удобно перейти к безразмерным переменным: частоте  $\omega = \Omega / \Omega_0$  и цилиндрическим координатам  $\rho = r / R_0$ ,  $\zeta = z / R_0$ .

По результатам расчетов для каждого композита были выделены области, в пределах которых амплитуда переменного магнитного поля уменьшается в  $\exp(1)$  раз по сравнению с внешним полем. Границы этих областей представлены на рис. 1. Как оказалось, наличие границы раздела между компонентами во всех случаях приводит к уменьшению глубины проникновения магнитного поля (ГПМП) в вещество N по сравнению с однородным материалом. На рис. 1,а–г кривая, определяющая границу скин-слоя в однородном образце N, расположена выше остальных ( $\mu = 1$ ). Видно, как с увеличением радиуса  $\rho_M$  внутренней области M уменьшаются размеры скин-слоя в композите M–N (рис. 1,а). При этом происходит уменьшение ГПМП в область, занятую как веществом M,



**Рис. 1.** Граница скин-слоя в композитах (а, б – М–N, в – N–M, г – М–N–M) для различных положений границы раздела  $\rho_M$  ( $\mu = 30$ ) (а) и для различных значений  $\mu$  вещества М (б–г): а: 1 –  $\rho_M = 0.1$ , 2 – 0.25, 3 – 0.5, 4 – 0.75; б–г: 1 –  $\mu = 10$ , 2 – 30, 3 – 90, 4 – 270. Штриховая кривая – граница скин-слоя в однородном образце с  $\mu = 1$

так и веществом N. В случае, когда радиус  $\rho_M < 1 - \delta_N$  ( $\delta_N$  – ГПМП в неограниченный однородный образец из материала N), магнитное поле проникает в материал N со стороны боковой поверхности так же, как и в однородный образец того же радиуса. Отметим, что для композитов с  $\rho_M > 1 - \delta_N$  (на рис. 1,а  $\rho_M = 0.75$ ) происходит существенное уменьшение проникновения поля в материал N.

При фиксированном значении  $\rho_M$  увеличение магнитной проницаемости  $\mu$  компоненты M также приводит к уменьшению области проникновения поля в композит. Рис. 1,б отображает эту зависимость для случая биметалла М–N с радиусом сердечника  $\rho_M = 0.5$ . Заметим, что геометрия границы скин-слоя остается такой же, как на рис. 1,а для соответствующей величины  $\rho_M$ , а размеры этой области уменьшаются.

На рис. 1,в изображены границы скин-слоя в двухкомпонентном композите N–M с радиусом сердечника  $\rho_N = 0.25$  для различных значений магнитной проницаемости  $\mu$ . В отличие от композита М–N (см. рис. 1,а,б) увеличение проницаемости  $\mu$  вещества M приводит в этом случае к существенному уменьшению размера скин-слоя у боковой поверхности. Таким образом, внешняя область, занятая материалом M, экранирует магнитное поле. Мак-

симальная глубина проникновения (в точке  $\rho = 0$ ) при  $\rho_N \rightarrow 0$  стремится к величине скин-слоя  $\delta_M(\mu)$  неограниченного однородного образца из материала М с данным значением  $\mu$ , а при  $\rho_N \rightarrow 1 - \kappa \delta_N$ .

Расчеты магнитного поля в трехслойном композите М–N–М показали, что вблизи каждой из границ раздела участки кривых, ограничивающих область проникновения магнитного поля, подобны соответствующим участкам кривых для двухкомпонентных образцов. При этом максимальное проникновение поля наблюдается во внутренней области вещества N (рис. 1,2; радиус первой границы  $\rho_1 = 0.25$ , а второй –  $\rho_2 = 0.65$ ). Обращаем внимание на то, что величина максимальной глубины проникновения уменьшается с увеличением  $\mu$  (сплошные линии на рис. 1,2). С уменьшением размеров области N граница скин-слоя (пунктирная линия;  $\mu = 270$  и  $\rho_1 = 0.25$ ,  $\rho_2 = 0.4$ ) в трехкомпонентном образце приближается к границе скин-слоя в таком же образце из однородного материала М.

### 3.2. Расчеты распределения плотности тока в композите

Анализ характера распределения магнитного поля в композитах позволил высказать предположение о том, что вблизи границы раздела между разнородными областями должен быть сосредоточен локальный максимум плотности электрического тока. Численные расчеты подтвердили это предположение. На основе рассчитанных ранее значений магнитного поля было найдено решение уравнения

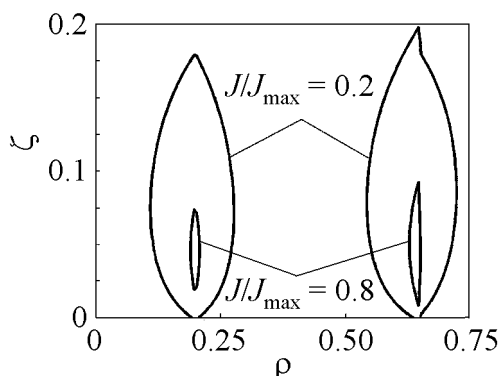
$$\text{rot} \mathbf{H} = \mathbf{J} \quad (2)$$

и получено распределение плотности тока в композитах, о которых шла речь в пункте 3.1.

Оказалось, что, как и в случае однородного материала [7], ток вытеснен в основном к боковой поверхности. Вместе с тем наличие границ раздела между разнородными компонентами приводит к образованию участков во

внутренней области композита, в которых плотность тока того же порядка, что и у боковой поверхности.

Рис. 2 отображает распределение модуля плотности тока в продольном сечении триметалла с параметрами  $\mu = 270$ ,  $\rho_1 = 0.25$ ,  $\rho_2 = 0.65$ . На рисунке мы ограничились лишь той частью внутренней области, в которой наблюдаются особенности. Заметим, что вблизи каждой из границ раздела возникают участки ненулевых значений плотности тока, локализованные вблизи верхнего основания компози-



**Рис. 2.** Линии одинаковой плотности тока в приграничных областях трехслойного М–N–М-композита ( $\rho_1 = 0.25$ ,  $\rho_2 = 0.65$ ,  $\mu = 90$ )

та. Геометрия этой области зависит от взаимного расположения компонент М и N и определяется резким изменением магнитного поля в приграничных областях. Величина плотности тока во внутренней области затухает по мере продвижения в глубь композита, растет с повышением магнитной проницаемости  $\mu$  вещества М, а ее максимальное значение сравнимо с величиной плотности тока у боковой поверхности.

#### 4. Заключение

В результате численного решения определена область проникновения переменного магнитного поля в композит. Геометрия этой области существенно зависит от взаимного расположения компонент М и N и определяет степень неоднородности магнитного поля во внутренней области композита. Оценки для трехслойного образца длиной 30 mm и  $R_0 = 20$  mm,  $\rho_1 = 0.25$ ,  $\rho_2 = 0.65$ ,  $\mu = 90$  при  $\Omega = 1000$  Hz показали, что область неоднородного распределения магнитного поля составляет около 20% от всего объема образца. При уменьшении частоты внешнего магнитного поля до 40 Hz эта область увеличивается до  $\sim 40\%$ . Повышение магнитной проницаемости вещества М и уменьшение радиуса образца приводят к уменьшению размеров области неоднородности.

Вследствие магнитной неоднородности композитов распределение плотности тока в образцах также неоднородно, что проявляется вблизи границ раздела между компонентами. Оказалось, что размеры областей ненулевых значений плотности тока существенно зависят от того, насколько сильно компоненты различаются по своим магнитным и электрическим свойствам.

Анализ результатов вычислений показал, что существует возможность управления ГПМП в композиты путем изменения значений магнитной проницаемости  $\mu$  материала М и размеров компонент. В некоторых случаях наличие двух разнородных областей приводит к существенному изменению глубины ГПМП в образец.

1. Н.И. Матросов, А.Б. Дугадко, Е.А. Павловская, ФТВД **8**, № 3, 122 (1998).
2. А.Н. Черкасов, В.А. Белошенко, В.З. Спусканюк, В.Ю. Дмитренко, Б.А. Шевченко, ФММ (2007) (в печати).
3. J. Teles et al., J. Phys. D: Appl. Phys. **37**, 1877 (2004).
4. M. Ono, A. Suenaga, H. Hirata, Magn. Reson. Med. **47**, 415 (2002).
5. M. Jesenik, V. Gorigan, M. Trlep, A. Hamler, B. Stumberger, J. Magn. Magn. Mater. **254–255**, 247 (2003).
6. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Теоретическая физика, Т. 8. Электродинамика сплошных сред, Наука, Москва (1982).
7. В.С. Пантюшин, Электротехника. Общий курс, Госэнергоиздат, Москва–Ленинград (1960).



*R.I. Koshtovny, S.M. Orel*

## THE COMPUTATION OF VARIABLE MAGNETIC FIELD DISTRIBUTION IN THE CONDUCTIVE FIBROUS LENGTH-LIMITED COMPOSITE

The variable low-frequency electromagnetic field distribution in the conductive fibrous length-limited composite, with components differing in magnetic and electrical properties, was found. The skin-layer dimensions were calculated and the magnetic field homogeneity was estimated for two- and three-component samples. The calculations were carried out for various magnetic permeability values of one-component material and for different positions of boundary between dissimilar components. A possibility of the magnetic field penetration controlling by changing magnitudes of these parameters was found. It was shown that current density absolute value distribution in internal region has the singularities as compared with homogeneous sample.

**Fig. 1.** Skin-layer boundary in composites ( $a$ ,  $\delta$  – M–N,  $\epsilon$  – N–M,  $z$  – M–N–M) for various interface positions  $\rho_M$  ( $\mu = 30$ ) ( $a$ ) and for various  $\mu$  values of M-material ( $\delta$ – $z$ ):  $a$ : 1 –  $\rho_M = 0.1$ , 2 – 0.25, 3 – 0.5, 4 – 0.75;  $\delta$ – $z$ : 1 –  $\mu = 10$ , 2 – 30, 3 – 90, 4 – 270. Dashed line – skin-layer boundary in homogeneous sample with  $\mu = 1$

**Fig. 2.** The equal current density lines in marginal region of three-layer M–N–M- composite ( $\rho_1 = 0.25$ ;  $\rho_2 = 0.65$ ;  $\mu = 90$ )

PACS: 62.50.-p, 64.10.+h, 64.30.+t

Е.П. Троицкая<sup>1</sup>, В.В. Чабаненко<sup>1</sup>, Е.Е. Горбенко<sup>2</sup>, Н.В. Кузовой<sup>2</sup>

## ЭНЕРГИЯ НУЛЕВЫХ КОЛЕБАНИЙ В СЖАТЫХ КРИСТАЛЛАХ РЯДА Ne–Xe

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

<sup>2</sup>Луганский национальный педагогический университет им. Т. Шевченко  
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина

Статья поступила в редакцию 18 июля 2006 года

*В рамках модели К.Б. Толпыго с помощью динамической матрицы, построенной на основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания, рассчитаны фоновые частоты сжатых кристаллов инертных газов (КИГ) с учетом электрон-фононного взаимодействия в точках главного значения Чади–Коэна. Обсуждается метод интегрирования по точкам главного значения. Анализируется мнимость частоты ГЦК-решетки. Проведено исследование квантовых эффектов, в частности энергии нулевых колебаний  $E_{zp}$  в ряду кристаллов Ne–Xe при различных давлениях.*

### 1. Введение

Прогресс современной экспериментальной техники позволяет в лабораторных условиях исследовать электронные и атомные свойства твердых тел при мультимегабарных давлениях [1,2]. Кристаллы инертных газов являются постоянным объектом исследования для изучения фазовых переходов, упругих свойств, динамики и термодинамики именно при таких высоких давлениях (см. [2–5] и ссылки там). Легкие КИГ (неон, аргон), относящиеся к классу «Low-Z materials», интересны также и как объект для изучения квантовых эффектов. В этом случае основным требованием к теории становится возможность описания свойств и явлений из первых принципов. Из большого числа теоретических работ за последние 5–10 лет следует выделить *ab initio* расчеты на основе теории функционала плотности (DFT) [6] и приближения локальной плотности (LDA) для обменно-корреляционного потенциала [7]. Это работы по упругим свойствам, фазовым переходам, электронной структуре и колебательным свойствам КИГ при высоких давлениях [8–12].

В [13–19] с помощью метода сильной связи реализовано адиабатическое приближение, необходимое для построения динамики решетки КИГ. Оно

позволяет провести рассмотрение разнообразных свойств КИГ из первых принципов, опираясь лишь на знание волновых функций основного и возбужденного состояний атомов.

В цикле [20–24] исследованы фононные дисперсионные кривые сжатых кристаллов Ne, Ar, Kr, Xe в симметричных направлениях для выяснения роли различных взаимодействий, прежде всего электрон-фононного.

В работе [25] построена динамическая матрица, позволяющая рассчитать фононные частоты кристаллов ряда Ne–Xe под давлением в любой точке зоны Бриллюэна (BZ) с учетом электрон-фононного взаимодействия. Динамическая матрица строится на основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания, не содержащего ни подгоночных, ни вариационных параметров [26–28].

## 2. Выбор точек Чади–Коэна

Значительную трудность до недавнего времени представляло интегрирование по BZ (один из вариантов см. в [25]). В настоящей работе применяется метод интегрирования по точкам главного значения [29] в варианте Чади–Коэна [30]. Сущность этого метода состоит в замене интеграла по BZ суммой значений подынтегральной функции в особых точках (точках главного значения), найденных теоретико-групповыми методами.

При изучении свойств кристаллов обычно встречаются интегралы по BZ в виде:

$$I = \int_{\text{BZ}} f(\mathbf{k}) d^3k = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \bar{f}, \quad (1)$$

где  $f(\mathbf{k})$  – периодическая функция волнового вектора,  $\Omega$  – объем элементарной ячейки. Из (1) видно, что этот интеграл может быть выражен как произведение объема BZ и среднего значения  $f(\mathbf{k})$ .

Используя свойства симметрии, функцию  $f(\mathbf{k})$  разлагаем в линейную комбинацию плоских волн следующим образом:

$$f(\mathbf{k}) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i G_i(\mathbf{k}), \quad (2)$$

где  $G_i(\mathbf{k})$  зависят от структуры решетки и не зависят от функции  $f(\mathbf{k})$ ,  $G_0(\mathbf{k}) = 1$ , а индекс  $i$  пробегает все значения эквивалентных векторов решетки; коэффициент  $a_i$  зависит от функции  $f(\mathbf{k})$ . Подставив (2) в (1), получаем

$$I = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \bar{f} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} a_0. \quad (3)$$

Легко показать [29], что все члены в (2), кроме первого ( $i = 0$ ), не дают вклада в интеграл (1). Следовательно, среднее значение  $\bar{f}$  есть ничто иное, как первый член в ряду (2).

Таким образом, желательно найти такую точку главного значения, как т.  $\mathbf{k}^*$ , для которой  $G_i(\mathbf{k}^*) = 0$  для всех положительных целых  $i$ . Если это будет сделано, то фактически

$$f(\mathbf{k}^*) \equiv a_0 \equiv \bar{f}. \quad (4)$$

Это требование, конечно, слишком сильное, но можно найти такое  $\mathbf{k}^*$ , чтобы (4) выполнялось в хорошем приближении. Координаты такой точки главного значения  $\mathbf{k}^*$  были найдены в [31]:  $\mathbf{k}^* = [0.6223; 0.2953; 0]$  для ГЦК-решетки.

Вообще говоря, чтобы получить необходимую точность в расчетах, нужно знать значения функции  $\bar{f}$  в большом числе тт.  $\mathbf{k}$ . Авторы [30] предложили метод генерирования этих точек на основе двух точек главного значения для определения  $f(\mathbf{k})$  в кристалле. Из (2) имеем

$$f(\mathbf{k}) = \frac{1}{4}[3f(\mathbf{k}_1) + f(\mathbf{k}_2)], \quad \mathbf{k}_1 = \left[\frac{3}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4}\right], \quad \mathbf{k}_2 = \left[\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4}\right]. \quad (5)$$

Точки  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$  используются в [30] для генерирования десяти устойчивых точек главного значения, по которым среднее  $f(\mathbf{k})$  по зоне определяется с высокой степенью точности. Координаты и соответствующий вес  $\alpha_i$  этих точек для ГЦК-структуры следующие:

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_1 &= \left[\frac{7}{8}; \frac{3}{8}; \frac{1}{8}\right], \quad \alpha_1 = \frac{3}{16}; \quad \mathbf{k}_2 = \left[\frac{7}{8}; \frac{1}{8}; \frac{1}{8}\right], \quad \alpha_2 = \frac{3}{32}; \\ \mathbf{k}_3 &= \left[\frac{5}{8}; \frac{5}{8}; \frac{1}{8}\right], \quad \alpha_3 = \frac{3}{32}; \quad \mathbf{k}_4 = \left[\frac{5}{8}; \frac{3}{8}; \frac{3}{8}\right], \quad \alpha_4 = \frac{3}{32}; \\ \mathbf{k}_5 &= \left[\frac{5}{8}; \frac{3}{8}; \frac{1}{8}\right], \quad \alpha_5 = \frac{3}{16}; \quad \mathbf{k}_6 = \left[\frac{5}{8}; \frac{1}{8}; \frac{1}{8}\right], \quad \alpha_6 = \frac{3}{32}; \\ \mathbf{k}_7 &= \left[\frac{3}{8}; \frac{3}{8}; \frac{3}{8}\right], \quad \alpha_7 = \frac{1}{32}; \quad \mathbf{k}_8 = \left[\frac{3}{8}; \frac{3}{8}; \frac{1}{8}\right], \quad \alpha_8 = \frac{3}{32}; \\ \mathbf{k}_9 &= \left[\frac{3}{8}; \frac{1}{8}; \frac{1}{8}\right], \quad \alpha_9 = \frac{3}{32}; \quad \mathbf{k}_{10} = \left[\frac{1}{8}; \frac{1}{8}; \frac{1}{8}\right], \quad \alpha_{10} = \frac{1}{32}. \end{aligned} \quad (6)$$

Рассчитанные нами суммы  $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  и  $\phi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  для тт.  $\mathbf{k}^*$ ,  $\mathbf{k}_1$ ,  $\mathbf{k}_2$  из (5) и вышеуказанных десяти точек в (6) приведены в табл. 1.

### 3. Получение характеристик тепловых и нулевых колебаний

Энергия связи  $E_{\text{coh}}$ , решеточная теплоемкость  $C_V$  и среднеквадратичное смещение  $\langle u^2 \rangle$  в гармоническом приближении описываются известными формулами [19,32]:

$$E_{\text{coh}} = E_{zp} + E^* = \frac{N_A \Omega}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda} \int d^3 k \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k}) \left[ \frac{1}{2} + n_{\lambda}(\mathbf{k}) \right], \quad (7)$$

Таблица 1  
Коэффициенты кулоновских  $\Phi_{\alpha\beta}$  и ван-дер-ваальсовых  $\chi_{\alpha\beta}$  сил в точках главного значения для ГЦК-решетки

Суммы	$-\chi_{xx}$	$-\chi_{yy}$	$-\chi_{zz}$	$-\chi_{xy}$	$-\chi_{xz}$	$-\chi_{yz}$	$\Phi_{xx}$	$\Phi_{yy}$	$\Phi_{zz}$	$\Phi_{xy}$	$\Phi_{xz}$	$\Phi_{yz}$
Для одной точки												
$\mathbf{k}^* = [0.6223; 0.2953; 0]$	1.9831	0.9718	1.0516	0.7502	0	0	-1.7020	0.7203	0.9817	-1.6550	0	0
Для двух точек												
$\mathbf{k}_1 = [3/4; 1/4; 1/4]$	0.71071	0.71071	0.71071	0.52168	0.52168	0.52168	0	0	0	-1.9502	-1.9502	-1.9502
$\mathbf{k}_2 = [1/4; 1/4; 1/4]$	2.20618	1.20888	1.20888	0.49711	0.49711	0.48802	-1.2807	0.64035	0.64035	-0.9280	-0.9280	-0.8097
Для десяти точек												
$\mathbf{k}_1 = [7/8; 3/8; 1/8]$	2.2778	1.1530	1.5828	0.3482	0.1447	0.3446	-0.9643	0.7296	0.2347	-0.6080	-0.2511	-0.5555
$\mathbf{k}_2 = [7/8; 1/8; 1/8]$	2.7812	1.1016	1.1016	0.1457	0.1457	0.1421	-1.9455	0.9728	0.9728	-0.2723	-0.2722	-0.2190
$\mathbf{k}_3 = [5/8; 5/8; 1/8]$	1.4259	1.4259	1.8467	0.8403	0.3482	0.3482	0.1238	0.1238	-0.2476	-1.4696	-0.6022	-0.6022
$\mathbf{k}_4 = [5/8; 3/8; 3/8]$	1.6115	1.3158	1.3158	0.8463	0.8463	0.8413	-0.4180	0.2090	0.2090	-1.5601	-1.5601	-1.4947
$\mathbf{k}_5 = [5/8; 3/8; 1/8]$	1.1839	1.1193	1.2494	0.8555	0.3530	0.3479	-1.0945	0.4558	0.6387	-1.7412	-0.6888	-0.6213
$\mathbf{k}_6 = [5/8; 1/8; 1/8]$	2.1397	0.8354	0.8354	0.3598	0.3598	0.1445	-2.3626	1.1813	1.1813	-0.8434	-0.8433	-0.2731
$\mathbf{k}_7 = [3/8; 3/8; 3/8]$	1.1764	1.1764	1.1764	0.8577	0.8577	0.8577	0	0	0	-1.8492	-1.8491	-1.8491
$\mathbf{k}_8 = [3/8; 3/8; 1/8]$	1.0905	1.0905	0.7863	0.8800	0.3596	0.3596	-0.5478	-0.5478	1.0956	-2.4923	-0.9283	-0.9283
$\mathbf{k}_9 = [3/8; 1/8; 1/8]$	1.0855	0.4661	0.4661	0.3727	0.3727	0.1513	-2.5024	1.2512	1.2512	-1.5652	-1.5651	-0.5593
$\mathbf{k}_{10} = [1/8; 1/8; 1/8]$	0.2122	0.2122	0.2122	0.1585	0.1585	0.1585	0	0	0	-2.0520	-2.0519	-2.0519

Примечание.  $\mathbf{k}^*$  – точка главного значения из [31], остальные двенадцать получены методом Чади–Коэна [30].

где  $E_{zp}$  – энергия нулевых колебаний (ей соответствует слагаемое 1/2 в скобках в (7)),  $N_A$  – число Авогадро,  $\Omega = 2a^3$  – объем элементарной ячейки для КИГ в ГЦК-фазе;

$$C_V = \frac{R\Omega}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda} \int d^3k \left[ \left( \frac{\hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k})}{k_B T} \right)^2 n_{\lambda}(\mathbf{k})(n_{\lambda}(\mathbf{k}) + 1) \right], \quad (8)$$

$$n_{\lambda}(\mathbf{k}) = \left[ \exp\left( \frac{\hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k})}{k_B T} \right) - 1 \right]^{-1},$$

где  $k_B = 1.3806662 \cdot 10^{-23}$  J/K – постоянная Больцмана,  $R = k_B N_A$ ;

$$\langle u^2 \rangle = \frac{\Omega \hbar^2}{(2\pi)^3 M} \sum_{\lambda} \int d^3k \frac{n_{\lambda}(\mathbf{k}) + 0.5}{\hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k})}. \quad (9)$$

Для вычисления интегралов по BZ используем описанный выше метод Чади–Коэна [30].

Тогда энергия нулевых колебаний будет

$$E_{zp} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k}). \quad (10)$$

Например, для двухточечной схемы (5) имеем

$$E_{zp} = \frac{1}{2} \left[ \frac{3}{4} \sum_{\lambda} \hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k}_1) + \frac{1}{4} \sum_{\lambda} \hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k}_2) \right]. \quad (11)$$

В работе [25] нами подробно описано получение частот кристаллов ряда Ne–Xe в любой т.  $\mathbf{k}$  с помощью построенной динамической матрицы.

В табл. 2 приведены рассчитанные частоты для всего ряда Ne–Xe при сжатиях  $\Delta V/V_0$  от 0 до 0.8, необходимые для вычисления термодинамических свойств (8), (9) и энергии нулевых колебаний (11) по двухточечной схеме Чади–Коэна (5).

Особое внимание следует обратить на мнимые частоты в табл. 2. Они свидетельствуют об абсолютной неустойчивости ГЦК-решетки. При известном ГЦК–ГПУ-переходе в Хе [33,34] ГЦК-решетка становится менее энергетически выгодной, чем ГПУ, но остается еще устойчивой. Мнимость частоты означает, что смещения атомов решетки под действием малой деформации будут экспоненциально (а не периодически) изменяться со временем. Для потенциальной энергии кристалла размягчение «критических» колебаний соответствует уплощению ее минимума, определяющего колебания атомов возле положения равновесия, абсолютная неустойчивость – вырождению минимума в прямую, мнимость частоты – образованию максимума энергии.

В табл. 3 представлена  $E_{zp}$  для КИГ при различных степенях сжатия.

Таблица 2

Частоты  $\hbar\omega_{\lambda k}$  [meV] в моделях МЗ и МЗа при разных степенях сжатия  
для КИГ (Ne–Xe) в тт.  $k_1[3/4;1/4;1/4]$  и  $k_2[1/4;1/4;1/4]$

$\Delta V/V_0$		0.0	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
1		2	3	4	5	6	7	8
Ne								
$\mathbf{k}, \lambda$	$a, \text{\AA}$	2.231	1.980	1.882	1.771	1.644	1.489	1.303
	$p, \text{GPa}$	0.126	2.402	5.911	15.644	47.049	174.863	952.777
M3	$\mathbf{k}_1$	5.026	12.451	16.424	22.263	31.313	46.44	75.185
		4.292	10.413	13.661	18.422	25.765	37.951	60.896
		6.727	17.131	22.745	31.017	43.898	65.576	107.122
	$\mathbf{k}_2$	3.087	6.096	7.941	10.655	14.843	21.838	35.279
		3.087	6.096	7.941	10.655	14.843	21.838	35.279
		6.079	13.173	17.55	24.007	34.083	51.108	82.966
M3a	$\mathbf{k}_1$	4.291	10.406	13.647	20.486	25.839	37.954	<b>61.956</b>
		5.025	12.410	16.283	19.212	38.038	44.606	<b>87.617</b>
		6.721	16.962	22.266	29.016	41.391	54.067	<b>58.049i</b>
	$\mathbf{k}_2$	2.582	6.095	7.931	10.664	14.905	22.172	38.103
		2.582	6.095	7.931	10.664	14.905	22.172	38.103
		5.083	13.098	17.35	23.294	32.207	44.749	54.735
Ar								
$\mathbf{k}, \lambda$	$a, \text{\AA}$	2.656	2.358	2.240	2.108	1.957	1.778	1.553
	$p, \text{GPa}$	0.016	4.358	11.127	29.705	88.875	328.948	1842.881
M3	$\mathbf{k}_1$	5.831	14.321	18.623	24.843	34.482	51.095	85.617
		4.954	11.865	15.338	20.353	28.115	41.488	69.335
		7.861	19.914	26.069	34.977	48.794	72.614	122.013
	$\mathbf{k}_2$	2.782	6.554	8.458	11.233	15.576	23.196	39.548
		2.782	6.554	8.458	11.233	15.576	23.196	39.548
		5.887	15.237	20.035	26.989	37.798	56.488	95.407
M3a	$\mathbf{k}_1$	4.953	11.817	15.519	20.405	40.102	41.503	<b>70.397</b>
		5.826	14.132	17.537	31.332	38.539	39.455	<b>105.137</b>
		7.839	19.473	24.908	32.761	28.132	58.495	<b>109.776i</b>
	$\mathbf{k}_2$	2.782	6.549	8.472	11.267	15.703	23.791	43.369
		2.782	6.549	8.472	11.267	15.703	23.791	43.369
		5.877	15.063	19.614	25.936	34.937	47.074	43.087
Kr								
$\mathbf{k}, \lambda$	$a, \text{\AA}$	2.824	2.507	2.382	2.242	2.081	1.891	1.652
	$p, \text{GPa}$	0.0032	4.468	10.870	27.190	74.576	245.234	1156.698
M3	$\mathbf{k}_1$	4.417	10.009	12.516	15.908	20.792	28.566	43.248
		3.751	8.252	10.236	12.907	16.738	22.819	34.302
		5.956	13.984	17.64	22.603	29.776	41.213	62.809
	$\mathbf{k}_2$	2.099	4.521	5.588	7.038	9.144	12.548	19.125
		2.099	4.521	5.588	7.038	9.144	12.548	19.125
		4.459	10.702	13.568	17.469	23.123	32.166	49.295
M3a	$\mathbf{k}_1$	3.750	9.853	10.299	21.209	16.738	22.886	35.263
		4.411	8.187	11.613	12.924	22.208	30.319	28.943
		5.937	13.701	16.997	18.102	26.496	32.616	46.271
	$\mathbf{k}_2$	2.099	4.527	5.593	7.056	9.215	12.843	20.646
		2.099	4.527	5.593	7.056	9.215	12.843	20.646
		4.451	10.595	13.34	16.981	22.028	29.363	39.525

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Xe</b>							
<b>k, λ</b>	<i>a</i> , Å	3.063	2.720	2.584	2.431	2.257	2.051
	<i>p</i> , GPa	−0.034	4.349	10.096	23.454	57.653	162.717
<b>M3</b>	<b>k<sub>1</sub></b>	3.845	8.072	9.607	11.364	13.393	16.127
		3.267	6.624	7.794	9.099	10.566	12.582
		5.184	11.331	13.644	16.342	19.519	23.724
	<b>k<sub>2</sub></b>	1.821	3.592	4.212	4.929	5.823	7.315
		1.821	3.592	4.212	4.929	5.823	7.315
		3.880	8.672	10.508	12.673	15.27	18.773
<b>M3a</b>	<b>k<sub>1</sub></b>	3.266	6.620	7.803	9.165	13.393	16.306
		3.841	8.003	9.266	11.471	10.857	13.617
		5.168	11.167	13.341	15.852	18.779	22.632
	<b>k<sub>2</sub></b>	1.821	3.610	4.239	4.997	6.013	7.827
		1.821	3.610	4.239	4.997	6.013	7.827
		3.872	8.607	10.391	12.476	14.955	18.254

Примечание. Жирным шрифтом выделены мнимые частоты.

Таблица 3

Энергия нулевых колебаний  $E_{zp}$  в КИГ при разных сжатиях, вычисленная в моделях M2, M2a, M3, M3a

Величина	Модель	$\Delta V/V_0$	Ne	Ar	Kr	Xe
1	2	3	4	5	6	7
$E_{zp}^{(1)}$ , К	M2*	0.0	81.63	98.91	75.02	64.47
	M2a*	0.0	81.5	98.2	74.2	64.1
	M2**	0.0	83.25	99.48	75.45	65.81
		0.3	209.19	245.48	171.71	138.69
		0.4	276.86	319.18	214.65	164.75
		0.5	375.7	425.37	272.47	194.01
		0.6	528.83	589.2	355.25	226.31
		0.7	783.63	869.72	486.12	266.35
		0.8	1262.84	1446.58	731.25	371.96
	M2a**	0.0	83.22	99.35	75.33	65.72
		0.3	208.18	242.21	169.18	135.26
		0.4	273.69	300.13	—	166.37
		0.5	349.05	426.22	271.86	192.88
		0.6	527.37	569.89	347.61	225.14
		0.7	732.95	781.08	461.51	268.37
		0.8	847.91	—	634.43	373.35
$E_{zp}^{(2)}$ , К	M2*	0.0	79.84	96.91	73.37	63.1
	M2a*	0.0	79.65	96.16	72.49	62.74
	M2**	0.0	81.36	97.29	73.79	64.38
		0.3	204.28	239.72	167.61	135.32
		0.4	270.13	311.56	209.38	160.57
		0.5	366.66	415.02	265.58	188.8
		0.6	515.88	574.59	345.98	219.73
		0.7	763.91	847.69	472.96	257.76
		0.8	1229.7	1409.09	710.65	360.16



Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6	7
$E_{zp}^{(2)}, \text{ К}$	M2a <sup>**</sup>	0.0	81.32	97.15	73.67	64.28
		0.3	203.21	236.49	165.26	134.24
		0.4	267.0	301.94	202.57	157.7
		0.5	352.42	432.61	268.53	187.34
		0.6	532.45	550.58	336.45	217.98
		0.7	696.44	721.64	439.97	259.9
		0.8	—	—	580.18	360.59
$E_{zp}^{(10)}, \text{ К}$	M2 <sup>*</sup>	0.0	80.94	98.27	73.92	63.54
	M2a <sup>*</sup>	0.0	80.75	97.52	73.05	63.18
	M2 <sup>**</sup>	0.0	82.27	98.15	74.45	64.91
		0.3	205.42	240.85	168.44	136.11
	M2a <sup>**</sup>	0.0	82.23	98.01	74.34	64.81
		0.3	204.34	237.5	166.0	135.05
$E_{zp}^{(1)}, \text{ К}$	M3 <sup>*</sup>	0.0	81.09	99.09	75.02	64.47
	M3a <sup>*</sup>	0.0	80.92	98.38	74.19	64.14
	M3 <sup>**</sup>	0.0	86.15	99.9	75.66	65.85
		0.3	214.84	247.24	172.9	139.52
		0.4	283.79	322.03	216.64	166.48
		0.5	385.21	430.23	275.86	197.49
		0.6	542.5	597.96	361.23	233.52
		0.7	805.8	887.2	497.16	281.88
		0.8	1307.01	1488.38	753.83	404.5
	M3a <sup>**</sup>	0.0	86.12	99.76	75.54	65.76
		0.3	213.85	243.98	170.37	136.11
		0.4	280.83	302.95	—	168.1
		0.5	358.22	431.31	275.37	196.38
		0.6	542.22	579.42	353.89	232.19
		0.7	759.12	802.61	473.57	283.19
		0.8	971.2	—	662.86	404.11
$E_0^{(2)}, \text{ К}$	M3 <sup>*</sup>	0.0	79.26	97.26	73.37	63.1
	M3a <sup>*</sup>	0.0	79.08	96.5	72.49	62.74
	M3 <sup>**</sup>	0.0	87.6	97.75	74.02	64.42
		0.3	210.84	241.73	168.96	136.26
		0.4	278.39	314.83	211.67	162.56
		0.5	377.76	420.63	267.51	192.85
		0.6	531.92	584.76	352.96	228.25
		0.7	790.1	868.12	486.02	276.63
		0.8	1282.49	1458.39	737.79	400.81
	M3a <sup>**</sup>	0.0	84.65	97.62	73.9	64.32
		0.3	209.78	238.51	166.63	135.19
		0.4	275.32	305.27	204.9	159.71
		0.5	363.75	438.02	272.41	191.38
		0.6	548.05	582.64	343.47	226.39
		0.7	723.79	744.16	453.32	277.89
		0.8	—	—	597.99	398.94

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6	7
$E_{0zp}^{(10)}, \text{ К}$	M3 <sup>*</sup>	0.0	80.39	98.56	73.92	63.54
	M3a <sup>*</sup>	0.0	80.20	97.8	73.05	63.18
	M3 <sup>**</sup>	0.0	85.45	98.6	74.11	64.95
		0.3	211.74	242.81	169.83	137.04
	M3a <sup>**</sup>	0.0	85.42	98.46	74.53	64.85
		0.3	210.68	239.48	167.33	135.97

Примечания: 1.  $E_{zp}^{(1)}, E_{zp}^{(2)}, E_{zp}^{(10)}$  – энергия нулевых колебаний, рассчитанная соответственно по одной точке [31], по двум точкам [30], по десяти точкам [30]. Прочерки в значениях  $E_{zp}$  соответствуют мнимым частотам.

2. \* – параметры для расчетов  $E_{zp}$  взяты из [19], \*\* – то же из [22,23].

На рисунке показана зависимость энергии нулевых колебаний  $E_{zp}$  от сжатия  $\Delta V/V_0$ , рассчитанная без учета электрон-фононного взаимодействия (модель M3) и с учетом (модель M3a). Видно, что электрон-фононное взаимодействие практически не влияет на  $E_{zp}$  для Хе.

#### 4. Заключение

В работе [19] было проведено исследование на сходимость результата в зависимости от числа точек Чади–Козна при  $p = 0$ . При температурах 20 К и выше достаточно 10 точек для получения трех значащих цифр. При использовании 408 точек с такой же точностью можно получить  $C_V$  и  $\langle u^2 \rangle$  при 2 К. Машинный расчет  $\langle u^2 \rangle$  и  $C_V(T)$  проведен при постепенном увеличении числа точек разбиений от 2 до 408. При этом оказывается, что результат сходится тем быстрее, чем выше температура.

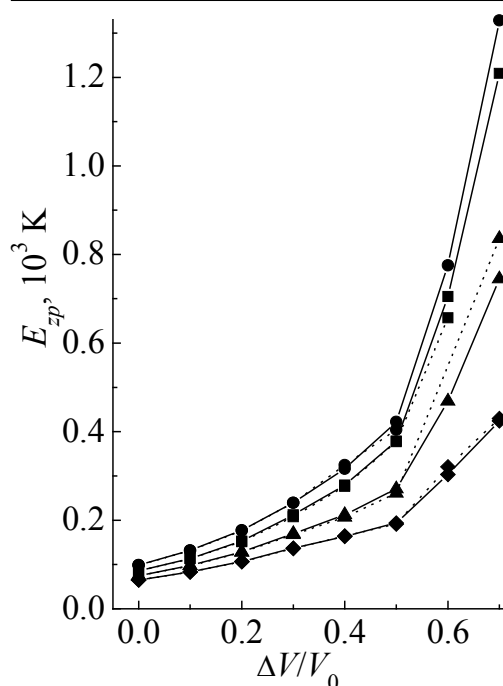
Таблица 4

Характеристики нулевых колебаний КИГ при  $p = 0$

КИГ	$E_{zp}^{(1)}, \text{ К}$	$E_{zp}^{(2)}, \text{ К}$	$E_{zp}^{\text{theor}}, \text{ К}$	$E_{zp}^{\text{exp}}, \text{ К}$	$\delta_1^{\text{theor}}, \%$	$\delta_1^{\text{exp}}, \%$	$\delta_2^{\text{theor}}, \%$	$\delta_2^{\text{exp}}, \%$
Ne	81.5	79.6	79.2	78.5 <sup>[35]</sup>	2.8	3.7	0.5	1.4
Ar	98.2	96.2	91.4	86.1 <sup>[36]</sup>	6.9	12.3	4.9	10.5
Kr	74.2	72.5	72.6	67.4 <sup>[36]</sup>	2.2	9.2	0.1	7
Xe	64.1	62.7	62.9	–	1.9	–	0.3	–

Примечание.  $\delta = \frac{|E_{zp}^{\text{exp}} - E_{zp}^{\text{theor}}|}{E_{zp}^{\text{exp}}} 100 \%$ .  $E_{zp}^{(1)}, E_{zp}^{(2)}$  – энергия нулевых колебаний,

рассчитанная соответственно по одной точке [31] и по двум точкам [30]. Параметры для расчета  $E_{zp}^{(1,2)}$  взяты из [19], модель выбрана M2a. Значения для  $E_{zp}^{\text{theor}}$  взяты из [19, табл. 2].



**Рис.** Энергия нулевых колебаний  $E_{zp}$  КИГ в зависимости от сжатия  $\Delta V/V_0$ , рассчитанная в моделях без учета (модель МЗ – сплошная линия) и с учетом (модель МЗа – штриховая линия) электрон-фононного взаимодействия: ■ – Ne, ● – Ar, ▲ – Kr, ◆ – Xe

Из табл. 3 и 4 видно, что если расчет  $E_{zp}^{(2)}$  по двум т. к существенно улучшает согласие теории и эксперимента, то увеличение числа точек главного значения до 10 не имеет такого значения и исследования термодинамических свойств и нулевых колебаний можно проводить в двухточечной схеме интегрирования в широком интервале давлений. Следует отметить, что  $E_{zp}$  для Ar больше, чем в Ne. Это не означает, что квантовые эффекты в Ar больше, чем для Ne. В работах [20,37] был исследован вклад нулевых колебаний в энергию связи  $E_{coh}$ , частоты и модули упругости. Нулевые колебания играют существенную количественную роль в формировании свойств лишь Ne. При этом более всего они влияют на энергию связи и упругие постоянные  $B_{33}$  и  $B_{11}$ . В Ar нулевые колебания не столь значительны, но их вклад в энергию связи и упругую постоянную  $B_{33}$  следует учитывать.

Свойства Kr и Xe при  $T = 0$  почти целиком определяются статической решеткой. Заметим, что относительная малость величины  $B_{44}^{zp}$  для всего ряда кристаллов – следствие сильной компенсации положительного вклада четверных ангармонизмов отрицательным вкладом тройных (см. [32]).

К сожалению, в настоящее время пока мало экспериментальных и теоретических данных по динамике решетки КИГ при высоких давлениях. Как отмечалось во введении, первопринципные расчеты проводились в рамках DFT в приближении LDA [8–12]. Авторы работы [12] предполагают, что увеличение плотности заряда в результате сжатия приведет к улучшению приближения LDA, хотя известно, что LDA плохо описывает системы, связанные такими слабыми силами, как силы Ван-дер-Ваальса [38]. В работе [12] авторы «report on the first *ab initio* investigation of the lattice dynamics of fcc Xe. Not only is such an investigation useful for obtaining thermodynamic properties of xenon *per se*, but also serves to gauge the performance of density-functional and pseudopotential techniques for this class of materials»<sup>1</sup>. Найдено,

<sup>1</sup>...«представляют впервые *ab initio* исследования динамики решетки ГЦК-Хе. Не только как исследование, полезное для получения термодинамических свойств ксенона самого по себе, но также оно служит, чтобы проверить пригодность техники функционала плотности и псевдопотенциала для этого класса материалов».

что для Хе в ГЦК-фазе все фононные моды монотонно растут с повышением давления до 100 GPa, выше которого поперечные акустические моды в тт.  $X$  и  $L$  начинают размягчаться ( $\hbar\omega_T(X) = 21.3; 20.9; 19.0$  meV и  $\hbar\omega_T(L) = 13.1; 13.1; 13.0$  meV при  $p = 100; 110; 120$  GPa соответственно).

Значения частот примерно такие же, как у нас (в модели М3а  $\hbar\omega_T(X) = 23.2$  meV и  $\hbar\omega_T(L) = 14.1$  meV при  $p = 128$  GPa, в модели М3  $\hbar\omega_T(X) = 22.12$  meV,  $\hbar\omega_T(L) = 11.04$  meV (см. табл. 5 в [25]). Однако мы показали, что в тт.  $X$  и  $L$  «размягчаются» продольные моды, а в поперечные моды электрон-фононное взаимодействие вносит положительный вклад. Можно легко определить знак вклада электрон-фононного взаимодействия  $(\Omega_\lambda^2)^*$  в  $\Omega_\lambda^2$  в т.  $X$  для продольной и поперечной мод. Из выражений (5), (6) в [20] для направления  $\mathbf{k} \parallel [\xi 00]$  имеем:

для продольной моды

$$(\Omega_L^2)^* = -\frac{(2h+2g)^2}{A^{-1} - \varphi_{xx}}(1 - \cos k_x)^2, \quad (12)$$

для поперечной моды

$$(\Omega_T^2)^* = -\frac{(2h+g)^2}{A^{-1} - \varphi_{yy}}(1 - \cos k_x)^2. \quad (13)$$

При  $p > 20$  GPa для всех КИГ поляризуемость  $A > 1.0$ , и знак вклада определяется знаком  $\varphi_{\alpha\beta}$ . Как видно из табл. 2 в [25], для т.  $X$  в кристаллах с ГЦК-структурой  $\varphi_{xx} < 0$ ,  $\varphi_{yy} > 0$  и  $|\varphi_{\alpha\beta}| > A^{-1}$ , поэтому  $(\Omega_\lambda^2)^* < 0$ ,  $(\Omega_T^2)^* > 0$  в т.  $X$ . Аналогично  $(\Omega_\lambda^2)^* < 0$ ,  $(\Omega_T^2)^* > 0$  в т.  $L$ .

Представляется более понятным увеличение неадиабатических эффектов при взаимодействии электронов с ветвями фононов, имеющих относительно большую величину, т.е.  $L$ -мода во всех симметричных направлениях и  $T_2$ -мода в направлении  $\Sigma$ , там, где  $\hbar\omega_{T_2} > \hbar\omega_L$ . Об этом свидетельствует и тот факт, что в ряду Ne–Хе относительный вклад электрон-фононного взаимодействия  $\gamma$  самый большой для Ar (см. рис. 2 в [25]). Например, в т.  $X$  ( $L$ -мода) при сжатии  $\Delta V/V_0 = 0.7$   $\gamma = 38.8; 57; 24.9$  и  $5.5\%$  для Ne, Ar, Kr и Хе соответственно (см. табл. 5 в [25]). На наш взгляд, недостаток [12] в том, что эта теория не объясняет механизма и величины «размягчения» фононных частот, как это позволяют сделать предложенные нами расчеты на основе теории К.Б. Толпыго [20–25].

1. R.J. Hemley, H.-K. Mao, Ashcroft. Phys. Today **51**, 26 (1998).
2. M. Krisch, J. Raman Spectrosc. **34**, 628 (2003).
3. A. Dewaele, J.H. Eggert, P. Loubeyre, R. Le Toullec, Phys. Rev. **B67**, 094112 (2003).
4. H. Shimizu, H. Tashiro, T. Kume, S. Sasaki, Phys. Rev. Lett. **86**, 4568 (2001).

5. H. Shimizu, H. Imaeda, T. Kume, S. Sasaki, Phys. Rev. **B71**, 014108 (2005).
6. P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
7. W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
8. T. Tsuchiya, K. Kawamura, J. Chem. Phys. **117**, 5859 (2002).
9. I. Kwon, L.A. Collins, J.D. Kress, N. Troullier, Phys. Rev. **B52**, 15165 (1995).
10. W.A. Caldwell, J.H. Nguyen, B.G. Pfrommer, F. Mauri, S.G. Louie, R. Jeanloz, Science **277**, 930 (1997).
11. M. Springborg, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 9869 (2000).
12. J.K. Dewhurst, R. Ahuja, S. Li, B. Johansson, Phys. Rev. Lett. **88**, 075504 (2002).
13. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **13**, 1135 (1971).
14. М.А. Белоголовский, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **13**, 2109 (1971).
15. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **17**, 102 (1975).
16. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **16**, 795 (1974).
17. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, УФЖ **19**, 428 (1974).
18. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **14**, 2867 (1972).
19. Е.В. Зароченцев, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФНТ **5**, 1324 (1979).
20. Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, ФТВД **13**, № 4, 7 (2003).
21. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТВД **14**, № 3, 7 (2004).
22. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТВД **15**, № 3, 7 (2005).
23. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТТ **47**, 1683 (2005).
24. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТТ **48**, 695 (2006).
25. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТВД **16**, № 1, 25 (2006).
26. В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФТТ **23**, 1581 (1981).
27. Е.П. Троицкая, Ю.В. Еремейченкова, Е.В. Зароченцев, ФТВД **5**, № 4, 5, (1995).
28. В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФНТ **8**, 94 (1982).
29. A. Baldereschi, Phys. Rev. **B7**, 5212 (1973).
30. D.J. Chadi, M.L. Cohen, Phys. Rev. **B8**, 5747 (1973).
31. A. Baldereschi, Bull. Am. Phys. Soc. **17**, 237 (1972).
32. В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, в кн.: Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Атомные свойства металлов, Наукова думка, Киев (1990).
33. Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, ФТВД **11**, № 4, 7 (2001).
34. A.P. Jephcoat, H.K. Mao, L.W. Finger, D.F. Lox, R.J. Hemley, C.S. Zha, Phys. Rev. Lett. **59**, 2690 (1987).
35. W.B. Daniels, J.D. Axe, Phys. Rev. **B14**, 3649 (1976).
36. R.H. Beaumont, H. Chihara, J.A. Morrison, Proc. Phys. Soc. **78**, 1462 (1961).
37. Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, ФТВД **12**, № 2, 13 (2002).
38. W. Kohn, Y. Meir, D.E. Makarov, Phys. Rev. Lett. **80**, 4153 (1998).

*E.P. Troitskaya, V.V. Chabanenko, E.E. Gorbenko, N.V. Kuzovoy*

## ZERO-POINT ENERGY IN COMPRESSED CRYSTALS OF THE Ne–Xe SERIES

Within the K.B. Tolpygo's model and by using a dynamic matrix constructed on the basis of nonempirical short-range repulsion potential the calculation was made of the phonon

frequencies of compressed inert gas crystals (IGC) with the electron-phonon interaction at points of Chadi–Cohen principal value taken into account. Method of integration by points of the principal value is discussed. Imaginary frequency of the fcc lattice is analysed. Quantum effects, in particular the zero-point energy  $E_{zp}$ , have been investigated in Ne–Xe crystals at various pressure values.

**Fig.** Zero-point energy  $E_{zp}$  of IGC as a function of compression  $\Delta V/V_0$  calculated within models with no account (model M3 – solid line) and with account (model M3a – dashed line) for electron-phonon interaction: ■ – Ne, ● – Ar, ▲ – Kr, ◆ – Xe

PACS: 81.15.Fg, 61.43.Dq, 64.60.My, 73.61.-r

О.Е. Белецкая, В.Ф. Башев, Н.А. Куцева, Ф.Ф. Доценко, С.И. Рябцев

## ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК Al–Nb и Al–Ta, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Днепропетровский национальный университет  
ул. Научная, 13, г. Днепропетровск, 49050, Украина  
E-mail: physmet@ff.dsu.dp.ua

Статья поступила в редакцию 21 апреля 2006 года

*В широких концентрационных интервалах исследован фазовый состав, электрические свойства и параметры ближнего порядка свеженапыленных и термообработанных пленок Al–Nb и Al–Ta, полученных модернизированным методом ионно-плазменного напыления (ИПН). В исходном свеженапыленном состоянии пленки с содержанием ~ (22–75) at.% легирующего элемента (Nb или Ta) состоят либо из рентгеноаморфной (РАФ), либо из аморфно-кристаллической (РАФ + К) фаз. При отжиге в вакууме ( $10^{-3}$  Pa) некристаллические фазы не распадаются вплоть до температур, при которых начинается интенсивное окисление пленок. Примененный в работе метод ИПН позволяет получать рентгеноаморфные пленки Al–Nb и Al–Ta в широких концентрационных интервалах с различными номиналами поверхностного электросопротивления  $\rho_s$  и прецизионными значениями температурного коэффициента сопротивления (ТКС).*

### Введение

Аморфные и нанокристаллические материалы, обладающие по сравнению с традиционными кристаллическими сплавами высоким уровнем физических характеристик, находят в последние годы широкое применение в современных наукоемких технологиях. Поэтому весьма актуальными становятся задачи, связанные с разработкой и усовершенствованием новых композиций сплавов с крайне метастабильными, некристаллическими структурами. Аморфные сплавы (металлические стекла) в первом приближении можно рассматривать как твердые тела с замороженной жидкостной структурой, которые могут быть получены при подавлении кристаллизации в условиях быстрого охлаждения.

К факторам, определяющим склонность материалов к аморфизации, обычно относят наличие: 1) сильного взаимодействия между входящими в их состав атомами (отрицательная теплота смешения); 2) низкотемпературных

эвтектических реакций (отношение температуры эвтектики к температуре плавления  $\sim 0.6$ ); 3) сильного ( $\geq 12\%$ ) различия в атомных радиусах компонентов (размерный фактор); 4) повышенного числа легирующих элементов в сплавах (принцип «беспорядка») [1]. Аморфизации расплавов способствует ряд внешних факторов, к которым, в первую очередь, относятся высокие скорости охлаждения, достигаемые в методах закалки расплавов и осаждения материалов из парообразного состояния. Последняя группа методов дает возможность получать и изучать новые перспективные аморфные сплавы в виде тонких пленок на основе компонентов с высокой температурой плавления.

В силу объективных трудностей экспериментальных данных, касающихся неравновесной кристаллизации высокотемпературных сплавов, в литературе недостаточно [2], поэтому новые результаты по расширению класса аморфизующихся сплавов с улучшенными физическими характеристиками и высокой термической устойчивостью представляют большой интерес для практических целей, теоретических расчетов и построения физических моделей неравновесной кристаллизации при формировании аморфных и нанокристаллических фаз.

### Методика эксперимента

Цель данной работы состояла в изучении влияния сверхбольших скоростей охлаждения, достигаемых при закалке из паровой фазы, на особенности формирования, устойчивость метастабильных состояний в пленках бинарных сплавов Al–Nb и Al–Ta с высокими температурами плавления, а также на их некоторые электрофизические свойства. Выбор алюминия в качестве одного из компонентов был обусловлен тем, что наличие его в составе пленок обычно способствует улучшению адгезионных свойств напыленных пленок к диэлектрическим подложкам.

В качестве метода, позволяющего повысить скорость осаждаемых атомов при вакуумной конденсации, использовали модернизированный метод трехэлектродного ИПН [3]. Пленки получали на установке ИПН УРМ-3.279-014 путем распыления мозаичных мишеней при следующих режимах: напряжении на мишени  $-2$  kV, токе анода  $1$  А, токе разряда  $20$  mA. Рабочим плазмообразующим газом являлся аргон. Рабочая температура диэлектрических ситалловых подложек, на которые проводили напыление, не превышала  $50^\circ\text{C}$ . Полученные пленки толщиной  $45\text{--}50$  nm использовали для измерения электрофизических свойств и определения фазового состава, а пленки толщиной  $\sim 10$  nm – для электронно-микроскопических исследований. Стартовый и рабочий вакуум в рабочем объеме распылительной камеры составлял соответственно  $10^{-6}$  и  $10^{-4}$  Pa. Распыляемая мозаичная мишень представляла собой совокупность (16 шт.) статистически равномерно расположенных параллелепипедов чистых элементов с поверхностью распыления  $20 \times 20$  mm и толщиной  $5$  mm каждый. Химический состав осажденной пленки (с точностью  $\pm(2\text{--}3)$  at.%) устанавливали с учетом индивидуальных коэффициентов



распыления элементов и относительной площади, которую они занимают на поверхности распыления [4].

Процесс распыления осуществляли с применением оригинального ускорителя ионов рабочего газа, который представлял собой систему электростатических линз в виде барьерных ячеек, находящихся под потенциалом анода [3]. За счет сужения эффективной площади поперечного сечения движущегося распыляемого потока ионов аргона под действием эквипотенциальных поверхностей на заключительной стадии траектории движения их кинетическая энергия перед соударением с поверхностью распыления возрастала по теоретическим оценкам в 5–6 раз. Последнее приводит к существенному увеличению кинетической энергии распыленных атомов мозаичной мишени с одновременной, под влиянием действия электростатических линз, широкой дисперсией их по энергиям и направлениям, способствующей эффективному перемешиванию различных атомов с образованием в конечном итоге некристаллических фаз даже в системах с взаимной несмешиваемостью компонентов в жидком состоянии, положительные энергии смешения в которых по оценкам превышают 50 kJ/mol [5].

Идентификацию фазовых составляющих в исходных и термообработанных пленках толщиной ~ 45 nm проводили на рентгеновской установке УРС-2.0 в кобальтовом излучении в рентгеновской камере Дебая при асимметричной закладке пленки, что обеспечило высокую ( $\pm 0.0002$  nm) точность определения периодов кристаллических решеток фаз. Дополнительно фазовый состав исходных напыленных пленок толщиной 10 nm контролировали с помощью электронного микроскопа ЭММА в режиме электронографа. Образцы для структурных исследований готовили напылением на свежие сколы монокристалла поваренной соли, что позволило отделять пленки от подложки путем частичного растворения последней в дистиллированной воде. Эксперименты показали, что фазовый состав исходных напыленных пленок толщиной 45 и 10 nm оказался идентичным.

Для оценки степени упорядоченности структур с диффузными картинками рассеяния использовали величину областей когерентного рассеяния (ОКР), которые определяли по формуле Селякова–Шерера [6]:

$$L = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

где  $\lambda$ ,  $\beta$  и  $\theta$  – длина волны рентгеновского излучения, физическое уширение и угловое положение диффузного максимума соответственно.

Размеры кратчайших межатомных расстояний  $R$  в аморфной структуре оценивали по формуле Эренфеста [7]:

$$R = \frac{\lambda}{1.625 \sin \theta}. \quad (2)$$

Для оценки структурных параметров ближнего порядка аморфных фаз были построены функции радиального распределения атомов (ФРРА) по стандартной методике [7].

Устойчивость неравновесных состояний в пленках изучали путем измерения электрического сопротивления пленок при непрерывном нагреве со скоростью 10 K/min в вакууме ( $10^{-3}$  Pa). Измерения проводили с помощью 4-зондового потенциометрического метода на пленках, напыленных на ситалловые подложки.

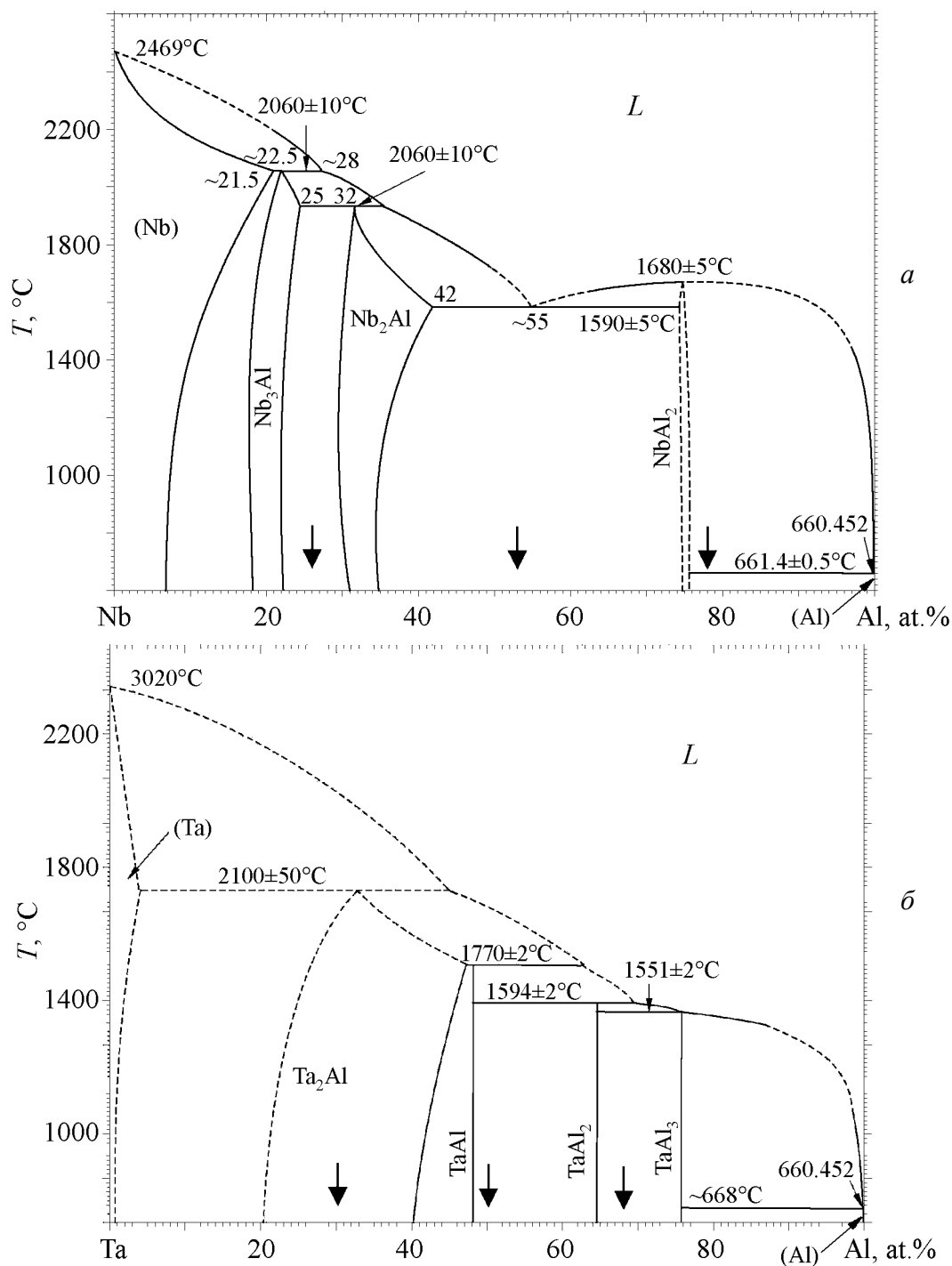


Рис. 1. Диаграммы состояния бинарных систем [8] Al-Nb (a) и Al-Ta (б). Вертикальными стрелками отмечены составы исследованных напыленных пленок

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Диаграммы состояний бинарных сплавов Al–Nb, Al–Ta (рис. 1) достаточно сходны друг с другом [8], что, вероятно, обусловлено идентичностью кристаллических решеток (ОЦК) и близкими размерами атомов Nb и Ta, а также их принадлежностью к одной группе Периодической таблицы элементов. Характерной особенностью диаграмм состояния исследованных сплавов является наличие широких концентрационных интервалов сплавов с высокими (выше 1500°C) температурами плавления и набора фаз, формирующихся по перитектическим реакциям, что согласно [9] благоприятствует образованию аморфных фаз.

В настоящей работе были исследованы пленки следующих составов ат. %: Al–(22; 47; 74Nb); Al–(32; 50; 70Ta). Выбор указанных составов имел целью установить зависимость между большими скоростями охлаждения из пара и особенностями формирования структуры высокотемпературных сплавов с различным фазовым составом, а именно: 1) оценить влияние типа фазовых превращений на склонность сплавов к аморфизации; 2) определить температурную устойчивость возникающих метастабильных состояний; 3) исследовать электрические свойства полученных напыленных пленок.

### Сплавы Al–Nb

В табл. 1 приведены данные рентгеноструктурного анализа (РСА) по фазовому составу пленок Al–Nb в исходном (свеженапыленном) и термообработанном состояниях. Параллельно с РСА проводили исследования электрических свойств напыленных пленок с целью установления температурных интервалов устойчивости, возникающих в процессе отжига фаз, и оценивали параметры ближнего порядка твердых аморфных фаз. Учитывая, что в типичных металлических стеклах размеры ОКР, как правило, не превышают 2 nm [7], полученные в работе неупорядоченные структуры, дифракционные картины которых имели вид, аналогичный приведенной на рис. 2, были классифицированы как РАФ. Для установления истинной природы этих фаз необходимы дополнительные исследования, которые проводятся в настоящее время.

Из данных табл. 1 следует, что наиболее склонным к некристаллическому затвердеванию оказался сплав состава Al–47% Nb, расположенный в окрестности эвтектической реакции между перитектической фазой Nb<sub>2</sub>Al и конгруэнтно плавящимся соединением NbAl<sub>3</sub> (см. рис. 1,а). Об этом свидетельствует как образование однофазной рентгеноаморфной структуры с минимальными размерами ОКР ( $L \sim 3$  nm), так и вид функции радиального распределения атомов ФРРА этой фазы (рис. 3,б). Параметры ближнего порядка РАФ в сплаве Al–47% Nb дают основания предположить, что ближний порядок аморфной фазы этого состава скорее всего базируется на кластерах, образующих эвтектику тетрагональных фаз, поскольку оцененное из кривой ФРРА координационное число составляет величину  $\sim 10.7$ .

Таблица 1

Фазовый состав напыленных пленок системы Al–Nb  
в исходном и термообработанном состояниях

Сплав, at. %	Исходное состояние	Режим термообработки		Периоды решеток равновесных фаз
		350°C, 5 min	700°C, 60 min	
Al–22Nb	РАФ ( $L \approx 4\text{--}4.5\text{ nm}$ ) + + Al <sub>3</sub> Nb	Al <sub>3</sub> Nb ( $a = 0.3905\text{ nm}$ , $c = 0.8649\text{ nm}$ ) + + Al ( $a = 0.4084\text{ nm}$ )	Al <sub>3</sub> Nb ( $a = 0.3884\text{ nm}$ , $c = 0.8612\text{ nm}$ ) + + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + NbO	Al <sub>3</sub> Nb ( $a = 0.3841\text{ nm}$ , $c = 0.8609\text{ nm}$ )
Al–47Nb	РАФ ( $L \approx 3\text{--}3.5\text{ nm}$ )	Al <sub>3</sub> Nb ( $a = 0.3777\text{ nm}$ , $c = 0.8302\text{ nm}$ ) + + следы AlNb <sub>2</sub>	Al <sub>3</sub> Nb ( $a = 0.3859\text{ nm}$ , $c = 0.8655\text{ nm}$ ) + + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + NbO	–
Al–74Nb	РАФ ( $L \approx 4\text{--}4.5\text{ nm}$ ) + + AlNb <sub>2</sub> ( $a = 1.0285\text{ nm}$ , $c = 0.4976\text{ nm}$ )	AlNb <sub>2</sub> ( $a = 1.0231\text{ nm}$ , $c = 0.5094\text{ nm}$ ) + + следы AlNb <sub>3</sub> + + следы РАФ	AlNb <sub>2</sub> ( $a = 1.0220\text{ nm}$ , $c = 0.5104\text{ nm}$ ) + + AlNb <sub>3</sub> + NbO	AlNb <sub>2</sub> ( $a = 0.9935\text{ nm}$ , $c = 0.5169\text{ nm}$ )

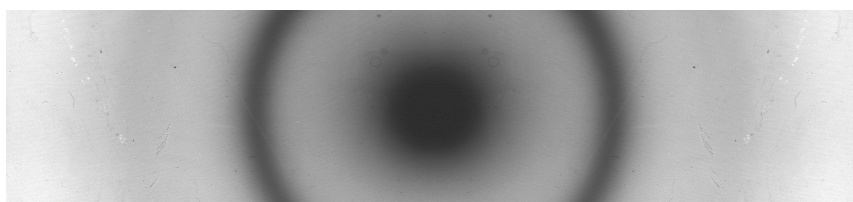


Рис. 2. Электронограмма свеженанесенной пленки состава Al–47% Nb

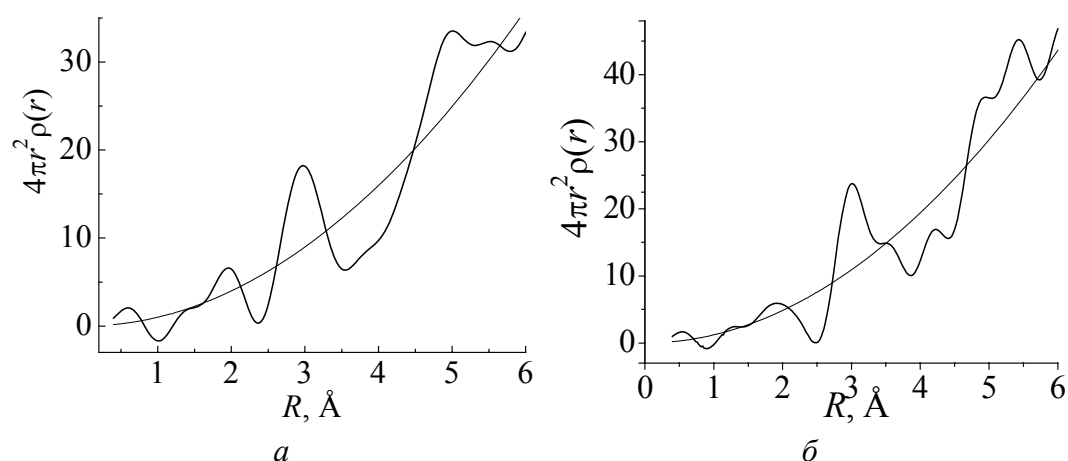
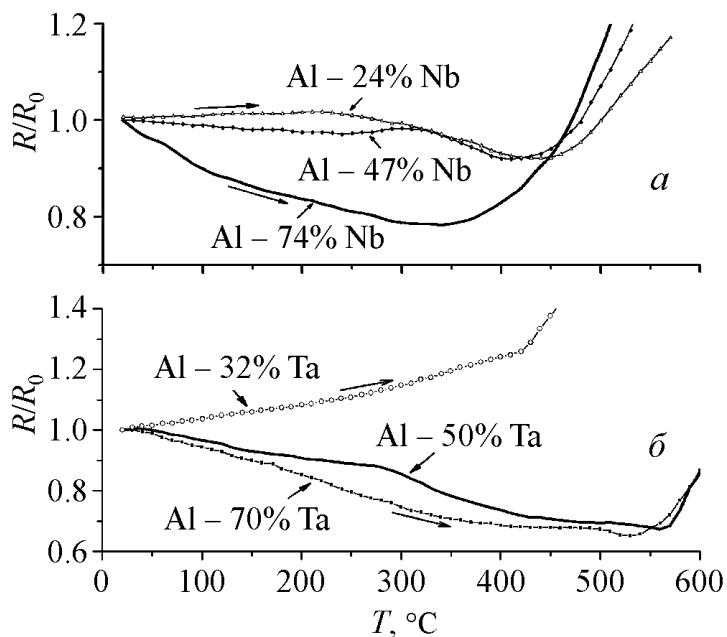


Рис. 3. Кривые ФРРА свеженанесенных пленок Al–22% Nb (a) и Al–47% Nb (б)

Смещение состава пленок по концентрации от эквиатомной области (Al–22% Nb и Al–74% Nb) затрудняет образование однофазного некристаллического состояния в пленках, вместо которого на рентгенограммах одновременно фиксируется смесь рентгеноаморфной и кристаллической (РАФ + К)

фаз (табл. 1). При этом на фоне диффузного гало на рентгенограммах фиксируются наиболее интенсивные линии равновесных кристаллических фаз с тетрагональными решетками. Следует отметить, что ближний порядок аморфной составляющей зависит от содержания в сплаве элементов. Так, РАФ, формирующаяся в пленках сплава Al–22% Nb, имеет координационное число 11.7, кратчайшее межатомное расстояние 0.296 nm и отношение положений первых двух пиков  $r_2/r_1 = 1.7$ , что характерно для ближнего порядка с ГЦК-координацией атомов (рис. 3,а). Кроме того, как видно из табл. 1, периоды решеток интерметаллических фаз  $Al_3Nb$  и  $AlNb_2$ , формирующихся в пленках соответственно Al–22% Nb и Al–74% Nb, заметно отличаются от равновесных значений. Это свидетельствует о том, что в процессе неравновесной кристаллизации образуются пересыщенные твердые растворы на основе этих соединений.

Кратковременный отжиг при температуре 350°C приводит к практически полному распаду РАФ во всех исследованных пленках Al–Nb с образованием равновесных фаз (см. рис. 1,а), хотя, судя по значениям периодов решетки фаз  $Al_3Nb$  и  $AlNb_2$ , полное равновесие не достигается (табл. 1). К сожалению, отжики при более высоких температурах сопровождались заметным окислением пленок с образованием окислов компонентов сплава ( $NbO$  и  $Al_2O_3$ ), что осложняет количественную интерпретацию фазового состава.



**Рис. 4.** Изменения относительного электросопротивления  $R/R_0$  при нагреве со скоростью 10 K/min напыленных пленок сплавов Al–Nb (а) и Al–Ta (б)

Измерения электросопротивления напыленных пленок сплавов Al–Nb при непрерывном нагреве показали (рис. 4,а), что термическая устойчивость РАФ возрастает при увеличении концентрации ниобия. Так, в пленках с содержанием 22 и 47% Nb необратимые изменения (падение) электросопротивления, связанные с распадом РАФ, начинаются при температурах соответственно 220 и 300°C. В то же время в пленках сплава Al–74% Nb РАФ

сохраняется вплоть до температуры начала интенсивного окисления (380°C), которое в пленках всех исследованных сплавов сопровождается ростом электросопротивления. Увеличение концентрации ниобия приводит также к снижению величины ТКС пленок (в диапазоне температур обратимых изменений) и изменению его знака с положительного на отрицательный. При этом ТКС пленки Al–47% Nb с однофазной рентгеноаморфной структурой ( $-3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) попадает в интервал значений, характерный для прецизионных резисторов.

### Сплавы Al–Ta

Исследования фазового состава напыленных пленок сплавов Al–Ta показали, что, как и в случае сплавов Al–Nb, метод ИПН приводит к существенному подавлению процессов кристаллизации (табл. 2). При этом формирование однофазных РАФ в сплавах Al–Ta наблюдается в достаточно широком диапазоне концентраций и в сплавах, составы которых соответствуют интерметаллическим соединениям AlTa (50% Ta) и AlTa<sub>2</sub> (70% Ta), формирующимся по перитектическим реакциям при температурах 1770 и 2100°C соответственно (см. рис. 1,б). Следует отметить, что наименьшие ( $\approx 2.5 \text{ nm}$ ) значения ОКР наблюдались в пленке сплава Al–70% Ta, что может служить косвенным свидетельством наибольшей склонности этого сплава к стеклообразованию.

Таблица 2

Фазовый состав напыленных пленок системы Al–Ta  
в исходном и термообработанном состояниях

Сплав, at. %	Исходное состояние	Режим термообработки		Периоды решеток равновесных фаз
		450°C, 5 min	700°C, 60 min	
Al–32Ta	РАФ ( $L \approx 4\text{--}4.5 \text{ nm}$ ) + + следы Al <sub>3</sub> Ta	РАФ + следы Al <sub>3</sub> Ta ( $a = 0.3751 \text{ nm}$ , $c = 0.8906 \text{ nm}$ )	РАФ + Al <sub>3</sub> Ta ( $a = 0.3762 \text{ nm}$ , $c = 0.8821 \text{ nm}$ ) + + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>3</sub> Ta ( $a = 0.3842 \text{ nm}$ , $c = 0.8553 \text{ nm}$ )
Al–50Ta	РАФ ( $L \approx 3.0 \text{ nm}$ )	РАФ ( $L \approx 3.4 \text{ nm}$ )	РАФ + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + + AlTa <sub>2</sub> ( $a = 0.9770 \text{ nm}$ , $c = 0.5295 \text{ nm}$ )	–
Al–70Ta	РАФ ( $L \approx 2.5 \text{ nm}$ )	РАФ ( $L \approx 4.0 \text{ nm}$ )	РАФ + AlTa <sub>2</sub> ( $a = 0.9595 \text{ nm}$ , $c = 0.5764 \text{ nm}$ )	AlTa <sub>2</sub> ( $a = 0.9825 \text{ nm}$ , $c = 0.5231 \text{ nm}$ )

Отжиги пленок Al–Ta показали, что термическая устойчивость неравновесных состояний, сформированных в процессе ИПН, существенно выше, чем в пленках сплавов Al–Nb. В частности, фазовый состав пленок Al–Ta оставался неизменным после кратковременных выдержек при 450°C, а рентгеноаморфные структуры во всех исследованных сплавах сохранялись даже после часовых выдержек при 700°C (табл. 2).

Повышенная термическая устойчивость РАФ в пленках сплавов Al-Ta и пониженная склонность напыленных пленок к окислению по сравнению с пленками Al-Nb подтверждается также и данными резистометрического анализа (рис. 4,б). Дополнительно проведенные измерения поверхностного электросопротивления  $\rho_s$  пленок Al-Ta показали, что при увеличении концентрации Ta от 32 до 70% значения  $\rho_s$  возрастают от 500 до 700  $\Omega/\text{sq}$ . Ввиду того, что ТКС напыленных пленок Al-Ta в диапазоне концентраций 32–50% Ta изменяет знак (см. рис. 2), эти пленки могут рассматриваться в качестве перспективных материалов для изготовления среднеомных прецизионных резисторов для применения в микроэлектронике. К числу дополнительных достоинств пленок Al-Ta следует отнести высокие термическую устойчивость и адгезионные характеристики, а также возможность увеличения номинала  $\rho_s$  за счет уменьшения толщины пленок.

В заключение представляется целесообразным привести качественные объяснения возможного механизма формирования РАФ в процессе напыления. Как показано в [10], в бинарных пленках сплавов Al-Ni и Al-Co, напыленных в условиях, аналогичных использованным в настоящей работе, формировались эквиатомные соединения с четко выраженной упорядоченной структурой типа CsCl. Этот экспериментально установленный факт свидетельствует о том, что формирование (переход из парообразного состояния в твердое) конгруэнтно плавящихся фаз AlNi и AlCo происходило по механизму пар-жидкая фаза-твердое тело (П-Ж-Т). Следует отметить, что данный результат согласуется с теоретическими моделями процесса неравновесного осаждения из парообразного состояния [11], в рамках которых показана возможность кратковременного существования жидкого состояния в практически двумерных квазичастицах, формирующихся на подложке. Температуры плавления этих наномасштабных частиц могут снижаться до 0.2–0.5 от равновесной температуры плавления сплава, т.е. на определенной стадии конденсации жидкое состояние в квазичастицах будет равновесным [12].

Можно предположить, что и в случае напыления сплавов Al-Nb, Al-Ta с высокими температурами плавления неравновесные твердые фазы, включая и РАФ, формируются из промежуточного жидкого состояния. В частности, аморфизации исследованных сплавов способствуют низкие скорости зарождения равновесных промежуточных фаз, имеющих сложное строение и сравнительно большие размеры элементарных ячеек (табл. 1, 2), пониженные температуры плавления малых островков жидкой фазы, а также повышенные температуры перехода в стеклообразное состояние, которые, как показано в работе [1], в условиях быстрого охлаждения могут повышаться на сотни градусов. Комбинация этих факторов, реализующихся в методе модифицированного ИПН, позволяет существенно расширить спектр неравновесных состояний, которые могут быть получены в бинарных и более сложных металлических сплавах, что представляет большой фундаментальный и практический интерес.

### Выводы

1. Впервые модифицированным методом ИПН в широком концентрационном диапазоне получены рентгеноаморфные структуры в пленках сплавов Al–Nb и Al–Ta с температурами плавления выше 1600°C.

2. Установлено, что сплавы системы Al–Ta характеризуются более высокой склонностью к некристаллическому затвердеванию, а РАФ в этой системе обладают повышенной термической устойчивостью по сравнению со сплавами Al–Nb.

3. Обнаружено, что повышение концентрации тугоплавких компонентов приводит к увеличению термической устойчивости РАФ и монотонному снижению температурного коэффициента сопротивления от положительных значений к отрицательным таким образом, что пленки с близкими к эквивалентным составами обладают прецизионными значениями ТКС.

4. Показано, что существенное подавление кристаллизации в процессе конденсации сплавов Al–Ta и Al–Nb может быть качественно объяснено в рамках механизма П–Ж–Т за счет снижения равновесных температур плавления наномасштабных квазичастиц расплава и повышения температур стеклообразного перехода в условиях быстрого охлаждения.

1. *Сверхбыстрая* закалка жидких сплавов, Г. Герман (ред.), Металлургия, Москва (1986).
2. И.В. Золотухин, Ю.В. Бармин, Стабильность и процессы релаксации в металлических стеклах, Металлургия, Москва (1991).
3. В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко, И.С. Мирошниченко, В.И. Лозяной, Устройство для получения аморфного сплава, авт. свид. № 1817484 (СССР), опубл. 01.09.93, бюл. № 19.
4. В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко, И.С. Мирошниченко, В.М. Пасальский, ФММ № 2, 66 (1992).
5. A.R. Miedema, P.F de Châtel, F.R. de Boer, Physica **B100**, 1 (1980).
6. С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев, Рентгенографический и электронно-оптический анализ, МИСиС, Москва (2002).
7. А.Ф. Скрышевский, Структурный анализ жидкостей и аморфных тел, Высшая школа, Москва (1980).
8. T.B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, American Society for Metals, Metals Park, OH (1998).
9. А.Ф. Полеся, Л.С. Слипченко, Изв. АН СССР. Металлы № 6, 173 (1973).
10. В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко, И.С. Мирошниченко, Изв. АН СССР. Металлы № 4, 120 (1990).
11. Ю.Ф. Комник, Физика металлических пленок, Атомиздат, Москва (1979).
12. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках, Н.Т. Гладких (ред.), ХНУ им. В.Н. Каразина, Харьков (2004).



*O.E. Beletskaya, V.F. Bashev, N.A. Kutseva, F.F. Dotsenko, S.I. Ryabtsev*

## PHASE COMPOSITION AND PHYSICAL PROPERTIES OF Al–Nb AND Al–Ta FILMS OBTAINED BY ION-PLASMA SPUTTERING

The phase composition, electrical properties and parameters of short range order of the Al–Nb and Al–Ta films were researched in the wide concentration intervals. The films were obtained by the modified method of ion-plasma sputtering (IPS). The films with 22–75 at.% of alloying elements (Nb or Ta) consist of amorphous or amorphous and crystalline phases in initial state. The non-crystalline phases are stable up to temperatures of intensive oxidation of films at annealing in vacuum. The IPS method allows obtaining of homogeneous Al–Nb and Al–Ta films with wide nominal values of sheet electrical resistance and precision values of temperature coefficient of resistance.

**Fig. 1.** Phase diagrams of binary systems: Al–Nb (*a*) and Al–Ta (*b*) [8]. The compositions of the investigated sputtered films are marked by arrows

**Fig. 2.** Electron-diffraction pattern of an as-prepared Al–47% Nb film

**Fig. 3.** Curves of function of atom radial distribution of as-prepared Al–22% Nb (*a*) and Al–47% Nb (*b*) films

**Fig. 4.** Changes of the relative electrical resistance  $R/R_0$  during heating at 10 K/min of sputtered Al–Nb (*a*) and Al–Ta (*b*) films

PACS: 62.20.Dc, 76.60.-k

Т.А. Василенко

## ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ПОР НА ПАРАМЕТРЫ СПЕКТРОВ ЯМР МЕТАНА И ВОДЫ, СОРБИРОВАННЫХ НА СИЛИКАГЕЛЯХ

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

Статья поступила в редакцию 23 июня 2006 года

*Приведены результаты исследований насыщения и десорбции метана и воды из модельных образцов (силикагелей), имеющих разветвленную систему пор.*

### 1. Введение

Большую роль в кинетике установления равновесия в системе уголь–газ, по-видимому, играют особенности пористой структуры углей. Природные угли отличаются от других искусственных и естественных сорбентов рядом особенностей, которые сказываются не только на кинетике диффузии газов в пористой структуре угля, но и на распределении между фазами. При определенных значениях параметров количественные различия становятся качественными, причем это относится к механизму как взаимодействия между угольным веществом и молекулами газов, так и массопереноса через уголь.

### 2. Постановка задачи

Для ископаемых углей характерно наличие пустот с размерами от  $10^{-3}$  до  $10^{-9}$  м. При математическом описании процесса движения газа в столь неоднородной среде необходимо принять какую-либо упрощенную модель их пористой структуры – «структуры пор». Под термином «структура пор» мы понимаем порядок соединения пор разных размеров между собой.

При исследовании фильтрации газа в грунтах используют две модели пористой структуры: пучок прямых цилиндрических капилляров одинакового радиуса или слой шарообразных частиц. Обе эти модели не применимы для изучения движения газа в угле, отличающемся развитым объемом микропор и трещин.

При описании структуры угля более вероятны следующие модели: 1) трещины и поры всех размеров распределены в угле случайным образом, так что диаметры их в направлении движения флюида изменяются в широких пределах; трещины и макропоры соединяются между собой через мик-

ропоры; 2) пористая структура угля представляет собой разветвленную систему макропор и трещин, непосредственно связанных между собой; микропоры являются ответвлениями от крупных пор.

По результатам многочисленных экспериментальных и теоретических исследований поры углей, как и прочих твердых тел, подразделяются на два класса: открытые и закрытые – когда полости или каналы соответственно связаны и не связаны с внешней поверхностью тела. Пористо-трещиноватая структура угольного вещества включает в себя трещины, закрытые и открытые поры, а также промежутки между хаотично ориентированными ароматическими слоями.

Открытые поры системой трещин и прочих каналов соединяются с внешней поверхностью угольного образца, что позволяет газам достаточно быстро проникать внутрь угольной массы и столь же быстро покидать ее. Закрытая пористость ископаемых углей определяется системой полостей различных размеров и конфигураций, не связанных транспортными каналами с внешней поверхностью угольного образца. Поступление молекул газа в такие полости или эвакуация из них происходят исключительно путем твердотельной диффузии, что обуславливает существенную продолжительность этого процесса.

Возможность изучения пористости материалов методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) базируется на том факте, что времена релаксации протонов или других магнитных ядер газов зависят от размеров пор и степени их заполнения. Однако прежде чем провести такие исследования на углях, имеющих сложную поровую структуру, в которой присутствуют поры самой разной формы, а их размеры отличаются на несколько порядков, необходимо изучить механизм десорбции, количество и кинетику выделения метана, находящегося в пористой структуре модельных образцов.

Модельные образцы имеют следующие несомненные достоинства, облегчающие понимание изучаемых процессов:

- а) малое количество протонов, поэтому фоновый сигнал не наблюдается из-за недостатка чувствительности;
- б) преимущественное наличие в данном образце пор определенных размеров и формы;
- в) широкое многообразие образцов, дающих возможность выбора для изучения пор определенного размера.

Поэтому целью работы было установить, какая модель структуры пор будет более соответствовать пористой структуре ископаемых углей, оценить количество метана в порах различных классов с учетом фазового состояния. В качестве методов исследования использовали спектроскопические (ЯМР) и сорбционные методы.

### 3. Описание модели

Для адекватной расшифровки [1] экспериментальных данных нами была построена физическая модель [2], учитывающая влияние размера поры на ширину линии ЯМР-сигнала и на времена релаксации  $T_2$  водородосодержа-

щего флюида (метан и вода) в поре. Из анализа возможных механизмов уширения линий магнитного резонанса в газах следует, что основное уширение столкновительное.

При резонансных частотах  $\omega$  (эта ситуация реализуется в разреженном газе при больших частотах) гораздо больше среднего значения обратного времени свободного пробега молекул  $\tau^{-1}$  ( $\omega \gg \tau^{-1}$ ) столкновительное уширение линии пропорционально  $\Delta\omega \approx \tau^{-1} \ll \omega$ . Это связано с тем, что при соударении происходит потеря информации о фазе вращения спина по отношению к фазе высокочастотного поля. Это утверждение справедливо как для межмолекулярных соударений, так и для соударений молекул со стенками поры. Таким образом, можно связать ширину линии ЯМР с частотой столкновений молекул газа.

Пусть  $\tau'$  – характерное время столкновения молекул в свободном газе. Обычно для неполярных молекул при нормальных условиях зависимость  $\tau'$  от давления и температуры дается соотношением:

$$f = \nu\tau' \approx \nu\omega^{-1} \sim 10^{10} p(T/T_1)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $p$  – давление газа, atm;  $T_1$  – комнатная температура.

Учитывая, что скорости движения молекул подчиняются распределению Максвелла, получим среднюю длину свободного пробега молекул в свободном газе в виде

$$f = \nu\tau' \approx (T/m)^{1/2} \tau'. \quad (2)$$

Если характерный размер поры  $d \gg f$ , то молекулы чаще сталкиваются между собой, чем со стенками поры, поэтому  $\Delta\omega \approx \tau'^{-1}$ . Следовательно, в данном случае ширина линии ЯМР не зависит от размеров поры.

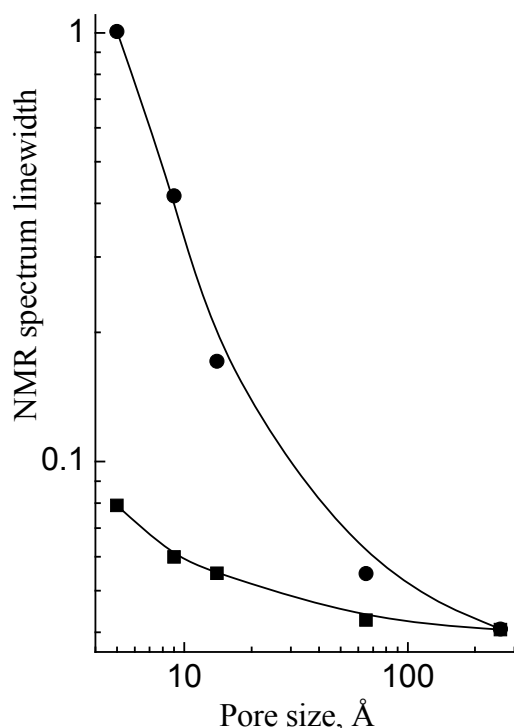
В обратном случае, когда  $d \ll f$ , молекулы газа сталкиваются в основном со стенками поры. При этом

$$\Delta\omega \approx \tau'^{-1} \approx \nu/d = (T/m)^{1/2} / d. \quad (3)$$

Таким образом, ширина линии ЯМР непосредственно связана с характерным размером  $d$ . Именно этот случай и представляет практический интерес. Оценка ширины линии ЯМР чувствительна лишь к характерному размеру поры.

#### 4. Экспериментальные измерения и их анализ

Если резонансные частоты много меньше обратного времени свободного пробега молекул газа, то резонансная линия вновь становится узкой. Это связано с тем, что наведенное другими молекулами случайное поле полностью усреднится (за время обращения спина). Таким образом, каждый спин будет чувствовать некоторое среднее эффективное поле, близкое по величине к внешнему магнитному полю. Подобная ситуация реализуется, например, при ЯМР в жидкостях (линии ЯМР обычно имеют ширину 0.1–1 Hz).



**Рис.** Зависимость ширины линии спектра ЯМР от размера пор для воды (—●—) и метана (—■—)

зависимости ширины ЯМР сигнала сорбированного флюида от размера пор сорбента для метана и воды представлены на рисунке.

Одновременно с использованием автодинного метода проводили измерения  $T_2$  воды методом спинного эха силикагелей, насыщенных водой. Получена зависимость времени релаксации  $T_2$  от размера пор.

## 5. Выводы

Анализ экспериментальных данных показывает, что для сорбентов с малым размером пор (меньше длины свободного пробега метана) происходит уширение линии ЯМР сорбированного вещества, когда же радиус пор сравним с длиной свободного пробега, уширение не наблюдается. Для воды уширение линии значительно больше, чем для метана, поскольку существенный вклад вносит взаимодействие полярных молекул воды со стенками пор, вследствие чего в малых порах происходит перекрытие потенциалов молекул воды и поверхности пор сорбента.

Проследим, как изменяются ширина линии ЯМР-сигнала от ядер атома водорода и времена поперечной релаксации  $T_2$  сорбата – от диаметра пор сорбента. Схема эксперимента такова: предварительно высушенные и дегазированные силикагели насыщали парами воды в эксикаторе при атмосферном давлении и метаном в сорбционной установке при начальном давлении 50 atm в течение 2 недель. Затем после вскрытия сорбционной камеры проводили запись спектров метано- и влагонасыщенных образцов. Так как в процессе сушки и дегазации не удалось полностью избавиться от остаточной влаги в исходных образцах силикагелей с малым размером пор, то в расчете параметров спектра ЯМР учитывали поправку на остаточную влажность. Полученные

1. А.Д. Алексеев, В.В. Завражин, А.Д. Меляков, Г.А. Троцкий, ФТВД **12**, № 1, 71 (2002).
2. A.D. Alexeev, T.A. Vasilenko, V.V. Zavrzhin, G.A. Troitskii, International Symposium and Summer School «Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter», St. Petersburg, 12–16 July, 2004.

*T.A. Vasylenko*

# INFLUENCE OF PORE SIZE ON PARAMETERS OF NMR SPECTRA OF METHANE AND WATER SORBED ON SILICA GELS

Results of investigation of saturation and desorption of methane and water from model samples (silica gels) with a branching pore system are given.

**Fig.** Dependence of NMR spectrum linewidth on pore size for water (—●—) and methane (—■—)

PACS: 75.80.+q, 75.70.Cn

В.М. Гохфельд

## НЕРАВНОВЕСНАЯ НАМАГНИЧЕННОСТЬ ВЫРОЖДЕННОГО ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА

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

Статья поступила в редакцию 13 июля 2006 года

*Теоретически показано, что под действием переменных внешних полей – электрического или упругого – в проводнике, помещенном в постоянное магнитное поле, возникает индуцированная электронная намагниченность. Найдено ее пространственное распределение в полубесконечном образце, вычислена интегральная восприимчивость образца конечных размеров с учетом поверхностного рассеяния электронов. Оценки свидетельствуют о возможности наблюдения обоих эффектов.*

### 1. Введение

Широко известная намагниченность электронного газа в металле во внешнем (постоянном) магнитном поле  $\mathbf{H}$  обусловлена квантованием, изменяющим *равновесное* энергетическое распределение частиц по сравнению со случаем  $H = 0$ . В результате полная энергия газа  $U$  зависит от  $H$ , и возникает магнитный момент  $\mathbf{M} = -\partial U / \partial \mathbf{H}$  (пара- или диамагнитный в зависимости от соотношения параметров электронного спектра [1,2]). Но то же самое можно сказать и о *неравновесном* распределении носителей в переменных внешних полях; следовательно, электронные кинетические процессы в «подмагничивающем» поле  $\mathbf{H}$  могут проявиться в дополнительной намагниченности проводника, зависящей от времени и координат. Пространственная неоднородность здесь существенна<sup>1</sup>, поэтому в интегральном смысле, т.е. в среднем по объему массивного образца, такие эффекты будут, по-видимому, малы в сравнении с равновесным магнетизмом Паули и Ландау. Однако в тонких проводниках эта малость не столь уж сильна. Огромная точность современных магнитных измерений, основанных на технике SQUID (см., например, [4]), дает основание надеяться не только на обнаружение неравновесных магнитных явлений, но и на получение с их помощью некоторой информации о спектральных и релаксационных свойствах электронной подсистемы.

---

<sup>1</sup> Важная роль неоднородности в магнитоэлектрических явлениях указана в работе [3].

В настоящей статье рассматривается неравновесная электронная намагниченность проводника, помещенного в постоянное и однородное магнитное поле, возникающая под действием переменного электрического поля (п. 3) или ультразвуковых упругих смещений (п. 4). Предполагается простейшая геометрия опыта, когда все три поля  $\mathbf{H}$ ,  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{u}$ , а следовательно, и индуцированный магнитный момент  $\delta\mathbf{M}$ , направлены по нормали к поверхности образца (ось  $z$ ).

Необходимо подчеркнуть отличие от «собственных» магнитоэлектрического и пьезомагнитного эффектов, которые связаны с перекрестными членами типа  $a_{\mu\nu}E_{\mu}H_{\nu}$  в термодинамических потенциалах магнетика и потому обусловлены известными симметричными ограничениями [5]. В рассматриваемом случае добавка к энергии квадратична по  $\mathbf{H}$  (см. ниже (7)), так что эти ограничения к нему не относятся. В работе [6] было показано, что в немагнитном проводящем кристалле, не обладающем центром инверсии, в электрическом поле может возникать неравновесная намагниченность, обусловленная взаимодействием электронных спинов с примесным потенциалом. В нашем случае достаточно учесть лишь обычные процессы релаксации электронного распределения; предполагается, что как объемное, так и поверхностное рассеяние носителей может быть описано в приближении постоянного (в частности, не зависящего от  $\mathbf{H}$ ) времени релаксации<sup>2</sup>.

## 2. Общие формулы

Вычислим добавку к полной энергии электронов, возникающую в магнитном поле  $\mathbf{H}$  за счет квантования и спинового расщепления их спектра; предполагается, что он может быть представлен в виде

$$\varepsilon_{\alpha} = \varepsilon_z(p_z) + \left( n + \frac{1 \pm \gamma}{2} \right) \hbar \Omega; \quad \Omega \equiv \frac{eH}{m^* c}; \quad \gamma \equiv \frac{m}{m^*}, \quad (1)$$

где  $m$  – «свободная» масса, входящая в магнетон Бора  $\beta = e\hbar/2mc$ ;  $m^*$  – «циклотронная» масса, в общем случае зависящая от квазиимпульса  $p_z$ . Энергию  $\varepsilon_z$  ради простоты будем считать четной и монотонно возрастающей функцией  $p_z$ , причем  $\max(\varepsilon_z)$  (в пределах ячейки Бриллюэна) превышает уровень Ферми  $\varepsilon_F$ . Иными словами, исходная (при  $H = 0$ ) поверхность Ферми (ПФ) симметрична по  $p_z$  и имеет всего две так называемые «опорные» точки  $p_z = \pm p_F$ , в которых  $\varepsilon_z(\pm p_F) = \varepsilon_F$ .

Очевидно (см., напр., [8]), суммарная энергия «поперечного движения» носителей

$$U_{\perp} = \frac{eH}{(2\pi\hbar)^2 c} \sum_{\pm} \sum_{n=0}^{\infty} \int dp_z \left( n + \frac{1 \pm \gamma}{2} \right) \hbar \Omega f_{\alpha}, \quad (2)$$

где  $(\alpha)$  – совокупность квантовых чисел  $(n, \pm, p_z)$ ;

<sup>2</sup> Например, согласно [7] при рассеянии электронов на нейтральных точечных дефектах  $\tau(H) \cong \text{const}$  при легко выполняемом условии  $\hbar\Omega \ll \varepsilon_F$ .



$$f_{\alpha} = F(\varepsilon_{\alpha}) - F'(\varepsilon_{\alpha})\psi_{\alpha}(\mathbf{r}, t) \quad (3)$$

– линейризованное неравновесное распределение носителей;

$$F(\varepsilon) \equiv \left( 1 + \exp \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{T} \right)^{-1} \quad (4)$$

– равновесная функция Ферми;  $T$  – температура в энергетических единицах. Суммирование в (2), т.е. переход к квазиклассическому описанию при

$$\hbar\Omega < T \ll \varepsilon_F, \quad (5)$$

можно выполнить с помощью известной формулы Эйлера–Маклорена, которая, как нетрудно показать, в данном случае принимает вид

$$\sum_{\pm} \sum_{n=0}^{\infty} g\left(n + \frac{1 \pm \gamma}{2}\right) \approx 2 \int_0^{\infty} dx g(x) + \frac{1 - 3\gamma^2}{12} g'(0). \quad (6)$$

Функцию  $\psi$ , характеризующую отклонения от равновесия, – либо ее фурье-образ  $\psi_k$  – теперь достаточно вычислить из классического кинетического уравнения (см. ниже (9), (18) и (П.1)). Магнитное поле вообще не входит в него, если исходный спектр обладает аксиальной симметрией, а возмущающие поля продольны, т.е. направлены вдоль  $\mathbf{H}$ . Поэтому, применяя формулу (6) к выражению (2), нетрудно убедиться, что от  $H$  зависит лишь та его часть, которая соответствует внеинтегральному члену в (6). В этой части слагаемое с  $F(\varepsilon_{\alpha}) \rightarrow F(\varepsilon_z)$  описывает равновесную намагниченность электронного газа, а интересующая нас неравновесная добавка к энергии  $U_{\perp}$  составляет

$$\delta U_{\perp} \approx \left( \frac{\beta H}{2\pi} \right)^2 \hbar^{-3} \int dp_z \left( m^* - \frac{m^2}{3m^*} \right) F'(\varepsilon_z(p_z)) \psi(p_z). \quad (7)$$

Отсюда, используя известные свойства фермиевской функции при низких температурах, находим

$$\delta M \approx \frac{\beta^2 H}{2\pi^2 \hbar^3} \left( m_F^* - \frac{m^2}{3m_F^*} \right) \frac{\psi(p_F) + \psi(-p_F)}{v_F}, \quad (8)$$

где  $v_F \equiv |\varepsilon'_z(p_F)|$  и  $m_F^*$  – значения соответственно скорости и циклотронной массы электронов при  $p_z = p_F$ ; значения  $\psi$  также берутся в опорных точках ПФ. Отметим, что вблизи этих точек ларморовская прецессия носителей незначительна и функция  $\psi$  слабо зависит от азимутального угла, так что принятое выше упрощающее предположение об аксиальной симметрии спектра по существу оказывается излишним.

Мы получили весьма наглядный результат: формула (8) напрямую связывает индуцированную намагниченность электронного газа с неравновесностью его функции распределения.

### 3. Неравновесный магнитоэлектрический эффект

Пусть возмущающим фактором служит переменное электрическое поле  $E(0, t) = E(0) \exp(-i\omega t)$ , приложенное к поверхности образца; последний занимает слой  $0 \leq z \leq D$ . В дальнейших (промежуточных) формулах общий временной множитель  $\exp(-i\omega t)$  будем опускать.

Задача сводится к совместному решению кинетического уравнения

$$v_z \psi' - i\omega \psi + \tau^{-1} \left( \psi - \frac{\langle \psi \rangle}{\langle 1 \rangle} \right) = -eE v_z \quad (9)$$

и уравнения Пуассона

$$eE' = -4\pi e^2 \langle \psi \rangle \equiv -\kappa^2 \frac{\langle \psi \rangle}{\langle 1 \rangle}, \quad (10)$$

в которых штрих означает дифференцирование по координате  $z$ , а угловые скобки – интегрирование по ПФ:

$$\langle \dots \rangle \equiv 2(2\pi\hbar)^{-3} \int_{-p_F}^{p_F} m^* dp_z \int_0^{2\pi} \dots d\varphi, \quad (11)$$

так что  $\langle 1 \rangle$  есть энергетическая плотность состояний на уровне Ферми  $\varepsilon_F$ ,  $\kappa \equiv \sqrt{4\pi e^2 \langle 1 \rangle}$  – известный декремент статического экранирования и, наконец,  $\tau$  – время релаксации относительно объемного рассеяния носителей.

Считая грани образца  $z_S = (0, D)$  параллельными кристаллической плоскости отражения, предположим простейшее – так называемое «зеркальное» – граничное условие

$$\psi(z_S; p_x, p_y, p_z) = \psi(z_S; p_x, p_y, -p_z), \quad (12)$$

автоматически обеспечивающее непротекание тока через поверхность проводника. Для кристалла с совершенной поверхностью его можно считать приближенно оправданным, особенно в случае малых фермиевских импульсов, как, например, в полуметаллах [9,10]. В менее благоприятных ситуациях это условие можно принять как модельное, существенно облегчающее расчеты (см. ниже п. 5).

Действительно, в опытах обычно измеряется интегральная намагниченность образца; поэтому здесь нас будет интересовать усредненное по его толщине значение последнего фактора в (8). При условии (12) из уравнений (9), (10) немедленно следует соотношение

$$\int_0^D dz [\psi(z, p_z) + \psi(z, -p_z)] = 2e \frac{E(0) - E(D)}{\kappa^2 (1 - i\omega\tau)}, \quad (13)$$

в котором нужно еще учесть, что при макроскопической толщине образца,  $D \gg \kappa^{-1}$ , очевидно,  $E(D) \ll E(0)$ . В результате эффективная, т.е. средняя по образцу, неравновесная добавка к магнитной восприимчивости пропорциональна приложенному электрическому полю  $E(0)$  и равна

$$(\delta\chi)_{\text{eff}} \cong \chi_F \frac{eE(0)}{\kappa^2 D p_F v_F} \frac{e^{-i\omega t}}{1 - i\omega\tau}, \quad (14)$$

где величина

$$\chi_F \equiv \frac{4p_F}{\pi\hbar^3} \left( m_F^* - \frac{m^2}{3m_F^*} \right) \beta^2 \quad (15)$$

имеет порядок равновесной магнитной восприимчивости  $\chi_{\text{eq}} \equiv 4\pi M_{\text{eq}} / H$  (см., напр., [11]) и совпадает с нею, если  $m^*$  не зависит от  $p_z$ .

Итак, при не слишком высоких частотах, когда  $\omega\tau < 1$ , относительная оценка неравновесного эффекта есть

$$|(\delta\chi)_{\text{eff}}| / \chi_F \approx eE(0) / m_F^* D \Omega_p^2, \quad (16)$$

где  $\Omega_p^2 \approx 4\pi N e^2 / m^*$  – квадрат плазменной частоты. Видно, что наиболее подходящими объектами были бы вырожденные проводники со сравнительно небольшой объемной концентрацией свободных носителей  $N$ . Например, для висмута  $\Omega_p^2 \approx 10^{27} \text{ с}^{-2}$ ;  $m_F^* \lesssim g$ ; при этом  $\chi_{\text{eq}} \approx 1.35 \cdot 10^{-5}$  (эти данные приведены в обзоре [12]). Возмущающее поле  $E(0)$  в принципе ограничено лишь электрической прочностью  $S$  изолирующей прокладки между образцом и электродом; у хороших диэлектриков  $S \approx 10^4 \text{ c.g.s.e.m.u.}$  В результате уже для довольно толстого ( $D = 1 \text{ mm}$ ) образца получаем:

$$|(\delta\chi)_{\text{eff}}| / \chi_F \approx 10^{-3}; \quad |(\delta\chi)_{\text{eff}}| \approx 10^{-8}. \quad (17)$$

#### 4. Намагниченность, индуцируемая ультразвуком

Пусть теперь в образце создано поле монохроматических продольных упругих смещений:  $u_z(z, t) = u(z) \exp(-i\omega t)$ . Как известно [13], при этом неравновесность электронной подсистемы определяется в основном скоростью изменения энергии электрона в деформированном кристалле:

$$\left( \lambda_{zz} - \frac{\langle \lambda_{zz} \rangle}{\langle 1 \rangle} \right) \dot{u}_{zz} \equiv -i\omega \Lambda_{zz} u', \quad (18)$$

где четная по  $p_z$  функция  $\lambda_{zz}(\mathbf{p})$  есть соответствующая компонента тензора деформационного потенциала, введенного Ахиезером (см. [13]). Величину (18) и следует подставить в правую часть уравнения (9); электрическим же полем и отклонениями от электронейтральности в нем теперь можно пренебречь. В результате такой замены из кинетического уравнения – опять-таки с краевым условием (12) – получаем

$$\int_0^D dz [\psi(z, p_z) + \psi(z, -p_z)] = 2 \frac{\omega\tau}{\omega\tau + i} \Lambda_{zz}(p_z) [u(0) - u(D)]. \quad (19)$$

Как и в предыдущем случае (ср. (14)), существенна асимметрия возмущающего поля в образце: например, если он является полуволновым резона-

тором, то  $u(D) = -u(0)$ . Подставляя (19) в общую формулу (8), для индуцированной звуком магнитной восприимчивости металла находим

$$(\delta\chi)_{\text{eff}} \cong \chi_F \frac{\Lambda_{zzF}}{p_F v_F} \frac{\omega \tau}{\omega \tau + i} \frac{2u(0)}{D} \exp(-i\omega t). \quad (20)$$

Порядок величины  $\Lambda_{zzF}$ , вообще говоря, сравним с  $p_F v_F$  [13]; режим  $\omega \tau \approx 1$  в чистых монокристаллических образцах при низкой температуре может достигаться при не слишком высоких частотах. Что же касается предпоследнего фактора в (20), то при  $\omega/2\pi \approx 10^8 \text{ s}^{-1}$  смещения в звуковой волне обычно не превосходят  $3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$  [14]; однако толщина образца  $D$  (в принципе) ограничена снизу лишь длиной полуволны. Полагая  $D \approx 10^{-3} - 10^{-4} \text{ см}$ , получаем

$$|(\delta\chi)_{\text{eff}}|/\chi_F \approx 10^{-4}. \quad (21)$$

Абсолютная же (порядковая) оценка эффекта дается выражением

$$|(\delta\chi)_{\text{eff}}| \approx \frac{e^2}{\hbar c} \frac{v_F u(0)}{cD} \approx 10^{-9}. \quad (22)$$

## 5. Учет поверхностного рассеяния электронов

Отражаясь от поверхности реального кристалла, электроны проводимости рассеиваются ее неоднородностями (микроступеньки, адсорбированные атомы, вакансии и т.п.). При этом граничное условие (ср. (12)) следует записать как интегральное линейное соотношение между распределениями отраженных и падающих частиц – с интегрированием по квазиимпульсам последних [15]. В общем случае результаты такого подхода довольно сложны. Однако рассматриваемый эффект формируется узкой группой носителей (окрестностями опорных точек ПФ), выход из которой – с определенной вероятностью  $P > 1$  – происходит при каждом соударении с границей<sup>3</sup>. Можно предположить, что «микроскопически» условие (12) соблюдается и для дефектной границы, а рассеяние ею электронов эквивалентно дополнительной объемной релаксации с частотой  $\approx P v_F / D$ . Таким образом качественный учет поверхностного рассеяния сводится здесь к перенормировке

$$\tau \rightarrow \frac{\tau}{1 + P v_F \tau / D}. \quad (23)$$

## 6. Обсуждение результатов

В литературе сообщается об измерениях магнитной восприимчивости в технике SQUID с чувствительностью до  $\approx 10^{-12}$ ; детектируются даже сверх-

<sup>3</sup> В опытах по фокусировке электронов магнитным полем [10] эта вероятность – при нормальном падении электронов на совершенную (электролитически полированную) грань образца – составляла  $P \approx 0.2$  для висмута и  $P \approx 0.4$  для вольфрама.

слабые магнитные поля до  $10^{-13}$  Gs (см., напр., [4,16,17] и цитируемую там литературу). Поэтому выделение обоих рассмотренных эффектов – тем более переменных – на фоне постоянного подмагничивающего поля **H** представляется возможным даже с некоторым запасом точности.

Напомним, что тензор деформационного потенциала  $\Lambda_{ik}(\mathbf{p})$  является важной характеристикой электронной подсистемы данного металла, в значительной мере определяющей всю совокупность акустоэлектронных явлений при низких температурах. Поскольку остальные величины, входящие в формулу (20), могут быть найдены независимо (в частности, с использованием результата (14), (15)), рассмотренный эффект в принципе дает новую возможность измерения диагональных компонент  $\Lambda_{ik}$  в определенных точках ПФ.

В заключение укажем следующее интересное обстоятельство. Для ПФ, открытой вдоль  $p_z$  – точнее, в случае  $\max(\varepsilon_z(p_z)) < \varepsilon_F$  (см. (1)), – входящая в (7) функция  $F'(\varepsilon_z)$  экспоненциально мала, т.е. эффект в данном приближении отсутствует. Таким образом, описанные явления неравновесной намагниченности критичны к наличию опорных точек на ПФ для данного (параллельного **H**) направления.

Автор признателен Ю.Г. Пашкевичу и С.В. Тарасенко за обсуждение работы.

## Приложение

### Распределение намагниченности в полубесконечном образце

Как указывалось выше, в опытах обычно измеряется интегральная намагниченность образца. Однако в принципе возможны и «дифференциальные» измерения при различных положениях ( $z$ ) измерительной петли магнитометра относительно образца, имеющего значительный  $z$ -размер  $D$  (например, цилиндра с  $D \gg R$ ). При достаточной чувствительности магнитометра и большой длине свободного пробега носителей  $L$  такие измерения позволили бы оценить эту длину, причем (как и выше для  $\Lambda_{zz}$ ) относящуюся к опорной точке ПФ,  $L_F = v_F \tau$ . В связи с этим представляет интерес распределение индуцированной электрическим полем намагниченности в массивном, формально – полубесконечном проводнике,  $0 \leq z < \infty$ . При «зеркальном» граничном условии (12) эта задача<sup>4</sup> легко решается методом Фурье после нечетного продолжения функции  $E(z)$  на полуось  $z < 0$ . Действительно, нетрудно убедиться, что условие (12) обеспечивает непрерывность  $\psi(z)$  при таком

<sup>4</sup> Она в известной мере аналогична решавшейся в [18,19] задаче о проникновении в проводник электрического поля, приложенного к его поверхности. В этих работах учитывалось поверхностное рассеяние носителей и было показано, что оно не приводит к качественному искажению результатов, полученных с «зеркальным» граничным условием (12).

продолжении<sup>5</sup>; в результате в фурье-образах (они обозначены индексом  $k$ ) уравнения (9) и (10) принимают вид

$$i(kv_z - \tilde{\omega})\psi_k = \langle \psi_k \rangle / \langle 1 \rangle \tau - eE_k v_z; \quad \tilde{\omega} \equiv \omega + i/\tau; \quad (\text{П.1})$$

$$ikeE_k = 2eE(0) - \kappa^2 \langle \psi \rangle / \langle 1 \rangle. \quad (\text{П.2})$$

Решая их совместно, для четной части функции распределения, входящей в (8), с точностью до поправок  $\propto |\tilde{\omega}/\kappa v_F|^2 \simeq |\tilde{\omega}/\Omega_p|^2 \ll 1$  находим

$$\psi_k(p_F) + \psi_k(-p_F) = \frac{4eE(0)}{\epsilon} \frac{v_F^2}{k^2 v_F^2 - \tilde{\omega}^2}. \quad (\text{П.3})$$

Здесь

$$\epsilon = 1 + \frac{\kappa^2}{k^2} \frac{\tilde{\omega} W}{\omega + iW/\tau}; \quad W \equiv \langle 1 \rangle^{-1} \left\langle \frac{kv_z}{kv_z - \tilde{\omega}} \right\rangle \quad (\text{П.4})$$

– квазиклассическое выражение для продольной диэлектрической функции  $\epsilon(k, \omega)$ , найденное в [18]; при сравнительно низких частотах оно сводится к простому виду

$$\epsilon \approx 1 - \kappa^2/k^2 \quad (\omega\tau \ll 1). \quad (\text{П.5})$$

Ограничиваясь этим случаем, выполняя обратное фурье-преобразование выражения (П.3) и подставляя его в общую формулу (8), получаем

$$4\pi\delta M(z) \cong \chi_F H \frac{eE(0)}{p_F v_F \kappa} \left( \exp(-\kappa z) - \frac{1}{\kappa L_F} \exp(-z/L_F) \right) \quad (\text{П.6})$$

( $\chi_F$  см. в (15)). Распределение неравновесной намагниченности знакопеременно, т.е. носит характер «двойного слоя». Для первого члена предэкспонента неожиданно велика<sup>6</sup>, однако он экранируется уже на микроскопических расстояниях от границы  $\simeq \kappa^{-1}$ . Реально наблюдаемым может быть лишь второе, «кинетическое» слагаемое, сохраняющееся до глубин порядка длины свободного пробега носителей; при  $z \simeq L_F \simeq D$  его оценка согласуется с полученной выше (16) для образца конечной толщины  $D$ .

<sup>5</sup> Кроме того, «зеркальное» отражение от боковой поверхности образца не влияет на распределение электронов по  $p_z$ . Поэтому поперечный размер образца не имеет значения, и вместо (реального) полуцилиндра с конечным  $R$  можно рассматривать полупространство.

<sup>6</sup> Так, для висмута, полагая, как и выше,  $E(0) \simeq 10^4$  с.г.с.е.м.у.;  $\kappa v_F \simeq \Omega \simeq 3 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , а также  $p_F \simeq (0.6 - 8) \cdot 10^{-21} \text{ г} \cdot \text{см}/\text{с}$  (см. [12]), находим

$$eE(0)/p_F v_F \kappa \simeq 10^2,$$

т.е. в микроскопическом слое вблизи границы индуцированная намагниченность может даже превышать равновесное значение  $H\chi_F$ .

1. *W. Pauli*, Zs. Phys. **41**, 81 (1927).
2. *Л.Д. Ландау*, Zs. Phys. **64**, 629 (1930).
3. *В.Г. Барьяхтар, В.А. Львов, Д.А. Яблонский*, Письма в ЖЭТФ **37**, 565 (1983).
4. *J. Barone, G. Paterno*, Physics and applications of the Josephson effect, J. Wiley and Sons, New York (1982).
5. *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц*, Электродинамика сплошных сред, Наука, Москва (1982).
6. *Л.С. Левитов, Ю.В. Назаров, Г.М. Элиашберг*, ЖЭТФ **88**, 229 (1985).
7. *А.А. Абрамов*, ЖЭТФ **53**, 1391 (1969).
8. *Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский*, Физическая кинетика, Наука, Москва (1979), с. 311.
9. *А.Ф. Андреев*, УФН **105**, 113 (1971).
10. *В.С. Цой*, в кн.: Электроны проводимости, М.И. Каганов, В.С. Эдельман (ред.), Наука, Москва (1985), с. 329–371.
11. *В. Вонсовский*, Магнетизм, Наука, Москва (1971), с. 174–178.
12. *В.С. Эдельман*, в кн.: Электроны проводимости, М.И. Каганов, В.С. Эдельман (ред.), Наука, Москва (1985), с. 229–253.
13. *В.М. Конторович*, Динамические уравнения теории упругости в металлах, Там же, с. 44–100.
14. *Ультразвук*, И.П. Голямина (ред.), Сов. энцикл., Москва (1979), с. 13.
15. *В.И. Окулов, В.В. Устинов*, ФНТ **5**, 213 (1979).
16. *И.М. Дмитренко*, в кн.: Физика твердого тела. Энциклопедический словарь, Наукова думка, Киев (1998), т. 2, с. 238.
17. *И.О. Кулик*, Джозефсона эффекты, Там же, т. 1, с. 229–231.
18. *В.М. Гохфельд, М.А. Гулянский, М.И. Каганов, А.Г. Плявенек*, ЖЭТФ **89**, 985 (1985).
19. *В.М. Гохфельд, М.И. Каганов, Г.Я. Любарский*, ЖЭТФ **92**, 523 (1987).

*V.M. Gokhfeld*

## NONEQUILIBRIUM MAGNETIZATION OF DEGENERATE ELECTRON GAS

It is shown theoretically that alternating external fields – electric or elastic – can induce a nonequilibrium electron magnetization of metal placed in a constant magnetic field. The spatial distribution of induced magnetization in semi-infinite sample is found and the integral susceptibility of finite sample is calculated taking the surface scattering of charge carriers into account. Our estimations show the observability of the both effects.

PACS: 61.25.Mv, 61.18.-j

А.Б. Лысенко, О.Л. Кравец, Г.В. Борисова

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ МИКРОСТРУКТУРЫ БЫСТРОЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ МЕТАЛЛОВ

Днепродзержинский государственный технический университет  
ул. Днепростроевская, 2, г. Днепродзержинск, 51918, Украина

Статья поступила в редакцию 13 июля 2006 года

*С использованием разработанного алгоритма согласованного решения тепловой и кинетической задач исследована кинетика роста кристаллов в тонких слоях алюминия, охлаждающихся на массивной медной подложке. Для слоев толщиной от 0.05 до 50 мкм рассчитаны наиболее вероятные размеры кристаллов и их суммарное количество в единице объема. Получены зависимости, связывающие структурные параметры быстрозакаленных лент со скоростью охлаждения расплава, которые согласуются с литературными данными.*

### Введение

Широкое промышленное применение технологий закалки из жидкого состояния (ЗЖС) обусловлено прежде всего тем, что получаемые этими методами материалы с широким спектром метастабильных структур, включая нанокристаллические и аморфные, обладают уникальными комплексами физических свойств [1,2]. Однако степень неравновесности структурных состояний в конкретных сплавах и, следовательно, уровень их свойств во многом определяются термической предысторией (параметрами охлаждения), ввиду чего исключительную важность приобретает изучение закономерностей структурообразования в процессе ЗЖС. Несмотря на существенный прогресс в развитии измерительных методик и аппаратуры, возможности экспериментальных исследований процессов формирования структур в типичных условиях закалки весьма ограничены скоротечностью ( $\leq 10^{-3}$  s) этих процессов в объектах с характерными размерами порядка 1–100 мкм. Поэтому для прогнозирования структуры быстрозакаленных материалов широко используется метод компьютерного моделирования.

В наиболее строгих примерах модельных исследований [3–5] представлены алгоритмы совместного численного решения уравнений теплопроводности и уравнения Колмогорова [6], описывающего кинетику гомогенной кристаллизации:



$$x(t) = 1 - \exp \left\{ -\frac{4}{3} \pi \int_0^t I(t') \left[ \int_{t'}^t u(t'') dt'' \right]^3 dt' \right\}, \quad (1)$$

где  $x(t)$  – доля объема, закристаллизовавшегося за время  $t$ ;  $I(t)$  – частота зарождения;  $u(t)$  – скорость роста кристаллов.

Разработанные алгоритмы дают возможность исследовать температурные поля в нормальном сечении затвердевающей ленты и теплоприемника, рассчитывать критическую скорость охлаждения, обеспечивающую аморфизацию сплава, определять температуру и скорость массовой кристаллизации, число кристаллов в единице объема и распределение их среднего размера по толщине ленты. Однако моделирование кинетики роста кристаллов, зарождающихся в различные моменты охлаждения, расчеты наиболее вероятных размеров кристаллитов и анализ кинетики многофазной кристаллизации в рамках уравнения (1) являются достаточно сложными задачами [7,8]. Это ограничивает применение моделей [3–5] для анализа параметров кристаллической структуры быстроохлажденных материалов.

В настоящей работе предлагается модифицированный алгоритм моделирования процессов кристаллизации, протекающих в условиях высокоскоростного охлаждения расплава. В отличие от цитированных выше подходов [3–5], данный алгоритм базируется на оригинальном кинетическом уравнении [9], в котором эффект замедления кристаллизации за счет жесткого столкновения соседних кристаллов достигается путем введения специального параметра – эффективной скорости роста. Применение этого параметра в рамках предположения о гомогенном механизме кристаллизации позволяет определять характерные размеры кристаллов, формирующихся в условиях быстрого охлаждения, и тем самым дает более подробную информацию о влиянии скорости охлаждения на структуру быстроохлажденных сплавов.

### Вывод базового кинетического уравнения

Рассмотрим тонкий слой жидкого металла объемом  $V$  и толщиной  $l$ , который быстро охлаждается путем отвода тепла в полубесконечную теплопроводящую подложку. Предположим, что к моменту  $t_m$  достижения расплавом температуры плавления  $T_m$  в слое устанавливается регулярный режим охлаждения [10] и весь его объем переходит в переохлажденное состояние одновременно.

При температурах  $T < T_m$  пленка начинает кристаллизоваться путем гомогенного образования зародышей и их дальнейшего изотропного роста. Превращение осуществляется в интервале температур от  $T_m$  до некоторого конечного значения  $T_e$ , при котором прирост кристаллизующейся массы прекращается либо по причине полного исчерпания жидкой фазы, либо вследствие перехода материала в твердое аморфное состояние. В последнем случае точка  $T_e$  имеет смысл температуры стеклования  $T_g$ . Во временном масштабе процесс кристаллизации занимает промежуток  $t_m - t_e$ .

Допустим, что к моменту времени  $t_m < t' < t_e$  доля закристаллизованного объема составляет  $x(t')$ . За малый промежуток времени от  $t'$  до  $t' + dt'$  в жидкой части исследуемого объема возникает  $dN(t')$  кристаллических зародышей критического размера  $R_c(t')$ :

$$dN(t') = V(1 - x(t'))I(t')dt', \quad (2)$$

где  $I(t')$  – скорость гомогенного зародышеобразования.

Предположим, что зародыши имеют сферическую форму, и будем считать, что эта форма наследуется кристаллами при их свободном изотропном росте с линейной скоростью  $u(t'')$ , где  $t'' \in [t', t_e]$ . В действительности независимое формирование отдельных кристаллов имеет место лишь в начальные моменты превращения, когда доля закристаллизованного объема ничтожно мала ( $x \ll 1$ ). С течением времени по мере нарастания общего количества центров кристаллизации и их укрупнения повышается вероятность взаимных столкновений кристаллов, зародившихся в смежных участках расплава. При этом в местах контакта процессы роста кристаллов приостанавливаются, в результате чего они утрачивают сферическую форму, превращаясь в полиэдрические зерна, и достигают меньших размеров, чем при свободном развитии.

Поскольку столкновения кристаллов носят случайный характер, строгий расчет конечных размеров и формы отдельных зерен в структуре затвердевшего металла достаточно сложен [7]. Однако основные кинетические и структурные проявления процессов взаимной блокировки роста кристаллов можно воспроизвести, полагая, что в ходе превращения образуются кристаллиты сферической формы, эффективная скорость роста которых  $u_{\text{eff}}$  связана с реальной физической скоростью  $u$  и долей закристаллизованного объема  $x$  соотношением

$$u_{\text{eff}} = (1 - x)u. \quad (3)$$

Как видно из последнего выражения, на ранних этапах кристаллизации при  $x \ll 1$  эффективная и физическая скорости роста практически совпадают, но по мере дальнейшего развития превращения величина  $u_{\text{eff}}$  начинает отставать от значений  $u$ , стремясь к нулю при приближении  $x$  к единице. Таким образом, согласно предлагаемой модели, кристаллы в течение всего периода своего развития растут изотропно, но не с физической, а с эффективной скоростью.

В рамках рассмотренных выше предположений определим размеры гипотетических кристаллов, зародившихся в течение временного промежутка  $t', t' + dt'$  и изотропно растущих со скоростью  $u_{\text{eff}}$  вплоть до некоторого момента  $t' < t < t_e$ :

$$R(t', t) = R_c(t') + \int_{t'}^t u_{\text{eff}}(t'')dt''. \quad (4)$$

Приращение доли закристаллизованного объема, обусловленное зарождением и дальнейшей эволюцией этих кристаллов, составит

$$dx(t', t) = \frac{1}{V} \frac{4}{3} \pi R^3(t', t) dN(t') = \frac{4}{3} \pi (1 - x(t')) I(t') \left[ R_c(t') + \int_{t'}^t u_{\text{eff}}(t'') dt'' \right]^3 dt'. \quad (5)$$

Интегрируя выражение (5) с учетом соотношения (3), получим кинетическое уравнение, позволяющее рассчитывать долю объема, испытавшего превращение на любой заданный момент времени  $t$ :

$$x(t) = \frac{4}{3} \pi \int_{t_m}^t (1 - x(t')) I(t') \left[ R_c(t') + \int_{t'}^t (1 - x(t'')) u(t'') dt'' \right]^3 dt'. \quad (6)$$

### Общая характеристика модели и принципы моделирования кинетики роста кристаллов

Как следует из вывода уравнения (6), в предлагаемой модели рассматриваются процессы образования кристаллов сферической формы, которые зарождаются самопроизвольно и далее растут изотропно с эффективной скоростью. Величина  $u_{\text{eff}}$  отличается от физической скорости роста в тем большей степени, чем меньшую долю объема занимает жидкая фаза. Использование параметра  $u_{\text{eff}}$  позволяет учесть замедление кристаллизации вследствие взаимной блокировки соседних кристаллов способом, отличным от принятого в кинетическом уравнении Колмогорова, и дает возможность рассчитывать наиболее вероятные размеры кристаллов в продуктах быстрой закалки.

С математической точки зрения модель представляет собой алгоритм согласованного решения кинетического уравнения (6) с уравнениями теплопереноса между тонким слоем расплава и полубесконечным теплоприемником. Для формализации тепловых процессов использовали одномерные дифференциальные уравнения для расплава (8) и подложки (9) с краевыми условиями (10)–(15), отражающими основные физические предпосылки модели: толщину пленки расплава, начальную температуру пленки и подложки, а также условия теплообмена пленки с окружающей средой и холодильником:

$$c_1 \rho_1 \frac{\partial T_1(z_1, t)}{\partial t} = k_1 \frac{\partial^2 T_1(z_1, t)}{\partial z_1^2} + \Delta H_m \rho_1 \frac{\partial x(t)}{\partial t}, \quad (8)$$

$$c_2 \rho_2 \frac{\partial T_2(z_2, t)}{\partial t} = k_2 \frac{\partial^2 T_2(z_2, t)}{\partial z_2^2}. \quad (9)$$

Начальные условия:

$$T_1(z_1, 0) = T_m + \Delta T, \quad (10)$$

$$T_2(z_2, 0) = T_0. \quad (11)$$

Граничные условия для пленки расплава:

$$\left. \frac{\partial T_1(z_1, t)}{\partial z_1} \right|_{z_1=0} = 0, \quad (12)$$

$$k_1 \left. \frac{\partial T_1(z_1, t)}{\partial z_1} \right|_{z_1=l} = \alpha [T_2(0, t) - T_1(l, t)]. \quad (13)$$

Граничные условия для подложки:

$$k_2 \left. \frac{\partial T_2(z_2, t)}{\partial z_2} \right|_{z_2=0} = \alpha [T_2(0, t) - T_1(l, t)], \quad (14)$$

$$T_2(z_2, t) \Big|_{z_2 \rightarrow \infty} \rightarrow T_0. \quad (15)$$

В уравнениях (8)–(15)  $T_i$ ,  $c_i$ ,  $\rho_i$ ,  $k_i$  – соответственно температура, теплоемкость, плотность и теплопроводность расплава ( $i = 1$ ) и подложки ( $i = 2$ );  $z_i$  – координата в направлении теплоотвода в пределах пленки расплава ( $i = 1$ ;  $0 \leq z_1 \leq l$ ) и подложки ( $i = 2$ ;  $0 \leq z_2 < \infty$ );  $\Delta H_m$  – удельная теплота кристаллизации;  $\Delta T$  – величина предварительного перегрева расплава;  $T_0$  – начальная температура подложки;  $l$  – толщина пленки расплава;  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи на границе между расплавом и подложкой.\*

Для вычисления доли закристаллизованного объема интегральное уравнение (6) преобразовывали путем последовательного дифференцирования функции  $x(t)$  и интегральных составляющих получаемых производных в систему дифференциальных уравнений, которую решали численно методом Эйлера [12].

Температурные зависимости входящих в уравнение (6) кинетических параметров  $I$ ,  $u$ ,  $R_c$  представляли формулами классической теории кристаллизации, соответствующими механизмам гомогенного зарождения и нормального роста кристаллов [13–16]. При расчетах частоты зародышеобразования в условиях непрерывного охлаждения расплава учитывали эффект нестационарного распределения гетерофазных флуктуаций по размерам [16].

В соответствии с поставленными задачами с помощью разработанной математической модели изучали кинетику роста кристаллов в тонких слоях расплава, охлаждающихся на теплопроводящей подложке, а также параметры микроструктуры быстрозакаленных металлов. С этой целью сначала определяли общую длительность кристаллизации  $\Delta t_c$  и величину временного отрезка  $\Delta t_n$ , в течение которого в единичном объеме образуются новые кристаллические зародыши.

Нижнюю границу  $t_m$  интервала  $\Delta t_c$  относили к моменту достижения центром пленки расплава температуры плавления  $T_m$ . Верхнюю границу  $t_e$  для полностью кристаллизующихся слоев находили из условия:

\* Численные значения  $\alpha$  определяли по методике работы [10] в зависимости от величины  $l$ .

$$x(t_e) = 1 - 10^{-6}. \quad (16)$$

Моменты начала  $t_{bn}$  и окончания  $t_{en}$  процесса зародышеобразования, которые задают величину  $\Delta t_n$ , рассчитывали с помощью соотношений:

$$\int_{t_m}^{t_{bn}} I(t) dt = 1, \quad (17)$$

$$\int_{t_{en}}^{t_e} (1 - x(t)) I(t) dt < 1. \quad (18)$$

В основном блоке расчетов определяли число центров кристаллизации  $\Delta N_i$ , возникающих в единице объема в различные моменты времени  $t_{bn} < t_i < t_{en}$ :

$$\Delta N_i = (1 - x(t_i)) I(t_i) \Delta t_i, \quad (19)$$

где  $\Delta t_i$  – используемый в вычислительной программе шаг разбиения шкалы времени, величину которого в зависимости от толщины пленки задавали в пределах от  $10^{-15}$  s для  $l = 10^{-2}$   $\mu\text{m}$  до  $10^{-9}$  s для  $l = 10^2$   $\mu\text{m}$ .

Расчеты выполняли для кристаллов, зарождающихся при различных значениях приведенного времени:

$$t_{ir} = (t_{in} - t_{bn}) / (t_{en} - t_{bn}), \quad (20)$$

где  $t_{in}$  – момент образования центров кристаллизации  $i$ -серии.

Далее для кристаллов каждой серии строили зависимости их размеров  $R_i$  от времени. Текущие значения  $R_i(t)$  находили по уравнению

$$R_i(t) = R_{ic} + \int_{t_{in}}^t (1 - x(t')) u(t') dt', \quad (21)$$

где  $R_{ic}$  – радиус критического зародыша, соответствующий моменту  $t_{in}$ ;  $t \in [t_{in}, t_e]$ .

Аналогичным образом рассчитывали конечные размеры  $R_{ie}$  кристаллов всех серий, используя в уравнении (21) в качестве верхнего предела интегрирования момент окончания вычислений  $t_e$ .

Помимо эффективных размеров, анализировали изменения скорости роста кристаллов в ходе превращения, фиксируя ее начальные  $u(t_{in})$  и конечные  $u(t_e)$  значения (таблица). Вычисляли также суммарное число кристаллов  $N_S$ , образующихся в единице объема за весь период затвердевания  $\Delta t_c$ :

$$N_S = \int_{t_m}^{t_e} (1 - x(t)) I(t) dt, \quad (22)$$

и изучали зависимость  $N_S$  от скорости охлаждения расплава  $v_m$  при  $T = T_m$ .

Таблица

Результаты моделирования кинетики роста кристаллов  
в слоях Al различной толщины

$l, \mu\text{m}$	$v_m, \text{K}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Delta t_{nr}$	$i$	$t_{ir}$	$u(t_{in}), \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$u(t_e), \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$R_{ie}, \text{m}$	$R^*, \text{m}$	$N_S, \text{m}^{-3}$
0.05	$1.4\cdot 10^{10}$	0.53	1	0.08	3.2	2.5	$9.0\cdot 10^{-8}$	$2.1\cdot 10^{-8}$	$1.5\cdot 10^{22}$
			2	0.59	3.0		$4.1\cdot 10^{-8}$		
			3	0.85	2.5		$1.9\cdot 10^{-8}$		
0.5	$6.7\cdot 10^8$	0.34	1	0.25	3.3	2.0	$9.6\cdot 10^{-7}$	$3.7\cdot 10^{-7}$	$6.7\cdot 10^{18}$
			2	0.50	3.3		$6.8\cdot 10^{-7}$		
			3	0.75	3.2		$4.1\cdot 10^{-7}$		
5	$3.3\cdot 10^7$	0.22	1	0.26	3.2	1.6	$1.3\cdot 10^{-5}$	$4.6\cdot 10^{-6}$	$1.9\cdot 10^{15}$
			2	0.51	3.3		$9.4\cdot 10^{-6}$		
			3	0.74	3.3		$6.2\cdot 10^{-6}$		
50	$3.6\cdot 10^5$	0.11	1	0.28	3.2	1.3	$6.2\cdot 10^{-4}$	$2.7\cdot 10^{-4}$	$7.6\cdot 10^9$
			2	0.67	3.2		$3.9\cdot 10^{-4}$		
			3	0.94	1.4		$2.4\cdot 10^{-4}$		

Результаты моделирования и их анализ

С помощью представленного алгоритма исследовали кинетику роста кристаллов в условиях быстрого охлаждения расплава алюминия на медном закалочном блоке. Значения термодинамических и кинетических параметров, определяющих температурные зависимости скоростей зарождения и роста кристаллов Al, оценивали по методикам, описанным в работах [17,18]. Ре-

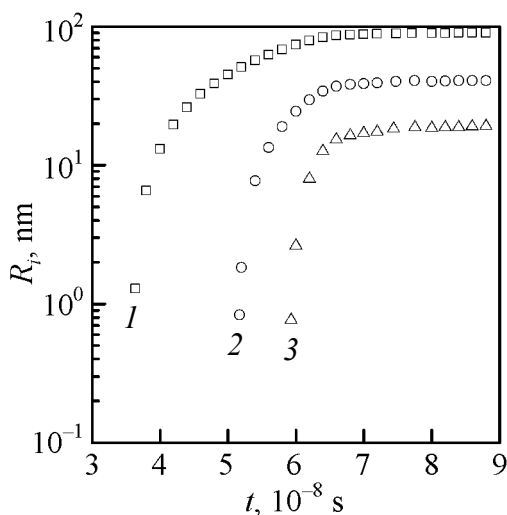


Рис. 1. Кинетические кривые роста кристаллов, зарождающихся в слое расплава Al толщиной 0.05  $\mu\text{m}$  в различные моменты приведенного времени  $t_{ir}$ : 0.08 (1); 0.59 (2); 0.85 (3)

зультаты моделирования получали в виде графиков изменения со временем эффективных размеров кристаллов, образующихся на различных стадиях превращения, в слоях расплава толщиной от 0.05 до 50  $\mu\text{m}$ . В качестве примера на рис. 1 показана типичная серия кинетических кривых  $R_i(t)$ , соответствующая одному из исследованных вариантов модели. В обобщенном виде результаты кинетического анализа представлены в таблице.

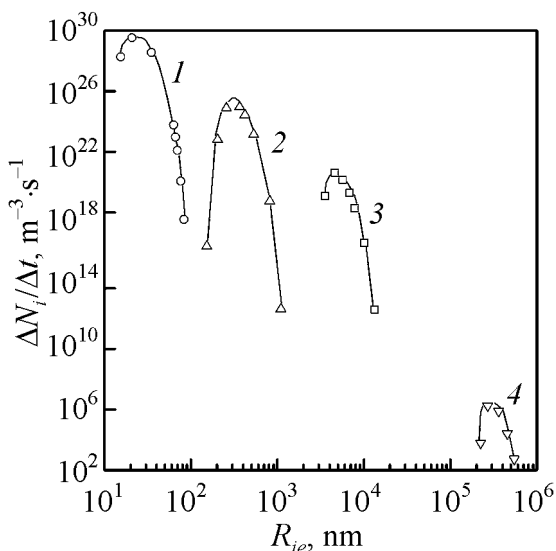
Как видно из графических зависимостей  $R_i(t)$  и данных таблицы, кристаллы первой серии ( $i = 1$ ), зарождающиеся в начальной фазе превращения ( $t_{1r} = 0.08$ ), характеризуются высокой стартовой скоростью роста (3.2 м/с) и к моменту окончания процесса дос-

тигают размеров  $9.0 \cdot 10^{-8}$  м. Кристаллы третьей серии, возникающие на завершающей стадии зарождения ( $t_{3r} = 0.85$ ), растут с меньшей (2.5 м/с) скоростью, в течение более короткого отрезка времени и по этим причинам приобретают значительно меньшие конечные размеры ( $R_{3e} = 1.9 \cdot 10^{-8}$  м).

Следует отметить, что расчетные значения размеров кристаллитов лежат в диапазоне 20–90 нм, что свидетельствует о возможности получения первичной нанокристаллической структуры в быстрозакаленных фольгах алюминия субмикронной толщины. Основными причинами формирования такой структуры в условиях достаточно быстрого роста кристаллов, согласно данным модельных расчетов, являются высокая плотность образующихся центров кристаллизации ( $N_S \approx 10^{22} \text{ м}^{-3}$ ) и малая абсолютная длительность процесса ( $\Delta t_c \approx 5 \cdot 10^{-8}$  с).

С ростом толщины быстрозакристаллизованные фольги приобретают все более «крупнокристаллическую» структуру, в которой эффективные размеры кристаллов возрастают до  $\sim 10^{-4}$  м при  $l = 50 \text{ мкм}$ . Наблюдаемая трансформация микроструктурной картины обусловлена тем, что по мере снижения скорости охлаждения суммарное число центров кристаллизации, образующихся за все время охлаждения расплава, существенно уменьшается, а общая продолжительность превращения возрастает при сохранении достаточно высокого (не менее 1.3 м/с) уровня скорости роста кристаллов (таблица).

Обработкой кинетических кривых  $R_i(t)$  совместно с результатами расчетов числа центров кристаллизации  $\Delta N_i$ , возникающих за элементарные промежутки времени  $\Delta t_i$ , получали графики распределения кристаллов по размерам (рис. 2). Расчетные точки на представленном рисунке имеют смысл числа



**Рис. 2.** Модельные графики распределения кристаллов по размерам для быстрозакаленных фольг Al толщиной,  $\mu\text{м}$ : 0.05 (1); 0.5 (2); 5 (3); 50 (4)

кристаллов, которые образуются в единице объема расплава за единицу времени и в ходе дальнейшей эволюции дорастают до определенного конечного размера  $R_{ie}$ . Использование параметра  $\Delta N_i/\Delta t_i$  позволяет сравнивать кривые распределения для слоев различной толщины, независимо от величины элементарного временного интервала  $\Delta t_i$  в формуле (19).

Как видно из рис. 2, с увеличением толщины кристаллизующихся слоев кривые распределения становятся менее размытыми и закономерно смещаются в сторону больших значений  $R_{ie}$ . Подобные изменения формы и расположения исследуемых зависимостей явля-

ются следствием сокращения относительной длительности процесса зарождения, которая в таблице характеризуется параметром  $\Delta t_{nr} = \Delta t_n / (t_e - t_{bn})$ . Действительно, уменьшение приведенного времени зарождения означает, что центры кристаллизации возникают лишь в начальные моменты превращения и далее растут в течение все больших отрезков времени. С другой стороны, кратковременный режим зарождения создает для основной массы образующихся центров кристаллизации близкие начальные условия для дальнейшего роста, в результате чего уменьшается разброс конечных размеров кристаллов.

По максимумам кривых распределения устанавливали наиболее вероятные размеры кристаллов  $R^*$  в быстрозакристаллизованных пленках разной толщины и строили зависимость величины  $R^*$  от скорости охлаждения расплава, которую совмещали с зависимостью  $N_S(v_m)$ . Результаты соответствующих расчетов показаны точками 1 и 2 на рис. 3.

Анализ результатов моделирования показывает, что обе совокупности расчетных точек в логарифмических осях с хорошей точностью аппроксимируются линейными уравнениями (сплошная и штриховая прямые на рис. 3):

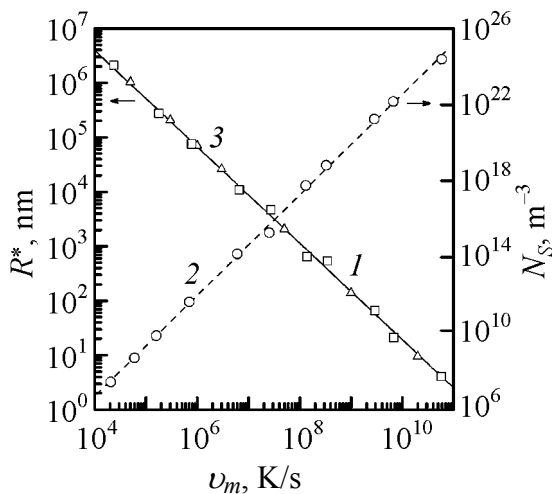
$$\lg R^* = 1.24 - 0.89 \lg v_m, \quad (23)$$

$$\lg N_S = -4.22 - 2.69 \lg v_m. \quad (24)$$

Поскольку скорость охлаждения при закалке из жидкого состояния может быть рассчитана по толщине слоя расплава [10], соотношения (23) и (24) позволяют прогнозировать основные микроструктурные характеристики быстрозакаленных фольг алюминия

различной толщины.

В заключение отметим, что полученные с помощью разработанного алгоритма значения  $R^*$  коррелируют с экспериментальными оценками размеров зерен в быстрозакристаллизованных пленках алюминия, приведенными в работе [19]. Кроме того, уравнение (23), аппроксимирующее результаты описанных выше модельных расчетов, практически совпадает с аналогичной зависимостью, выведенной для Al авторами работы [20] (рис. 3). Хорошее согласие расчетных значений  $R^*$  с экспериментальными данными и результатами независимых теоретических исследований свидетельствует о корректности предлагаемой математической модели.



**Рис. 3.** Зависимости наиболее вероятных размеров кристаллов (1, 3) и их суммарного количества в единице объема (2) от скорости охлаждения расплава Al: 1, 2 – результаты моделирования; 3 – расчет по соотношению из работы [20]; сплошная прямая – расчет по формуле (23); штриховая прямая – по формуле (24)



### Выводы

1. Предложена оригинальная математическая модель кристаллизации металлов в условиях закалки из жидкого состояния. В отличие от известных подходов, модель облегчает расчеты текущих и конечных размеров кристаллов, зарождающихся на различных этапах превращения, что дает более полную информацию о кинетике процесса и особенностях строения продуктов быстрой закалки.

2. С помощью разработанного алгоритма выполнены модельные исследования кинетики кристаллизации тонких слоев алюминия, охлаждающихся на медном закалочном блоке. Показано, что с ростом толщины пленки расплава от 0.05 до 50  $\mu\text{m}$  суммарное число кристаллов в единице объема  $N_S$  уменьшается от  $2 \cdot 10^{22}$  до  $8 \cdot 10^9 \text{ m}^{-3}$ , а их наиболее вероятные размеры  $R^*$  возрастают в пределах  $2 \cdot 10^{-8}$ – $3 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ . Предсказываемые моделью изменения параметров  $N_S$  и  $R^*$  согласуются с экспериментальными данными и объяснены сокращением относительной длительности процесса зарождения  $\Delta t_{nr}$  от 0.53 до 0.11.

3. Обработкой результатов моделирования получены соотношения, связывающие величины  $N_S$  и  $R^*$  со скоростью охлаждения расплава. Такого рода зависимости могут найти применение для выбора режимов ЗЖС, обеспечивающих получение быстрозакаленных материалов с заданными параметрами микроструктуры.

1. И.С. Мирошниченко, Закалка из жидкого состояния, Металлургия, Москва (1982).
2. A. Inoue, Prog. Mater. Sci. **43**, 365 (1998).
3. В.П. Набережных, Б.И. Селяков, В.И. Ткач, Э.П. Фельдман, в сб.: Структура и свойства аморфных сплавов, УдГУ, Ижевск (1985), № 7, с. 141.
4. R. Sellger, W. Löser, Acta metall. **34**, 831 (1986).
5. V.I. Tkatch, S.N. Denisenko, B.I. Selyakov, Acta metall. mater. **43**, 2485 (1995).
6. А.Н. Колмогоров, Изв. АН СССР. Отдел. матем. и естеств. наук. № 3, 355 (1937).
7. В.З. Беленький, Геометрико-вероятностные модели кристаллизации, Наука, Москва (1980).
8. G. Yu, J.K.L. Lai, J. Appl. Phys. **79**, 3504 (1996).
9. А.Б. Лысенко, О.В. Шулешова, Тезисы докл. X Национальной конф. по росту кристаллов, ИК РАН, Москва (2002), с. 443.
10. А.Б. Лысенко, Г.В. Борисова, О.Л. Кравец, ФТВД **14**, № 1, 44 (2004).
11. А.А. Самарский, Введение в численные методы, Наука, Москва (1987).
12. Е.А. Волков, Численные методы, Наука, Москва (1982).
13. Дж. Кристиан, Теория превращений в металлах и сплавах, Ч. 1. Термодинамика и общая кинетическая теория, Мир, Москва (1978).
14. А.А. Чернов, Современная кристаллография **3**, 7 (1980).
15. Д.Е. Овсиенко, Зарождение и рост кристаллов из расплава, Наукова думка, Киев (1994).

16. В.П. Скрипов, В.П. Коверда, Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей, Наука, Москва (1984).
17. А.Б. Лысенко, А.А. Якунин, В.И. Ткач, Г.В. Борисова, в сб.: Аморфные металлические сплавы, Металлургия, Москва (1983), с. 47.
18. В.И. Ткач, А.Б. Лысенко, Н.Н. Козина, в сб.: Вопросы формирования метастабильной структуры сплавов, ДГУ, Днепропетровск (1983), с. 3.
19. H. Jones, Rep. Prog. Phys. **36**, 1425 (1973).
20. P.G. Boswell, G.A. Chadwick, Scr. Metall. **11**, 459 (1977).

*A.B. Lysenko, O.L. Kravets, G.V. Borisova*

## MODELING OF MICROSTRUCTURE PARAMETERS OF RAPIDLY SOLIDIFIED METALS

With use of developed algorithm of a self-consistent solution of thermal and kinetic problems the growth kinetics of crystals in thin layers of aluminum cooled on a massive copper substrate were explored. For layers 0.05 to 50  $\mu\text{m}$  thick the most probable sizes of crystals and their total volume density number in a unit volume were calculated. The relations between the structural parameters of rapidly cooled foils and the melt cooling rate have been obtained which agree with the literature data.

**Fig. 1.** Kinetic curves for growth of crystals nucleating in aluminum melt layer 0.05  $\mu\text{m}$  thick at various moments of reduced time  $t_{ir}$ : 0.08 (1); 0.59 (2); 0.85 (3)

**Fig. 2.** Model plots of crystals allocation in size for quenched aluminum foils of thickness,  $\mu\text{m}$ : 0.05 (1); 0.5 (2); 5 (3); 50 (4)

**Fig. 3.** Dependences of the most probable sizes of crystals (1, 3) and their total number in a unit volume (2) vs. cooling rate of Al melt: 1, 2 – model results; 3 – calculation by relation from [20]; solid line – calculation by formula (23); dashed line – calculation by formula (24)

PACS: 64.75.+g

Л.И. Смирнов, Т.А. Щеголева

## РАСТВОРИМОСТЬ ВОДОРОДА И ДРУГИХ ДВУХАТОМНЫХ ГАЗОВ В МЕТАЛЛАХ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Донецкий национальный технический университет  
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83015, Украина

Статья поступила в редакцию 13 июня 2006 года

*Рассмотрено равновесие двухатомного газа с металлом-растворителем при произвольных давлениях газа. В конфигурационном приближении с учетом собственного объема растворенных атомов получена зависимость растворимости газа от его давления над металлом с ГЦК-решеткой. Показано, что немонотонная зависимость растворимости газа от его давления над металлом не может реализовываться, и что выполнение закона Сивертса в более широком диапазоне давлений, чем это следует из более простых теоретических моделей, связано с частичной компенсацией вкладов, обусловленных неидеальностью газа и изменением объема металла при растворении газа.*

Растворимость водорода в металлах при невысоких давлениях и соответственно малых концентрациях водорода хорошо изучена [1]. Ее зависимость от давления водорода в газовой фазе  $p$  с достаточной точностью описывается законом Сивертса  $c = Kp^{1/2}$ , где  $c$  – предельная равновесная концентрация водорода в металле, которую и называют растворимостью;  $K$  – константа Сивертса, зависящая от температуры и свойств металла-растворителя.

При повышении давления отклонения поведения водорода в газовой фазе от идеального становятся значительными. Однако закон Сивертса, справедливый, казалось бы, только при достаточно низких давлениях и соответственно малых концентрациях водорода (это следует из простых теоретических соображений [1–3]), выполняется для многих металлов с достаточной точностью и при весьма высоких давлениях [1]. Как отмечено в работе [4] (см. также [5]), это может объясняться взаимной компенсацией вкладов, обусловленных неидеальностью газообразного водорода и изменением объема при растворении водорода. Так ли это, пока остается неясным.

В гидридообразующих металлах (энтальпия растворения которых отрицательна) при не слишком высоких температурах происходит распад твердого раствора с образованием гидридной фазы [2,3,6]. (Следует отметить, что при достаточно высоком давлении многие переходные металлы, для ко-

торых ранее это не предполагалось, образуют гидриды [7]). Равновесные характеристики гидридного превращения и соответствующие фазовые диаграммы рассчитаны для системы палладий–водород в работах [3,6,8,9].

При более высоких температурах фазовый распад не происходит, но отклонения от закона Сивертса при больших давлениях также могут быть существенными. Это ясно уже из того обстоятельства, что концентрация поглощенного металлом водорода ограничена, а значения давления в принципе могут быть любыми. Из экспериментальных кривых, приведенных в [5], видно, что при больших (около 1.4 GPa) давлениях рост концентрации с повышением давления сильно замедляется, но зависимость остается монотонной. В работе [5] высказано предположение, что компенсация указанных выше вкладов могла бы быть даже избыточной, и тогда концентрация уменьшалась бы с ростом давления.

Из общих соображений ясно, что при повышении внешнего давления термодинамический потенциал Гиббса

$$G = F + pV \quad (1)$$

и соответствующий химический потенциал водородной подсистемы в металле должны увеличиваться, что вызовет уменьшение растворимости водорода. Если же внешнее давление создается только самим газообразным водородом над металлом, то борьба двух указанных тенденций – возрастания концентрации, связанной с проникновением водорода из газовой фазы, и возможного уменьшения ее при повышении внешнего давления – действительно могла бы привести к реализации немонотонной зависимости.

В работах [3,6,8,9], в которых основное внимание уделялось фазовому расслоению при сравнительно невысоких давлениях, эта возможность не рассматривалась, поскольку в них не учитывался собственный объем растворенных атомов. Соответственно не учитывалось изменение объема металла-растворителя при сорбции водорода, т.е. использовалась модель постоянного объема [10].

Целью настоящей работы является расчет зависимости растворимости водорода в металлах от его давления в газовой фазе с учетом собственного объема растворенных атомов водорода и выяснение вопроса о том, может ли реализоваться уменьшение растворимости с ростом давления водорода над металлом. Расчет ведется в конфигурационном приближении. Поскольку в этом приближении не учитываются специфические особенности водорода, результаты могут быть распространены и на другие двухатомные газы (но для краткости мы всюду используем «водородную» терминологию).

Примем обычные приближения теории сплавов внедрения [10]: конфигурационное приближение в рамках модели парного взаимодействия атомов и приближение среднего поля для взаимодействия атомов. Энергии взаимодействия атомов будем считать, следуя [10], параметрами теории. Кроме того, рассмотрение будем вести в однофазной области, предполагая состояние полного термодинамического равновесия. Для определенности будем счи-

тать, что металл-растворитель имеет ГЦК-решетку, в которой атомы водорода могут занимать только октаэдрические междоузлия.

Удобным инструментом для учета собственного объема растворенных атомов является обобщенная решеточная модель [11], которая является обобщением модели переменного объема [12,13]. Ранее обобщенная решеточная модель успешно применялась для описания и объяснения как равновесных, так и кинетических свойств многокомпонентных систем [11,14–16].

В соответствии с обобщенной решеточной моделью каждому атому системы приписывается постоянный собственный объем. При этом не занятые атомами участки пространства – «дырки», к которым можно отнести, например, вакансии на узлах и вакантные междоузлия – считаются равноправными компонентами системы, которые тоже имеют свой собственный объем. Принимается, что атомы и «дырки» плотно заполняют весь объем, занимаемый системой.

В настоящей работе, акцентируя внимание на водородной подсистеме, пренебрежем наличием вакансий в металле-растворителе. Тогда полный объем, занимаемый металлом-растворителем вместе с растворенными атомами водорода, можно в рамках обобщенной решеточной модели представить в виде

$$V = V' + \omega_H N_H + \omega_0 N_0, \quad (2)$$

где  $\omega_H$  и  $\omega_0$  – собственные объемы соответственно растворенного атома водорода и вакантного (не заполненного атомами водорода) октаэдрического междоузлия,  $N_H$  и  $N_0$  – соответственно количества атомов водорода и вакантных междоузлий в металле,  $V' = \text{const}$  – остальной объем.

Введем концентрации  $c$  атомов водорода и вакантных междоузлий  $c_0$ , отнесенные к полному количеству  $N$  октаэдрических междоузлий (в ГЦК-решетке оно равно числу атомов металла):

$$c = \frac{N_H}{N}, \quad c_0 = \frac{N_0}{N} = 1 - c, \quad (3)$$

тогда

$$V = V' + N(\omega_H c + \omega_0 c_0) = V' + N[\omega_0 + (\omega_H - \omega_0)c]. \quad (4)$$

Конфигурационная свободная энергия водородной подсистемы, отнесенная к одному междоузлию, в приближении среднего поля записывается в виде [3,6,8,10]:

$$f = \frac{F}{N} = U_H c + \frac{U_{HH}}{2} c^2 + kT(c \ln c + c_0 \ln c_0), \quad (5)$$

где  $U_H$  – энергия связи (с учетом энергии диссоциации молекулы  $H_2$ ) растворенного атома водорода с металлом;  $U_{HH}$  – энергетический параметр, характеризующий взаимодействие между атомами водорода в металле (этот параметр равен фурье-компоненте потенциала взаимодействия Н–Н при ну-

левом значении волнового вектора [17]), в приближении ближайших соседей  $U_{\text{HH}} = zu_{\text{HH}}$ , где для ГЦК-решетки  $z = 12$ , а  $u_{\text{HH}}$  – энергия взаимодействия двух атомов водорода, находящихся в соседних междоузлиях.

Химический потенциал водородной подсистемы, соответствующий термодинамическому потенциалу Гиббса (1) со свободной энергией (5)

$$\mu_{\text{H}} = \left( \frac{\partial G}{\partial N_{\text{H}}} \right)_{T,p} = \left( \frac{\partial f}{\partial c} \right)_T + \frac{p}{N} \left( \frac{\partial V}{\partial c} \right)_{T,p}, \quad (6)$$

следует вычислять с учетом связи (4) между концентрациями  $c$  и  $c_0$ , тогда

$$\mu_{\text{H}} = \left( \frac{\partial f}{\partial c} \right)_{T,c_0} + \left( \frac{\partial f}{\partial c_0} \right)_{T,c} \left( \frac{\partial c_0}{\partial c} \right)_{T,p} + p(\omega_{\text{H}} - \omega_0). \quad (7)$$

Из первой формулы (4) следует, что при фиксированном объеме аналогично [11,16]:

$$\left( \frac{\partial c_0}{\partial c} \right)_{T,p} = -\frac{\omega_{\text{H}}}{\omega_0}, \quad (8)$$

и для химического потенциала водородной подсистемы в металле после дифференцирования (5) получим

$$\mu_{\text{H}} = \mu_{\text{H}}^0 + U_{\text{HH}}c + kT[\ln c - \alpha \ln(1-c)] + p\Omega_{\text{H}}, \quad (9)$$

где введены обозначения

$$\alpha = \frac{\omega_{\text{H}}}{\omega_0}, \quad \Omega_{\text{H}} = \omega_{\text{H}} - \omega_0, \quad \mu_{\text{H}}^0 = U_{\text{H}} - kT(\alpha - 1). \quad (10)$$

Величина  $\Omega_{\text{H}}$  равна изменению объема металла при растворении одного атома водорода. При  $\Omega_{\text{H}} = 0$ ,  $\alpha = 1$ , т.е. без учета изменения объема при растворении водорода, формула (10) переходит в известное выражение [3,6,8,9], которое получается в модели постоянного объема.

Приступая к нахождению зависимости концентрации водорода от давления, запишем условие равновесия системы металл–водород [1–3]:

$$\frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}}, \quad (11)$$

где  $\mu_{\text{H}_2}$  – химический потенциал водорода в газовой фазе. При больших давлениях следует учитывать отклонения от идеального поведения газообразного водорода. В [5] это делается формально заменой давления на летучесть водорода, которая протабулирована в интервале температур от  $-175$  до  $150^\circ\text{C}$  и давлений до  $0.3$  МПа [18]. Для описания состояния газа при более высоких давлениях и температурах можно использовать вириальное разложение, причем поскольку правая часть (11) записана в приближении парного

взаимодействия, то и в этом разложении для сохранения той же точности достаточно ограничиться вторым вириальным коэффициентом. В [19] показано, что в сочетании с учетом собственного объема молекул газа это приводит к уравнению Ван-дер-Ваальса, которое в действительности качественно правильно описывает состояние неидеального газа в более широком интервале температур и давлений, чем это следует из процедуры его вывода. Здесь, с целью получить результаты в аналитической форме, аппроксимируем состояние газообразного водорода уравнением Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = kT, \quad (12)$$

где  $v = V / N_{\text{H}_2}$  – удельный объем водорода ( $V$  – объем газообразного водорода,  $N_{\text{H}_2}$  – количество молекул водорода). Константы  $a$  и  $b$  в (12) нормированы на одну молекулу, значения этих констант ниже будут рассматриваться как эмпирические, т.е. как наилучшим образом соответствующие опыту.

Свободная энергия газа Ван-дер-Ваальса записывается в виде [19]:

$$F = F_0 + N_{\text{H}_2} kT \ln \frac{N_{\text{H}_2}}{V - N_{\text{H}_2}} - N_{\text{H}_2} kT - \frac{N_{\text{H}_2}^2 a}{V}, \quad (13)$$

где  $F_0$  – часть свободной энергии, включающая внутренние степени свободы молекулы (она зависит только от температуры и характеристик молекулы). Тогда химический потенциал газообразного водорода

$$\mu_{\text{H}_2} = \left( \frac{\partial F}{\partial N_{\text{H}_2}} \right)_{T,V} \quad (14)$$

с учетом (12) оказывается равным

$$\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}_2}^0 + kT \ln \left( p + \frac{a}{v^2} \right) + \frac{bkT}{v-b} - \frac{2a}{v} \quad (15)$$

или

$$\mu_{\text{H}_2} = kT \ln \frac{p + \frac{a}{v^2}}{p_0} + \frac{bkT}{v-b} - \frac{2a}{v}, \quad (16)$$

где мы обозначили

$$p_0 = \exp \left( - \frac{\mu_{\text{H}_2}^0}{kT} \right). \quad (17)$$

Считая колебательные степени свободы замороженными, а вращение молекул – квазиклассическим,  $p_0$  можно записать в виде [6,19]:

$$p_0 = \left( \frac{m_H}{\pi} \right)^{3/2} \frac{J}{\hbar^5} (kT)^{7/2}, \quad (18)$$

где  $m_H$  – масса атома водорода,  $J$  – момент инерции молекулы водорода,  $\hbar = h/2\pi$  – постоянная Планка.

Из (11), (9) и (16) следует связь концентрации растворенного в металле водорода с его внешним давлением

$$\mu_H^0 + U_{HH}c + kT \ln \frac{c}{(1-c)^\alpha} + p\Omega_H = \frac{kT}{2} \ln \left( \frac{p + \frac{a}{v^2}}{p_0} \right) + \frac{bkT}{2(v-b)} - \frac{a}{v}. \quad (19)$$

Эту связь можно с учетом уравнения состояния (12) представить в виде

$$\frac{c}{(1-c)^\alpha} = \sqrt{\frac{p + a/v^2}{p_0}} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right), \quad (20)$$

где теплота растворения

$$H = \mu_H^0 + U_{HH}c - \left( \frac{b}{2} - \Omega_H \right) p + \frac{a}{v} \left( 1 - \frac{b}{2v} \right) \quad (21)$$

зависит от  $c$ ,  $p$  и  $v$ .

Равновесная концентрация (растворимость)  $c$  может быть найдена как решение трансцендентного уравнения (20). Следует иметь в виду, что удельный объем  $v$  согласно (12) является функцией  $p$  и  $T$ , а потому и растворимость, и теплота растворения в конечном счете также зависят от температуры и давления.

При низких давлениях и соответственно малых концентрациях (20) переходит в известное [1–3] соотношение  $c = K\sqrt{p} \exp(-H_0/kT)$ , где  $H_0 = \mu_H^0$  – величина постоянная;  $K$  – константа Сивертса. Видно, что в этом частном случае закон Сивертса выполняется.

Более подробный анализ можно выполнить, если представить связь (19), (20) в дифференциальной форме. Вычисляя дифференциалы от обеих частей (19) при постоянной температуре с учетом соотношения

$$dv = \frac{(v-b)^2}{kT - 2a(v-b)^2/v^3} dp, \quad (22)$$

вытекающего из уравнения состояния (12), получим

$$\frac{dc}{dp} = \frac{v - 2\Omega_H}{2 \left\{ U_{HH} + \frac{kT[1 + (\alpha-1)c]}{c(1-c)} \right\}}. \quad (23)$$



Это уравнение является более общим, чем (20), поскольку в нем не фигурируют константы газа Ван-дер-Ваальса. Следовательно, уравнение (23) применимо к любому газу, состояние которого может описываться и другим уравнением, отличным от уравнения Ван-дер-Ваальса.

Прежде всего следует отметить, что, поскольку для двухатомных газов при растворении в металле всегда  $\nu > 2\Omega_{\text{H}}$ , в однофазной области, когда знаменатель в (23) положителен, растворимость всегда будет монотонно расти с увеличением давления. Этим решается вопрос о возможности уменьшения растворимости с ростом давления газа над металлом – такое уменьшение не может реализоваться.

При низких давлениях и малых концентрациях в знаменателе (23) можно пренебречь энергетическим параметром  $U_{\text{HH}}$  по сравнению со вторым слагаемым, а в числителе – собственным объемом растворенного атома водорода по сравнению с удельным объемом. Водород в этих условиях можно считать идеальным газом, соответственно  $\nu = kT/p$ . Тогда при  $c \ll 1$  имеем  $dc/dp = c/2p$ , иными словами, снова приходим к закону Сивертса.

При высоких давлениях следует ожидать, что все междоузлия будут заполняться, т.е. концентрация водорода будет стремиться к единице. Тогда в (23) снова можно пренебречь параметром  $U_{\text{HH}}$ , и, полагая в квадратных скобках  $c \rightarrow 1$ , получим

$$\frac{dc}{dp} \approx \frac{\nu - 2\Omega_{\text{H}}}{2\alpha kT} (1 - c). \quad (24)$$

При  $c \rightarrow 1$  будет  $dc/dp \rightarrow 0$ . Заметим, что здесь не только выражение в скобках, но и удельный объем уменьшаются с ростом давления.

При не очень высоких давлениях, когда газ еще можно считать идеальным, общая формула (23) переходит в выражение

$$\frac{dc}{dp} = \frac{kT/p - 2\Omega_{\text{H}}}{2 \left\{ U_{\text{HH}} + \frac{kT[1 + (\alpha - 1)c]}{c(1 - c)} \right\}}. \quad (25)$$

Если между растворенными атомами преобладает упругое (деформационное) взаимодействие [2], которое всегда является притягивающим,  $U_{\text{HH}} < 0$ , то при понижении температуры знаменатель в (25) обращается в нуль и далее становится отрицательным, что соответствует фазовому расслоению системы [17]. Формула (25) (см. также [16]) обобщает упомянутые выше результаты [3,6,8,9] для системы Pd–H.

К сожалению, в литературе отсутствуют сведения об экспериментальной зависимости  $c(p)$  для двухатомных газов (кроме водорода) в широком интервале давлений. Численные оценки с сопоставлением теории с экспериментом для водорода требуют привлечения сведений о специфических особенностях водорода и будут опубликованы отдельно.

1. П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Водород в металлах и сплавах, Металлургия, Москва (1974).
2. Водород в металлах, Г. Алефельд, И. Фелькль (ред.), Мир, Москва (1981).
3. Э. Вике, Х. Бродовский, в кн.: Водород в металлах, Г. Алефельд, И. Фелькль (ред.), Мир, Москва (1981).
4. И.Р. Кричевский, ЖФХ **9**, 867 (1937).
5. В. Барановский, в кн.: Водород в металлах, Г. Алефельд, И. Фелькль (ред.), Мир, Москва (1981), с. 190.
6. J.R. Lacher, Proc. Roy. Soc. **A161**, 525 (1937).
7. Е.Г. Понятовский, В.Е. Антонов, И.Т. Белаиш, Неорганические материалы **14**, 1570 (1978).
8. Л.И. Смирнов, Э.В. Рузин, В.А. Гольцов, УФЖ **30**, 1392 (1985).
9. L.I. Smirnov, D.A. Pronchenko, Int. J. Hydrogen Energy **27**, 825 (2002).
10. А.А. Смирнов, Теория сплавов внедрения, Наука, Москва (1979).
11. А.Ю. Захаров, С.В. Терехов, в сб.: Математические задачи химической термодинамики, (1985), с. 173.
12. А.А. Смирнов, Теория диффузии в сплавах внедрения, Наукова думка, Киев (1982).
13. А.А. Смирнов, Обобщенная теория упорядочения сплавов, Наукова думка, Киев (1986).
14. А.Ю. Захаров, Е.И. Пипка, ФТТ **23**, 3159 (1981).
15. А.Ю. Захаров, С.В. Терехов, ФММ **59**, 261 (1985).
16. Л.И. Смирнов, Д.А. Пронченко, в сб.: Благородные и редкие металлы: Труды IV международной конференции «Благородные и редкие металлы. БРМ-2003», ДонНТУ (2003), с. 543.
17. А.Г. Хачатурян, Теория фазовых превращений и структура твердых растворов, Наука, Москва (1974).
18. A. Michels, W. de Graaf, T. Wassenaar, J.M. Levelt, P. Louverse, Physica **25**, 25 (1959).
19. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Статистическая физика, Наука, Москва (1976).

*L.I. Smirnov, T.A. Shchegoleva*

## THE SOLUBILITY OF HYDROGEN AND OTHER TWO-ATOMIC GASES IN THE METALS AT HIGH PRESSURES

In this paper, a theory of the equilibrium of two-atomic gas with metal-solvent at arbitrary gas pressures is considered. The dependence of gas solubility on gas pressure over the fcc metal is obtained within configuration approximation with allowance for volume occupied by dissolved gas atoms. It is shown that nonmonotonic dependence of gas solubility on its pressure over the metal cannot be realized. Also, execution of Sieverts' law in the area wider than the more simple theoretical models suggest, is associated with partial compensation of the contribution that is due to non-ideality of gas and to the contribution that is due to change of metal volume on gas dissolving.

PACS: 05.70.Ce, 05.70.Ln, 62.20.Mk

Л.С. Метлов

## ТЕРМОДИНАМИКА СИЛЬНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ВЕЩЕСТВО

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

Статья поступила в редакцию 13 января 2006 года

*Предложена модель формирования равновесного размера нанозерен при обработке металлов методами интенсивных пластических деформаций (ИПД) с учетом влияния температур. Получены условия формирования предельного размера нанозерен. Из модели следует возможность достижения в процессе обработки аморфного состояния в области либо высоких механических напряжений (высокая скорость деформирования), либо промежуточных напряжений, но с начальным размером нанозерен меньше некоторого критического значения. Приготовление материала с таким размером зерен должно осуществляться методами, отличными от ИПД. Модель показывает, что с понижением температуры предельный размер нанозерен уменьшается. Необходимого размера нанозерен можно добиться как увеличением внешних нагрузок, так и понижением температуры. При низких температурах обычными методами гидроэкструзии можно достигнуть такого же размера нанозерен, как и методами ИПД при высоких температурах.*

### Введение

ИПД – один из перспективных современных методов получения объемных наноматериалов. Фактически, при ИПД за счет внешней работы осуществляется энергетическая накачка образца. Часть энергии, сравнительно небольшая, идет на нагревание образца, но большая часть запасается в виде дополнительных границ и других неоднородностей, влекущих за собой фрагментацию образца.

Известные теории процесса ИПД базируются на механическом подходе и являются достаточно, а может быть и избыточно, детализированными [1]. В то же время имеются отдельные экспериментальные факты и закономерности, которые не удается объяснить в рамках существующих теорий. В настоящее время сложной проблемой теории процессов ИПД является объяснение существования предельного минимального размера зерна или так называемой предельной микроструктуры [2–4]. Данное свойство материала вводится в существующие теории [1] как параметр, задаваемый «руками», а не выводится как ее следствие. Кроме того, в этих теориях не учитывается

влияние на фрагментацию материала при ИПД температуры, при которой протекает процесс. В то же время экспериментально установлено, что снижение температуры при ИПД существенно уменьшает величину предельного размера зерна до такой степени, что того же уровня фрагментации можно добиться, не прибегая к сложным методам ИПД, а в рамках традиционных технологий гидроэкструзии [5].

Все это стимулирует поиск новых подходов к построению теории ИПД, в том числе на базе первых принципов, например термодинамики. В настоящее время ощущается дефицит «грубых» теорий, которые, не вдаваясь в излишние детали, позволили бы понять основные и принципиальные стороны процесса. Ранее был развит вариант термодинамической теории разрушения квазихрупких тел [6–8]. В настоящей работе идеи, развитые там, обобщаются на процессы ИПД, что позволило объяснить упомянутые выше факты.

### 1. Термодинамика разрушения квазихрупких тел

По сути, ИПД является сильно неравновесным процессом, для описания которого было бы уместно прибегнуть к специальному аппарату неравновесной термодинамики (см., напр., [9]). Однако известно, что в отдельных случаях удается исходно неравновесные процессы описать в рамках равновесной термодинамики. Классический пример тому – теория фазовых переходов Ландау. Известно, что для описания неравновесных процессов необходимо задавать большее количество независимых параметров, чем для описания аналогичных равновесных процессов [10]. В теории Ландау дополнительным параметром является параметр порядка [12], в других теориях – так называемые внутренние параметры [13,14]. Введение подобных параметров позволило свести описание неравновесных по сути процессов к описанию их как равновесных.

На первой стадии исследования плотность дефектов  $h$  или средняя энергия дефекта  $\phi$  (параметры порядка) рассматривались как внешние, и для них записывалось основное соотношение термодинамики

$$du = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e + Tds + \phi dh, \quad (1)$$

где  $u$  – плотность внутренней энергии,  $\text{J/m}^3$ ;  $T$  – температура,  $\text{K}$ ;  $s$  – плотность энтропии,  $\text{J}/(\text{K}\cdot\text{m}^3)$ ;  $\sigma_{ij}$  – тензор напряжений,  $\text{N/m}^2$ ;  $\varepsilon_{ij}^e$  – упругая часть тензора деформаций.

Соотношение (1) означает, что при всех прочих в термодинамическом отношении одинаковых параметрах системы ее внутренняя энергия будет увеличиваться, если число дефектов будет возрастать. Энергия дефекта при этом остается постоянной, и ее значение определяется внутренними процессами, поддерживающими систему в равновесном состоянии. Число же дефектов в данном случае не может изменяться за счет внутренних процессов, а обусловлено их притоком от внешних источников.

Следует отметить, что в выражении (1) два последних слагаемых одинаковы по конструкции. Дефекты безвозвратно ответвляют часть энергии от работы внешних сил, препятствуя последней переходить в тепло, как этого требуют законы термодинамики. В связи с этим  $\phi$  можно трактовать как среднюю энергию, приходящуюся на один дефект [8]. Дополнительная внутренняя энергия, связанная с появлением отдельного дефекта, пропорциональна его размерам, а увеличение этой энергии равносильно увеличению среднего размера дефекта. Дополнительная энергия обусловлена прямым разрывом связей, формированием свободных поверхностей, перестройкой атомарной структуры в окрестности дефекта и т.д.

Осуществляя преобразование Лежандра внутренней энергии по переменным  $T, s$  [10,11] и  $\phi, h$ , получим выражение для дифференциала свободной энергии:

$$df = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e - s dT - h d\phi. \quad (2)$$

Этот прием позволяет определить свободную энергию как для равновесного процесса, построить ее график, и только потом рассматривать смену состояний вдоль точек этого графика как неравновесный процесс.

Свободная энергия тем выше, чем больше выполнена работа внешних сил  $\sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e$  и чем больше способны отдать свою энергию тепловое движение при охлаждении  $dT < 0$  и дефекты при залечивании  $d\phi < 0$ . При этом само количество дефектов не изменяется (или изменяется очень медленно).

В предположении наличия внешнего резервуара дефектов, который поддерживал бы их плотность на постоянном уровне, свободная энергия является полным дифференциалом в переменных  $T, \varepsilon_{ij}^e$  и  $\phi_k$ , а дуальные им термодинамические переменные будут равны:

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T}, \quad \sigma_{ij} = \frac{\partial f}{\partial \varepsilon_{ij}^e}, \quad h = -\frac{\partial f}{\partial \phi}. \quad (3)$$

В частном случае изотермических процессов справедливо

$$df = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e - h d\phi. \quad (4)$$

Следует отметить, что в духе основного закона термодинамики (1) соотношения (3) описывают внешние воздействия на систему. Если, например, движение дефектов через границы системы, необходимое для поддержания равновесного состояния, отсутствует, то указанный в (3) параметр  $h$  следует считать внутренним, и тогда он будет медленно релаксировать к некоторому стационарному значению, определяемому минимумом свободной энергии из условия [12,15]:

$$\frac{\partial f}{\partial \phi} = 0. \quad (5)$$

Поскольку определение явного вида для плотности свободной энергии является трудноразрешимой задачей, применим стандартный в таких случаях прием – разложение свободной энергии в ряд по ее аргументам, вплоть до кубических слагаемых [7,8]:

$$f(\varepsilon_{ij}, \varphi) = f_0 - h_0 \varphi + \frac{1}{2} a \varphi^2 - \frac{1}{3} b \varphi^3 + \frac{1}{2} \lambda (\varepsilon_{ii}^e)^2 + \mu (\varepsilon_{ij}^e)^2 - g \varphi \varepsilon_{ii}^e - \frac{1}{2} \bar{\lambda} \varphi (\varepsilon_{ii}^e)^2 - \bar{\mu} \varphi (\varepsilon_{ij}^e)^2 + e \varphi^2 \varepsilon_{ii}^e + \dots \quad (6)$$

Соответствующие ему уравнения состояния, следующие из (3), имеют вид

$$h = h_0 - a \varphi + b \varphi^2 + g \varepsilon_{ii}^e + \frac{1}{2} \bar{\lambda} (\varepsilon_{ii}^e)^2 + \bar{\mu} (\varepsilon_{ij}^e)^2 - 2e \varphi \varepsilon_{ii}^e + \dots, \quad (7)$$

$$\sigma_{ij} = \lambda \varepsilon_{ii}^e \delta_{ij} + 2\mu \varepsilon_{ij}^e - g \varphi \delta_{ij} - \bar{\lambda} \varphi \varepsilon_{ii}^e \delta_{ij} - 2\bar{\mu} \varphi \varepsilon_{ij}^e + e \varphi^2 \delta_{ij} + \dots$$

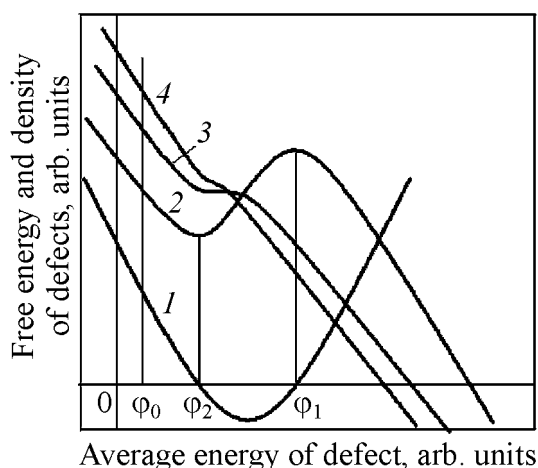
Здесь постоянная  $h_0$  – плотность микротрещин, для которой значение средней энергии микротрещины  $\varphi$  в свободном состоянии формально равно нулю. Постоянная  $a$  характеризует уменьшение энергии  $\varphi$  в поле других микротрещин (в материале, эффективно ослабленном другими микротрещинами). Поэтому она имеет противоположный знак относительно постоянной  $h_0$ . Постоянная  $b$  отвечает за разрушение материала, при котором происходит существенное увеличение размеров дефектов за счет их слияния и увеличение их количества. Знак минус указывает на то, что энергия, запасенная микротрещинами, оказывается потерянной для совершения работы. Кроме того, такой выбор знака обеспечивает естественную возможность описать разрушение материала при больших значениях средней энергии дефекта  $\varphi$ . Параметр  $g$  отвечает за влияние внешних механических напряжений на образование микротрещин – при всесторонне сжимающих напряжениях  $\varepsilon_{ij}^e < 0$  он вызывает уменьшение продуцирования микротрещин  $h$ , при всестороннем растяжении – наоборот, их увеличение. Параметры  $\bar{\lambda}$  и  $\bar{\mu}$  (в отличие от  $g$ ) всегда приводят к росту дефектности материала при всестороннем растяжении и сжатии, а также сдвиговом нагружении.

Если объединить слагаемые, стоящие при одинаковых степенях  $\varphi$ , то эффективные константы теории будут

$$h_0^* = h_0 + g \varepsilon_{ii}^e + \frac{1}{2} \bar{\lambda} (\varepsilon_{ii}^e)^2 + \bar{\mu} (\varepsilon_{ij}^e)^2, \quad (8)$$

$$a^* = a + 2e \varepsilon_{ii}^e.$$

График свободной энергии в данном приближении представляет собой кубическую параболу (рис. 1). В зависимости от знака детерминанта  $D = (a^*)^2 + 4b(h - h_0^*)$  возможны три формы кубической параболы – с двумя экстремумами (кривая 2), с точкой перегиба (кривая 3) и монотонно спа-



**Рис. 1.** Схематическое изображение зависимости плотности дефектов и свободной энергии от средней энергии дефектов: 1 – уравнение состояния  $h = h(\varphi)$  (см. уравнение (7)); 2 – парабола с двумя экстремумами; 3 – с точкой перегиба; 4 – ниспадающая

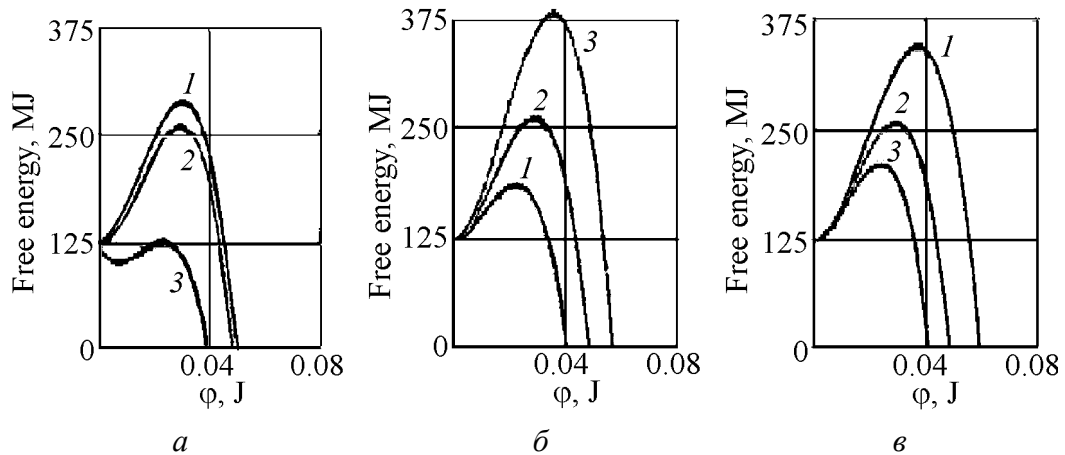
непрерывный переход системы от одной ветви к другой. Для свободной энергии, описываемой кривой 3, график уравнения состояния будет касаться оси абсцисс, а для описываемой кривой 4 будет лежать над ней. При этом во всех случаях с ростом средней энергии дефекта плотность дефектов сначала уменьшается, а затем увеличивается. Это означает, что благодаря внутренним процессам материал в таком напряженном состоянии (при заданном  $\varepsilon_{ij}^e$ ) сначала стремится консолидироваться, и только затем разуплотниться и разрушиться. Наличие щели для свободной энергии (рис. 1, кривая 2) приведет к тому, что переход от процесса консолидации к стадии разрушения не может быть осуществлен только за счет внутренних процессов. В этом случае материал будет устойчив и не будет разрушаться в течение неограниченного времени.

Левый экстремум свободной энергии (рис. 1, кривая 2) представляет собой минимум, и соответствующее ему состояние является устойчивым. Правый экстремум представляет собой максимум, и соответствующее ему состояние является неустойчивым, провоцирующим разрушение материала. Разница энергии в этих двух состояниях представляет собой энергетическую щель или энергетический барьер. Наличие такого барьера является предпосылкой для длительной устойчивости материала и выполненных из него конструкций. При переходе материала в напряженное состояние, которое описывается свободной энергией (рис. 1, кривые 3, 4), потенциальный барьер исчезает, и материал находится в состоянии медленного разрушения – типа крипа, что приводит, в конечном итоге, к его макроскопическому разрушению.

дающая (кривая 4). Какой из этих типов будет реализован в конкретном случае, зависит от соотношения параметров материала и от величины и характера напряженного состояния (значения тензора  $\varepsilon_{ij}^e$ ). Видно, что экстремумы свободной энергии при таком рассмотрении соответствуют нулевым значениям плотности дефектов, т.е. с точки зрения механики – сплошному бездефектному телу. Плотность дефектов между экстремумами согласно рис. 1 является отрицательной, что противоречит физическому смыслу. Благодаря этому между правой и левой ветвями свободной энергии в данном случае существует своего рода щель, запрещающая

Выберем для численных оценок в качестве набора базовых параметров модели следующие их значения:  $f_0 = 2 \cdot 10^8 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $h_0 = 10^9 \text{ m}^{-3}$ ,  $a = 1.1 \cdot 10^{12} \text{ J}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $b = 0.35 \cdot 10^{-14} \text{ J}^{-2} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\lambda = \mu = 0.208 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$ ,  $g = 1.5 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-3}$ ,  $\bar{\lambda} = 0$ ,  $\bar{\mu} = 3.5 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$ ,  $e = 5.6 \cdot 10^{10} \text{ J}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ . Значения компонентов тензора деформации во всех расчетах, если не оговорено иное, полагались постоянными и равными  $\varepsilon_{11}^e = \varepsilon_{22}^e = \varepsilon_{33}^e = 0.001$ , что соответствует всестороннему растяжению материала.

Изменения формы свободной энергии и высоты потенциального барьера от вариаций параметров модели проиллюстрированы на рис. 2. Уменьшение параметра  $h_0$  по сравнению с базовым значением увеличивает высоту потенциального барьера (кривая 1 на рис. 2,а), что равносильно повышению прочности материала. Это не противоречит известным представлениям, – чем меньше изначально нарушен материал, тем он прочнее. Изменение же параметра  $h_0$  на ту же самую величину в сторону увеличения приводит к более резкому уменьшению высоты потенциального барьера (кривая 3, рис. 2,а) и, соответственно, его прочности. Последнее свидетельствует о высокой чувствительности материала к его микроскопической нарушенности.



**Рис. 2.** Зависимость свободной энергии от средней избыточной энергии дефекта при вариациях параметров  $h_0$  (а),  $a$  (б),  $b$  (в) в сторону их уменьшения (кривые 1) и увеличения (кривые 3); 2 – базовые параметры

Следует отметить, что минимум свободной энергии при большем начальном микроскопическом разрушении (кривая 3, рис. 2,а) заметно сместился в сторону больших значений. Это означает, что в микроскопически более разрушенном материале в термодинамическом плане более выгодными являются состояния с большими средними энергиями микротрещин. Поскольку большей энергией обладают дефекты большего размера, потерю устойчивости материала можно связать с достижением микротрещинами некоторых критических размеров или их критических средних энергий.

Меньшие значения параметра  $a$  (кривая 1, рис. 2,б), наоборот, приводят к снижению потенциального барьера и описывают материалы с меньшей



прочностью, а его большие значения (рис. 2,б, кривая 3) описывают материалы с более высокой прочностью. Это можно объяснить тем, что снижение эффективных параметров материала при увеличении параметра  $a$ , учитывающего взаимодействие микротрещин со своим окружением, приводит к росту адаптационных возможностей различных частей материала, снижению концентрации внутренних напряжений, что и приводит к повышению его устойчивости.

Влияние параметра  $b$  на устойчивость внешне такое же, как и параметра  $h_0$  (сравни рис. 2,а и в). То есть с его уменьшением устойчивость повышается (кривая 1, рис. 2,в), а с ростом – снижается (кривая 3, рис. 2,в). Однако влияние параметра  $b$  осуществляется по другому механизму. А именно, с его ростом в большей степени стимулируются процессы слияния старых и генерации новых микротрещин, что и приводит к снижению прочности материала.

Если согласно (8) в выражении  $h_0^*$  ограничиться только линейным слагаемым по обратимым деформациям, пропорциональным  $\varepsilon_{ii}^e$ , то при растяжении  $\varepsilon_{ii}^e > 0$ , и с ростом уровня обратимых деформаций устойчивость снижается (рис. 2,а). При сжатии, наоборот,  $\varepsilon_{ii}^e < 0$ , и с ростом деформаций устойчивость возрастает, что согласуется с повседневным опытом. Последние два слагаемые в выражении  $h_0^*$  квадратичны по деформациям. Это значит, что при положительных значениях параметров  $\bar{\lambda}$  и  $\bar{\mu}$  устойчивость материала уменьшается в случае как растяжения, так и сжатия. При этом логично предположить, что  $\bar{\lambda} \ll \bar{\mu}$ , т.е. сдвиговые деформации играют основную роль в разрушении материала.

Представленную здесь теорию можно применить для качественного объяснения смены различных механизмов разрушения квазихрупких тел. Согласно кинетической теории Журкова [16–18] время ожидания до разрушения зависит от приложенного внешнего напряжения в экспоненциальной зависимости. Этот закон выполняется для большинства материалов самой различной природы (металлов, керамик, горных пород и т.д.), в самом широком диапазоне нагрузок. В то же время в области малых нагрузок кривая зависимости долговечности (прочности) от приложенного напряжения заламывается вверх в область больших времен долговечности [18]. Такая особенность естественно объясняется в рамках предложенной теории. При достаточно больших нагрузках кривая свободной энергии имеет ниспадающий характер, т.е. описывается кривой 4 на рис. 1, которая не имеет равновесного положения. Под действием такого напряжения твердое тело находится в режиме накопления микротрещин, что завершается, в конечном итоге, его разрушением по экспоненциальному закону. При малых же нагрузках кривая свободной энергии переходит в форму, имеющую один минимум. Наличие равновесного положения в этом случае приводит к тому, что система, попав в

него, будет находиться в нем неограниченно долго по сравнению с предыдущим случаем. Это и вызывает залом кривой прочности (или долговечности).

Интересно применение этой особенности для объяснения феномена, принадлежащего иной научной области, а именно, различия устойчивости горных выработок на больших и малых глубинах. Горные породы – это один из примеров типичных квазихрупких твердых тел, для описания которых также применима развитая здесь теория. Известно, что технологические выработки, проведенные на небольших глубинах, обладают достаточно высокой степенью устойчивости. Вокруг таких же выработок на больших глубинах наблюдаются явления аномально больших смещений горных пород внутрь свободного пространства, что вызывает быстрое уменьшение сечения выработки и, в конце концов, ее полное разрушение [10]. Согласно теории при малых значениях тензора деформации  $\varepsilon_{ij}$ , т.е. при малых глубинах (оценки приведены ниже) для горных пород, окружающих выработку, будет выполняться условие существования равновесного состояния (случай  $D < 0$ ), которое описывается свободной энергией с одним минимумом (кривая 2 на рис. 1). При увеличении сдвиговых деформаций (объемная деформация в упругом приближении равна нулю), т.е. при больших глубинах, характер зависимости свободной энергии изменится, и она будет описываться уже кривой, не имеющей экстремумов (кривая 3 на рис. 1). В этом случае система не имеет равновесных состояний (при  $D > 0$ ) и, значит, будет постоянно разрушаться.

Следовательно, введение в основное соотношение (5) термодинамики таких внутренних параметров, как средняя дополнительная энергия, приходящаяся на один дефект, и плотности дефектов, позволило придать физическое содержание, казалось бы, чисто механической задаче разрушения материала и применить для анализа неравновесных процессов стандартные методы равновесной термодинамики.

## 2. Термодинамика интенсивной пластической деформации

Следует отметить, что разрушение квазихрупких материалов под действием длительных нагрузжений (например, горные породы вокруг выработок на больших глубинах) выглядит более-менее обоснованным, поскольку эти процессы медленные (времена релаксации порядка нескольких месяцев) и, следовательно, квазиравновесные. В случае ИПД мы имеем дело, казалось бы, с противоположным асимптотическим пределом, а именно, с относительно быстро протекающими процессами (время одного цикла ИПД порядка секунды). Применимость методов равновесной термодинамики не очевидна и требует дополнительных пояснений или предположений.

Будем полагать, что процесс является стационарным, а возникающие сильно неравновесные потоки сбалансированы так, что они замкнуты сами на себя и слабо влияют на протекание остальных квазиравновесных процессов. Чтобы для квазиравновесных процессов, протекающих при ИПД, были

справедливы принципы равновесной термодинамики в приближении разреженного газа, следует показать, что частицы системы не взаимодействуют или, в крайнем случае, слабо взаимодействуют между собой. Если частицами системы в данном приближении рассматривать зерна металлической системы, то сильным взаимодействием частиц следует считать процессы, при которых происходит дробление зерен. Слабыми же взаимодействиями будем полагать процессы, при которых дробление зерен отсутствует или существенно замедляется. Тогда для режима ИПД, при котором достигается предельный размер нанозерна, перейдем в область слабого взаимодействия. Именно для описания эффекта достижения предельного размера зерна будут справедливы принципы равновесной термодинамики.

Выберем в качестве характеристики системы поверхностную плотность избыточной энергии границ  $\phi$ . Величина  $h$  имеет формальное значение параметра минимизации свободной энергии. Ее меру в стационарном состоянии можно определить как объемную плотность суммарной поверхности границ зерен. Связь параметра  $h$  со средним размером зерен зависит от формы последних. Полагая для простоты, что зерна имеют форму куба, для оценки его линейного размера  $l$  получим простое выражение  $l = 3/h$ . В соответствии с этим переопределяются и другие параметры приведенной в предыдущем разделе теории. Ограничиваясь, как и там, кубическим разложением свободной энергии и учитывая дополнительно температурную зависимость, получим три вида кривых кубической параболы (см. рис. 1).

С учетом температурного вклада свободная энергия будет иметь вид

$$f(\varepsilon_{ij}, \phi) = f_0 - h_0 \phi + \frac{1}{2} a \phi^2 - \frac{1}{3} b \phi^3 + \frac{1}{2} \lambda (\varepsilon_{ii}^e)^2 + \mu (\varepsilon_{ij}^e)^2 - g \phi \varepsilon_{ii}^e - \frac{1}{2} \bar{\lambda} \phi (\varepsilon_{ii}^e)^2 - \bar{\mu} \phi (\varepsilon_{ij}^e)^2 + e \phi^2 \varepsilon_{ii}^e + \alpha \phi T + \alpha_g \phi T \varepsilon_{ii}^e \dots \quad (9)$$

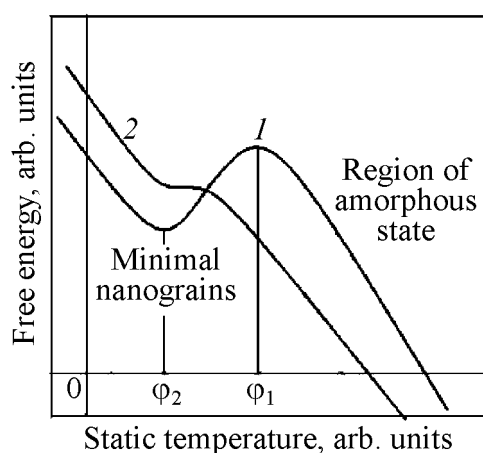


Рис. 3. Варианты режимов ИПД при различных нагрузках и температурах

Здесь дополнительные температурные слагаемые учитывают только линейные по  $\phi$  вклады.

Согласно принятым здесь определениям передвижение по графикам (рис. 3) в область высоких значений  $\phi$  равносильно формированию более мелких зерен. Движение вдоль ниспадающих ветвей графиков приводит к бесконечно мелкому зерну, что можно рассматривать как переход к аморфному состоянию. При промежуточных по величине внешних механических нагрузках (при малых нагрузках не реализуется пластическое течение)

система нанозерен имеет некоторое равновесное значение размера (кривая 1 на рис. 3), к которому оно стремится в процессе ИПД. Как правило, начальные размеры зерен велики, и в реальном процессе подход к минимуму осуществляется с правой части графика от малых значений  $\phi$ . При приближении к точке минимума свободной энергии скорость дробления зерна замедляется. Если какой-то иной технологией добиться размера зерен меньшего, чем минимальное значение для данного нагружения, то движение по графику будет осуществляться в противоположном направлении, т.е. размер зерна в процессе ИПД будет расти.

При увеличении внешней механической нагрузки, что равносильно увеличению скорости деформирования, кривая 1 на рис. 3 будет постепенно переходить в кривую 2, которая не имеет минимума в конечной области. В этом случае материал будет «фрагментироваться» до атомарных размеров, что равносильно переходу к аморфному состоянию. При этом для его осуществления необходимо значительно увеличивать скорость деформирования материала настолько, чтобы, несмотря на высокую степень диссипации энергии в неравновесной подсистеме, остаточной энергии хватило для дробления самих зерен в квазиравновесной подсистеме. Вполне возможно, что не для всех материалов существует такой переход, поскольку он зависит от взаимоотношения равновесной и неравновесной подсистем, что выходит за пределы постулатов данной упрощенной модели.

Следует отметить, что для описания режима аморфизации материала важное значение имеет наличие кубического вклада по  $\phi$ . Если константой  $b$  в выражении для свободной энергии пренебречь, то режимы аморфизации при промежуточных механических нагрузках исчезнут. При высоких нагрузках они могут возникнуть при обращении знака квадратной параболы, которая при определенной нагрузке повернется вершиной вверх (опрокинется).

Влияние температуры при ИПД учитывается перенормировкой постоянных теории, в данном приближении перенормировкой постоянной  $h_0$ . Понижение температур будет приводить к росту последней и, как уже было показано в предыдущем подразделе, к смещению вправо положения минимума свободной энергии по оси  $\phi$ , что означает формирование в процессе ИПД более мелких зерен. Таким образом, согласно данной модели можно утверждать, что понижение температуры будет приводить к формированию при ИПД более мелкого зерна при меньших внешних механических нагрузках. Это означает, что такого же измельчения зерен можно добиться в рамках классических методов гидроэкструзии, не прибегая к современным вариантам методов ИПД [5].

### Заключение

Таким образом, предложена термодинамическая модель фрагментации материала при обработке металлов методами ИПД. За счет выделения двух

подсистем удалось разделить неравновесные и квазиравновесные процессы при ИПД и для описания последних применить методы равновесной термодинамики. В рамках модели показана принципиальная возможность описания формирования предельного размера нанозерен и указаны возможные основные режимы обработки ИПД, а также способы управления процессом формирования нанозерен нужного масштаба. Установлено, что с понижением температуры размер зерен при ИПД уменьшается. Теория предсказывает возможность достижения в процессе ИПД аморфного состояния и указывает, какими свойствами должен обладать материал для наиболее легкого достижения аморфного состояния. Предложены пути дальнейшего обобщения модели.

1. Ya. Beygelzimer, *Mechanics of Materials* **37**, 753 (2005).
2. Я.Е. Бельгейзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков, Винтовая экструзия – процесс накопления деформаций, ТЕАН, Донецк (2003).
3. В.И. Копылов, В.Н. Чувильдеев, *Металлы* № 1, 22 (2004).
4. В.Н. Чувильдеев, В.И. Копылов, А.В. Нохрин, И.М. Макаров, Ю.Г. Лопатин, *Доклады РАН* **396**, 332 (2004).
5. П.А. Хаймович, Наноструктурирование монолитных металлов. Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий, Тезисы докладов МНТ-VIII, Обнинск, 14–18 июня 2005.
6. Л.С. Метлов, А.Ф. Морозов, *ФТВД* **7**, № 3, 58 (1997).
7. P. Van, B. Vasarhelyi, in: *Rock Mechanics in the National Interest*, D. Elsworth, J.P. Tinucci, K.A. Heasley (eds.), A.A. Balkema publishers, Liss–Abindon–Exton(PA)–Tokio (2001), V. 1, p. 767–773.
8. L.S. Metlov, <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0204361>, (1, print 17 Apr 2002).
9. И. Дьярмати, *Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы*, Мир, Москва (1974).
10. К.А. Путилов, *Термодинамика*, Наука, Москва (1971).
11. И.П. Базаров, *Термодинамика*, Высшая школа, Москва (1991).
12. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Теоретическая физика*, Т. 5. Статистическая физика, Наука, Москва (1964).
13. B.D. Coeman, M.E. Gurti, *J. Chem. Phys.* **47**, 597 (1967).
14. Н. Петров, Й. Бранк, *Современные проблемы термодинамики*, Мир, Москва (1986).
15. Ю.М. Иванченко, А.А. Лисянский, А.Э. Филиппов, *Флуктуационные эффекты в системах с конкурирующими взаимодействиями*, Наукова думка, Киев (1989).
16. С.Н. Журков, *Вестник АН СССР* № 3, 46 (1968).
17. В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский, *Кинетическая природа прочности твердых тел*, Наука, Москва (1974).
18. В.А. Берштейн, *Механогидролитические процессы и прочность твердых тел*, Наука, Ленинград (1987).

*L.S. Metlov*

## THERMODYNAMICS OF SEVERE INFLUENCES ON A SUBSTANCE

A model is proposed for the formation of nanograin equilibrium size during metal processing by methods of severe plastic deformation (SPD) with temperature effect taken into account. Conditions for the formation of nanograin size limit have been obtained. It follows that during the processing the amorphous state can be attained in the region of either high mechanical stresses (high deformation velocity) or intermediate stresses, where the nanograin initial size is smaller than some critical value. Such a material should be prepared by methods other than the SPD. The model shows that the nanograin size limit decreases with temperature decrease. Nanograins of a required size can be got by both higher external loads and temperature decrease. Under the low-temperature conditions, conventional hydroextrusion can give the nanograin size identical to that resulting from SPD methods used at high temperatures.

**Fig. 1.** Schematic of the density of defects and free energy as functions of the average density of defects: 1 – equation of state  $h = h(\phi)$  (see Eq. (7)); 2 – parabola with two extremums; 3 – with a bend point; 4 – descending

**Fig. 2.** Free energy as a function of average excess energy of the defect for parameters  $h_0$  (a),  $a$  (b),  $b$  (c) varied (curves 1 – decreasing, curves 3 – increasing); 2 – basic parameters

**Fig. 3.** Version of SPD regimes for different loads and temperatures

PACS: 74.72.-h

R.V. Vovk<sup>1</sup>, M.A. Obolenskii<sup>1</sup>, A.V. Bondarenko<sup>1</sup>, I.L. Goulatis<sup>1</sup>,  
A.I. Chroneos<sup>2,3</sup>

## 2D–3D CROSSOVER OF THE IN-PLANE PARACONDUCTIVITY IN OPTIMAL DOPED $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Re = Y, Ho) SINGLE CRYSTALS

<sup>1</sup>Kharkov National University  
4 Svoboda Sq., 61077 Kharkov, Ukraine  
E-mail: Ruslan.V.Vovk@univer.kharkov.ua

<sup>2</sup>Institute of Microelectronics, NCSR Demokritos  
Aghia Paraskevi 15310, Greece  
E-mail: chroneos@imel.demokritos.gr

<sup>3</sup>Department of Materials, Imperial College  
London SW7 2BP, United Kingdom

Received June 8, 2006

*The effect of the fluctuation paraconductivity in optimal oxygen-doped  $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Re = Y, Ho) single crystals has been investigated. The results indicate that the theoretical model of Aslamazov–Larkin (AL) describes the temperature dependence of fluctuation paraconductivity (FP) near the critical temperature ( $T_c$ ). At temperatures above the temperature of the 2D–3D crossover this dependence is appropriately described by the Lawrence–Doniach (LD) theory. The extended linear dependence of  $\rho_{ab}(T)$ , in the crystal with the minimum critical temperature indicates that we have a high defect concentration in this sample. This in turn causes negative processes into forming fluctuation pairs.*

### Introduction

In high-temperature superconductors the dimensionality of critical fluctuations near the superconducting instability is important for understanding the mechanism responsible for the superconductivity. It has been established that the small value of the coherence length and the quasi-layer structure causes the development of a wide fluctuation area in the temperature dependence of the high critical temperature  $T_c$  superconducting cuprates (HTSC) [1–5]. The variation of the oxygen stoichiometry [4] and impurities [3] has a significant role in the behaviour of HTSC as this influences significantly the processes of forming fluctuation Cooper pairs. This in turn affects the realization of different regimes for the existence of fluctuation conductivity (FC) at temperatures above  $T_c$  [2]. The conductivity characteristics of the HTSC compounds can be tailored through total or partial substitu-

tion of their components. In this aspect, the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  compound has been studied more thoroughly and the majority of rare-earth elements, when substituted for yttrium, yielded superconductors. This is a consequence of the relatively easy way in substituting yttrium with its iso-electron rare-earth analogues. In spite of the significant number of experimental studies, the issue of the dimensionality of the superconducting subsystem in temperatures nearby  $T_c$ , still remains undetermined. This is due to the fact that the experimental work was mostly carried out on ceramics, films and textured samples, with different methodologies (see for example [1,3–5]).

Single crystals are advantageous compared to polycrystalline samples as the influence of grain boundaries on electrical characteristics is eliminated and anisotropic properties can be measured directly. The principal aim of this work is to investigate the evolution of the FC properties of  $\text{YBaCuO}$  single crystals in which yttrium has been substituted directly with holmium.

### Experimental techniques

The  $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$ ) single crystals were grown in a gold crucible in the temperature range of 850–970°C by means of the self-flux method as it was described in detail in a previous study [2]. To obtain samples with an optimal oxygen content ( $\delta < 0.1$ ), the crystals were annealed in an oxygen flow at a temperature of 400°C for five days. For the resistivity measurements the produced single crystals had dimensions  $2 \times 0.3 \times 0.02$  mm (K1 sample,  $\text{YBaCuO}$ ),  $2 \times 0.8 \times 0.07$  mm (K2 sample,  $\text{HoBaCuO}$ ) and  $1.8 \times 0.9 \times 0.06$  mm (K3 sample,  $\text{HoBaCuO}$ ) with the *c*-axis oriented along the smallest dimension. Silver electro-contacts were connected to the surface of the crystals by means of silver paste. The electrical resistance was measured using the standard four-contact method for two opposite 1 mA direct current directions in zero magnetic field. The temperature was measured by a copper-constantan thermocouple.

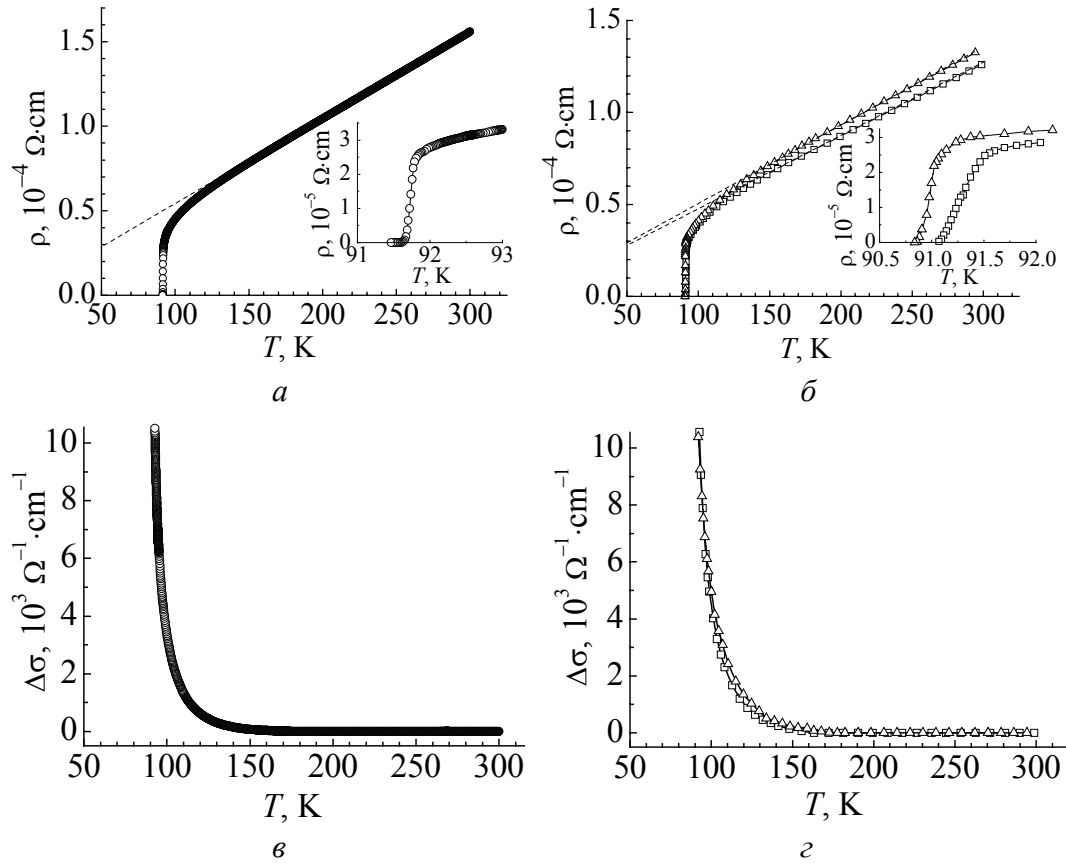
### Results and discussion

The temperature dependence of the in-plane (*ab*-plane) resistivity of the three single crystals studied is represented in Fig. 1. It is evident that in all cases the dependence has a quasi-metal behavior characterized from the existence of a long linear section at high temperatures.

At the same time the small value of the in-plane resistivity at room temperature,  $\rho_{ab}(300 \text{ K})$  (156, 135 and 125  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  for the K1, K2 and K3 crystals respectively), in conjunction with the high critical temperature ( $T_c \approx 91 \text{ K}$ ) and the narrow width of the superconducting transition ( $\Delta T_c \leq 0.3 \text{ K}$  for K1 and  $\Delta T_c \approx 0.5 \text{ K}$  for K2 and K3) proves the high quality of the samples.

The ratio  $\rho_{ab}(300 \text{ K})/\rho_{ab}(0 \text{ K})$  is 40, 12.5 and 12 for the K1, K2 and K3 crystals respectively, where the  $\rho_{ab}(0 \text{ K})$  refers to the point where the extrapolated linear section of the in-plane resistivity  $\rho_{ab}(T)$  is crossing the  $\rho$ -axis of Fig. 1,*a,b*.





**Fig. 1.** Temperature dependence of in-plane resistivity  $\rho_{ab}(T)$  for K1 (a) K2 and K3 (b) single crystals and of additional conductivity  $\Delta\sigma(T)$  (c, d):  $\circ$  – K1,  $\square$  – K2,  $\Delta$  – K3. Insets of Fig. 1,a,b: resistivity transition into superconducting condition of the three samples. The shape of symbols of the curves in the insets is in accordance to that of symbols in the figure

It is evident from Fig. 1 that for temperatures  $T < 160$  K there appears a deviation from the linear dependence. This is due to an additional conductivity, the temperature dependence of which is described using the following relation:

$$\Delta\sigma(T) = \sigma(T) - \sigma_0(T) = \frac{\rho_0(T) - \rho(T)}{\rho_0(T)\rho(T)}, \quad (1)$$

where  $\sigma = \rho^{-1}$  is the experimental value of the conductivity and  $\sigma_0 = \rho_0^{-1} = (A + BT)^{-1}$  is the conductivity defined by extrapolation of the linear section to 0 K. The temperature dependence of additional conductivity is shown in Fig. 1,c for crystal K1 and in Fig. 1,d for crystals K2 and K3.

The most likely cause for the origination of this additional paraconductivity near  $T_c$  is the fluctuational pairing of the carriers. The theory of fluctuation conductivity in anisotropic structures is described by the AL model [6]. This model was further refined in the work of LD [7] and the fluctuational correction in conductivity can be described with an equation of the form:

$$\Delta\sigma = \frac{e^2}{16d\hbar\varepsilon} \left\{ 1 + \left[ \frac{2\xi_c(0)}{d} \right]^2 \varepsilon^{-1} \right\}^{-1/2}. \quad (2)$$

Here  $\xi_c$  is the coherence length along the  $c$ -axis,  $\varepsilon = (T - T_c^{mf})/T_c^{mf}$  is the reduced temperature,  $T_c^{mf}$  is the critical temperature and  $d$  is the two-dimensional thickness of the layer.

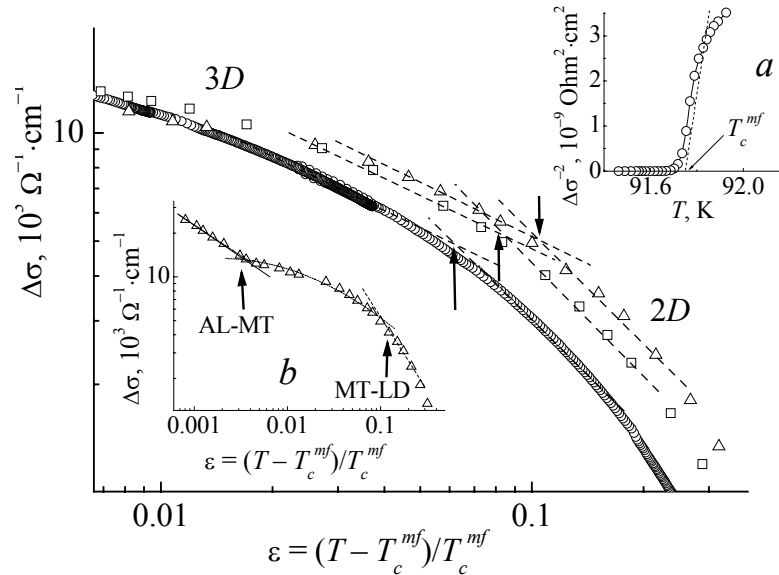
Near  $T_c$  ( $\xi_c \gg d$ ) the interaction between the fluctuation Cooper pairs is realized for the three-dimensional regime of the superconductor. Consequently, Eq. (2) takes the form:

$$\Delta\sigma_{3D} = \frac{e^2}{32\hbar\xi_c(0)} \varepsilon^{-1/2}. \quad (3)$$

Away from  $T_c$  ( $\xi_c \ll d$ ) the interaction is possible only in the two-dimensional regime in the surface of the conducting layers. Eq. (2) is then transformed to:

$$\Delta\sigma_{2D} = \frac{e^2}{16\hbar d} \varepsilon^{-1}. \quad (4)$$

$T_c^{mf}$  is significant for the calculation of  $\Delta\sigma(T)$ . In this study  $T_c^{mf}$  is the point where the extrapolated linear section of  $\Delta\sigma^{-2}(T)$  is crossing the temperature axis, as shown in the inset (a) of Fig. 2 and has been previously demonstrated through the work of B. Oh *et al.* [1].



**Fig. 2.** Plot of  $\lg\Delta\sigma$  versus the logarithm of the reduced temperature  $\varepsilon = (T - T_c^{mf})/T_c^{mf}$  for K1, K2 and K3 single crystals. Inset (a) presents the technique for calculating  $T_c^{mf}$  for the  $\Delta\sigma^{-2}(T)$  dependence (K1 sample). Inset (b) shows double AL–MT–LD crossover for the  $\lg\Delta\sigma(\lg\varepsilon)$  dependence (K3 sample). The crossover point is indicated in the figure by arrows. The shape of symbols of the curves is consistent to Fig. 1.

The relationship between  $\Delta\sigma$  and the reduced temperature  $\varepsilon$  in coordinates  $\lg\Delta\sigma\text{--}\lg\varepsilon$  is shown in Fig. 2. In this figure the  $2D\text{--}3D$  crossover can be determined as the transition from the  $3D$  regime ( $\alpha_1 = d\ln\Delta\sigma/d\ln\varepsilon \approx -0.5$ ) to the  $2D$  regime ( $\alpha_2 = d\ln\Delta\sigma/d\ln\varepsilon \approx -1.0$ ). Applying Eqs. (3) and (4), at the  $2D\text{--}3D$  crossover point:

$$\varepsilon_0 = 4[\xi_c(0)/d]^2. \quad (5)$$

In this case the value of the coherence length  $\xi_c(0)$  can be calculated with Eq. (5) by inserting the values of crossover temperature  $\varepsilon_0$  and  $d$  (as lattice constant  $c \approx 11.7 \text{ \AA}$  [8]). The values  $\xi_c(0)$ , have been calculated, with using this method, to be  $1.5 \pm 0.3$ ;  $1.7 \pm 0.3$  and  $1.9 \pm 0.3 \text{ \AA}$  for  $T_{c1}^{mf} = 91.73$ ;  $T_{c2}^{mf} = 91.3$  and  $T_{c3}^{mf} = 90.95 \text{ K}$  for the K1, K2 and K3 crystals, respectively. These results are comparable to  $\xi_c = 2.3 \pm 0.5 \text{ \AA}$ , that was determined from the measurement of the magnetic permeability [2] for pure YBaCuO single crystals. Furthermore, from inset (b) of Fig. 2 it can be observed that the K3 crystal, which has the lowest critical temperature, demonstrates the strongest displacement of the  $2D\text{--}3D$  crossover. This indicates the existence of the intermediate FC-regime in sample K3, which was proved in the theoretical Maki–Thompson (MT) model [9]. The MT model assumes the domination of the processes of scattering of fluctuating Cooper pairs by normal carriers. Double AL–MT–LD crossover has been observed in a previous study [4] for the case of an YBaCuO film with a minor variation in stoichiometry. It should be also noted that in Fig. 1,b the  $\rho_{ab}(T)$  dependence of the K3 crystal is characterized by an extended linear section, which is the longest among the investigated samples and indicates the existence of a higher degree of defects in the structure of the sample. The increase in the concentration of defects can narrow the margins of the FP existence and displace the  $2D\text{--}3D$  crossover point [5].

### Conclusion

The substitution of Y with Ho in the YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  single crystals does not change essentially the critical temperature and the conductivity parameters. The  $\Delta\sigma(T)$  dependence of the additional paraconductivity around  $T_c$  is well described by the theoretical AL model and the equation of the LD theory for the  $2D\text{--}3D$  crossover point transition for the samples considered. Sample K3 (that has a lower  $T_c$  than the other samples) has a strong displacement of the  $2D\text{--}3D$  crossover, which leads to the existence of a double AL–MT–LD crossover. The lower  $T_c$  of sample K3 combined with the increased width of the  $\rho_{ab}(T)$  linear dependence section, indicates a higher concentration of defects in the sample. This has a consequence to the prevention of the processes of forming fluctuation pairs and displacement of the  $2D\text{--}3D$  crossover point by the temperature.

1. B. Oh, K. Char, A.D. Kent, M. Naito, M.R. Beasley, T.H. Geballe, R.H. Hammond, A. Kapitulnik, J.M. Graybeal, Phys. Rev. **B37**, 7861 (1988).
2. M.A. Obolenskii, A.V. Bondarenko, V.I. Beletskii, V.N. Morgun, V.P. Popov, N.N. Chebotaev, A.S. Panfilov, A.I. Smirnov, O.A. Mironov, S.V. Christyakov, I.Y. Skrylev, Fiz. Nizk. Temp. **16**, 1103 (1990) [Low. Temp. Phys. **16**, 639 (1990)].
3. H.A. Borges, M.A. Continentino, Solid State Commun. **80**, 197 (1991).
4. A.L. Solovjov, H.-U. Habermeyer, T. Haage, Fiz. Nizk. Temp. **28**, 24 (2002) [Low Temp. Phys. **28**, 99 (2002)].
5. A.L. Solovjov, V.N. Svetlov, V.B. Stepanov, V.M. Dmitriev, Fiz. Nizk. Temp. **29**, 1281 (2003) [Low Temp. Phys. **29**, 973 (2003)].
6. L.G. Aslamazov, A.I. Larkin, Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) **10**, 1104 (1968) [Phys. Solid State **10**, 875 (1968)].
7. W.E. Lawrence, S. Doniach, in: Proc. of the 12th International Conference on Low Temperature Physics, Kyoto, Japan, 1970, E. Kanda (ed.), Keigaku, Tokyo (1970), p. 361.
8. G.D. Chryssikos, E.I. Kamitsos, J.A. Koupoutsis, A.P. Patsis, V. Psycharis, A. Kafoudakis, Ch. Mitros, G. Kallias, E. Gamari-Seale, D. Niarchos, Physica **C254**, 44 (1995).
9. J.B. Bieri, K. Maki, R.S. Thompson, Phys. Rev. **B44**, 4709 (1991).

PACS: 62.20.Fe

Г.И. Рааб

## РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДЛИННОМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ ТИТАНОВЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ

Институт физики перспективных материалов при Уфимском государственном авиационном техническом университете  
ул. К. Маркса, 12, г. Уфа, 450000, Россия  
E-mail: giraab@mail.ru

Статья поступила в редакцию 15 мая 2007 года

*Проведен анализ важных факторов, влияющих на структурообразование и технологичность метода равноканального углового прессования (РКУП). Впервые разработан и исследован метод РКУП conform для получения наноструктурных (НС) длинномерных полуфабрикатов из технического титана. В рамках проведенных исследований создана экспериментальная установка для РКУП conform заготовок длиной до 3 м и сечением до  $7.5 \times 7.5$  мм. Отработаны элементы технологии получения НС технически чистых титановых полуфабрикатов с уровнем предела прочности до значений, близких к 1000 МПа, и пластичности более 10%.*

### Введение

Традиционные промышленные процессы обработки металлов давлением (ОМД), использующие горячую и/или холодную деформацию, направлены преимущественно на формообразование. При этом важным является технологичность процессов, а уровень механических свойств получаемых полуфабрикатов и изделий формируют термической обработкой или деформированием в определенных условиях на финишных стадиях. Как правило, металлические материалы после вышеотмеченных обработок имеют крупнозернистую и/или субзернистую структуру. Вместе с тем известно [1,2], что их НС-состояния с зернами размером менее 1  $\mu\text{m}$  и особым состоянием границ могут в 2–3 раза повысить прочность технически чистых металлов и в 1.5–2 раза – сплавов в сочетании с достаточно высокой пластичностью. На практике при формировании НС-состояний в металлических объемных материалах наиболее широкое распространение получили методы интенсивной пластической деформации (ИПД) [2]. В последние годы научно-прикладные исследования этих методов с целью получения НС-полуфабрикатов с высоким комплексом физико-механических свойств в технически чистых металлах и сплавах формируются в одно из новых направлений ОМД.

В ряд перспективных методов ИПД следует поставить РКУП. Этот метод имеет технологические преимущества в плане достигаемых высоких уровня и однородности разовых деформаций и производительности процесса, например для случая использования схемы *conform* [3,4]. Благодаря преимуществам РКУП *conform* появляется возможность создания промышленных высокопроизводительных технологий получения длинномерных НС-полуфабрикатов.

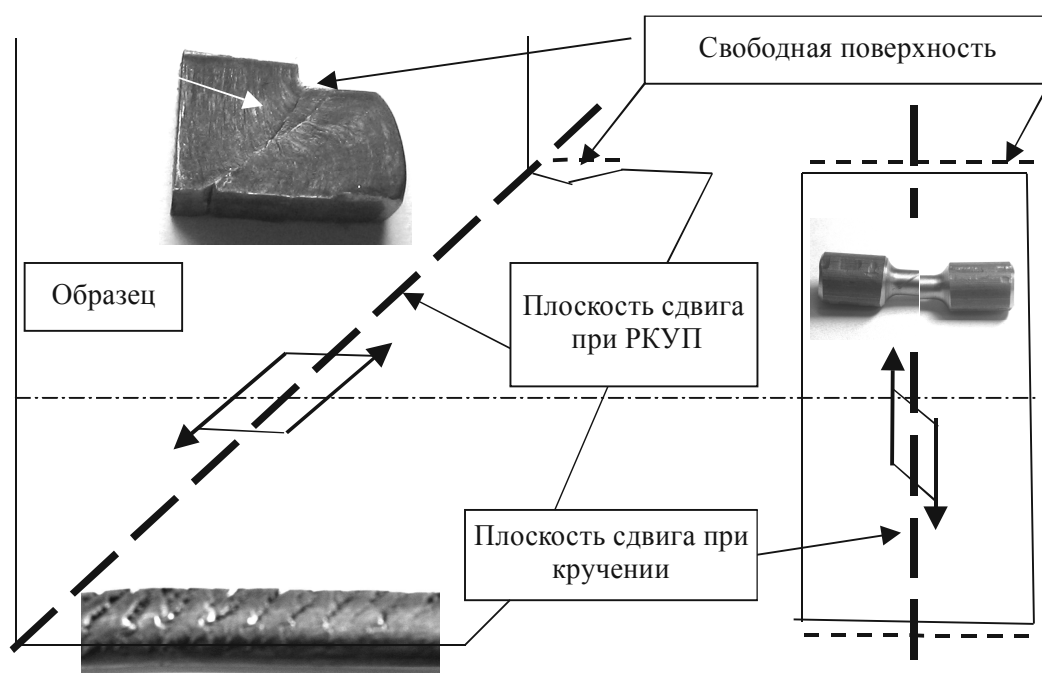
В данной работе показаны методические подходы при анализе параметров получения методом РКУП металлических НС-полуфабрикатов, в том числе и длинномерных. В качестве исследуемого материала использовали технически чистый титан марки ВТ1-0.

### Метод РКУП *conform*

Известные исследования метода РКУП *conform* проведены с использованием технически чистого пластичного алюминия и носят преимущественно научный характер, связанный с изучением эффективности структурообразования. Применение в качестве объекта исследований титана инициирует инновационную составляющую работ в связи с заинтересованностью стоматологических компаний в высокопрочных титановых материалах, повышающих качество и расширяющих номенклатуру имплантантов. НС технически чистые марки титана отвечают этим требованиям в виду того, что обладают пределом прочности порядка 1000–1300 МПа и пластичностью более 10%, сравнимыми с соответствующими свойствами легированных сплавов и даже более высокими. Кроме того, он менее токсичен в физиологической среде.

В отожженном состоянии технический титан при комнатной температуре проявляет довольно высокую пластичность ( $\delta = 25\text{--}30\%$ ), что позволяет подвергать его холодной обработке, приводящей к ряду известных экономических преимуществ. Однако следует учитывать, что титан при этом интенсивно упрочняется со снижением пластических свойств. В этой связи особый интерес вызывает разработка процесса формирования НС-состояния титана при комнатной температуре. Поэтому оценка деформируемости титана в условиях интенсивной многоцикловой холодной обработки методом РКУП становится актуальной. В основу таких оценок легли подходы Уральской научной школы [5]. Используя адекватность схем деформации и характера разрушения при РКУП и кручении в условиях локализованного сдвига, предлагаем методику оценки деформируемости при РКУП. Сущность методики проиллюстрирована на рис. 1.

По результатам испытания образцов кручением определяется интенсивность деформации сдвига, которая сопоставляется с интенсивностью накапливаемой деформации при РКУП. Кручение в обычных условиях позволяет воссоздать условия, близкие к РКУП. Особенно это относится к зоне заготовки, близкой к внутреннему углу пересечения каналов. В данной зоне отмечается наличие даже растягивающих напряжений [6], а ведь известно, что



**Рис. 1.** Схема методологического подхода для оценки деформируемости материалов при РКУП

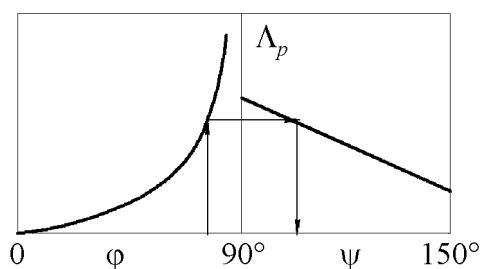
трещины начинают развиваться именно в этой области заготовок. Оценка деформируемости по предложенной методике после каждого цикла РКУП позволяет оптимизировать процесс структурообразования и получать бездефектные образцы в условиях многоциклового обработки. В итоге разработанный подход с достаточно высокой степенью сходимости позволяет прогнозировать деформируемость материалов при РКУП (табл. 1). Практическое использование методики представлено в виде номограммы на рис. 2. Анализируя технологические особенности титана, следует отметить его высокую адгезионную активность, которая создает трудности при его обработке методами ОМД. Трибологические аспекты процесса РКУП титана при комнатной температуре были исследованы нами ранее [7] и использованы при разработке процесса РКУП *conform*. Однако контактные условия холодной ИПД титана требуют улучшения и дальнейшего изучения.

Таблица 1

**Результаты исследования запаса пластичности меди М1 и титана ВТ1-0 и рекомендуемый угол пересечения каналов при их обработке\***

Накопленная деформация при РКУП $\epsilon$		Угол закрутки $\phi$ , grad		Интенсивность деформации $\Lambda_p$		Угол пересечения каналов $\psi$ , grad	
М1	ВТ1-0	М1	ВТ1-0	М1	ВТ1-0	М1	ВТ1-0
0		81	73	6.3	3.3	90	
0.8		78	60	4.7	1.7	90	110
3.2		73	53	3.2	1.3	90	120

\* Размеры поперечного сечения заготовки  $7.5 \times 7.5$  mm.



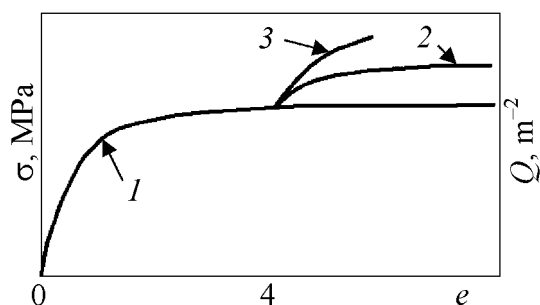
**Рис. 2.** Номограмма для экспресс-анализа технологической пластичности материалов перед РКУП и выбора угла пересечения каналов:  $\varphi$  — угол закрутки образца в момент разрушения,  $\psi$  — рекомендуемый угол пересечения каналов,  $\Lambda_p$  — интенсивность деформации сдвига

Другими важными аспектами при получении НС-материалов являются характер, суммарный уровень и однородность накапливаемой деформации в условиях многоциклового обработки. Это одни из наиболее необходимых параметров и факторов, заметно влияющих на формирование НС зеренного типа, повышенный уровень и изотропность механических свойств. В ряде работ [2,8] показано, что изменение направления главных осей деформации при РКУП на  $90^\circ$  или на противоположное, осуществленное за счет кантовки заготовки между циклами обработки, приводит к более быстрому

формированию НС, в том числе и в титане. Проведенные нами теоретические и практические исследования и полученные результаты, подтверждающие положительное воздействие суммарно немонотонных деформаций, позволили разработать ряд новых схем, приводящих к интенсификации процесса формирования НС-состояний материалов [9].

Уровень накопленной деформации оказывает решающее воздействие на фрагментацию структуры. Применительно к методам интенсивной деформации установлено, что процесс фрагментации, прочность НС-материала и плотность дислокаций зависят от геометрии очага деформации и характера его изменения [10] (рис. 3). В условиях стабильной геометрии очага и отношения его площади к его объему (удельной поверхности очага деформации  $\Delta A$ ), например, как при РКУП или кручении заготовок под гидростатическим давлением, фрагментация структуры с накоплением деформации затухает. При уровне накопленной деформации  $e = 3-4$  и немонотонном воздействии возможно формирование НС-состояний материалов, в частности в титане. Однако повышение  $\Delta A$  при РКУП за счет уменьшения геометрических размеров НС-заготовок приводит к повышению уровня прочности с характерным затуханием скорости роста прочности. Для случаев, когда происходит изменение  $\Delta A$  в сторону увеличения от цикла к циклу (например, при волочении), прочность продолжает расти при заметно меньшем уровне накапливаемой деформации. Так, после РКУП при прочих близких условиях круглая (диаметром 20 мм) титановая заготовка имеет прочность 750 МПа, размер зерен  $\sim 280$  нм, а квадратная ( $7.5 \times 7.5$  мм) — 830 МПа, размер зерен  $\sim 240$  нм. Холодное волочение НС-титана с квадратного ( $7.5 \times 7.5$  мм) профиля на круглый (диаметром 5 мм) с суммарно накопленной дефор-





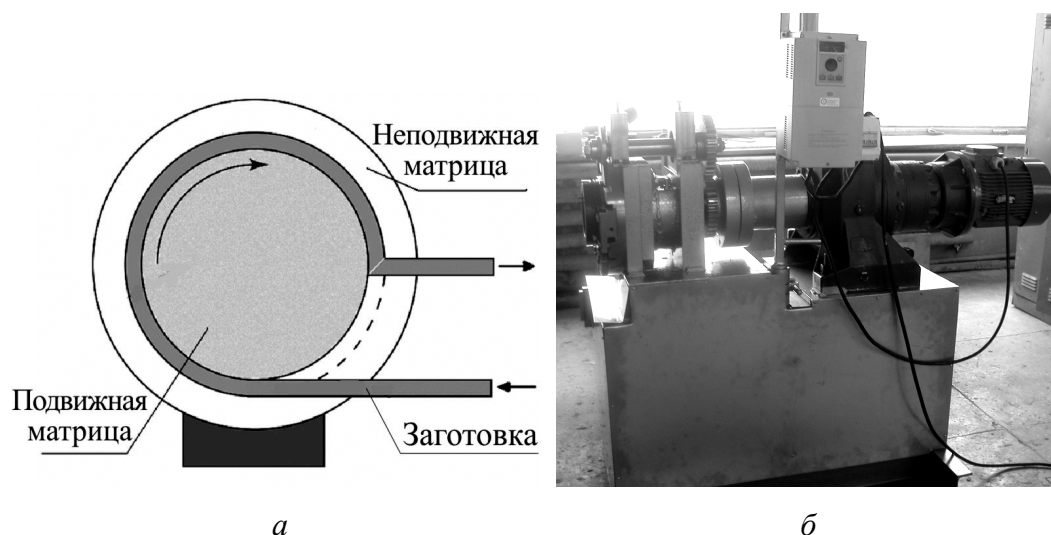
**Рис. 3.** Выявленные тенденции влияния накопленной деформации на показатели предела прочности и плотности дислокаций в процессах ИПД: 1 – РКУП крупногабаритной заготовки ( $\Delta A = \text{const}$ ); 2 – РКУП малогабаритной заготовки, полученной из крупногабаритной НС-заготовки ( $e \sim 4$ ,  $\Delta A = \text{const}$ ); 3 – волочение малогабаритной заготовки, полученной из крупногабаритной НС-заготовки ( $e \sim 4$ ,  $\Delta A = \text{var}$ )

мацией  $e = 0.9$  позволяет получить прочность 1000 МПа и размер зерен около 200 nm.

Очевидно, что однородность накапливаемой деформации соответственно влияет на однородность структуры и механических свойств. Исследование процесса РКУП *conform* методом конечных элементов с использованием пакета Deform 3D было представлено нами в [6], где показано, что для стадии устойчивого течения однородность деформации титановых заготовок после одного цикла составляет  $e = 0.8 \pm 0.04$ . Поэтому при формировании НС-состояний методом РКУП *conform*

следует ожидать однородного уровня свойств в получаемых длинномерных полуфабрикатах.

Представленный выше анализ и комплексный подход к проблеме формирования НС-материалов позволили создать экспериментальную установку и разработать опытную технологию получения длинномерных НС-полуфабрикатов методом РКУП *conform* (рис. 4, табл. 2). Конструктивное исполнение устройства и способ обработки технического титана защищены международными патентами.



**Рис. 4.** Принципиальная схема (а) и общий вид (б) экспериментальной установки для РКУП *conform*

Таблица 2

Технические характеристики экспериментальной установки

Параметры	Значения
Марка материала обрабатываемых заготовок	Ti, Cu, Ni, Fe и др.
Длина обрабатываемых заготовок, m	1–3
Поперечное сечение, mm	до $\square 7.5 \times 7.5$
Температура обработки, °C	20
Скорость обработки, mm/s	20–100
Крутящий момент, N·m	8000
Мощность привода, kW	5.5
Регистрируемые	1. Крутящий момент 2. Температура формообразующих вставок 3. Скорость обработки
Управляемые	Скорость обработки

Использование предложенной методики для оценки деформируемости технического титана при комнатной температуре в условиях РКУП позволило определить максимально возможное воздействие за цикл обработки. При этом рекомендуемый угол пересечения каналов методом *conform* составил  $120^\circ$ . В качестве подсмазочного покрытия рекомендуются бораты в сочетании со смазкой Росойл-А. На основе результатов исследований и проведенного анализа для реализации процесса РКУП *conform* были выбраны маршруты прессования с кантовкой заготовки относительно ее продольной оси на  $90^\circ$  в условиях 4–6-цикловой обработки, позволяющей накапливать деформацию  $e \geq 3$ .

Исследования проводили на двух типоразмерах длинномерных образцов сечениями  $5.2 \times 5.2$  и  $7.5 \times 7.5$  mm. Сравнение характеристик свойств НС-титана после обработки методом РКУП *conform* (табл. 3) показало, что после шести циклов обработки прочность титана достигает значений, близких к 1000 МПа при пластичности более 10%. Общий вид полученных длинномерных заготовок диаметром 5 mm и длиной до 2–3 m представлен на рис. 5. Анализ температурных полей оснастки и заготовки показал, что деформационный разогрев при скорости  $30 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  повышает температуру заготовки до  $120\text{--}130^\circ\text{C}$ , что необходимо учитывать при разработке оснастки и промышленных технологий РКУП *conform*.



**Рис. 5.** Общий вид НС титановых длинномерных заготовок, полученных методом РКУП *conform* после 4 циклов и последующего волочения с квадратного ( $7.5 \times 7.5$  mm) профиля на круглый (диаметр 5 mm)

Таблица 3

Характеристики метода РКУП *conform* и свойства получаемого НС-титана ВТ1-0

Размеры поперечного сечения, mm	Количество циклов обработки $N$	Накопленная деформация $e$	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %	Размер зерен, nm
$5.2 \times 5.2$	6	4.4	960	12–13	200
	4	3	850	10–11	200
$7.5 \times 7.5$	4	3	830	8–9	240

### Выводы

1. Проведен анализ важных факторов, влияющих на структурообразование и технологичность метода РКУП.

2. Впервые разработан и исследован метод РКУП *conform* для получения НС длинномерных полуфабрикатов из технического титана.

3. В рамках проведенных исследований создана экспериментальная установка для РКУП *conform* заготовок длиной до 3 м и сечением до  $7.5 \times 7.5$  mm. Отработаны элементы технологии получения таких полуфабрикатов с уровнем предела прочности до значений, близких к 1000 МПа, и пластичностью более 10%.

4. Для получения более прочного и пластичного состояния НС-титана предпочтительнее накапливать уровень суммарной деформации  $e > 4$ .

Работа проведена при поддержке проекта МНТЦ № 3208р.

1. H. Gleiter, Prog. Mater. Sci. **33**, 223 (1989).
2. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
3. В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов, Д.А. Павлик, В.Ф. Малышев, Процессы пластического структурообразования металлов, Наука и техника, Минск (1994).
4. D. Green, J. Inst. Metals **99**, 76 (1972).
5. А.А. Богатов, О.И. Мижирицкий, С.В. Смирнов, Ресурс пластичности металлов при обработке давлением, Металлургия, Москва (1984).
6. Г.И. Рааб, Ф.Ф. Сафин, Р.З. Валиев, КШП № 6, 41 (2006).
7. Г.И. Рааб, В.Ю. Шолом, А.Н. Абрамов, Р.З. Валиев, КШП № 5, 20 (1999).
8. V.V. Stolyarov et al., Mater. Sci. Eng. **A299**, 59 (2001).
9. Р.З. Валиев, Х.Ш. Салимгареев, Г.И. Рааб, Н.А. Красильников, Н.М. Амирханов, Способ комбинированной ИПД заготовок, Патент РФ № 2240197г, опубли. 2004.
10. Ф.З. Утяшев, Г.И. Рааб, ФММ **101**, 311 (2006).

G.I. Raab

## DEVELOPMENT OF SEVERE PLASTIC DEFORMATION METHOD TO OBTAIN LONG-SIZED NANOSTRUCTURED TITANIUM SEMIPRODUCTS

There has been performed an analysis of significant factors that influence structure formation and technological effectiveness of the method of equal-channel angular pressing (ECAP). For the first time there was developed and investigated the method of ECAP conform for producing nanostructured (NS) long-sized semiproducts made of CP Ti. Within the framework of the investigations conducted there was constructed a pilot unit for ECAP conform billets having length up to 3 m and section up to 7.5 mm. There were developed elements of the technology for producing nanostructured CP Ti semiproducts with a level of ultimate strength up to the values close to 1000 MPa and ductility more than 10%.

**Fig. 1.** Scheme of methodologic approach to estimate deformability of a material under the ECAP

**Fig. 2.** Nomograph for express analysis of technological plasticity of materials prior to the ECAP and for selection of channel intersection angle:  $\varphi$  – angle of sample twisting at a moment of fracture,  $\psi$  – recommended angle of channel intersection,  $\Lambda_p$  – intensity of shear deformation

**Fig. 3.** Revealed tendencies of accumulated strain effect on ultimate strength and dislocation density values during SPD: 1 – ECAP of long-sized billet ( $\Delta A = \text{const}$ ); 2 – ECAP of small-sized billet obtained from the long-sized NS-billet ( $e \sim 4$ ,  $\Delta A = \text{const}$ ); 3 – drawing of small-sized billet obtained from the long-sized NS-billet ( $e \sim 4$ ,  $\Delta A = \text{var}$ )

**Fig. 4.** Schematic diagram (a) and general view (б) of experimental plant for ECAP conform

**Fig. 5.** General view of NS long-sized titanium billets produced by the method of ECAP conform past 4 cycles followed by drawing of square (7.5 × 7.5 mm) section for having rounds (5 mm diameter)

PACS: 81.40.Jj

А.М. Лаптев, Е.Ю. Вяль

## ВЛИЯНИЕ КОНФИГУРАЦИИ ШТАМПА НА НАПРЯЖЕНИЯ И ДЕФОРМАЦИИ ПРИ РАВНОКАНАЛЬНОМ УГЛОВОМ ПРЕССОВАНИИ

Донбасская государственная машиностроительная академия  
ул. Шкадинова, 76, г. Краматорск, 84313, Украина  
E-mail: laptev@gmx.net

Статья поступила в редакцию 15 августа 2006 года

*Методом жестких блоков исследовано влияние конструкции штампа для равноканального углового прессования (РКУП) на напряжение, необходимое для реализации процесса. Среди рассмотренного класса конфигураций найдена такая, которая обеспечивает наименьшее давление прессования. Для этой конфигурации определена деформация, получаемая за один проход прессования.*

### Введение

Способ РКУП был предложен В.М. Сегалом как метод достижения больших деформаций и изменения микроструктуры массивных металлических заготовок [1]. Принципиальная схема РКУП показана на рис. 1.

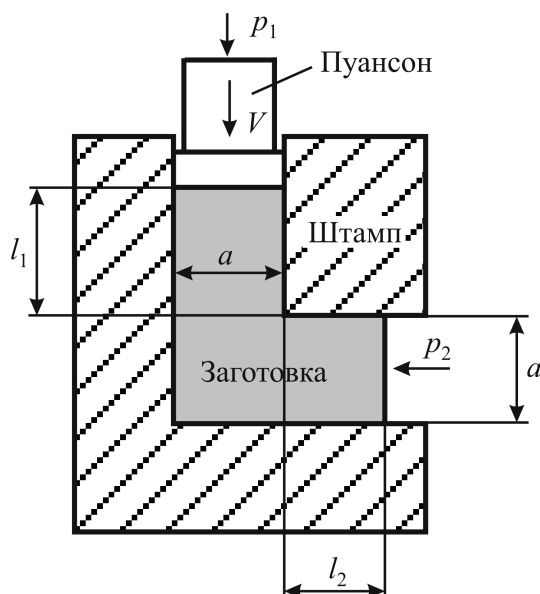


Рис. 1. Принципиальная схема РКУП

Заготовка, как правило, прямоугольного сечения, помещается в штамп с каналом, изогнутым под прямым или другим углом. Поперечное сечение канала остается неизменным вдоль его длины. Под действием давления  $p_1$ , прилагаемого со стороны пуансона, заготовка перемещается и пластически деформируется в канале в условиях, близких к простому сдвигу. При выходе из штампа заготовка приобретает форму и размеры, близкие к исходным, но ее микроструктура и свойства существенно изменяются в результате пластической деформации. Еще большего измене-

ния микроструктуры и свойств можно добиться, если данную заготовку последовательно деформировать в штампе РКУП несколько раз, накапливая пластическую деформацию материала. Для предотвращения разрушения заготовки процесс рекомендуется вести с наложением противодействия  $p_2$  на выходе из канала.

Уже на ранних стадиях исследования РКУП было установлено, что интенсивная пластическая деформация заготовок из армко-железа и меди приводит к неожиданно небольшому снижению пластичности при очень существенном увеличении прочности [1]. В качестве вероятной причины такого аномального поведения материалов предполагалось изменение механизма пластической деформации в результате интенсивного дробления зерен при РКУП. В последнее время в связи с возросшим интересом к материалам с нанокристаллической структурой исследование технологии РКУП получило новый импульс к развитию. Предполагается с помощью такого прессования получать заготовки больших размеров с величиной зерна менее  $1\ \mu\text{m}$  [2].

Значимость РКУП для производства материалов с уникальным сочетанием свойств стимулировала исследования в области механики пластической деформации при реализации данного процесса. Так, для варианта РКУП, представленного на рис. 1, методом линий скольжения были получены формулы, устанавливающие зависимость между давлением прессования на линии  $CG-p$  и фактором трения  $m$  в законе трения Зибеля [3,4]. При отсутствии противодействия  $p_2$  эти формулы имеют вид

$$\frac{p}{2k} = 2\alpha - \frac{\pi}{2} + (1 + 2m)\text{ctg}\alpha, \quad (1)$$

где  $k$  – постоянная пластичности для деформируемого материала,

$$\alpha = \frac{\pi}{2} - \frac{1}{2} \arccos(2m). \quad (2)$$

Также была определена угловая деформация за один проход РКУП, которая рассчитывается из зависимости

$$\gamma = \frac{\pi}{2} + 2\text{ctg}\alpha - \arccos(2m). \quad (3)$$

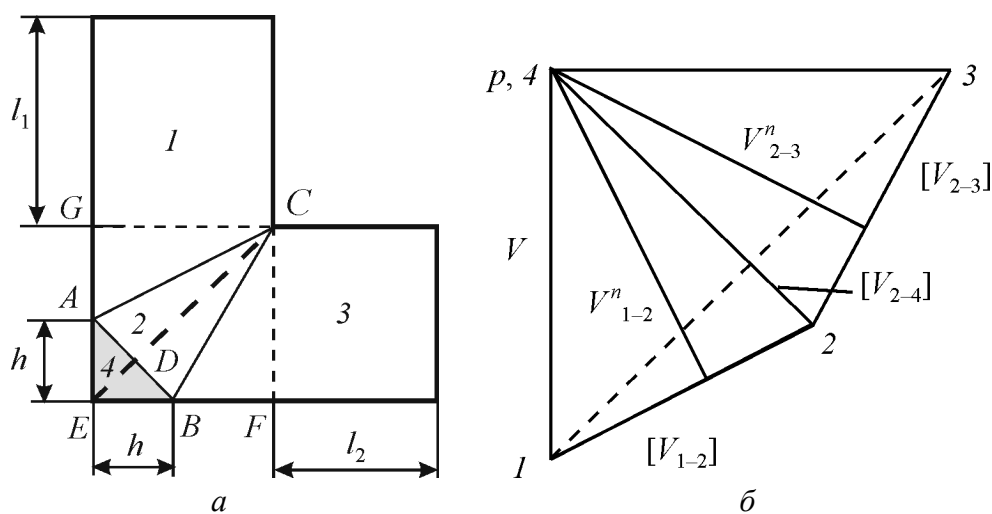
Теоретический анализ РКУП методом линий скольжения является абсолютно точным в рамках принятых допущений о схеме плоской деформации и об идеальной пластичности материала [5].

Нами было показано [4], что применение метода жестких блоков теории пластичности [5] к анализу процесса РКУП позволяет находить хотя и приближенные решения, но очень близкие к решениям, полученным по методу линий скольжения. Этот результат является основанием для применения метода жестких блоков при определении параметров РКУП в штампах с более сложной конфигурацией, например имеющих скругленные или скошенные углы. В подобных случаях использование метода линий скольжения затруд-

нено и для теоретического анализа обычно применяется метод конечных элементов (МКЭ) [6]. Используя МКЭ, можно учесть упрочнение и определить локальные характеристики напряженно-деформированного состояния. Однако, как известно, ход решения задач по МКЭ не является наглядным, и получаемые числовые результаты не всегда легко проанализировать. Поэтому наряду с МКЭ для изучения механики процессов обработки металлов давлением, к которым относится РКУП, целесообразно применять аналитические методы. Помимо самостоятельного значения, получаемые при этом результаты могут использоваться для тестирования решения подобных задач по МКЭ. В данной работе мы стремились показать возможности применения метода жестких блоков к анализу процесса РКУП в штампах с усложненной конфигурацией. Были найдены зависимости, описывающие влияние скоса угла штампа на давление прессования, и определен скос, при котором давление прессования становится наименьшим. Для этого случая проанализировано деформированное состояние заготовки после РКУП.

*Теоретический анализ.* Расчетная схема процесса РКУП представлена на рис. 2,а. Равноканальный штамп имеет скос по линии  $AB$ , величина которого характеризуется параметром  $h$ . Будем рассматривать процесс пластического деформирования при РКУП как результат перемещения жестких треугольных блоков 1, 2 и 3 относительно друг друга и относительно штампа 4. Деформация считается плоской. Возможность образования застойных зон не предусматривается. Примем также для упрощения, что  $p_2 = 0$ . Напряжение трения между заготовкой и штампом зададим согласно закону Зибеля  $\tau = 2mk$  и определим давление прессования  $p$  на линии  $CG$ . Годограф скоростей перемещений рассматриваемых жестких блоков приведен на рис. 2,б.

Для выбранной схемы разбивки на блоки уравнение баланса мощностей внешних и внутренних сил имеет вид



**Рис. 2.** Схема разбиения на блоки (а) и годограф скоростей (б) при анализе РКУП по методу жестких блоков: 1, 2, 3 – блоки, 4 – штамп

$$paV_1 = k(l_{1-2}[V_{1-2}] + l_{2-3}[V_{2-3}]) + 2mkl_{2-4}[V_{2-4}] + 4mk(a-h)V_1, \quad (4)$$

где  $l_{i-j}$ ,  $[V_{i-j}]$  – длины общих границ блоков  $i$  и  $j$  и скорости их взаимного перемещения.

Выразим линейные размеры в формуле (4) через  $h$ , а скорости – через  $V_1$ , используя подобие треугольников на схеме процесса и на годографе. Получаемые при этом результаты приведены в работе [4]. Подставляя соответствующие данные в формулу (4), после преобразований получаем

$$\frac{p}{2k} = \frac{1 + (1-x)^2 + 2mx}{2-x} + 2m(1-x), \quad (5)$$

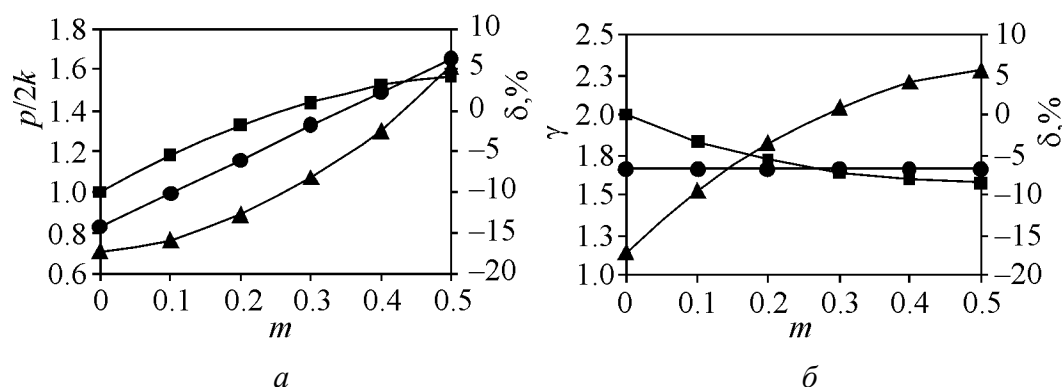
где  $x = h/a$ . Анализ выражения (5) на экстремум показывает, что  $p/2k$  имеет минимум при скосе  $x = 2 - \sqrt{2} \approx 0.586$  независимо от величины фактора трения  $m$ . Подставляя это значение  $x$  в (5), находим

$$\left(\frac{p}{2k}\right)_{\min} = 2(\sqrt{2} - 1)(1 + 2m). \quad (6)$$

*Обсуждение результатов теоретического анализа.* На рис. 3,а представлены зависимости относительного давления прессования  $p/2k$  от величины фактора трения  $m$ , рассчитанные по методу линий скольжения для штампа без скоса (1) и по методу жестких блоков для штампа со скосом (5). Здесь же приведено относительное расхождение получаемых значений, определенное по формуле

$$\delta = \frac{R - R'}{R'} 100\%, \quad (7)$$

где  $R$  и  $R'$  – расчетные значения для штампа со скосом и без скоса. Сравнение показывает, что при характерной для РКУП со смазкой величине фактора трения  $m = 0.1$  снижение давления прессования при скосе  $h = 0.586a$  составляет не менее 15.8%. Данная величина является по существу нижней



**Рис. 3.** Зависимости относительного давления прессования (а) и угловой деформации (б) от фактора трения для штампа со скосом (—●—) и без скоса (—■—);  $\delta$  – относительное изменение давления и деформации (—▲—)



оценкой снижения  $p/2k$ , так как оптимизация решения по методу жестких блоков нами не проводилась. Отсутствием оптимизации и, в частности, неучетом возможности образования застойных зон объясняется, по-видимому, превышение расчетного давления прессования в штампе со скосом над расчетным давлением прессования в штампе без скоса в случаях, когда значения  $m$  близки к 0.5. Оптимизацию решения задачи по методу жестких блоков мы планируем выполнить в последующих работах.

Для определения угловой деформации при РКУП при ее расчете по методу жестких блоков была использована формула (8), полученная нами ранее в работе [4]:

$$\gamma = \frac{2[1 + (1 - x)^2]}{2 - x}. \quad (8)$$

Для скоса, обеспечивающего минимальное значение давления прессования, из (8) получаем  $\gamma = 4(\sqrt{2} - 1)$ . Соответствующая этому значению линия представлена на рис. 3,б. Здесь же приведены величины угловой деформации в штампе без скоса, рассчитанные по методу линий скольжения (формула (3)), и относительное изменение  $\gamma$ , определенное по формуле (7). Как следует из этого рисунка, наличие скоса снижает угловую деформацию при  $m = 0.1$  примерно на 9.7%. С увеличением фактора трения влияние скоса на угловую деформацию уменьшается.

### Выводы

1. Показана возможность применения метода жестких блоков для анализа процесса РКУП в штампе со скосом угла. Для уточнения решения в дальнейшем необходимо учесть возможность образования застойных зон.
2. Установлено, что оптимальный скос угла штампа приводит к снижению базового давления прессования до 20%. С увеличением трения эффективность применения скоса для понижения давления прессования уменьшается.
3. Наличие скоса приводит к снижению угловой деформации за один проход РКУП до 20%. Влияние скоса уменьшается при увеличении трения.

1. В.М. Сегал, В.И. Резников, А.Е. Дробышевский, В.И. Копылов, Изв. АН СССР. Металлы № 1, 115 (1981).
2. R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, Prog. Mater. Sci. **45**, 103 (2000).
3. V.M. Segal, Mater. Sci. Eng. **A345**, 36 (2003).
4. А.М. Лантев, Е.Ю. Валь, А.В. Периг, в сб.: Удосконалення процесів і обладнання обробки тиском в металургії і машинобудуванні, ДГМА, Краматорск (2006), с. 316.
5. В. Джонсон, Х. Кудо, Механика процесса выдавливания металла, Металлургия, Москва (1965).
6. I.Y. Suh, H.S. Kim, I.W. Park, J.Y. Chang, Scr. Mater. **44**, 677 (2001).

*A.M. Laptev, E.Yu. V'yal*

## INFLUENCE OF DIE CONFIGURATION ON STRESS AND STRAIN AT EQUAL-CHANNEL ANGULAR PRESSING

The influence of equal-channel die configuration on stress necessary for process realization was investigated by rigid blocks method. Within the examined class of configurations the one providing the lowest process pressure was found. For this configuration the deformation obtained in one pressing pass was determined.

**Fig. 1.** Basic scheme of ECAP

**Fig. 2.** Scheme of dividing in blocks (*a*) and velocity hodograph (*b*) at analysis of ECAP by rigid blocks method: 1, 2, 3 – blocks, 4 – die

**Fig. 3.** Dependence of relative pressure (*a*) and angular deformation (*b*) on friction factor for a die with slant (—●—) and without it (—■—);  $\delta$  – relative change in pressure and deformation (—▲—)

PACS: 05.70.-a, 62.50.-p

Н.Н. Белоусов, И.Р. Венгеров, Е.Г. Пашинская

## ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ДЕФОРМИРУЕМЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ.

### I. КРАТКИЙ ОБЗОР

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

Статья поступила в редакцию 11 декабря 2006 года

*Охарактеризованы объекты и системы формирующейся нанотеплофизической парадигмы. Рассмотрены типичные модели процессов деформирования, переноса массы и тепла и взаимосвязанных (сопряженных) процессов. Сформулированы перспективные направления исследований, предложены их основные принципы.*

### 1. Введение

К наноматериалам относят получаемые различными деформационными технологиями [1–3] металлические, керамические, полимерные, сплошные, пористые и дисперсные материалы со структурными элементами, характерные размеры которых от 1 до  $10^2$  nm [3,4–9]. Говорят также о «наноструктурных» и «нанокристаллических» материалах. Первые получают методами интенсивных пластических деформаций (ИПД) [10], а вторые – методами порошковой металлургии (ПМ) или электроосаждением. Большинство методов ПМ и ИПД основаны на воздействии статических или динамических сил давления на исходный материал [11–15]. Такие воздействия часто сочетаются с термическими и физико-химическими [16–21]. Все эти виды воздействий весьма важны и в процессах эксплуатации изделий из наноматериалов, поэтому прогноз соответствующих полей (деформационных, температурных, концентраций) приобретает решающую роль [6,7,15].

Теплофизические аспекты нанотехнологий и наноматериалов, т.е. соответствующие идеология, методология и набор конкретных моделей процессов взаимосвязанного переноса импульса (деформирования) и тепломассопереноса (иными словами, парадигма нанотеплофизики) практически отсутствуют. В настоящей работе предпринята попытка проанализировать существующую парадигму по схеме объекты–системы–процессы–модели на основе подхода [3]. Используются монографии отечественных и иностранных исследователей [2,10,11,13–15,17–37], публикации из журнала «Порошковая металлургия» и др.

## 2. Структура парадигмы

**Объекты.** К таковым относим деформируемые твердые (пористые) тела и порошки. Первые иногда именуют «наноструктурными» (в основном металлы и сплавы, полученные методами ИПД [2]), а вторые – «нанокристаллическими» материалами [10] (получены методами ПМ).

Методы ИПД (кручение под высоким давлением, равноканальное угловое прессование, прокатка, всесторонняя ковка и т.п.) позволяют получать массивные наноматериалы с практически беспористой структурой в ультрамелкозернистом состоянии (размеры кристаллитов обычно меньше 100 nm) [2,10,38,39].

Методы ПМ (изготовление и компактирование порошков) позволяют получать материалы (изделия) с уникальными свойствами и широким спектром сфер применения [11,12,17,21,29]. Если для объектов первого типа характерны традиционные для металлообработки формы (лист, брусок, прутки и т.п.), то объекты второго типа могут иметь самую разнообразную форму [21,40].

Объединяя два вида материалов термином «наноматериалы», заметим, что они относятся к классу неоднородных (дисперсных). Это гетерофазные сплавы, композиты, горные породы, минералы. При экспериментальном или (и) теоретическом исследовании таких объектов принимают ту или иную их модель – идеализацию реального объекта (физическую систему).

**Системы.** Исследуемые нами системы относятся к твердотельным и кратко охарактеризованы в [3]. Рассмотрим, следуя [20,21,41], дисперсные системы. Их важнейший представитель – нанопорошки (совокупности наночастиц). Для них характерны размерные эффекты – зависимость механических и теплофизических свойств от размеров частиц. Различают две группы систем: 1) изолированные или слабо связанные между собой частицы, тонкие волокна или пленки; 2) наноразмерные поверхностные слои, не отделенные от массивной подложки, но отличные от нее химическим составом и структурой (однородной, гетерофазной, слоистой или градиентной).

Первая группа систем по геометрическим признакам может быть представлена тремя подгруппами: а) гранулярными, имеющими приблизительно одинаковые размеры по всем направлениям (сферы, кубики); б) волокнистыми – из волокон произвольной длины, но со средним диаметром поперечного сечения менее 100 nm; в) пленочными – из тонких пленок или пластинок (толщиной менее 100 nm). Системы первой подгруппы изотропны; двух других – анизотропны.

Все системы можно также относить к регулярным и стохастическим [21]. Регулярные пленочные системы образуются рядом параллельных пластин одинаковой или переменной толщины – ортотропных систем со свойствами, изотропными в плоскости пластины и отличными от них в нормальном направлении (по толщине пластины). Системы поверхностных слоев на массивных подложках подразделяются на одно- и многослойные. Слой может считаться наноразмерным по двум признакам: его толщине и среднему раз-

меру зерен (или иных элементов структуры). В пределах каждого слоя структура может быть однородной и неоднородной, в частности – градиентной (с монотонным изменением кинетического параметра по толщине слоя).

Свойства наносистем (механические, теплофизические, электрические) отличаются от таковых у массивных систем за счет размерных эффектов, обусловленных доминирующим влиянием межзеренных границ и свободных поверхностей [5–7, 10–12, 19, 21, 22, 24, 41–47].

**Процессы.** Технологические процессы на основе методов ИПД близки к традиционным для металлургии, сочетают воздействие на заготовку высоких давлений и температур. Построение математических моделей этих процессов возможно на базе парадигмы металлургической теплофизики [3].

Технологии ПМ относительно новы: их отличает разнообразие и сложное сочетание физических и физико-химических процессов [11, 14, 17, 19, 21, 22, 29]. Можно выделить два технологических этапа: подготовку шихты (получение порошков) и ее формование (компактирование). На первом этапе используют подходы: физический (фазовые превращения первого рода в отсутствие химических реакций и диспергирование грубодисперсных частиц в высокоэнергетичных ультразвуковых и других мельницах) и химический (фазовые переходы, сочетающиеся с химическими реакциями). К методам первого подхода относятся: конденсационные [21], распыление жидкого металла при высоких скоростях охлаждения [49], газовое распыление [50], испарение при электронагреве с резким охлаждением в инертной газовой среде [46], механосинтез и самораспространяющийся высокотемпературный синтез [41] и др. Методы второго подхода включают: электрохимический синтез и восстановление в присутствии катализаторов [21], плазменно-химический метод, золь-гель технологии, радиационно-химический синтез и др. [41].

На втором этапе для получения компактных материалов (изделий) применяют: спекание порошков, их горячее изостатическое и динамическое (импульсное, взрывное) прессование, прокатку металлических порошков, плазменное нанесение защитных порошковых покрытий и др. [18, 20, 21, 23, 29, 41, 49].

Упомянутым технологическим соответствуют физические процессы: деформирование (перенос импульса), массоперенос (диффузия), теплоперенос. Выделить эти процессы «в чистом виде» можно только для локальных пространственных областей компактируемого порошка или (и) для малых промежутков времени. С точки зрения построения глобальных моделей все процессы надо рассматривать как взаимосвязанные, что относит их к классу «неординарных» краевых задач [3].

Далее рассмотрены типичные для существующей парадигмы математические модели процессов переноса в наносистемах, отмечены их недостатки. Сформулированы направления исследований, имеющих своей целью разработку системного подхода к построению и идентификации теплофизических моделей наносистем на экспериментальной основе.

### 3. Модели деформирования

В физике твердого тела модели деформирования мезосистем (в т.ч. наносистем) носят эмпирико-качественный характер, базируясь на небольшом числе формул и алгебраических уравнений (типа Харта, Кобла и др. [9,10]). Моделирование процессов компактирования порошков требует использования феноменологических макроскопических моделей, которые, однако, должны быть адаптированы к описанию всех процессов с учетом специфики наносистем.

**Спекание порошков.** Это термически активируемый, самопроизвольный или инициируемый внешним воздействием процесс перехода насыпки частиц в термодинамически равновесное состояние при уменьшении площади свободной поверхности [28]. Внешние воздействия на систему при спекании – силовые (высокие давления), электромагнитные, температурные – порождают многочисленные разновидности спекания (горячее прессование, электроразрядное спекание и др.).

Реологические модели спекания предлагались во многих работах [16,17,19,21,22,28,29]. Наибольшее распространение получили макроскопические феноменологические модели, позволяющие определить плотность консолидируемой дисперсной системы в зависимости от ее пористости, давления и других параметров [32,33,36,37]. Как правило, они базируются на работах Я.И. Френкеля, предложившего основное уравнение кинетики спекания [28,57]:

$$-\sigma \frac{dS}{d\tau} = 2\eta \int_V (\sum \dot{\gamma}_{ik}^2) dV, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $S$  – площадь свободной поверхности системы;  $\tau$  – время;  $\eta$  – вязкость вещества;  $V$  – объем системы,  $\dot{\gamma}_{ik}$  – компоненты тензора скоростей деформации. В.А. Ивенсенем кинетика уплотнения при спекании трактовалась как вязкое течение сплошной среды; им же предложено полуэмпирическое уравнение, хорошо согласующееся с опытными данными:

$$V = V_0(qm\tau + 1)^{-1/m}. \quad (2)$$

Здесь  $V$ ,  $V_0$  – соответственно текущий и начальный объемы пор;  $q$ ,  $m$  – кинетические параметры ( $q = V^{-1}(dV/d\tau)_{\tau=0}$  – относительная скорость сокращения объема пор в начале изотермического спекания) [28].

В теории (системе реологических моделей) В.В. Скорохода [19,23,28] выводятся уравнения, позволяющие рассчитывать линейные деформации и объемные изменения на основе представлений о диссипации свободной поверхностной энергии или работы внешних сил при объемном спекании. Диссипативная функция пористой системы  $\Psi$  выражалась следующим образом:

$$2\Psi = - \left[ \left( \frac{\partial F_s}{\partial V} \right) + P_0 \right] \frac{dV}{d\tau}, \quad (3)$$

где  $F_s$  – свободная поверхностная энергия,  $P_0$  – внешнее давление,  $V$  – объем системы. Функции  $F_s$  и  $\Psi$  выражены через интегральные характеристики системы (пористость, физические параметры вещества). При отсутствии внешних сил и линейном реологическом соотношении между напряжением и скоростью течения В.В. Скороход получил:

$$\frac{d\Pi}{d\tau} = \frac{9}{4} \left( \frac{\sigma}{R_0 \eta} \right), \quad (4)$$

где  $\Pi$  – пористость;  $\sigma$  – поверхностное натяжение материала порошка;  $R_0$  – эффективный средний размер частиц;  $\eta$  – коэффициент вязкости вещества частиц порошка. Уравнение (4) решалось при  $R_0 = R_0(\tau)$  и  $\eta = \eta(\tau)$ .

Общий вид уравнения кинетики уплотнения при спекании был получен в виде

$$\frac{d\Pi}{d\tau} = - \frac{3}{2} \sqrt{\Pi} \dot{U}^* \Phi \left( \frac{9\sigma\sqrt{\Pi}}{2R_0 P^*} \right), \quad (5)$$

где  $\dot{U}^*$ ,  $P^*$  – характерные значения соответственно скорости деформации и давления;  $\Phi(\dots)$  – некоторая функция, определяемая спецификой задачи.

**Консолидация порошков.** Интенсивно изучаются и совершенствуются новые методы: неизотермическое спекание, спекание ковкой, горячее изостатическое прессование и др. Они позволяют получать практически беспористые материалы с наноразмерными зернами. Из методов консолидации нанокристаллических порошков наибольшее внимание привлекают [21]: горячее прессование, спекание под высоким давлением, электроразрядное спекание, спекание в ударных волнах, селективное лазерное спекание и др.

Математические модели этих процессов носят фрагментарный характер, парадигма пока не сложилась, в отличие от моделей консолидации обычных (не «нано»-) порошков [13,14,16,17,19,21–23,28,29,41,50–56]. Традиционные модели основаны на теориях вязкоупругого, вязкопластичного, пластического деформирования сплошных сред и различных их обобщениях. Форма их крайне сложна, что делает маловероятной удачную адаптацию этих моделей к наносистемам (т.е. учет размерных эффектов, неоднородности, нестационарности, нелинейности систем).

Рассмотрим модель процесса уплотнения дисперсных керамических систем холодным изостатическим прессованием [58,59]. Повышенная склонность нанопорошков к самопроизвольному объединению частиц в агрегаты (конгломераты) при их компактировании приводит к образованию арочных структур, препятствующих равномерному уплотнению. Это ведет к многостадийности процесса, которая и учитывалась в рассматриваемой модели.

Средняя интенсивность касательных напряжений в объеме прессовки определялась формулой [58]:

$$\tau_0 = Pf(\rho), \quad (6)$$

где  $P$  – гидростатическое давление, приложенное к дисперсной системе,  $f(\rho)$  – функция относительной плотности  $\rho$  вида:

$$f(\rho) = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{1-\rho}}{\rho^2}. \quad (7)$$

Для пластической деформации обычных металлических частиц условие пластичности имеет вид:  $\tau_0 = K$  ( $K$  – предел текучести металла на сдвиг). Для наночастиц это условие должно быть скорректировано, т.к. процесс деформирования делится на ряд стадий. На первой из них конгломераты подобны недеформируемым частицам, уплотнение которых происходит за счет их относительного проскальзывания и поворотов. Возникающие при этом силы трения считаются пропорциональными контактному давлению, а последнее – гидростатическому. Поэтому (6) представлено в виде, принятом в теории сыпучих сред:

$$\tau_0 = K_1 + \alpha_1 P, \quad (8)$$

где  $K_1$  – коэффициент сдвигового сцепления,  $\alpha_1$  – коэффициент внутреннего трения агрегата гранул на первой стадии уплотнения. Из (6)–(8) следует:

$$\sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{1-\rho}}{\rho^2} = \alpha_1 + \frac{K_1}{P}. \quad (9)$$

Из (9) следует, что при  $P \rightarrow \infty$ ,  $\rho \rightarrow \rho_1$ , определяемому соотношением

$$\sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{1-\rho_1}}{\rho_1^2} = \alpha_1, \quad (10)$$

при определенном уровне интенсивности касательных напряжений начинаются деформация и дробление гранул – вторая стадия уплотнения. Можно показать, что для второго этапа  $\alpha_2 < \alpha_1$ ,  $K_2 > K_1$ . К концу второй стадии  $\rho$  достигает значения  $\rho_2$ , определяемого соотношением

$$\sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{1-\rho_2}}{\rho_2^2} = \alpha_2. \quad (11)$$

Этот процесс продолжается, т.е. на каждой последующей стадии порошок доуплотняется, а кривые уплотнения представляют собой ломанные линии, на каждой стадии описываемые уравнением  $y_i = \alpha_i + K_i x$  ( $y_i = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{1-\rho_i}}{\rho_i^2}$ ,  $x = 1/P$ ).



Эксперименты подтвердили приемлемость этой модели, ясно демонстрирующей, на наш взгляд, нестационарность (многостадийность) моделируемых системы и процесса [58].

Более общее, чем (6), условие пластичности порошковой системы приведено в [59]:

$$\frac{P^2}{\Psi(\rho)} + \frac{\tau^2}{\varphi(\rho)} = \rho(K + \alpha P)^2, \quad (12)$$

где  $P$  – гидростатическое давление;  $K$  – коэффициент сдвигового сцепления;  $\alpha$  – коэффициент межчастичного трения; функции  $\Psi(\rho)$  и  $\varphi(\rho)$  имеют вид:

$$\Psi(\rho) = \frac{2}{3} \frac{\rho^3}{1-\rho}, \quad \varphi(\rho) = \rho^2. \quad (13)$$

Для модели гидростатического обжатия порошков  $\tau = 0$ , и из (12), (13) следует формула (9), т.е. вновь имеем ранее рассмотренную модель [59].

Разработано большое число аналогичных феноменологических моделей компактирования для различных видов последнего, также базирующихся на соотношениях механики сыпучих, пористых и сплошных сред [13,14,16–20, 32–34,36,37,56,60–66]. Влияние на реологические процессы тепло- и (или) массопереноса в них либо не учитывается, либо учитывается параметрически (формулы содержат температуру  $T$  и коэффициент диффузии  $D$ ).

#### 4. Модели массопереноса

Процессы массопереноса играют ключевую роль в моделях спекания и диффузионно-вязкого течения пористых тел [9,10,19,22,24,28], однако рассматриваются они в основном на микро- и мезоуровнях [3,9,10]. Главное внимание уделяется определению коэффициентов зернограницной и поверхностной диффузии, а также соответствующих энергий активации [8–10,24,46].

Модели собственно массопереноса (диффузии) в наноматериалах немногочисленны [9,10]. Это главным образом модели зернограницной диффузии, воспроизводящие, с модификациями, классическую модель Фишера [9,10]. В ряде работ приводятся выражения для диффузионных потоков вакансий и атомов в полях упругих напряжений, но конкретные модели взаимодействия полей концентраций и напряжений встречаются редко [8,9,30,67–71]. Модель процесса диффузии в пластически деформируемом теле [72,73] носит ограниченный характер, т.к. принятое в ней условие постоянства скорости деформирования не позволяет применить ее к наносистемам.

Построение макроскопических моделей взаимосвязанных деформации и диффузии осуществляется на основе методов массопругости и массопластичности [71,74], однако сложность этих моделей препятствует адаптации их к наносистемам. Модель зернограницной диффузии в тонких пленках, подвергнутых механическим напряжениям, предложена в [75]. Она интерес-

на тем, что тонкие пленки представляют собой наносистемы и характеризуются значительными градиентами напряжений, являющихся движущей силой диффузии. Высокая плотность границ зерен в этих пленках увеличивает вклад напряжений в общий поток массы. Рассмотрим более подробно эту модель как характерную [75].

В системе подложка–пленка введена декартова система координат (продольная  $x$  и нормальная пленке  $y$ ). Граница зерна нормальна к поверхности раздела пленка–подложка и имеет конечную толщину  $\delta$ . Градиент напряжений в пленке принят постоянным:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial y} = -\frac{\sigma_0}{h} = \text{const} < 0. \quad (14)$$

Здесь  $\sigma_0$  – максимальное напряжение,  $h$  – толщина пленки. Полный поток массы вдоль границы зерна с учетом «движущей силы» – градиента напряжений:

$$J_{\Gamma} = -D' \left( \frac{\partial C'}{\partial y} + \frac{VC'}{kT} \frac{\partial \sigma}{\partial y} \right), \quad (15)$$

где  $D'$  – коэффициент зернограницной диффузии,  $C'$  – концентрация диффузанта в границе зерна,  $V$  – мольный объем. Для режима «В» диффузии (по Харрисону [10]) уравнения модели имеют вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \\ \frac{\partial C'}{\partial t} &= D' \frac{\partial^2 C'}{\partial y^2} - \frac{2}{L_1} \frac{\partial C'}{\partial y} + \frac{2D}{\delta} \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=\delta/2}, \end{aligned} \quad (16)$$

где  $C$  – концентрация диффузанта в объеме зерна;  $D$  – коэффициент объемной диффузии;  $t$  – время;  $L_1 = 2RT\bar{h}/V\sigma_0$ . Зависимости коэффициентов объемной и зернограницной диффузии от напряжений имеют вид

$$D = D_0 \exp\left(\frac{\bar{\sigma}V}{RT}\right), \quad \bar{\sigma} = \frac{\sigma_0}{2}. \quad (17)$$

Краевая задача решалась при граничных условиях первого рода. Было показано, что диффузия в тонких пленках ускоряется тем сильнее, чем больше  $\sigma_0$  и меньше  $h$ . Увеличение коэффициента зернограницной диффузии за счет наличия напряжений составило 2-3 порядка. В приведенной постановке задача массоупругости является не связанной: поле напряжений влияет на уравнение диффузии двояко – дополнительным членом в уравнении и зависимостью коэффициента диффузии от него, в то время как поле концентраций никак не влияет на поле напряжений, остающееся в ходе диффузии постоянным. Нет в модели также и учета размерного эффекта диффузии.

## 5. Модели теплопереноса

Специфика теплопереноса в наносистемах, по мнению авторов [5], заключена в большой роли лучистого теплообмена и размерных эффектов. Однако, как известно, лучистый теплообмен между частицами в плотной дисперсной системе не велик [15,76], будучи существенным для взаимодействия отдельных частиц с высокотемпературной плазмой [77,78]. В композитах (в частности, слоистых [79]), теплоперенос определяется теплопроводностью и контактным термическим сопротивлением (между частицами или слоями) [75,80,81].

При построении математической модели формирования нанокристаллов на подложке методом электроосаждения металлов [82] рассматривались «островки роста» сферической формы. Радиус островка со временем изменялся:  $R = R(t)$ . Модель представляла уравнение баланса тепла в островке – обыкновенное дифференциальное уравнение первого порядка. Этот подход характерен при описании процессов переноса в малых частицах, для которых вводить полевое описание (т.е. использовать уравнение в частных производных) нельзя из-за флуктуаций. Учет размерных эффектов в моделях, базирующихся на обыкновенных дифференциальных уравнениях, гораздо проще, чем в моделях с уравнениями в частных производных [83–86]. Наиболее же адекватны по отношению к специфике наносистем конечно-разностные, алгебраические уравнения [86].

В большинстве реологических моделей технологических процессов температура играет роль параметра [87–93]. Моделей, описывающих взаимодействие температурных полей с полями напряжений, мало [94,95]. Рассматривая процесс уплотнения порошка в неоднородном температурном поле, авторы [94] предложили модели взаимодействия температурных полей, полей скоростей и напряжений для случаев вязкого и вязкопластического деформирования одномерного слоя.

В первом случае уравнение переноса импульса имело вид

$$\sigma_x = -P = \left( \frac{4}{3}\mu + \lambda \right) \frac{\partial \vartheta}{\partial x}, \quad \vartheta = \vartheta(x, t), \quad (18)$$

а во втором –

$$\frac{\partial \sigma_x}{\partial x_1} = \rho \vartheta' \frac{\partial \vartheta'}{\partial x_1}, \quad \frac{\partial}{\partial x_1} (\rho \vartheta') = 0. \quad (19)$$

Здесь  $P$  – приложенное к системе давление;  $\vartheta$  – скорость движения порошковой среды;  $\mu$ ,  $\lambda$  – известные функции плотности;  $\vartheta'$  – относительная (в подвижной системе координат) скорость;  $x_1$  – координата подвижной системы;  $\rho$  – относительная плотность порошковой среды.

Уравнения теплопереноса в первой и второй моделях имели соответственно вид

$$\rho c \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \vartheta \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \chi \frac{\partial T}{\partial x} \right) - P \frac{\partial \vartheta}{\partial x}, \quad (20)$$

$$\rho c \vartheta' \frac{\partial T}{\partial x_1} = \frac{\partial}{\partial x_1} \left( \chi \frac{\partial T}{\partial x_1} \right) + \sigma_x \frac{\partial \vartheta'}{\partial x_1}. \quad (21)$$

Здесь  $c$  – теплоемкость единицы массы ( $c = \text{const}$ );  $\chi = \chi_0[2\rho/(3 - \rho)]$  – эффективный коэффициент теплопроводности порошковой среды;  $\chi_0 = A \exp BT$ ;  $A, B = \text{const}$ . Модели были реализованы численно, при ряде упрощающих предположений. Какая-либо «наноспецифика», как видно, здесь отсутствует.

Модели взаимодействия полей температур и деформаций для наносистем отсутствуют; возможность использования классических методов термоупругости и термопластичности для них не рассматривалась [25–27]. Отсутствуют также модели взаимосвязанного теплопереноса в наносистемах. Известные в теплофизике такие модели не учитывают характерные особенности наносистем: неоднородность, нестационарность и нелинейность [74,76].

## 6. Направления исследований

Вышеизложенное можно резюмировать следующими положениями.

1. Анализ теплофизических аспектов технологических и эксплуатационных процессов в наноматериалах путем математического моделирования является актуальной научной задачей.

2. Существующие модели не учитывают (или плохо учитывают) взаимодействие полей различной природы и специфику наносистем.

3. Модели формируются на различных уровнях описания: механические модели – макроскопические (феноменологические); диффузионные – микро- и мезомодели; теплопереноса – макроскопические, нуль-мерные (балансовые) модели.

4. Отсутствует единый системный подход, который бы позволил со временем перейти от разрозненных моделей к целостной теории – «нанотеплофизике».

Формулировка направлений исследований, актуальных в силу предыдущего, должна осуществляться путем использования компонентов парадигм теплофизики, механики сплошных сред, математической физики в рамках более общего направления «теплофизика деформируемых тел» [3,8,9]. Перечень этих направлений нам представляется следующим.

1. Определение совокупностей объектов и моделируемых систем.
2. Фиксация моделируемых процессов и выбор уровней их описания.
3. Определение общеметодологических подходов.
4. Построение нуль-мерных моделей взаимодействия отдельной наночастицы со средой («термостатом»).
5. Построение моделей процессов в «цепочках» из наночастиц (одномерные модели).

6. Обобщение моделей на неоднородные, нестационарные, нелинейные «цепочки».

7. Осуществление предельных переходов к одномерным континуальным моделям.

8. Построение одномерных моделей взаимосвязанных процессов (тепло-массообмен, термо- и массоупругость и т.д.).

9. Обобщение моделей на двух- и трехмерные системы.

10. Определение методов решения обратных задач для всех классов моделей.

11. Разработка методики идентификации всех классов моделей по данным экспериментов.

Рассмотрим несколько подробнее три первых направления.

**Объекты и системы.** На первом этапе ограничиваемся системами простейших форм – плиты, цилиндра, шара. Массивные системы подразделяем на однородные и неоднородные (пористые, композитные), дисперсные – на насыпки и консолидированные (с малой или нулевой пористостью), однородные и неоднородные. Неоднородные системы рассматриваются следующих видов: а) сплошная матрица, содержащая включения другого вещества (фазы) простейшей формы; б) слоистая система, состоящая из однородных слоев различных материалов (фаз); в) градиентно-неоднородная система, в которой соответствующая физическая характеристика материала непрерывно изменяется вдоль толщины слоя; г) слоисто-неоднородная система, состоящая из градиентно-неоднородных слоев.

Неоднородные системы также подразделяются на регулярно-неоднородные и случайно-неоднородные. Нас далее будут интересовать только первые, которые могут быть изотропными и анизотропными. Из анизотропных систем первоочередному анализу подлежат ортотропные системы (параметры в некоторых плоскостях которых отличны от таковых в перпендикулярном направлении).

Системы можно относить также к нестационарным (если форма или (и) размеры системы и (или) ее параметры со временем изменяются) и к нелинейным (в случае нелинейности протекающих в них процессов). Все деформируемые системы, строго говоря, нестационарны, однако определенный интерес (как приближения) представляют и модели процессов в стационарных системах.

**Процессы и уровни описания.** К моделируемым процессам относим: деформирование (всех видов), массо- и теплоперенос. При одновременном протекании и взаимодействии процессов будем называть их термо- и массомеханическими, тепломассопереноса, термомассомеханическими. Целесообразно ограничить классификацию тремя уровнями описания [3,8,9]: микро-, мезо- и макроуровнями. Модели процессов в мезосистемах сводятся к моделям микро - или макроуровня, так как специфический мезоуровень описания отсутствует [9]. Поскольку в массовом (исследовательском, техноло-

гическом) эксперименте фиксируются макропараметры систем и процессов, идентификация математических моделей по экспериментальным данным возможна только для макромоделей. Они и должны, будучи соответствующим образом адаптированными, стать базисом для моделей наносистем.

Детальный анализ связей между уровнями моделирования для наноструктурных [2] и нанокристаллических [96] систем показал следующее.

1. Деформируемый материал является сложной многоуровневой системой, каждый уровень которой характеризуется специфичными пространственными и временными масштабами.

2. Одноуровневая интерпретация процессов обуславливает их многостадийность, заключающуюся в различном поведении системы на различных временных интервалах.

3. Подструктуры, принадлежащие различным уровням иерархической структуры сложной системы, не могут взаимодействовать между собой, это ведет к невозможности одновременного описания всех уровней (и малопродуктивности «структурно-аналитических теорий» [97,98]).

Характерные наноразмеры заключены в диапазоне  $10^{-1}$ – $10^3$  nm, а времена процессов деформирования – в интервале  $10^{-6}$ – $10^4$  s [29]. Тепломассообменные процессы, протекающие одновременно с деформационными, должны иметь характерные времена тех же порядков. Это имеет место часто для теплообменных процессов, а для массообменных (диффузионных) – только при высоких температурах и интенсивных пластических деформациях под воздействием импульсных нагрузок, когда коэффициенты диффузии аномально высоки [42,46,99,100].

**Общеметодологические подходы.** Моделируют обычно процессы в трех видах объектов: а) одиночная частица, взаимодействующая со «средой»; б) совокупность частиц (насыпка, композит), взаимодействующих друг с другом и со «средой», в) массивные тела, взаимодействующие друг с другом и (или) со «средой». Учет «наноспецифики» во всех случаях может быть осуществлен использованием дискретных, дискретно-континуальных и континуальных моделей [86].

Фактором верификации дискретных моделей является следствие из них «правильных» континуальных моделей при предельных переходах [101]. Уравнение Ламе теории упругости к таковым не относим: будучи волновым уравнением, оно не описывает эволюционные диссипативные процессы.

В силу известной аналогии моделей диффузии и теплопроводности при построении моделей процессов переноса в наносистемах можно пользоваться либо «диффузионным», либо «теплопроводностным» языком [39,48,102,103].

Широко распространено представление о нанокристаллическом теле как о двухфазной системе, одной из фаз которой являются границы зерен, а другой – внутризеренное вещество [39,48]. Двумерная модель структуры такой системы, рассчитанная с помощью потенциала Морзе и изображенная в [39, рис. 6], представляет собой округлые шестиугольники внутризеренного ве-

щества в окружении узких, отделяющих их друг от друга «каналов» – границ зерен. Приведенное в [48, рис. 1] схематическое изображение плоского сечения нанокристаллического материала отличается от расчетного только строго шестиугольной формой сечений зерен. Объемные доли зеренной и зернограницной фаз имеют соответственно вид

$$f_V = 1 - \frac{\delta}{D}, \quad f_B = \frac{\delta}{D}, \quad (22)$$

где  $D$  – размер зерна (расстояние между противоположными параллельными сторонами шестиугольника),  $\delta$  – толщина границы зерна. То есть для данной модели структуры нанокристаллического материала можно использовать один из методов расчета эффективных параметров переноса [15, 104–110].

Такого рода варианты расчеты могут быть полезны при отборе мезомodelей структуры и интерпретации на этом уровне результатов экспериментов. Однако задачи построения макроописания процессов, на основе которого возможны прогноз и оптимизация свойств наноматериалов, требуют идентификации параметров моделей (параметров переноса) по опытным данным.

Методологически оправданным представляется подход к моделированию диффузионных процессов в бинарной порошковой системе – смеси Co–Fe [103]. Авторы рассматривают модели «плоской системы», «обволакивания», «разделенной системы», «кубических ячеек». Первая из них – двухслойная одномерная модель диффузии с периодическими граничными условиями Борна–Кармана. Эта модель математически полностью эквивалентна модели теплопроводности в кольце [111]. Вторая модель – «обволакивания» – предполагает формирование в процессе отжига неоднородных сферических частиц, в которых «ядро» состоит из одной компоненты смеси, а окружающая его сферическая «оболочка» – из другой. Это также двухслойная система (сферическая), решение задачи диффузии в которой осуществлено численно. Аналогичные геометрически простые системы рассматриваются и в других моделях [103].

Оба рассмотренных методологических подхода – введение «эффективных» параметров (коэффициентов диффузии в частности) и использование неоднородных, «состыкованных» (в частности, слоистых) моделей – приемлемы для моделирования процессов переноса в наносистемах. Однако наряду с формой и видом взаимодействия подсистем моделируемой неоднородной системы в уравнениях переноса (далее говорим о диффузии) необходимо учесть иные, в рамках данной модели не рассматриваемые процессы, описываемые функциями источников (стоков) массы. Стоки массы («ловушки» [70, 71]) описываются феноменологически в модели массопереноса в системе среда–сферическое инородное включение [102]:

$$\frac{\partial c_d}{\partial \tau} = D \nabla^2 c_d + f_1(c_d) + f_2(c_s) + f_3(r, \tau) + f_4(c_d, c_s), \quad (23)$$

$$\frac{\partial c_s}{\partial \tau} = f_5(c_d) + f_6(c_s) + f_7(c_d, c_s). \quad (24)$$

Здесь  $c_1$  – концентрация свободного диффузанта;  $c_s$  – концентрация «ловушек»;  $\tau$  – время;  $D$  – коэффициент диффузии;  $f_1(c_d)$  – функция плотности источников массы;  $f_2(c_s)$  – функция плотности стоков массы, зависящая от концентрации «ловушек»;  $f_3(r, \tau)$  – функция плотности источников (стоков) массы, не зависящая от концентраций; смысл  $f_4(c_d, c_s)$  очевиден, а  $f_5(c_d)$ ,  $f_7(c_d, c_s)$  аналогичен предыдущим.

### Выводы

1. Существующие модели плохо учитывают специфику наносистем, что требует построения особого математического аппарата исследования процессов переноса в таких системах.

2. На первом этапе для систем фиксированной формы необходимо разработать простейшие модели деформирования и тепломассопереноса.

3. К таким простейшим системам относим одиночные наночастицы, взаимодействующие со средой (термостатом), и их цепочки. Для цепочек наночастиц необходимо построить модели деформирования и переноса, постепенно их усложняя.

4. Для использования в более сложных моделях необходимо в случае взаимосвязанного переноса массы и тепла получить уравнения Онзагера в нелинейном случае.

Во второй части настоящей работы излагаются первые результаты наметченной исследовательской программы.

1. В.Д. Дорфман, Синтез твердотельных структур, Металлургия, Москва (1986).
2. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Б.М. Эфрос, Физическая механика гидростатической обработки материалов, ДонФТИ, Донецк (2000).
3. И.Р. Венгеров, ФТВД **16**, № 1, 7 (2006).
4. Перспективные технологии (наноструктуры, сверхпроводники), Информ. бюлл. РАН **11**, вып. 22, 6 (2004).
5. G. Chen, D. Borca-Tasuica, R.G. Yand, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, H.S. Nalva (ed.), American Scientific Publishers (2004), V. 7, p. 229–259.
6. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, Академперіодика, Київ (2004), т. 2, вип. 2, с. 339–750.
7. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, Академперіодика, Київ (2004), т. 2, вип. 3, с. 751–1101.
8. И.Р. Венгеров, ФТВД **16**, № 2, 15 (2006).
9. И.Р. Венгеров, ФТВД **16**, № 3, 7 (2006).
10. Ю.Р. Колобов, Р.З. Валиев, Г.П. Грабовецкая и др., Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов, Наука, Новосибирск (2001).
11. Ф. Кларк, Новейшие методы порошковой металлургии, Атомиздат, Москва (1965).
12. Получение и обработка металлических порошков и изделий из них, Изд-во ЦНИИЧМ им. И.П. Бардина, Москва (1986).



13. Г.М. Жданович, Теория прессования металлических порошков, Металлургия, Москва (1969).
14. В.Е. Перельман, Формование порошковых материалов, Металлургия, Москва (1979).
15. Г.А. Бабушкин, В.Я. Буланов, И.А. Синицкий, Металлические композиты. Введение в феноменологическую теорию, УНЦ АН СССР, Свердловск (1987).
16. Реологические модели и процессы деформирования пористых порошковых и композиционных материалов, Наукова думка, Киев (1985).
17. Р.А. Андриевский, Порошковое материаловедение, Металлургия, Москва (1991).
18. Ю.Г. Дорофеев, Динамическое горячее прессование в металлокерамике, Металлургия, Москва (1972).
19. В.В. Скороход, Ю.М. Солонин, П.В. Уварова, Химические, диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов, Наукова думка, Киев (1990).
20. Актуальные проблемы порошковой металлургии, Металлургия, Москва (1990).
21. В.В. Скороход, І.В. Уварова, А.В. Рагуля, Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах, Академперіодика, Київ (2001).
22. В. Хермаль, Б. Кийбак, В. Шатт и др., Процессы массопереноса при спекании, Наукова думка, Киев (1987).
23. А.К. Григорьев, А.И. Рудской, Деформация и уплотнение порошковых материалов, Металлургия, Москва (1992).
24. В.Н. Чувильдеев, Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения, Физматлит, Москва (2004).
25. А. Надаи, Пластичность и разрушение твердых тел, Мир, Москва (1969).
26. Г.С. Писаренко, Н.С. Можаровский, Уравнения и краевые задачи теории пластичности и ползучести, Наукова думка, Киев (1981).
27. Н.С. Можаровский, Е.А. Антипов, Упругопластическое деформирование и разрушение металлов при нестационарных силовых и тепловых воздействиях, Вища школа, Киев (1985).
28. В.В. Скороход, С.М. Солонин, Физико-металлургические основы спекания порошков, Металлургия, Москва (1984).
29. А.И. Манохин, М.Х. Шоршоров, Развитие порошковой металлургии, Наука, Москва (1988).
30. Я.Е. Гегузин, М.А. Кривогад, Движение макроскопических включений в твердых телах, Металлургия, Москва (1971).
31. О.В. Роман, В.В. Скороход, Г.Р. Фридман, Ультразвуковой и резистометрический подходы в порошковой металлургии, Высшая школа, Минск (1989).
32. М. Рейнер, Феноменологическая макрореология, Изд-во иностр лит., Москва (1962).
33. В.В. Скороход, Реологические основы теории спекания, Наукова думка, Киев (1972).
34. М.С. Ковальченко, Теоретические основы горячей обработки пористых материалов давлением, Наукова думка, Киев (1980).
35. Д.С. Герцирикен, В.Ф. Мезанко, В.М. Фильченко, Импульсная обработка и массоперенос в металлах при низких температурах, Наукова думка, Киев (1991).

36. В.А. Ивенсен, Кинетика уплотнения металлических порошков при сжатии, Металлургия, Москва (1971).
37. М.Б. Штерн, Г.Г. Сердюк, Л.А. Максименко и др., Феноменологические теории прессования порошков, Наукова думка, Киев (1982).
38. Е.Г. Пашинская, А.А. Толпа, Металлы № 5, 85 (2004).
39. С.В. Шевченко, Н.Н. Стеценко, Успехи физики металлов 5 (2004).
40. И.И. Новиков, Теория термической обработки металлов, Металлургия, Москва (1986).
41. Р.А. Андриевский, Порошковая металлургия № 11/12, 96 (2003).
42. П.Я. Радченко, В.В. Паничкина, О.Г. Радченко, В.В. Скороход, Порошковая металлургия № 1/2, 22 (2000).
43. А.В. Яценко, Н.Ю. Колодина, В.П. Дороничева, в кн.: Получение и обработка металлических порошков и изделий из них, Изд-во ЦНИИЧМ им. И.П. Бардина, Москва (1986).
44. А.В. Артамошин, Ю.В. Манегин, Там же, с. 32–35.
45. М.Б. Штерн, Л.Н. Ткаченко, В.А. Маслюк, Порошковая металлургия № 11/12, 98 (2000).
46. В.В. Скороход, В.В. Паничкина, Г.С. Олейник, В.И. Новиков, Порошковая металлургия № 8, 13 (1987).
47. Б.И. Смирнов, В.В. Шнейзман, В.И. Николаев, ФТТ 47, 816 (2005).
48. В.А. Поздняков, А.М. Глезер, ФТТ 47, 793 (2005).
49. О.В. Роман, В.С. Арунагалам, в кн.: Актуальные проблемы порошковой металлургии, Металлургия, Москва (1990), с. 6–11.
50. В.П. Попов, К.А. Гозаев, А.И. Райченко, С.В. Гончаров, Ю.В. Сорокин, Порошковая металлургия № 11/12, 28 (2000).
51. В.В. Скороход, Ю.М. Солонин, Порошковая металлургия № 12, 25 (1983).
52. С.С. Кипарисов, И.А. Киянский, В.Е. Перельман, Порошковая металлургия № 8, 17 (1987).
53. В.Е. Перельман, М.Ю. Бальшин, Порошковая металлургия № 11/12, 8 (2003).
54. С.М. Солонин, Порошковая металлургия № 11/12, 32 (2003).
55. М.Б. Штерн, Порошковая металлургия № 11/12, 37 (2003).
56. В.В. Скороход, М.Б. Штерн, И.Ф. Мартынова, Порошковая металлургия № 8, 23 (1987).
57. В.В. Скороход, Порошковая металлургия № 9/10, 36 (1995).
58. Г.Я. Акимов, Я.Е. Бейгельзимер, В.М. Тимченко, Э.В. Чайка, ФТВД 9, № 2, 44 (1999).
59. Г.Я. Акимов, Я.Е. Бейгельзимер, Э.В. Чайка, ФТВД 13, № 4, 93 (2003).
60. М.Б. Штерн, Порошковая металлургия № 4, 17 (1981).
61. М.Б. Штерн, Порошковая металлургия № 1, 18 (1987).
62. М.Б. Штерн, Порошковая металлургия № 2, 20 (1987).
63. В.А. Ивенсен, Порошковая металлургия № 9/10, 43 (1995).
64. М.С. Ковальченко, Порошковая металлургия № 11/12, 10 (2000).
65. М.А. Клочко, Г.С. Файништейн, Порошковая металлургия № 3, 88 (1981).
66. В.А. Ивенсен, Феноменология спекания, Металлургия, Москва (1985).
67. Г.Д. Джафаров, Дефекты и диффузия в эпитаксиальных структурах, Наука, Ленинград (1978).

68. Я.Е. Гегузин, Диффузионная зона, Наука, Москва (1979).
69. А.И. Райченко, Диффузионные расчеты для порошковых смесей, Наукова думка, Киев (1969).
70. Дж.П. Старк, Диффузия в твердых телах, Энергия, Москва (1980).
71. Б.Я. Любов, Диффузионные процессы в неоднородных твердых телах, Наука, Москва (1981).
72. Л.К. Лариков, В.Ф. Мазанко, А.И. Носар, В.М. Фальченко, УФКС **22**, 1516 (1977).
73. Л.Н. Лариков, В.И. Исайчев, Диффузия в металлах и сплавах, Наукова думка, Киев (1987).
74. Н.И. Никитенко, Теория тепломассопереноса, Наукова думка, Киев (1983).
75. Н.Б. Баландин, Б.С. Бокиштейн, А.Л. Петелин, А.С. Островский, Металлофиз. новейшие технол. **18**, № 4, 45 (1996).
76. А.В. Лыков, Тепломассообмен. Справочник, Энергия, Москва (1972).
77. А.Г. Артамонов, В.Н. Володин, В.Г. Авдеев, Математическое моделирование и оптимизация плазмохимических процессов, Химия, Москва (1989).
78. Ю.С. Борисов, А.И. Бушма, И.В. Кривицун, Доп. НАН України № 1, 86 (2005).
79. Т.М. Гричанівська, І.Ю. Проценко, А.М. Черноус, І.О. Шпетний, Металлофиз. новейшие технол. **28**, 267 (2006).
80. А.В. Пеньков, Д.Л. Воронов, Е.Н. Зубарев, В.В. Кондратенко, А.Г. Пономаренко, В.А. Севрюкова, В.В. Бобков, Т.И. Перегон, Л.П. Тищенко, Металлофиз. новейшие технол. **28**, 183 (2006).
81. И.М. Мальцев, Порошковая металлургия № 5/6, 5 (2000).
82. А.А. Викарчук, И.С. Ясников, ФТТ **48**, 536 (2006).
83. Ф.Ф. Волькенштейн, в сб.: Проблемы современной физики, Наука, Ленинград (1980), с. 222–233.
84. М. Фольмер, Кинетика образования новой фазы, Наука, Москва (1986).
85. В.Я. Антонченко, Физика воды, Наукова думка, Киев (1986).
86. И.Р. Венгеров, Хроноартефакты термодинамики, Изд-во «Норд-Пресс», Донецк (2005).
87. В.М. Горохов, Е.А. Дорошкевич, Е.В. Звонарев, И.Н. Рябов, И.Н. Тарусов, Порошковая металлургия № 1, 34 (1987).
88. В. Гермель, С. Зигель, С.П. Ошкадеров, Л.О. Андрущук, В.А. Швитай, Порошковая металлургия № 1, 40 (1987).
89. М.С. Ковальченко, Порошковая металлургия № 5, 20 (1989).
90. М.С. Ковальченко, Порошковая металлургия № 6, 26 (1989).
91. О.Н. Григорьев, Е.Е. Майборода, Ю.А. Панфилов, М.Б. Штерн, Порошковая металлургия № 5/6, 1 (2003).
92. М.С. Ковальченко, А.В. Лаптев, Порошковая металлургия № 3/4, 9 (2004).
93. О.В. Михайлов, М.Б. Штерн, Ю.А. Панфилов, Порошковая металлургия № 3/4, 7 (2006).
94. Б.А. Друянов, В.Н. Самаров, Порошковая металлургия № 3, 25 (1989).
95. А.И. Райченко, А.С. Черникова, Порошковая металлургия № 5, 34 (1989).
96. А.Н. Николенко, М.С. Ковальченко, Порошковая металлургия № 6, 29 (1989).
97. В.А. Лихачев, А.Е. Волков, В.Е. Шудегов, Континуальная теория дефектов. Структурно-аналитическая механика материалов, Изд-во ЛГУ, Ленинград (1985).

98. В.А. Лихачев, В.Г. Малинин, Структурно-аналитическая теория прочности, Наука, Санкт-Петербург (1993).
99. Ю.Я. Мешков, Д.С. Геририкен, В.Ф. Мазанко, Металлофиз. новейшие технол. **18**, № 4, 52 (1996).
100. Д.С. Геририкен, А.И. Игнатенко, В.Ф. Мазанко, О.А. Миронова, Ю.В. Фальченко, Г.К. Харченко, ФММ **99**, № 2, 75 (2005).
101. И.Р. Венгеров, Принципы развития парадигмы, Препринт ДонФТИ-2005-6, ДонФТИ, Донецк (2005).
102. А.И. Райченко, Порошковая металлургия № 11/12, 72 (2005).
103. Е.В. Татарчук, А.М. Гусек, В.С. Татарчук, А.О. Перекос, Металлофиз. новейшие технол. **28**, 201 (2006).
104. И.А. Кунин, Теория упругих сред с микроструктурой, Наука, Москва (1975).
105. Г.Д. Шермергор, Теория упругости микронеоднородных сред, Наука, Москва (1997).
106. Г. Фудзии, М. Дзако, Механика разрушения композиционных материалов, Мир, Москва (1982).
107. Б.Е. Победра, Механика композиционных материалов, Изд-во МГУ, Москва (1984).
108. Э. Санчес-Паленсия, Неоднородные среды и теория колебаний, Мир, Москва (1984).
109. С.К. Канаун, В.М. Левин, Метод эффективного поля в механике композитных материалов, Изд-во Петрозаводского госуниверситета, Петрозаводск (1993).
110. В.А. Марченко, Е.Я. Хруслов, Усредненные модели микронеоднородных сред, Наукова думка, Киев (2005).
111. И.Р. Венгеров, ИФЖ **35**, № 1, 150 (1978).

*N.N. Belousov, I.R. Vengerov, E.G. Pashinskaya*

## THERMAL AND PHYSICAL ASPECTS IN PREPARATION AND APPLICATION OF DEFORMED NANOMATERIALS.

### I. A SHORT REVIEW

Objects and systems of nanothermal and physical paradigm have been characterized. Typical models of the processes of deformation, mass and heat transfer and of related processes have been considered. Promising directions of the investigations have been formulated, their basic principles have been proposed.

PACS: 61.72.Mm, 81.40.Lm

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

## БОЛЬШИЕ НЕМОНОТОННЫЕ ДЕФОРМАЦИИ СПЛАВА NbTi: РЕАЛИЗАЦИЯ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

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 29 ноября 2006 года

*Рассмотрены условия реализации больших ( $\epsilon = 19.68\text{--}26.24$ ) пластических деформаций методом равноканального многоугольного прессования (РКМУП) в сплаве NbTi, приведены данные об их влиянии на изменение структуры и свойства сплава.*

### Введение

Одной из актуальных тенденций современного материаловедения является формирование наноструктур в материалах с целью достижения их новых свойств. Среди различных методов получения объемных наноструктурных материалов особый интерес представляют методы интенсивной пластической деформации, основанные на накоплении деформации без изменения сечения заготовки [1,2].

Ранее нами [3] рассмотрены закономерности влияния метода РКМУП на структуру и свойства сплава NbTi при многоцикловой (количество циклов до 20) обработке в дробном режиме при накопленной величине деформации  $\epsilon \leq 16.4$ . Показана эффективность преобразования структуры (наноструктурирования) под воздействием РКМУП.

Настоящая работа посвящена изучению поведения материала, изменений его структурного состояния и микротвердости при РКМУП, когда большие пластические деформации превышают ранее исследованный диапазон; выяснению условий реализации таких деформаций и оценке при этом деформируемости сплава.

Цель данной работы – реализовать большие ( $\epsilon = 19.68\text{--}26.24$ ) пластические деформации сплава методом РКМУП, исследовать его упрочнение методом микроиндентирования, изучить оптическими и рентгеноструктурными методами изменения структуры, инициированные большой немонотонной пластической деформацией.

### Материалы и методы исследований

В качестве исходных заготовок использовали горячепрессованные биметаллические прутки сплава ниобий–титан (Nb–60 at.% Ti) в медной (МОб) матрице диаметром 15 mm с заполнением по сплаву  $V_{\text{all}} = 0.5$ . Образцы длиной ~ 80 mm подвергали деформации методом РКМУП без изменения сечения на лабораторной установке, смонтированной на базе гидравлического пресса усилием 250 tf. Экспериментальная технологическая оснастка подробно описана в работе [3]. Исследовали трехугловую схему прессования с четырьмя рабочими деформирующими каналами, пересекающимися под половинными углами  $Q_1 = Q_3 = 80^\circ$  и  $Q_2 = 70^\circ$ , единичной за цикл (проход) интенсивностью деформации сдвига  $\Delta\Gamma = 1.42$  и эквивалентной степени деформации  $e_1 = 0.82$ . Единичные интенсивность и степень деформации, а также накопленную величину деформации определяли согласно рекомендациям работы [4]. Накопление деформации в образце осуществляли повторением циклов прессования от 1 до 32. Максимальная накопленная деформация при этом составила  $e = 26.24$ .

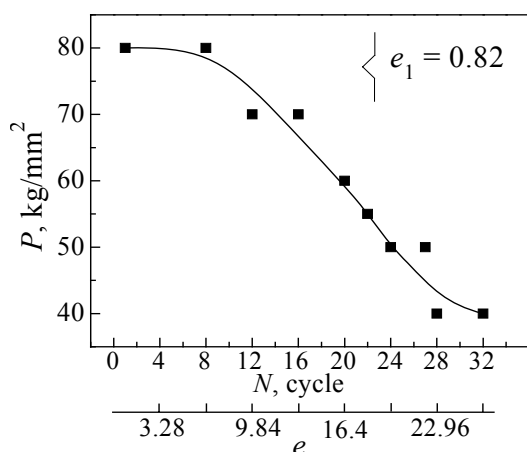
Для целенаправленного формирования равноосной структуры сплава в каждом последующем цикле прессования заготовка переворачивалась на  $180^\circ$  вокруг оси поперечного направления и поворачивалась на  $90^\circ$  вокруг ее продольной оси. Отбор образцов для исследований производили по осуществлению количества циклов (проходов), кратного четырем.

Особенности изменения структуры, уровня микронапряжений кристаллической решетки  $\Delta a/a$ , размера областей когерентного рассеивания  $D_{\text{ОКР}}$  и микротвердости  $H_{\text{ц}}$  изучали с помощью оптического микроскопа «НЕОФОТ», дифрактометра ДРОН-УМ1 с применением качественного и количественного анализов и прибора ПМТ-3 при нагрузке 0.5 N. Погрешность измерений параметров тонкой структуры и микротвердости не превышала соответственно 10 и 2.5%.

### Результаты и их обсуждение

Возможность достижения больших ( $e = 19.68\text{--}26.24$ ) накопленных деформаций обеспечивается рациональной наладкой инструментальной оснастки, исключающей возникновение облоя материала в процессе РКМУП между деформирующими элементами (контейнером и втулками) и сохраняющей прямолинейность заготовки после ее проталкивания с возможностью повторного размещения в канале контейнера, а также применением эффективной консистентной смазки, снижающей контактное трение и предотвращающей налипание сплава на стенки деформирующего канала втулок.

Рекомендуется использовать инструментальную оснастку, в которой канал калибрующей втулки выполнен сечением, на 5% меньшим, чем сечение канала контейнера, и высотой ~ 0.75 длины заготовки. Возможность возникновения облоя в процессе прессования между контейнером и втулками уст-



**Рис. 1.** Зависимость давления РКМУП сплава 60Т в меди от накопленной деформации: диаметр заготовки 15 mm, длина 80 mm, заполнение по сплаву 0.5

процессе ее накопления в материале заготовки при реализации до 32 циклов проталкивания (рис. 1). Наблюдается сложный немонотонный характер величины давления прессования при значительном снижении давления с увеличением суммарной деформации (до двух раз в диапазоне величин  $e = 19.68\text{--}26.24$ ). Характеристики силового режима отражают процессы структурных изменений в деформируемом сплаве и их неоднозначное влияние на контактное трение заготовки с инструментом и сопротивление деформированию.

В процессе изучения влияния накопленной деформации методом РКМУП на структуру и микротвердость сплава выявлены следующие закономерности.

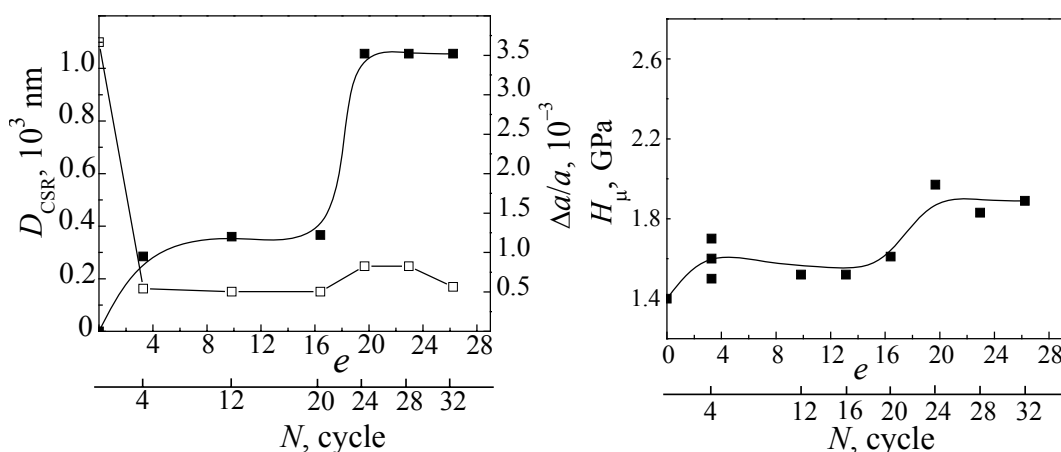
Ранее проведенные нами методами оптической микроскопии исследования микроструктуры сплава NbTi после РКМУП со степенью деформации  $e \leq 16.4$  показали, что структура сплава равноосна и однородна. Текстура деформации практически отсутствует [3]. При накоплении большей величины деформации ( $e = 19.68\text{--}26.24$ ) оптическая микроскопия не выявляет существенных различий в структурном состоянии сплава, кроме степени ее однородности. С повышением степени деформации РКМУП однородность структурных составляющих увеличивается.

Рентгеновские исследования показали, что в указанном диапазоне деформаций дополнительного ожидаемого измельчения структурных элементов не происходит, однако в материале накапливается высокая плотность дислокаций. При больших ( $e = 19.68\text{--}26.24$ ) знакопеременных пластических деформациях методом РКМУП наблюдается существенное повышение уровня микронапряжений кристаллической решетки с  $1.2 \cdot 10^{-3}$  до  $3.5 \cdot 10^{-3}$  (рис. 2,а) и микротвердости сплава с 1520 до 1900 МПа (рис. 2,б).

раняется фиксированным осевым поджатием конструктивных элементов деформирующего блока. В качестве антифрикционного покрытия заготовок может служить смазочный состав на основе воска и дисульфида молибдена.

Выбранные режимы и условия позволили получить качественные образцы с постоянной геометрией (диаметром) сечения при реализации производительного способа «заготовка за заготовкой».

Установлена количественная зависимость давления прессования от величины деформации в



**Рис. 2.** Зависимость параметров тонкой структуры  $D_{OCR}$ ,  $\Delta a/a$  (а) и микротвердости сплава 60Т (б) от величины накопленной деформации РКМУП

Высокую деформируемость образцов обеспечивают, по-видимому, возможность накопления в сплаве высокой плотности дефектов и динамическая рекристаллизация, проявляющаяся в увеличении размера областей когерентного рассеивания от 150 до 250 nm.

Установленное снижение силового режима прессования, снижение сопротивления деформированию можно также предположительно объяснить изменением механизмов пластической деформации и включением в действие (проявлением) механизма зернограницного проскальзывания [5].

### Выводы

1. Определены условия реализации больших пластических деформаций методом РКМУП на биметаллических заготовках сплава ниобий–титан (Nb–60 at.% Ti) в медной (МОб) матрице, достигнута величина накопленной деформации  $e = 26.24$ .

2. В диапазоне деформаций  $e = 19.68–26.24$  формируется качественно новое структурное состояние, которое характеризуется высокой деформируемостью при существенном повышении уровня микронапряжений и микротвердости.

1. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
2. L. Olejnik, A. Rosochowski, Bull. Pol. Ac.: Tech. **53**, 413 (2005).
3. В.Н. Варюхин, Н.И. Матросов, Е.А. Павловская, Л.Ф. Сенникова, В.З. Спусканюк, Э.А. Медведская, А.Б. Дугадко, Б.А. Шевченко, Металлофиз. новейшие технол. **27**, 905 (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. Сверхмелкое зерно в металлах, Металлургия, Москва (1973).



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

## HIGH NONMONOTONIC DEFORMATIONS OF NbTi ALLOY: REALIZATION, STRUCTURE AND PROPERTIES

Conditions of realization of high ( $e = 19.68\text{--}26.24$ ) plastic deformations by the method of equal-channel multiple angle pressing (ECMAP) have been considered for NbTi alloy; data on their effect on changes in structure and properties of the alloy are given.

**Fig. 1.** Dependence of the ECMAP pressure of alloy 60T in copper on accumulated strain: billet diameter 15 mm, length 80 mm, alloy filling 0.5

**Fig. 2.** Dependence of fine structure parameters  $D_{\text{CSR}}$ ,  $\Delta a/a$  ( $a$ ) and microhardness of alloy 60T ( $\sigma$ ) on value of accumulated strain after ECMAP

PACS: 81.40.Gh

Е.Г. Пашинская<sup>1</sup>, А.А. Толпа<sup>2</sup>, В.Н. Варюхин<sup>1</sup>, В.В. Столяров<sup>3</sup>

## ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНОЙ НАСЛЕДСТВЕННОСТИ КАТАНКИ ИЗ СТАЛИ 70, ПОЛУЧЕННОЙ ГОРЯЧЕЙ ПРОКАТКОЙ СО СДВИГОМ ПРИ ПОСЛЕДУЮЩИХ ОТЖИГЕ И ХОЛОДНОЙ ДЕФОРМАЦИИ

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

<sup>2</sup>НПО «ДОНИКС»  
ул. Ф. Зайцева, 46а, г. Донецк, 83086, Украина

<sup>3</sup>Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН  
Малый Харитоньевский пер., 4, г. Москва, 101990, Россия

Статья поступила в редакцию 18 мая 2007 года

*Рассмотрено влияние структурной наследственности катанки из стали 70, полученной горячей прокаткой со сдвигом, при последующих отжиге и холодной деформации. Показано, что прокатка по стандартной схеме формирует более крупное аустенитное зерно, что приводит при охлаждении к формированию перлитных колоний различной морфологии. При дальнейшем отжиге сфероидизация стали, прошедшей деформацию по технологии прокатки со сдвигом, проходит за меньшее время в сравнении с катанкой после стандартной прокатки. При холодной деформации катанки после прокатки со сдвигом формируется структура с меньшим количеством дефектов. Обнаруженные особенности структуры определяют уровень механических свойств.*

### Введение

Одним из перспективных направлений исследований является изучение влияния комбинированной пластической деформации на формирование структуры и механических свойств металлических материалов с целью получения субмикроструктурных структур, обеспечивающих высокий уровень прочностных и пластических характеристик. Под комбинированной пластической деформацией понимают формоизменение материала в сложном напряженном состоянии под влиянием нескольких сил или моментов сил. В последние 10 лет активно развиваются новые виды комбинированной пластической деформации с использованием кручения (сдвига) (КПДС) для получения нано- и субмикроструктурных материалов с высоким уровнем прочностных и пластических характеристик [1–5].

Ранее показано [6–10], что прокатка со сдвигом (ПС) приводит к формированию субмикроструктурной структуры, характеризующейся наличием высо-

коугловых зерен и малой плотностью дефектов в теле зерна. При прокатке по стандартной технологии (СТ) плотность дефектов выше на несколько порядков. Показано, что в случае ПС цементитные пластины находятся в условиях одноосного изгиба. Тогда как для пластин цементита после СТ характерно симметричное напряженное состояние. Структурные особенности, обнаруженные в распределении дефектов, могут вызвать различные процессы при нагреве сталей.

### Методика исследований

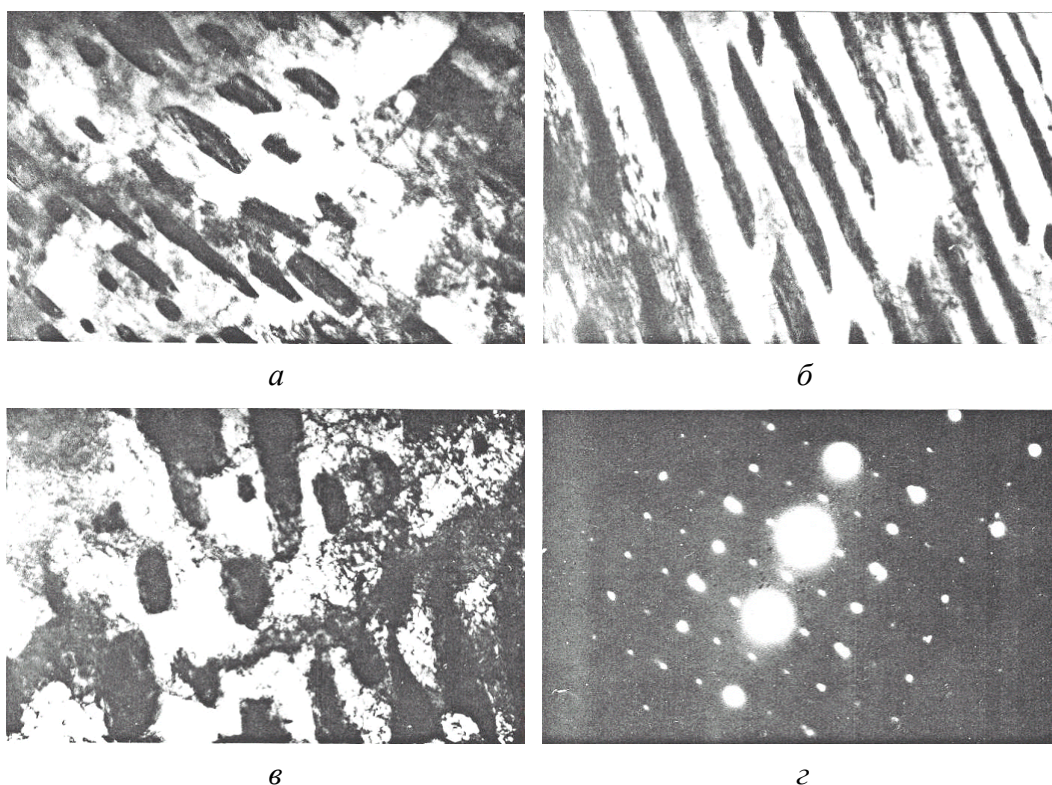
В качестве объекта исследований была выбрана сталь 70 стандартного состава. Образцы данной стали обрабатывали методами ПС и СТ с последующим сфероидизирующим отжигом (700°C, 2 h). После обработки образцы испытывали на одноосное растяжение с целью определения механических свойств стали. Структуру изучали методами оптической и просвечивающей электронной микроскопии, а также рентгеноструктурного анализа.

### Результаты и их обсуждение

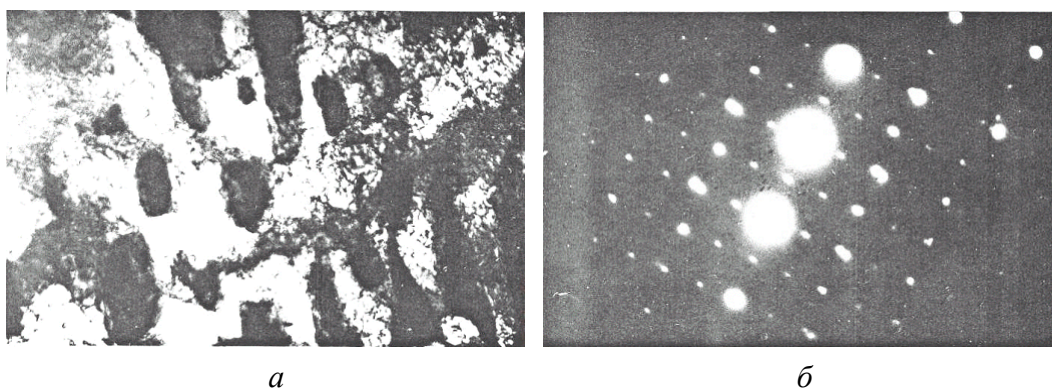
При одинаковой твердости (202 НВ) образцов характеристики прочности и пластичности отличаются: отожженная сталь ПС имеет  $\sigma_{0.2} = 467 \text{ N/mm}^2$ ,  $\sigma_B = 736 \text{ N/mm}^2$ ,  $\delta = 28\%$ ,  $\psi = 50\%$ , а сталь СТ –  $\sigma_{0.2} = 477 \text{ N/mm}^2$ ,  $\sigma_B = 762 \text{ N/mm}^2$ ,  $\delta = 24\%$ ,  $\psi = 45\%$ . Причем, если в стали СТ в области  $\sigma_{0.2}$  на диаграмме растяжения наблюдается незначительный перегиб кривой, то кривая растяжения ПС имеет «зуб текучести». Это указывает на то, что сталь СТ и после отжига сохранила в достаточном количестве дислокации, которые препятствуют пластическому течению металла при растяжении. И, наоборот, в термообработанной стали ПС дислокаций намного меньше, и они перед испытанием были блокированы примесями внедрения, в частности атомами углерода. Разблокировка дислокаций от примесных атмосфер Коттрелла с последующим движением свободных дислокаций при растяжении стали привела к появлению «зуба текучести».

Различие механических свойств отожженных образцов связано с особенностями их микростроения. Как следует из электронно-микроскопического анализа, степень сфероидизации цементита в сталях не совпадает. Так, если в стали СТ сохранились остовы сорбита с межпластиночным расстоянием 0.2  $\mu\text{m}$  и размерами колоний, порой достигающими 5  $\mu\text{m}$ , то в стали ПС произошла почти полная сфероидизация цементита (рис. 1).

Следующая за отжигом пластическая деформация при одноосном растяжении привела к генерированию дислокаций в феррите и цементите, и в нем отмечены сдвиги по плоскостям скольжения (рис. 2), при этом на электронограмме наблюдается раздвоение рефлексов. В феррите, входящем в состав перлита и находящемся в изолированном состоянии в виде отдельных зерен, наблюдается существенное различие в структуре. Плотность дислокаций в феррите сталей СТ после отжига и деформации намного больше, чем для



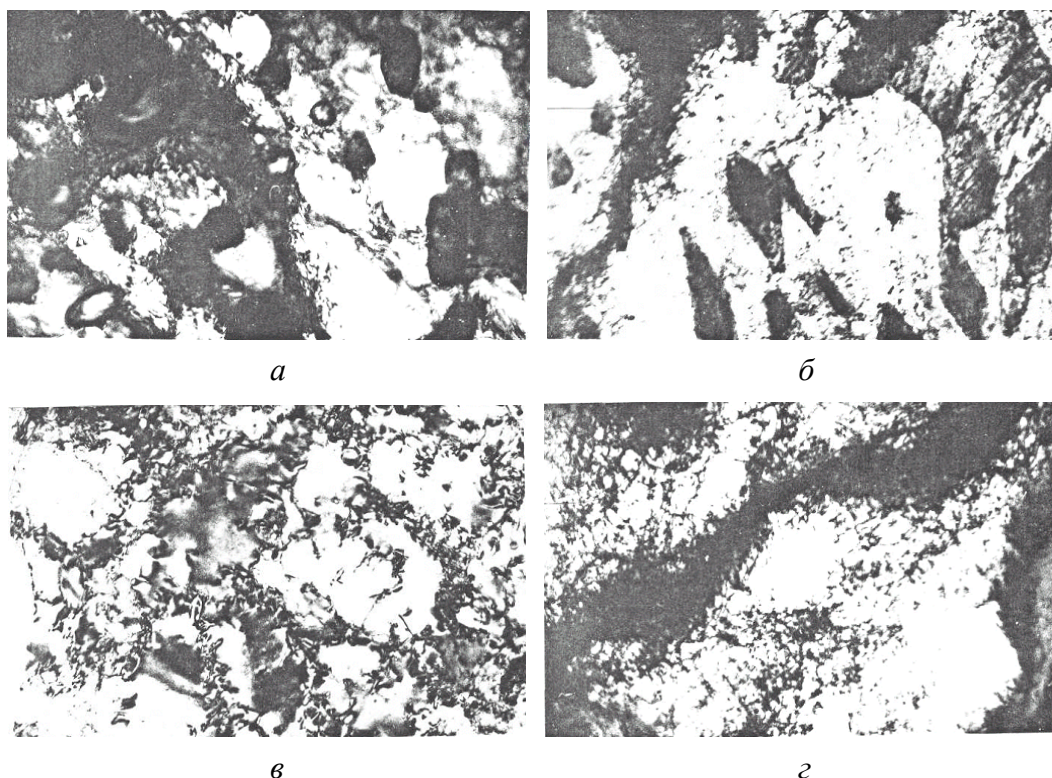
**Рис. 1.** Структура отожженных сталей ПС (*а, в*) и СТ (*б, г*) после сфероидизирующего отжига; *а, б* –  $\times 18000$ , *в, г* –  $\times 46000$



**Рис. 2.** Структура стали СТ (*а*) и микроэлектронограмма цементита с раздвоенными рефлексами (*б*) после сфероидизирующего отжига и растяжения,  $\times 46000$

стали ПС (рис. 3). Причем в стали СТ дислокации скапливаются в микрообъемах, образуя «клубки», а в ПС при деформации довольно часто формируется совершенная ячеистая структура (рис. 3, *в, г*), которая представляет собой области, свободные от дислокаций, разделенные дислокационными стенками. Средний размер ячеек достигает  $0.5 \text{ }\mu\text{m}$ . Такая структура обычно формируется как результат перегруппировки дислокаций путем поперечного скольжения. Ускоренная сфероидизация карбидов при отжиге стали ПС, появление «зуба текучести» на диаграммах растяжения и формирование при малых степенях





**Рис. 3.** Структура перлита (*а, б*) и феррита (*в, г*) стали 70 после сфероидизирующего отжига и растяжения: *а, в* – деформация ПС; *б, г* – СТ;  $\times 46000$

деформации ячеистой структуры представляют собой необычные явления и могут объясняться большей подвижностью дислокационной структуры.

Однако согласно существующим воззрениям процессы сфероидизации и поперечного скольжения дислокаций интенсивнее должны протекать в металле с высокой плотностью дислокаций, т.е. в стали СТ. Это противоречит полученным в эксперименте данным.

Очевидно, процессы дробления пластин цементита и диффузионные процессы перераспределения атомов углерода и железа, происходящие во время сфероидизирующего отжига стали ПС, протекают несколько иначе, чем в обычных сталях.

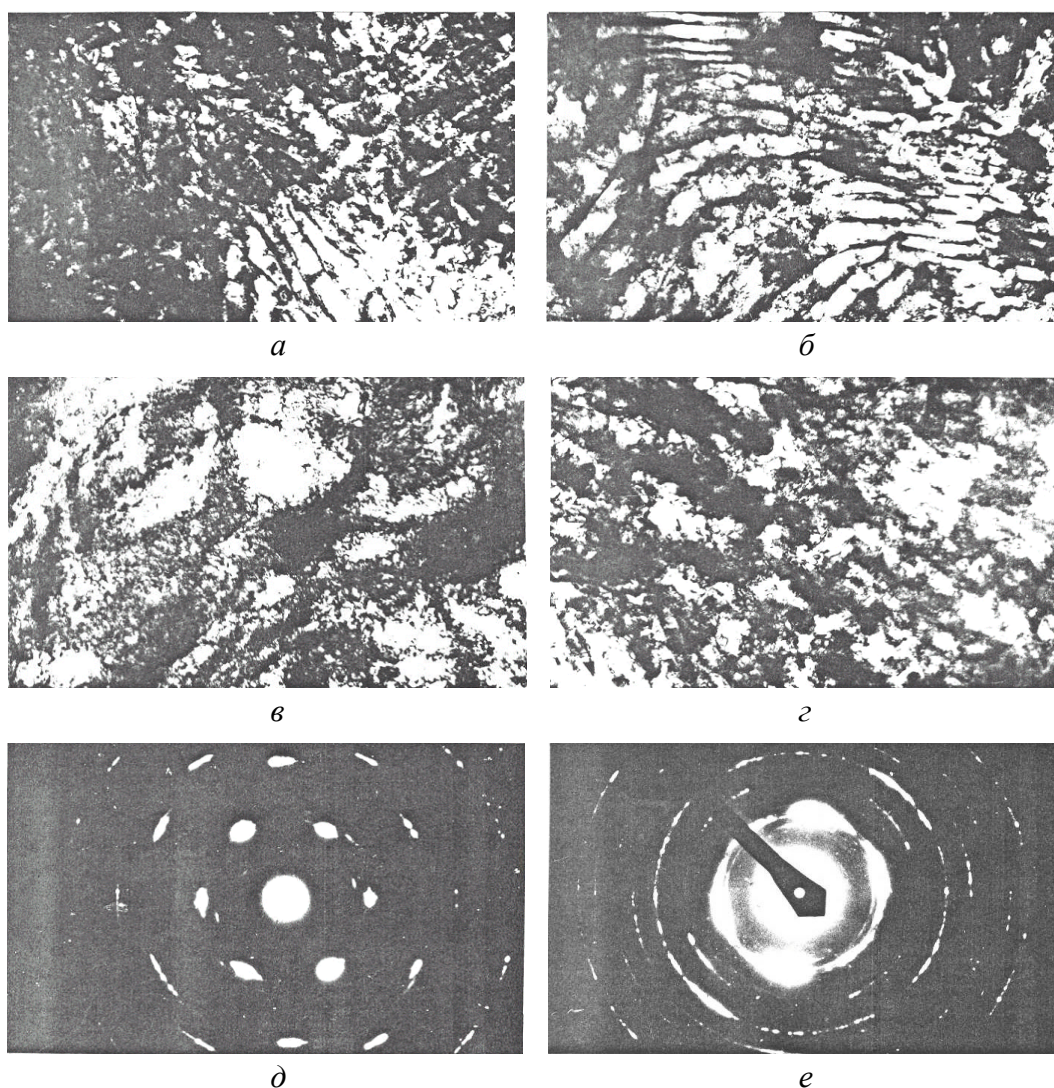
Принято считать, что процессы растворения тонких пластин цементита на начальных этапах сфероидизации, коалесценции (объединение мелких частиц в более крупные) и коагуляции (увеличение размеров частиц) карбидов непосредственно связаны с влиянием структурных дефектов, в области которых происходит и растворение пластин, и диффузионный массоперенос, обеспечивающие сфероидизацию цементита и ее полноту. Чем выше исходная плотность дефектов в феррите и цементите, тем интенсивнее протекают эти процессы.

В горячекатаной стали 70 после ПС плотность дислокаций ниже, чем в стали после СТ. Тем не менее сфероидизация в стали после ПС опережает подобный процесс в стали СТ. По-видимому, в определенных микрообъемах возможны дробление (растрескивание) цементита и диффузия компонентов сплава

в поле напряжений из-за одноосного изгиба. К тому же значительное количество вакансий способствует протеканию процессов «восходящей» диффузии, которые проходят интенсивнее, чем обычная диффузия в поле концентраций.

Таким образом, наблюдаемые явления связаны с отличием в схемах деформации, с различием сложнапряженного состояния при стандартной и прокатке со сдвигом. Исследования микроструктуры и свойств непосредственно после прокатки и при дальнейших термомодеформационных воздействиях показали, что ПС, относящаяся к классу КПДС, формирует структуру с особенностями, наследующимися в дальнейших переделах.

Отмеченные особенности структуры и свойств исходной горячекатаной стали 70 после ПС в дальнейшем оказывают существенное влияние на процессы пластической деформации и структурного преобразования фаз в ходе холодной прокатки катанки на полосу (ленту). Как следует из картин строения микрообъемов металла (рис. 4), деформация катанки на полосу (степень



**Рис. 4.** Структура цементита (а, б), феррита (в, г) и микроэлектронограммы (д, е) стали 70 после ПС (а, в, д) и СТ (б, г, е); а, б –  $\times 18000$ , в, г –  $\times 23000$



деформации  $\varepsilon = 80\%$ ) привела к значительному дроблению цементитных пластин и их изгибу, фрагментации феррита, возникновению большого количества дислокаций. Однако в сталях СТ и ПС эти процессы протекали неодинаково. Если в стали СТ произошло значительное дробление структуры и образовалась механическая текстура с весьма дисперсной ячеистой структурой феррита, то в стали ПС эти изменения менее выражены. Причем в ней размеры фрагментов феррита больше, а плотность дислокаций меньше (для стали ПС  $\sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , для стали СТ  $\sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ). В этой стали можно обнаружить участки малодеформированного перлита, в то время как в стали СТ такие участки отсутствуют. Несмотря на то, что рентгенографически фиксируется значительная механическая текстура в макрообъемах стали ПС, с помощью микродифракции электронов можно обнаружить ферритные зерна с совершенной ячеистой структурой и со следами незначительной пластической деформации.

Методами рентгеноструктурного анализа установлено, что в результате холодной деформации стали произошло значительное диспергирование структуры, причем в стали ПС на дифрактограммах вообще не обнаружены линии цементита, что указывает на малый (менее  $1 \text{ }\mu\text{m}$ ) размер его пластин. В обеих сталях наблюдается механическая текстура. Величина микроискажений кристаллической решетки, определяющая уровень микронапряжений феррита, в полосе СТ и ПС разная – соответственно  $1.94$  и  $1.33 \text{ }\mu\text{grad}$ . При этом микронапряжения в полосе по сравнению с исходным горячекатаным состоянием стали возросли по-разному: в СТ – в  $3.5$  раза, в ПС – в  $2.6$  раза.

Особенно важным результатом рентгенографических исследований является обнаруженное смещение дифракционных максимумов для полосы СТ и неизменное их положение для ПС, по сравнению с рентгенограммами отожженной стали и исходной катанки. Этот экспериментальный результат позволяет заключить, что сталь ПС в горячекатаном, отожженном и холоднодеформированном состояниях имеет равное нулю значение напряжений, т.е. в объемах металла нормальные растягивающие и сжимающие напряжения, имея одинаковую, но различную по знаку величину, компенсируют друг друга.

Смещение дифракционных максимумов для полосы СТ, по сравнению с катанкой и отожженной сталью, позволяют рассчитать величину напряжений и определить их знак. Установлено, что если в исходном состоянии стали перед холодной прокаткой уровень напряжений был нулевым, то в полосе он достиг значения  $\sigma = 192 \pm 6 \text{ N/mm}^2$ , т.е. в полосе СТ имеются существенные нормальные растягивающие напряжения, которые способны вызывать образование хрупких трещин.

В определенных условиях, при нарушении механического равновесия, образование трещин на поверхности полосы возможно и в стали ПС. Однако, учитывая наличие в ней сжимающих напряжений, ориентация трещин в полосе ПС должна быть иной, чем в полосе СТ, в которой преобладают растягивающие напряжения. Этот вывод подтверждается тем, что в полосе ПС трещины глубиной менее  $1 \text{ mm}$  на боковой кромке часто расположены под углом  $45^\circ$  к

оси прокатки. В то же время в полосе СТ трещины более глубоки, и, как правило, их поверхности ориентированы под углом  $90^\circ$  к направлению прокатки.

Таким образом, технология ПС, внося существенные изменения в структуру стали 70, формирует в ней иные, по сравнению с СТ, механические свойства. Для выяснения причин изменения структуры и свойств стали в зависимости от условий ее горячего деформирования были проведены следующие эксперименты.

Поскольку катанки СТ и ПС были получены деформацией заготовок из стали 70 одной выплавки и имели одинаковый химический состав, а различия в них заключались в создании различного напряженного состояния при горячей деформации стали, то, очевидно, особую роль при горячем наклепе и разупрочнении при динамической полигонизации и динамической рекристаллизации сыграли дислокационная структура и ее эволюция.

При изучении процесса сфероидизации цементита было замечено, что при малой плотности дислокаций в структуре движущей силой сфероидизации может быть величина градиента напряжений. Очевидно, роль напряжений противоположного знака уменьшается, если плотность дислокаций достигает некоторого критического значения (видимо,  $10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-2}$ ). Тогда процессы сфероидизации карбидов, полигонизации и рекристаллизации феррита протекают по обычному, хорошо изученному механизму, который основан на учете роли дислокаций в преобразовании структуры. Подобный механизм обычно реализуется и при изучении динамического разупрочнения, происходящего в аустените при горячей деформации стали.

Для изучения влияния дислокаций на процессы полигонизации и рекристаллизации стали 70 холоднодеформированные полосы СТ и ПС с высокой плотностью дислокаций были подвергнуты сфероидизирующему отжигу при температуре  $700^\circ\text{C}$  в течение 2 h.

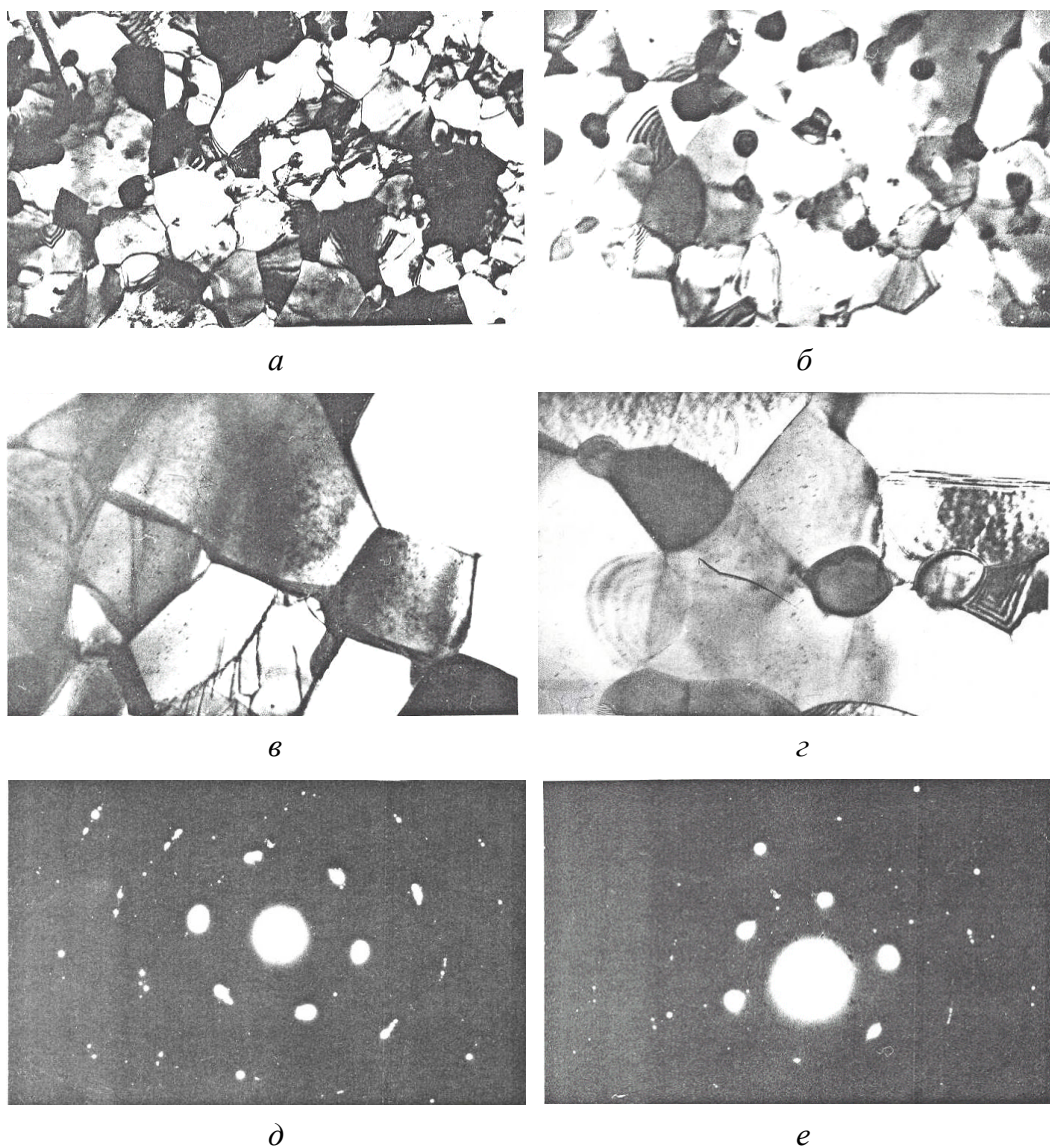
Рентгенографически установлено, что в результате отжига наклепанного металла произошло полное снятие макро- и микронапряжений в полосах СТ и ПС, что связано, как это следует из данных электронной микроскопии, с совершенной равновесной структурой.

Отожженная сталь 70 характеризуется субзерненным строением феррита и глобулярным цементитом. Субзерна равноосны, во многих случаях не содержат дислокаций, а субзеренные границы являются границами наклона и в местах стыка часто имеют угол  $\sim 120^\circ$ . На стыке субзерен располагаются сферические частицы  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

Размеры субзерен в полосах СТ и ПС неодинаковы (рис. 5). Средний размер ферритных кристаллитов в отожженной полосе СТ  $\sim 0.9 \text{ }\mu\text{m}$ , т.е. размеры отличаются почти в два раза.

Это различие в исследуемых сталях связано, во-первых, с разной дисперсностью фаз в исходном горячекатаном состоянии и после холодной прокатки, во-вторых, с разной плотностью дислокаций в наклепанных полосах перед отжигом (в ПС  $\sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$  и СТ  $\sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ).





**Рис. 5.** Структура и микроэлектронogramмы отожженной стали 70 после ПС (*а, в, д*) и СТ (*б, г, е*); *а, б* –  $\times 18000$ , *в, г* –  $\times 46000$

Вследствие более высокой плотности дислокаций, значительных микроискажений и больших растягивающих напряжений в стали СТ термоактивируемые процессы в ней начинаются на более ранних стадиях, чем в стали ПС. При этом снижение избыточной энергии стали происходит за счет снижения концентрации вакансий, перераспределения дислокаций, их аннигиляции и выстраивания в стенки с образованием полигональной структуры, которая в дальнейшем при отжиге преобразуется путем протекания первичной рекристаллизации. Одновременно с процессами полигонизации и рекристаллизации феррита происходит коагуляция цементита, который, располагаясь в виде глобулей по границам зерен, блокирует собирательную рекристаллизацию феррита при тех температурно-временных интервалах, которые использовали при отжиге.

По сравнению с исходным состоянием в холоднодеформированной полосе ПС произошло значительное дробление структуры и возросла в  $10^4$  раз плотность дислокаций, что привело к уничтожению чередующихся микрообластей с противоположными векторами напряжений, которые существовали в исходной катанке. В таком наклепанном металле при нагреве процессы полигонизации, рекристаллизации и сфероидизации протекают подобным же образом, как и в стали СТ. Однако эти процессы в стали ПС стартуют позже, что связано с более низким уровнем избыточной энергии этой стали, в которой значительно меньше микроискажений, микронапряжений и дислокаций, по сравнению со сталью СТ. В результате запаздывания полигонизации и рекристаллизации в стали ПС субзерна, блокированные глобулами цементита, не успевают вырасти до размеров, характерных для полосы СТ, и ее структура является более мелкодисперсной.

Очевидно, подобные процессы протекают и при горячей деформации стали 70, когда из заготовок получают катанку. Ввиду различия в схемах создаваемых напряженных и деформируемых состояний при прокатке по технологиям ПС и СТ в сталях формируется различная дислокационная структура. По-видимому, в стали СТ плотность дислокаций намного больше, чем в стали ПС, поэтому при горячей деформации по технологии СТ более интенсивно и полно протекают процессы упрочнения и разупрочнения, состоящего из динамической полигонизации, динамической и статической рекристаллизации. Более крупнозернистая аустенитная структура с повышенной плотностью дислокаций в процессе фазовой перекристаллизации при охлаждении стали после горячей прокатки формирует более крупные продукты распада. Поэтому в катанке СТ более крупные перлитные колонии, а ферритные зерна содержат дислокации. Очевидно, структурная и химическая неоднородности аустенита проявляются в структуре и механических свойствах стали после завершения горячей прокатки и охлаждения, последующих термомеханических обработок, т.е. наблюдается эффект структурной наследственности в стали. Для проверки высказанного предположения выявляли строение аустенитных зерен катанки ПС и СТ путем вакуумного

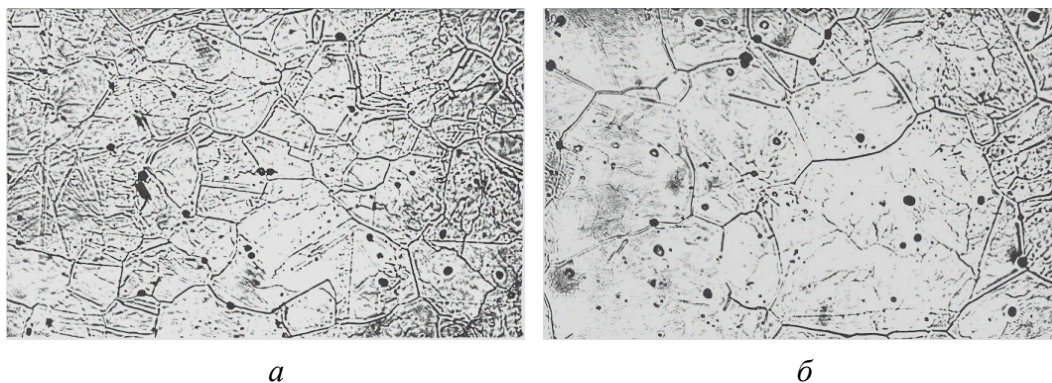


Рис. 6. Микроструктура аустенита катанок ПС (а) и СТ (б),  $\times 500$

травления поперечных шлифов и последующего их изучения в оптическом микроскопе «Neophot». При такой методике можно в некоторой степени воссоздать структуру стали после завершения горячего деформирования и перед охлаждением до температур эвтектоидного превращения.

На рис. 6 приведены типичные картины строения аустенитных зерен сталей ПС и СТ. Видно, что сталь СТ в аустенитном состоянии имеет более крупное зерно и является весьма неоднородной: для этой стали средний диаметр зерен аустенита равен 50  $\mu\text{m}$  (5-й балл зерна) и колеблется в интервале 10–120  $\mu\text{m}$ , для более однородной стали ПС средний диаметр – 30  $\mu\text{m}$  (7-й балл зерна) с интервалом 10–70  $\mu\text{m}$ . Вакуумное травление не только поперечных образцов, но и продольных, вырезанных из катанки стали 70 не выявило новых особенностей строения аустенита, т.е. его кристаллиты примерно одинаковы в разных плоскостях среза исходной катанки.

### Выводы

Таким образом, проведенное комплексное исследование выявило существенные различия в структуре и механических свойствах стали 70, деформированной при высоких температурах по технологиям СТ и ПС.

Отличие схем напряженного и деформированного состояний, введение в сталь при деформации по разным технологиям различного количества структурных дефектов способствуют различному протеканию процессов упрочнения, динамического возврата, динамической и статической рекристаллизации. Отличающееся структурное состояние аустенита в сталях СТ и ПС вызывает неодновременность протекания эвтектоидного превращения, его скорости, в результате чего фазовый наклеп в сталях проявляется в разной степени. Поэтому продукты распада аустенита имеют отличающуюся морфологию, содержат разное количество структурных дефектов и характеризуются неодинаковым уровнем микроискажений, что в совокупности влияет на показатели интегральных макроскопических (механических) свойств сталей.

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что различия в структуре и свойствах связаны с проявлением эффекта структурной наследственности в стали 70, горячедеформированной по разным схемам (ПС и СТ).

1. Н.И. Носкова, Р.Р. Мулюков, Субмикросталлические и нанокристаллические металлы и сплавы, УрО РАН, Екатеринбург (2003).
2. Y. Beygelzimer, *Mechanics of Materials* **37**, 753 (2005).
3. T.G. Langdon, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **13**, 6 (2006).
4. R.Z. Valiev, *Annales de Chim. Science des Materriux* **21**, 369 (1996).
5. Ю.Р. Колобов, К.В. Иванов, Г.П. Грабовецкая, Р.К. Исламгалиев, Структура и свойства нанокристаллических материалов, УрО РАН, Екатеринбург (1999).
6. Е.Г. Пашинская, А.А. Толта, Д.П. Кукуй, В.Н. Варюхин, С.И. Марчук, И.И. Тищенко, *Металлофиз. новейшие технол.* **27**, 535 (2005).

7. В.Н. Варюхин, Е.Г. Пашинская, В.М. Ткаченко, Н.Н. Белоусов, Труды IV Международ. Междисциплинарного симпозиума «Фракталы и прикладная синергетика», «Интерконтакт Наука», Москва (2005), с. 256–257.
8. Е.Г. Пашинская, А.А. Толпа, Металлы № 5, 85 (2004).
9. Е.Г. Пашинская, И.И. Тищенко, Тезисы 9-й Междунар. конф. «Высокие давления – 2006. Фундаментальные и прикладные аспекты», Норд-Пресс, Донецк (2006), с. 117.
10. Е.Г. Пашинская, Труды XVII Петербургских чтений по проблемам прочности, СПб. (2007), ч. 1, с. 278–280.

*E.G. Pashinskaya, A.A. Tolpa, V.N. Varyukhin, V.V. Stolyarov*

# STUDY OF STRUCTURE HEREDITY FOR WIRE ROD PRODUCED FROM STEEL 70 BY HOT ROLLING WITH SHEAR FOLLOWED BY ANNEALING AND COLD STRAIN

Effect of structure heredity for wire rod produced from steel 70 by hot rolling with shear followed by annealing and cold strain has been considered. It is shown that the standard rolling schedule gives a larger austenitic grain, thus resulting in pearlite colonies of different morphology upon cooling. Under subsequent annealing, the time for spheroidization of steel deformed by rolling with shear is shorter as compared to that for wire rod after standard rolling. For the cold-strained rod wire, after the rolling with shear, a structure is formed with a less quantity of defects. The revealed features of structure specify the level of mechanical properties.

**Fig. 1.** Structure of annealed steels ПС (*a*, *в*) and СТ (*б*, *г*) after spheroidizing annealing; *a*, *б* –  $\times 18000$ , *в*, *г* –  $\times 46000$

**Fig. 2.** Structure of steel СТ (*a*) and microelectron diffraction pattern of cementite with split reflexes (*б*) after spheroidizing annealing and tension,  $\times 46000$

**Fig. 3.** Structure of pearlite (*a*, *б*) and ferrite (*в*, *г*) of steel 70 after spheroidizing annealing and tension: *a*, *в* – deformation by ПС; *б*, *г* – СТ;  $\times 46000$

**Fig. 4.** Structure of cementite (*a*, *б*), ferrite (*в*, *г*) and microelectron diffraction patterns of steel 70 after ПС (*a*, *в*, *д*) and СТ (*б*, *г*, *е*); *a*, *б* –  $\times 18000$ , *в*, *г* –  $\times 23000$

**Fig. 5.** Structure and microelectron diffraction patterns of annealed steel 70 after ПС (*a*, *в*, *д*) and СТ (*б*, *г*, *е*); *a*, *б* –  $\times 18000$ , *в*, *г* –  $\times 46000$

**Fig. 6.** Microstructure of ПС (*a*) and СТ (*б*) wire-rod austenite,  $\times 500$

PACS: 81.40.Np

Е.Н. Высоцкий

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КРУПНОГАБАРИТНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЛИТОЙ ОЛОВЯННОЙ БРОНЗЫ

НПП «Станко Маш»

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

E-mail: stankomash2004@ukr.net

Статья поступила в редакцию 22 марта 2007 года

*Наличие неравномерно распределенной хрупкой фазы, эвтектоида, а также примесей, образующих с медью хрупкие выделения, в литой оловянной бронзе БрО12 является причиной ее охрупчивания при обработке давлением. Гидропрессование позволяет деформировать подобные малопластичные материалы. Однако диаметр заготовок не может превышать 40 мм. При прессовании крупногабаритных заготовок использовали наиболее простую схему реализации упрочнения литой оловянной бронзы – механическую осадку, при которой исключается появление трещин и расслоений и повышаются прочностные и пластические характеристики бронзы.*

### Введение

Для упрочнения цветных литых сплавов новизна разрабатываемых технологий и оборудования состоит в использовании комбинированных технологических приемов, включая холодное гидропрессование или другие деформационные процессы в сочетании с термической обработкой [1,2].

Высокими антифрикционными свойствами обладают медные сплавы, в которых основными легирующими компонентами являются олово, алюминий, марганец, кремний, бериллий и др. Это так называемые бронзы, которые в зависимости от состава делятся на оловянные и безоловянные, а в зависимости от назначения и механических свойств – на деформируемые и литейные. Лучшим антифрикционным материалом является литая оловянная бронза БрО12, которая широко применяется как подшипниковый сплав.

К различным деталям машин, в частности блоков цилиндров гидросистем, изготовленным из этой бронзы, предъявляются требования не только хорошей обрабатываемости, достаточной износостойкости и коррозионной стойкости, но и высоких прочности и пластичности.

### Механические свойства оловянной бронзы после деформации осадкой

Высокую износостойкость оловянной бронзы БрО12 обеспечивает наличие в ее структуре твердого эвтектоида, вследствие хрупкости которого этот материал не деформируют прокаткой или ковкой, а используют в литом состоянии. Способность к пластической деформации снижают также такие примеси как S, O<sub>2</sub>, P, Pb и др., образующие с медью хрупкие выделения. Кроме этого, в виде окислов и различных примесей встречаются посторонние включения (рис. 1, а, б): окись олова SnO<sub>2</sub> (твердые включения серого цвета), фосфид меди Cu<sub>3</sub>P (светлые включения неправильной формы, которые отличаются от эвтектоида двухфазным строением).

Изучение микротвердости  $H_{\mu}$  структурных составляющих БрО12 при нагрузке 50 г показало, что  $H_{\mu}$  эвтектоида составляет 2860, Cu<sub>3</sub>P – 2630, светлых дендритов – 2240, темных – 1740 МПа.

Исследование структурного состояния заготовок по диаметру больших (до 145 mm) сечений свидетельствует, что имеются различия в изменении количества и размера эвтектоида не только от центра к краю каждой заготовки, но и для каждой плавки.

В связи с этим деформирование БрО12 даже при такой благоприятной схеме напряженно-деформированного состояния, как гидропрессование, не позволяет получить качественные крупногабаритные формообразования без появления трещин и расслоений. Наличие неравномерно распределенных скоплений хрупких включений обуславливает неравномерность распределения внутренних напряжений, что разупрочняет материал заготовки. В условиях высокого градиента напряжений на выходе из матрицы в материале заготовки возникают касательные напряжения, превышающие предел прочности, и заготовка разрушается.

Таким образом, если изделие из БрО12 небольшого (до 40 mm) диаметра можно обрабатывать методом гидропрессования, то заготовки крупного сечения этого же материала можно получать (исключая отбраковку по появлению трещин и расслоений), реализуя наиболее простую схему упрочнения – деформацию механической осадкой.

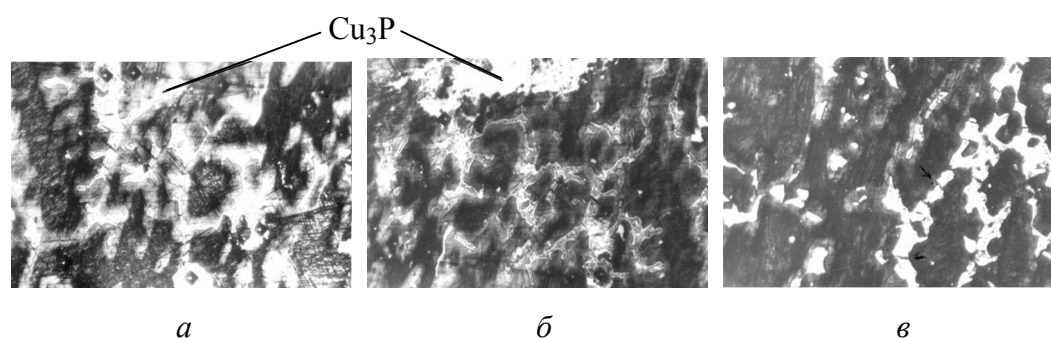
Осадку проводили на экспериментальной оснастке, смонтированной на прессе усилием 1000 tf. Деформацию при осадке оценивали по формуле  $\varepsilon = \frac{H_0 - H}{H_0} \cdot 100\%$ , где  $\varepsilon$  – степень деформации при осадке, %;  $H_0$ ,  $H$  – соот-

ветственно начальное и конечное значения высоты деформируемого образца, mm. Усилие прессования при осадке определяли по формуле

$$P = k\sigma_T F, \quad (1)$$

где  $P$  – усилие прессования при осадке, kg;  $k$  – коэффициент, зависящий от формы пуансона, по экспериментальным данным  $k = 1.5-2.7$ ;  $\sigma_T$  – истинное сопротивление деформируемого металла, МПа;  $F$  – площадь проекции осаживаемой заготовки, mm<sup>2</sup>.





**Рис. 1.** Микроструктура литой оловянной бронзы БрО12 с хрупкими включениями (эвтектоид,  $\text{Cu}_3\text{P}$ ,  $\text{SnO}_2$ ): *а, б* – до деформации, *в* – после деформации осадкой при  $\varepsilon = 30\%$ ;  $\times 200$

С целью изучения влияния деформации осадкой на свойства прессовок крупных сечений была разработана маршрутная технология и рассчитаны основные параметры осадки для бронзы БрО12 с диаметром исходной заготовки 114 mm.

Осадку заготовок проводили со степенью деформации  $\varepsilon = 20\text{--}30\%$  и последующим отжигом при температурах 100 и 350°C. Анализ результатов механических испытаний и исследование микроструктуры бронзы, упрочненной осадкой, позволили определить оптимальные условия деформации и температуры отжига. При  $\varepsilon = 30\%$  хрупкая составляющая бронзы дробится и измельчается, создавая этим самым более однородную структуру (рис. 1, *в*).

Осадка при  $\varepsilon = 30\%$  и последующий отжиг при 350°C обеспечивают достаточно высокие прочность и пластичность по сравнению с литым состоянием (табл. 1).

Таблица 1

**Зависимость механических свойств оловянной бронзы БрО12 от степени деформации осадкой и температуры отжига**

Состояние материала	Предел прочности $\sigma_B$ , МПа	Условный предел текучести $\sigma_{0.2}$ , МПа	Относительное удлинение $\delta$ , %	Относительное сужение $\psi$ , %	Твердость НВ
Литое	280	–	8	–	90
Деформируемое осадкой с отжигом: $\varepsilon = 20\%$ , $T = 100^\circ\text{C}$	460	405	8	25	155–161
$\varepsilon = 20\%$ , $T = 350^\circ\text{C}$	445	373	12.2	24	143–144
$\varepsilon = 30\%$ , $T = 100^\circ\text{C}$	507	476	9.75	21	170–180
$\varepsilon = 30\%$ , $T = 350^\circ\text{C}$	480	390	10.4	24	150–165

Образцы для исследований вырезали из центра и края заготовок. Более равномерная деформация заготовок крупных сечений наблюдается на периферии. Равномерности упрочнения по сечению заготовки достигали, используя различные смазки на торцах заготовок и деформирующего инструмента.

### Испытание деформированного материала на износ, усталость и работоспособность

Усталостные испытания упрочненных образцов диаметром 10 mm, полученных по оптимальной технологии, проводили на усталостной машине МУИ-6000 при круговом изгибе с частотой нагружения 50 Hz [3,4]. В качестве предела выносливости принимали такой уровень напряжений  $\sigma_{-1}$ , при котором хотя бы два образца из трех не разрушались до отработки полного цикла нагружений ( $N_8 = 10^8$ ). Результаты усталостных испытаний приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты испытаний на усталость

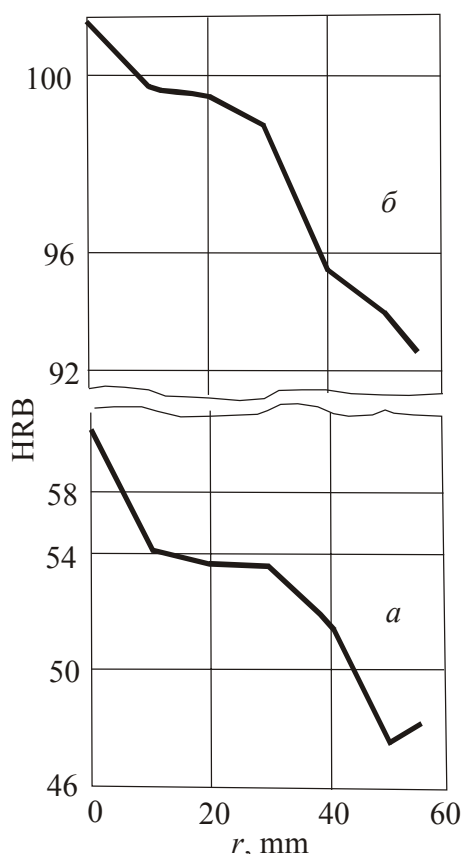
Степень деформации $\varepsilon$ , %	Предел выносливости $\sigma_{-1}$ , МПа	Относительное увеличение $\Delta$ , %
0	140	–
20	200	43
30	210	50

В целях определения неоднородности упрочнения материала по сечению, перпендикулярному оси заготовки диаметром 110 mm, были проведены измерения твердости в радиальном направлении от поверхности заготовки к центру с шагом 10 mm. Характер распределения твердости (рис. 2) после осадки аналогичен исходному, что подтверждает наличие объемного упрочнения.

Кроме того, были проведены испытания на разрыв (внутренним статическим давлением) втулок, изготовленных из упрочненной и неупрочненной бронзы, с размерами: внутренним диаметром 25 mm, толщиной стенки 1 mm, длиной 70 mm. Испытания проводили в специальной камере с двумя каналами, один из которых соединен с насосной станцией, создающей давление до 45 МПа, а другой – с дренажем. Давление изменяли со скоростью 0.1 МПа/s. Принимали, что разрушение втулки происходит при давлении, когда начинается дренаж масла через второй канал. Испытания 5 упрочненных и 5 неупрочненных втулок показали, что среднее давление разрыва было соответственно 34.8 и 8.6 МПа.

Завершающей стадией экспериментальных исследований были предварительные сравнительные функциональные испытания блоков цилиндров из неупрочненных и упрочненных заготовок из БрО12 в составе сдвоенных насосов [4]. Были испытаны два насоса. В правой секции одного из них и в левой – другого были установлены упрочненные блоки цилиндров, в остальных секциях насоса – серийные. Перед сборкой насосов измерены геометри-





**Рис. 2.** Характер распределения твердости в заготовке литой оловянной бронзы БрО12 диаметром 110 мм: *а* – исходное литее состояние, *б* – после осадки

казали, что для неупрочненного блока средний износ был равен соответственно 0.01 и 0.06 мм, для упрочненного при оптимальном технологическом режиме – 0.004 и 0.023 мм.

Полученные результаты по упрочнению осадкой заготовок крупных сечений дают основание заключить, что деформация по этой схеме обеспечивает достаточное повышение прочностных и пластических характеристик литой бронзы, исключая при этом появление трещин и расслоений и являясь более простой схемой деформации в практическом ее использовании.

### Выводы

1. Технология гидропрессования литых цветных сплавов применительна только для сечений, не превышающих 40 мм. Гидропрессование крупногабаритных заготовок приводит к появлению трещин и расслоений.

2. Причиной охрупчивания заготовок из оловянной бронзы БрО12 большого диаметра являются неравномерно распределенные скопления хрупкой фазы эвтектоида и других хрупких включений.

ческие размеры сопрягаемых поверхностей поршней, блоков цилиндров и распределителей. После проведения прямо-сдаточных испытаний оба насоса были проверены на стенде для ресурсных испытаний при постоянном длительно действующем давлении 30 МПа и номинальной частоте вращения. После 40 h эксплуатации в первом насосе произошел разрыв серийного блока по перемычкам на 1/3 длины блока цилиндра. Упрочненный блок цилиндра отработал в этом насосе 112.5 h. Оба блока цилиндра второго насоса отработали при тех же режимах испытаний 105.2 h без отклонений от паспортных характеристик.

По окончании испытаний второго насоса специальным приспособлением измерили износ обоих блоков цилиндров на сопряженной с распределителем сферической торцевой поверхности. Износ оценивали как среднее арифметическое разности показаний индикатора приспособления до испытаний и после наработки 112.5 h, вычисленных для 8 точек. Определение износа сфер блоков в радиусе зоны измерения 14.5 и 36 мм показали, что для неупрочненного блока средний износ был равен соответственно 0.01 и 0.06 мм, для упрочненного при оптимальном технологическом режиме – 0.004 и 0.023 мм.

3. Крупногабаритные заготовки из оловянной бронзы БрО12 целесообразно упрочнять механической осадкой.

4. Реализация технологии деформирования крупногабаритных заготовок из БрО12 методом осадки при  $\varepsilon = 30\%$  и последующего отжига при  $350^\circ\text{C}$  обеспечивает повышение комплекса эксплуатационных характеристик литого сплава: прочности – в 1.7 раза, пластичности – в 1.3, износостойкости – в 2.5 раза и усталостной долговечности – в 1.4–1.6 раза.

1. В.П. Саакьянц, В.С. Ковико, Е.Н. Высоцкий, МиТОМ № 9, 52 (1989).
2. Е.Н. Высоцкий, В.П. Саакьянц, В.С. Ковико, XIV научн. семинар «Влияние высоких давлений на вещество», Киев, 1991 г.
3. Б.Н. Бирюков, С.А. Медведев, В.Г. Станиславский и др., Строительные и дорожные машины № 4, 13 (1990).
4. С.В. Серенсен, М.Э. Гарф, В.А. Кузьменко, Динамика машин для испытаний на усталость, Машиностроение, Москва (1967).

*E.N. Vysotsky*

#### TECHNOLOGICAL FEATURES OF PRODUCTION OF LARGE-DIMENSIONAL ARTICLES FROM CAST TIN BRONZE

The presence of nonuniformly distributed fragile phase, eutectoid, as well as of the admixtures forming fragile precipitates with copper in the cast tin bronze cause the embrittlement during the deformation processing. The hydropressing permits to deform these low-ductile materials but only for products diameters not exceeding 40 mm. At the pressing of the large-dimensional billets the most simple scheme of the cast tin bronze strengthening was used, i.e. upsetting, that eliminates cracking and exfoliation and increases the ductility and strength of the cast tin bronze.

**Fig. 1.** Microstructure of cast tin bronze БрО12 with brittle inclusions (eutectoid,  $\text{Cu}_3\text{P}$ ,  $\text{SnO}_2$ ): *a*, *б* – prior to deformation, *в* – after upsetting for  $\varepsilon = 30\%$ ;  $\times 200$

**Fig. 2.** Character of hardness distribution in a 110 mm-diameter billet from cast tin bronze БрО12: *a* – as-cast state, *б* – after upsetting

PACS: 81.40.Lm, 62.20.Fe

С.Г. Сынков

## КОМБИНИРОВАННАЯ ДЕФОРМАЦИОННАЯ ОБРАБОТКА МЕДИ

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

Статья поступила в редакцию 23 июля 2007 года

*Изучена обработка заготовок комбинированной деформацией: гидроэкструзией с последующей винтовой экструзией (ВЭ). Такая обработка позволяет уменьшить общее число деформационных переходов, при этом добиться равномерности механических свойств в сечении заготовки.*

На сегодняшний день остается бесспорным, что физико-механические свойства материала зависят от условий деформирования: механической схемы деформации, температуры, степени накопленной деформации и др. Также известно, что достигать высоких степеней упрочнения материалов позволяют методы интенсивной пластической деформации (ИПД). Эти методы в настоящее время получили активное развитие как способы, предназначенные для создания эффективных структурных состояний и высоких характеристик прочности в массивных заготовках из различных металлов и сплавов. Такие способы весьма актуальны. Актуальны также проблемы разработки новых, технологически более эффективных схем ИПД, а также технологической оснастки для их реализации [1,2].

Наиболее эффективным и технологичным методом ИПД, по мнению автора настоящей работы, является метод ВЭ, позволяющий обрабатывать заготовки из различных металлов и сплавов в широком диапазоне температур. Кроме того, этот метод дает возможность обрабатывать сплавы сложного профиля в комбинации с другими методами ОМД [3,4].

Недостатками способа ВЭ является то, что деформация образца в поперечном сечении неравномерна и наименьший уровень деформации находится на оси образца. Параметр интенсивности деформации для частиц, расположенных на оси заготовки, составляет  $\sim 0.25$  [1]. Поле скоростей течения материалов при ВЭ включает в основном две составляющие: первая соответствует траекториям, которые описывают материальные точки, «вмороженные» в поперечное сечение, движущееся по винтовому каналу (винтовое течение); вторая – отражает движение материальных точек внутри контура поперечного сечения (перетекание). Учитывая это, для достижения равно-

мерной деформации и свойств по сечению заготовку обрабатывают ВЭ в пять-шесть деформационных проходов, что приводит к повышению трудоемкости процесса. Особенно это характерно для таких труднодеформируемых материалов, как титан и его сплавы, никелевые сплавы, обработка которых сопровождается интенсивным износом винтового и калибрующего участков матрицы.

В основу проведенных в настоящей работе экспериментальных исследований положена идея деформации заготовки в две стадии: 1) монотонная деформация позволяет накопить в металле большую плотность дислокаций (высокий уровень внутренних напряжений); 2) интенсивная винтовая деформация, в процессе которой образовавшиеся дисклинации приводят структуру материала к быстрой фрагментации с реализацией эффекта сверхпластичности. Кроме того, знак деформации зависит от направления закручивания винтовой линии канала матрицы. Деформируя заготовку после одного прохода монотонной деформации через винтовые матрицы с каналами правой и левой «закрутки», получаем деформацию при выходе из одной матрицы того же знака, что и на входе в следующую матрицу. Это позволяет увеличить длину участков квазимонотонной деформации и, в конечном итоге, за два прохода интенсивной винтовой знакопеременной деформации достичь высокого уровня фрагментации структуры с равномерным распределением свойств по сечению. Обеспечение на всех стадиях деформирования заготовки противодействия не менее предела текучести обрабатываемого материала позволяет создать благоприятную схему напряженного состояния в процессе обработки, повышая таким образом уровень пластичности обрабатываемого материала.

### Методика проведения эксперимента

В качестве экспериментального материала использовали медь М1. Диаметр заготовки 36 mm, длина 120 mm, исходная твердость 70–72 HV. Моно-

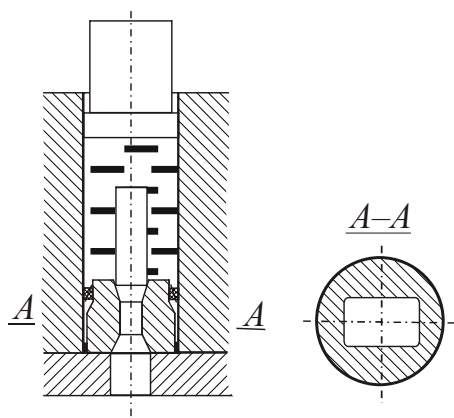
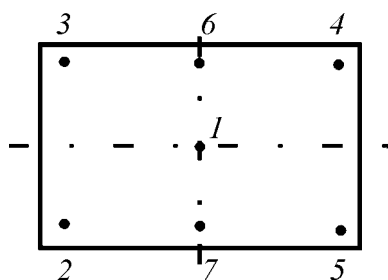


Рис. 1. Схема устройства для гидроэкструзии

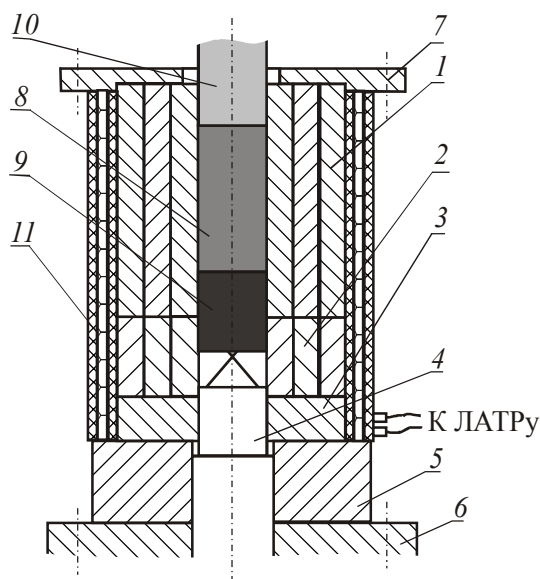
тонную деформацию методом гидропрессования проводили в установке для гидроэкструзии с контейнером диаметром канала 50 mm. В нижней части последнего установлена матрица с углом заходного конуса  $2\alpha = 45^\circ$  и калибрующим сечением, имеющим форму прямоугольника размером 18 × 28 mm (рис. 1). Гидропрессование проводили в один деформационный проход круглого профиля  $\varnothing 36$  mm на прямоугольный размер 28 × 18 mm. При этом степень деформации  $\psi = 50.5\%$ , давление гидроэкструзии в контейнере  $P = 740\text{--}700$  МПа. От полу-



**Рис. 2.** Точки измерения твердости в шлифах

ченной заготовки длиной  $L = 240$  mm отделили передний и задний торцы длиной по 20 mm, после чего от одного из торцов отрезали темплет  $L = 20$  mm для измерений твердости, а оставшуюся заготовку разделили на части длиной по 90 mm каждая. Из темплета изготовили шлиф и провели замеры твердости в точках, указанных на рис. 2.

Далее осуществляли интенсивную деформацию ВЭ (рис. 3). Первый проход проводили при комнатной температуре. Параметры матрицы: угол наклона винтовой линии к оси прессования  $\beta = 60^\circ$ , угол поворота выходного сечения к входному  $\varphi = 90^\circ$ , длина калибрующего канала  $L = 30$  mm, направление закрутки винта – правое, усилие противодействия – 200 МПа. Две заготовки продеформировали винтовым прессованием. Из средней части одной заготовки вырезали поперечный темплет, изготовили шлиф и провели измерения твердости в точках, показанных на рис. 2.



**Рис. 3.** Схема установки для винтовой экструзии: 1 – контейнер, 2 – винтовая матрица, 3 – втулка с профильным каналом, 4 – пуансон противодействия, 5 – опорная плита, 6 – неподвижная траверза прессы, 7 – фланец, 8 – обрабатываемая заготовка, 9 – фальш-заготовка, 10 – пуансон, 11 – нагреватель

Второй проход осуществляли ВЭ через матрицу с теми же параметрами, но направление закрутки винта – левое, усилие противодействия – 200 МПа. После деформации третьей заготовки из ее средней части также вырезали поперечный темплет, изготовили шлиф и провели измерения твердости в точках, показанных на рис. 2.

### Обсуждение результатов

Результаты измерений твердости заготовок меди при последовательной их деформационной обработке сведены в таблицу.

Таблица

**Твердость HV заготовок в результате  
последовательной деформационной обработки**

№ точки	После гидроэкструзии	После ВЭ	
		1-й проход	2-й проход
1	81	118	130
2	88	126	131
3	89	128	132
4	88	127	131
5	87	129	131
6	92	124	130
7	93	122	131

В результате проведенных экспериментов хорошо видна разница значений твердости в сечении заготовки после деформации гидроэкструзией и 1-го прохода ВЭ. После 2-го прохода ВЭ твердость в сечении заготовки распределена равномерно.

**Вывод**

Предложенная методика позволяет снизить трудоемкость обработки заготовок методом ИПД за счет снижения общего количества деформационных проходов и при этом не ухудшить распределения свойств в сечении заготовки.

1. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков, Винтовая экструзия – процесс накопления деформаций, ТЕАН, Донецк (2003).
2. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000), с. 5–13.
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. А.И. Шевелев, В.Н. Варюхин, С.Г. Сынков, А.В. Решетов, ФТВД **15**, № 1, 139 (2005).

S.G. Synkov

**COMBINED DEFORMATION OF COPPER**

The paper is devoted to the processing of billets by combined deformation: hydroextrusion followed by twist extrusion. Such process allows decreasing the total number of the deformation passes and obtaining the uniform mechanical properties in section of the billet.

**Fig. 1.** Scheme of hydroextrusion unit

**Fig. 2.** Points for measuring hardness in sections

**Fig. 3.** Twist extrusion plant: 1 – container, 2 – twist extrusion die, 3 – bush with shaping channel, 4 – backpressure punch, 5 – bedplate, 6 – stationary cross-piece of the press, 7 – flange, 8 – billet, 9 – dummy billet, 10 – punch, 11 – heater

PACS: 81.40.-z

О.В. Прокофьева

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫСОТЫ КАНАЛА МАТРИЦЫ ДЛЯ ВИНТОВОЙ ЭКСТРУЗИИ

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

Статья поступила в редакцию 11 июля 2007 года

*Для процесса винтовой экструзии (ВЭ) получено расчетное соотношение для оценки минимальной высоты винтового участка матрицы, которая обеспечит качественное деформирование материала заготовки. Предложенная методика проиллюстрирована на примере винтовой матрицы с формой профиля, используемой на данный момент в экспериментальных исследованиях.*

### Введение

Винтовая экструзия – процесс обработки материалов давлением, применяющийся для преобразования их структуры. В результате обработки методом ВЭ материалы существенно улучшают свои физико-механические характеристики, а в ряде случаев приобретают новые свойства [1].

В настоящее время остаются нерешенными многие проблемы теории и технологии ВЭ. В частности, пока нет методик расчета необходимой высоты винтового участка матрицы. Применение в экспериментальных исследованиях матриц с различной длиной винтового участка (и, следовательно, углом поворота выходного сечения относительно входного) выявило значительное влияние этого геометрического параметра на качество деформирования заготовки. Так, использование матриц с недостаточно высокими винтовыми участками приводило к слабой проработке структуры металла и плохим механическим характеристикам заготовок, тогда как применение матрицы с чрезмерно большими винтовыми участками – к завышенным значениям давления экструзии и, как следствие, к снижению стойкости инструмента.

Определение минимально необходимой и достаточной высоты эмпирическим путем является довольно трудоемкой и дорогостоящей задачей. Целесообразным представляется использование для этой цели расчетных методов, в связи с чем в данной работе получено соотношение для определения минимальной высоты винтового участка, которая обеспечит качественное деформирование материала заготовки.

### Методика определения минимально необходимой высоты винтового участка матрицы

В основу модели, позволяющей определить высоту винтового участка матрицы, положим следующее допущение [2]: по мере вдавливания заготовки в винтовой канал матрицы на так называемых активных участках возникает реакция со стороны стенок канала, приводящая к скручиванию нижней части заготовки (вошедшей в винтовую часть канала) относительно верхней (находящейся в прямой заходной части). На начальной стадии процесса в винтовом канале матрицы находится еще незначительный объем материала, и величина скручивающего момента недостаточна для того, чтобы перевести в пластическое состояние все сечение заготовки. Скручивающий момент возрастает по мере продвижения заготовки по винтовому каналу и на некоторой глубине достигает значения, при котором пластическое течение охватывает уже все сечение заготовки. Как показано в работе [1], основная деформация при этом происходит в переходной зоне между прямым (заходным) и винтовым участками матрицы, и по своей схеме она близка к простому сдвигу.

После того как заготовка полностью пластически деформировалась и приняла форму винта, ее дополнительная деформация осуществляется при выходе в прямой (калибрующий) канал матрицы. При этом возникнет вторая переходная зона, в которой заготовка подвергается повторному простому сдвигу, но уже обратной направленности.

Таким образом, для обеспечения качественного деформирования материала вращающий момент, создаваемый половиной винтового участка матрицы, должен достигать критического значения:

$$M_{tw}|_{h_{0,5}} = M_{cr}, \quad (1)$$

при котором все сечение заготовки охватывает простой сдвиг.

Соотношение (1) определяет положение среднего сечения винтового участка матрицы  $h_{0,5}$ .

Исходя из симметрии задачи, рассмотрим ее в цилиндрической системе координат. Винтовая часть матрицы для ВЭ представляет собой поверхность, образованную поворотом и одновременным продвижением вдоль оси  $z$  профиля сечения канала. Форму профиля, лежащего в основании поверхности, удобно задать уравнением контура  $r = f(\varphi)$ , тогда уравнение винтовой поверхности  $\Phi = r - f\left(\varphi \pm \frac{z}{R} \operatorname{tg} \beta\right) = r - f(\psi) = 0$ , где знак «+» соответствует ориентации винтового канала по часовой стрелке, знак «-» – против часовой стрелки.

Величина вращающего момента, возникающего при ВЭ, может быть рассчитана как произведение плеча силы  $r = f(\psi)$  на величину ее тангенциальной составляющей  $\tilde{q} n_\varphi dS$  вдоль всей боковой поверхности винтового канала матрицы:

$$M_{tw} = \int_{S_b} f(\psi) \tilde{q} n_\varphi dS, \quad (2)$$



где  $\tilde{q}$  – среднее контактное давление на активных участках матрицы, возникающее до того, как заготовка достигнет глубины  $h_{0.5}$ ;  $n_\varphi$  – проекция внутренней нормали к винтовой поверхности  $\mathbf{n}$  на ось  $\varphi$  цилиндрических координат;  $S_b$  – площадь боковой поверхности винтового канала.

Взяв соответствующие производные, по аналогии с [2] получим

$$n_\varphi = \frac{-(\text{grad}\Phi)_\varphi}{\sqrt{(\text{grad}\Phi)_z^2 + (\text{grad}\Phi)_r^2 + (\text{grad}\Phi)_\varphi^2}} = \frac{\frac{1}{f(\psi)} \frac{\partial f}{\partial \psi}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\text{tg}\beta}{R} \frac{\partial f}{\partial \psi}\right)^2 + \left(\frac{1}{f(\psi)} \frac{\partial f}{\partial \psi}\right)^2}}. \quad (3)$$

Согласно рассмотренной в [3,4] задаче о нахождении предельной нагрузки для тупого клина под действием равномерного давления выражение для  $\tilde{q}$  можно представить в виде  $\tilde{q} = c\sigma_T$ . Значение константы  $1 < c < (1 + \pi/2)$  справедливо в случае, когда деформируемый материал имеет свободную поверхность, что в применении к ВЭ соответствует отсутствию полного прилегания металла к стенкам матрицы. При полном прилегании материал будет зажат стенками матрицы, и контактное давление  $\tilde{q}$  возрастет. В этом случае  $c \geq (1 + \pi/2)$ .

Для проведения оценочных расчетов значение константы  $c$  подбирается удовлетворяющим равенству

$$q(h_{0.5}) = c\sigma_T. \quad (4)$$

Соотношение для расчета контактного давления  $q$  получено в работе [2].

Подставим соотношение (3) в (2) и перейдем от интеграла по поверхности к двойному интегралу по координатам  $\varphi$  и  $z$ . Тогда выражение для вращающего момента будет иметь вид

$$M_{\text{tw}} = c\sigma_T \int_0^h \int_0^{2\pi} \frac{\frac{\partial f}{\partial \psi}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\text{tg}\beta}{R} \frac{\partial f}{\partial \psi}\right)^2 + \left(\frac{1}{f(\psi)} \frac{\partial f}{\partial \psi}\right)^2}} dS, \quad (5)$$

где  $dS$  – элемент площади винтовой поверхности в цилиндрических координатах,  $dS = \sqrt{f^2(\psi) \left(1 + \left(\frac{\text{tg}\beta}{R} \frac{\partial f}{\partial \psi}\right)^2\right) + \left(\frac{\partial f}{\partial \psi}\right)^2} d\varphi dz$ .

При достижении вращающим моментом своего критического значения все сечение заготовки будет охвачено простым сдвигом. Исходя из этого, можно записать

$$M_{\text{cr}} = \int_{S_{\text{prof}}} f(\varphi) K dS, \quad (6)$$

где  $K$  – интенсивность касательных напряжений;  $S_{\text{prof}}$  – площадь сечения винтового канала матрицы.

Согласно условию пластичности Мизеса примем  $K = \frac{\sigma_T}{\sqrt{3}}$  и перейдем в

(6) к двойному интегралу заменой  $dS = r dr d\varphi$ , так как интегрирование в данном случае ведется по плоскости сечения. Тогда

$$M_{\text{сг}} = \frac{\sigma_T}{\sqrt{3}} \int_0^{2\pi} \int_0^{f(\varphi)} r^2 dr d\varphi = \frac{\sigma_T}{3\sqrt{3}} \int_0^{2\pi} f^3(\varphi) d\varphi. \quad (7)$$

Согласно сказанному выше  $2h_{0.5}$  (где  $h_{0.5}$  – высота, на которой выполняется равенство моментов (5) и (7)) представляет собой минимально необходимую и достаточную высоту винтового участка канала матрицы.

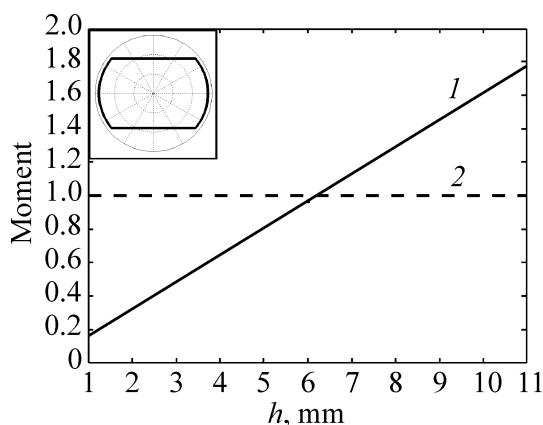
Методика определения минимальной высоты предполагает такую последовательность операций:

- 1) определение  $h_{0.5}$  из условия равенства моментов, рассчитанных по формулам (5) и (7) для произвольного значения константы  $c$ ;
- 2) расчет среднего контактного давления  $q(h)$  для матрицы с высотой винтового участка, равной  $h = 2h_{0.5}$ , по соотношениям из работы [2];
- 3) проверка выполнения условия (4), и в случае невыполнения – повторение пункта 1 для нового значения константы  $c$ .

#### Расчет высоты винтового участка матрицы для конкретных форм его профиля

Предложенная методика была применена для расчета  $h_{0.5}$  винтовой матрицы с формой профиля, которая используется в настоящее время в экспериментальных исследованиях [5–7]. При этом брались следующие исходные данные: размеры профиля  $18 \times 28$  mm; угол наклона винтовой линии  $\beta = 60^\circ$ ; коэффициент трения  $\mu \approx 0.3$  [7]; коэффициент пластического трения  $\mu_{\text{pl}} \approx 0.15$  [8]. Для оценки использовано приближение идеально пластического тела  $\sigma_S = \sigma_T$  при  $\sigma_T = 260$  МПа.

Для примера на рисунке приведен график, иллюстрирующий определение минимальной высоты канала на основе выполнения условия равенства моментов – вращающего и критического. Результат получен в программной среде MatLab реализацией алгоритмов численного интегрирования. Точка пересечения кривых на графике соответствует искомой величине  $h_{0.5} = 6.2$  mm, следовательно, минимально необходимая высота винтового канала составляет 12.4 mm. Отсюда можно заключить, что эмпирическое значение  $h = 17$  mm, которое на данный момент имеют винтовые матрицы данного профиля, является достаточным для реализации деформации по схеме простого сдвига, однако может быть уменьшено. Результат получен при значении константы  $c = 3.2$  (точность выполнения условия (4)  $\approx 10^{-3}$ ), что свидетельствует о достижении в процессе ВЭ полного прилегания материала к стенкам матрицы. Среднее контактное давление соответственно  $q = 3.2\sigma_T$ .



**Рис.** Зависимость нормированных на  $M_{сг}$  моментов: 1 – вращающего и 2 – критического от глубины продвижения заготовки в винтовой канал  $h$  для формы профиля, представленной на вставке

Аналогичный расчет минимально необходимой высоты при совпадающих исходных параметрах был проведен для двух других форм профиля, рассмотренных в работе [2]. Первый из них, в виде двух сдвинутых друг относительно друга спиралевидных участков, характеризовался наиболее низким и равномерно распределенным контактным давлением. Расчет минимальной высоты показал, что для реализации простого сдвига в сечении такого профиля необходимы матрицы с длиной винтового участка более 40 mm (угол поворота выходного сечения относительно

заходного порядка  $300^\circ$ ), что бессмысленно с технической точки зрения. Хотя величина среднего контактного давления при этом действительно будет невелика:  $q = 0.9\sigma_T$ . Таким образом, получил подтверждение вывод работы [2] относительно нетехнологичности данной формы профиля.

Что касается второй формы профиля из [2] в виде прямоугольника со скругленными углами, то определенные по представленной методике характеристики матрицы составили:  $h \approx 8$  mm,  $q \approx 2.6\sigma_T$  (значения несколько варьируются в зависимости от радиуса скругления). Этот результат еще раз подтверждает, что данная форма профиля наиболее предпочтительна с точки зрения нагрузки на инструмент, технологичности, а также экономии дорогостоящего материала для матриц.

### Выводы

Предложенная методика дает теоретическое обоснование выбора высоты винтового участка матриц. Определенная эмпирически высота, которую до настоящего момента имели винтовые матрицы, является несколько завышенной и может быть уменьшена. Тем не менее расчет подтвердил, что используемые в экспериментах матрицы обладают достаточной высотой для реализации деформации по схеме простого сдвига. Уменьшение высоты винтового участка позволит снизить давление ВЭ, нагрузку на инструмент, а также расход дорогостоящего материала при производстве матриц.

1. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, С.Г. Орлов, С.Г. Сынков, Винтовая экструзия – процесс накопления деформаций, ТЕАН, Донецк (2003).
2. О.В. Прокофьева, Я.Е. Бейгельзимер, ФТВД **15**, № 4, 65 (2005).

3. Л.М. Качанов, Основы теории пластичности, Наука, Москва (1969).
4. А.Д. Томленов, Теория пластического деформирования металлов, Металлургия, Москва (1972).
5. Я.Е. Бейгельзимер, С.Г. Сынков, А.В. Решетов, Металл и литье Украины № 11–12, 57 (2005).
6. Y. Beygelzimer, D. Orlov, A. Korshunov, S. Synkov, V. Varyukhin, I. Vedernikova, A. Reshetov, A. Synkov, L. Polyakov, I. Korotchenkova, Solid State Phenomena **114**, 69 (2006).
7. А.В. Решетов, Автореф. ... дисс. канд. техн. наук, ДонНТУ, Донецк (2006).
8. Д.В. Орлов, Автореф. ... дисс. канд. техн. наук, ДонНТУ, Донецк (2003).

*O.V. Prokof'eva*

#### DETERMINATION OF CHANNEL HEIGHT FOR TWIST EXTRUSION DIE

For twist extrusion process the relation was obtained to evaluate the smallest height of twist part of die. It would provide a high-quality deformation of billet material. The offered technique was illustrated by the example of twist die with profile shape that is in use now in the experiments.

**Fig.** Dependence of normalized for  $M_{cr}$  moments: 1 – twist and 2 – critical on the depth of billet movement to twist channel  $h$  for the profile shape represented in the insert