

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 22
1 2012

Содержание

Виктору Николаевичу Варюхину – 60 лет	7
<u>ГОХФЕЛЬД В.М.</u> Динамическая проводимость слоистого проводника в квантовом пределе	9
<i>КОВАРСКИЙ В.Л.</i> Кинетические уравнения для псевдоспиновой модели с барьерами	14
<i>БУТЬКО В.Г.</i> Электронная и магнитная структуры нанопроводов Fe	25
<i>ТЕРЕХОВ С.В.</i> Универсальность синергетических законов. I. Общие характеристики масштабных уровней	33
<i>ГАБЕЛКОВ С.В.</i> Модель структуры пористого тела, спрессованного из агломерированных порошков	55
<i>ВАСИЛЬЕВ А.Г.</i> Влияние фазового распада интерметаллида типа RFe_2 на сорбцию водорода	65
<i>ВОЗНЯК Ю.В.</i> Свойства кристаллизующихся полимеров после равноканальной угловой экструзии. Влияние схемы деформации	72

<i>КОЛУПАЕВ Б.Б., КЛЕПКО В.В., ЛЕБЕДЕВ Е.В., КОЛУПАЕВ Б.С.</i> Влияние давления в T - p -режиме на тепловые свойства поливинилхлорида, поливинилбутираля и полистирола	79
<i>УРЮКОВ Б.А., ТКАЧЕНКО Г.В.</i> Метод получения объемных наноматериалов при высокоскоростном соударении металлических частиц с мишенью	89
<i>КРАЛЮК М.А., ПАШИНСКАЯ Е.Г., ВЛАСЕНКО Н.Н., ТИЩЕНКО И.И.</i> Физические процессы, влияющие на формирование микроструктуры и свойств меди при интенсивной холодной пластической деформации	99
<i>ШКАТУЛЯК Н.М., ТКАЧУК Е.Н.</i> Влияние внутреннего циклического давления на текстуру и разрушение трубы из низколегированной стали	107
<i>СПУСКАНЮК В.З., ГАНГАЛО А.Н., ДАВИДЕНКО А.А., ДЕНИСОВ Е.Н.</i> Верхняя оценка давления равноканального углового прессования биметаллических заготовок	113
<i>АЛЕКСЕЕВ А.Д., МОЛЧАНОВ А.Н., УЛЬЯНОВА Е.В., ЗИМИНА С.В., ПИЧКА Т.В.</i> Преобразование локальной структуры ископаемых углей в результате выброса и под действием высоких давлений	122

Contents

Victor Varyukhin celebrates his 60-ieth anniversary	7
<u>GOKHFELD V.M.</u> Dynamic conductance of a layered conductor in the quantum limit	9
KOVARSKII V.L. Kinetic equations for the pseudospin model with bar- riers	14
BOUTKO V.G. Electronic and magnetic structures of the Fe nanowires	25
TEREKHOV S.V. Universality of synergetic laws. I. General character- istics of scale levels	33
GABELKOV S.V. Structure model of porous body compacted from ag- glomerated powders	55
VASILJEV A.G. Effect of phase decomposition of the RFe ₂ intermetal- lic on hydrogen sorption	65
VOZNYAK Yu.V. Properties of semicrystalline polymers after equal- channel angular extrusion. Effect of the deformation scheme	72

<i>KOLUPAEV B.B., KLEPKO V.V., LEBEDEV E.V., KOLUPAEV B.S.</i> Pressure influence in the T - p -mode on thermal properties of polyvinyl- chloride, polyvinylbutyrale and polystyrene	79
<i>URYUKOV B.A., TKACHENKO G.V.</i> Method for obtaining bulk nano- materials by high-velocity impacts of metal particles with a target	89
<i>KRALYUK M.A., PASHINSKA E.G., VLASENKO N.N., TISHCHENKO I.I.</i> Physical processes influencing on microstructure and formation of properties in copper at severe plastic deformation	99
<i>SHKATULYAK N.M., TKACHUK E.N.</i> Influence of internal cyclical pressure on the texture and failure of a pipe made of low-alloyed steel	107
<i>SPUSKANYUK V.Z., GANGALO A.N., DAVYDENKO A.A., DENISOV E.N.</i> Upper bound estimate of the pressure of equal channel angular pressing of bimetal billets	113
<i>ALEXEEV A.D., MOLCHANOV A.N., ULYANOVA E.V., ZIMINA S.V., PICHKA T.V.</i> Transformation of local structure of fossil coals caused by an outburst and high pressure effect	122

Зміст

Віктору Миколайовичу Варюхіну – 60 років	7
<u>ГОХФЕЛЬД В.М.</u> Динамічна провідність шаруватого провідника в квантовій межі	9
<i>КОВАРСЬКИЙ В.Л.</i> Кінетичні рівняння для псевдоспінової моделі з бар'єрами	14
<i>БУТЬКО В.Г.</i> Електронна й магнітна структури нанопроводів Fe	25
<i>ТЕРЕХОВ С.В.</i> Універсальність синергетичних законів. I. Загальні характеристики масштабних рівнів	33
<i>ГАБЄЛКОВ С.В.</i> Модель структури пористого тіла, яке спресовано з агломерованих порошків	55
<i>ВАСИЛЬЄВ А.Г.</i> Вплив фазового розпаду інтерметаліда типу RFe_2 на сорбцію водню	65
<i>ВОЗНЯК Ю.В.</i> Властивості полімерів, що кристалізуються, після рівноканальної кутової екструзії. Вплив схеми деформації	72

<i>КОЛУПАЄВ Б.Б., КЛЕПКО В.В., ЛЕБЕДЄВ Є.В., КОЛУПАЄВ Б.С.</i> Вплив тиску в T - p -режимі на теплові властивості полівінілхлориду, полівінілбутиралу і полістиролу	79
<i>УРЮКОВ Б.О., ТКАЧЕНКО Г.В.</i> Метод отримання об'ємних наноматеріалів при високошвидкісному зіткненні металевих частинок з мішенню	89
<i>КРАЛЮК М.А., ПАШИНСЬКА О.Г., ВЛАСЕНКО М.М., ТИЩЕНКО І.І.</i> Фізичні процеси, що впливають на формування мікроструктури та властивостей міді під час інтенсивної холодної пластичної деформації	99
<i>ШКАТУЛЯК Н.М., ТКАЧУК О.М.</i> Вплив внутрішнього циклічного тиску на текстуру і руйнування труби з низьколегованої сталі	107
<i>СПУСКАНЮК В.З., ГАНГАЛО О.М., ДАВИДЕНКО О.А., ДЕНИСОВ Є.М.</i> Верхня оцінка тиску рівноканального кутового пресування біметалевих заготовок	113
<i>АЛЄКСЄЄВ А.Д., МОЛЧАНОВ О.М., УЛЬЯНОВА К.В., ЗІМІНА С.В., ПІЧКА Т.В.</i> Перетворення локальної структури викопного вугілля у результаті викиду і під дією високих тисків	122

**ГЛАВНОМУ РЕДАКТОРУ ЖУРНАЛА
ЧЛЕНУ-КОРРЕСПОНДЕНТУ НАН УКРАИНЫ
ВИКТОРУ НИКОЛАЕВИЧУ ВАРЮХИНУ 60 ЛЕТ**



29 марта 2012 года исполнилось 60 лет известному украинскому ученому в области физики металлов и физического материаловедения, члену-корреспонденту НАН Украины, доктору физико-математических наук, профессору, заслуженному деятелю науки и техники Украины, директору Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина НАН Украины, главному редактору журнала «Физика и техника высоких давлений» Виктору Николаевичу Варюхину.

Научная деятельность В.Н. Варюхина характеризуется органичным сочетанием фундаментальности решаемых проблем с практической направленностью полученных результатов. Свыше 30 лет она в первую очередь связана с изучением поведения материалов при высоких давлениях, разработкой технологий и оборудования, основанных на использовании этого инструментария.

В трудах В.Н. Варюхина исследованы диссипативные явления в напряженно-неоднородных кристаллах, развита теория их пластичности, определены механизмы деформации и разрушения функциональных материалов разной природы. Он внес существенный вклад в разработку физических основ материаловедения высокоазотистых аустенитных сталей. На практике реализованы перспективные способы получения из них изделий и полуфаб-

рикатов с высоким уровнем физико-механических свойств. За цикл работ в этом направлении В.Н. Варюхину присуждена премия имени Г.В. Курдюмова НАН Украины.

Под руководством В.Н. Варюхина в ДонФТИ развернуты широкомасштабные исследования условий формирования наноструктурного состояния материалов и их свойств, изучение физики метастабильных состояний и фазовых переходов в нанокристаллических материалах. При этом значительное внимание уделяется созданию научной базы для будущих технологий.

В.Н. Варюхиным развит новый подход к формированию наноструктурного состояния функциональных материалов с использованием высоких давлений, который привлек внимание мирового научного сообщества и получил поддержку в виде контрактов с такими известными организациями, как «Los Alamos National Laboratory», «General Electric», «Boeing» (США) и др. Результаты технологических разработок внедрены на многих предприятиях Украины, СНГ и продемонстрировали свою высокую эффективность и конкурентоспособность.

Научная общественность Российской федерации отметила научную деятельность В.Н. Варюхина Почетной медалью имени Г.В. Курдюмова за весомый вклад в области физического металловедения.

Виктор Николаевич – автор 8 монографий и более чем 300 научных работ и патентов на изобретения.

Он уделяет значительное внимание подготовке научных кадров. Среди его учеников 4 доктора и 7 кандидатов наук. Он создал и возглавил кафедру «Нанозифика» физического факультета Донецкого национального университета.

Юбилера отличает аналитический ум, широта кругозора, общение с ним дает пищу для новых идей. Ему присущи простота общения и доброжелательное отношение к коллегам.

Портрет Виктора Николаевича будет неполным, если не отметить его интеллигентности и обаяния, умения создавать творческую атмосферу среди сотрудников, особенно молодого поколения, заметно пополнившего институт за последние годы. Виктор Николаевич полон энергии и огромного желания сделать ДонФТИ таким институтом, работать в котором будет престижно.

Наряду с научной и научно-организационной деятельностью В.Н. Варюхин выполняет большую общественную работу как депутат Донецкого городского совета.

Сердечно поздравляем Виктора Николаевича с 60-летием со дня рождения. Желаем ему счастья, благополучия, неиссякаемой энергии, успехов в его многогранной деятельности, радости в осуществлении всех творческих планов. Пусть и в дальнейшем ему сопутствуют удача и вдохновение.

PACS: 72.15.Gd, 73.43.Qt, 73.61.Ph

В.М. Гохфельд

ДИНАМИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ СЛОИСТОГО ПРОВОДНИКА В КВАНТОВОМ ПРЕДЕЛЕ

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

Статья поступила в редакцию 19 июля 2011 года

На основе модели квазидвумерного электронного спектра проведен аналитический расчет высокочастотной проводимости слоистого проводника в направлении, ортогональном слоям, в пределе сильных магнитных полей и низких температур. Показано, что при определенных значениях полей проводимость может обращаться в нуль.

Ключевые слова: двумерные проводники, высокочастотная проводимость, сильные магнитные поля, низкие температуры

1. Введение

Квантовым пределом по магнитному полю H обычно называют условия, в которых ларморовский квант $\hbar\Omega \equiv \hbar eH/m^*c$ много больше температуры T , до которой охлажден проводящий образец, и сопоставим с характерными энергиями его электронной подсистемы, например с энергией Ферми ε_F (m^* – «циклотронная» эффективная масса). Для обычных металлов создание столь сильных статических магнитных полей представляет собой технически сложную задачу, однако квантовый предел возможен в легированных полупроводниках и полуметаллах. В модели изотропного квадратичного спектра электронов (либо электронов и дырок) квантовые асимптотики тензора проводимости были получены в [1] (см. также [2]).

В данной работе внимание обращено на существенно анизотропные «искусственные», в том числе органические, проводники, синтезированные в последние десятилетия. Для многих из этих веществ характерны: а) ярко выраженная слоистая кристаллическая структура, б) меньшая, чем в обычном металле, объемная концентрация N свободных носителей и в) квазидвумерный спектр, когда энергия электрона $\varepsilon(\mathbf{p})$ слабо зависит от проекции квазиимпульса на нормаль к слоям p_z [3]. Последнее обстоятельство представляет особый интерес. Оно обычно проявляется в открытых поверхностях Ферми (ПФ) типа «гофрированный цилиндр» [4,5], что отличает рассматриваемый случай как от трехмерного, в котором возможны любые на-

правления скорости $\mathbf{v} \equiv \partial \varepsilon / \partial \mathbf{p}$, так и от чисто двумерного, когда движением носителей поперек слоев можно пренебречь. Мы исследуем электропроводность именно в этом направлении в переменном электрическом поле $\mathbf{E}(t) \propto \exp(-i\omega t)$; квантующее магнитное параллельно ему: $\mathbf{E}(t) \parallel \mathbf{H} \parallel OZ$.

2. Модель спектра

Предполагается, что кинетическую энергию зонного электрона со спином « \pm » и орбитальным числом $n = 0, 1, 2, \dots$ можно записать в виде

$$\varepsilon_{n,\pm}(p_z) = (n + 1/2) \hbar \Omega \pm \beta H + u(p_z);$$

$$u(p_z) = u_0 \sin^2(ap_z / 2\hbar), \quad (1)$$

где $\beta \equiv e\hbar / 2mc$ – магнетон Бора; a – период решетки кристалла в направлении OZ . Зависимость от p_z здесь, конечно, упрощена, но не слишком: можно показать (см., напр., [6]), что неучтенные в (1) высшие гармоники соответствуют переходам носителей через один, два и т.д. слоев; естественно предположить, что они малы в сравнении с u_0 . В отсутствие магнитного поля спектру (1) соответствуют замкнутые ПФ при $u_0 > \varepsilon_F$ и открытые при $u_0 < \varepsilon_F$; случай $u_0 \ll \varepsilon_F$ типичен для резко анизотропного слоистого металла. В интересующем нас бесстолкновительном режиме¹ задание спектра носителей (1) полностью определяет проводимость:

$$\sigma_{zz}(\omega, H) = -ie^2 \sum_{\alpha} (v_{z\alpha}^2 / \omega) F'(\varepsilon_{\alpha} - \mu) \quad (2)$$

(так называемая формула Кубо; см., напр., [7]). Здесь α – квантовые числа (n, p_z, \pm); $v_z = \partial u / \partial p_z$ – z -проекция скорости электрона; $F(\varepsilon - \mu)$ – функция Ферми.

3. Результаты

Важно, что в спектре (1) учтена конечная глубина магнитных подзон в кристалле u_0 . В достаточно сильных полях подзоны, лежащие под уровнем химического потенциала μ , не перекрываются; при этом (и при $T \ll u_0$) данная модель позволяет аналитически выразить μ через H и сохраняющееся число частиц N , а затем по формуле (2) найти зависимость $\sigma_{zz}(H)$ в явном виде. Имеется три характерных значения напряженности поля:

$$H_0 = (u_0 c / e\hbar) \max(m, m^*),$$

$$H_1 = (u_0 c / e\hbar) m m^* / |m - m^*|, \quad (3)$$

$$H_C = 2\pi\hbar N a c / e.$$

¹ Будем считать, что частоты все же не очень велики: $\omega \ll \Omega$. Это позволяет игнорировать переходы электронов между магнитными подзонами (1) под действием переменного поля.

Если $H > H_0$, то нижняя из подзон $\varepsilon_{0,-}$ отделена щелью от ближайших к ней $\varepsilon_{0,+}$ или $\varepsilon_{1,-}$. При $H > H_0$, H_1 подзоны «+» и «-» чередуются без перекрытия (в случае $m^* < m$) либо нижайшими являются несколько разделенных подзон «-» ($m^* > m$), так что уровень химпотенциала может пересечь лишь одну из них, в частности только нижнюю $\varepsilon_{0,-}$ – в полях, превышающих H_C .

Вводя функцию $\{x\}$ – дробную часть числа x , результат можно представить в виде

$$\sigma_{zz}(\omega, H) = \sigma_{zz}(\omega, \infty) \frac{H}{\pi H_C} \sin \left(\pi \left\{ \frac{H_C}{H} \right\} \right) \quad (H > H_0, H_1). \quad (4)$$

Проводимость осциллирует, **обращаясь в нуль** в точках $H_C, H_C/2, H_C/3, \dots$ (т.е. всякий раз, когда меняется число (непересекающихся) заполненных подзон), а при $H > H_C$ монотонно растет с H , стремясь к предельному значению

$$\sigma_{zz}(\omega, \infty) = iNe^2 a^2 u_0 / 2\hbar^2 \omega. \quad (5)$$

Примечательно, что связь приведенных величин $\sigma_{zz}(H)/\sigma_{zz}(\infty)$ и H/H_C оказывается универсальной, т.е. не содержит спектральных параметров m, m^*, u_0 ; от них зависит лишь область применимости формулы (4). При общей величине циклотронной массы ($m^* \simeq m$) отношение напряженностей H_0 и H_1 к H_C имеет порядок u_0/ε_F , т.е. в типичном слоистом проводнике нужно считать $H_0, H_1 \ll H_C$. В исключительном же случае $m^* = m$ результат остается прежним (4) при $H > H_C$, а в осцилляторной области – из-за двукратного вырождения всех подзон кроме нижней – он меняется на

$$\sigma_{zz}(\omega, H) = \sigma_{zz}(\omega, \infty) \frac{2H}{\pi H_C} \sin \left(\pi \left\{ \frac{H_C}{2H} - \frac{1}{2} \right\} \right) \quad (H_0 < H < H_C). \quad (6)$$

При $H = 0$ эквидистантный спектр (1) переходит в квадратичный по планарным компонентам квазиимпульса p_x, p_y . Пользуясь этим, нетрудно вычислить $\sigma_{zz}(\omega, 0)$ и отношение

$$\sigma_{zz}(\omega, \infty) / \sigma_{zz}(\omega, 0) = 4\varepsilon_F / u_0 \quad (7)$$

– оно велико, в отличие от обычного (примерно изотропного) металла.

Полагая $\omega\tau \gg 1$, мы не учитывали диссипативные процессы (τ – время релаксации электронной подсистемы). Во всех случаях, когда τ -приближение приемлемо, это можно сделать, заменяя $\omega \rightarrow \omega + i/\tau$ в формуле (2) и используя известные квантовомеханические расчеты $\tau(H)$ в статическом режиме для различных механизмов рассеяния ([1,8]; см. также [9]). Например, согласно результатам [1], рассеяние электронов (с одним долинным спектром) на нейтральных точечных примесях дает неограниченно возрастающую асимптотику, $\tau(H) \propto H^2$ ($H \gg H_C$), т.е. вообще никак не влияет на предел (5).

4. Обсуждение

Рассмотренное явление, разумеется, родственно квазиклассическим осцилляциям Шубникова–де Гааза (см., напр., [7]), однако в квантовой области полей при $T \rightarrow 0$ проявляется конечная (меньшая, чем ε_F) глубина магнитных подзон в спектре типа (1). Когда изолированная (при $H > H_0$) нижняя подзона заполнена доверху, а остальные пусты ($H = H_C$), проводимость, естественно, исчезает; если таких подзон несколько (при $H_C \gg H_0$), ситуация повторяется при значениях H^{-1} , кратных H_C^{-1} . В нашем случае поле H_C определяется лишь двумерной концентрацией носителей Na (см. (3)). Полагая величину N порядка ее типичного значения для полуметаллов, $N \simeq 10^{19} \text{ см}^{-3}$, и взяв $a \simeq 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, получаем оценку

$$H_C \simeq 10^5 \text{ Ое}; \quad \hbar\Omega_C \equiv eH_C/m^*c \simeq 2 \cdot 10^{-15} \text{ эрг} \simeq 10 \text{ К}. \quad (8)$$

Таким образом, условия реализации эффекта (в том числе и вырожденный температурный режим) не должны вызвать технических проблем.

Из изложенного ясно, что особенности в точках $H = H_C/n$ ($n = 1, 2, \dots$) могут иметь и другие динамические характеристики слоистого проводника с квазидвумерным электронным спектром. Например, частота активации продольных плазмонов, движущихся поперек слоев, непосредственно выражается через высокочастотную проводимость: $\omega_p^2(H) = -4\pi i \omega \sigma_{zz}(\omega, H)$.

Заметим, что эксперименты с использованием высоких давлений в случае слоистых проводников могут сыграть особо важную роль при исследовании квантового предела, поскольку в этом случае из-за анизотропии сил связи в таких материалах возможно заметное изменение их электронного спектра при деформациях [10].

Автор признателен Ю.Г. Пашкевичу и В.Г. Песчанскому за обсуждение этой работы.

1. *А.А. Абрикосов*, ЖЭТФ **53**, 1391 (1969).
2. *В.М. Гохфельд*, ЖЭТФ **69**, 1683 (1975).
3. *А.И. Буздин, Л.Н. Булаевский*, УФН **144**, 415 (1984).
4. *J. Vosnitzer*, Fermi Surfaces of Low-Dimensional Organic Metals and Superconductors, Vol. **134** in Springer Tracts in Modern Physics, Springer, Berlin (1996).
5. *J. Singleton*, Rep. Prog. Phys. **63**, 1111 (2000).
6. *В.М. Гвоздилов*, ФТТ **26**, 2574 (1984).
7. *N.W. Ashcroft, N.D. Mermin*, Solid State Physics, Cornell University, New York–Sydney, Holt, Rinehart, and Winston (1975).
8. *В.Ф. Гантмахер, И.Б. Левинсон*, Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках, Наука, Москва (1984).
9. *С.С. Мурзин*, УФН **170**, 387 (2000).
10. *Г.Л. Беленький, Э.Ю. Салаев, Р.А. Сулейманов*, УФН **155**, 89 (1988).

В.М. Гохфельд

ДИНАМІЧНА ПРОВІДНІСТЬ ШАРУВАТОГО ПРОВІДНИКА В КВАНТОВІЙ МЕЖІ

На основі моделі квазідвовимірного електронного спектру проведено аналітичний розрахунок високочастотної провідності шаруватого провідника в напрямку, ортогональному шарам, в межі сильних магнітних полів і низьких температур. Показано, що при певних значеннях полів провідність може стати нульовою.

Ключові слова: двовимірні провідники, високочастотна провідність, сильні магнітні поля, низькі температури

V.M. Gokhfeld

DYNAMIC CONDUCTANCE OF A LAYERED CONDUCTOR IN THE QUANTUM LIMIT

On the base of the model of a quasi-twodimensional electron spectrum and in the limit of strong magnetic fields and low temperatures, an analytical calculation of high-frequency conductivity of a layered conductor in a direction orthogonal to the layers is performed. It is shown that at certain values of the fields, the conductivity may vanish.

Keywords: two-dimensional conductors, high-frequency conductivity, strong magnetic fields, low temperatures

PACS: 05.20.Dd

V.L. Kovarskii

KINETIC EQUATIONS FOR THE PSEUDOSPIN MODEL WITH BARRIERS

A.A. Galkin Donetsk Physico-Technical Institute of the Ukrainian Academy of Sciences
R. Luxembourg Str., 72, Donetsk, 83114, Ukraine
E-mail: kvl29@mail.ru

Received January 26, 2011

A new formalization of Glauber method is developed and applied to the pseudospin model with barriers. Kinetic equations are derived for this model and numeric solutions in simplest approximations are obtained. Relaxation and kinetic properties of the model are shown to depend on the barrier value as well on the heating-cooling rate. Heating-cooling cycles reveal hysteresis. The relaxation times are determined by the temperature and the barrier value. The relaxation time for the structural order parameter S_z possesses two vertical asymptotes: the first one caused by phase transition, and the second one determined by slowing kinetics at low temperatures.

Keywords: structural disorder, kinetic equations, Ising model, pseudospin model, phase transitions

Introduction

The pseudospin model can be used for a wide class of the objects which represent structural disorder and order-disorder transitions. These are Jahn–Teller crystals, hydrogen bonded crystals, molecular crystals, binary alloys, lattice gas and lattice model of fluid. A lot of papers have been published about this approach since pioneer works of J.S. Slater [1] and P.G. De Gennes [2]. Unfortunately, this model regards only two states at the bottoms of the potential minima and ignores all others. It's really correct as an approximation at the temperatures $kT \ll U_0$, where U_0 is the value of the energy barrier between the minima, but it excludes possibility of description of the kinetic properties and such phenomena as pretransition slowing of kinetics and metastable glass-like frozen disorder, because the states of the over-barrier motion are essential in these cases. In order to include over-barrier states to the pseudospin framework, we developed the Ising model with barriers [3]. The main results of this work are: three-component pseu-

dospin $\hat{S}_{zi} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ (instead of usual two-component one), where $S_{zi} = 0$

corresponds to the states of the over-barrier motion, and the effective Hamiltonian:

$$\hat{H}_{\text{eff}} = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \hat{S}_{zi} \hat{S}_{zj} - T \ln \left(\frac{z_1}{z_0} \right) \sum_i \hat{S}_{zi}^2 - TN \ln z_0, \quad (1)$$

where $z_+ = z_- \equiv z_1 = \int_0^1 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\theta}\right) g(\varepsilon) d\varepsilon$, $z_0 = \int_1^\infty \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\theta}\right) g(\varepsilon) d\varepsilon$ are partial sta-

tistical integrals taken over the states within the potential wells and over the states of the cross-well motion respectively, $\varepsilon = \frac{E}{U_0}$ is the reduced energy, U_0

is the energy barrier between the minima, E is the energy, $g(\varepsilon)$ is the density of states, $t = \frac{kT}{U_0}$ is the reduced temperature, J_{ij} are the pair interaction con-

stants, T is the absolute temperature, N is the number of lattice sites. Let's notice that we are currently considering the classical mechanics case, so all matrix operators commute with each other and should be regarded just as pseudospin variables which can take values from the set of their eigenvalues. We have chosen such representation because of benefits of matrix representation and in order to have a good start for extending the results to the quantum mechanics case. This model was shown by means of computer simulations really to reveal pretransition kinetics slowing and glass-like metastable state of the frozen disorder [3]. By the way, these results are in accordance with frustration-volumetric theory of glass by A.S. Bakai [4], where glassy state is also regarded as a metastable phase, but not as an unstable very slowly evolving one.

Further investigations were performed on the four-sublattice model in order to apply the results to interpretation of the Mössbauer investigations of the Jahn-Teller crystal of $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{SiF}_6$ [5,6]. The state of metastable disorder and the equilibrium phase transition for a four-sublattice model have been studied in this work. These results were used for the theoretical explanation of the statics-dynamics transformation observed in the disordered phase of this crystal when the structural phase transition point is approached [7]. The next step of these investigations is studying of kinetic properties.

So, the aim of this paper is obtaining of corresponding kinetic equation from the model (1). The basic approach was founded by Glauber [8]. But our case differs from the original by two means: a) multicomponent pseudospin; b) transfer rules: direct jumps between wells are forbidden because of classical character of

our model, only over-barrier – well transfers and vice versa are allowed. In order to fit these conditions, we have to reformulate Glauber approach. It should be noticed that the same approach was used by Vaks with coworkers in their investigations of kinetic properties of alloys [9–12].

There are five steps, which we firstly illustrate on traditional two-component model and then apply to our model with barriers.

1. Ising model

1. We start from the master equation in a general form:

$$\frac{d p(\{S\})}{d \tau} = \sum_j \left[-w_j(S_{zj}) p(\{S|S_{zj}\}) + w_j(-S_{zj}) p(\{S|-S_{zj}\}) \right],$$

where $\{S\}$ is a certain configuration of pseudospin values at each site $\{\dots S_{zi}, \dots, S_{zj}, \dots\}$, $w_j(S_{zj}), w_j(-S_{zj})$ are the transition probabilities for the changes $-S_{zj} \rightarrow S_{zj}$, $S_{zj} \rightarrow -S_{zj}$ respectively at the site j , $p(\{S|S_{zj}\}), p(\{S|-S_{zj}\})$ are the probabilities of the pseudospin values $S_{zj}, -S_{zj}$ respectively at the site j in the given configuration $\{S\}$.

2. Demand of detailed balance principle leads to a definite form of the transition probabilities:

$$\begin{aligned} -w_j(S_{zj}) p_0(\{S|S_{zj}\}) + w_j(-S_{zj}) p_0(\{S|-S_{zj}\}) &= 0, \Rightarrow \\ \Rightarrow w_j(S_{zj}) \sim p_0(\{S|-S_{zj}\}) &\sim \exp(-\beta h_j S_{zj}), \end{aligned}$$

where $\beta = 1/kT$, $h_j = \sum_{i \neq j} J_{ji} S_{zi}$ – molecular field at the site j .

3. Operators $\hat{S}_z, \hat{1}$ form the basis of the matrix algebra, and all functions of them are expressed through the linear combinations of this basis:

$$\hat{S}_z^2 = \hat{1}, \exp(a S_z) = \cosh a + \hat{S}_z \sinh a = \cosh a (\hat{1} + \hat{S}_z \tanh a).$$

4. Using statements 2 and 3, one can express the transfer probabilities (τ_0 is a phenomenological constant):

$$w_j(S_{zj} \rightarrow S'_{zj}) = \frac{1}{2\tau_0} (1 - S'_{zj} \tanh \beta h_j).$$

5. Using 4, one can calculate the mean values and finally obtain the well known kinetic equation:

$$\frac{d \langle S_{zl} \rangle}{d \tau} = \sum_{\{S\}} S_{zl} \frac{d p(\{S\})}{d t} = -\frac{1}{t_0} (\langle S_{zl} \rangle - \langle \tanh \beta h_j \rangle).$$

2. Ising model with barrier

We can generalize now this approach on Ising model with barriers [3].

1. Master equation:

$$\frac{d p(\{S\})}{d \tau} = \sum_j \sum_{S'_{zj}} \left[-w_j(S_{zj} \rightarrow S'_{zj}) p(\{S\}) + w_j(S'_{zj} \rightarrow S_{zj}) p(\{S'\}) \right]$$

where $w_j(S_{zj} \rightarrow S'_{zj})$ is a probability of a transition from the spin value S_{zj} to the spin value S'_{zj} at the site j .

2. Demand of the detailed balance principle:

$$\sum_{S'_j \neq S_j} \left[-w_j(S_j \rightarrow S'_j) p_0(\{S\}) + w_j(S'_j \rightarrow S_j) p_0(\{S'\}) \right] = 0$$

⇓

$$w_j(S_j \rightarrow S'_j) \sim p_0(\{S'\}) \sim \exp(\beta h_j S'_{zj} + \beta h (S'_{zj})^2),$$

where $h_j = \sum_{j \neq i} J_{ji} S_{zi}$ is the molecular field at the site j , $h = T \ln \left(\frac{z_1}{z_0} \right)$ is the effective energy barrier.

3. Rules of the matrix algebra: basis $\hat{S}_z, \hat{S}_z^2, \hat{1}$, operations: $(\hat{S}_z^2)^2 = \hat{S}_z^2$, $\hat{S}_z \cdot \hat{S}_z^2 = \hat{S}_z$.

4. Form of the matrix of transfer probabilities:

$$w_{S S'}(j) = \frac{1}{2\tau_{S S'}} \left[1 + S'_{zj} \exp(\beta h) \sinh(\beta h_j) + (S'_{zj})^2 (\exp(\beta h) \cosh(\beta h_j) - 1) \right],$$

where phenomenological matrix $\frac{1}{\tau_{SS'}}$ defines accordingly transfer rules:

$$\frac{1}{\tau_{S S'}} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{\tau_+} & 0 \\ \frac{1}{\tau_+} & 0 & \frac{1}{\tau_-} \\ 0 & \frac{1}{\tau_-} & 0 \end{pmatrix}, \text{ zero values of non-diagonal elements do satisfy our}$$

transfer rules here; finally one obtains:

$$w_{SS'}(j) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{\tau_+} & 0 \\ \frac{e_+}{\tau_+} & 0 & \frac{e_-}{\tau_-} \\ 0 & \frac{1}{\tau_-} & 0 \end{pmatrix}, \text{ where } e_+ = \exp \beta(h + h_j), e_- = \exp \beta(h - h_j).$$

5. Calculating the mean values with $w_{SS'}(j)$ from statement 4 yields:

$$\begin{aligned}
 \frac{d\langle S_{zl} \rangle}{dt} &= \sum_{\{S\}} S_{zl} \frac{dp(\{S\})}{dt} = \\
 &= \sum_{\{S\}} S_{zl} \sum_j \sum_{S'} [-w_{SS'}(j)p(\{S\}) + w_{S'S}(j)p(\{S'\})] = \\
 &= \sum_{\{S\}} \sum_{S'} w_{S_l S'_l} (-S_l + S'_l) p(\{S\}) = \\
 &= -\frac{1}{2} \left\langle \left(\frac{1}{\tau_+} + \frac{1}{\tau_-} \right) S_{zl} \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle \left(\frac{1}{\tau_+} - \frac{1}{\tau_-} \right) S_{zl}^2 \right\rangle + \left\langle \left(\frac{e_+}{\tau_+} - \frac{e_-}{\tau_-} \right) (1 - S_{zl}^2) \right\rangle,
 \end{aligned} \tag{1}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d\langle S_{zl}^2 \rangle}{d\tau} &= \sum_{\{S\}} S_{zl}^2 \frac{dp(\{S\})}{d\tau} = \\
 &= \sum_{\{S\}} S_{zl}^2 \sum_j \sum_{S'} [-w_{SS'}(j)p(\{S\}) + w_{S'S}(j)p(\{S'\})] = \\
 &= \sum_{\{S\}} \sum_{S'} w_{S_l S'_l} (-S_{zl}^2 + S'^2_{zl}) p(\{S\}) = \\
 &= -\frac{1}{2} \left\langle \left(\frac{1}{\tau_+} + \frac{1}{\tau_-} \right) S_{zl}^2 \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle \left(\frac{1}{\tau_+} - \frac{1}{\tau_-} \right) S_{zl} \right\rangle + \left\langle \left(\frac{e_+}{\tau_+} + \frac{e_-}{\tau_-} \right) (1 - S_{zl}^2) \right\rangle.
 \end{aligned}$$

As a result, in the molecular field approximation and assuming $\tau_- = \tau_+ \equiv \tau_0$, we obtain the kinetic equations:

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{\partial \langle S_{zi} \rangle}{\partial \tau} &= -\frac{1}{\tau_0} \left(\langle S_{zi} \rangle - 2 \exp(\beta h) \sinh(\beta h_i) (1 - \langle S_{zi}^2 \rangle) \right) \\
 \frac{\partial \langle S_{zi}^2 \rangle}{\partial \tau} &= -\frac{1}{\tau_0} \left(\langle S_{zi}^2 \rangle - 2 \exp(\beta h) \cosh(\beta h_i) (1 - \langle S_{zi}^2 \rangle) \right)
 \end{aligned} \right\}, \tag{2}$$

where τ is a time in relative units, $t = kT/U_0$ is the reduced temperature.

Let's consider the limit passage. At the big barrier limit we have $\beta h \gg 1$, hence $\langle S_{zi}^2 \rangle \approx 1 - \frac{\exp(-\beta h)}{2 \cosh(\beta h_i)}$ and $\frac{\partial \langle S_{zi} \rangle}{\partial \tau} = -\frac{1}{\tau_0} (\langle S_{zi} \rangle - \tanh(\beta h_i))$, that is the well known Glauber result for the two-component model. So, the correspondence principle is valid in this case.

3. Three-component model with barrier

Static behaviour of this model was investigated in our previous works [5,6]. The structure parameter is represented by the vector matrix

$$\hat{\mathbf{Q}} \equiv (\hat{Q}_3, \hat{Q}_2) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{Q}_x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{Q}_y & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathbf{Q}_z \end{pmatrix}, \quad (3)$$

and over-barrier motion is described by the matrix

$$\hat{\mathbf{Q}}^2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (4)$$

where

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{Q}_x &= \left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right) \\ \mathbf{Q}_y &= \left(-\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}\right) \\ \mathbf{Q}_z &= (1, 0) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

are three equivalent minima in the $2d$ space of the normal modes (Q_3, Q_2) , as it is illustrated in Fig. 1.

Passing through 5 steps described above, one can obtain the following kinetic equations for this model:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\langle Q_{j3} \rangle}{d\tau} &= -\frac{1}{\tau_0} \langle Q_{j3} \rangle + \frac{1}{2\tau_0} (-e_{jx} - e_{jy} + 2e_{jz}) e_u (1 - \langle Q_j^2 \rangle) \\ \frac{d\langle Q_{j2} \rangle}{d\tau} &= -\frac{1}{\tau_0} \langle Q_{j2} \rangle + \frac{\sqrt{3}}{2\tau_0} (e_{jx} - e_{jy}) e_u (1 - \langle Q_j^2 \rangle) \\ \frac{d\langle Q_j^2 \rangle}{d\tau} &= -\frac{1}{\tau_0} \langle Q_j^2 \rangle + \frac{1}{2\tau_0} (e_{jx} + e_{jy} + e_{jz}) e_u (1 - \langle Q_j^2 \rangle) \end{aligned} \right\}, \quad (6)$$

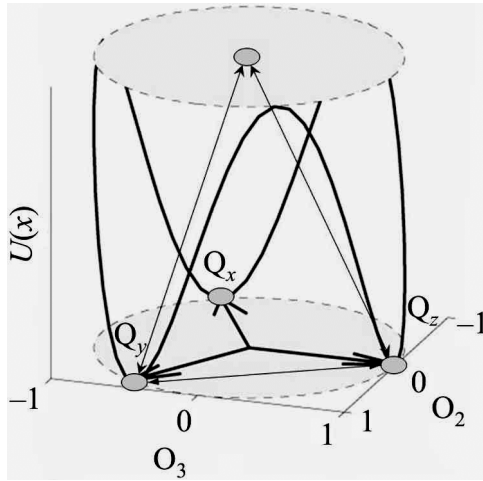


Fig. 1. Three-minima model potential $U(\varphi)$

where

$$\left. \begin{aligned} e_{jx} &= \exp(\beta \mathbf{h}_j \mathbf{Q}_x) \\ e_{jy} &= \exp(\beta \mathbf{h}_j \mathbf{Q}_y) \\ e_{jz} &= \exp(\beta \mathbf{h}_j \mathbf{Q}_z) \\ e_u &= \exp(\beta h) \end{aligned} \right\},$$

$\mathbf{h}_j = v_j \mathbf{Q}_j$ is the molecular field at the site j , v_j is the pair interaction constant, $h = T \ln \left(\frac{z_1}{z_0} \right)$ is the effective energy barrier with partial statistical integrals z_0, z_1 the same as for (1), but taken over three-minima potential (Fig. 1).

4. Numeric results for Ising model with barrier

So, we have a toy – why not to play with it for a while? Results obtained from (2) are represented below.

1. Relaxation below phase transition temperature is shown in Fig. 2,*a* and relaxation above the critical point is depicted in Fig. 2,*b*. In Fig. 2,*a*, we start from the fully disordered static state $\langle S_{zj} \rangle = 0, \langle S_{zj}^2 \rangle = 1$ and can observe how it evolves to the ordered state which is stable at this temperature. Some unusual (but expected) feature is unfreezing of over-barrier motions during this process (temporal decrease of $\langle S_{zj}^2 \rangle$). In Fig. 2,*b* we start from the fully ordered static state $\langle S_{zj} \rangle = \langle S_{zj}^2 \rangle = 1$ and can observe relaxation to the stable disordered state and regular unfreezing of dynamics expressed in regular decrease of $\langle S_{zj}^2 \rangle$.

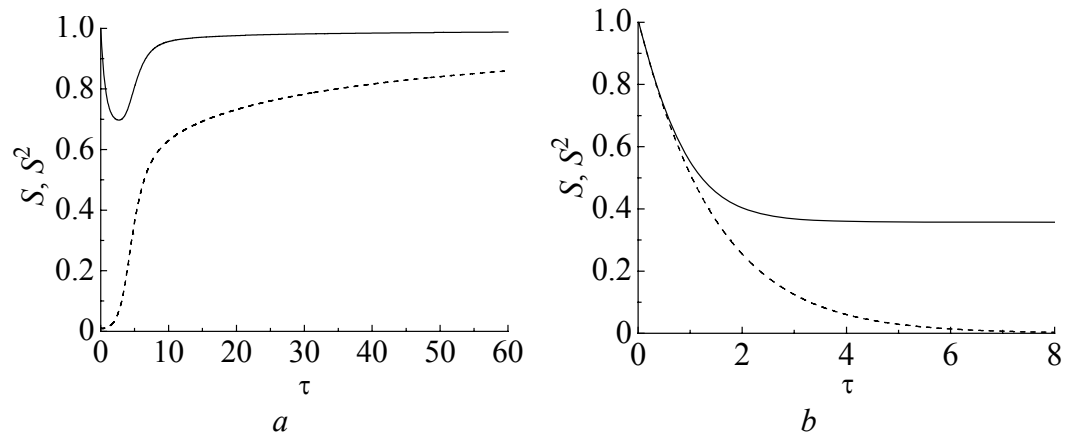


Fig. 2. Relaxation of $\langle S_{zj} \rangle$ (dashed line) and $\langle S_{zj}^2 \rangle$ (solid line) at $t = 1$ below the critical point (*a*) and at $t = 3$ above the critical point (*b*) (reduced pair interaction $j = \frac{J}{U_0} = 5$, $t_c = 2.2$), τ is time measured in relative units

2. *Kinetic behaviour* is shown in Fig. 3. These results are obtained from the kinetic equations (2) under condition that temperature linearly depends on time. On heating, we start from the fully disordered state, same as in Fig. 2,a. One can observe evolution of this state to the ordered one firstly (increasing $\langle S_{zj} \rangle$), and then – to the fully disordered state (decreasing $\langle S_{zj} \rangle$ to 0). Then, cooling from the last state leads again to the static state: $\langle S_{zj}^2 \rangle = 1$ (frozen over-barrier states), but some long range order remains frozen, what is indicated by non-zero $\langle S_{zj} \rangle$. So that, we can see a hysteresis without any additional assumptions but kinetic equations (2) as is. These processes are also accompanied with unfreezing-freezing of the over-barrier motions which can be traced by the temperature dependence of $\langle S_{zj}^2 \rangle$.

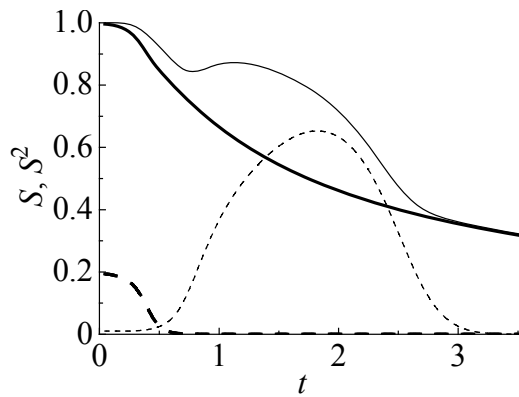


Fig. 3. Kinetic properties of $\langle S_{zj} \rangle$ (dashed lines) and $\langle S_{zj}^2 \rangle$ (solid lines) (the reduced pair interaction $j = \frac{J}{U_0} = 5$, $t_c = 2.2$) at heating (thin lines), $\frac{dt}{d\tau} = 0.1$ and at cooling (bold lines) $\frac{dt}{d\tau} = -0.1$; t is the reduced temperature

3. *Relaxation time* for $\langle S_{zj} \rangle$ is shown in Fig. 4,a and relaxation time for $\langle S_{zj}^2 \rangle$ is shown in Fig. 4,b. The relaxation time for the structural order parameter $\langle S_{zj} \rangle$ possesses two vertical asymptotes: the first one caused by phase transition, as usual, but the second one reveals slowing kinetics at low temperatures caused by

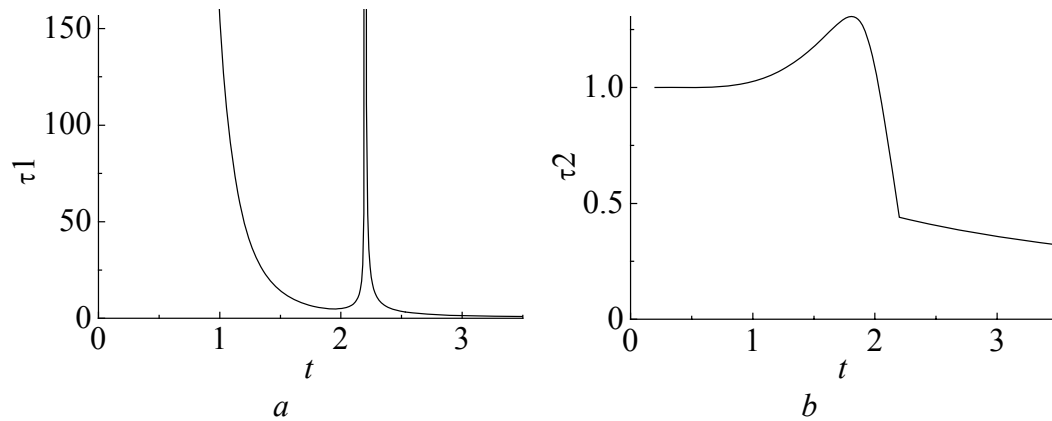


Fig. 4. Relaxation time for $\langle S_{zj} \rangle$ (a) and $\langle S_{zj}^2 \rangle$ (b) in relative units versus temperature t (the reduced pair interaction $j = \frac{J}{U_0} = 5$, $t_c = 2.2$)

the energy barrier. The relaxation time for the «dynamics» parameter $\langle S_{zj}^2 \rangle$ indicates the phase transition too, but not so dramatically: it undergoes only the discontinuity of its first derivative at the critical point.

In contrast with computer modelling results [3], we did not consider here a metastable glass-like state because we investigate here only the simplest spatially homogeneous structure, but the glassy state needs to take into account spatial dependence of parameters $\langle S_{zj} \rangle, \langle S_{zj}^2 \rangle$ in order to describe short range order which is essential for this state. We are planning to include inhomogeneous states just as the next step of these investigations.

5. Conclusions

We explored our numeric solutions in a wide range of parameters, so it allows us to make the following conclusions.

1. A new formalization of Glauber method is developed and is applied to the pseudospin model with barriers.
2. Kinetic equations have been derived for this model and numeric solutions in the simplest approximations have been obtained.
3. Relaxation and kinetic properties of the model has been shown to depend on the barrier value as well on heating-cooling rate.
4. Heating-cooling cycles reveal hysteresis.
5. The relaxation times are determined by the temperature and the barrier value.
6. The relaxation time for the structural order parameter $\langle S_{zj} \rangle$ possesses two vertical asymptotes: the first one caused by phase transition, and the second one determined by slowing kinetics at low temperatures.

1. *J.S. Slater*, J. Chem. Phys. **9**, 16 (1941).
2. *P.G. De Gennes*, Solid State Commun. **1**, 132 (1963).
3. *V.L. Kovarskii, A.Yu. Kuznetsov, A.V. Khristov*, Low Temperature Physics **26**, 348 (2000).
4. *A.S. Bakai*, J. Chem. Phys. **125**, 064503 (2006).
5. *V.L. Kovarskii, A.Yu. Kuznetsov*, High Pressure Physics and Technology **14**, 49 (2004).
6. *V.L. Kovarskii, A.Yu. Kuznetsov*, Low Temperature Physics **34**, 216 (2008).
7. *B.Ya. Sukharevskii, V.G. Ksenofontov, V.L. Kovarskii, A.N. Ul'yanov, I.V. Vilkova*, Sov. Phys. JETP. **60**, 767 (1984).
8. *R.J. Glauber*, J. Math. Phys. **4**, 294 (1963).
9. *V.G. Vaks, S.V. Beiden, V.Yu. Dobretsov*, Pis'ma v ZhETF **61**, 65 (1995) [JETP Lett. **61**, 68 (1995)].
10. *V.G. Vaks*, Pis'ma v ZhETF, **63**, 447 (1996) [JETP Lett. **63**, 471 (1996)].
11. *V.G. Vaks*, Phys. Reports **391**, 157 (2004).

12. V.Yu. Dobretsov, I.R. Pankratov, V.G. Vaks, Pis'ma v ZhETF **80**, 703 (2004).

В.Л. Коварський

КИНЕТИЧНІ РІВНЯННЯ ДЛЯ ПСЕВДОСПІНОВОЇ МОДЕЛІ З БАР'ЄРАМИ

Розроблено нове формулювання методу Глаубера, яке застосовано до псевдоспінової моделі з бар'єрами. Отримано кінетичні рівняння для цієї моделі, а також чисельні рішення у найпростіших наближеннях. Показано, що релаксація й кінетичні властивості моделі залежать від енергетичного бар'єру й швидкості нагрівання–охолодження. Цикли нагрівання–охолодження виявляють гістерезис. Часи релаксації визначаються температурою та величиною енергетичного бар'єру. Час релаксації для структурного параметра порядку S_z має дві вертикальні асимптоти: перша обумовлена фазовим переходом, друга – уповільненням кінетики за низьких температур.

Ключові слова: структурний безлад, кінетичні рівняння, модель Ізинга, псевдоспінова модель, фазові перетворення

В.Л. Коварский

КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ПСЕВДОСПИНОВОЙ МОДЕЛИ С БАРЬЕРАМИ

Разработана новая формулировка метода Глаубера, дано ее приложение к псевдоспиновой модели с барьерами. Получены кинетические уравнения для этой модели, а также численные решения в простейших приближениях. Показано, что релаксация и кинетические свойства модели зависят от энергетического барьера и скорости нагрева–охлаждения. Циклы нагрева–охлаждения обнаруживают гистерезис. Времена релаксации определяются температурой и величиной энергетического барьера. Время релаксации для структурного параметра порядка S_z обладает двумя вертикальными асимптотами: первая обусловлена фазовым переходом, вторая – замедлением кинетики при низких температурах.

Ключевые слова: структурный беспорядок, кинетические уравнения, модель Изинга, псевдоспиновая модель, фазовые переходы

Рис. 1. Трехминимумный модельный потенциал $U(\varphi)$

Рис. 2. Релаксация $\langle S_{zj} \rangle$ (штриховая линия) и $\langle S_{zj}^2 \rangle$ (сплошная) при $t = 1$ ниже критической точки (a) и при $t = 3$ выше критической точки (b) (приведенная константа парного взаимодействия $j = \frac{J}{U_0} = 5$, $t_c = 2.2$), t – время в относительных единицах

Рис. 3. Кинетические свойства $\langle S_{zj} \rangle$ (штриховые линии) и $\langle S_{zj}^2 \rangle$ (сплошные) (приведенная константа парного взаимодействия $j = \frac{J}{U_0} = 5$, $t_c = 2.2$) при нагревании (тонкие линии), $\frac{dt}{d\tau} = 0.1$ и охлаждении (жирные линии), $\frac{dt}{d\tau} = -0.1$; t – приведенная температура

Рис. 4. Время релаксации для $\langle S_{zj} \rangle$ (a) и $\langle S_{zj}^2 \rangle$ (b) в относительных единицах в зависимости от приведенной температуры t (приведенная константа парного взаимодействия $j = \frac{J}{U_0} = 5$, $t_c = 2.2$)

PACS: 73.22.-f

В.Г. Бутько

ЭЛЕКТРОННАЯ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРЫ НАНОПРОВОДОВ Fe

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

Статья поступила в редакцию 18 октября 2011 года

Методами теории функционала плотности выполнены расчеты зонной структуры нанопроводов железа с поперечными размерами от минимального, соответствующего одноатомной цепочке, до 8 Å. Расчеты проведены с учетом не только поперечной, но и продольной оптимизации структурных параметров нанопроводов.

Ключевые слова: электронная структура, нанопровод, магнитные моменты, спиновая плотность, уровень Ферми

Введение

В последнее десятилетие нанопровода переходных металлов привлекают повышенное внимание, поскольку их необычные свойства предполагают широкое применение данных объектов во многих областях современных нанотехнологий: спинтронике, магнитной записи, высокочувствительных магнитных сенсорах [1,2]. Нанопровода переходных металлов интенсивно исследовались как экспериментально [3–7], так и теоретически [8–19]. В большинстве теоретических работ вначале строились модели нанопроводов и их окружения, а затем проводились первопринципные расчеты, обычно методами теории функционала плотности. Чаще всего рассматривались нанопровода переходных металлов, находящиеся внутри углеродных нанотрубок [8–16].

Немало исследований посвящено проблеме взаимодействия нанопроводов с кристаллической подложкой [17,18]. Работы же, в которых последовательно проведены неэмпирические расчеты именно свободно стоящих нанопроводов переходных металлов пока единичны [19]. Конечно, свойства свободно стоящих нанопроводов иногда исследуются в рамках общей задачи изучения свойств нанопроводов в углеродной нанотрубке [11,13,15,16], но этого явно недостаточно. Из-за того, что постоянные решетки вдоль оси трансляции различны для углеродной нанотрубки и нанопроводов переходных металлов (разница в лучшем случае не менее 5%), провести полностью

корректный неэмпирический расчет свойств углеродной нанотрубки, заполненной нанопроводом, затруднительно.

Один из важнейших выводов, сделанный авторами работ [11,13,16], состоит в том, что если диаметр углеродной нанотрубки существенно больше поперечных размеров нанопровода переходных металлов, то свойства, включая и магнитные, нанопровода в нанотрубке будут слабо отличаться от свойств свободно стоящего нанопровода. Результаты расчетов [11,13,16] вследствие несоразмерности длин трансляции нанотрубки и нанопровода стоит рассматривать скорее как качественные, чем количественные. Поэтому есть смысл вначале провести тщательные расчеты свойств свободно стоящих нанопроводов. Целью настоящей работы является систематическое изучение структурных, электронных и магнитных свойств нанопроводов железа различных поперечных размеров (от минимального, соответствующего одноатомной цепочке, до 8 Å).

Модель и метод расчета

Одномерные кристаллические наноструктуры построены на основе α -фазы Fe (ОЦК-структура). Ось трансляции соответствует направлению (0,0,1). Структуры нанопроводов различных поперечных сечений приведены на рис. 1. Все атомы Fe, принадлежащие одной оболочке, находятся на одинаковом расстоянии от оси нанопровода.

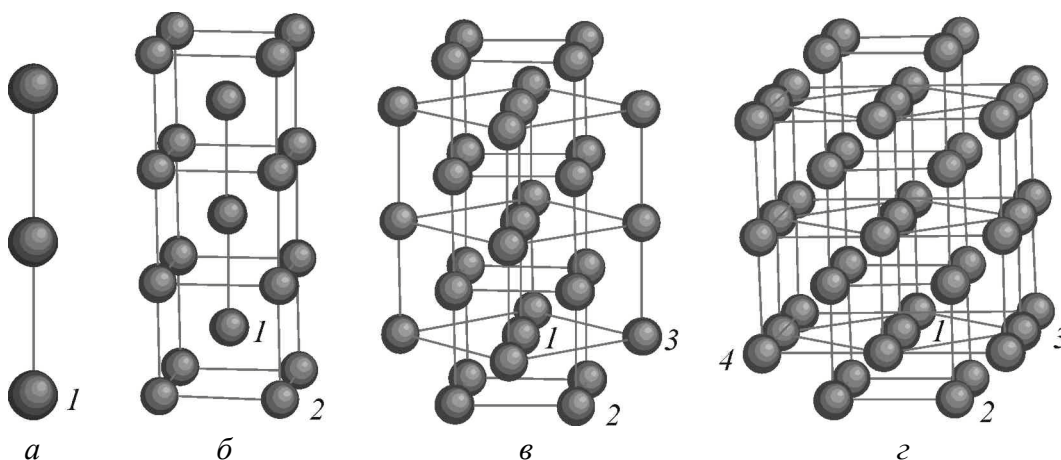


Рис. 1. Структуры нанопроводов различных поперечных сечений: *a* – линейная цепочка атомов Fe (Fe_1); двухслойные элементарные ячейки: *б* – 5 атомов Fe (4 атома – первый слой и 1 атом – второй слой) (Fe_5); *в* – 9 атомов Fe (4 и 5) (Fe_9); *г* – 13 атомов Fe (4 и 9) (Fe_{13}); 1–4 – номера оболочек

Электронное строение одномерных наноструктур рассчитывали в рамках теории функционала плотности неэмпирическим методом LAPW (линеаризованных присоединенных плоских волн) – пакет WIEN2k [20]. Для обменно-корреляционного потенциала использовали обобщенное градиентное приближение (GGA – generalized gradient approximation) в виде,

предложенном Perdew–Burke–Ernzenhof [21]. Число разбиений при интегрировании по неприводимой части зоны Бриллюэна в расчетах выбирали равным 36, использованный максимальный волновой вектор в наборе плоских волн соответствовал энергии 16 Ry. В результате проведения самосогласованных расчетов находили оптимизированные позиции всех атомов и полную энергию системы, а затем рассчитывали зонную структуру соединения, плотность электронных и спиновых состояний и т.д. При этом уровень Ферми всегда принимали за точку отсчета. При оптимизации выполняли требование, чтобы силы, действующие на атомы, были меньше, чем 0.1 eV/\AA . Поскольку атомы Fe соседних нанопроводов находятся на расстоянии не менее 8 \AA , их взаимодействием можно пренебречь.

Структурные свойства

Структура ОЦК определяется тем, что каждый атом имеет 8 ближайших и 6 вторых соседей. Именно средним числом первых и вторых соседей можно характеризовать степень близости одномерной структуры к объемной. В табл. 1 приведены данные для рассматриваемых одномерных нанокристаллов. Количество и первых, и вторых соседей растет по мере увеличения поперечных размеров нанопровода, но для предельного из рассматриваемых случаев (13 атомов в элементарной ячейке) еще существенно отличается от количества соседей в кристалле (табл. 1, последняя строка). Уменьшение числа первых соседей при переходе от 9 к 13 атомам элементарной ячейки объясняется тем, что при этом добавляются только внешние атомы Fe.

Таблица 1

Количественные характеристики структур элементарных ячеек одномерных нанопроводов Fe_n

Структура	Количество атомов		Количество соседей	
	внутренних	внешних	первых	вторых
Fe_1	–	1	2	2
Fe_5	1	4	3.2	3.6
Fe_9	5	4	5.33	3.77
Fe_{13}	5	8	4.92	4.46
ОЦК-Fe	1	0	8	6

В табл. 2 приведены результаты оптимизации одномерных ферромагнитных кристаллических нанопроводов. При расчете свойств кристалла, для того чтобы сравнение результатов было корректным, выбирали такие же параметры (количество точек в обратном пространстве, число плоских волн и т.д.), как и для расчета свойств нанопроводов. Столбцы 3–5 – это длины связей между ближайшими атомами (они из разных

слоев элементарной ячейки); 6–8 – это длины связей между вторыми соседями. Все расстояния отличаются от аналогичных в кристалле, но с ростом поперечных размеров нанопровода различия между ними уменьшаются. Важной характеристикой электронной структуры кристалла является энергия связи E_b . Для линейной цепочки (Fe_1) она очень мала по сравнению с энергией связи кристалла (ОЦК-Fe), для остальных нанопроводов энергия связи все еще мала, но сравнима с кристаллической. Постоянная решетки C увеличивается с ростом поперечных размеров нанотрубки, но тоже еще далека от кристаллической. Нанопровода со структурами Fe_5 и Fe_{13} в поперечном сечении как бы поджаты (соответственно столбцы 9 и 11), для Fe_9 -нанопровода наблюдается противоположная тенденция (столбец 10).

Таблица 2
Оптимизированные структурные параметры и энергии связи нанопроводов Fe

Структура	C	L_{12}	L_{23}	L_{24}	L_{22}	L_{13}	L_{34}	R_2	R_3	R_4	E_b
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Fe_1	2.26	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1.586
Fe_5	2.64	2.34	–	–	2.73	–	–	1.93	–	–	3.348
Fe_9	2.66	2.45	2.43	–	2.91	2.88	–	2.06	2.88	–	3.954
Fe_{13}	2.74	2.39	2.47	2.31	2.77	2.90	2.71	1.96	2.90	3.82	4.010
ОЦК-Fe	2.85	2.47	2.47	2.47	2.85	2.85	2.85	2.02	2.85	4.02	5.025

Примечание. C – постоянная решетки вдоль оси трансляции; L_{mn} – наименьшее расстояние между атомами, принадлежащими оболочкам m и n , Å; R_n – расстояние от оси трансляции до атома оболочки n , Å; E_b – энергия связи, приходящаяся на один атом металла, eV

Электронные и магнитные свойства

Плотность электронных состояний для всех структур Fe_n и ОЦК-железа приведена на рис. 2. Она полностью определяется d -электронами Fe. Если для структур Fe_1 и Fe_5 плотность состояний явно не имеет характерных особенностей таковой для кристалла, то уже для структуры Fe_{13} она вполне сопоставима с кристаллической. Распределение полной электронной плотности в слое 2 для структуры Fe_{13} представлено на рис. 3,а. Хорошо видны отличия в плотности для трех неэквивалентных атомов Fe. Важным параметром является спиновая поляризация электронов на уровне Ферми. Она определяется как $P = (N_{\downarrow}(E_F) - N_{\uparrow}(E_F)) / (N_{\downarrow}(E_F) + N_{\uparrow}(E_F))$, где $N_{\downarrow}(E_F)$ и $N_{\uparrow}(E_F)$ представляют полную плотность электронных состояний на уровне Ферми со спином соответственно вниз и вверх. Вычисленные значения P для всех рассматриваемых структур приведены в табл. 3.

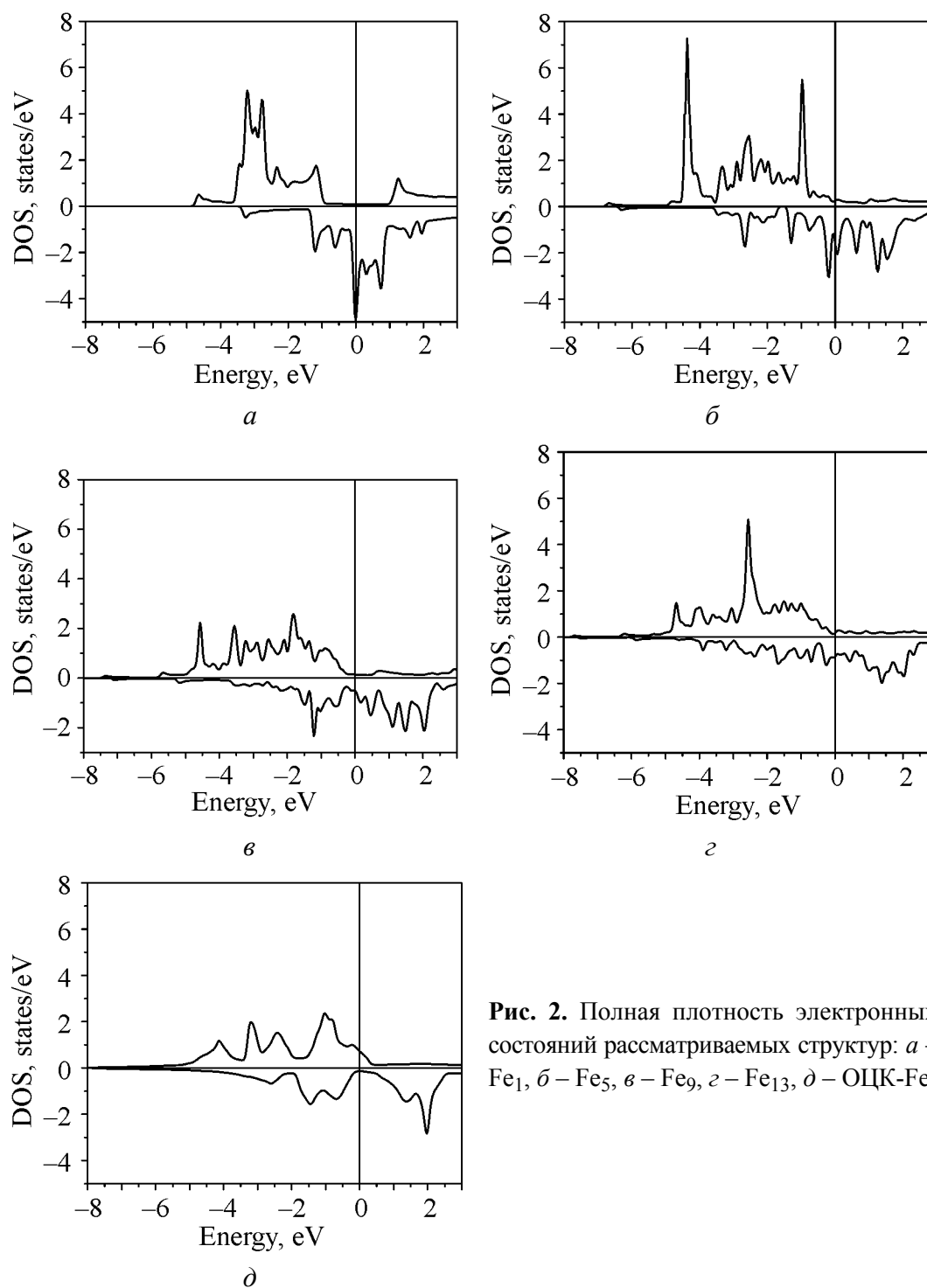


Рис. 2. Полная плотность электронных состояний рассматриваемых структур: *а* – Fe₁, *б* – Fe₅, *в* – Fe₉, *г* – Fe₁₃, *д* – ОЦК-Fe

Магнитные моменты на атомах Fe в среднем, как и следовало ожидать, падают с ростом поперечных размеров нанопровода, а с удалением от оси нанопровода они увеличиваются. Это явно коррелирует с уменьшением координационных чисел атомов. Распределение спиновой плотности в слое 2 для структуры Fe₁₃ показано на рис. 3,б. Спиновая плотность характерно вытянута от центра на внешних атомах Fe.

Таблица 3

 Магнитный момент μ_n на атомах Fe и спиновая поляризация электронов P

Структура	μ_1	μ_2	μ_3	μ_4	μ_{tot}	P
Fe ₁	3.052	—	—	—	3.052	0.96
Fe ₅	2.142	2.994	—	—	2.824	0.73
Fe ₉	2.619	2.684	2.860	—	2.775	0.58
Fe ₁₃	2.099	2.170	2.972	2.913	2.640	0.66
ОЦК-Fe	2.203	2.203	2.203	2.203	2.203	0.59

Примечание. μ_n – магнитный момент на атомах Fe, принадлежащих оболочке n в единицах m_B ; μ_{tot} – средний по ячейке магнитный момент атомов Fe

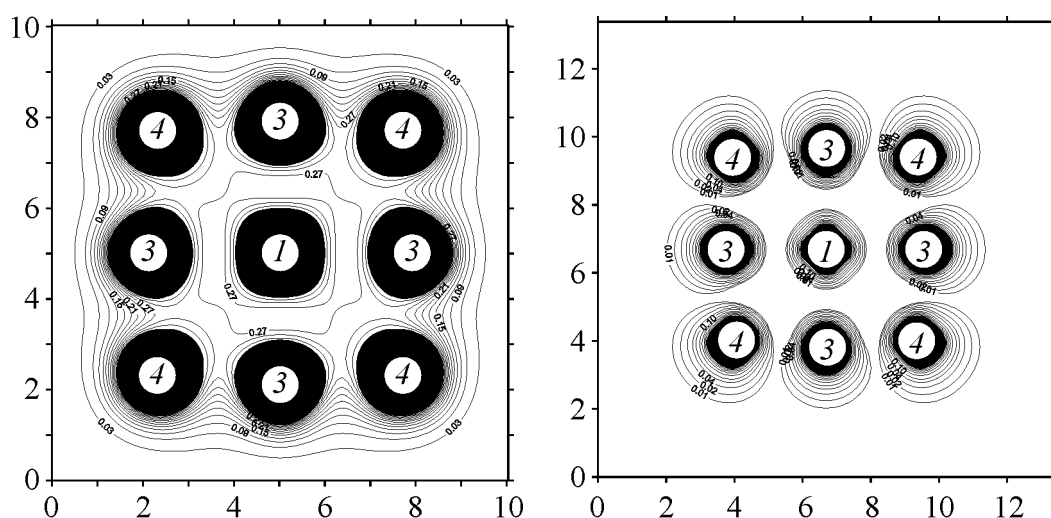


Рис. 3. Распределение полной электронной (а) и спиновой (б) плотностей (в $e/\text{\AA}^3$) структуры Fe₁₃ в слое 2

Симметрия рассматриваемых нанопроводов ниже кристаллической, и поэтому градиент электрического поля (ГЭП) на ядрах Fe оказывается не нулевым. ГЭП характеризуется двумя величинами: главной компонентой тензора ГЭП V_{zz} и фактором асимметрии $\eta = |(V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}|$. В табл. 4 значения этих величин приведены для всех исследуемых нанопроводов. Возможно, не так однозначно, но видна та же тенденция, что и для магнитных моментов. Модуль значений V_{zz} на внешних ядрах Fe больше, чем на внутренних, и при росте поперечника нанопровода в целом падает. Величины, пропорциональные ГЭП, могут быть измерены, например, в мессбауэровских экспериментах.

Энергия анизотропии нанопровода E_a определяется как разница полных энергий нанопроводов с намагниченностью вдоль $X(Y)$ - и Z -осей в расчете на один атом Fe, т.е. $E_a = (E^X - E^Z)/N_{\text{Fe}}$ ($E^X = E^Y$). Положительное значение E_a показывает, что ось нанопровода является легкой осью намагниченности, отрицательное – что легкая плоскость перпендикулярна оси нанопровода. Для линейной цепочки Fe₁ получена гигантская энергия анизотропии, значительно большая, чем в [14].

Таблица 4

Главная компонента тензора ГЭП, фактор асимметрии на ядрах Fe
и энергия анизотропии

Структура	V_{zz}^1 (η)	V_{zz}^2 (η)	V_{zz}^3 (η)	V_{zz}^4 (η)	E_a , meV
Fe ₁	-17.323 (0)	—	—	—	-7.090
Fe ₅	-3.176 (0)	-7.073 (0.497)	—	—	0.682
Fe ₉	-1.181 (0)	6.551 (0.361)	6.387 (0.288)	—	-1.224
Fe ₁₃	0.797 (0)	0.547 (0.062)	6.258 (0.006)	-4.287 (0.164)	0.326

Примечание. V_{zz}^n – главная компонента тензора ГЭП на ядре Fe, принадлежащего оболочке n ; ГЭП в единицах 10^{21} V/m²

Выводы

1. Постоянная решетки C увеличивается с ростом поперечных размеров нанопровода, но при максимальном поперечном размере 8 Å еще далека от кристаллической.

2. Нанопровода со структурами Fe₅ и Fe₁₃ в поперечном сечении как бы поджаты. Это связано с тем, что данные структуры можно представить состоящими из одной и четырех ОЦК-ячеек Fe.

3. Для структур Fe₁ и Fe₅ плотность состояний явно не имеет характерных особенностей таковой для кристалла, но уже для структуры Fe₁₃ она вполне сопоставима с кристаллической.

4. Магнитные моменты на атомах Fe в среднем падают с ростом поперечных размеров нанопровода, а с удалением от оси нанопровода они увеличиваются.

1. K. Svensson, H. Olin, E. Olsson, Phys. Rev. Lett. **93**, 145901 (2004).
2. N.Y. Jin-Phillipp, M. Puhle, Phys. Rev. **B70**, 245421 (2004).
3. J.H. Warner, M.H. Rummeli, A. Bachmatiak, B. Büchner, Phys. Rev. **B81**, 155419 (2010).
4. C. Guerret-Piécourt, Y. Le Bouar, A. Loiseau, H. Pascard, Nature **372**, 761 (1994).
5. G.E Grechnev, V.A. Desnenko, A.V. Fedorchenko, A.S. Panfilov, L.Yu. Matzui, Yu.I. Prylutskyy, M.I. Grybova, U. Ritter, P. Scharff, Yu.A. Kolesnichenko, Fiz. Nizk. Temp. **36**, 1347 (2010).
6. S. Karmakar, S.M. Sharma, P.V. Teredesai, A.K. Sood, Phys. Rev. **B69**, 165414 (2010).
7. M.N. Ou, T.J. Yang, and Y.Y. Chen, Chinese J. Phys. **47**, 848 (2009).
8. M. Weissmann, G. Garsia, M. Kiwi, R. Ramirez, Phys. Rev. **B70**, 201401(R) (2004).
9. Y.J. Kang, J. Choi, C.Y. Moon, K.J. Chang, Phys. Rev. **B71**, 115441 (2005).
10. Y.-L. Mao, X.-H. Yan, and Y. Xiao, Nanotechnology **16**, 3092 (2005).
11. M. Weissmann, G. Garsia, M. Kiwi, R. Ramirez, C.C. Eu, Phys. Rev. **B73**, 125435 (2006).

12. Y.-R. Jang and J.I. Lee, Phys. Status Solidi **B244**, 4407 (2007).
13. Y.J. Kang, K.J. Chang, Physica **B376–377**, 311 (2006).
14. J.C. Tung, G.Y. Guo, Phys. Rev. **B76**, 094413 (2007).
15. S.F. Wang, Y. Zhang, L.Y. Chen, J.M. Zhang, K.W. Xu, Phys. Status Solidi **A208**, 97 (2011).
16. Y. Xie, J.M. Zhang, and Y.P. Huo, Eur. Phys. J. **B81**, 459 (2011).
17. S.J. Luo, G.Y. Cuo, and A. Laref, J. Phys. Chem. **113**, 14615 (2009).
18. J.C. Tung, G.Y. Guo, Comp. Phys. Commun. **182**, 84 (2011).
19. B. Hope, A. Horsfield, Phys. Rev. **B77**, 094442 (2008).
20. P. Blaha, K. Schwarz, P.I. Sorantin, S.B. Trickey, Comp. Phys. Commun. **59**, 399 (1990).
21. J.P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).

В.Г. Бутько

ЕЛЕКТРОННА Й МАГНІТНА СТРУКТУРИ НАНОПРОВІДІВ Fe

Методами теорії функціоналу щільності виконано розрахунки зонної структури нанопровідів заліза з поперечними розмірами від мінімального, відповідного одно-атомному ланцюжку, до 8 Å. Розрахунки проведено з урахуванням не тільки поперечної, але й поздовжньої оптимізації структурних параметрів нанопровідів.

Ключові слова: електронна структура, нанопровід, магнітні моменти, спінова щільність, рівень Фермі

V.G. Boutko

ELECTRONIC AND MAGNETIC STRUCTURES OF THE Fe NANOWIRES

The methods of density functional theory were used for calculations of the band structure of iron nanowires with lateral dimensions ranging from the minimum corresponding to a monatomic chain to 8 Å. The calculations were made with taking into account not only the transverse but also the longitudinal optimization of structural parameters of nanowires.

Keywords: electronic structure, nanowire, magnetic moments, spin density, Fermi level

Fig. 1. Structures of nanowires of varied cross-sections: *a* – linear chain of Fe atoms (Fe₁); two-layer elementary cells: *б* – 5 atoms of Fe (4 atoms form the first layer and one atom is the second layer) (Fe₅); *в* – 9 atoms of Fe (4 and 5) (Fe₉); *г* – 13 atoms of Fe (4 and 9) (Fe₁₃); *l*–4 are the numbers of shells

Fig. 2. Total density of electron states of the tested structures: *a* – Fe₁, *б* – Fe₅, *в* – Fe₉, *г* – Fe₁₃, *д* – bcc Fe

Fig. 3. Distribution of the total electron density (*a*) and spin density (*б*) of the Fe₁₃ structure in layer 2 (units of measurement are e/Å³)

PACS: 05.70.Ln, 05.70.Np, 47.53.+n, 81.05.Tr

С.В. Терехов

УНИВЕРСАЛЬНОСТЬ СИНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОВ. I. ОБЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАСШТАБНЫХ УРОВНЕЙ

Донецкий национальный технический университет
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83001, Украина
E-mail: svlter@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 29 августа 2011 года

Продemonстрирована универсальность синергетических закономерностей, проявляющаяся в подобии или аффинности физических явлений и процессов, использовании однородных функций при их описании, применении уравнения Лапласа для описания структур дендритного типа. Образование кластеров и их стремление принять форму правильных многогранников указывают на общность механизмов построения стабильных кластеров и гетерофазных систем. Стремление занять геометрически и энергетически выгодное состояние приводит систему к сферической форме. Реакция неравновесной системы на изменяющиеся внешние условия сводится при определенных условиях к преобразованиям структуры, т.е. к поиску оптимального строения. Достижение потоком физической величины критического уровня вызывает формирование диссипативных структур гексагонального, лабиринтного, спирального и других видов.

Ключевые слова: синергетика, фракталы, кластеры, солитоны, домены, глобулы, диссипативные структуры

1. Введение

Научное понимание функционирования масштабных уровней Природы опирается на знания, полученные специализированными науками и их перекрестным применением, когда одна наука предоставляет предмет, а другая – методы исследования. Иной подход необходим при выявлении предметов и методов исследования, которые являются общими для различных систем вне их природного уровня. Одной из наук, удовлетворяющих оговоренному критерию, является *синергетика* – наука об общих закономерностях возникновения, существования, устойчивости и эволюции *самоорганизующихся* диссипативных структур, возникающих в разных по природе открытых системах при протекании необратимых процессов [1–4]. Она базируется на: исследовании неравновесных, хаотических состояний с рассеиванием энергии, вещества и энтропии в открытых диссипативных систе-

мах; выяснении условий возникновения из хаоса самоорганизующихся структур; качественном и количественном анализе нелинейных динамических систем. Диссипативная система может быть многокомпонентной и многопараметрической. Под компонентами системы понимаются атомы (молекулы) того или иного вещества, субъекты рынка, члены коллектива и другие объекты. Параметры системы разделяют на внутренние, между которыми устанавливается детерминированная связь, и управляющие (или самоуправляющие), при определенных значениях приводящие систему к самоорганизации.

До появления синергетики классическая физика занималась изучением поведения изолированных, закрытых и открытых систем, состояние которых находилось в малой окрестности положения равновесия. В этой области законы физики описываются линейными зависимостями между внутренними параметрами системы (например, сила Ньютона пропорциональна ускорению; напряжение в законе Ома – силе тока; поток физической величины в модели Онзагера (для изотропной по Кюри системы) – приложенной термодинамической силе). При малом увеличении внешнего воздействия на линейную систему происходит только количественное изменение внутренних параметров без ее качественной перестройки. Однако в природных условиях зачастую возникают явления и процессы, связанные с возникновением качественно нового поведения диссипативной системы. Поэтому были разработаны нелинейные модели, позволившие установить наиболее общие закономерности хаотической самоорганизации. Они проявляются на различных уровнях организации материи, что ставит вопрос об их *универсальности*. Универсальность синергетических закономерностей сводится к подобию математических моделей, геометрического строения объектов, тождественности коллективного поведения частей системы вне зависимости от масштабного уровня. В этой связи рассмотрим некоторые выявленные закономерности на конкретных примерах.

2. Фрактальная природа материи

1. Самоподобие (самоаффинность). Одной из важных природных симметрий является инвариантность законов природы при изменении масштаба (*скейлинг*) [5–7]. Она приводит к существованию самоподобных (фракталы [8–12]: увеличение одного и того же затравочного объекта в определенное число раз) или самоаффинных (мультифракталы [13,14]: существует целый спектр масштабов – иерархичность структур и протекающих процессов) объектов. Нарушение *скейлинговой инвариантности* порождает несообразность базовых компонентов самоподобных фигур и детерминированный хаос в динамических системах.

Измерение линий, которые описываются недифференцируемыми функциями Вейерштрасса (см., напр., [7, с. 13]) или подобными им отрезками прямой различной длины, привело к изменению понятия размерности, кото-

рая до Хаусдорфа и Безиковича [6,7,12] полагалась только целочисленной. Применение фрактальной размерности Хаусдорфа–Безиковича дало возможность Б. Мандельброту [5] выделить новый класс геометрических фигур (фракталы и мультифракталы), топологическая размерность которых строго меньше размерности Хаусдорфа–Безиковича. Работы Б. Мандельброта продемонстрировали возможность использования фрактальной геометрии для отображения структур природы: кристалликов льда, облаков и растений, вихря и водосбора ручья, флуктуаций высоты волн, биений человеческого сердца и др. [7].

2. Однородность. Подобие в динамических задачах сводится к использованию *однородных* функций, которые описывают поведение сложной системы. Если потенциальная энергия тела описывается однородной функцией пространственных координат порядка n , т.е. $U(\lambda r) = \lambda^n U(r)$, то при масштабировании времени в ω раз скорость движения изменяется в λ/ω раз, а кинетическая энергия – в $(\lambda/\omega)^2$ раз. Если коэффициенты подобия совпадают $(\lambda/\omega)^2 = \lambda^n$, то лагранжиан является однородной функцией порядка n , а уравнения движения остаются неизменными после преобразования сжатия–растяжения пространственно-временного континуума (*универсальность* поведения динамических систем вне зависимости от изменения масштабов).

Наиболее часто однородные функции используются в равновесной термодинамике, поэтому многие термодинамические системы демонстрируют универсальное поведение при использовании для их описания безразмерных величин. Нарушение скейлинга (в частности, из-за его ограниченности) приводит к изменению поведения динамических и термодинамических объектов. Оно указывает на пирамидальную организацию природы: на смену одной однородной функции состояния приходит другая зависимость между параметрами системы с новыми скейлинговыми свойствами.

В качестве примера рассмотрим построение фрактального множества, которое называется «пыль» Кантора. Если отрезок прямой разделить на три равные части и удалить средний отрезок, то полученная фигура будет представлять первый шаг при построении канторовской «пыли». Аналогичные действия выполняются с каждым из полученных отрезков до бесконечности (рис. 1). При n -м построении коэффициент подобия $k = 3^{-n}$, а число возникающих отрезков $N = 2^n$, тогда размерность Хаусдорфа–Безиковича равна

$$D = -\ln N / \ln k = \ln 2 / \ln 3 \approx 0.631. \quad (1)$$

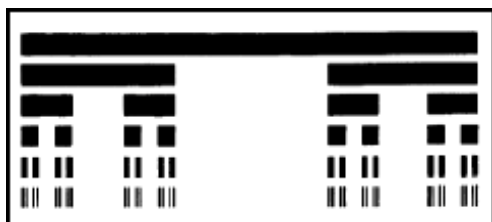


Рис. 1. «Пыль» Кантора

Канторовская «пыль» занимает промежуточное положение между прямой (топологическая размерность $d = 1$) и точкой ($d = 0$). На первом шаге из отрезка единичной длины изымается отрезок длиной $1/3$, на втором шаге – $2/9$, на третьем – $4/27$, на четвертом –

8/81, ... В результате бесконечной последовательности итераций будет изъята вся длина исходного отрезка. Таким образом, канторовская «пыль» представляет собой несчетное множество бесконечного числа точек, которое обладает мощностью континуума. Если построить зависимость вероятности найти у точек *множества Кантора* слева от значения аргумента x длины единичного отрезка на каждом итерационном шаге, то можно видеть, что при устремлении количества итераций к бесконечности функция $y(x)$ будет иметь горизонтальные плато («чертова лестница») почти всюду, но при этом будет возрастать от 0 до 1 (рис. 2,б).

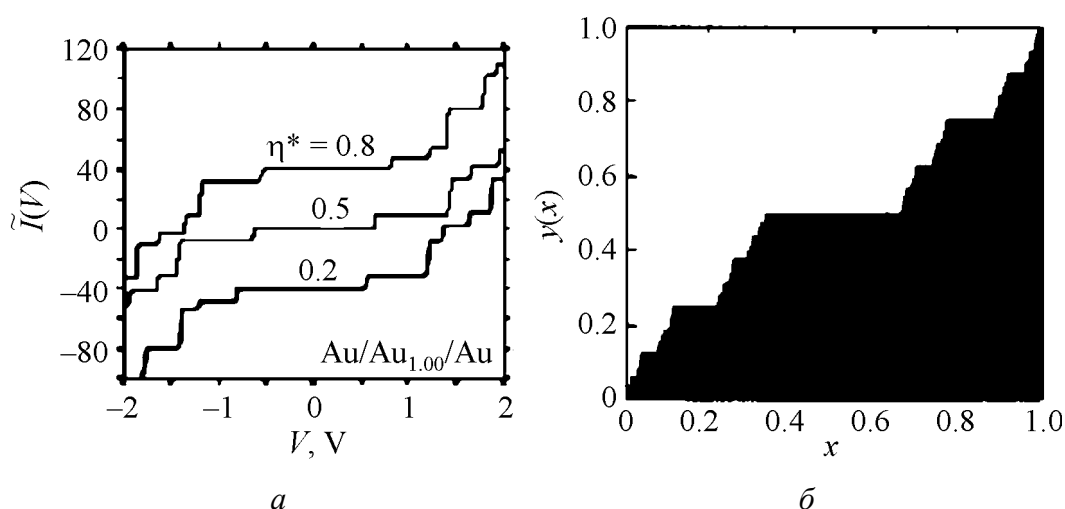


Рис. 2. ВАХ («кулоновская лестница») для структур на сферических металлических кластерах (а) [15] и «чертова лестница» для однородного множества Кантора при бесконечном числе итерационных шагов (б) [12]

Аналогичное строение имеет вольт-амперная характеристика (ВАХ) контакта нанокластеров со слабыми туннельными взаимодействиями в островковых пленках («кулоновская лестница», рис. 2,а). Поглощение электрона нанокластером сопровождается возникновением электрического поля, способного заблокировать туннельный переход для других электронов (*кулоновская блокада*). Кулоновская блокада управляет последующим моноэлектронным туннелированием: при низкой температуре и малом значении приложенного напряжения проводимость подавляется энергией зарядки. Блокирование тока одним электроном проявляется на ВАХ в виде «кулоновской лестницы». Указанное подобие подчеркивает не только дискретность заряда, но и возрастание вероятности туннелирования электрона через контакт при увеличении напряжения на затворе. Экспериментальное изучение одноэлектронных эффектов в полупроводниковых системах (например, в трехслойной структуре Si (10 nm)–Si_{0.05}Ge_{0.95} (8 nm)–Si (2 nm) [15]) привело к построению ВАХ с *кулоновскими осцилляциями* (рис. 3,а), подобной «чертовой лестнице» для *неоднородной «пыли»* Кантора (рис. 3,б).

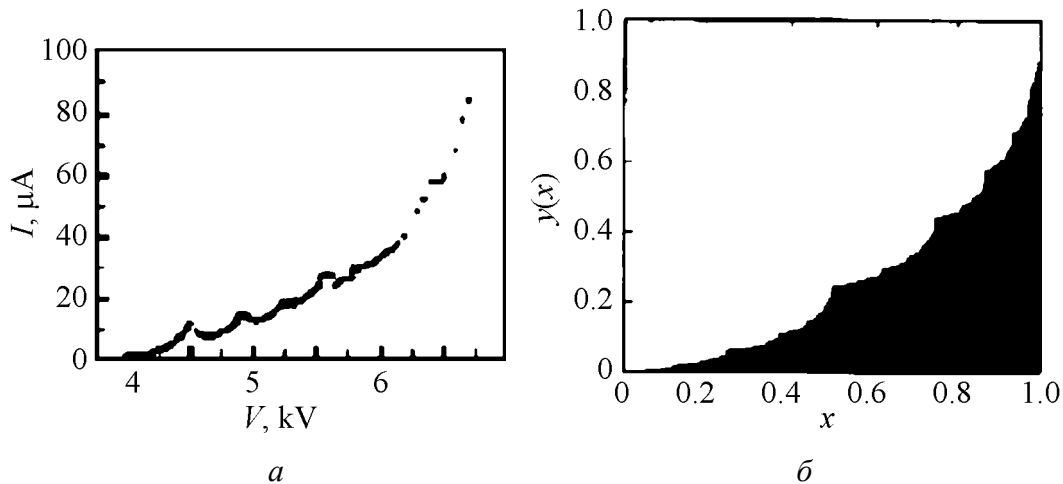


Рис. 3. ВАХ для структур на полупроводниковых квантовых точках (а) [15] и «чертова лестница» для неоднородного множества Кантора при бесконечном числе итерационных шагов (б) [12]

«Чертовы лестницы» играют важную роль при синхронизации двух осцилляторов. Значение непрерывно-дискретной функции $y(x)$ определяет переменное отношение частот на множестве вещественных чисел, а плато — фиксированное отношение на множестве рациональных чисел (асимптотическое самоподобие). Рациональное отношение частот соответствует появлению параметрических резонансов, приводящих к подстройке осцилляторов друг под друга. Именно поэтому данное явление получило название *синхронизация мод* (затягивание частоты, синхронизация фаз). Особенность синхронизации мод состоит в том, что она предпочитает скачкообразный переход к иному рациональному отношению частот при нарушении первоначального отношения. Интервалы синхронизации обладают высокой степенью *универсальности* и наблюдаются во многих колебательных системах. Поэтому они моделируются асимптотически самоподобными фрактальными структурами с размерностью $D \approx 0.868$.

3. Дендритное строение. Применение мультифрактальной геометрии позволяет смоделировать: сложное поведение нелинейных динамических систем; ограниченную диффузией сегрегацию; появление «пальцев» в вязких средах; перколяцию в кристаллических решетках и т.д. Поведение вещества в указанных процессах описывается древовидным мультифракталом и фракталом Уиттена–Сандера (рис. 4,а) (*дендритный класс универсальности*).

Причиной возникновения такой фигуры является более высокая вероятность того, что блуждающая частица осядет на «отростке», по сравнению с вероятностью прикрепления во внутренней области «дерева». В результате этого процесса внутренние области имеют достаточно низкую вероятность «заселенности», поэтому в них практически отсутствует рост новых «ветвей». Подобные мультифрактальные дендриты наблюдаются при агрегации

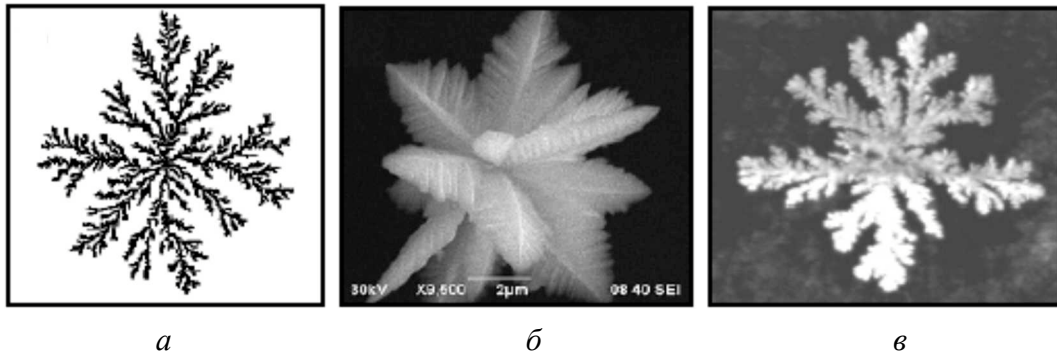


Рис. 4. Древоподобный мультифрактал Уиттена–Сандера (а), агрегат химически осажденного кобальта (б) и паттерн колонии бактерий (в)

частиц в результате химического (рис. 4,б) или электрического осаждения металлов, при осаждении из газовой фазы, росте вторичных фаз, возникновении линейных молний, образовании паттерна колонии бактерий (рис. 4,в) и тому подобных процессах.

Дендритное состояние материи возникает при электрическом пробое (пробой описывается уравнением Лапласа для потенциала электрического поля $\Delta\varphi = 0$, осаждении металла на подложку ($\Delta c = 0$, c – концентрация частиц), вытеснении жидкости из пористого объема на поверхность раздела ($\Delta p = 0$, p – давление) и других физических процессах [16] (например, в квантовой механике уравнение Лапласа описывает поведение угловой составляющей волновой функции атома в радиальном потенциальном поле). Из приведенных примеров видно, что дендритное состояние материи описывается уравнением Лапласа

$$\Delta f(x, y, z) = 0, \quad (2)$$

которое, в частности, является следствием дифференциальных законов сохранения физической величины $f(x, y, z)$ в случае ее стационарного распределения в пространстве ($\partial f / \partial t = 0$) при отсутствии в объеме стоков и источников ($\sigma_f = 0$) для однородной и гомогенной среды ($\mathbf{J}_F = -\gamma \nabla f$, $\gamma = \text{const}$):

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \text{div} \mathbf{J}_F = \sigma_F. \quad (3)$$

Например, локальный закон сохранения электрического заряда имеет вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} \mathbf{j} = 0, \quad (4)$$

здесь ρ и \mathbf{j} – плотности соответственно заряда и тока. По дифференциальному закону Ома плотность тока \mathbf{j} связана с напряженностью постоянного электрического поля \mathbf{E} линейным соотношением

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}, \quad (5)$$

где $\sigma = \text{const}$ – электропроводность среды. Электростатическое поле связано со своим потенциалом равенством

$$E = \nabla\varphi. \quad (6)$$

Подстановка формул (5) и (6) в уравнение (4) для стационарного распределения зарядов приводит к уравнению вида (2), решение которого находят, например, методом Фурье (методом разделения переменных [17,18]). Таким образом, решения дендритного класса универсальности определяются случайными блужданиями компонентов и соответствуют максимальному значению градиента той или иной физической величины.

3. Кластеры, домены (солитоны, кинки) и глобулы

4. Кластеризация. Кластерами («cluster» – скопление, гроздь) называют объединения из небольшого числа частиц ($\sim 10\text{--}10^5$ атомов). Свойства кластеров существенно отличаются от характеристик макрообъектов, для которых физико-химические свойства либо не зависят от геометрических размеров (например, температуры плавления и замерзания), либо пропорциональны объему (например, теплоемкость). Экспериментально установлено, что кластер плавится при более низкой температуре, чем макрокристалл из тех же атомов, причем температура плавления не совпадает с температурой замерзания. Теплоемкость нанокластера при определенных условиях может принимать отрицательные значения, так как поглощение некоторого количества тепла приводит к снижению его температуры за счет изменения конфигурации расположения атомов. Нанокластеры металлов в зависимости от размера объединения атомов имеют разные виды зон проводимости: диэлектрическую, полупроводниковую или металлическую.

Особенности в поведении физико-химических характеристик кластера связаны с тем, что активную роль в их формировании принимают поверхностные частицы кластера. Самоорганизация частиц в кластере приводит к их плотной упаковке в малой пространственной области с образованием правильных многогранников и, как предельный случай, сферы. Для правильных многогранников, которые имеют V вершин, G граней и R ребер, выполняется соотношение связи Эйлера

$$V + G - R = 2. \quad (7)$$

Соотношение (7) полностью совпадает с правилом фаз Гиббса в термодинамике: если система состоит из l сосуществующих фаз, содержит k химически пассивных компонентов и ее состояние описывается p независимыми переменными (степенями свободы), то указанные величины связаны между собой равенством

$$p + l - k = 2. \quad (8)$$

Стабильный кластер и гетерофазная термодинамическая система демонстрируют существование *универсального геометрического фактора*, связанного с плотной упаковкой пространства частицами вещества.

Примером кластеров могут служить многоатомные молекулы углерода (фуллерены [19–21]) вида C_n (n – четное число атомов в кластере), которые имеют сферическую, сфероидальную, тороидальную и другие формы (рис. 5).

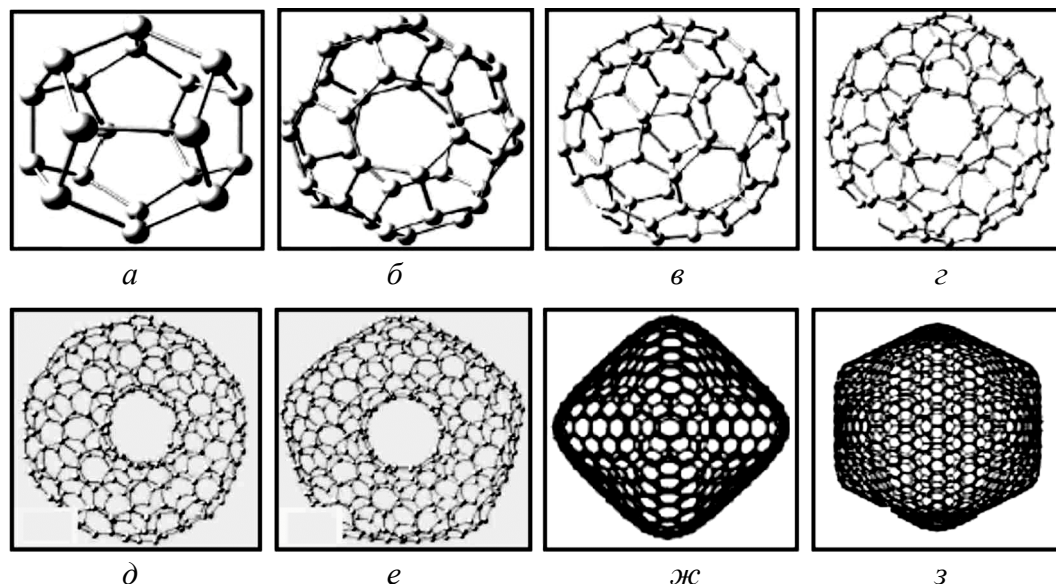


Рис. 5. Углеродные молекулы с разным числом атомов: a – 20, $б$ – 40, $в$ – 60, $г$ – 120, $д$ – 300, $е$ – 400, $ж$ – 600, $з$ – 1500

Фуллерены представляют собой поверхностные структуры. Наиболее симметричным и стабильным кластером является углеродная молекула C_{60} , ее поверхность состоит из 20 правильных гексагонов (шестиугольников) и 12 правильных пентагонов (пятиугольников). Общие стороны шестиугольников образованы двойными связями $C = C$ и имеют длину 0.139 nm, а общие стороны гексагона и пентагона – одинарной связью $C - C$ с длиной стороны 0.144 nm. Фуллерен C_{60} представляет собой *сферу* с толщиной оболочки 0.1 nm и радиусом 0.357 nm. Более сложные молекулы углерода имеют изогнутые поверхности, образованные пяти-, шести-, семи- и восьмиугольниками. Форма фуллеренов изменяется от правильного додекаэдра (C_{20}) до правильного икосаэдра (C_{500} и выше), ее преобразование сопровождается возникновением пятигранников (например, C_{400} ; рис. 5). Дальнейшее увеличение числа атомов в углеродной молекуле приводит к многогранникам с различной симметрией и формой (квадратной C_{600} , треугольной C_{660} или гексагональной C_{1500}). Из рис. 5 видно, что при числе атомов $100 < n < 540$ углеродные молекулы имеют не сфероидальную, а тороидальную форму. Стабильными молекулами являются только фуллерены C_{60} и C_{70} , которые с помощью сил Ван-дер-Ваальса объединяются в кристаллы, называемые фуллеритами (рис. 6).

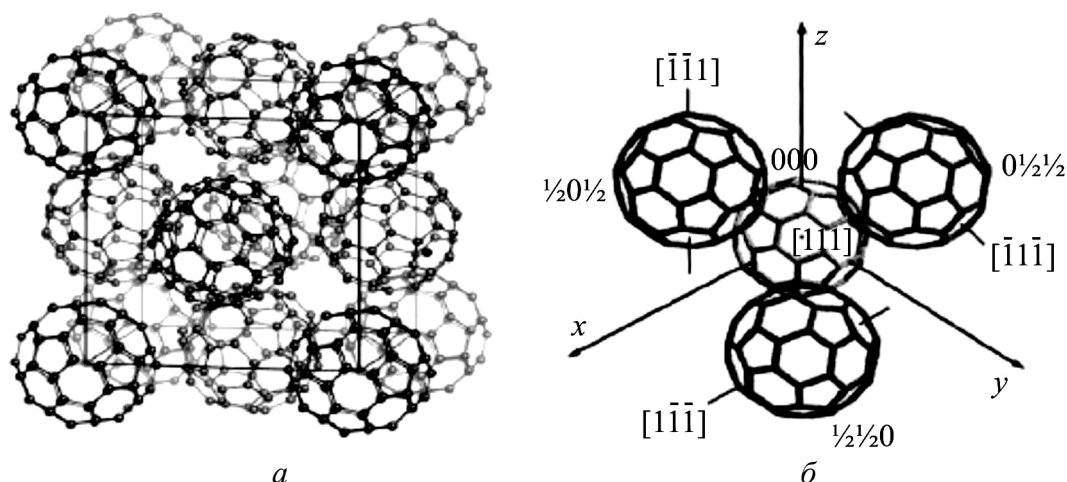


Рис. 6. Кристалл (а) [27] и ячейка (б) фуллерита C₆₀

В фуллеритах молекулы C₆₀ и C₇₀ сохраняют свою индивидуальность, предопределяя кристаллические свойства фуллеритов. При нормальном давлении фуллерит C₆₀ имеет плотность примерно 1.69 kg/m³ (плотности графита и алмаза равны 2.3 и 3.5 kg/m³ соответственно), а объемный модуль сжатия ~ 18 GPa (довольно мягкий материал). Снижение температуры до $T_c \approx 260$ K приводит к фазовому переходу и смене решеточной структуры фуллерита C₆₀ на простую кубическую (гексаэдр) с постоянной решетки 1.411 nm. При температуре около 165 K происходит полное замораживание хаотического вращения молекул C₆₀ вокруг их положений равновесия (при комнатной температуре частота вращения достигает 10¹² Hz). Фуллерены C₆₀ при комнатной температуре укладываются в гранецентрированную кубическую структуру с постоянной решетки, равной 1.415 nm. Кристалл из фуллеренов C₇₀ имеет объемно-центрированную кубическую решетку с незначительной долей гексагональной фазы.

5. Упорядочение. В открытых системах агрегатное состояние или структура существования (различаются степенями упорядоченности и разной симметрией) выбираются в соответствии с внешними условиями. Эти явления связаны с тем, что суммарная энтропия системы может быть уменьшена за счет отдачи ее части во внешнюю среду, при этом возрастает степень упорядоченности внутри объема и возникают новые образования – домены. Самоорганизация [22] возникает в «закритической» области, а самоорганизующиеся структуры являются результатом взаимосвязи между внутренним состоянием открытой диссипативной системы и внешними условиями. Значительное отклонение от равновесного состояния сопровождается разрушением старой и формированием новой структуры. Последняя структура возникает при когерентном (кооперативном, согласованном) поведении элементов вне зависимости от природы диссипативной системы. Среди возникающих структур выделяют временные, пространственно-временные и про-

пространственные образования, а по изменению их состояния с течением времени – стационарные, квазистационарные и нестационарные. Пространственными образованиями являются структуры Тьюринга [23], временными явлениями – автоколебания, пространственно-временными – волны. Структуры Тьюринга возникают в химически активных системах, которые характеризуются диффузионным подводом компонентов.

В качестве примера рассмотрим автокатализ одного из компонентов (активатора) системы с подавлением его производства другим (ингибитором). Активация производства одного из компонентов вызывает в химической системе распространение возмущений гауссового типа, которые гасятся производством ингибитора [1]. В свою очередь, рост концентрации ингибитора вызывает распространение обратной волны возмущений, подавляемой повышением концентрации активатора. Возникновение нелинейности в поведении химической системы проявляется в торможении химических реакций и в солитоноподобных всплесках концентраций компонентов (рис. 7).

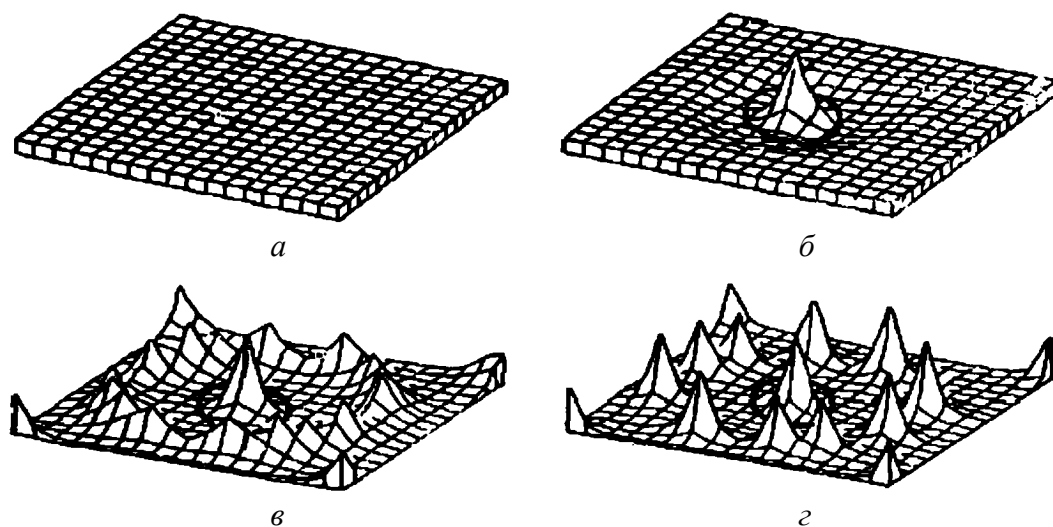


Рис. 7. Временная эволюция солитоноподобных решений в химически активной системе, ограниченной диффузией [32]: $a - t_0$, $б - t_1 > t_0$, $в - t_2 > t_1$, $г - t_3 > t_2$

Процесс торможения химической реакции сопровождается образованием новой диссипативной структуры, более приспособленной к новым условиям существования. Солитоноподобные волны активатора распространяются быстрее, чем происходит движение отдельных частиц в обычном диффузионном процессе. Следовательно, солитоны перемещаются в соответствии с механизмом бегущей волны и являются высокоэффективными переносчиками информации на малые расстояния в виде конечных изменений концентрации активатора (рис. 7,б–г). Такой «инфекционный» эффект указывает на то, что солитонный механизм передачи «химических текстов» преобладает над остальными способами, если сообщение надо доставить на расстояние в несколько сантиметров за время порядка нескольких минут [24]. Диф-

фузионный процесс значительно ускоряется при создании периодического потенциального профиля (рэтчет-эффект) и его индуцирования шумом [25], причем эффективный коэффициент диффузии определяется не высотой профиля, а крутизной ($U(x)/dx$) потенциальной кривой.

Другой системой, в которой наблюдаются солитоноподобные решения, являются ансамбли наночастиц из магнитных материалов. Однодоменность магнитных наночастиц связана с возрастанием удельного вклада поверхностной энергии границ между доменами, которая превышает объемную энергию собственного магнитного поля образца [26–28]. При определенном размере кластера весь его объем занимает один домен, т.е. он превращается в наноскопический постоянный магнит (впервые этот эффект был предсказан Френкелем и Дорфманом [29]). Ансамбли магнитных нанокластеров могут образовывать решетки с постоянными периодической структуры 100–200 nm [30,31] (рис. 8). При превышении размером магнитной наночастицы характерного размера доменной границы перемагничивание решетки происходит путем образования, движения и исчезновения доменных границ (топологических доменов или кинков) [27]. Если размер магнитной наночастицы превышает характерную длину обменного взаимодействия, то неоднородное перемагничивание осуществляется путем образования вихрей [27,32], параллельно силовым линиям которых ориентируются спины. При повышении температуры энергетический барьер для переориентации магнитных моментов наночастиц может преодолеваться за счет тепловых флуктуаций.

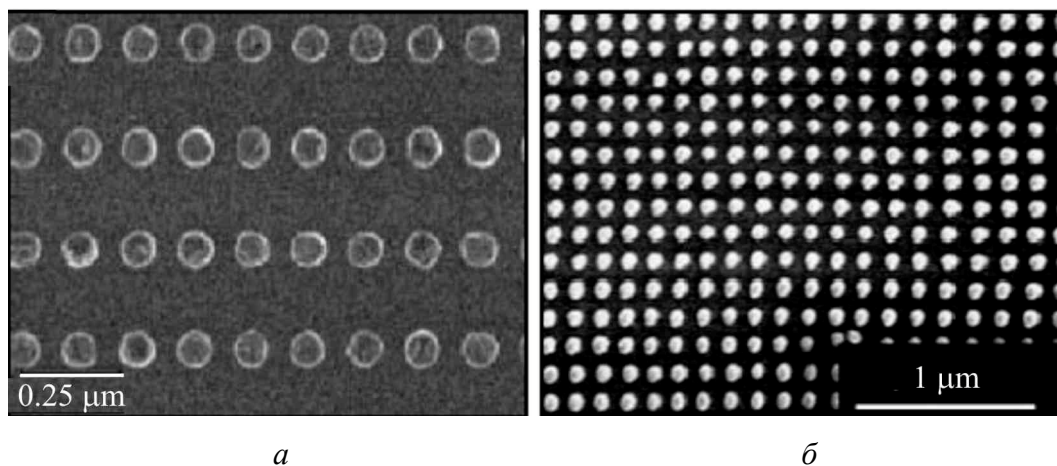
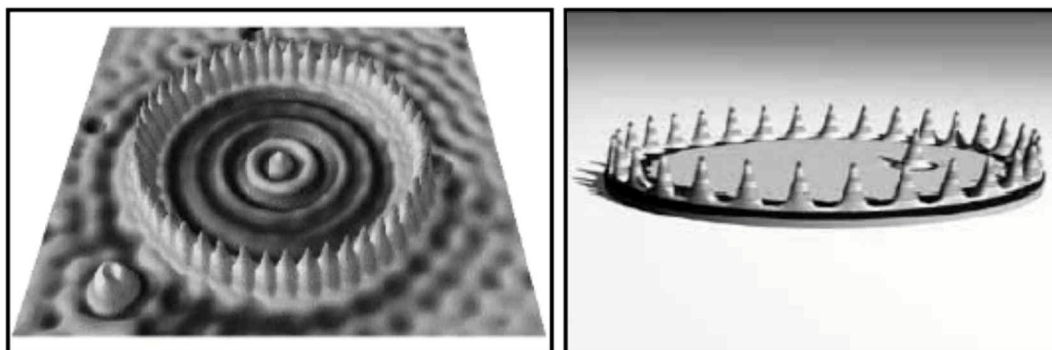


Рис. 8. Решетки ансамблей наночастиц в супермаллоиде $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{14}\text{Mo}_5$ [30] (a) и CoCrPt (b) [31]

Третьим примером образования солитоноподобных структур является нанотехнологическая сборка конструкций с применением зондов сканирующих туннельных микроскопов. Управление прилипанием адсорбированных атомов к игле зонда осуществляется путем изменения напряжения, подаваемого на зонд. Захваченный атом можно оставить в любой точке поверхности, увеличивая расстояние между зондом и поверхностью и группи-

руя адатомы в любые конструкции. Для предотвращения термодиффузии адатомов и сохранения чистоты поверхности манипуляции проводят при температуре жидкого гелия в условиях сверхвысокого вакуума. Технология позволяет собирать структуры типа «квантовый загон» (рис. 9,а), которые подобны организации солитонов на поверхности магнитной жидкости (рис. 9,б) или солитонам в химически активных системах (см. рис. 7).

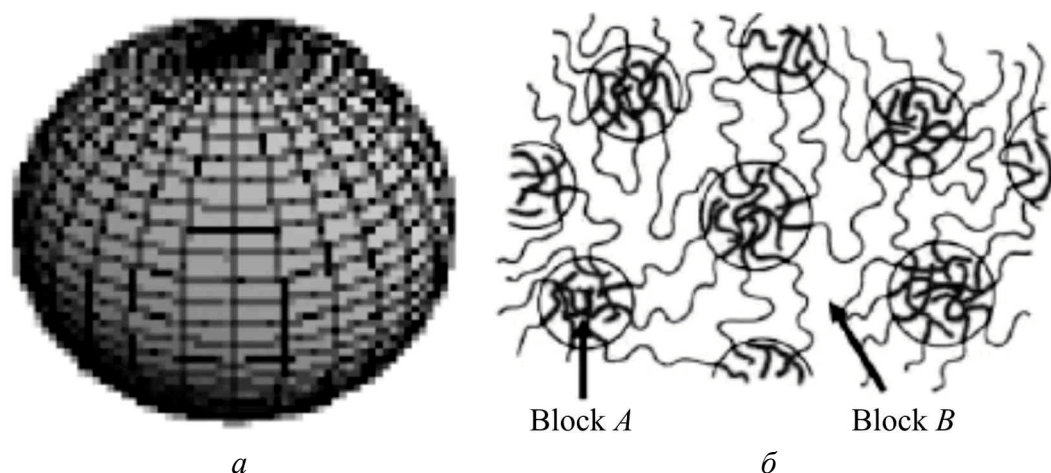


а

б

Рис. 9. «Квантовый загон» из 48 атомов железа на поверхности меди (а) [33] и солитоны на поверхности магнитной жидкости (б) [4]

6. Глобуляризация. Стремление вещества принять сферическую форму (глобуляризация) пронизывает все масштабные уровни организации материи: от сферической формы основного состояния электрона в атоме водорода (рис. 10,а) до образования стеклообразных фаз в растворах сополимеров (рис. 10,б). Этот эффект связан с тем, что сфера обладает наименьшим отношением площади к объему. Например, реальные полимеры всегда имеют



а

б

Рис. 10. Вид основного состояния электрона в атоме водорода при $B = 0$ (а) и модель микрофазного расслоения в системе полистирол–полибутадиен (согласно А.Р. Хохлову) (б): блок А – стеклообразные области (полистирол), блок В – высокоэластичная матрица (полибутадиен)

аморфно-кристаллическую структуру, обладают малой энтропией, поэтому даже слабые взаимодействия приводят к самоорганизации и упорядочению полимерных цепей. Полимерные макромолекулы редко смешиваются друг с другом, поэтому даже малое несоответствие в макромолекулах приводит к их микрофазному расслоению с образованием сфероидальных стеклообразных фаз (рис. 10,б). Возникающие структуры микрофазного расслоения в системах полистирол–полиизопрен–полистирол, полистирол–полиизопрен, полистирол–сополимер этилена и бутилена показаны на рис. 11. Образование доменной, лабиринтной и слоистой структур характерно для систем с самоорганизующимися процессами [4]. Склонность полимерных цепочек к самоорганизации, глобуляризации, выстраиванию в линии, заполнению доступного пространства и другие характеристики делают полимеры *макроаналогом* наночастиц.

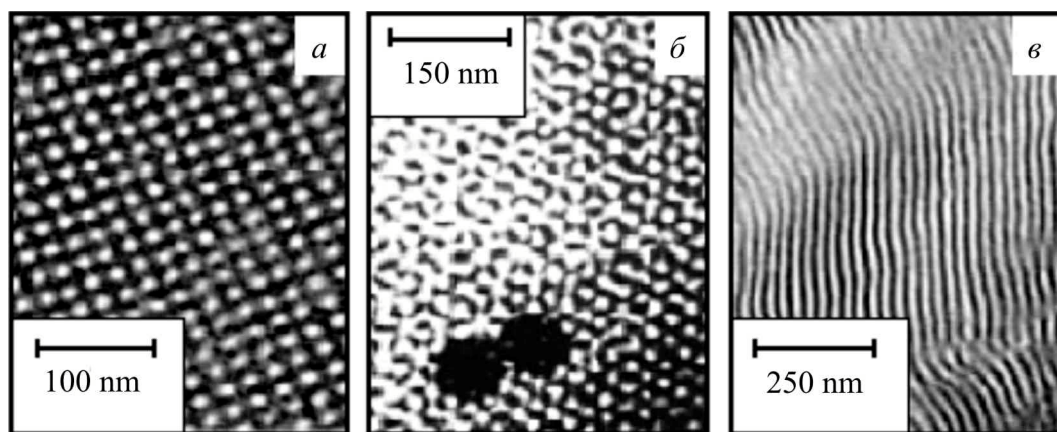


Рис. 11. Микрофазные расслоения в растворах сополимеров: полистирол–полиизопрен–полистирол (а); полистирол–полиизопрен (б); полистирол–сополимер этилена и бутилена (в)

Другим примером глобуляризации может служить поведение в жидкостях липидных молекул, входящих в состав биомембран. Липиды состоят из электрически заряженной полярной головки и нейтрального хвоста, образованного жирными кислотами (рис. 12,а). Полярная головка может нести отрицательный заряд или быть нейтральной, если несет сразу оба электрических заряда. Неполярные хвосты липидов обуславливают их хорошую растворимость в жирных средах и органических растворителях. В водной среде липиды образуют мицеллы (рис. 12,б), при этом гидрофобные хвосты липидов располагаются в центре мицеллы, а полярные головки – снаружи, для соприкосновения с водой. В масле липиды образуют зеркальную структуру: их гидрофильные головки располагаются во внутренней части обращенной мицеллы, а *липофильные* (притягивающиеся к жиру) хвосты торчат наружу. Липиды относятся к *поверхностно-активным веществам* (ПАВ).

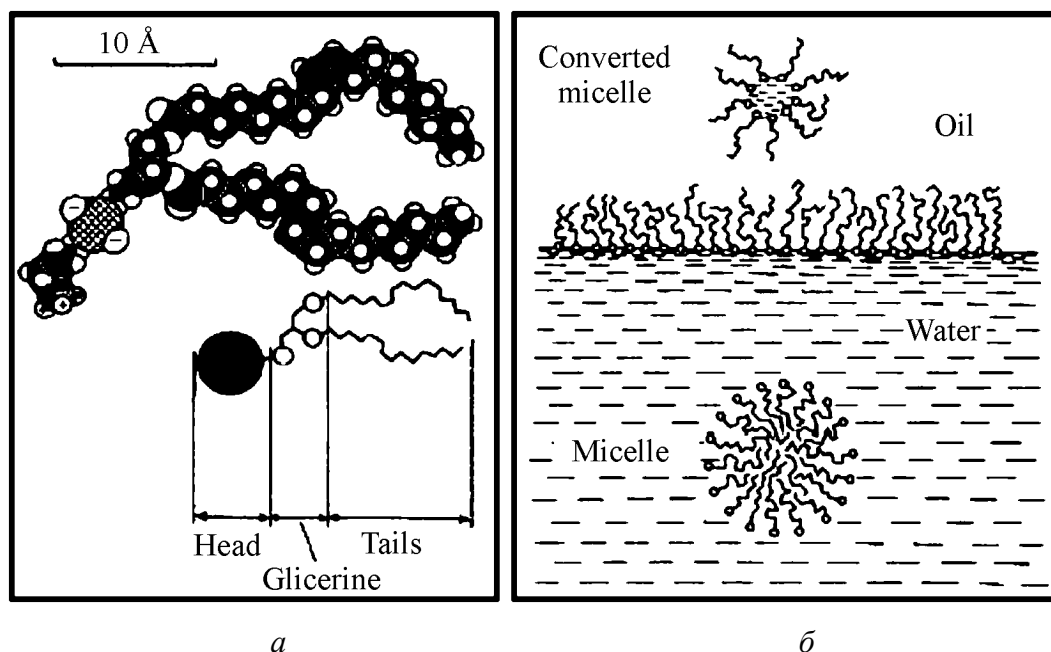


Рис. 12. Строение молекул фосфолипида (*a*) и их реакция на воду и масло (*б*) [42]

Молекулы ПАВ адсорбируются на границе раздела двух несмешиваемых сред, уменьшают поверхностное натяжение и способствуют повышению растворимости одних компонентов в других. Молекулы ПАВ характеризуются безразмерным параметром упаковки [35,36]:

$$\rho = \frac{V_T}{L_T A_H}, \quad (19)$$

где V_T и L_T – объем и длина углеводородного хвоста, A_H – площадь полярной головки. При значении параметра $\rho < 1/3$ мицелла принимает сферическую форму, при $1/3 < \rho < 1/2$ – цилиндрическую, а при $1/2 < \rho < 1$ – преобразуется в везикулу, в структуре которой присутствует бислой, формирующийся на границе раздела несмешивающихся сред при $\rho = 1$. Липидный бислой состоит из *доменов* в том случае, когда он образован несмешиваемыми фазами, например гелевой и жидкокристаллической. Если параметр ρ превышает единицу, то формируется *обращенная мицелла* (рис. 12,б). Повышение концентрации мицелл до определенной пороговой величины вызывает преобразование истинного раствора в *коллоидный (мицеллярный)*. Мицеллярные растворы используют в качестве эффективных моющих средств.

4. Диссипативные структуры

7. Структурирование. Изменение внешних условий существования приводит к ответной реакции открытой системы в виде течений, перемещений, электро- и теплопроводности, а также других движений. При достижении критических значений градиентов той или иной термодинамической силы существенное отклонение от равновесия сопровождается возникновением

новых структур (лабиринтная магнитная структура преобразуется в цилиндрические магнитные домены, конвективные потоки в жидкости порождают ячейки Рэлея–Бенара, в ламинарном течении возникают турбулентные вихри и т.п.). Кинетические переходы происходят за счет изменения как микроскопических состояний системы, так и градиентов коллективных характеристик исследуемой системы.

Достижение *управляющими параметрами* (кинетическими коэффициентами) критических значений приводит к бистабильности и бифуркациям (возникают достаточно сложные автоколебания между двумя стационарными состояниями, например периодические реакции Жаботинского–Белусова (рис. 13,а) [36,37]) с образованием спиральных структур. Лабиринтные

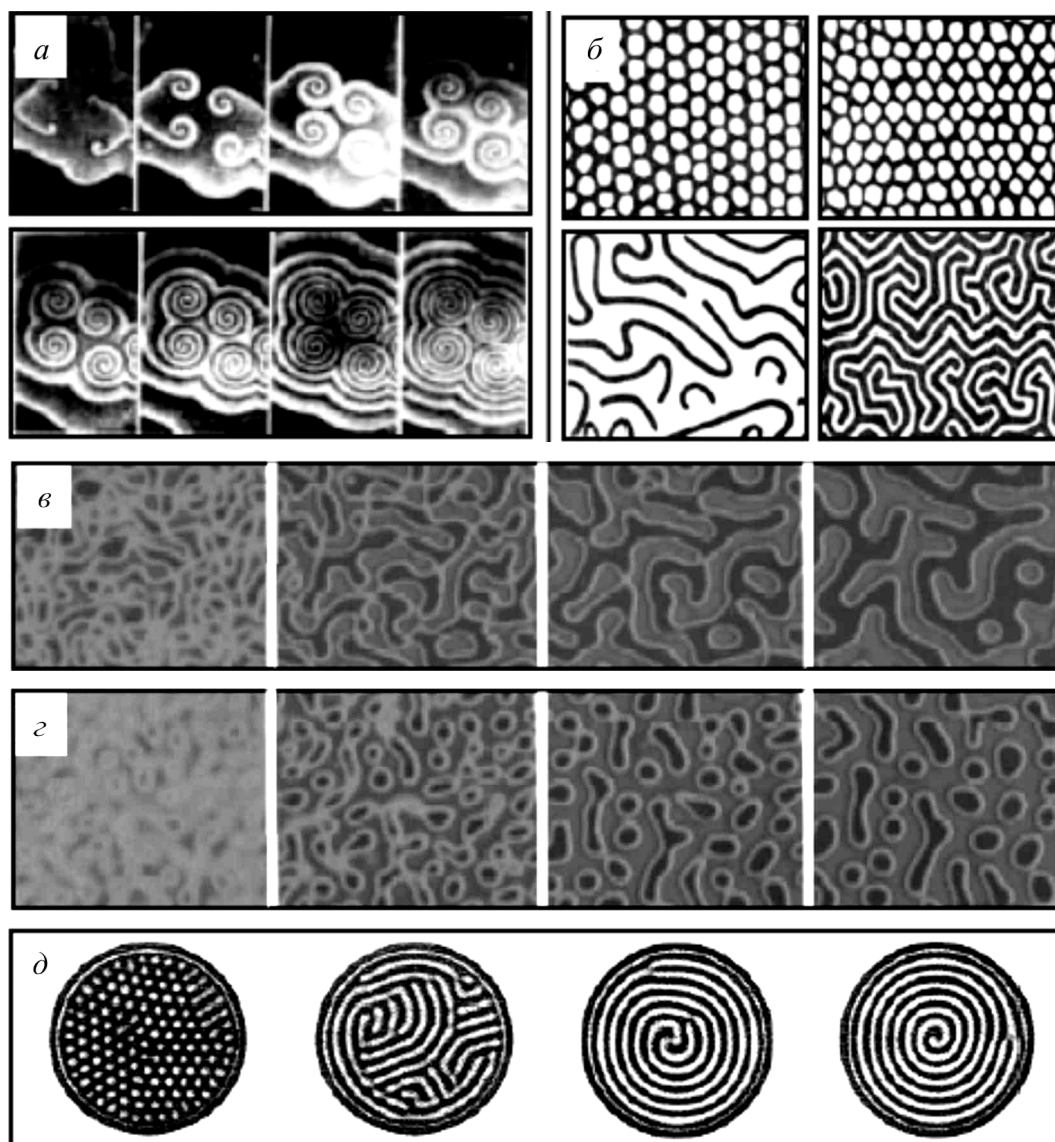


Рис. 13. Образование структур при необратимых процессах: *а* – реакция Белоусова–Жаботинского; *б* – намагничивание ЦМД-пленок; *в* – спиnodальный распад фазы; *г* – нуклеация; *д* – ячейки Рэлея–Бенара

построения возникают в магнитных ЦМД-пленках (ЦМД – цилиндрические магнитные домены (рис. 13,б)), при спиновом распаде фазы (рис. 13,в, [38]), нуклеации частиц (рис. 13,г, [38]), при латеральном (боковом) нагреве ячеек Бенара (рис. 13,д, [4]). Если внешние воздействия носят периодический характер, то в химически активной системе формируются гексагональные пространственно-периодические структуры Тьюринга для концентрации активатора (рис. 14). Подобные формирования возникают и в других системах, например вида «брюсселятора» Пригожина–Лефевра [22,39,40] (рис. 15).

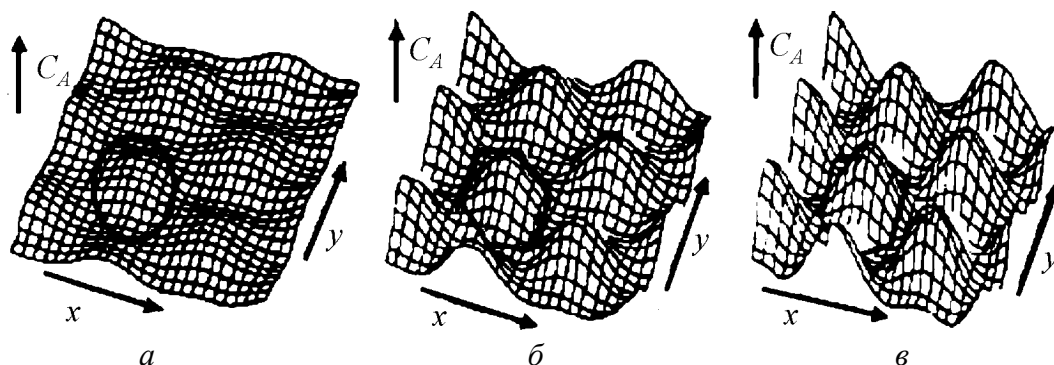


Рис. 14. Эволюционное видоизменение пространственно-периодической гексагональной структуры в реакционно-диффузионной системе при гармонических вариациях внешних условий [1]: $a - t_1 > t_0$, $б - t_2 > t_1$, $в - t_3 > t_2$

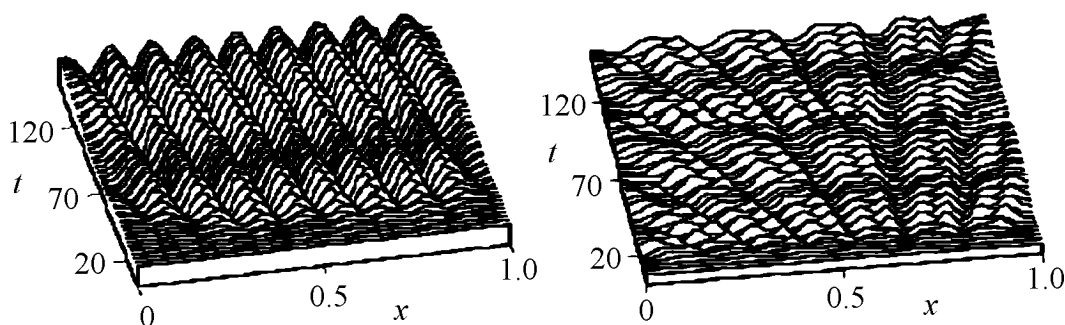


Рис. 15. Структуры Тьюринга в модели «брюсселятора»

Универсальность синергетических закономерностей проявляется в виде образования гексагональных ячеек при достижении градиентом физической величины критического значения в том случае, когда одна из поверхностей системы свободна (рис. 16). В хаотических системах при этом возможно появление упорядоченных областей или изменение внутреннего устройства.

В частности, гексагональные ячейки наблюдаются при производстве пористого алюминия. Уникальность структуры пористого анодного оксида алюминия состоит в том, что она позволяет изготавливать наноразмерные элементы с различной геометрией (столбчатые, нитевидные, конусообразные, пирамидальные и др.) [41]. Такие элементы невозможно воспроизвести известными методами микрообработки, в частности нанолитографией.

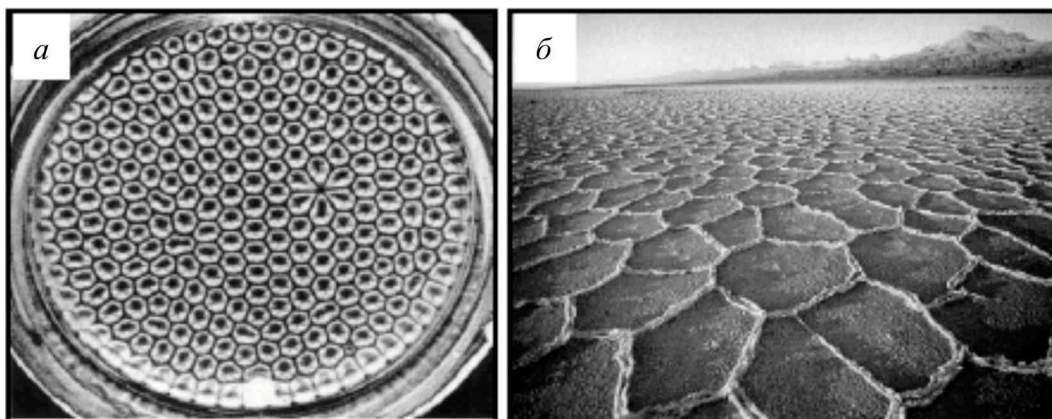


Рис. 16. Ячейки Бенара, возникающие в подогреваемом слое жидкости (а), и гексагональные солевые структуры высыхающего озера (б) [4]

Изменяя состав электролита и режимы электрохимического травления, можно получать полости с размером от нескольких нанометров до десятков микрометров, вертикально расположенные поры на одинаковом расстоянии друг от друга, добиваться высокой воспроизводимости характеристик рабочего режима, геометрии пор и формы ячеек (рис. 17). Процесс травления обладает скейлинговой инвариантностью, т.е. достаточно легко переносится на образцы с большей площадью.

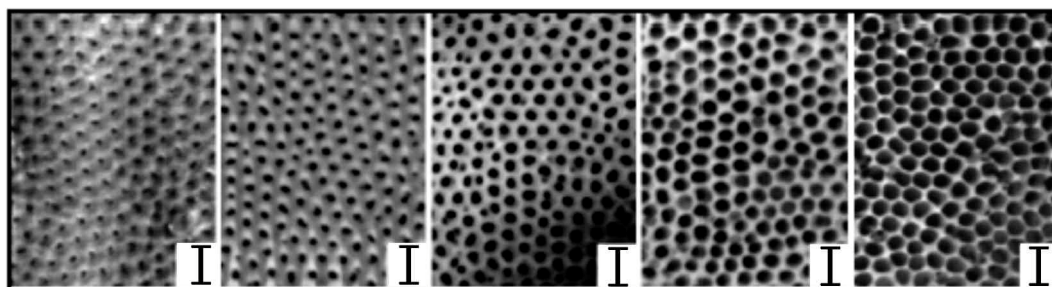


Рис. 17. Пористый оксид алюминия с размером пор от нескольких нанометров до десятков микрометров. Масштаб равен 200 nm

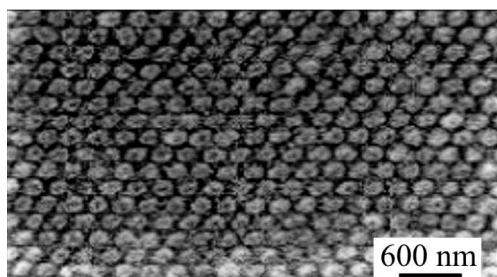


Рис. 18. Мезоскопические структуры из серебряных точек на кремниевой подложке, полученные осаждением через маску из пористого оксида алюминия [42]

Интерес к пористому оксиду алюминия связан с возможностью формирования наноструктур на его основе: наноточек, нанонитей, столбиков, рельефных поверхностей, сеток и мембран. Например, регулярная сеть гексагональных ячеек (рис. 17) может использоваться в качестве селективной маски для формирования серии мезоскопических структур из одного вещества на подложке из другого материала (рис. 18). Такие и аналогич-

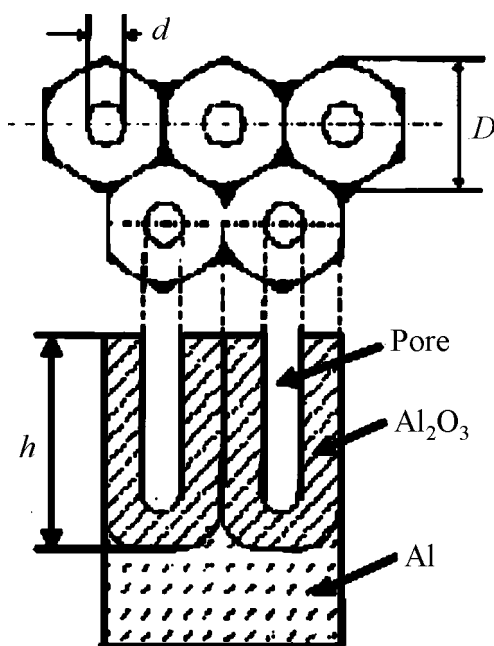


Рис. 19. Ячеистая структура нанопористого оксида алюминия [42]

ные им наноструктуры представляют значительный интерес при производстве фотографических и эмиссионных приборов, фильтров, мембран, устройств опто- и наноэлектроники, а также сенсоров. На поверхности алюминиевой пластины зародышами для образования пор являются места выхода дислокаций на поверхность, границы зерен, структурные дефекты, линии скольжения и другие неоднородности. В силу случайного и хаотичного распределения неоднородностей на поверхности пластины места зарождения пор также случайны, хаотичны и не поддаются упорядочению. Совместно с ростом пор начинает нарастать и новый оксидный слой, который имеет ячеистую структуру (ячейка имеет вид полусферы). В начальный период времени ячейки будут иметь разные размеры, однако по мере достижения стационарного состояния градиенты анионов и катионов принимают критические значения, способствующие выравниванию радиусов полусфер и формированию гексагональных ячеек Рэлея–Бенара (рис. 19) [43]. Оксид алюминия нарастает на стенках шестиугольной призмы с высотой h и диаметром D , а пора с диаметром d растет вдоль ее оси симметрии. Время возникновения и формирования ячеистой структуры зависит от типа используемого электролита и определяется временем достижения током минимального значения при постоянном напряжении. Поры преимущественно растут в оксидной пленке, по мере увеличения более развитые поры поглощают менее развитые полости. После длительного промежутка времени в областях соприкосновения вершин гексагонов образуются треугольные столбики алюминия. На репликах с поверхности пористого оксида алюминия они выглядят темными участками так же, как и поры. Металл из треугольных столбиков расходуется на полное смыкание шестиугольников. В силу того, что в местах соприкосновения гексагонов плотность тока превышает ее значение в других точках, процесс оксидирования в них протекает быстрее. Это явление приводит к тому, что круговое сечение поры приобретает вид шестиконечной звезды («звезда Давида»).

5. Заключение

Исследования нелинейных и неравновесных систем, подобие и аффинность их геометрического строения, вырожденность процессов случайных

блужданий отдельных частиц и их кооперативного поведения, преобразование структур разных по своей природе систем при достижении градиентами той или иной физической величины порогового значения ставят *проблему выделения классов универсального поведения*. Классы должны отображать виды процессов поиска сложной системой стационарных состояний, выбора архитектуры строения и упорядоченных структур, а также переходы между ними. Приведенные примеры наглядно демонстрируют, что большинство природных процессов опираются не на геометрию Евклида, а на фрактальное строение, соответствующее динамическому равновесию. Классификация объектов, явлений и процессов по типам универсальности может послужить аксиоматической базой новой физической парадигмы.

1. Г. Хакен, Синергетика, Мир, Москва (1980).
2. Г. Хакен, Синергетика. Иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах, Мир, Москва (1985).
3. Г. Хакен, Информация и самоорганизация. Макроскопический подход к сложным системам, Мир, Москва (1991).
4. С.В. Терехов, Введение в синергетику, Цифровая типография, Донецк (2009).
5. Б. Мандельброт, Фрактальная геометрия природы, Институт компьютерных исследований, Москва (2002).
6. Р. Кроневер, Фракталы и хаос в динамических системах. Основы теории, Постмаркет, Москва (2000).
7. С.В. Терехов, Фракталы и физика подобия, Цифровая типография, Донецк (2011).
8. В.С. Иванова, А.С. Баланкин, Синергетика и фракталы в материаловедении, Наука, Москва (1994).
9. В.В. Зосимов, Л.М. Ляшнев, УФН **165**, 361 (1995).
10. Г.В. Козлов, В.У. Новиков, Синергетика и фрактальный анализ сетчатых полимеров, Классика, Москва (1998).
11. В.У. Новиков, Г.В. Козлов, Успехи химии **69**, 378 (2000).
12. Е. Федер, Фракталы, Мир, Москва (1991).
13. L. Olsen, Advances in mathematics **116**, 82 (1995).
14. M.F. Barnsley, Superfractals, Cambridge University Press, Cambridge (2006).
15. В.В. Погосов, Е.В. Васютин, В.П. Курбацкий и др., Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології **5**, 39 (2007).
16. А.В. Кузнецов, Методы математической физики, Учебное пособие, Изд-во ЯГУ им. П.Г. Демидова, Ярославль (2003).
17. В.Я. Арсенин, Методы математической физики и специальные функции, Наука, Москва (1974).
18. С.К. Годунов, Уравнения математической физики, Наука, Москва (1979).
19. Н.А. Азаренков, А.А. Вережкин, Г.П. Ковтун, Основы нанотехнологий и наноматериалов, Учебное пособие, Изд-во ХНУ, Харьков (2009).
20. Ю.А. Осипьян, В.В. Кведер, Металловедение № 1, 2 (1997).
21. В.Ф. Мастеров, Соросский образовательный журнал № 1, 92 (1997).

22. Г. Николис, И. Пригожин, Самоорганизация в неравновесных системах, Мир, Москва (1979).
23. А.М. Turing, Phil. Trans. Roy. Soc. **B237**, 37 (1952).
24. В.Д. Русов, В.А. Тарасов, С.М. Ушеренко, М.М. Овсянко, Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение» № 4, 3 (2001).
25. Д.В. Нестеренко, В.В. Котляр, Компьютерная оптика **32**, № 1, 23 (2008).
26. С.В. Вонсовский, Магнетизм, Наука, Москва (1971).
27. W. Wernsdorfer, Adv. Chem. Phys. **118**, 99 (2001).
28. Т.В. Лютый, Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук, Изд-во СумГУ, Сумы (2004).
29. Я.Г. Дорфман, Беседы о магнетизме, Изд-во АН СССР, Москва–Ленинград (1950).
30. R.P. Cowburn, A.O. Adeyeye, M.E. Welland, New Journal of Physics **1**, 16.1 (1999).
31. C. Hagino, S. Heike, M. Ishibashi, K. Nakamura, and K. Koike, J. Appl. Phys **85**, 8327 (1999).
32. В.П. Кравчук, Д.Д. Шека, ФТТ **49**, 1834 (2007).
33. <http://www.almaden.ibm.com/vis/stm/>
34. <http://biology-of-cell.narod.ru/cytoplasm13.html>.
35. П.М. Зоркий, И.Е. Лубнина, Вестник МГУ. Сер. 2. Химия **40**, 300 (1999).
36. А.М. Жаботинский, Концентрационные автоколебания, Наука, Москва (1974).
37. А.М. Жаботинский, Колебания и бегущие волны в химических системах, Мир, Москва (1988).
38. Д.О. Харченко, В.О. Харченко, А.В. Дворниченко, Процессы упорядочения сложных систем, Наукова думка, Киев, (2011).
39. А.И. Лаврова, Е.Б. Постников, Ю.М. Романовский, УФН **179**, 1327 (2009).
40. А.П. Кузнецов, С.П. Кузнецов, Н.М. Рыскин, Нелинейные колебания, Гос. изд-во физ.-мат. лит., Москва (2002).
41. С.П. Зимин, Соровский образовательный журнал **8**, № 1, 101 (2004).
42. В.М. Анищик, В.Е. Борисенко, С.А. Жданок и др., Наноматериалы и нанотехнологии, Изд. центр БГУ, Минск (2008).
43. В. Эбелинг, Образование структур при необратимых процессах. Введение в теорию диссипативных структур, Институт компьютерных исследований, Москва–Ижевск (2003).

С.В. Терехов

УНІВЕРСАЛЬНІСТЬ СИНЕРГЕТИЧНИХ ЗАКОНІВ.

І. ЗАГАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАСШТАБНИХ РІВНІВ

Продемонстрирована універсальність синергетичних закономірностей визначається подібністю або афінністю фізичних явищ і процесів, використанням однорідних функцій при їх опису, використанням рівняння Лапласа для опису структур дендритного типу. Утворення кластерів та їх прагнення набутти форми правильних многогранників вказує на спільність механізмів побудови стабільних кластерів і гетерофазних систем. Прагнення прийняти геометрично та енергетично вигідну форму призводить систему до сфери. Реакція нерівноважної системи на зовнішні

умови, що змінюються, зводиться за певних умов до перетворень структури, тобто до пошуку оптимальної будови. Досягнення потоком фізичної величини критичного рівня викликає формування дисипативних структур гексагонального, лабіринтового, спірального та інших видів.

Ключові слова: синергетика, фрактали, кластери, солітони, домени, глобули, дисипативні структури

S.V. Terekhov

UNIVERSALITY OF SYNERGETIC LAWS.

I. GENERAL CHARACTERISTICS OF SCALE LEVELS

Universality of synergetic conformities to law has been demonstrated, being shown up in similarity or affinity of physical phenomena and processes, use of homogeneous functions at their description, application of Laplace's equation to description of dendritic type structures. Formation of clusters and their tendency to take the form of correct polyhedrons specifies on commonness of mechanisms of construction of stable clusters and multiphase systems. Aspiration of the system for geometry and power efficiency of the form brings it to the sphere. The reaction of a non-equilibrium system on changing external conditions comes at certain terms to structure transformations, i.e. to the search of optimal structure. The flow of a physical quantity achieving a critical level generates dissipative structures of hexagonal, labyrinth, spiral and other types.

Keywords: synergy, fractals, clusters, solitons, domens, globules, dissipative structures

Fig. 1. Cantor's «dust»

Fig. 2. VAD («coulomb stair») for structures on spherical metallic clusters (*a*) [15] and «devil stair» for the homogeneous Cantor's set at the endless number of iteration steps (*b*) [12]

Fig. 3. VAD for structures on semiconductor quantum points (*a*) [15] and «devil stair» for the heterogeneous Cantor's set at the endless number of iteration steps (*b*) [12]

Fig. 4. Treelike multifractal of Witten–Sander (*a*), aggregate of chemically deposited cobalt (*b*) and pattern of a colony of bacteria (*c*)

Fig. 5. Carbon molecules with the different number of atoms: *a* – 20, *b* – 40, *c* – 60, *d* – 120, *e* – 300, *f* – 400, *g* – 600, *h* – 1500

Fig. 6. A crystal (*a*) [19] and a cell (*b*) of fullerite C₆₀

Fig. 7. Temporal evolution of soliton-like solutions in a chemically active system limited by diffusion [24]: *a* – t_0 , *b* – $t_1 > t_0$, *c* – $t_2 > t_1$, *d* – $t_3 > t_2$

Fig. 8. Lattices of ensembles of nanoparticles in a supermalloy of Ni₈₀Fe₁₄Mo₅ [30] (*a*) and in CoCrPt (*b*) [31]

Fig. 9. «Quantum pound» from 48 atoms of iron on the surface of copper (*a*) [33] and solitons on the surface of a magnetic liquid (*b*) [4]

Fig. 10. Image of ground-state of an electron in the atom of hydrogen (*a*) and the model of micro-phase stratification in the system of polystyrene–polybutadiene (by A.R. Khokhlov) (*б*): block *A* – glassy areas (polystyrene), block *B* – matrix of high elasticity (polybutadiene)

Fig. 11. Micro-phase stratifications in solutions of copolymers: polystyrene–polyisoprene–polystyrene (*a*); polystyrene–polyisoprene (*б*); polystyrene–copolymer of ethylene and butylene (*в*)

Fig. 12. Structure of molecules of phospholipide (*a*) and their reaction on water and oil (*б*) [42]

Fig. 13. Formation of structures at irreversible processes: reaction of Belousov–Jabotinski (*a*); magnetizing of magnetic bubble domain tape (*б*); spinodal decomposition of a phase (*в*); nucleation (*г*); cells of Rayleigh–Benar (*д*)

Fig. 14. Evolutional modification of spatially-periodic hexagonal structure in the reactionary-diffusive system at harmonic variations of external conditions [1]]: $a - t_1 > t_0$, $б - t_2 > t_1$, $в - t_3 > t_2$

Fig. 15. Turing structures in the model of «brusselyator»

Fig. 16. Benar cells, arising up in the layer of liquid warmed up (*a*), and hexagonal salt structures of lake drying out (*б*) [4]

Fig. 17. Porous aluminium oxide with the size of pores from a few nanometres to tens of micrometres. The scale is 200 nm

Fig. 18. Mesoscopical structures from silver points on silicium substrate, which are obtained by deposition through a mask from the porous aluminium oxide [42]

Fig. 19. Cellular structure of nanoporous aluminium oxide [42]

PACS: 61.46.w

С.В. Габелков

МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ ПОРИСТОГО ТЕЛА, СПРЕССОВАННОГО ИЗ АГЛОМЕРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ

Государственный научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности
ул. В. Стуса, 35/37, г. Киев, 03145, Украина

Статья поступила в редакцию 12 июля 2011 года

Предложена модель структуры пористого тела, спрессованного из наноразмерных порошков, для случая разрушения агломератов и агрегатов. В рамках модели пористое тело по мере повышения давления проходит следующие стадии: совокупность агломератов с пустотами между ними; «каркас» из агломератов; «каркас» из агломератов, поровые каналы между которыми заполняются их фрагментами; совокупность агломератов, их фрагментов и агрегатов; «каркас» из агрегатов, поровые каналы между которыми заполнены их фрагментами; совокупность агрегатов, их фрагментов и «первичных частиц».

Ключевые слова: модель, структура, пористое тело, прессование, агломерированные порошки, агрегаты, агломераты, поровые каналы

Введение

Керамические материалы находят все более широкое применение в различных отраслях промышленности. Использование наноразмерных порошков при получении заготовок для последующего спекания изделий является одним из путей повышения свойств керамических материалов. Однако реализовать повышенную способность к спеканию и реакционную активность не удастся в полной мере потому, что с уменьшением размера частиц возрастает склонность наноразмерных порошков к агломерации [1]. При размоле [2] и, особенно, в процессе прессования [3] происходит разрушение части агломератов. Морфология и технологические свойства наноразмерных порошков, параметры размола и прессования определяют структуру заготовок. Характеристики структуры полученного из порошков пористого тела существенно влияют на параметры спекания керамического материала и в конечном итоге на его свойства. Параметры спекания изделий, сформованных из порошков, существенным образом зависят не столько от общей пористости, сколько от вида распределения пор по размерам, от размеров больших межагломератных и малых внутриагломератных поровых каналов [1,4,5]. Необходима модель структуры пористого

тела, с помощью которой, опираясь на данные по морфологии порошков и свойствам пористого тела, спрессованного из них, можно было бы прогнозировать структуру сформированной заготовки и предсказывать параметры спекания и свойства керамических материалов.

Цель работы – создание модели структуры пористого тела, полученного при прессовании агломерированных порошков.

Модель структуры

Предпосылками при создании модели послужили данные по морфологии порошков гидроксидов циркония и иттрия, тетрагонального оксида циркония и магниево-алюминиевой шпинели, а также по структуре пористых тел, полученных из этих порошков путем прессования. Упомянутые порошки, полученные методом соосаждения из водных растворов солей, состояли из сферических и эллипсоидальных агломератов (рис. 1, *а, в, з*), фрагментов агломератов неправильной формы, полученных разрушением целых агломератов и расположенных между ними (рис. 1, *в, з*), и эллипсоидальных агрегатов (рис. 1, *б*). Структура пористого тела, спрессованного из порошка гидроксидов циркония и иттрия с последующей термообработкой, представлена эллипсоидальными агрегатами размерами 210–240 нм (часто с припекшимися к ним фрагментами агрегатов) и поровыми каналами диаметром 50–65 нм между ними (рис. 2).

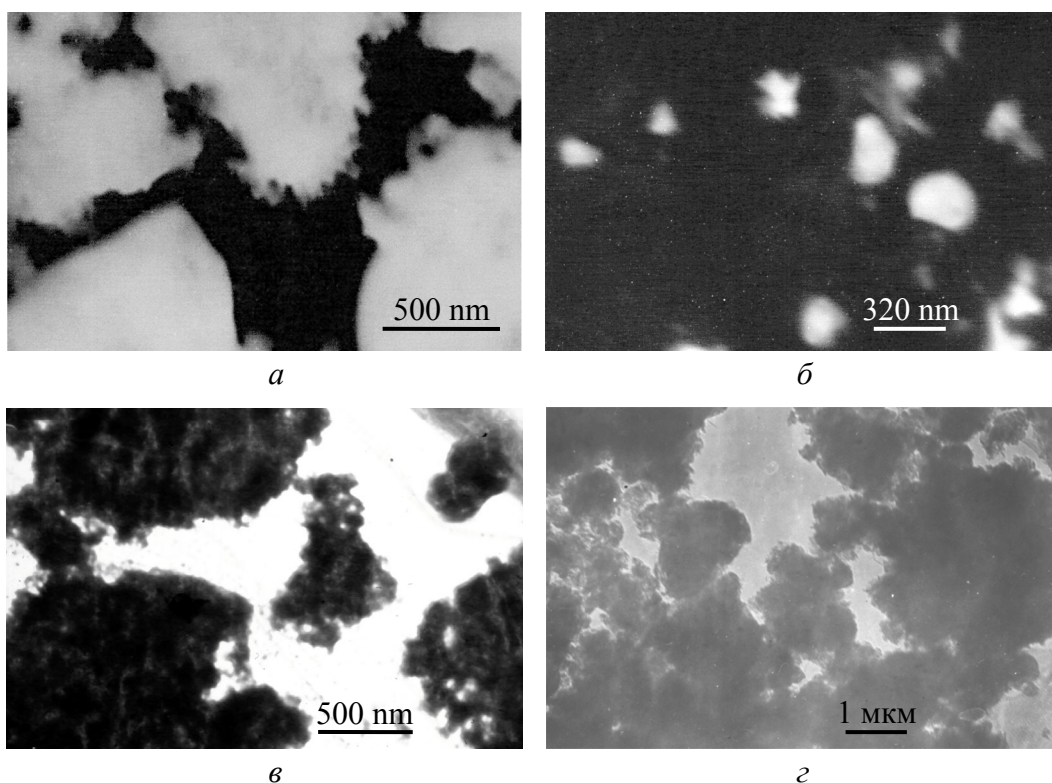


Рис. 1. Микрофотографии порошков: *а* и *б* – гидроксидов циркония и иттрия [9] (*а* – агломераты, *б* – агрегаты); *в* – оксида циркония [10]; *з* – магниево-алюминиевой шпинели [11] (получены методом просвечивающей электронной микроскопии)

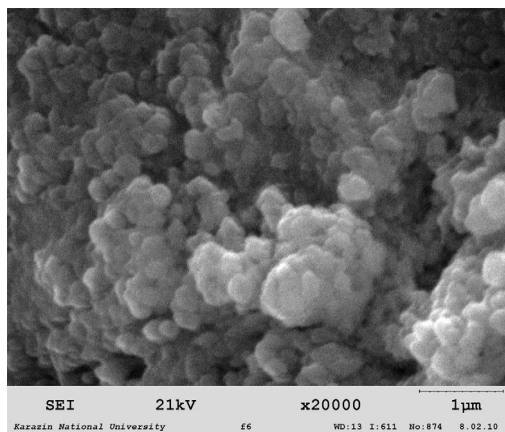


Рис. 2. Сканирующая электронная микроскопия пористого тела, спрессованного из порошка гидроксидов циркония и иттрия (скол, термообработка 600°C) [19]

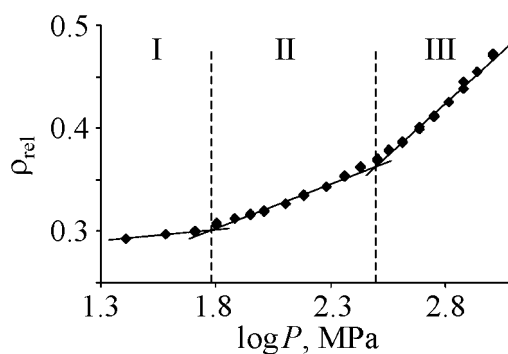


Рис. 3. Зависимость относительной плотности порошка кубического оксида циркония от давления прессования [6]. I, II, III – номера стадий

являют 0.15–0.3 от их диаметра, а между агрегатами в агломератах и между «первичными частицами» в агрегатах имеют существенно меньший размер.

На стадии II прессования происходит разрушение агломератов. С точки зрения структуры здесь можно выделить две подстадии (а и б). На подстадии Па при повышении давления прессования часть агломератов разрушается, и их фрагменты размещаются между целыми, плотно уложенными в «каркас» агломератами (рис. 4,б). В пористом теле имеются поровые каналы между агломератами, как содержащие, так и не содержащие их фрагменты. Наибольшую плотность имеют области, в которых поровые каналы между агломератами, образующими «каркас», полностью заполнены фрагментами агломератов, наименьшую – области, в которых поровые каналы между агломератами являются пустыми.

Основные допущения предлагаемой модели следующие:

1. Рассматриваются порошки, имеющие не менее двух уровней организации: сферические, эллипсоидальные или близкие к ним по форме агломераты состоят из агрегатов, агрегаты – из «первичных частиц».

2. В процессе прессования пористого тела агломераты (агрегаты) не деформируются, а разрушаются на фрагменты.

При прессовании пористого тела из агломерированных порошков система проходит три стадии уплотнения: I – проскальзывание агломератов, II – их разрушение, III – разрушение агрегатов (например, как в работе [6]) (рис. 3).

На стадии I агломераты проскальзывают друг относительно друга, заполняют пустоты и укладываются более плотно (рис. 4,а). В конце стадии агломераты занимают 62–64% объема в соответствии с укладкой сферических гранул близких диаметров [7]. Пористое тело представляет собой совокупность плотно уложенных агломератов, которые образуют как бы «каркас». Диаметры поровых каналов между агломератами состав-

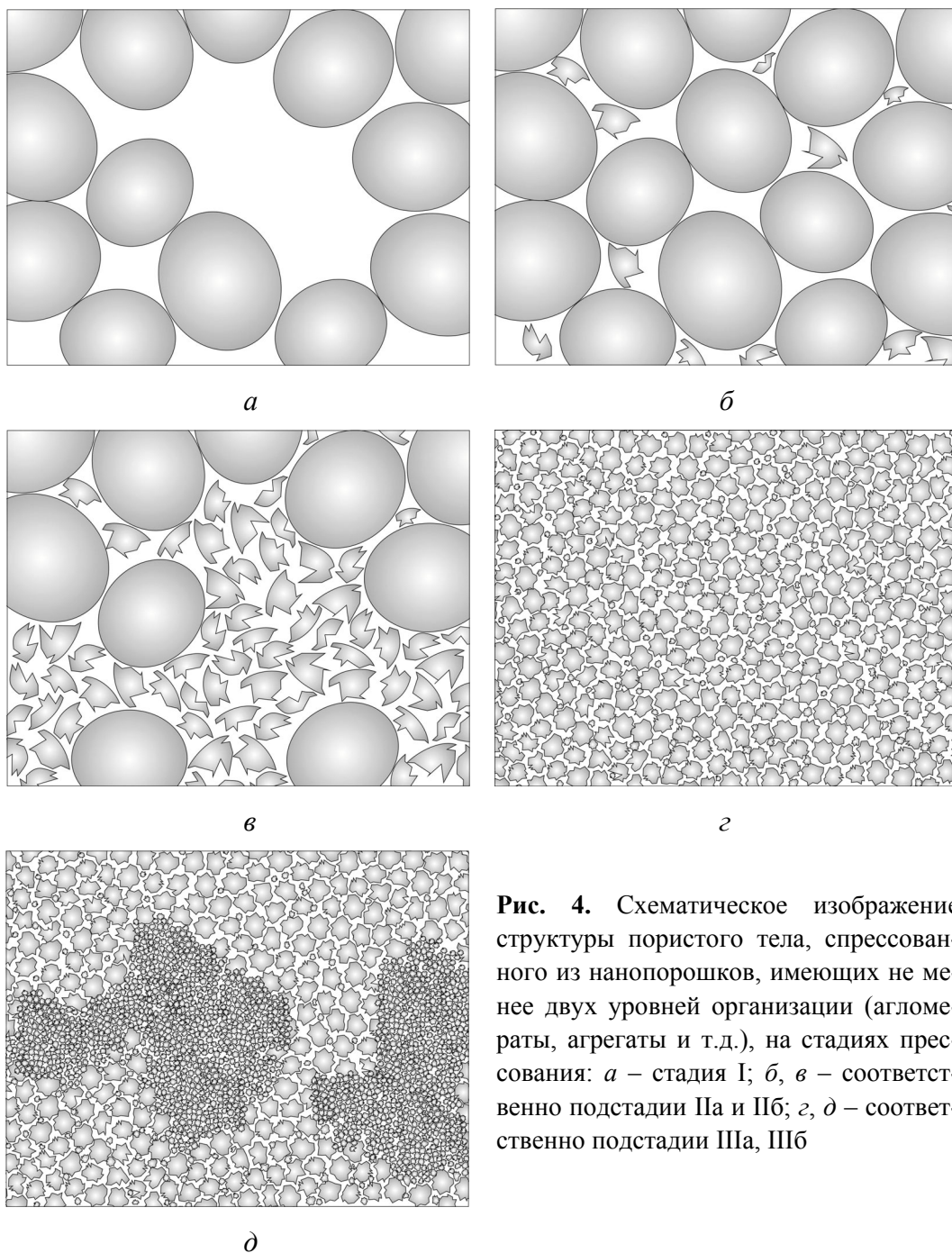


Рис. 4. Схематическое изображение структуры пористого тела, спрессованного из нанопорошков, имеющих не менее двух уровней организации (агломераты, агрегаты и т.д.), на стадиях прессования: *a* – стадия I; *б*, *в* – соответственно подстадии IIa и IIб; *г*, *д* – соответственно подстадии IIIa, IIIб

В конце подстадии IIa пористое тело представляет собой двухфракционную систему, в которой основная фракция (целые агломераты) занимают 62–64% объема, а вторая фракция (фрагменты агломератов) – 11–13% объема. В итоге 84–85% объема занято структурными элементами системы. Целые агломераты плотно уложены (образуют «каркас»), а их фрагменты полностью заполнили объем в поровых каналах между агломератами, в основном в их широких частях. Средний диаметр поровых каналов между агломератами и их фрагментами существенно не изменился (0.15–0.20 от диаметра агломератов).

Подстадия IIб характеризуется продолжением разрушения агломератов на фрагменты (рис. 4,в). Агломераты уже не образуют плотно уложенный «каркас», а находятся среди фрагментов разрушенных агломератов. При повышении давления пористое тело содержит все меньше агломератов и все больше их фрагментов. Фрагменты агломератов разрушаются на составляющие их агрегаты. На этой подстадии пористое тело имеет: относительно большие поровые каналы между агломератами, заполненными фрагментами агломератов; каналы меньшего диаметра между фрагментами агломератов; значительно меньшие поровые каналы между агрегатами. Наибольшую плотность имеют области пористого тела, которые содержат агрегаты, наименьшую – области, которые представлены агломератами с поровыми каналами между ними, заполненными фрагментами агломератов. В конце стадии пористое тело представляет собой совокупность плотно уложенных агрегатов, между которыми находятся поровые каналы. Диаметр последних составляет 0.15–0.3 от диаметра агрегатов.

На стадии III происходит разрушение агрегатов. При этом также можно выделить две подстадии (а и б). Пористое тело представляет собой совокупность агрегатов, которые составляют «каркас». При повышении давления прессования на подстадии IIIа часть агрегатов разрушается, и их фрагменты размещаются между целыми агрегатами (рис. 4,г). В пористом теле между агрегатами имеются поровые каналы, содержащие и не содержащие фрагменты агрегатов. Наибольшую плотность имеют области пористого тела, которые состоят из фрагментов агрегатов, наименьшую плотность – области, которые представлены агрегатами с поровыми каналами между ними, заполненными фрагментами агрегатов.

В конце подстадии IIIа пористое тело представляет собой «каркас» из целых агрегатов, поровые каналы между которыми плотно заполнены их фрагментами. Целые агрегаты и их фрагменты занимают 85% объема. Средний диаметр поровых каналов между агрегатами и их фрагментами уменьшился до 0.15–0.2 от диаметра агрегатов.

Подстадия IIIб характеризуется продолжением разрушения агрегатов на фрагменты. Агрегаты уже не образуют «каркас», а в пористом теле агрегаты чередуются с их фрагментами (рис. 4,д). Фрагменты агрегатов разрушаются на составляющие их «первичные частицы». На этой подстадии пористое тело имеет относительно большие поровые каналы между агрегатами, заполненными фрагментами агрегатов, и каналы меньшего диаметра между фрагментами агрегатов, а также значительно меньшие каналы между «первичными частицами». Наибольшую плотность имеют области, которые состоят из «первичных частиц», наименьшую – области, представленные агрегатами, поровые каналы между которыми заполнены их фрагментами. В конце стадии пористое тело представляет собой совокупность плотно уложенных «первичных частиц».

Практическое использование модели

Предложенная модель может быть использована для определения структурных характеристик пористых тел, полученных прессованием агломерированных порошков. По известным морфологическим характеристикам порошка (диаметрам агломератов, агрегатов и «первичных частиц», а также поровых каналов между агломератами, агрегатами и «первичными частицами») и объемам поровых каналов может быть рассчитана относительная плотность структурных элементов порошка (агломератов, агрегатов и т.д.). Морфологические характеристики порошка могут быть определены, например, методом электронной микроскопии, а объемы поровых каналов между агломератами, агрегатами и т.д. – методом ртутной порометрии или методом удаления воды из поровых каналов путем ее испарения [8]. Эти данные позволяют рассчитать относительную плотность «каркасов» из агломератов и агрегатов, заполненных и не заполненных их фрагментами. Сравнение относительной плотности пористого тела, спрессованного из агломерированного порошка, с рассчитанными относительными плотностями «каркасов» из агломератов (агрегатов) позволяет однозначно определить стадию и подстадию прессования, на которых находится данное пористое тело. Это, в свою очередь, дает возможность установить структурные характеристики пористого тела: элементы, из которых состоит пористое тело (агломераты, агломераты и их фрагменты, агрегаты, агрегаты и их фрагменты), и размеры поровых каналов между структурными элементами в нем. На основе данных по структуре пористого тела можно предсказать необходимые параметры спекания для получения высокоплотной керамики.

Рассмотрим использование модели на конкретных порошках.

Размеры элементов структуры и поровых каналов между ними для различных порошков приведены в табл. 1.

Таблица 1
Размеры элементов структуры порошков и поровых каналов между ними [9–11]

Элементы структуры	d , nm		
	$ZrY(OH)_n$	$t-Zr(Y)O_2$	$MgAl_2O_4$
Агломераты	500–1000	1500–2000	1200–2000
Агрегаты	200–300	30–60	100–150
«Первичные частицы»	до 75	–	30–60
Кристаллиты	~ 5–15*	25–31	3–5
Поровые каналы между агломератами агрегатами «первичными частицами»	230–260	230–550	400–660
	70–90	30–70	35–50
	15–25	–	10–20

Примечание. * – аморфные частицы.

С использованием методики определения объемов поровых каналов по удалению из них воды путем ее испарения [8] были найдены объемы поровых каналов между агломератами, между агрегатами в агломератах, между

«первичными частицами» в агрегатах, а также объемы твердой фазы [9,12–15]. Благодаря этим данным были рассчитаны относительные плотности структурных элементов (агломератов, агрегатов и «первичных частиц») наноразмерных порошков (табл. 2).

Таблица 2
Относительная плотность элементов структуры наноразмерных порошков [9,12–15]

Элементы структуры	ρ_{rel}				
	$ZrY(OH)_n$	$t-Zr(Y)O_2$	$c-Zr(Y,Eu)O_2$	$Mg(OH)_2 + Al(OH)_3$	$MgAl_2O_4$
Агломераты	0.55	0.41	0.28	0.198	0.267
Агрегаты	0.93	0.84	0.80	0.82	0.62
«Первичные частицы»	1.0	–	–	1.0	0.81

Примечание. Абсолютная погрешность относительной плотности $\pm(0.01-0.02)$.

Пористые тела, спрессованные из наноразмерных порошков тетрагонального и кубического оксидов циркония и магниево-алюминиевой шпинели, имеют относительную плотность 0.46, 0.42 и 0.37 соответственно. Эти пористые тела находятся на подстадии Пб (табл. 3). Пористые тела из порошков тетрагонального оксида циркония и магниево-алюминиевой шпинели имеют поровые каналы между агломератами диаметром 230–550 и 400–660 nm соответственно (см. табл. 1). При столь крупных каналах они были спечены до относительной плотности, равной 0.93–0.96 при 1400 и 1700°C соответственно [16,17]. Пористые тела, спрессованные из наноразмерных порошков гидроксидов циркония и иттрия, а также гидроксидов магния и алюминия, имеют относительную плотность 0.75 и 0.80 соответственно. Эти пористые тела находятся на подстадиях Ша и Шб соответственно (см. табл. 3). Пористые тела, спрессованные из порошков гидроксидов циркония и иттрия, имеют поровые каналы между агрегатами диаметром 50–65 nm (рис. 2). При таких малых каналах пористые тела были спечены до относительной плотности, равной 0.93–0.96 при 1100°C [18,19].

Таблица 3
Относительные плотности пористых одно- или двухфракционных систем

Элементы структуры	ρ_{rel}				
	$ZrY(OH)_n$	$t-Zr(Y)O_2$	$c-Zr(Y)O_2$	$Mg(OH)_2 + Al(OH)_3$	$MgAl_2O_4$
Агломераты	0.34	0.26	0.17	0.12	0.16
Агломераты и их фрагменты	0.46	0.35	0.24	0.16	0.22
Агрегаты	0.59	0.53	0.50	0.52	0.40
Агрегаты и их фрагменты	0.79	0.71	0.68	0.70	0.53

Примечание. Абсолютная погрешность относительной плотности $\pm(0.01-0.02)$.

Выводы

Предложенная модель позволяет проследить эволюцию структуры пористого тела, сформированного из агломерированных порошков, на всех стадиях прессования. При приложении давления на первой стадии агломераты проскальзывают друг относительно друга, и к концу стадии пористое тело является однофракционной системой из плотно уложенных агломератов.

На стадии II прессования происходит разрушение агломератов. В начале стадии (подстадия IIa) пористое тело является двухфракционной системой из агломератов и их фрагментов. Первая фракция образует «каркас» из плотно уложенных агломератов, поровые каналы между которыми заполняются второй фракцией, фрагментами разрушившихся агломератов. После того, как агломераты и их фрагменты заняли 85% объема пористого тела, повышение давления приводит к разрушению «каркаса» из агломератов (подстадия IIб). Агломераты постепенно разрушаются на фрагменты, а затем – на агрегаты. Пористое тело содержит относительно большие поровые каналы между агломератами, заполненные их фрагментами, меньшие поровые каналы между фрагментами агломератов и значительно меньшего размера поровые каналы между агрегатами. К концу стадии пористое тело является однофракционной системой из плотно уложенных агрегатов.

На стадии III прессования (порошок с двумя и более уровнями организации) структура пористого тела подобна таковой на второй стадии. Здесь могут быть выделены две подстадии – IIIa и IIIб. Агрегаты образуют «каркас». Основными элементами структуры являются агрегаты и их фрагменты.

Предложенная модель позволяет определять структурные характеристики спрессованного пористого тела при наличии данных о размерах и относительных плотностях структурных элементов порошков (агломератов, агрегатов и т.д.) и относительной плотности спрессованного из них пористого тела. На основе структурных характеристик пористого тела можно прогнозировать параметры его спекания и предполагаемые свойства керамического материала.

1. *А.В. Рагуля, В.В. Скороход*, Консолидированные наноструктурные материалы, Наукова думка, Киев (2007).
2. *S. Fadda, A. Cincotti, A. Concas, M. Pisu, G. Cao*, Powder Technol. **194**, 207 (2009).
3. *A. Balakrishnan, P. Pizette, C.L. Marton, S.V. Joshi, and B.P. Saha*, Acta Mater. **58**, 802 (2010).
4. *П.Г. Черемской*, Методы исследования пористости твердых тел, Энергоатомиздат, Москва (1985).
5. *Г.Я. Акимов, Я.Е. Бейгельзимер, Э.В. Чайка*, ФТВД **13**, № 4, 93 (2003).
6. *A.A. Bukaemsky, D. Barrier, J. Europ. Ceram. Soc.* **29**, 1947 (2009).
7. *Н.С. Кайнарский*, Процессы технологии огнеупоров, Металлургия, Москва (1969).

8. С.В. Габелков, В.В. Макаренко, Ю.П. Курило, А.Г. Миронова, М.П. Старолат, Р.В. Тарасов, А.Г. Шепелев, Огнеупоры и техническая керамика № 12, 41 (2006).
9. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, М.П. Старолат, Н.Ф. Андреевская, ФТВД 19, № 3, 94 (2009).
10. S.V. Gabelkov, R.V. Tarasov, N.S. Poltavtsev, Functional Materials 14, 187 (2007).
11. S.V. Gabelkov, R.V. Tarasov, N.S. Poltavtsev, Yu.P. Kurilo, M.P. Starolat, N.F. Andrievskaya, A.G. Mironova, E.G. Ledovskaya, L.M. Litvinenko, and F.V. Belkin, Inorg. Mater. 43, 398 (2007).
12. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, Л.М. Литвиненко, Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології 6, 1315 (2008).
13. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, Л.М. Литвиненко, ФТВД 18, № 2, 98 (2008).
14. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, Ядерна та радіаційна безпека № 3, 36 (2010).
15. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, М.А. Одейчук, ФТВД 20, № 1, 33 (2010).
16. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, Н.С. Полтавцев, М.П. Старолат, А.В. Пилипенко, А.Г. Миронова, Вестник НТУ «ХПИ», тем. вып. Химия, химическая технология и экология № 39, 136 (2008).
17. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, Н.С. Полтавцев, М.П. Старолат, Е.П. Березняк, А.В. Пилипенко, А.Г. Миронова, Проблеми безпеки атомних електростанцій і Чорнобиля № 10, 85 (2008).
18. Патент України № 79920, С 04 В 35/48, С.В. Габелков, В.С. Кітченко, Л.М. Литвиненко та ін., Бюл. № 11 (2007).
19. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, Н.С. Полтавцев, Н.С. Крышталъ, А.В. Пилипенко, Порошковая металлургия № 5/6, 113 (2011).

С.В. Габелков

МОДЕЛЬ СТРУКТУРИ ПОРИСТОГО ТІЛА, ЯКЕ СПРЕСОВАНО З АГЛОМЕРОВАНИХ ПОРОШКІВ

Запропоновано модель структури пористого тіла, яке спресовано з нанорозмірних порошків, для випадку руйнування агломератів та агрегатів. У рамках моделі пористе тіло при підвищенні тиску проходить такі стадії: сукупність агломератів з пустотами між ними; «каркас» з агломератів; «каркас» з агломератів, порові канали між якими заповнюються їх фрагментами; сукупність агломератів, їх фрагментів та агрегатів; «каркас» з агрегатів, порові канали між якими заповнюються їх фрагментами; сукупність агрегатів, їх фрагментів і «первинних частинок».

Ключові слова: модель, структура, пористе тіло, пресування, агломеровані порошки, агрегати, агломерати, порові канали

S.V. Gabelkov

STRUCTURE MODEL OF POROUS BODY COMPACTED FROM AGGLOMERATED POWDERS

The model of structure of a porous body compacted from nanosized powders is suggested for the case of agglomerate and aggregate destruction. Within the frameworks of the model, the porous body passes the following stages during increasing of pressure: combination of agglomerates with hollows between them; «frame» from agglomerates; «frame» from agglomerates with pore channels filled with their fragments; combination of agglomerates, their fragments and aggregates; «frame» from aggregates and pore channels filled by their fragments; combination of aggregates, their fragments and «primary particles».

Keywords: model, structure, porous body, pressing, agglomerated powders, aggregates, agglomerates, pore channels

Fig. 1. Microphotographs of powders: a and \bar{o} – zirconium and yttrium hydroxides [9] (a – agglomerates, \bar{o} – aggregates); e – zirconia [10]; z – magnesium-aluminate spinel [11] (obtained by the transmission electron microscopy)

Fig. 2. Scanning electronic microscopy of a porous body compacted from powder of zirconium, yttrium hydroxides (chip, heat treatment at 600°C) [19]

Fig. 3. Pressure dependence of the relative density of cubic zirconia powder [6]. I, II, III – number of a stage

Fig. 4. Scheme of structure of a porous body compacted from nanopowders that have at least two levels of organisation (agglomerates, aggregates etc.) at different pressing stages: a – stage I; \bar{o} , e – substages IIa and II \bar{o} , correspondingly; z , ∂ – substages IIIa and III \bar{o} , correspondingly

PACS: 64.80.-v, 64.75.+g, 81.40.-z

А.Г. Васильев

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО РАСПАДА ИНТЕРМЕТАЛЛИДА ТИПА RFe_2 НА СОРБЦИЮ ВОДОРОДА

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

Статья поступила в редакцию 2 ноября 2011 года

Экспериментально установлено, что развивающийся в интерметаллиде $Tb_{0.33}Dy_{0.67}Fe_2$ фазовый распад существенно замедляет процессы сорбции. Время, необходимое для насыщения интерметаллида водородом при отсутствии превращений, в 9 раз меньше, чем при развитии фазового распада.

Ключевые слова: интерметаллид, водород, сорбция, фазовый распад, кинетика

Введение

Исследования взаимодействия водорода со сплавами лантаноидов тербия и диспрозия с железом в настоящее время вызывают большой интерес. Это связано, во-первых, с тем, что гидриды указанных материалов перспективны для аккумулирования водорода [1,2]. Во-вторых, эти материалы обладают гигантской магнитострикцией, что позволяет широко использовать их для производства мощных приводов малых перемещений (например, для адаптивной оптики крупных телескопов-рефлекторов), источников звука огромной мощности, сверхмощных ультразвуковых излучателей. Для успешного применения редкоземельных магнитострикционных материалов важно преодолеть недостаток – плохую податливость механической обработке [3,4].

Для изготовления изделий используют порошки RFe_2 . Интерметаллиды RFe_2 – хрупкие материалы. Но механический размол сплава не пригоден для получения порошков, поскольку материал легко окисляется в воздухе и теряет свои уникальные свойства. При поглощении водорода в больших количествах слитки разрушаются и образуются необходимые для изготовления изделий порошки. Но, попадая внутрь сплава, водород ухудшает его уникальные магнитные свойства, поэтому водород необходимо удалить из сплава. Для десорбции водорода требуется произвести нагрев сплава, который сопровождается такими фазовыми превращениями: аморфное превращение; распад сплава на фазы RH_2 и α -Fe; рекомбинация начального состава

сплава [5–7]. Управляя давлением водорода, скоростью нагрева или временем выдержки, можно получать материал разной дисперсности и структуры. Такую водородную обработку называют HDDR-процессом [7].

Данная работа посвящена исследованию влияния фазового распада на кинетику сорбции $Tb_{0.33}Dy_{0.67}Fe_2$. Исследование кинетики сорбции водорода интерметаллидом важно для развития технологий аккумулирования водорода и водородной обработки этого класса материалов. Результаты работы также могут быть интересны для построения и развития моделей индуцированных водородом диффузионных фазовых превращений.

Материал для исследований и способ водородной обработки

Материалы для исследований получали из электролитического железа 99.99% чистоты и редкоземельных металлов Tb и Dy 99.9% чистоты. Интерметаллид $Tb_{0.33}Dy_{0.67}Fe_2$ выплавляли в атмосфере аргона, используя индукционную печь. Полученный сплав гомогенизировали в вакууме при температуре 1273 К в течение 24 h.

Перед обработкой образец активировали к сорбции водорода. Его помещали в вакуум (давление остаточных газов не превышало 10^{-6} torr), нагревали до 873 К и выдерживали при этой температуре 60 min. Затем температуру понижали до необходимого уровня. В реакционную камеру напускали водород из резервной емкости до давлений порядка 16.2 kPa. Накануне эксперимента резервную емкость в течение 1 s предварительно заполняли водородом непосредственно через мембрану из палладиевого сплава. После этого вентиль, соединяющий реакционную камеру и резервную емкость, перекрывали, и в дальнейшем количество водорода в реакционной камере не изменяли.

Масса образца для одного эксперимента составляла 0.4 g. Соотношение объема реакционной камеры и массы образца позволило регистрировать изменение давления в реакционной камере. Манометрическое устройство установки способно регистрировать изменение давления с точностью до 54 Pa.

Результаты экспериментов

Исследование кинетики сорбции водорода интерметаллидом $Tb_{0.33}Dy_{0.67}Fe_2$ проводили при 448 и 873 К. Эти значения температуры выбраны по следующим соображениям. Из экспериментов группы японских [5] и российских [6] исследователей известно, что при температуре, близкой к 425 К, интерметаллиды данного класса активно сорбируют водород. В этих условиях отсутствуют индуцированные водородом фазовые превращения, такие как аморфизация сплава или фазовый распад. Из работ [8,9] известно также, что при температуре 873 К в интерметаллиде активно развивается индуцированный водородом фазовый распад.

В экспериментах была использована установка, регистрирующая изменение магнитного состояния материала в реальном времени и благодаря этому

фиксирующая процесс фазового распада в образце [8]. Перед водородной обработкой проводили фазовый контроль сплавов, после обработки – фазовый контроль полученных продуктов. Для этого выполняли рентгеноструктурный анализ проб на дифрактометре ДРОН-3. На дифрактограммах продуктов водородной обработки при температуре 448 К присутствовали дифракционные максимумы, соответствующие насыщенному водородом интерметаллиду, а при температуре 873 К – максимумы, соответствующие фазам TbH_2 и $\alpha\text{-Fe}$. Следовательно, фазовый распад при этой температуре полностью завершился. Таким образом, было подтверждено, что сорбция водорода при температуре 448 К не сопровождалась каким-либо фазовым превращением, а при температуре 873 К наблюдался фазовый распад интерметаллида.

После напуска водорода в реакционную камеру ежеминутно табулировали показания манометрического устройства установки при температурах 448 и 873 К (таблица). Это позволило построить кривые изменения давления водорода в реакционной камере (рис. 1).

Таблица

Ежеминутные показания манометрического устройства установки при температурах 448 и 873 К

T, K	Величина давления (kPa), измеренная через интервал времени (min)											
	t_0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
448	16.2	14.55	13.69	13.26	13.15	13.09	медленное понижение			13.04		
873	15.7	15.44	15.01	14.69	14.36	14.04	13.72	13.39	13.07	12.74	12.53	12.31
		12	13	14	15	16	17	20	34	47	60	81
		12.2	12.1	12.0	11.93	11.88	11.83	11.77	11.66	11.56	11.45	11.34*

Примечание. t_0 – начальный момент времени; * – в дальнейшем давление не изменялось.

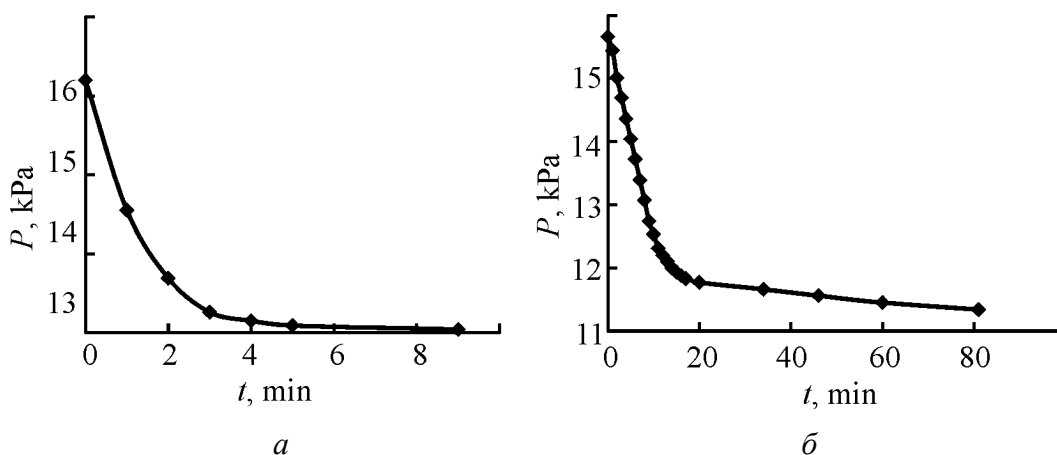


Рис. 1. Зависимость изменения давления в реакционной камере от времени: а – $T = 448 K$, б – $873 K$

Первичные результаты экспериментов показывают, что развивающийся в интерметаллиде фазовый распад существенно влияет на процессы сорбции водорода. Из-за фазового распада сорбция существенно замедляется. Время, необходимое для насыщения материала водородом, возрастает в девять раз.

Для сравнения процессов сорбции при различной температуре, построены нормированные кинетические кривые (рис. 2). За единицу завершенности процесса сорбции принято максимальное понижение давления водорода в эксперименте. Отношение величины понижения давления в определенный момент времени к его максимальной величине дает долю завершенности процесса сорбции ξ . На рис. 2 также представлена нормированная кинетическая кривая фазового распада интерметаллида.

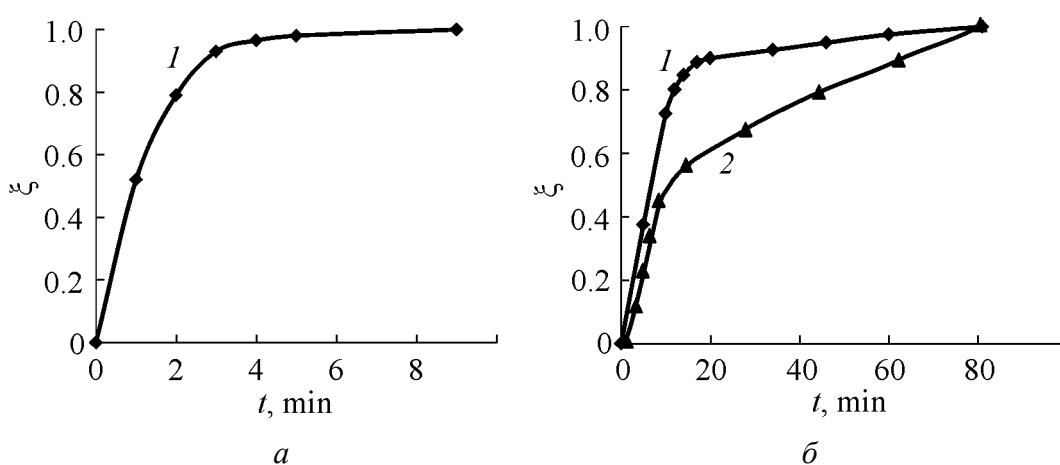


Рис. 2. Нормированные кинетические кривые: *а* – $T = 448$ К, *б* – 873 К; 1 – сорбция, 2 – фазовый распад

Нормированная кинетическая кривая сорбции при температуре 448 К хорошо описывается уравнением вида

$$\xi = 1 - \exp(-\alpha t). \quad (1)$$

Это хорошо подтверждает зависимость $\ln(1/(1-\xi))$ от времени, представленная на рис. 3, I. Нормированная кинетическая кривая сорбции при температуре 873 К не описывается уравнением (1). Уравнение вида (1) получается при решении задачи диффузионного заполнения частицы материала водородом для начальных и граничных условий, соответствующих данному эксперименту [10]. Таким образом, кинетика сорбции водорода интерметаллидом при отсутствии в материале фазовых превращений контролируется диффузией водорода. Развивающийся фазовый распад существенно влияет на процесс сорбции.

Для выявления главного контролирующего процесса часто анализируют зависимость скорости сорбции от времени [1,11]. Такие зависимости пред-

ставлены на рис. 3, II. Для температуры 448 К изменению скорости сорбции со временем вполне соответствует процесс, когда диффузия водорода является наиболее медленной. Для температуры 873 К скорость сорбции вначале практически не меняется. Такое возможно, когда процесс сорбции контролируется на границе раздела фаз газ–твердое тело [1,11].

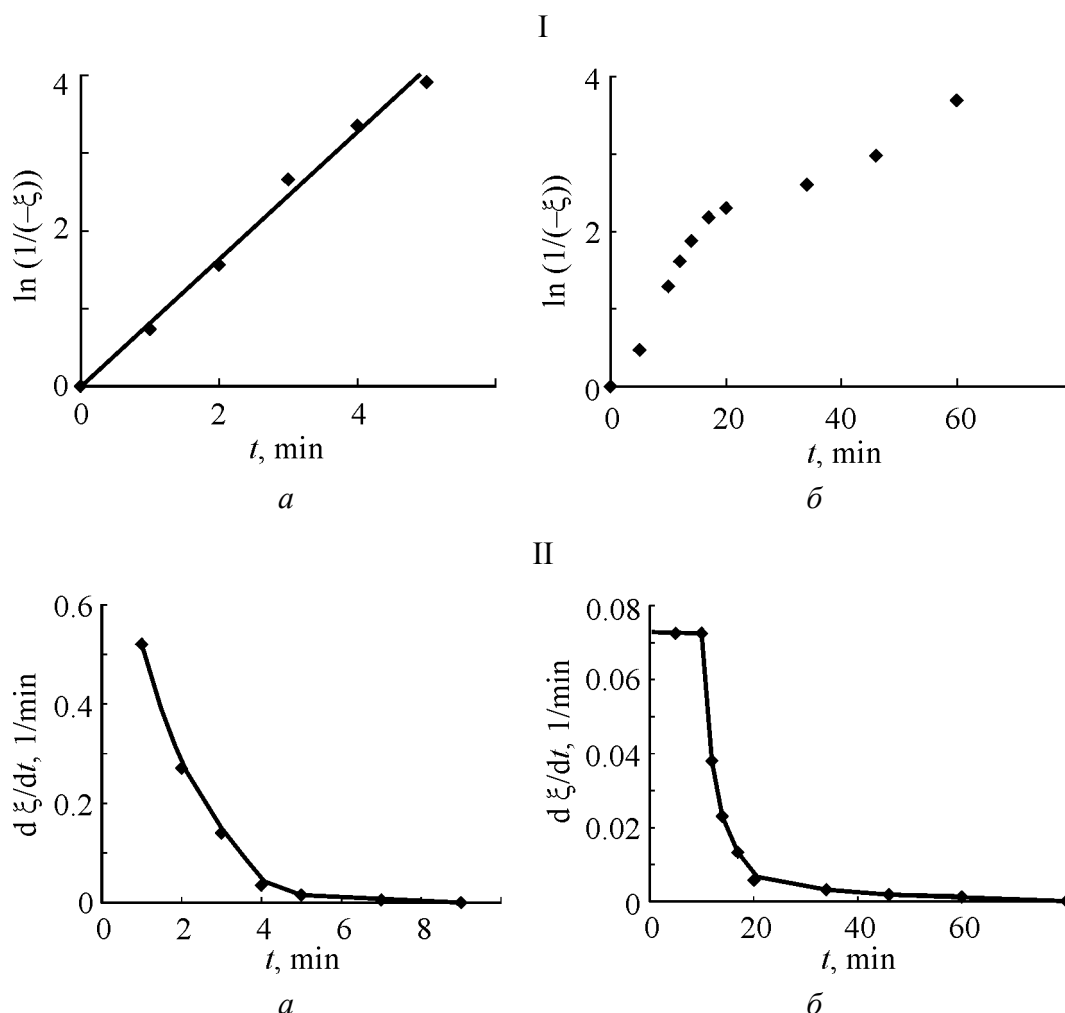


Рис. 3. Зависимости $\ln(1/(1-\xi))$ (I) и скорости сорбции $d\xi/dt$ (II) от времени: а – $T = 448$ К, б – 873 К

Таким образом, можно предположить, что развивающийся фазовый распад существенно изменяет условия на границе раздела фаз газ–твердое тело. При этом в таких условиях проходит 75% всей сорбции. По виду зависимости скорости сорбции от времени можно предположить [11], что на последнем этапе процесса сорбция контролируется диффузией водорода. Влияние фазового распада на сорбцию водорода этим не ограничивается. Сопоставление величин скорости сорбции при указанных температурах свидетельствует, что фазовый распад замедляет сорбцию даже в самом начале превращения.

Выводы

Экспериментально исследована кинетика сорбции водорода интерметаллидом $Tb_{0.33}Du_{0.67}Fe_2$ в изотермических условиях при температурах 448 и 873 К. При первой температуре сорбция водорода не вызывает каких-либо фазовых превращений в интерметаллиде, при второй – развивается его фазовый распад на фазы RH_2 и α -Fe. Установлено, что в случае развития фазового распада сорбция водорода протекает значительно медленнее – процесс замедляется в 9 раз. Получены эмпирические скорости процесса сорбции. Установлено, что при температуре 448 К процесс сорбции контролируется диффузией водорода. При температуре 873 К для 75% процесса сорбции ее скорость постоянна, затем она монотонно убывает до нуля. При температуре 873 К сорбция водорода и фазовый распад завершаются одновременно.

1. Б.П. Тарасов, М.В. Лотоцкий, В.А. Яртысь, Российский химический журнал **50**, № 6, 34 (2006).
2. Б.А. Колачев, Р.Е. Шалин, А.А. Ильин, Сплавы накопители водорода, Металлургия, Москва (1995).
3. К.П. Белов, Соросовский образовательный журнал № 3, 112 (1998).
4. Ю.А. Фридман, Ф.Н. Клевец, А.П. Войтенко, ФТТ **52**, 1316 (2010).
5. N.K. Zaikov, N.V. Mushnikov, V.S. Gaviko, A.Ye. Yermakov, Int. J. Hydrogen Energy **22**, 249 (1997).
6. K. Aoki, K. Mory, H. Onodera, T. Masumoto, J. Alloys Comp. **253–254**, 106 (1997).
7. T. Takeshita, J. Alloys Comp. **193**, 231 (1993).
8. V.A. Goltsov, A.G. Vasiljev, N.N. Vlasenko, D. Fruchart, Int. J. Hydrogen Energy **24**, 909 (1999).
9. A.G. Vasiljev, N.N. Vlasenko, V.A. Goltsov, D. Fruchart, Metallofiz. Noveishie Tekhnol. **21**, № 11, 87 (1999).
10. Е. Фром, Е. Гебхард, Газы и углерод в металлах, Металлургия, Москва (1980).
11. Б.А. Колачев, А.А. Ильин, В.А. Лавренко, Ю.В. Левинский, Гидридные системы, Металлургия, Москва (1992).

А.Г. Васильев

ВПЛИВ ФАЗОВОГО РОЗПАДУ ІНТЕРМЕТАЛІДА ТИПУ RFe_2 НА СОРБЦІЮ ВОДНЮ

Експериментально встановлено, що фазовий розпад, який розвивається в інтерметаліді $Tb_{0.33}Du_{0.67}Fe_2$, суттєво уповільнює процеси сорбції. Час, необхідний для насичення інтерметаліда воднем під час відсутності перетворень, у 9 разів менший, ніж під час розвитку фазового розпаду.

Ключові слова: інтерметалід, водень, сорбція, фазовий розпад, кінетика

A.G. Vasiljev

EFFECT OF PHASE DECOMPOSITION OF THE RFe_2 INTERMETALLIC ON HYDROGEN SORPTION

It was experimentally established that phase decomposition progressing in the $Tb_{0.33}Dy_{0.67}Fe_2$ intermetallic decelerates sorption processes substantially. The time required for hydrogen saturation of an intermetallic without transformations is 9 times shorter than that of progressing phase decomposition.

Keywords: intermetallic, hydrogen, sorption, phase decomposition, kinetics

Fig. 1. Time dependence of the pressure in the reaction chamber: $a - T = 448$ K, $b - 873$ K

Fig. 2. Normalized kinetic curves: $a - T = 448$ K, $b - 873$ K; 1 – sorption, 2 – phase decomposition

Fig. 3. Time dependences of $\ln(1/(1 - \xi))$ (I) and sorption rate $d\xi/dt$ (II): $a - T = 448$ K, $b - 873$ K

PACS: 81.20.Sh, 81.40.-z

Ю.В. Возняк

СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ
ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОЙ УГЛОВОЙ ЭКСТРУЗИИ.
ВЛИЯНИЕ СХЕМЫ ДЕФОРМАЦИИ

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

Статья поступила в редакцию 23 августа 2011 года

Рассмотрены возможности новых методов твердофазной структурной модификации кристаллизующихся полимеров, основанных на деформации простым сдвигом: равноканальной угловой (РКУЭ) и равноканальной многоугловой (РКМУЭ) экструзии. Показано влияние схемы деформации, ее основных параметров (интенсивности деформации, величины накопленной деформации) и маршрута деформирования на физико-механические свойства полимеров. В случае РКМУЭ обсуждены особенности формирования нового комплекса деформационно-прочностных характеристик кристаллизующихся полимеров.

Ключевые слова: равноканальная угловая экструзия, равноканальная многоугловая экструзия, кристаллизующиеся полимеры, физико-механические свойства

Введение

В настоящее время модификация полимеров, выпуск которых освоен промышленностью, – один из основных способов создания материалов с новым комплексом свойств. Среди физических методов модификации весьма перспективными представляются методы, обеспечивающие создание ориентационного порядка путем пластической деформации в твердом состоянии. К их числу относятся одно- или двухосная вытяжка, одноосное сжатие, прокатка, волочение, плоскодеформационное сжатие или прокатка, экструзия через фильеру, комбинация вытяжки с прокаткой или гидростатическим сжатием [1,2].

В последние годы проявляется значительный интерес к новым методам формирования ориентационного порядка в полимерах, основанным на интенсивной пластической деформации (ИПД), осуществляемой в условиях простого сдвига. Главной отличительной чертой таких методов ИПД является способность накапливать в обрабатываемых материалах значительную пластическую деформацию, сохраняя заготовку в неиз-

менном виде [3]. К числу наиболее широко используемых методов ИПД полимерных материалов относятся равноканальная угловая экструзия и ее модифицированный вариант – равноканальная многоугловая экструзия [4].

Целью настоящей статьи является сравнение возможностей указанных методов для повышения физико-механических свойств кристаллизующихся полимеров.

Результаты и их обсуждение

Потенциальными факторами, определяющими характер процессов РКУЭ (рис. 1,а) и РКМУЭ (рис. 1,б), являются интенсивность деформации (величина внутреннего и внешнего углов пересечения каналов), величина накопленной деформации (количество циклов экструзии или зон пластической деформации), маршрут обработки, температура заготовки и скорость ее деформирования, условия трения, величина противодействия.

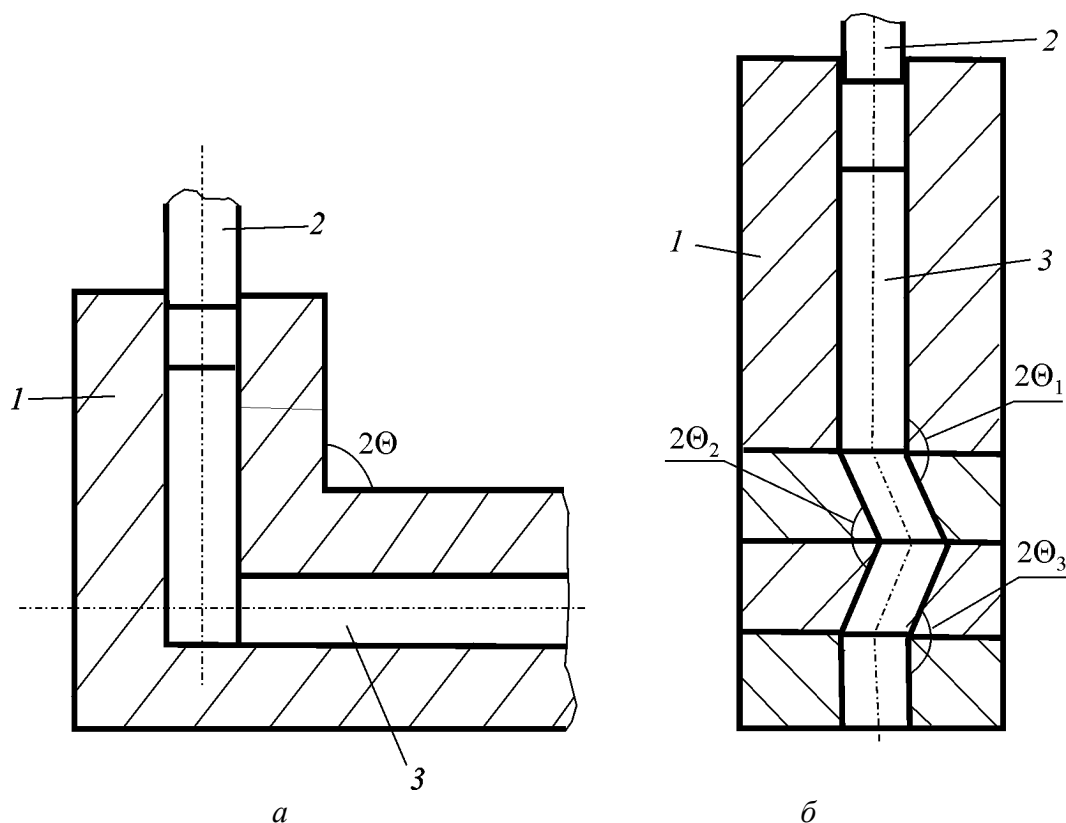


Рис. 1. Схемы процессов РКУЭ (а) и РКМУЭ (б): 1 – контейнер, 2 – пуансон, 3 – полимерная заготовка

Интенсивность деформации $\Delta\Gamma_i$ и величина накопленной деформации ϵ определяются по формулам [3]:

$$\Delta\Gamma_i = 2\text{ctg}\theta_i, \quad (1)$$

$$\varepsilon = 2N \sum_{i=1}^n \frac{\operatorname{ctg} \theta_i}{\sqrt{3}}, \quad (2)$$

где θ_i – половинный угол пересечения каналов, n – число углов пересечения каналов, N – количество циклов экструзии.

В работах [5–18] изучено влияние интенсивности деформации, величины накопленной деформации, маршрута деформирования в случае РКУЭ на структуру и свойства ряда кристаллизующихся полимеров: полиэтилена низкой и высокой плотности (ПЭНП, ПЭВП), полипропилена (ПП), полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полиамида (ПА-6, ПА-12). Основной целью большинства работ было исследование возможности формирования в полимерах значительной молекулярной ориентации, сопровождающейся повышением механических свойств.

Сравнение результатов рентгеноструктурных исследований [6], выполненных на экструдатах ПП и ПЭВП, полученных при варьировании интенсивности деформации, показало, что при $\Delta\Gamma = 2.0$ ($2\theta = 90^\circ$) за один цикл достигается более высокий уровень ориентации макромолекул, чем в случае $\Delta\Gamma = 0.41$ ($2\theta = 135^\circ$). Абсолютные значения степени кристаллической ориентации превышают также те, что имеют место в случае $\Delta\Gamma = 0.41$ и при большей величине накопленной деформации ε . Установлено снижение интенсивности накопления деформации с ростом ε . Поскольку создание молекулярной ориентации в полимерах влияет на их свойства, можно ожидать, что в первом случае ($\Delta\Gamma = 2.0$) в экструдатах будет достигаться и более высокий уровень механических свойств.

Особенностью РКУЭ-технологии по сравнению с другими методами ориентации (например, волочением, прокаткой, биаксиальной ориентацией) является возможность создавать управляемые моды молекулярной ориентации в объемных полимерных материалах путем изменения направления сдвига, что достигается варьированием угла пересечения каналов и маршрута выдавливания заготовок [6,7,9,14]. В частности, влияние маршрутов деформации рассмотрено в работе [9] на примере ПЭТФ. Использовали маршрут *A*, когда ориентация заготовки остается неизменной при каждом проходе, и маршрут *C*, когда после каждого цикла заготовка поворачивается вокруг своей продольной оси на угол 180° . Показано, что маршрут *C* по отношению к *A* обеспечивает более сбалансированные механические свойства, т.е. их различие в продольном и поперечном направлениях экструдатов в первом случае менее выражено.

Установленные закономерности авторы объясняют существованием кристаллических α - и β -ламелей, детальное обсуждение эволюции которых выполнено в работе [7]. Маршрут *A* создает пластинчатые образования, а *C* – более однородную структуру в экструдатах с макрофибриллами, имеющими большую толщину и менее ориентированными, чем в случае маршрута *A*. Отсюда – меньшая зависимость механических свойств от направления вырезки образцов.

Полученные результаты согласуются с данными работы [6], где для ПЭВП показана реализация более гомогенной деформации в случае маршрута С. При этом для обоих маршрутов формирование устойчивой гомогенной ориентированной структуры достигается после нескольких циклов деформирования. Следует, однако, отметить, что достигаемый прирост свойств экструдатов незначителен [7–9]. Указанное обстоятельство связано с тем, что процесс РКУЭ кристаллизующихся полимеров осуществлялся при комнатной температуре, которая далека от оптимальной. Согласно работам [19,20], например, для ПА-6 таковой является температура экструзии 423 К. В то же время осуществление многопроходной РКУЭ при повышенных температурах, обеспечивая большую величину накопленной деформации, усложняет процесс и делает его неэффективным из-за релаксации напряжений, происходящей при остывании и последующем нагреве деформированного полимера.

Проведенные ранее исследования показали, что РКУЭ является эффективным методом структурной модификации кристаллизующихся полимеров, позволяющим формировать в них контролируемый ориентационный порядок и связанный с ним уровень физико-механических свойств. Недостатком процесса РКУЭ является его низкая эффективность в случае осуществления многопроходной экструзии при повышенных температурах, обеспечивающих большую величину накопленной деформации. Решение этой задачи возможно за счет разработки новых технологических приемов РКУЭ, а также реализации альтернативных методов ИПД.

По сравнению с устройством РКУЭ устройство для РКМУЭ позволяет осуществлять процесс при повышенных температурах экструзии с большой величиной накопленной деформации за один цикл выдавливания, задавая требуемую степень молекулярной ориентации; варьировать положение плоскостей сдвига; производить многоцикловую экструзию без извлечения заготовки из деформирующего блока прямым и обратным перемещением материала относительно деформирующих втулок; изменять параметры напряженного состояния материала в верхних зонах деформаций путем варьирования количества и высоты втулок и углов пересечения их каналов, а также за счет деформации фальш-заготовок в нижерасположенных зонах.

В работах [20–28] исследовано влияние РКМУЭ на структуру и свойства ПЭНП, ПЭВП, ПЭТФ, ПА-6. Показано, что рост интенсивности деформации и величины накопленной деформации способствует повышению плотности ρ , модуля упругости E , пределов текучести σ_y и прочности σ_t кристаллизующихся полимеров. При этом в случае одинаковых величин ε они тем больше, чем выше значения ΔG . По сравнению с РКУЭ предлагаемый вид обработки позволяет накапливать большие деформации за один цикл процесса, что обуславливает более высокий уровень физико-механических свойств (таблица). В случае РКМУЭ выявлено отличное от традиционного для твердофазной экструзии поведение пластичности (деформации текучести ε_y и разрушения ε_b). Оно состоит в том, что, начиная с определенных

значений ε , величины ε_y и ε_b выходят на постоянный уровень. При осуществлении, например, экструзии через коническую фильеру пластичность непрерывно снижается с ростом накопленной деформации.

Таблица

Влияние РКМУЭ и РКУЭ на характеристики ПЭВП

Схема деформации	$\Delta\Gamma_1$	ε	ρ , g/cm ³	σ_y	E	ε_v , %	σ_y	σ_t	E	ε_y	ε_b
				МПа			МПа			%	
				сжатие			растяжение				
Исходное состояние	—	—	0.962	22	215	30.0	20	22	220	30.0	520
РКМУЭ	0.54	4.0	0.967	41	416	25.0	45	48	440	25.0	450
	0.54	6.7	0.969	54	470	25.4	58	60	520	25.0	460
	0.83	6.7	0.970	60	540	23.4	60	64	625	24.0	450
	0.83	11.4	0.970	64	620	23.4	65	68	705	23.6	440
РКУЭ	2.0	1.2	0.966	40	410	26.0	34	35	370	25.8	465

Установлено, что в случае РКМУЭ величина анизотропии микротвердости ΔH , характеризующая разницу в прочностных свойствах в продольном и поперечном сечениях экструдатов ($\Delta H = 1 - \frac{\bar{H}^\perp}{\bar{H}^\parallel}$, где \bar{H}^\perp , \bar{H}^\parallel – средние значения микротвердости соответственно в поперечном и продольном сечениях экструдатов), уменьшается с ростом ε . Такая закономерность объясняется знакопеременным характером деформации при РКМУЭ, формирующим в экструдате преимущественно микроскопическую молекулярную ориентацию, и также отличается от наблюдаемой при традиционном варианте твердофазной экструзии, когда анизотропия прочностных свойств увеличивается с ростом накопленной пластической деформации.

Таким образом, наличие в устройстве РКМУЭ нескольких зон сдвиговой деформации позволяет накапливать большие пластические деформации за один цикл процесса и одновременно обеспечивать высокую однородность распределения деформации по сечениям полимерной заготовки. Как результат, достигается более существенное по сравнению с РКУЭ повышение физико-механических свойств. При этом РКМУЭ обеспечивает низкую анизотропию свойств в продольном и поперечном сечениях получаемых изделий.

Выводы

РКУЭ и РКМУЭ являются новыми эффективными методами структурной модификации кристаллизующихся полимеров. В отличие от традиционных способов реализации твердофазной экструзии, они не приводят к изменению геометрии полимерной заготовки. Варьируя интенсивность деформации, величину накопленной деформации, маршрут деформирования, можно в ши-

роких пределах осуществлять регулирование комплекса свойств в заданном направлении и получать изделия с необходимыми физико-механическими характеристиками.

1. I.M. Ward, P.D. Coates, M.M. Dumoulin, Solid phase processing of polymers, Hanser Gardner, Munich (2000).
2. В.А. Белошенко, Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Твердофазная экструзия полимеров, Наукова думка, Киев (2008).
3. V.M. Segal, Mater. Sci. Eng. **A271**, 322 (1999).
4. Y.E. Beygelzimer, V.A. Beloshenko, in: Encyclopedia of polymer science and technology, J.I. Kroschwitz (ed.), Hoboken, Wiley (2004).
5. H.-J. Sue, C.K.-Y. Li, J. Mater. Sci. Lett. **17**, 853 (1998).
6. B. Campbell, G. Edward, Plast. Rubb. Comp. **28**, 467 (1999).
7. Z.-Y. Xia, H.-J. Sue, T.P. Rieker, Macromolecules **33**, 8746 (2000).
8. Z. Xia, H.-J. Sue, A.J. Hsieh, J. W.-L. Huang, J. Polym. Sci. **B39**, 1394 (2001).
9. Z. Xia, T. Hartwig, H.-J. Sue, J. Macromol. Sci. **B43**, 385 (2004).
10. A. Phillips, P. Zhu, G. Edward, Macromolecules **39**, 5796 (2006).
11. J.I. Weon, H.-J. Sue, Polymer **46**, 6325 (2005).
12. J.I. Weon, Z.-Y. Xia, H.-J. Sue, J. Polym. Sci. **B43**, 3555 (2005).
13. X. Chen, A. Galeski, G.H. Michler, Polymer **47**, 3171 (2006).
14. J. Ma, G.P. Simon, G.H. Edward, Macromolecules **41**, 409 (2008).
15. R. Boulahia, J.M. Gloaguen, F. Zairi, M. Nait-Abdelaziz, R. Sequela, T. Boukharouba, J.M. Lefebvre, Polymer **50**, 5508 (2009).
16. B. Aour, F. Zairi, R. Boulahia, M. Nait-Abdelaziz, J.M. Gloaguen, J.M. Lefebvre, Comput. Mater. Sci. **45**, 646 (2009).
17. B. Aour, F. Zairi, M. Nait-Abdelaziz, J.M. Gloaguen, J.M. Lefebvre, Key Eng. Mater. **424**, 71 (2009).
18. T. Wang, S. Tang, J. Chen, J. Appl. Polym. Sci. **122**, 2146 (2011).
19. H.-J. Sue, H. Dilan, C.K.-Y. Li, Polym. Eng. Sci. **39**, 2505 (1999).
20. V.A. Beloshenko, V.N. Varyukhin, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, Polym. Eng. Sci. **50**, 1000 (2010).
21. В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, Ю.В. Возняк, ФТВД **15**, № 1, 107 (2005).
22. В.А. Белошенко, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк, Пласт. массы № 1, 41 (2008).
23. В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, Ю.В. Возняк, Докл. РАН **409**, 351 (2009).
24. В.А. Белошенко, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк, Высокомол. соединения **A51**, 1473 (2009).
25. В.О. Білошенко, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк, Хім. пром. України № 2, 51 (2009).
26. В.О. Білошенко, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк, Хім. пром. України № 1, 42 (2010).
27. V.A. Beloshenko, V.N. Varyukhin, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, Polym. Eng. Sci. **51**, 1092 (2011).
28. V.A. Beloshenko, V.N. Varyukhin, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, High Press. Res. **31**, 153 (2011).

Ю.В. Возняк

**ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРІВ, ЩО КРИСТАЛІЗУЮТЬСЯ,
ПІСЛЯ РІВНОКАНАЛЬНОЇ КУТОВОЇ ЕКСТРУЗІЇ.
ВПЛИВ СХЕМИ ДЕФОРМАЦІЇ**

Розглянуто можливості нових методів твердофазної структурної модифікації полімерів, що кристалізуються, які засновані на деформації простим зсувом: рівноканальної кутової (РККЕ) і рівноканальної багатокутової (РКБКЕ) екструзії. Показано вплив схеми деформації, її основних параметрів (інтенсивності деформації, величини накопиченої деформації) і маршруту деформування на фізико-механічні властивості полімерів. У разі РКБКЕ обговорено особливості формування нового комплексу деформаційно-міцнісних характеристик полімерів, що кристалізуються.

Ключові слова: рівноканальна кутова екструзія, рівноканальна багатокутова екструзія, полімери, що кристалізуються, фізико-механічні властивості

Yu.V. Voznyak

**PROPERTIES OF SEMICRYSTALLINE POLYMERS
AFTER EQUAL-CHANNEL ANGULAR EXTRUSION.
EFFECT OF THE DEFORMATION SCHEME**

Potentialities of a new simple shear-based schemes of the solid-phase extrusion of semicrystalline polymers, namely, equal channel angular extrusion (ECAE) and equal channel multiple angular extrusion (ECMAE), have been considered. The effect of the scheme of deformation, its main parameters (deformation intensity and the value of accumulated plastic strain) and deformation route on the physical and mechanical of polymer is presented. For the ECMAE, the peculiarities of formation of a new complex of deformation and strength characteristics of semicrystalline polymers are discussed.

Keywords: equal-channel angular extrusion, equal-channel multiangular extrusion, semicrystalline polymers, physical and mechanical properties

Fig. 1. Schemes of ECAE (*a*) and ECMAE (*b*) processes: 1 – die, 2 – punch, 3 – polymeric billet

PACS: 82.35.Lr

Б.Б. Колупаев¹, В.В. Клепко¹, Е.В. Лебедев¹, Б.С. Колупаев²

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ В T - P -РЕЖИМЕ НА ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА, ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ И ПОЛИСТИРОЛА

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, г. Киев, 02160, Украина
E-mail: Boris.Kolupaev@gmail.com

²Ровенский государственный гуманитарный университет Министерства образования и науки, молодежи и спорта Украины
ул. Остафова, 31, г. Ровно, 33000, Украина

Статья поступила в редакцию 2 ноября 2011 года

Приведены результаты экспериментальных исследований тепловых свойств (теплоемкости, теплопроводности) образцов поливинилхлорида (ПВХ), поливинилбутираля (ПВБ), полистирола (ПС), полученных в режиме температура–давление. Показано, что повышение давления более 100–120 МПа приводит к их нелинейному изменению. Обсуждаются процессы структурного упорядочения среды, вызванного изменением давления в диапазоне 10–300 МПа.

Ключевые слова: свободный объем, тепловые свойства, теплоемкость, теплопроводность, T - p -режим

Введение

Знание тепловых свойств полимеров играет важную научно-практическую роль в процессе получения, переработки и эксплуатации готовых изделий [1]. При этом наиболее актуальными выступают исследования поведения линейных гибкоцепных полимеров во внешних силовых и температурных полях, с помощью которых формируют их структуру и свойства [2]. Установлено [3], что некоторые эффекты влияния давления p на комплекс свойств материала являются общими для широкого класса веществ. Их рассмотрение в случае полимеров [4] позволило сделать заключение о необходимости классификации давлений. Предложено различать два режима давления: T - p и p - T [2]. Первый режим отличается от второго тем, что исходный полимер и/или гетерогенную систему на его основе помещают в предварительно разогретую пресс-форму и только после этого прикладывают необходимое (в дальнейшем мы будем называть его технологическим) давление.

В основном [5] теплофизические свойства полимеров исследуют в зависимости от величины гидростатического давления. При этом, как правило, не существует однозначной интерпретации полученных результатов с точки зрения молекулярно-кинетической теории. Однако наибольший научно-практический интерес представляют исследования поведения полимерных систем, сформированных в определенных T - p -условиях [6]. К сожалению, таких работ не достаточно для того, чтобы сделать научно обоснованные выводы и рекомендации относительно технологии получения и эксплуатации полимерных материалов. Цель данной работы – экспериментально изучить тепловые свойства образцов ПВХ, ПВД, ПС, сформированных в изотермических условиях при высоких технологических давлениях.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования выбраны одни из наиболее распространенных в промышленности типичных представителей линейных гибкоцепных полимеров: пересажженный ПВХ-С-63-59 М (ЗАО «Каустик»), температура стеклования $T_g = 354$ К; ПВД – аморфный карбоцепной марки ПШ (ДС-9439, ПО «Лабтех»), $T_g = 330$ К; атактический ПС марки Styron 678E (производства DOW Chemical Company), $T_g = 361$ К.

Образцы готовили методом горячего прессования при $T = T_g + 40$ К в режиме температура–давление при $10.0 \leq p \leq 300.0$ МПа [3]. Акустические свойства систем исследовали на частоте $\omega = 0.4$ МГц импульсным методом совместно с методом вращающейся пластины при продольной деформации и сдвиге [3]. Плотность ρ полимера находили согласно работе [3]. Коэффициент теплопроводности λ и теплоемкость C_p материала определяли с помощью модифицированных установок «ИТ- λ -400», «ИТ-С-400» при скорости нагрева $3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ [3].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты исследований влияния давления прессования при $T = 303$ К на величину плотности ρ образцов ПВХ, ПВД и ПС. Из полученных зависимостей $\rho(p, T)$ следует, что по мере повышения давления p наблюдается изменение плотности материала. Характерно, что в области $p = 10$ – 80 МПа преобладающим является эффект, связанный с линейным уменьшением объема системы. Однако в диапазоне $p = 80$ – 160 МПа происходит более интенсивное изменение величины ρ . При дальнейшем возрастании давления до значения 200 МПа для всех систем в стеклообразном состоянии наблюдается нелинейное увеличение плотности образцов. Рост давления в диапазоне 200 – 300 МПа приводит к появлению области «плато», положение которой зависит от типа полимера.

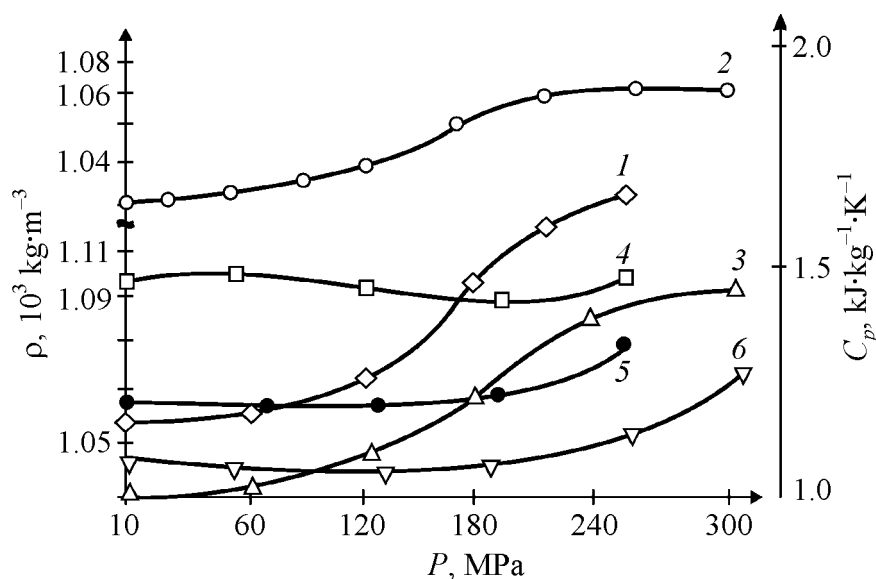


Рис. 1. Зависимость плотности ρ полимерных систем при $T = 303$ К и теплоемкости при $T = 313$ К от величины давления в T - p -режиме: 1 – ПВБ, 2 – ПВХ, 3 – ПС; C_p : 4 – ПВХ, 5 – ПВБ, 6 – ПС

Таким образом, анализ рис. 1 показывает, что для всех исследованных систем графическую зависимость $\rho = f(p)_T$ можно представить в виде трех участков: 1) область давлений до 80 МПа отвечает линейному возрастанию плотности материала; 2) в случае $p = 120$ –200 МПа происходит наиболее интенсивный рост ρ и 3) медленное увеличение ρ при $p = 200$ –300 МПа. Аналитически зависимость $\rho(p, T)$ описывается соотношением

$$\rho(p, T) = \rho(p_{10})_T (1 + \varepsilon)^2, \quad (1)$$

где $\rho(p_{10})_T$ – плотность при $p = 10$ МПа. При $T = 303$ К для ПВХ $\rho(p_{10})_T = 1.401$, для ПВБ – 1.072, для ПС – 1.052; ε – постоянный коэффициент. Значения ε при $T = 303$ К и различных давлениях для исследуемых полимерных систем приведены в таблице.

Таблица

Параметры ε , γ , β для полимерных систем при различных давлениях

Параметр	Материал	Давление, МПа					
		10	60	120	180	240	300
$\varepsilon, 10^{-3}$	ПВХ	3.6	70.0	142.0	214.0	216.0	217.0
	ПВБ	7.4	28.0	180.0	230.0	310.0	330.0
	ПС	6.7	31.0	93.0	107.0	183.0	251.0
γ	ПВХ	1.02	1.03	1.01	1.02	1.05	1.10
	ПВБ	1.01	1.02	1.04	1.04	1.06	1.07
	ПС	1.00	1.02	1.02	1.03	1.12	1.20
β	ПВХ	1.03	1.04	1.00	0.87	0.92	1.20
	ПВБ	1.10	1.12	1.14	1.15	1.17	1.19
	ПС	1.01	1.00	1.00	1.01	1.10	1.32

На рис. 1 также представлены результаты зависимости величины теплоемкости C_p полимерных систем от технологического давления при $T = 313$ К. Характер изменения $C_p = f(p)_T$ для ПВХ, ПВБ и ПС при $10 \leq p \leq 300$ МПа идентичен. Так, в диапазоне $p = 10$ –240 МПа величина $C_p(p)$ незначительно уменьшается, однако при $p \geq 240$ МПа наблюдается интенсивный ее рост. Аналитически зависимость изменения $C_p = f(p)_T$ можно представить как

$$C_p = C(p_{10})_T \beta^\gamma, \quad (2)$$

где $C(p_{10})_T$ – теплоемкость при $p = 10$ МПа. При $T = 313$ К для ПВХ $C(p_{10})_T = 1.56$, для ПВБ – 1.33, для ПС – 1.20; β , γ – постоянные коэффициенты. Значения β и γ при $T = 313$ К и различных давлениях для исследуемых полимерных систем приведены в таблице.

Установлено [7], что по мере повышения величины внешнего давления в T – p -режиме в полимерах наблюдается интенсивное изменение величины коэффициента квазиупругой силы, а также частоты колебаний структурных элементов. При этом в первом приближении [8] можно считать, что

$$C_p = \sum_{i=1}^3 C_i, \quad (3)$$

где $i = 1, 2, 3$; C_1 – соответствует высокочастотному интрамолекулярному колебательному и вращательному движению отдельных атомных групп полимерной цепи (Н, Cl в случае ПВХ; О, –О–СН–О– – ПВБ; Н, R – ПС); C_2 – составляющая низкочастотных акустических колебаний; C_3 – обусловлена вкладом дефектов структуры в энергетическое состояние системы. Для расчета величины энергии связи между атомами цепи главных валентностей ПВХ, ПВБ и ПС используем полуэмпирическое уравнение Морзе [9]:

$$U(a) = D \{ \exp[-2\mu(a - a_0)] - 2 \exp[\mu(a - a_0)] \}, \quad (4)$$

где $U(a)$ – потенциальная энергия системы; D – энергия диссоциации связи; a и a_0 – расстояния между структурными элементами соответственно в какой-либо момент времени и в состоянии равновесия; μ – постоянная, величина которой зависит от амплитуды колебаний взаимодействующих структурных элементов. В первом приближении можно считать, что $da = a - a_0$. Уменьшение под влиянием внешнего давления в T – p -режиме расстояния между атомами на величину da соответствует изменению квазиупругой силы f на величину $df = \frac{\partial^3 U(a)}{\partial a^3}$. В свою очередь, частота колебаний атомов полимерной цепи за счет ее деформации внешним силовым полем изменится на величину

$$-\frac{1}{v} \frac{d \ln v}{da} = -\frac{1}{2f} \frac{df}{da} = \frac{\mu}{2} \frac{4 \exp(-2\mu a_0 |\tau| f) - \exp(-\mu a_0 |\tau| f)}{2 \exp(-2\mu a_0 |\tau| f) - \exp(-\mu a_0 |\tau| f)}, \quad (5)$$

где $\tau = -\frac{1}{a_0} \frac{\partial a(f)}{\partial f}$ – сжимаемость цепи.

Таким образом, по мере повышения давления в T - p -режиме в системе происходят изменения величины квазиупругой силы, а соответственно и частоты колебаний структурных элементов, что проявляется в характере зависимости $C_p = f(p)_T$. Проведенный анализ показал, что в случае ПВХ при $p = 60$ МПа $(\partial C_1 / \partial p)_T = 0$; $(\partial C_2 / \partial p)_T = \psi(U(a), D)$ и величина $C_3 = \phi(p)_T$ уменьшается по мере повышения давления в диапазоне $180 \geq p \geq 10$ МПа. При $p \geq 180$ МПа возрастает потенциал торможения атомных групп, что вызывает увеличение теплоемкости системы (рис. 1).

Считаем, что в дебаевском приближении число колебаний структурных элементов, приходящихся на интервал частот dv , составляет [8]:

$$Z(v) = 4\pi V_0 \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) v^2 dv, \quad (6)$$

где V_0 – объем системы. При этом их ограничивающая частота $v(p)_T$ в случае поперечных и продольных колебаний равна

$$v(p)_T = \left(\frac{9N}{4\pi V(p)} \frac{v_l^3 v_t^3}{v_l^3 + v_t^3} \right)^{1/3}, \quad (7)$$

где $9N$ – число атомов; $V(p)$ – объем системы при давлении p ; v_l, v_t – соответственно скорости распространения продольных и сдвиговых колебаний [7]. Если, следуя [8], макромолекулу ПВХ, ПБВ, ПС представить в виде линейной цепи типа $ABAB\dots$, в которой поочередно расположены два структурных элемента массами M_A и M_B (пусть $M_B < M_A$), тогда величина коэффициента квазиупругой связи между ними f по цепи главных валентностей составит

$$f = \frac{(\omega_D^l)^2 M_A M_B}{2(M_A + M_B)}, \quad (8)$$

где $\omega_D^l = \left(\frac{6\pi^2 N}{V(p)} \right)^{1/3} v_l$ – ограничивающая частота Дебая [8].

Поскольку каждый структурный элемент макромолекулы подвержен действию сил интермолекулярного взаимодействия [3], в предположении, что колебания сдвига масс M_A и M_B обусловлены деформацией валентных углов и гибкостью цепи, соответствующие силовые константы f_1 и f_2 определим как

$$f_1 = \frac{(\omega_D^t)^2 M_A}{16}, \quad (9)$$

$$f_2 = \frac{(\omega_D^t)^2 M_B}{16}, \quad (10)$$

где $\omega_D^t = \left(\frac{6\pi^2 N}{V(p)} \right)^{1/3} v_t$. Согласно такому структурному подходу с учетом нали-

чия в ПВХ, ПВБ и ПС различных по массе боковых групп, провели расчет характеристического частотного спектра $(\omega_D^l; \omega_D^t)$ систем. Оказалось, что по мере повышения давления прессования происходит изменение величин ω_D^l и ω_D^t . Так, в области $60 \geq p > 10$ МПа для систем ПВХ наблюдается незначительное их возрастание, равно как и $v(p)_T$ (рис. 2). Однако по мере повышения величины p происходит более существенное изменение числовых значений ω_D^l и ω_D^t . В частности, при $p = 10$ МПа величины $\omega_D^l \cdot 10^{-13} \text{ s}^{-1}$ и $\omega_D^t \cdot 10^{-13} \text{ s}^{-1}$ равны соответственно 1.860 и 0.995; при $p = 60$ МПа – 1.953 и 1.023; при $p = 120$ МПа – 2.232 и 1.116; при $p = 200$ МПа – 2.279 и 1.125; при $p = 300$ МПа – 2.297 и 1.141. Такой характер возрастания величины ограничивающих частот релаксационного спектра указывает на то, что повышение технологического давления способствует увеличению жесткости структуры линейных гибкоцепных полимеров.

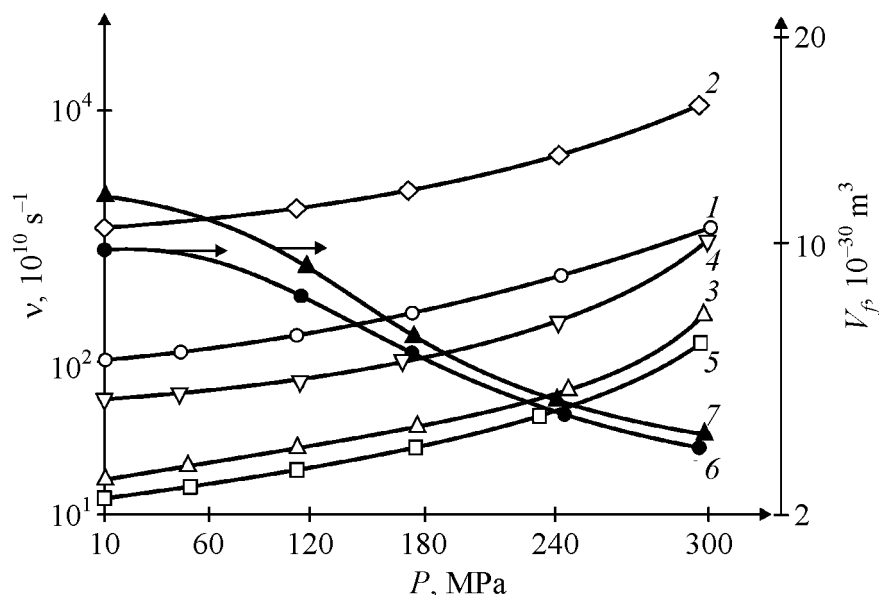


Рис. 2. Зависимость частоты колебаний структурных элементов v и величины флуктуационного свободного объема V_f атомных групп полимеров при $T = 303$ К от величины технологического давления: v : 1 – ПВХ (–C–), 2 – ПВХ (–H–), 3 – ПВХ (–Cl–), 4 – ПВБ (–O–), 5 – ПВБ (–O–CH–O–); V_f : 6 – ПВХ, 7 – ПС

При этом сопоставление расчетных значений ограничивающих частот ПВХ с его экспериментальным спектром [10] показало, что значения ω_D^l близки к спектру регулярной синдиотактической цепи, а значения ω_D^t – к спектру деформации скелетной цепи [11]. Имеющиеся данные позволяют рассчитать величину флуктуационного свободного объема материала [11]:

$$V_f = \frac{(kT)^{3/2}}{(\bar{f}_1 \bar{f}_2)^{1/2}}. \quad (11)$$

На рис. 2 представлены результаты изотермических (при $T = 313$ К) зависимостей величин $v(p)_T$ и флуктуационного свободного объема V_f от давления прессования образцов в диапазоне $10 \leq p \leq 300$ МПа. В случае $v(p)_T = f(p)$ существует два участка: медленного, почти линейного изменения величины $v(p)_T$ с ростом давления прессования в области $10 \leq p \leq (120-180)$ МПа и быстрого возрастания частоты при повышении давления более 180–240 МПа. Характерно, что по мере увеличения массы атомных боковых групп ПВХ, ПВБ, ПС [8] частота их колебаний нелинейно уменьшается (рис. 2, кривые 1–5). Видимо, основной причиной возрастания величины частоты колебаний структурных элементов при $10 \leq p \leq 180$ МПа является уменьшение флуктуационного свободного объема за счет уплотнения системы без существенных изменений ее структуры (рис. 2, кривые 6, 7). На втором участке кривых (рис. 2), соответствующих зависимостям $v(p)$ и $V_f(p)$ при $p \geq 180$ МПа, происходит процесс структурной сжимаемости полимера. Кроме того, за счет уменьшения количества микродефектов [8] реализуется энергетически более выгодное расположение структурных элементов [6]. Действительно, если разложить $\exp(-\mu a_0 |\tau| f)$ соотношения (5) в ряд, т.е.

$$\exp(-\mu a_0 |\tau| f) \approx 1 - \mu a_0 |\tau| f + \frac{1}{2!} \mu^2 a_0^2 |\tau|^2 f^2, \quad (12)$$

и ограничиться двумя членами, тогда имеем, что

$$\alpha(f) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U(a)}{\partial a^2} \right) = 2D\mu^2 (1 - \mu a_0 |\tau| f) (1 - 2\mu a_0 |\tau| f). \quad (13)$$

Таким образом, по мере повышения давления в T - p -режиме происходит изменение коэффициента квазиупругой силы $\alpha(f)$, а соответственно и частоты колебаний структурных элементов, которые принимают участие в энергопереносе [9].

На рис. 3 показана экспериментальная зависимость λ полимерных систем при $T = 313$ К от величины давления их прессования. Так, в случае ПВБ в области давлений до 120 МПа наблюдается некоторый рост теплопроводности, а при $300 \geq p \geq 240$ МПа величина λ уменьшается. Аналогичный вид имеет кривая зависимости $\lambda = f(p)|_T$ для ПВХ. Аморфный ПС в области

$120 \geq p \geq 10$ МПа более интенсивно реагирует на действие температурного поля путем возрастания величины λ . Однако в диапазоне $240 \geq p \geq 120$ МПа λ уменьшается с последующим незначительным увеличением при $300 \geq p \geq 240$ МПа.

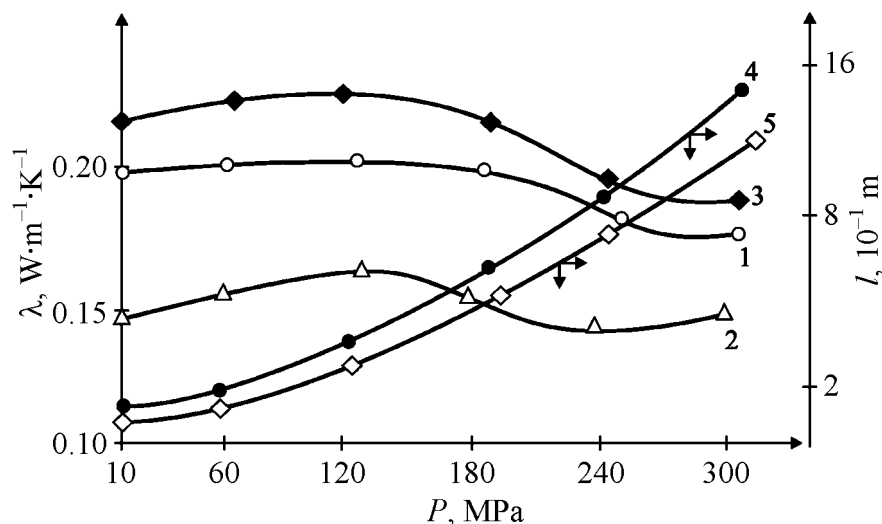


Рис. 3. Зависимость λ и l систем при $T = 313$ К от величины давления в T -режиме: λ : 1 – ПВБ, 2 – ПС, 3 – ПВХ; l : 4 – ПС, 5 – ПВХ

Аналитически зависимость величины коэффициента теплопроводности ПВХ, ПВБ, ПС в изотермическом режиме от технологического давления представим, используя метод Симпсона [3], в виде многочлена (при условии, что $10 \leq p \leq 300$ МПа) как:

$$\begin{aligned}
 \lambda_{\text{ПВХ}} &= 0.148 + 2.240 \cdot 10^{-4} p - 1.711 \cdot 10^{-6} p^2, \\
 \lambda_{\text{ПС}} &= 0.122 + 1.218 \cdot 10^{-4} p - 2.002 \cdot 10^{-6} p^2, \\
 \lambda_{\text{ПВБ}} &= 0.136 + 1.640 \cdot 10^{-5} p - 1.601 \cdot 10^{-6} p^2.
 \end{aligned} \tag{13}$$

Отклонение от линейной зависимости $\lambda = f(p)|_T$ вызвано уменьшением термического сопротивления на границе областей локального порядка [6], что приводит к изменению рассеяния звуковых фононов [9] и тепловых волн [5]. Этот вывод подтверждается изменением длины свободного пробега фононов l [9] от величины технологического давления получения образцов (рис. 3). Оказалось, что по мере повышения давления $10 \leq p \leq 300$ МПа при $T = 313$ К величина l нелинейно возрастает в диапазоне $(1.7\text{--}15.5) \cdot 10^{-10}$ м.

Заключение

Установлен многостадийный характер изменения тепловых свойств систем ПВХ, ПВБ и ПС, полученных в T -режиме при давлении $10 \leq p \leq 300$ МПа. Наиболее существенное влияние на величины ρ , λ , C_p наблюдается для образцов, полученных в диапазоне $240 \geq p \geq (120\text{--}180)$ МПа. В случае $p \geq 240$ МПа

интенсивность возрастания плотности линейных гибкоцепных полимеров уменьшается. При $240 \geq p \geq 120$ МПа величина λ ПС и ПВХ уменьшается, а в случае ПВБ и ПВХ при $300 \geq p \geq 240$ МПа коэффициент их теплопроводности стремится к постоянному значению. С помощью предложенных соотношений можно прогнозировать технологические условия получения промышленных изделий на основе ПВХ, ПС, ПВБ с регулируемым комплексом теплофизических свойств.

Работа выполнена при поддержке фонда фундаментальных исследований Министерства образования и науки, молодежи и спорта Украины (код проекта 0103U00156).

1. А.Р. Хохлов, Высокомолек. соед. **A51**, 37 (2009).
2. И.Р. Венгеров, ФТВД **16**, № 2, 15 (2006).
3. Б.С. Колупаев, Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем, С.Я. Френкель (ред.), Вища школа, Львов (1980).
4. С.Б. Айнбиндер, К.И. Алксне, Э.Л. Тютина, М.Г. Лака, Свойства полимеров при высоких давлениях, Химия, Москва (1973).
5. Ю.К. Годовский, Теплофизика полимеров, Химия, Москва (1982).
6. Б.С. Колупаев, Б.И. Муха, Б.П. Демьянюк, В.Я. Кит, Высокомолек. соед. **B20**, № 2, 85 (1978).
7. Б.Б. Колупаев, ФТВД **15**, № 4, 85 (2005).
8. Б. Вундерлих, Г. Баур, Теплоемкость линейных полимеров, Мир, Москва (1972).
9. Б.С. Колупаев, Фізика конденсованих високомолекулярних систем № 2, 5 (2007).
10. Б.Б. Колупаев, В.В. Клепко, Е.В. Лебедев, Б.С. Колупаев, Высокомолек. соед. **A52**, 249 (2010).
11. Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, Высокомолек. соед. **A41**, 977 (1999).

Б.Б. Колупаєв, В.В. Клепко, Є.В. Лебедев, Б.С. Колупаєв

ВПЛИВ ТИСКУ В T – P -РЕЖИМІ НА ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ, ПОЛІВІНІЛБУТИРАЛЮ І ПОЛІСТИРОЛУ

Наведено результати експериментальних досліджень теплових властивостей (теплоємності, теплопровідності) зразків полівінілхлориду (ПВХ), полівінілбутиралю (ПВБ), полістиролу (ПС), отриманих в режимі температура–тиск. Показано, що підвищення тиску більш ніж 100–120 МПа призводить до нелінійних змін теплових властивостей. Обговорюються процеси структурного упорядкування середовища, яке викликане зміною тиску в діапазоні 10–300 МПа.

Ключові слова: вільний об'єм, теплові властивості, теплоємність, теплопровідність, T – p -режим

B.B. Kolupaev, V.V. Klepko, E.V. Lebedev, B.S. Kolupaev

PRESSURE INFLUENCE IN THE T - P -MODE ON THERMAL PROPERTIES OF POLYVINYLCHLORIDE, POLYVINYL BUTYRATE AND POLYSTYRENE

The results of experimental investigations of thermal properties (thermal capacity, heat conductivity) of the samples of polyvinylchloride (PVC), polyvinylbutyrate (PVB), polystyrene (PS) obtained in the temperature–pressure mode are reported. It is shown that increase of technological pressure above 100–120 MPa results in their nonlinear change. Processes of structural ordering of the medium caused by pressure change in a range of 10–300 MPa are discussed.

Keywords: free volume, thermal properties, a thermal capacity, heat conductivity, T - p -mode

Fig. 1. Pressure dependence of density ρ of polymeric systems at $T = 303$ K and thermal capacity at $T = 313$ K in T - p -mode: ρ : 1 – PVB, 2 – PVC, 3 – PS; C_p : 4 – PVC, 5 – PVB, 6 – PS

Fig. 2. Technological pressure dependence of frequency of oscillations of structural elements ν and fluctuation free volume V_f of nuclear groups of polymers at $T = 303$ K: ν : 1 – PVC (–C–), 2 – PVC (–H–), 3 – PVC (–Cl–), 4 – PVB (–O–), 5 – PVB (–O–CH–O–); V_f : 6 – PVC, 7 – PS

Fig. 3. Pressure dependence of λ and l systems at $T = 313$ K in T - p -mode: λ : 1 – PVB, 2 – PS, 3 – PVC; l : 4 – PS, 5 – PVC

PACS: 62.20.-x, 61.43.-j

Б.А. Урюков, Г.В. Ткаченко

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ОБЪЕМНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОМ СОУДАРЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ С МИШЕНЬЮ

Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03142, Украина
E-mail: uryukov@meta.ua

Статья поступила в редакцию 23 июля 2010 года

Проведен аналитический обзор литературы, посвященной методам получения объемных наноматериалов. Установлены необходимые технологические условия их реализации. Предложен новый метод получения объемных наноматериалов путем создания наноразмерных структур в макрочастицах при их высокоскоростном соударении со слабдеформируемой мишенью. Изложен метод расчета степени фрагментации зерен и упрочнения металлических материалов в процессе соударения. Рассмотрены газодинамический и газопламенный способы реализации процесса ударного упрочнения материала частиц, и показано существование оптимальных режимов работы разгонных устройств.

Ключевые слова: объемные наноматериалы, высокоскоростной удар, интенсивная пластическая деформация, фрагментация зерен металлов, ударное упрочнение металлов

Введение

В последние два десятилетия большой научный и прикладной интерес вызывают нано- и субмикрорекристаллические материалы, имеющие средний размер зерен, меньший $d = 100$ nm и 1 μ m соответственно. Для обозначения этих материалов часто употребляется также единый термин «наноструктурные» материалы. Использование его обосновывается тем, что, несмотря на размер зерен, превышающий 100 nm, в субмикрорекристаллических материалах имеется структурная модуляция в масштабах, меньших 100 nm, обусловленная дислокационными ячейками, субзернами и т.д. Повышенный интерес к наноструктурным материалам обусловлен тем, что их конструктивные и функциональные свойства значительно превосходят свойства обычно применяемых крупнокристаллических материалов [1]. Прочность мелкокристаллического материала больше, чем крупнокристаллического вследствие различных причин. В частности, существенную роль здесь игра-

ет межзеренное (или зернограничное) вещество, состоящее из чрезвычайно мелких фрагментов [1–3]. Прочность поликристаллических материалов описывается формулой Холла–Петча.

Объемные наноматериалы могут быть получены множеством способов, которые основаны на двух главных принципах: 1) «снизу–вверх», когда предварительно дезинтегрированный на нанопорошки материал компактируется в объемный; 2) «сверху–вниз», когда измельчение зерен осуществляется без нарушения сплошности исходного материала путем создания большеугловых границ [1,4]. Ко второму классу относятся деформационные методы наноструктурирования (ДМН), базирующиеся на делении зерен путем пластической деформации. С точки зрения промышленного применения перспективными ДМН являются: равноканальное угловое прессование [5,6], всесторонняя изотермическая ковка [1,7] и винтовая экструзия [8].

В [9] сформулированы некоторые эмпирические правила для процессов интенсивной пластической деформации (ИПД), позволяющие получать наноструктурный («ультрамелкозернистый» – УМЗ) материал:

- необходимо проводить деформирование при низких температурах (как правило, меньше $0.4T_m$, где T_m – температура плавления). Повышение температуры обработки ведет к резкому уменьшению плотности дислокаций и увеличению ($> 1 \mu\text{m}$) размера зерен;
- степень деформации при обработке (истинная деформация) должна превышать 6–8 для формирования УМЗ-структур с большеугловыми границами;
- для эффективной ИПД-обработки нужны высокие ($> 1 \text{ GPa}$) гидростатические давления, которые способствуют повышению деформируемости обрабатываемого материала и, следовательно, обеспечивают целостность заготовок даже после очень больших деформаций;
- формирование равноосных ультрамелких зерен зависит от турбулентности течения металла. На макроуровне турбулентность связана с немонотонным характером деформации, на микроуровне – выражена вращением и перемещением зерен.

Деформация пластичного материала осуществляется несколькими путями – перемещением одних зерен относительно других (скольжение по границам зерен), возникновением ротационной (турбулентной) моды [10] и деформацией самих зерен, вероятно, по границам субзерен с возможным образованием новых зерен.

Имеются упоминания [11] о том, что именно субзерна определяют свойства металлов, подвергнутых ИПД, поскольку их микроструктуру следует рассматривать как структуру деформации фрагментированных зерен с образовавшимися при деформации дислокационными границами. Размеры субзерен при ИПД обратно пропорциональны приложенному напряжению сжатия [12].

Изучение процесса ИПД производится с различных позиций – на основе механики сплошной среды, мезомеханики и физики микропроцессов [13],

причем каждая из них вносит свой вклад в понимание и описание рассматриваемого явления. Так, например, анализ слоистых и вихреподобных образований позволил применить к процессу ИПД некоторые подходы, характерные для исследования турбулентных потоков жидкости [14,15].

В работе [16] отмечены два основных недостатка, существующих в настоящее время в проблеме получения и изучения объемных наноматериалов: недостаточное понимание механизмов основных процессов ИПД; отсутствие достаточно большого количества технологий производства объемных наноматериалов.

Упрочнение металлических материалов при высокоскоростном ударе

Наряду с указанными выше двумя основными принципами создания объемных наноматериалов можно рассматривать и промежуточный, когда наноразмерные структуры создаются в материальных объектах (частицах) значительно большего размера, чем нанопорошки, и значительно меньшего размера, чем конечный продукт. Способом получения наноразмерных структур в макрочастицах может служить их высокоскоростное соударение со слабдеформируемой мишенью. При ударе происходит в основном пластическая деформация, достигающая десятков процентов за очень короткое (10^{-6} – 10^{-7} s) время. Образование наноструктур в таких условиях подтверждено исследованиями частиц размером в несколько микрометров при их соударении с мишенью [17] в технологическом процессе «холодного» газодинамического напыления [18–20].

Пластическая деформация частицы при высокоскоростном соударении с недеформируемой мишенью рассматривалась в работе [21] на основе уравнения сохранения энергии

$$\frac{mu^2}{2} + U = \frac{mu_0^2}{2}, \quad (1)$$

где m – масса частицы; u_0 и u – соответственно начальная и текущая скорости деформируемой частицы; U – суммарные потери энергии на структурные преобразования в материале частицы в процессе соударения. В [21] принималась во внимание только работа деформации, причем в основном пластической, поскольку в сравнении с ней энергия упругой деформации при высокоскоростном ударе очень мала. Считалось, что материал подчиняется закономерностям деформации линейно-упрочняемого тела.

Процесс фрагментации зерен при ИПД также можно рассчитать с помощью уравнения (1), но для этого необходимо знать величину энергии, затрачиваемой на дробление зерен. Для этого была рассмотрена модель фрагментации частицы под действием напряжения сжатия σ и получена следующая формула:

$$A_f = \frac{3}{K} \int_V \left(1 - \frac{d_f}{D} \right) \sigma dV, \quad (2)$$

где A_f – энергия фрагментации зерен в объеме V частицы; D – исходный диаметр зерен; K – коэффициент в зависимости размеров субзерен от приложенного напряжения [9]; d_f – средний размер фрагмента в данном малом объеме:

$$d_f = K \frac{Gb}{\sigma}, \quad (3)$$

где G – модуль упругости; b – вектор Бюргерса; σ – напряжение; коэффициент K может меняться в широких пределах (от нескольких десятков до нескольких сотен).

Чтобы представить себе порядок скоростей удара, при которых можно получить заметный уровень упрочнения, приведем результаты расчета фрагментации частицы алюминия с исходным размером зерен $D = 10 \text{ мкм}$ при значении $K = 20$. На рисунке показаны расчетные зависимости экстремальных (на контактной площадке) и средних по объему величин модуля линейного упрочнения и размеров фрагментов от скорости удара.

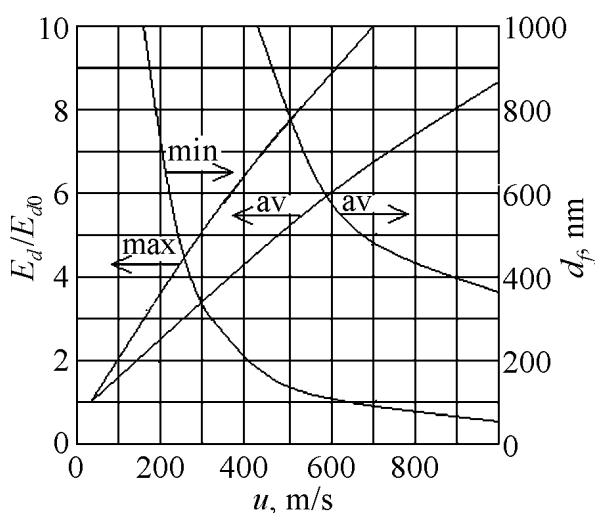


Рис. Влияние скорости удара на прирост модуля упрочнения и размер фрагментов алюминиевой частицы: min – минимальный, max – максимальный, av – средний

Для оценки величины модуля линейного упрочнения использовали формулу, подобную формуле Холла–Петча:

$$\frac{E_d}{E_{d0}} \approx \sqrt{\frac{D}{d_f}}, \quad (4)$$

где E_d и E_{d0} – модули упрочнения соответственно подвергшегося силовому воздействию и исходного материалов.

В конечном счете для оценки качества конструкционного материала важна его прочность, а не внутренняя структура. С этой точки зрения рисунок показывает, что при скорости удара $\sim 400 \text{ м/с}$ можно получить 4-кратное увеличение средней прочности при максимальном 6-кратном упрочнении. При этом средний размер зерна уменьшается примерно в 10 раз при минимальном размере фрагмента, равном $\sim 200 \text{ нм}$.

Способы реализации процесса упрочнения материалов при высокоскоростном ударе

Гетерогенные высокоскоростные потоки используются главным образом при нанесении покрытий различного назначения. Различают газодинамический, газопламенный, плазменный и детонационный методы ускорения частиц газовым потоком.

Газодинамический способ ускорения характерен тем, что, в принципе, он не требует затрат тепловой энергии для получения большой скорости потока и используется в технологии известного «холодного» газодинамического напыления. Для его осуществления требуется компрессор для сжатия газа (обычно – воздуха) или баллоны со сжатым газом.

В установках газопламенного ускорения гетерогенных потоков кроме энергии, запасенной в баллонах со сжатым газом, содержащим кислород, используется еще и тепловая энергия сжигания жидкого или газообразного топлива. Температура воспламенения смеси не превышает ~ 3000 К. Процессы так называемого высокоскоростного напыления HVOF, HVAF по сути дела являются модификацией газопламенного метода.

В плазмотронах основной энергией, идущей на ускорение потока и частиц, является энергия, выделяемая в электрической дуге. Средняя температура газового потока достигает $(4-6) \cdot 10^3$ К.

Детонационно-газовый метод использует энергию взрыва газовых смесей (в основном пропан-бутана) в смеси с кислородом, а также со сжатым воздухом (азотом, аргоном). Продукты детонации имеют температуру ~ 4000 К. Твердые частицы могут достигать достаточно высоких (> 600 м/с) скоростей. Этот процесс, в отличие от упомянутых, является циклическим.

Долгое время считалось, что для надежного сцепления частиц, в том числе и металлических, напыляемых на подложку (основу), необходимо, чтобы частицы подлетали к поверхности подложки в расплавленном состоянии. Однако активное химическое взаимодействие расплавленного материала с окружающей средой приводит к изменению химического состава материала покрытия в сравнении с исходным, что негативно сказывается на свойствах покрытий. В последние годы большое внимание уделяется созданию методов образования покрытий высокоскоростными частицами с минимальным нагревом. В этом случае на смену термической активации процесса адгезионной связи покрытия и подложки приходит механическая активация [21] (за счет увеличения давления на контакте).

Эти же требования (высокая скорость и малый нагрев) применимы и для процесса образования наноразмерных структур при ударе. Действительно, расплавленный материал после соударения с мишенью кристаллизуется при низком давлении, что приводит к неконтролируемому образованию кристаллических зерен, которые не обязательно будут иметь достаточно малые размеры или состоять из наноразмерных зерен.

Для рассматриваемого способа наиболее подходящими являются два первых метода, позволяющие получать высокую скорость частиц с небольшим

нагревом. Все устройства для получения стационарных высокоскоростных гетерогенных потоков используют сверхзвуковое сопло. Частицы поступают в газовую среду либо в конфузоре сопла (сужающаяся дозвуковая часть), либо в сверхзвуковой, обычно цилиндрической, разгонной части, следующей за расширяющимся участком сопла. В «холодном» газодинамическом процессе используется первый вариант, а в газопламенном необходимо применять второй вариант, поскольку при малой скорости потока в конфузоре частицы быстро нагреваются до высокой температуры. Следует, однако, иметь в виду, что неосторожная подача частиц, имеющих малую первоначальную скорость, в сверхзвуковой поток может привести к его разрушению, образованию ударных волн и областей дозвукового течения.

Важной характеристикой газодинамических устройств является давление газа, величина которого во многом определяет ресурс и безопасность работы аппаратов. Желательно, чтобы газ имел минимально возможное полное (в форкамере) давление. Для ответа на вопрос о существовании подобного минимума рассмотрим следующую задачу.

Пусть заданы такие параметры: результирующая скорость частиц на выходе из разгонного участка сопла и длина разгона. Частицы поступают в газовый поток непосредственно в разгонной части. Будем для простоты считать, что скорость газового потока постоянна вдоль заданного участка и не подвергается влиянию ни со стороны частиц, ни со стороны стенок канала. Ускорение отдельной частицы описывается уравнением

$$m \frac{du}{dz} = C_f \rho S_m \frac{(v-u)^2}{2}, \quad (5)$$

где z – координата вдоль траектории движения частицы; m – масса частицы; u , v – скорости частицы и газа соответственно; C_f – коэффициент аэродинамического сопротивления частицы; S_m – площадь максимального сечения частицы, нормального к направлению движения («миделево» сечение); ρ – плотность газа.

Теплообмен частицы с газовой средой описывается уравнением

$$m \frac{d(CT_p)}{dz} = qS, \quad (6)$$

где C , T_p – соответственно теплоемкость и температура материала частицы; q – средний тепловой поток на поверхности частицы; S – площадь поверхности частицы.

Для постоянных значений коэффициента сопротивления и числа Нуссельта $Nu = \frac{qd}{\eta|\Delta T|}$ (где d – средний диаметр частиц, η – теплопроводность

газа, ΔT – разность между температурой газа и средней температурой частицы) имеем следующие решения уравнений (5) и (6):

$$\frac{u_L}{v - u_L} + \ln \left(1 - \frac{u_L}{v} \right) = \frac{3C_f \rho L}{4\rho_p d}, \quad (7)$$

$$\frac{T - T_p}{T - T_{p0}} = \exp \left[-6 \frac{\text{Nu}}{C_f} \frac{\eta}{\rho_p C_d} \frac{u_L}{v(v - u_L)} \right], \quad (8)$$

где u_L – заданная скорость частицы в конце участка разгона; ρ_p – плотность материала частицы; L – длина участка разгона частицы; T – температура газа; T_{p0} – начальная температура частицы (при $z = 0$). Начальное значение скорости частицы $u = 0$. Считается, что несущая среда подчиняется уравнению состояния идеального газа.

Диапазон варьирования искомой скорости газа лежит в пределах от заданной скорости частицы u_L до предельной скорости газа при данной температуре торможения T_0 :

$$v_{\max}^2 = \frac{2\kappa}{\kappa - 1} R T_0,$$

где κ – отношение удельных теплоемкостей; R – газовая постоянная. Например, в воздухе ($\kappa = 1.4$, $R = 287.1 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$) при $T_0 = 300 \text{ K}$ имеем $v_{\max} = 776 \text{ m/s}$.

В первом пределе, как следует из (7), плотность газа, а значит, и полное давление p_0 должны быть бесконечными. Во втором – p_0 также должно быть бесконечным, поскольку при конечной его величине плотность потока ρ будет равна нулю и соответственно нулевой будет и сила воздействия потока на частицу. Отсюда следует, что должно иметься некоторое минимальное значение полного давления, при котором обеспечивается разгон частиц до заданной скорости на заданной длине. Применяя аппарат газодинамических функций для адиабатического течения газа [22] и дифференцируя выражение (7), получаем, что искомая скорость газа является функцией скорости частицы u_L и находится из трансцендентного алгебраического уравнения

$$\frac{\kappa + 1}{2} \frac{\Lambda^2}{\lambda^2} T(\lambda) - (\lambda - \Lambda) \left[\Lambda + \ln \left(\frac{\lambda - \Lambda}{\lambda} \right) \right] = 0, \quad (9)$$

где $\lambda = \frac{v}{a_*}$ – приведенная скорость газа; $\Lambda = \frac{u_L}{a_*}$; $T(\lambda) = \frac{T}{T_0} = 1 - \frac{\kappa - 1}{\kappa + 1} \lambda^2$.

Анализ уравнения (9) показал, что решение для λ обязательно существует в диапазоне $\Lambda < \lambda < \lambda_{\max}$ и оно единственно. Символ λ_{\max} отвечает предельной скорости газа. После нахождения λ определяется необходимое полное давление p_0 из уравнения (7), в котором плотность газа ρ заменяется на $\rho = \frac{p_0}{RT_0} \rho(\lambda)$, где $\rho(\lambda) = \rho/\rho_0 = T(\lambda)^{1/(\kappa-1)}$.

На полученное решение налагается ограничение, заключающееся в следующем. Струя газа вытекает в определенную атмосферу. Если статическое

давление сверхзвуковой струи на выходе из канала меньше давления окружающей среды (так называемое «перерасширенное» истечение [22]), то на срезе ствола возникают скачки уплотнения, которые могут проникать в канал и даже полностью перевести сверхзвуковое течение в дозвуковое. Минимальное полное давление для этого случая отвечает равенству статического давления на выходе атмосферному давлению p_a («расчетное» истечение):

$$p_0 = \frac{p_a}{p(\lambda)}; \quad p(\lambda) = T(\lambda)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}. \quad (10)$$

Это уравнение служит для определения полного давления, а скорость газа находится из соответственно преобразованного уравнения (7):

$$T(\lambda) \frac{\Lambda + (\lambda - \Lambda) \ln \frac{\lambda - \Lambda}{\lambda}}{\lambda - \Lambda} = \frac{3C_f p_a L}{4RT_0 \rho_p d}. \quad (11)$$

Температура частицы в конце разгонного участка находится по формуле (8).

Заключение

Расчеты процесса фрагментации зерен металлических материалов при ударном воздействии показали возможность образования наноразмерных структур и могут служить теоретическим обоснованием нового метода получения объемных наноматериалов с улучшенными прочностными свойствами.

Анализ существующих методов высокоскоростного разгона частиц показал, что для получения объемных металлических наноматериалов следует использовать устройства газодинамического и газопламенного ускорения гетерогенных потоков.

Установлено, что существует возможность подбора оптимальных режимов работы разгонных устройств со сверхзвуковыми соплами для их функционирования при минимальном давлении рабочей среды.

1. Р.Р. Мулюков, Российские нанотехнологии **2**, № 7–8, 38 (2007).
2. С.И. Губкин, Пластические деформации металлов, Металлургия, Москва (1966).
3. Н.П. Лякишев, Вестник РАН **73**, 422 (2003).
4. A.A. Nazarov, R.R. Mulyukov, in: Nanoscience, Engineering, and Technology Handbook, W. Goddard, D. Brenner, S. Lyshevski, G. Iafrate (eds.), CRC Press., Boca Raton (2002), chapter 22.
5. В.М. Сегал, Р.И. Резников, В.И. Копылов, Д.А. Павлик, В.Ф. Малышев, Процессы пластического структурирования металлов, Навука і тэхніка, Минск (1994).
6. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).

7. Р.Р. Мулюков, А.А. Назаров, Р.М. Имаев, Вопросы материаловедения № 2, 20 (2008).
8. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков, Винтовая экструзия – процессы накопления деформации, ТЕАН, Донецк (2003).
9. Р.З. Валиев, ФТВД **18**, № 4, 13 (2008).
10. Ф.З. Утяшев, ФТВД **20**, № 1, 7 (2010).
11. В. Пантлеон, Вопросы материаловедения № 4, 13 (2007).
12. Ж.П. Пуарье, Высокотемпературная пластичность кристаллических тел, Металлургия, Москва (1982).
13. Т.Е. Константинова, ФТВД **19**, № 1, 7 (2009).
14. Т.Е. Константинова, Тезисы 10-й Международной конференции «Высокие давления – 2008. Фундаментальные и прикладные аспекты», ДонФТИ им. А.А. Галкина НАН Украины, Донецк (2008), с. 9.
15. Я.Е. Бейгельзимер, ФТВД **18**, № 4, 77 (2008).
16. Я. Чемпион, С. Дюамель, И. Бреше, Второй Международный форум по нанотехнологии, Москва (2009), с. 23.
17. Л.И. Тушинский, А.П. Алхимов, С.В. Клинов, В.Ф. Косарев, А.В. Плохов, Н.С. Мочалина, Е.С. Сидякина, Технология металлов № 3, 19 (2008).
18. А.П. Алхимов, В.Ф. Косарев, А.Н. Папырин, ПМТФ **39**, 182 (1998).
19. А.П. Алхимов, В.Ф. Косарев, А.В. Плохов, Научные основы технологии холодного газодинамического напыления (ХГН) и свойства напыленных материалов, НГТУ, Новосибирск (2006).
20. Т.Н. Van Steenkiste, J.R. Smith, R.E. Teed, Surface and Coatings Technology **154**, 237 (2002).
21. Б.А. Урюков, Г.В. Ткаченко, Порошковая металлургия № 3/4, 57 (2009).
22. Г.Н. Абрамович, Прикладная газовая динамика, Наука, Москва (1969).

Б.О. Урюков, Г.В. Ткаченко

МЕТОД ОТРИМАННЯ ОБ'ЄМНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ ПРИ ВИСОКОШВИДКІСНОМУ ЗІТКНЕННІ МЕТАЛЕВИХ ЧАСТИНОК З МІШЕННЮ

Проведено аналітичний огляд літератури, присвяченої методам отримання об'ємних наноматеріалів. Встановлено необхідні технологічні умови їх реалізації. Запропоновано новий метод одержання об'ємних наноматеріалів шляхом створення нанорозмірних структур у макрочастинок при їх високошвидкісному зіткненні зі слабодетормуючою мішенню. Викладено метод розрахунку ступеня фрагментації зерен і зміцнення металевих матеріалів у процесі зіткнення. Розглянуто газодинамічний і газополум'яний способи реалізації процесу ударного зміцнення матеріалу частинок, і показано існування оптимальних режимів роботи розгінних пристроїв.

Ключові слова: об'ємні наноматеріали, високошвидкісний удар, інтенсивна пластична деформація, фрагментація зерен металів, ударне зміцнення металів

B.A. Uryukov, G.V. Tkachenko

METHOD FOR OBTAINING BULK NANOMATERIALS BY HIGH-VELOCITY IMPACTS OF METAL PARTICLES WITH A TARGET

An analytical review of the literature concerning methods of obtaining bulk nanomaterials is made. The required technological conditions for their implementation are established. A new method for production of bulk nanomaterials by creation of nanoscale structures in macroparticles at their high-speed collision with slightly deformed target is suggested. The method of calculation of the degree of fragmentation of grains and hardening of metal materials in the process of collision is described. The gas-dynamics and gas-flame methods of implementation of the process of the metal particle shock hardening are considered as well as the existence of optimal work conditions of booster devices.

Keywords: bulk nanomaterials, high-speed impact, severe ductile deformation, fragmentation of grains of metal, shock hardening of metals

Fig. The influence of impact velocity on the growth of module of hardening and the fragment size of aluminum particle: min – minimum, max – maximum, av – average

PACS: 81.40.-z

М.А. Кралюк¹, О.Г. Пашинська³, М.М. Власенко², І.І. Тищенко³

ФІЗИЧНІ ПРОЦЕСИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ФОРМУВАННЯ
МІКРОСТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ МІДІ
ПІД ЧАС ІНТЕНСИВНОЇ ХОЛОДНОЇ ПЛАСТИЧНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ

¹Донецький науково-дослідний інститут судових експертиз МЮ України
вул. Дубравна, 16, м. Донецьк, 83087, Україна

²Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України
вул. Р. Люксембург, 72, м. Донецьк, 83114, Україна

³Донецький національний технічний університет
вул. Артема, 58, м. Донецьк, 83001, Україна

Стаття надійшла до редакції 13 липня 2011 року

За допомогою експериментальних досліджень визначено фізичні процеси, під впливом яких формуються структура і властивості міді МІ в умовах холодної інтенсивної пластичної деформації (ХІПД) розтягуванням із крутінням зі зміною напрямку обертання на протилежний. Показано зв'язок рівня фізико-механічних характеристик з еволюцією зеренної структури та процесами дифузійного масопереносу, внутрішньозеренного ковзання, зернограничного ковзання зі зростанням ступеня деформації.

Ключові слова: структура, механічні властивості, мідь, інтенсивна пластична деформація, механізми деформації

Понад п'ятдесят років у науці відомий ефект пластифікації твердих тіл, що проявляється в течії матеріалів при підвищенні ступеня деформації [1]. На даний час появу даного ефекту пояснюють здрібнюванням структури досліджуваних матеріалів у результаті інтенсивного деформування до одержання розміру зерна порядку 1 μm .

Явище різкого подрібнення зерна пов'язують з отриманням високої густини дефектів кристалічної будови, розвитком динамічного повернення і навіть початкових стадій динамічної рекристалізації. Звертається увага на те, що на процес післядеформаційних структурних змін поряд з типом ґратки, яка обумовлює кількість систем ковзання, і інтенсивністю деформації так само впливає схема додавання деформуючих навантажень [2–6]. Наприклад, показано, що накопичення дефектів під час комбінованої пластичної деформації крутінням і розтягуванням складним чином залежить від кількості обертів, а також від напрямку обертання. Отже, слід враховувати, чи здійснюється обертання тільки в одному напрямку або в різні боки [6].

У наукових роботах [7–9] обговорюються питання впливу на формування ультрадрібного зерна значної інтенсифікації масопереносу в умовах ХІПД.

Метою роботи є визначення загальних процесів під час комбінованої холодної пластичної деформації міді, яка полягає в розтягуванні з крутінням, зі зміною напрямку обертання на протилежний, що впливає на формування мікроструктури, а отже, визначає одержання певного комплексу властивостей.

Матеріал і методики досліджень

Зразки мідного дроту марки М1 розміром $\varnothing 2.23 \times 300$ mm випробували на крутіння з одночасним розтягуванням на установці К-5 (ДСТУ 1545–80).

Напрямок обертання під час крутіння після досягнення визначеної кількості обертів N_1 змінювали на протилежне з кількістю обертів N_2 . Навантаження, що розтягує, було постійним – 48 N.

Ступінь деформації, який отримували мідні зразки у процесі комбінованого деформування крутінням з одночасним розтягуванням, визначали за формулою: $\varepsilon = \frac{\pi n d}{l}$, де n – сумарна кількість обертів, d – діаметр зразка, l – довжина зони деформації [10].

Після деформації на зразках вимірювали електроопір 4-зондовим методом. Оцінювали відносне змінення електроопору в порівнянні з вихідним недеформованим станом $\Delta\rho/\rho_0$ за формулою: $\Delta\rho/\rho_0 = \frac{\rho_i - \rho_0}{\rho_0} \times 100\%$, де ρ_i –

електроопір i -го зразка, ρ_0 – електроопір вихідного (недеформованого) зразка.

Для визначення зерен і межі між зернами виготовляли шліфи, які піддавали поліровці й травленню. Травитель містить наступні компоненти, %: 50 HNO_3 , 25 H_3PO_4 та 25 CH_3COOH [11].

Металографічний аналіз проводили на мікроскопі «Axiovert 40 MAT», фотографування елементів структури – за допомогою фотокамери «Nikon Coolpix 2000». Мікротвердість вимірювали на приладі ПМТ-3 при навантаженні 0.25 N з фіксованим кроком у подовжньому (1 mm) і поперечному (0.2 mm) напрямках.

Для визначення щільності було проведено гідростатичне зваження зразків у спирті. Результати обробляли за допомогою програми «Statistica 5.5».

Результати експерименту та їх обговорення

Комбінована пластична деформація міді марки М1 розтягуванням із крутінням зі зміною напрямку обертання на протилежний характеризується періодичним зміненням структури й властивостей [12,13].

Аналіз структури зразків після комбінованого навантаження за описаною вище схемою, проведений у наших попередніх роботах [12,13], дозволив установити наступну періодично повторювану послідовність її еволюційних переходів: фрагментована структура \rightarrow фрагментовано-рекристалізована структура \rightarrow повністю рекристалізована структура \rightarrow фрагментована структура.

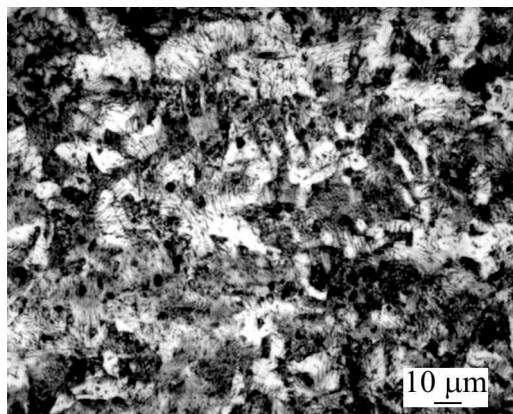


Рис. 1. Мікроструктура міді марки М1 після комбінованої деформації розтяганням із крутінням зі зміною напрямку обертання на протилежний ($\epsilon = 421\%$)

утворення субмежей у тілі зерен, з точки зору [15], пояснюється переплетенням такого виду дислокацій.

Рухомі дислокації, що утворюються в матеріалі після прикладання деформуючого навантаження, взаємодіють з нерівновісними вакансіями, виникнення яких зумовлене дифузійним (пов'язаним з генерацією та рухом міжвузельних атомів) механізмом масопереносу [7–9]. Вплив вакансій на фізико-механічні властивості може бути великим, але дуже складно вивчати вакансії безпосередньо. Тому для більш детального вивчення процесів зароджування й анігіляції вакансій, що супроводжують етапи трансформації мікроструктури, розглянемо характер змінення електроопору досліджуваного матеріалу від ступеня деформації. Відомо [7,16], що суттєвий вплив на електроопір чинять крапкові дефекти. За оцінками [16], внесок міжвузельних атомів у змінення опору приблизно у два рази сильніший за вплив вакансій (у перерахунку на at.%), вплив інших дефектів на декілька порядків менший.

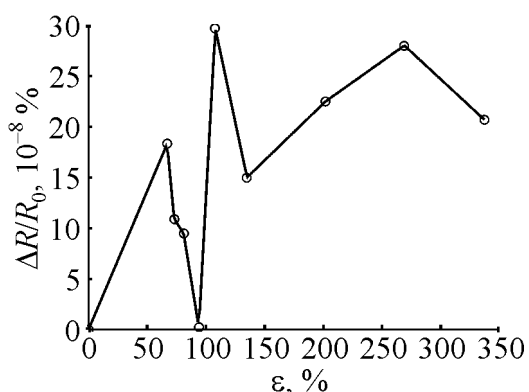


Рис. 2. Залежність змінення відносного електроопору від ступеня деформації

У результаті мікроструктурного дослідження встановлено, що формування фрагментовано-рекристалізованої структури супроводжується утворенням смуг ковзання, а також субмежей у тілі зерен (рис. 1). Утворення в структурі міді смуг ковзання, на думку авторів [14], є наслідком розподілу енергії деформації через формування великої кількості плоских скупчень рухомих незакріплених дислокацій. Їхня велика кількість пояснюється тим фактом, що мідь має невисокі значення енергії дефекту упаковки. Виник-

Як видно з рис. 2, при поступовому збільшенні кількості обертів під час зміни напрямку обертання на протилежний змінення електроопору зразків має складну залежність, яка полягає в наступному: розтягнення з крутінням в одному напрямку призводить до зростання значень опору в наслідок збільшення міжатомних відстаней у кристалічній ґратці міді в результаті накопичення в ній кількості дефектів кристалічного походження, у тому числі дис-

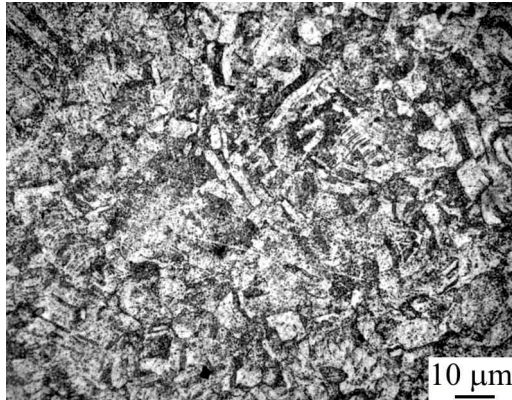


Рис. 3. Разориентация частинок кристаллов меди относительно один до одного после комбинированной деформации растягиванием с кручением с изменением направления вращения на противоположный ($\epsilon = 146\%$)

схемою також встановлено, що відбувається переміщення окремих кристалітів відносно один до одного (рис. 3), а це, на думку авторів роботи [17], обумовлює зменшення внутрішньої енергії полікристалів.

Експериментальним шляхом встановлено, що максимальна кількість енергії, яка накопичується міддю в процесі деформації, складає 2000 J/kg [17]. Відомо [18], що частку енергії буде використано для нагрівання зразка на декілька десятків градусів.

Авторами [19] показано, що під час холодної деформації мідних зразків крутінням зі зміною напрямку обертання на протилежний на їх поверхні спостерігалось підвищення температури до 90°C. При цьому дане значення температури оцінюється як середнє, тобто у визначеному місці очікуватиметься більш високе її значення.

Під час ХПД крутінням під тиском ($\epsilon = 6.4$) встановлено теплові ефекти, пов'язані з виділенням накопиченої енергії деформації [3]. Показано, що виділення тепла у зразках відбувається приблизно при температурі відпалу близько 90°C. При цьому тепловий ефект у даних зразках складає приблизно 0.506 J/g.

У ході реалізації деформації розтягуванням із крутінням зі зміною напрямку обертання на протилежний при кімнатній температурі нами встановлено протікання в об'ємі міді процесів рекристалізації [12,13], що підтверджує наявність теплових ефектів (рис. 4).

Виходячи з вищенаведеного дослідження, можна дійти висновку, що на періодично повторювану послідовність структурних перетворень міді в умовах комбінованого деформування розтягненням із крутінням зі зміною напрямку обертання на протилежний впливають два загальних фактора: протікання в її об'ємі процесів масопереносу та теплових ефектів, пов'язаних з накопиченням і виділенням енергії деформації. Таким чином,

локацій і вакансій. Зміна напрямку обертання на протилежний призводить до часткової взаємної анігіляції дефектів в умовах взаємодії з рухомими дислокаціями, що зумовлює падіння електроопору практично до значень вихідного стану міді. З подальшим збільшенням кількості обертів у протилежному напрямку електроопір знову починає зростати з більшою інтенсивністю, тому що знову починається процес накопичення крапкових дефектів [6].

У результаті аналізу еволюції мікроструктури міді після комбінованої деформації за вищевказаною

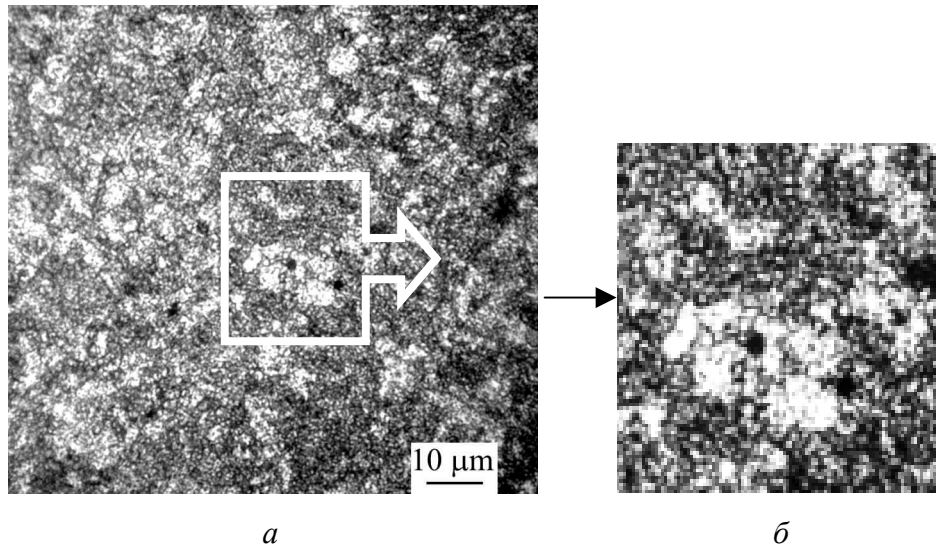


Рис. 4. Дрібні рекристалізовані зерна міді після комбінованої деформації розтягуванням із крутінням зі зміною напрямку обертання на протилежний при кімнатній температурі (а), б – виділена ділянка

структурування в міді М1 під час крутіння з розтягуванням проходить під впливом двох конкуруючих процесів фрагментації та рекристалізації. Тобто розвиток цих процесів має циклічний характер змін і повинен зумовлювати неоднозначне змінення характеристик міцності міді з поступовим зростанням ступеня деформації (рис. 5).

У експерименті зафіксовано зниження значень мікротвердості під час деформації зі ступенем, який дорівнює 81, 108 та 269%. У [20] показано, що зміна щільності на долі відсотка може бути пов'язаною зі зростанням щільності дислокацій, а вклад вакансій не може перевищити значення 10–4. Тому можна припустити, що більш значні зміни щільності можуть бути пов'язаними з утворенням мікропор (рис. 5), і тоді це має проявитись у зменшенні щільності. Однак вимірювання щільності довело, що зменшення значень мікротвердості після деформації зі ступенем, який дорівнює 108%, дійсно може бути пов'язаним з утворенням мікропор (рис. 6). У роботі [18] показано, що при ХПД може проходити як формування пор у тому місці, де сходяться висококутові границі, так і формування пор при об'єднанні трьох вакансій. Але уточнення природи формування мікропор знаходиться за межами цієї статті.

Про зразки, які деформовані зі ступенем $\varepsilon = 81\%$ та $\varepsilon = 269\%$, не можна сказати, що в них проходить формування пор, на відміну від ситуації для зразків з $\varepsilon = 108\%$. Вимірювання щільності показало, що для $\varepsilon = 81\%$ та $\varepsilon = 269\%$ характерне відносне зростання щільності складає долі відсотка, і тому такий ріст щільності може бути пов'язаний зі зміною кількості дислокацій внаслідок протікання релаксаційних процесів.

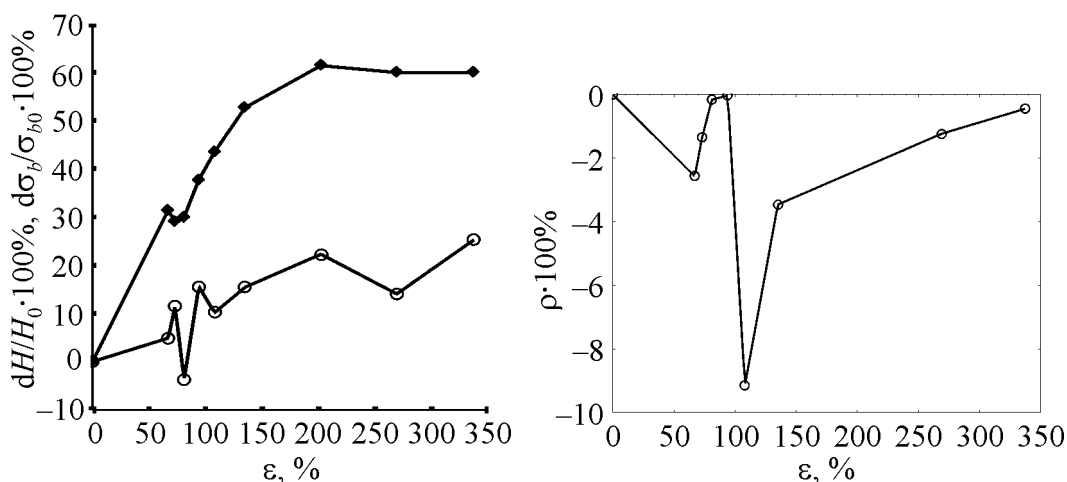


Рис. 5. Залежність характеристик міцності міді від ступеня деформації розтягненням із крутінням зі зміною напрямку обертання на протилежний: \circ – dH/H_0 , \blacklozenge – $d\sigma_b/\sigma_{b0}$

Рис. 6. Змінення відносної щільності ρ міді зі збільшенням ступеня деформації розтягненням із крутінням зі зміною напрямку обертання на протилежний

Дослідження показали, що падіння значень мікротвердості міді після деформації зі ступенем, який дорівнює 81%, пов'язане з протіканням в її обсязі процесів повернення, що підтверджується зниженням значень електроопору (див. рис. 2). У зразках з великим (269%) ступенем деформації падіння мікротвердості пов'язане з зовсім іншим процесом – ростом зерен у наслідок проходження рекристалізації.

Заключення

Таким чином, у ході проведення досліджень встановлено зв'язок процесів масопереносу й еволюції дислокаційної структури з рівнем фізико-механічних властивостей міді М1 з ростом ступеня деформації. Визначено, що структура й властивості міді марки М1 в умовах ХПД формуються під впливом однакових чинників: великої енергії, що передається системі, та перетворень дефектів кристалічної будови, а сама зміна буде відбуватись за схемою: фрагментована структура \rightarrow фрагментовано-рекристалізована структура \rightarrow повністю рекристалізована структура \rightarrow фрагментована структура. Показано, що, вивчаючи зміни структури, треба враховувати, що крім фрагментації, полігонізації та рекристалізації на черговому етапі також формуються мікропори, але вивчення природи таких пор потребує подальших досліджень.

1. П.В. Бриджмен, Исследование больших пластических деформаций и разрыва, Изд-во иностр. лит., Москва (1955).
2. В.Н. Варюхин, Е.Г. Пашинская, З.А. Самойленко, В.Г. Сынков, В.В. Пашинский, Я.Ю. Бейгельзимер, С.Г. Сынков, Металлы № 4, 79 (2001).

3. В.М. Фарбер, О.В. Селиванова, *Металлы* № 3, 45 (2003).
4. М.В. Дегтярев, Л.М. Воронова, Т.И. Чащухина, *Металлы* № 3, 53 (2003).
5. В.В. Столяров, Автореф. дис. ... д-ра техн. наук, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск (2000).
6. Е.Г. Пашинская, В.Н. Варюхин, И.В. Лейрих, М.А. Антонова, И.И. Тищенко, В.М. Ткаченко, *ФТВД* **14**, № 4, 76 (2004).
7. В.И. Фарбер, *Металловедение и термическая обработка металлов* № 8, 3 (2003).
8. Ю.А. Скаков, *Металловедение и термическая обработка металлов* № 4, 3 (2004).
9. М.А. Штремель, *Металловедение и термическая обработка металлов* № 4, 12 (2004).
10. А. Хензель, Т. Шпиттель, Расчет энергосиловых параметров в процессе обработки металлов давлением: Справочник, Металлургия, Москва (1982).
11. В.С. Коваленко, *Металлографические реактивы: Справочник*, Металлургия, Москва (1981).
12. М.О. Кралюк, О.Г. Пашинська, М.М. Мишляев, И.И. Тищенко, *ФТВД* **20**, № 3, 120 (2010).
13. М.А. Кралюк, Исследование структурных превращений в меди в результате комбинированной пластической деформации // *Materialy Miedzynarodowej konferencji «Dynamika naukowych badan -2007»* Tym 9. Techniczne nauki. Matematyka. Nowoczesne informacyjne technologie: Przemysl. Nauka i studia. 3 (2007).
14. С.Н. Каверина, Э.П. Печковский, Г.Ф. Саржан, С.А. Фирстов, *Металлофиз. новейшие технол.* **24**, 251 (2002).
15. М.И. Мазурский, Ф.У. Еникеев, *ФММ* **88**, № 5, 90 (1999).
16. Б.Г. Лившиц, В.С. Крапошин, Я.Л. Линецкий, *Физические свойства металлов и сплавов*, Металлургия, Москва (1980).
17. Г.И. Епифанов, *Физика твердого тела*, Высшая школа, Москва (1997).
18. Е.Г. Пашинская, *Физико-механические основы измельчения структуры при комбинированной пластической деформации*, Вебер, Донецк (2009).
19. Catherine Cordier-Robert, Benoit Forfert, Bernard Bolle, Jean-Jacques Fundenberger, Albert Tidu, *J. Mater. Sci. Full Set.* 10.1007/s10853-007-2272-8 (2007).
20. В.Ф. Гриднев, В.Г. Гаврилюк, Ю.А. Мешков, *Физическая природа пластической деформации. Сер. Металлофизика* вып. 3, 89 (1966).

М.А. Кралюк, Е.Г. Пашинская, Н.Н. Власенко, И.И. Тищенко

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МЕДИ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ХОЛОДНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

С помощью экспериментальных исследований определены физические процессы, под воздействием которых формируются структура и свойства меди М1 в условиях холодной интенсивной пластической деформации (ХИПД) растягиванием с кручением с изменением направления вращения на противоположный. Показана связь уровня физико-механических характеристик с эволюцией зеренной структуры и

процессами диффузионного массопереноса, внутризеренного скольжения, зерно-границного проскальзывания с ростом степени деформации.

Ключевые слова: структура, механические свойства, медь, интенсивная пластическая деформация, механизмы деформации

M.A. Kralyuk, E.G. Pashinska, N.N. Vlasenko, I.I. Tishchenko

PHYSICAL PROCESSES, INFLUENCING ON MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES FORMATION IN COPPER AT SEVERE PLASTIC DEFORMATION

Experimental tests established physical processes affecting the structure and properties of M1 copper at cold severe plastic deformation (CSPD) by strain and twisting with alternated direction of rotation. Connection of level of physical-mechanical properties with the evolution of grain structure and processes of diffusive mass transfer, intragranular sliding, grain boundary sliding with increase of degree of deformation is presented.

Keywords: structure, mechanical properties, copper, severe plastic deformation, mechanisms of deformation

Fig. 1. The M1 copper microstructure after combined deformation by strain and twisting with alternated rotation direction ($\varepsilon = 421\%$)

Fig. 2. Deformation dependence of relative resistance

Fig. 3. Off-orientation of particles of copper crystals after combined deformation by strain and twisting with alternated rotation direction ($\varepsilon = 146\%$)

Fig. 4. Small re-crystallized grains of copper after combined deformation by strain and twisting with alternated rotation direction at room temperature (*a*), *b* – selected area

Fig. 5. Strength characteristics of copper related to the degree of deformation by strain and twisting with alternated rotation direction: \circ – dH/H_0 , \blacklozenge – $d\sigma_b/\sigma_{b0}$

Fig. 6. Relative density of copper vs degree of deformation by strain and twisting with alternated rotation direction

PACS: 61.10.Nz, 62.20.-x, 62.20.Mk

Н.М. Шкатуляк, Е.Н. Ткачук

ВЛИЯНИЕ ВНУТРЕННЕГО ЦИКЛИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ТЕКСТУРУ И РАЗРУШЕНИЕ ТРУБЫ ИЗ НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ

Южно-украинский национальный педагогический университет им. К.Д. Ушинского
ул. Старопортофранковская, 26, г. Одесса, 65020, Украина
E-mail: shkatulyak@mail.ru

Статья поступила в редакцию 13 июля 2011 года

Рентгенографическим методом изучено изменение кристаллографической текстуры трубы из стали 20 под действием внутреннего циклического гидравлического давления. Текстура исследована как в состоянии поставки, так и после деформации внутренним гидравлическим давлением на 2 и 4% и последующих циклических испытаний пульсирующим давлением 0.3–8 МПа до разрушения. Установлено, что текстура неоднородна по сечению трубы и представлена текстурой сдвига и типичной текстурой прокатки. Обнаружено, что с ростом степени деформации при увеличении давления компоненты текстуры прокатки усиливаются. Это является главной причиной хрупкого разрушения трубы при циклических испытаниях.

Ключевые слова: давление, труба, сталь, текстура, скол, разрушение

Введение

Стальные трубы большого диаметра широко применяются в газо- и нефтепроводном транспорте. В процессе эксплуатации трубы подвергаются воздействию периодически изменяющегося внутреннего давления. Это воздействие может приводить не только к упругой, но и к пластической деформации трубопровода, что способно вызвать изменение структурных характеристик металла. Изменение структуры, в частности кристаллографической текстуры металла, может способствовать развитию слоисто-хрупких трещин и приводит в итоге к наступлению аварийной ситуации с возможным катастрофическим разрушением трубопровода. Печальными примерами подобных ситуаций служат аварии на газопроводе Уренгой–Помары–Ужгород в 2007 [1] и 2010 [2] годах. Поэтому исследование структурных изменений трубопровода под воздействием внутреннего давления является актуальным.

Влияние кристаллографической текстуры на склонность к слоисто-хрупкому разрушению толстых листов низколегированных сталей было установ-

лено авторами ранее [3]. Пластическая деформация металла при изготовлении и эксплуатации листов и труб, как правило, приводит к формированию текстуры деформации. В металлах и сплавах с объемно-центрированной кубической (ОЦК) решеткой плоскости семейства $\{001\}$ -кристаллографий являются основными плоскостями скола [4]. Формирование текстуры, при которой кристаллографические плоскости типа $\{001\}$ в листах параллельны плоскости прокатки, а в трубах – параллельны боковым поверхностям трубы, может провоцировать распространение хрупких слоистых трещин [5,6]. Однако влияние внутреннего давления на характеристики структуры, в частности кристаллографическую текстуру, не изучено.

Целью данной работы является исследование кристаллографической текстуры по сечению трубы из стали 20 в условиях циклической деформации пульсирующим давлением.

1. Материал и методы исследования

Материалом для исследования послужила бесшовная горячекатаная труба диаметром 325 mm с толщиной стенки 8 mm, изготовленная непосредственно из слитка стали следующего химического состава (wt%): 0.23 C, 0.45 Mn, 0.23 Si, 0.04 S, 0.027 P, 0.08 Cr, 0.05 Ni, 0.05 Cu, остальное Fe.

Для проведения испытаний к трубе были приварены два эллиптических днища с технологическими кольцами и два штуцера (один подключает трубу к гидроагрегату, другой – к манометрам, измеряющим давление в трубе).



Рис. 1. Стенд для испытаний на внутреннее гидравлическое давление

Подготовленный к испытанию образец трубы с помощью крана помещали в стенд (рис. 1) и устанавливали таким образом, чтобы после заполнения водой в нем не осталось воздуха. Для более полного удаления воздуха образец, заполненный водой, в течение одного часа не подключали к гидроагрегату.

При входном визуальном контроле на внутренней и наружной поверхностях трубы не были обнаружены дефекты, которые бы препятствовали подготовке ее к испытаниям.

Кристаллографическую текстуру изучали рентгеновским методом с построением обратных полюсных фигур (ОПФ). Кривые полюсной плотности снимали на дифрактометре ДРОН-3 в фильтрованном

K_α -излучении. Интегральную интенсивность дифракционных рефлексов измеряли согласно методике построения ОПФ [7]. Распределение полюсной плотности $P(hkl)$ исследовали в разных сечениях: внешнем приповерхностном слое после снятия окалины, срединном слое, внутреннем приповерхностном слое после снятия окалины, а также в сечении, перпендикулярном оси трубы. Текстуру изучали как в исходном состоянии поставки, так и после деформации 2 и 4%. Во всех случаях перед съемкой кривых полюсной плотности соответствующие поверхности химически полировали на глубину 0.1 mm для снятия слоя, искаженного механической обработкой.

Эталон (образец без текстуры) был изготовлен из мелких рекристаллизованных опилок исследуемой стали. Рентгенографическое сканирование образцов стали и эталона осуществляли на дифрактометре ДРОН-3 в одинаковых геометрических условиях съемки. Находили отношения интегральной интенсивности дифракционных линий эталона и образцов трубы. Нормировку полученных отношений проводили по методике Мориса [7]. При этом для увеличения точности интегральную интенсивность дифракционных линий первого и высших порядков (например, от $\langle 110 \rangle$ и $\langle 220 \rangle$) учитывали как среднее арифметическое.

2. Результаты и обсуждение

Исследовали трубы из низколегированной стали 20. Механические свойства стали в условиях поставки: временное сопротивление $\sigma_b = 485$ МПа; условный предел текучести $\sigma_{0.2} = 335$ МПа; относительное удлинение $\Delta l/l = 28.0\%$. Распределение полюсной плотности по сечению трубы в исходном состоянии показано на рис. 2.

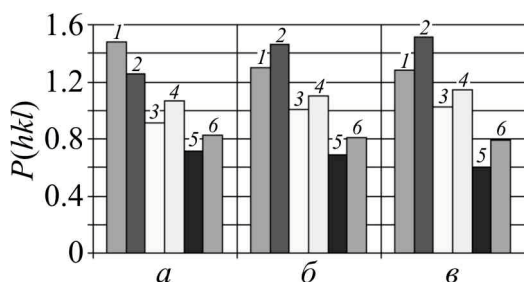


Рис. 2. Распределение полюсной плотности по сечению трубы в состоянии поставки: *а* – внешняя сторона; *б* – середина; *в* – внутренняя сторона. Направления: 1 – $\langle 110 \rangle$, 2 – $\langle 200 \rangle$, 3 – $\langle 211 \rangle$, 4 – $\langle 310 \rangle$, 5 – $\langle 222 \rangle$, 6 – $\langle 321 \rangle$

Зависимости полюсной плотности от степени деформации внутренним гидравлическим давлением на внешней и внутренней сторонах, а также вдоль оси трубы представлены на рис. 3.

В исходном состоянии (до деформации) в приповерхностном слое трубы преобладает компонент текстуры чистого сдвига. При этом кристаллографические плоскости семейства $\{110\}$ располагаются параллельно боковой внешней поверхности, а кристаллографические направления $\langle 001 \rangle$ (рассеянные до $\langle 112 \rangle$) параллельны оси трубы (рис. 2). В кольцевом же направлении трубы располагаются кристаллографические направления $\langle 110 \rangle$ – $\langle 111 \rangle$.

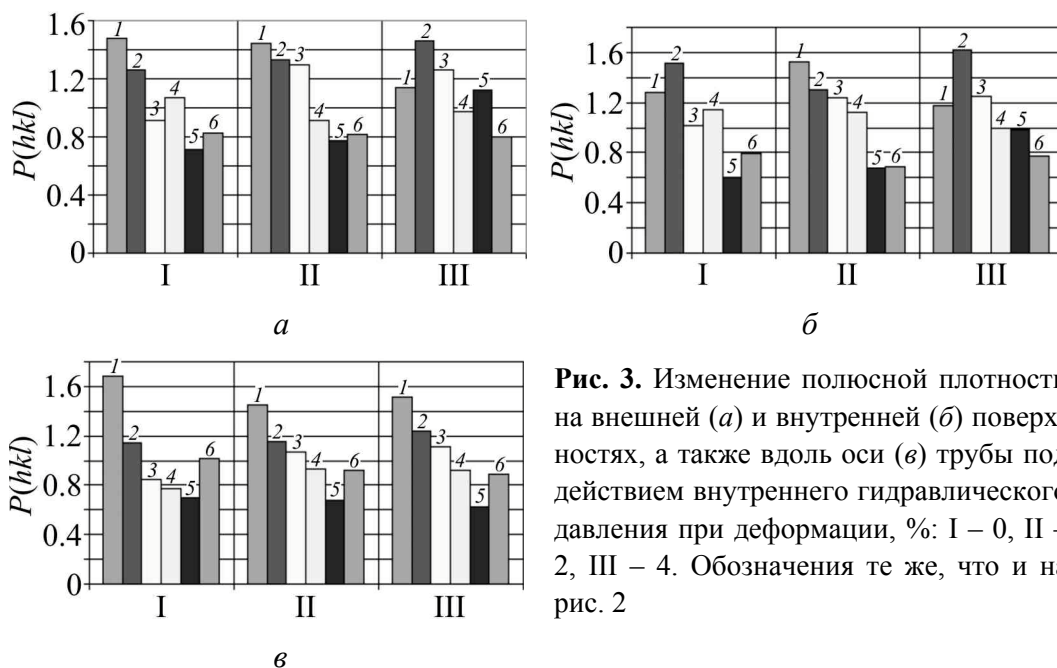


Рис. 3. Изменение полюсной плотности на внешней (*a*) и внутренней (*б*) поверхностях, а также вдоль оси (*в*) трубы под действием внутреннего гидравлического давления при деформации, %: I – 0, II – 2, III – 4. Обозначения те же, что и на рис. 2

Вторым компонентом текстуры в данном слое является типичная текстура деформации ОЦК-металлов. Основной ее компонент характерен тем, что параллельно боковой поверхности трубы располагаются кристаллографические плоскости семейства $\{001\}$. В то же время кристаллографические направления $\langle 110 \rangle$ (рассеянные до $\langle 130 \rangle$) параллельны оси и образующей трубы. Дополнительный компонент текстуры прокатки характеризуется тем, что плоскости $\{112\}$ располагаются параллельно боковой поверхности трубы, а направления $\langle 110 \rangle$ совпадают с осью трубы.

Вдоль кольцевого направления трубы при этом лежат направления $\langle 111 \rangle$. По мере продвижения вглубь к внутренней поверхности изделия вышеупомянутый компонент текстуры сдвига ослабляется, а компоненты текстуры прокатки усиливаются. В срединном слое и на внутренней поверхности трубы компоненты текстуры прокатки являются основными.

Деформация трубы на 2% путем приложения внутреннего давления приводит к изменению текстуры как на внешней, так и на внутренней сторонах трубы (рис. 3, *a, б*). На данном этапе деформации сдвиговый компонент текстуры является основным.

С увеличением степени деформации трубы до 4% текстура сдвига ослабляется, а типичная текстура деформации усиливается. Причем интенсивность последней на внутренней поверхности трубы превышает ее значение на внешней поверхности в 1.11 раза.

Текстура изломов при циклических испытаниях совпадает с текстурой, которая сформировалась в процессе предыдущей деформации гидравлическим внутренним давлением. Это может свидетельствовать о том, что в процессе разрушения пластическая деформация практически отсутствовала. Ориентация кристаллов по отношению к телу стенки трубы представлена на рис. 4.

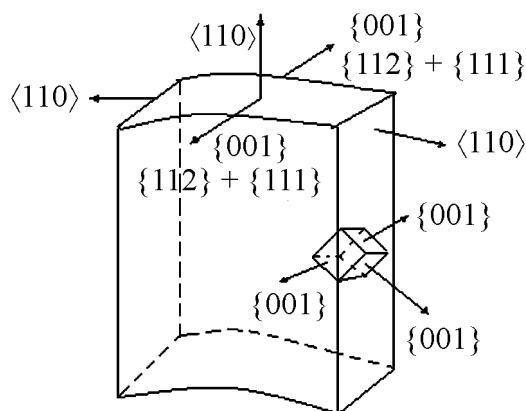


Рис. 4. Ориентация кристаллов в трубе из стали 20

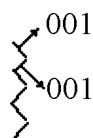


Рис. 5. Схема ориентации излома

Анализ вида излома и ориентации траектории разрушения позволяет заключить, что разрушение осуществлялось путем отрыва по кристаллографическим плоскостям семейства $\{001\}$ (рис. 5).

Выводы

Таким образом, установлено, что кристаллографическая текстура трубы из стали 20 неоднородна по сечению стенки трубы и представлена такими компонентами: 1) текстурой сдвига (плоскости $\{110\}$ параллельны боковой поверхности, направления $\langle 110 \rangle$ параллельны оси трубы); 2) типичной текстурой прокатки (плоскости $\{001\} + \{112\}$ параллельны боковой поверхности, направления $\langle 110 \rangle - \langle 111 \rangle$ параллельны оси трубы). С ростом степени деформации при увеличении давления компоненты текстуры прокатки усиливаются, что является главной причиной хрупкого разрушения трубы при циклических испытаниях внутренним давлением.

1. http://sio.su/down_021_3_def.aspx.
2. <http://www.bagnet.org/news/summaries/ukraine/2010-08-03/58147>.
3. В.В. Усов, Н.М. Шкатуляк, ФХММ **41**, № 1, 58 (2005).
4. Ч.С. Баррет, Т.Б. Массальский, Структура металлов, Металлургия, Москва (1984), ч. 2.
5. В.В. Усов, Н.М. Шкатуляк, В.С. Гиренко, М.Д. Рябкина, А.В. Бернацкий, А.П. Муценко, О.Н. Щербаков, Изв. АН СССР. Металлы № 1, 120 (1990).
6. Н.П. Лякишев, И.В. Эгиз, В.Ф. Шамрай, Металлы № 2, 68 (2000).
7. М.М. Бородкина, Э.Н. Спектор, Рентгенографический анализ текстур в металлах и сплавах, Металлургия, Москва (1982).

Н.М. Шкатуляк, О.М. Ткачук

ВПЛИВ ВНУТРІШНЬОГО ЦИКЛІЧНОГО ТИСКУ НА ТЕКСТУРУ І РУЙНУВАННЯ ТРУБИ З НИЗЬКОЛЕГОВАНОЇ СТАЛІ

Рентгенографічним методом вивчено зміну кристалографічної текстури труби з низьколегованої сталі 20 під дією внутрішнього циклічного гідравлічного тиску. Текстуру досліджено як у стані поставки, так і після деформації внутрішнім гідравлічним тиском на 2 і 4% та після подальших циклічних випробувань пульсуючим тиском 0.3–8 МПа до руйнування. Встановлено, що текстура неоднорідна по перетину стінки труби і розподіляється на текстуру зсуву та типову текстуру вальцювання. Виявлено, що з ростом ступеня деформації при збільшенні тиску компоненти текстури вальцювання підсилюються, що є головною причиною крихкого руйнування труби при циклічних випробуваннях.

Ключові слова: тиск, труба, сталь, текстура, відкол, руйнування

N.M. Shkatulyak, E.N. Tkachuk

INFLUENCE OF INTERNAL CYCLICAL PRESSURE ON THE TEXTURE AND FAILURE OF A PIPE MADE OF LOW-ALLOYED STEEL

Crystallographic texture of a steel pipe was studied by X-ray diffractometer method. The texture was investigated in a state of delivery as well as after deformation by the internal hydraulic pressure by 2 and 4 percent and after the further cyclic tests by pulsated pressure of 0.3–8 MPa to the failure. It was established that the texture is heterogeneous through wall thickness of the pipe and is a shear texture and the typical texture of rolling. It was found out that the intensity of rolling texture increases with the increase of degree of deformation under pressure and this is a principal cause of fragile destruction of pipe at cyclic tests.

Keywords: pressure, pipe, steel, texture, cleaving, failure

Fig. 1. The bench for tests upon internal hydraulic pressure

Fig. 2. Distribution of pole density through wall thickness of pipe in a delivery state: *a* – outer side; *b* – middle; *c* – inner side. Directions: 1 – $\langle 110 \rangle$, 2 – $\langle 200 \rangle$, 3 – $\langle 211 \rangle$, 4 – $\langle 310 \rangle$, 5 – $\langle 222 \rangle$, 6 – $\langle 321 \rangle$

Fig. 3. Change of pole density on the exterior (*a*) and inner (*b*) surface of the pipe and along the pipe under internal hydraulic pressure at deformation, %: I – 0, II – 2, III – 4. Notations are as in Fig. 2

Fig. 4. Orientation of crystals in the pipe made of steel 20

Fig. 5. The diagram of orientation of the fracture

PACS: 81.40.Lm, 81.40.Pq

В.З. Спусканюк, А.Н. Гангало, А.А. Давиденко, Е.Н. Денисов

ВЕРХНЯЯ ОЦЕНКА ДАВЛЕНИЯ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЗАГОТОВОК

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

Статья поступила в редакцию 1 ноября 2011 года

Методом верхней оценки выполнен анализ процесса равноканального углового прессования (РКУП) биметаллических заготовок с учетом комплексного влияния геометрии матрицы, условий трения, упрочнения материала. Показано влияние толщины оболочки, свойств материалов оболочки и сердечника на относительное давление прессования.

Ключевые слова: равноканальное угловое прессование, биметалл, оболочка, сердечник, давление, скорость, мощность

Введение

Одним из наиболее перспективных методов интенсивной пластической деформации является РКУП. Метод широко используется при исследовании влияния больших накопленных деформаций на структуру и свойства материалов, пригоден для промышленного применения [1–4]. В [5] показано, что метод РКУП обеспечивает возможность многоциклового пластической деформации не только сплошных, но и составных заготовок, волокнистых композиционных материалов с формированием субмикроструктурной структуры во всех составных элементах. Процесс РКУП биметаллических заготовок эффективно применен, например, для повышения свойств ниобий-титанового сплава [6].

РКУП биметаллических заготовок в экспериментах [5,6] осуществлялось с использованием угловых матриц при значениях $\phi \geq 150^\circ$. В [7] методом компьютерного моделирования процесса установлено, что удовлетворительное вытекание биметаллических заготовок в выходной канал угловой матрицы достигается даже при меньших углах, а именно при $\phi = 110$ и 120° . В [2] приведены результаты РКУП вольфрама в оболочке из стали через угловую матрицу с углом пересечения каналов $\phi = 90\text{--}135^\circ$.

Приведенные результаты свидетельствуют о возможном эффективном использовании метода РКУП для получения биметаллических изделий с

улучшенной структурой и повышенным уровнем свойств, однако механика процесса РКУП биметаллических заготовок исследована явно недостаточно.

Целью работы является анализ процесса РКУП биметаллических заготовок методом верхней оценки с учетом комплексного влияния геометрических характеристик матрицы, условий трения, упрочнения материала по мере его прохождения через канал.

Принятые условия и допущения

Анализ процесса РКУП биметаллов в матрице с наружным углом закругления ψ выполнен с использованием простой деформационной модели (рис. 1, *a*), введенной в работе [8] и в последующем использованной в [9,10]. Принято, что течение материала оболочки происходит без проскальзывания относительно материала сердечника.

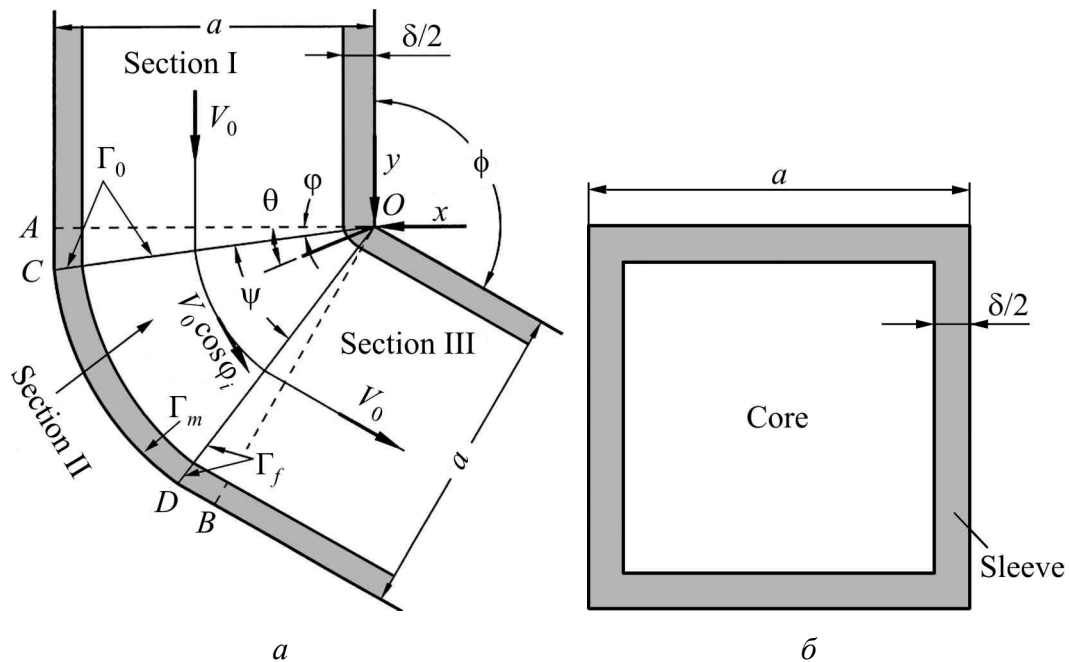


Рис. 1. Равноканальное угловое прессование биметалла: *a* – деформационная модель, *б* – поперечное сечение заготовки

В данной деформационной модели матрица разделена на 3 участка, как показано на рис. 1, *a*. На участке I материал в жестком состоянии движется со скоростью V_0 . На участке II (деформационной зоне) материал биметаллической заготовки подвергается непрерывной пластической деформации. Предполагается, что материал здесь движется по концентрическим линиям с постоянным радиусом с центром в точке O . Принимается, что в этой части матрицы сохраняются величины площадей поперечного сечения канала, сердечника и оболочки, откуда следует, что $\phi + \psi \leq \pi$ (где ϕ – угол матрицы; ψ – угол деформационной зоны). На участке III материал, вышедший из деформационной зоны, движется без какой-либо дополнительной деформации.

Участок II отделен от участка I входной поверхностью деформационной зоны Γ_0 , а от участка III – выходной поверхностью деформационной зоны Γ_f . Началом системы прямоугольных координат является точка O , ось x направлена влево, а ось y – вниз. Используется также цилиндрическая система координат (r, θ) с началом в точке O . Одинаковыми приняты углы между входной поверхностью Γ_0 и скоростью V_0 на участке I, выходной поверхностью Γ_f и скоростью V_0 на участке III, причем они задаются с использованием угла φ (рис. 1,а).

Материал в деформационной зоне движется с постоянной скоростью, равной $V_0 \cos \varphi$. Поле скоростей в системе цилиндрических координат представлено как

$$v_r = 0, \quad v_\theta = V_0 \cos \varphi, \quad v_z = 0, \quad (1)$$

где v_i ($i = r, \theta, z$) – компоненты поля скоростей в деформационной зоне; z – ось цилиндрической системы координат. На поверхностях входа и выхода скорость претерпевает разрывы, равные

$$|v_0| = |v_f| = V_0 \sin \varphi, \quad (2)$$

где $|v_0|, |v_f|$ – разрывы скорости соответственно на входной и выходной поверхностях деформационной зоны.

Компонента скорости деформации

$$\dot{\varepsilon}_{r\theta} = -\frac{1}{2} \frac{V_0 \cos \varphi}{r}, \quad (3)$$

а другие компоненты равны нулю.

Напряжение трения материала оболочки по поверхности инструмента выражается в виде $\tau_f = m\tau$, где m – фактор трения, τ – напряжение сдвига.

Интенсивности деформаций на входной и выходной поверхностях определяются по зависимостям [10]:

$$\bar{\varepsilon}_{s(0)} = \bar{\varepsilon}_{s(f)} = \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{ctg} \phi \left(\frac{+\psi}{2} \right), \quad (4)$$

а в деформационной зоне

$$\bar{\varepsilon}_d = \frac{\psi}{\sqrt{3}}. \quad (5)$$

Суммарная деформация

$$\varepsilon_{\text{tot}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[2 \operatorname{ctg} \phi \left(\frac{+\psi}{2} \right) + \psi \right], \quad (6)$$

где ψ – угол деформационной зоны.

Анализ процесса

Мощность деформации выражена как

$$J = FV_0 = pa^2V_0, \quad (7)$$

где F и p – соответственно сила и давление прессования, a – ширина канала.

Мощность, рассеиваемая в процессе РКУП, выражена аналогично [11]:

$$\dot{W}_{\text{tot}} = \dot{W}_d + \dot{W}_0 + \dot{W}_f + \dot{W}_m + \dot{W}_{W(AC)} + \dot{W}_{W(BD)} + \dot{W}_{l(0)} + \dot{W}_{l(f)}, \quad (8)$$

где \dot{W}_d , \dot{W}_0 , \dot{W}_f , \dot{W}_m , $\dot{W}_{W(AC)}$, $\dot{W}_{W(BD)}$, $\dot{W}_{l(0)}$, $\dot{W}_{l(f)}$ представляют мощности, рассеиваемые в деформационной зоне, на входной и выходной поверхностях, на поверхности контакта материала с матрицей в деформационной зоне, на поверхностях AC и BD , во входном и выходном каналах соответственно (рис. 1,а). Выражения каждой из составляющих уравнения (8) использованы аналогично [11]. Однако в отличие от [11] в данной модели рассматривается РКУП биметалла, поэтому необходимо учесть влияние наличия пары оболочка–сердечник.

Площадь поперечного сечения (квадратного) заготовки

$$S_{\Sigma} = a^2, \quad (9)$$

где a – сторона квадратного сечения (рис. 1).

Тогда площадь поперечного сечения сердечника

$$S_i = (a - \delta)^2, \quad (10)$$

где $\delta/2$ определяет толщину оболочки. Отсюда площадь поперечного сечения оболочки

$$S_e = S_{\Sigma} - S_i = a^2 - (a - \delta)^2. \quad (11)$$

Для удобства перейдем к относительным величинам. Относительная площадь сердечника

$$\frac{S_i}{S_{\Sigma}} = \frac{(a - \delta)^2}{a^2} = \lambda, \quad (12)$$

а относительная площадь оболочки

$$\frac{S_e}{S_{\Sigma}} = \frac{a^2 - (a - \delta)^2}{a^2} = 1 - \lambda. \quad (13)$$

С использованием формул (9)–(13) получаем

$$S_i = \lambda a^2, \quad (14)$$

$$S_e = (1 - \lambda)a^2. \quad (15)$$

Учитывая выражения (14), (15), получаем мощности диссипации:

– на входной поверхности Γ_0 :

$$\dot{W}_0 = \operatorname{ctg}\left(\frac{\phi + \psi}{2}\right) \left[\tau_{i0} \lambda a^2 + \tau_{e0} (1 - \lambda) a^2 \right], \quad (16)$$

где τ_{i0} , τ_{e0} – напряжение сдвига исходного материала соответственно сердечника и оболочки;

– на выходной поверхности Γ_f :

$$\dot{W}_f = \operatorname{ctg}\left(\frac{\phi + \psi}{2}\right) \left[\tau_{id} \lambda a^2 + \tau_{ed} (1 - \lambda) a^2 \right], \quad (17)$$

где τ_{id} , τ_{ed} – напряжение сдвига деформированного материала соответственно сердечника и оболочки;

– в деформационной зоне:

$$\dot{W}_d = V_0 \psi \left[\bar{\tau}_i \lambda a^2 + \bar{\tau}_e (1 - \lambda) a^2 \right], \quad (18)$$

где $\bar{\tau}_i = \sqrt{\tau_{i0} \tau_{id}}$, $\bar{\tau}_e = \sqrt{\tau_{e0} \tau_{ed}}$ – усредненные значения напряжения сдвига материала соответственно сердечника и оболочки;

– на контактной поверхности матрицы в деформационной зоне:

$$\dot{W}_m = m_1 a^2 V_0 \bar{\tau}_e \psi; \quad (19)$$

– на поверхности AC :

$$\dot{W}_{W(AC)} = m_1 a^2 V_0 \tau_{e0} \operatorname{ctg}\left(\frac{\phi + \psi}{2}\right); \quad (20)$$

– на поверхности BD :

$$\dot{W}_{W(BD)} = m_1 a^2 V_0 \tau_{ed} \operatorname{ctg}\left(\frac{\phi + \psi}{2}\right); \quad (21)$$

– на поверхностях входного и выходного каналов (участки I и III):

$$\dot{W}_{l(0)} = 4m_1 a \tau_{e0} V_0 l_0, \quad (22)$$

$$\dot{W}_{l(f)} = 4m_2 a \tau_{ed} V_0 l_f, \quad (23)$$

где l_0 и l_f – текущие расчетные значения длин контактных поверхностей деформируемого материала с инструментом соответственно во входном и выходном каналах.

Общая мощность рассеивания в процессе РКУП биметаллических заготовок

$$\begin{aligned} \dot{W}_{\text{tot}} = & \operatorname{ctg}\left(\frac{\phi+\psi}{2}\right)\left[\tau_{i0}\lambda a^2 + \tau_{e0}(1-\lambda)a^2\right] + \operatorname{ctg}\left(\frac{\phi+\psi}{2}\right)\left[\tau_{id}\lambda a^2 + \tau_{ed}(1-\lambda)a^2\right] + \\ & + V_0\psi\left[\bar{\tau}_i\lambda a^2 + \bar{\tau}_e(1-\lambda)a^2\right] + m_1a^2V_0\bar{\tau}_e\psi + m_1a^2V_0\tau_{e0}\operatorname{ctg}\left(\frac{\phi+\psi}{2}\right) + \\ & + m_1a^2V_0\tau_{ed}\operatorname{ctg}\left(\frac{\phi+\psi}{2}\right) + 4m_1a\tau_{e0}V_0l_0 + 4m_2a\tau_{ed}V_0l_f. \end{aligned} \quad (24)$$

С учетом (7) давление прессования

$$\begin{aligned} p = & \left[(\tau_{i0} + \tau_{id})\lambda + (\tau_{e0} + \tau_{ed})(1-\lambda + m_1)\right]\operatorname{ctg}\left(\frac{\phi+\psi}{2}\right) + \\ & + \left[\bar{\tau}_i\lambda + \bar{\tau}_e(1-\lambda + m_1)\right]\psi + \frac{4}{a}(m_1\tau_{e0}l_0 + m_2\tau_{ed}l_f). \end{aligned} \quad (25)$$

Соотношение (25) удобно использовать для интерпретации зависимости относительного давления РКУП от комплексного влияния основных факторов процесса, а именно угла ϕ , угла деформационной зоны ψ , условий трения, толщины оболочки, длины заготовки.

На рис. 2 приведена зависимость относительного давления прессования от фактора трения и свойств материалов пары оболочка–сердечник без учета упрочнения для заготовки с относительной длиной $6a$. Из рисунка видно, что, хотя увеличение фактора трения приводит к значительному повышению относительного давления прессования, относительное снижение напряжения сдвига материала оболочки вызывает уменьшение влияния фактора трения на величину давления.

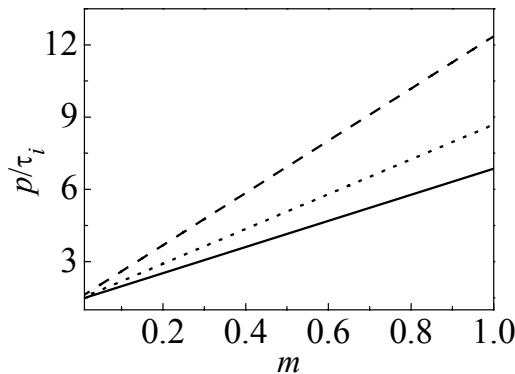


Рис. 2. Зависимость относительного давления прессования от фактора трения и свойств материалов пары оболочка–сердечник τ_i/τ_e при $\phi = 90^\circ$, $\psi = 30^\circ$, $\delta/(2a) = 0.05$; — $\tau_i/\tau_e = 2$, — — — 3, — — — 4

Зависимость относительного давления прессования от толщины оболочки $\delta/2$ и свойств материалов пары оболочка–сердечник без учета упрочнения для заготовки с относительной длиной $6a$ показана на рис. 3,а. Из рисунка видно, что увеличение толщины оболочки и относительное снижение напряжения сдвига материала оболочки приводят к уменьшению относительного давления прессования. Однако следует отметить, что при увеличении толщины оболочки происходит уменьшение массы сердечника, для компенсации чего необходимо увеличение длины исходной заготовки в $1/\lambda$ раз.

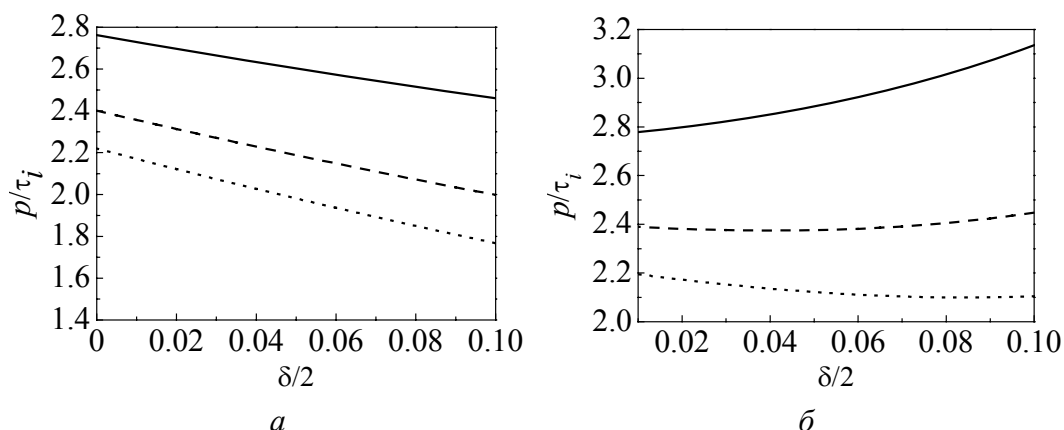


Рис. 3. Зависимость относительного давления прессования от толщины оболочки и свойств материалов пары оболочка–сердечник τ_i/τ_e без учета упрочнения при изменяющемся (а) и постоянном ($\gamma = 6a^3$) (б) объеме сердечника при $\phi = 90^\circ$, $\psi = 30^\circ$, $m = 0.1$; — $\tau_i/\tau_e = 2$, ---- 3, ---- 4

На рис. 3,б приведена зависимость относительного давления прессования от толщины оболочки $\delta/2$ и свойств материалов пары оболочка–сердечник τ_i/τ_e без учета упрочнения при постоянном объеме сердечника, равном $\gamma = 6a^3$. Из рисунка видно, что в зависимости от свойств материалов пары оболочка–сердечник толщину оболочки следует увеличивать до определенного уровня, в противном случае возможно повышение относительного давления прессования.

Сопоставление с экспериментом

Полученные результаты проверяли на установке для РКУП с углом пересечения каналов $\phi = 150^\circ$. В качестве материала использовали заготовки диаметром 16 mm, длиной 45 mm с титановым сердечником в медной оболочке толщиной 1.5 mm. Биметаллические заготовки были получены путем гидропрессования составных заготовок диаметром 38 mm. Напряжения сдвига материалов, определенные по результатам измерения твердости [12], составили: у титана – 377/442 МПа, у меди – 220/245 МПа. Фактор трения определен на уровне $m = 0.16$. Экспериментально измеренное давление прессования $p = 607$ МПа, рассчитанное по формуле (25) давление $p_{25} = 655$ МПа.

Выводы

1. Впервые разработана модель РКУП биметаллических материалов, которая учитывает влияние геометрических характеристик матрицы, условий трения, упрочнения и толщины оболочки на силовой режим процесса.
2. Установлено, что увеличение отношения напряжений сдвига материалов сердечника и оболочки приводит к уменьшению влияния фактора трения на относительное давление прессования.

3. Показано, что для обработки сердечника заданного объема относительную толщину оболочки можно увеличивать до определенного уровня, в противном случае наблюдается повышение относительного давления прессования.

4. Сопоставление результатов теоретического исследования и экспериментов показало хорошую сходимость: расчетное значение давления РКУП превышает экспериментальное значение на 8%.

1. В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов, Д.А. Павлик, В.Ф. Малышев, Процессы пластического структурообразования, Наука і техніка, Минск (1994).
2. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства, ИКЦ «Академкнига», Москва (2007).
3. Z. Horita, T. Fujinami, T.G. Langdon, Mater. Sci. Eng. **A318**, 34 (2001).
4. V.M. Segal, Mater. Sci. Eng. **A386**, 269 (2004).
5. В.З. Спусканюк, А.Б. Дугадко, И.М. Коваленко, Н.И. Матросов, А.В. Спусканюк, Б.А. Шевченко, ФТВД **13**, № 3, 85 (2003).
6. V.A. Beloshenko, T.E. Konstantinova, N.I. Matrosov, V.Z. Spuskanyuk, V.V. Chishko, D. Gajda, A.J. Zaleski, V.P. Dyakonov, R. Puźniak and H. Szymczak, J. Supercond. Nov. Magn. **22**, 505 (2009).
7. В.З. Спусканюк, Е.Н. Денисов, А.Н. Гангало, А.А. Давиденко, Восточно-Европейский журнал передовых технологий № 6/1 (48), 17 (2010).
8. J. Alkorta, J.G. Sevillano, J. Mater. Proc. Tech. **141**, 313 (2003).
9. B.S. Altan, G. Purcek, I. Miskioglu, J. Mater. Proc. Tech. **168**, 137 (2005).
10. A.R. Eivani, Taheri A. Karimi, J. Mater. Proc. Tech. **182**, 555 (2007).
11. В.З. Спусканюк, А.Н. Гангало, А.А. Давиденко, И.М. Коваленко, Обработка материалов давлением. Сб. науч. трудов, Краматорск № 1 (20), 50 (2009).
12. Г.Д. Дель, Определение напряжений в пластической области по распределению твердости, Машиностроение, Москва (1971).

В.З. Спусканюк, О.М. Гангало, О.А. Давиденко, Є.М. Денисов

ВЕРХНЯ ОЦІНКА ТИСКУ РІВНОКАНАЛЬНОГО КУТОВОГО ПРЕСУВАННЯ БІМЕТАЛЕВИХ ЗАГОТОВОК

Методом верхньої оцінки виконано аналіз процесу рівноканального кутового пресування (РККП) біметалевих заготовок з урахуванням комплексного впливу геометрії матриці, умов тертя, зміцнення матеріалу. Показано вплив товщини оболонки, властивостей матеріалів оболонки й сердечника на відносний тиск пресування.

Ключові слова: рівноканальне кутове пресування, біметал, оболонка, сердечник, тиск, швидкість, потужність

V.Z. Spuskanyuk, A.N. Gangalo, A.A. Davydenko, E.N. Denisov

UPPER BOUND ESTIMATE OF THE PRESSURE OF EQUAL CHANNEL ANGULAR PRESSING OF BIMETAL BILLETS

The analysis of equal channel angular pressing (ECAP) process of bimetallic billets due to die geometry, friction condition and material strain hardening complex influence was made using the upper bound solution method. The skin width, skin and core material properties influence on relative pressing pressure was presented.

Keywords: equal channel angular pressing, bimetal, skin, core, pressure, velocity, power

Fig. 1. Equal channel angular pressing of a bimetal: a – deformational model, b – billet cross-section

Fig. 2. Dependence of relative pressing pressure on friction factor and material properties for skin–core τ_i/τ_e with $\phi = 90^\circ$, $\psi = 30^\circ$, $\delta/(2a) = 0.05$; — $\tau_i/\tau_e = 2$, --- 3, ---- 4

Fig. 3. Dependence of relative pressing pressure on skin width and material properties for skin–core τ_i/τ_e , nonregistering strain hardening at changing (a) and at constant ($\gamma = 6a^3$) (b) core volume with $\phi = 90^\circ$, $\psi = 30^\circ$, $m = 0.1$; — $\tau_i/\tau_e = 2$, --- 3, ---- 4

PACS: 76.60.-k, 91.60.Gf

А.Д. Алексеев¹, А.Н. Молчанов¹, Е.В. Ульянова¹, С.В. Зимина²,
Т.В. Пичка¹

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЫБРОСА И ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

¹Институт физики горных процессов НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

²Технический центр НАН Украины
ул. Покровская, 13, г. Киев, 04070, Украина

Статья поступила в редакцию 12 декабря 2011 года

Рассмотрено влияние локальной структуры ископаемых углей на их выбороопасность. Установлены закономерности преобразования алифатической структуры углей под действием изменяющихся горно-геологических условий и высокого давления. Высказано предположение о взаимосвязи между соотношением атомов углерода, входящих в различные функциональные группы алифатической структуры углей, и предрасположенностью угольного пласта к выбросам.

Ключевые слова: ископаемый уголь, выбороопасность, ЯМР, высокие давления

Большинство ученых считают, что выброс – это спонтанный, самоорганизованный, быстро протекающий процесс хрупкого самоподдерживающего разрушения призабойной части угольного массива, который сопровождается газовыделением из разрушенного угля и пород и перемещением последних по выработкам в газовом потоке. Первые гипотезы, объясняющие причины возникновения внезапных выбросов угля и газа, можно условно разделить на три группы [1]. В первой активная роль в возбуждении динамических явлений отводится газу, заключенному в угле, во второй – давлению горных пород [2–5], а в третьей – совместному влиянию газа и горного давления [6–8].

Академик А.А. Скочинский сформулировал гипотезу, в которой выдвинул предположение [2], что внезапный выброс происходит под воздействием трех факторов: газа, находящегося в угольном пласте, горного давления пород кровли и физико-механических свойств пласта. Гипотеза была развита В.В. Ходотом [3,4], который разработал энергетическую теорию выбороопасности, рассматривающую выброс угля и газа как лавинообразный процесс разрушения, отторжения и транспортировки угля вследствие реализации энергии горного давления и газа.

В работе [9] общей причиной внезапных выбросов угля и газа считается неоднородность структуры угля и вмещающих пород. Понижение прочности угля в основном связывают с геологическими нарушениями. На привязку внезапных выбросов угля и газа к зонам геологических нарушений указывают многие исследователи [7,8,10–14]. Одни из них [1,10] считают, что в зонах геологических нарушений внезапные выбросы провоцируются тектоническими напряжениями, заключенными в породах. Другие исследователи являются противниками этих взглядов [8,15,16]. По их мнению, влияние тектоники на внезапные выбросы угля и газа проявляется в изменении свойств углей (уменьшении их прочности и увеличении начальной скорости газоотдачи) и в повышении их газоносности в области крупных тектонических нарушений. В работах [15,16] указывается, что для выбросоопасных зон характерно наличие в углях повышенных концентраций свободных радикалов. Выбросоопасные угли имеют меньшую степень структурной упорядоченности по сравнению с неопасными углями соответствующей стадии метаморфизма.

Однако не всякое геологическое нарушение приводит к неоднородности прочностных свойств угольного пласта [4]. В работах [17,18] указывается, что во многих случаях выемка в высшей степени препарированного угля не сопровождалась даже признаками газодинамических проявлений. Внезапный выброс может произойти и в однородном пласте с непрочным, нарушенным углем, если в нем создаются условия резкого изменения напряженного состояния. Известны случаи выбросов при неизменной прочности угля (пласт h_{10} шахты им. М.И. Калинина ПО «Донецкуголь», пласт l_8 шахты № 21 ПО «Макеевуголь»). Иными словами, не всякое геологическое нарушение приводит к возникновению газодинамических явлений.

В работе [19] попытались применить комплексный подход к решению проблемы, рассмотрев влияние степени метаморфизма, глубины ведения горных работ, природной газоносности на формирование выбросоопасности.

Хотя в настоящее время по статистическим данным установлено, что около 50% внезапных выбросов и горных ударов, которые происходят в забоях горных выработок, привязаны к местам тектонических нарушений, но в подавляющем большинстве (примерно 95%) геологические нарушения не опасны по выбросам [19].

Кроме того, установлено, что на выбросоопасных угольных пластах зоны, опасные по выбросам, занимают от 5 до 20% от общей площади пласта. Эти факты усилили в последнее время интерес к исследованию как причин, вызывающих выбросы, так и структурных особенностей угля выбросоопасных пластов. К сожалению, все существующие сейчас модели связаны с макроуровневой моделью [10,20,21], созданной в 50–70-е годы прошлого века, которую необходимо корректировать, учитывая установленные закономерности в микроструктуре ископаемого угля [22]. Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию структуры угля и ее связи с выбро-

соопасностью, макроскопическими и сорбционными свойствами угля, вопрос о его микроструктуре не решен до сих пор из-за сложности и неоднородности угольного вещества.

Цель данной работы – установление закономерностей преобразования алифатической структуры ископаемых углей под действием изменяющихся горно-геологических условий, в том числе горного давления.

Наши исследования дают информацию для объяснения выбросоопасности угля с точки зрения структурных преобразований его органической массы. В настоящей работе исследованы близкие по типу угли с выходом летучих веществ $V^{\text{daf}} \sim 31\%$ из двух пластов: особо выбросоопасного пласта h'_6 шахты им. А.А. Скочинского и пласта m_3 шахты им. А.Ф. Засядько. Оба пласта метаносны и разрабатываются на одной глубине ~ 1300 м. Различие пластов проявляется в разных видах происходящих на них газодинамических явлений. Тогда как на пласте h'_6 – это внезапные выбросы угля и газа, на пласте m_3 – это газовые проявления: прорывы метана, взрывы газовой смеси.

Нами изучено распределение структурных составляющих этих углей с использованием метода ЯМР-спектроскопии ^{13}C . Исследования были проведены на многоцелевом спектрометре AVANCE-400 (Bruker, Германия). В ходе работы применяли технику кросс-поляризации ЯМР CP/MAS ^{13}C для выявления распределения водородсодержащих фрагментов в матрице углей.

На представленных на рис. 1 ЯМР-спектрах видны различия в области химических сдвигов 0–50 ppm, определенных относительно сигнала тетраметилсилана. Вклад в спектры в области 0–50 ppm дает углерод алифатических компонентов угольного вещества. Видно, что эта область разделяется на два четко разрешимых максимума – 0–30 и 30–50 ppm, первый из которых формируют группы $-\text{CH}_3$, а второй – группы $\equiv\text{CH}$ и $-\text{CH}_2-$ [23].

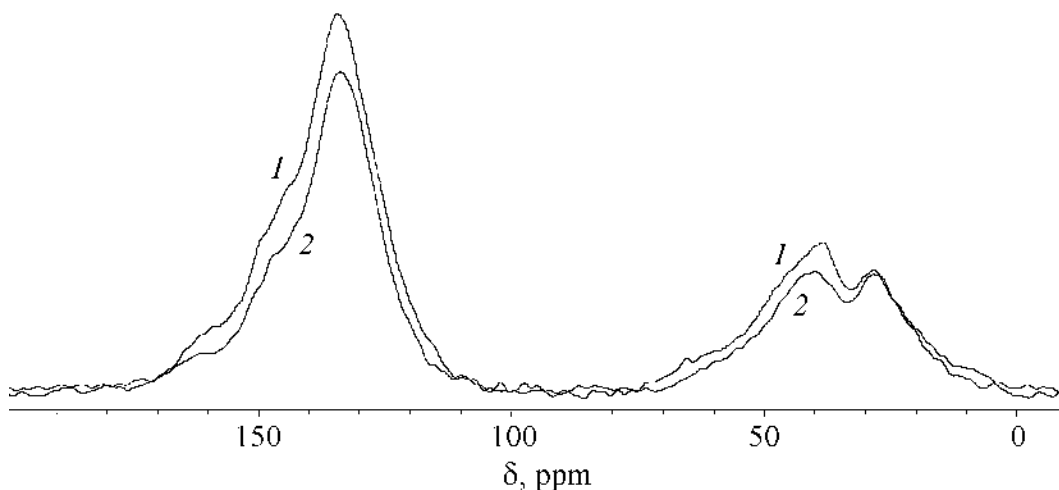


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C CP/MAS для исследованных углей из спокойной зоны: 1 – из пласта h'_6 шахты им. А.А. Скочинского, 2 – из пласта m_3 шахты им. А.Ф. Засядько

Серия исследований проб угля из разных участков пласта m_3 показала примерное равенство интенсивностей максимумов в области 0–50 ppm для различных образцов. Для углей же из пласта h'_6 наблюдается изменение соотношения интенсивностей этих максимумов в зависимости от степени выбросоопасности зоны, из которой отбирались образцы (рис. 2), свидетельствующие об изменении количества функциональных групп, формирующих в спектре соответствующие максимумы. Так, в спектрах углей из выбросоопасных зон интенсивность области 0–30 ppm выше, чем в области 30–50 ppm (рис. 2).

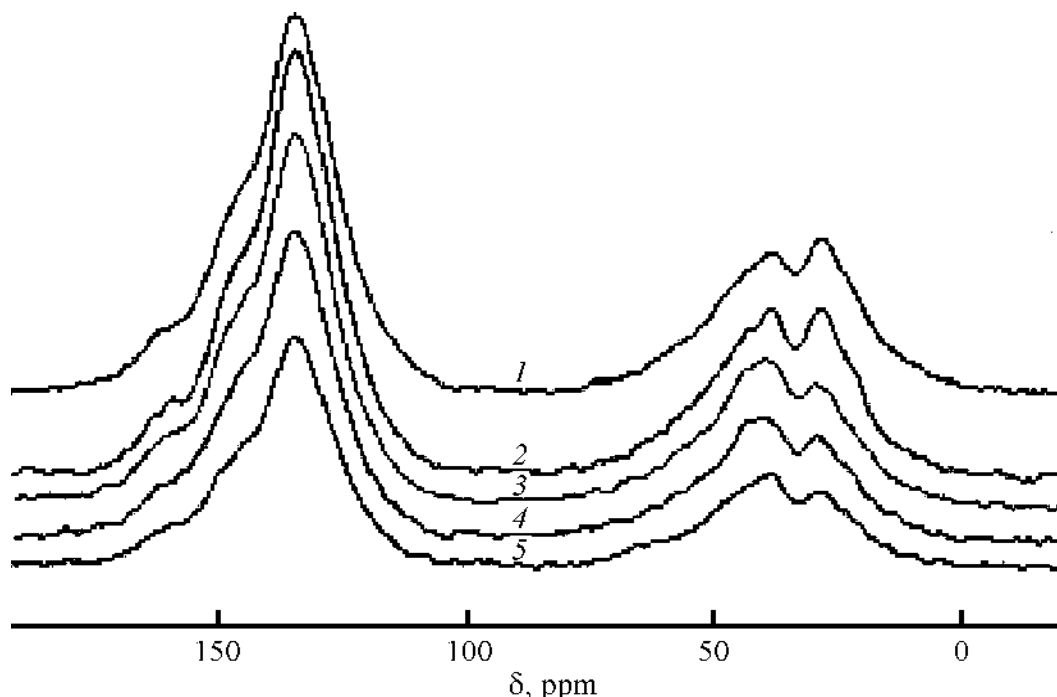


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C образцов углей, отобранных при отработке пласта h'_6 шахты им. А.А. Скочинского: 1, 2 – выбросоопасные зоны; 3 – выброс; 4, 5 – спокойные зоны

Можно предположить, что в таких зонах в структуре угля преобладают группы $-\text{CH}_3$. Спектры углей, отобранных после выброса, показывают уменьшение содержания групп $-\text{CH}_3$, что может являться следствием разрушения угольной структуры во время выброса.

Неизменность ЯМР-спектров по простиранию угольного пласта свидетельствует, очевидно, об однородности его углеводородной (алифатической) составляющей, что может отражаться и на пространственной однородности его прочностных свойств. Поэтому вероятность выброса по причине неоднородности на таком пласте невысока. В то же время пространственное перераспределение углеводородных составляющих в пласте h'_6 приводит к образованию неустойчивых зон, в которых при определенных технологических условиях может быть спровоцирован выброс. Скорее всего разные свойства пластов связаны с условиями их образования.

Пласты h'_6 и m_3 имеют практически один и тот же возраст – средний карбон. Залегание пластов пологое. Углеобразование проходило в благоприятном периоде, но следует заметить, что формировались данные угольные пласты в разных стратиграфических свитах: пласт h'_6 – в свите C_2^3 , пласт m_3 – в свите C_2^6 . Это привело к различному составу примесей. Например, в пласте h'_6 преобладают сидериты $Fe(CO_3)$, а в пласте m_3 – пиритизированные (FeS_2) включения. Различный состав минеральных включений сказывается на различиях в реакционной способности этих углей.

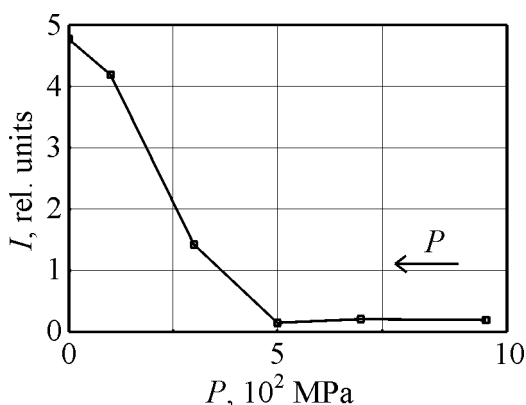


Рис. 3. Изменение интенсивности узкой линии спектра ЯМР ^1H угля из пласта h'_6 шахты им. А.А. Скочинского при разгрузке камеры высокого гидростатического давления. Стрелкой показано направление изменения давления в ходе эксперимента

Как отмечалось выше, горное давление, действующее на угольный пласт (или его изменение), может быть одной из причин, приводящих к выбросу. Исследования угля пласта h'_6 методом ЯМР широких линий [24], выполненные в условиях высокого гидростатического сжатия до 1000 МПа, показали резкое возрастание узкой линии полного спектра ЯМР ^1H дегазированного угля при постепенной разгрузке камеры высокого давления (рис. 3). Причем такая зависимость наблюдалась как для образцов с естественной влажностью, так и для высушенных образцов. Появление в спектре ЯМР ^1H интенсивной узкой линии свидетельствует о возникновении в

структуре угольного образца, находящегося в контуре спектрометра, водородсодержащей компоненты с высокой подвижностью [25]. Принимая во внимание отмеченное выше уменьшение числа функциональных $-\text{CH}_3$ -групп в структуре угля, подвергшегося действию выброса, можно предположить, что именно они являются основой для формирования в ископаемом угле подвижного углеводородного образования под влиянием высокого давления. По мнению ряда авторов, этим образованием может быть, например, метан [18,19,26–28], для чего есть энергетические предпосылки, а также легкие гомологи метана.

Образующиеся под действием давления молекулы углеводородов адсорбируются в пористой структуре угля или выделяются в окружающую среду. В любом случае в нашем эксперименте эти молекулы находятся в контуре спектрометра ЯМР вместе с исследуемым углем вплоть до разборки камеры высокого давления.

В заключение можно высказать предположение, что соотношение атомов углерода различной природы в углях взаимосвязано с предрасположенностью угольного пласта к выбросам. Это указывает на возможность использования соотношения атомов углерода разной природы в качестве критерия выбросоопасности, что требует дальнейших исследований выбросоопасных углей.

Авторы признательны канд. хим. наук, ст. научн. сотр. В.В. Трачевскому за полезные обсуждения результатов работы.

1. *Н.Е. Волошин*, Основы тектонофизической теории выбросов твердых ископаемых и пород в шахтах, СПД Дмитренко, Донецк (2007).
2. *А.А. Скочинский*, Уголь № 7, 34 (1953).
3. *В.В. Ходот*, Внезапные выбросы угля, породы и газа, Госгортехиздат, Москва (1961).
4. *В.В. Ходот*, Выбросоопасность угольных пластов. Научн. сообщения ИГД им. А.А. Скочинского, 186, 8 (1990).
5. *А.В. Агафонов*, Способы и средства обеспечения безопасности проведения подготовительных выработок по выбросоопасным пластам, Донбасс, Донецк (1999).
6. *В.И. Бобров, Р.М. Кричевский*, Борьба с внезапными выбросами угля и газа, Техніка, Киев (1964).
7. *А.Е. Ольховиченко, Б.М. Иванов, Ю.П. Зубарев и др.*, Прогноз выбросоопасности угольных пластов и пород при разведке и доразведке месторождений, Техніка, Киев (1988).
8. *О.И. Чернов, В.Ф. Пузырев*, Прогноз внезапных выбросов угля и газа, Недра, Москва (1979).
9. *И.Л. Эттингер*, Свойства углей, влияющие на безопасность труда в шахтах, Госгортехиздат, Москва (1961).
10. *И.М. Петухов, А.М. Линьков*, Механика горных ударов и выбросов, Недра, Москва (1983).
11. *А.Т. Айруни*, Прогнозирование и предотвращение газодинамических явлений в шахтах, Наука, Москва (1987).
12. *В.И. Николин, М.П. Васильчук*, Прогнозирование и устранение выбросоопасности при разработке угольных месторождений, Липецккроскомиздат, Липецк (1997).
13. *В.Н. Малышев, А.Т. Айруни, Ю.Л. Худин и др.*, Методы прогноза и способы предотвращения выбросов угля, породы и газа, Недра, Москва (1995).
14. *Патент РФ № 2042814, МКИ Е 21С 41/18*, Способ перехода полостей газодинамических явлений, С.П. Минеев, А.А. Рубинский, А.Г. Исютин и др., Бюл. № 24 (Опубл. 27.08.95).
15. *Г.Д. Фролков, А.Ф. Липчанский, А.Г. Фролков*, Безопасность труда в промышленности № 7, 50 (2006).
16. *Г.Д. Фролков, А.Г. Фролков*, Уголь № 12, 25 (2005).

17. И.И. Аммосов, И.В. Еремин, Трещиноватость углей, Изд-во АН СССР, Москва (1960).
18. В.Я. Ткач, Методы прогноза выбросоопасности шахтных пластов, Техніка, Киев (1980).
19. А.В. Лисуренко, С.Г. Гагарин, И.В. Еремин, Химия твердого топлива № 5, 34 (1997).
20. В.А. Бобин, Сорбционные процессы в природном угле и его структура, ИПКОН АН СССР, Москва (1987).
21. А.Ф. Булат, Е.Л. Звягельский, В.В. Лукинов и др., Угледородный массив Донбасса как гетерогенная среда, Наукова думка, Киев (2008).
22. А.Д. Алексеев, Е.В. Ульянова, В.А. Васильковский и др., Горный информационно-аналитический бюллетень № 8, 164 (2010).
23. И.Э. Нифантьев, П.В. Ивченко, Практический курс спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Методическая разработка, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва (2006).
24. А.Д. Алексеев, Н.Н. Коврига, А.Н. Молчанов, В.Г. Сынков, ФТВД 13, № 2, 83 (2003).
25. А.Д. Алексеев, В.Е. Зайденварг, В.В. Синолицкий, Е.В. Ульянова, Радиофизика в угольной промышленности, Недра, Москва (1992).
26. Р.Л. Мюллер, Вопросы теории внезапных выбросов угля и газа, ИГД им. А.А. Сковчинского, Москва (1959).
27. Г.Д. Фролков, А.Г. Фролков, Химия твердого топлива № 1, 9 (2011).
28. А.Ф. Булат, С.И. Скипочка, Т.А. Паламарчук, В.А. Анциферов, Метаногенерация в угольных пластах, Лира ЛТД, Днепропетровск (2010).

А.Д. Алексеев, О.М. Молчанов, К.В. Ульянова, С.В. Зіміна, Т.В. Пічка

ПЕРЕТВОРЕННЯ ЛОКАЛЬНОЇ СТРУКТУРИ ВИКОПНОГО ВУГІЛЛЯ У РЕЗУЛЬТАТІ ВИКИДУ І ПІД ДІЄЮ ВИСОКИХ ТИСКІВ

Розглянуто вплив локальної структури викопного вугілля на його викидонебезпечність. Встановлено закономірності перетворення аліфатичної структури вугілля під дією гірничо-геологічних умов, що змінюються, і високого тиску. Висловлено припущення про взаємозв'язок між співвідношенням атомів вуглецю, що входять у різні функціональні групи аліфатичної структури вугілля, та схильністю вугільного пласта до викидів.

Ключові слова: викопне вугілля, викидонебезпечність, ЯМР, високі тиски

A.D. Alexeev, A.N. Molchanov, E.V. Ulyanova, S.V. Zimina, T.V. Pichka

TRANSFORMATION OF LOCAL STRUCTURE OF FOSSIL COALS CAUSED BY AN OUTBURST AND HIGH PRESSURE EFFECT

The impact of local structure of fossil coals on the outburst hazard has been considered. Regularities of transformation of aliphatic structure of coal at changed geological condi-

tions and under high pressure have been established. A suggestion was made about correlation between the ratio of carbon atoms incorporated into different functional groups of aliphatic structure of coals and outburst predisposition of a coal bed.

Keywords: fossil coal, outburst hazard, NMR, high pressure

Fig. 1. NMR spectra of ^{13}C CP/MAS of the tested coal taken from a quiescent zone: 1 – h'_6 bed of the coal mine named after A.A. Skochinsky, 2 – m_3 bed of the coal mine named after A.F. Zasyadko

Fig. 2. ^{13}C NMR spectra of coal samples taken at mining of h'_6 bed of the coal mine named after A.A. Skochinsky: 1, 2 – outburst hazardous zones; 3 – outburst; 4, 5 – safe zones

Fig. 3. Intensity of the narrow line of ^1H NMR spectrum of coal taken from h'_6 bed of the coal mine named after A.A. Skochinsky at off-loading of the high hydrostatic pressure chamber. The arrow presents the direction of pressure change in the course of the measurement

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

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

В журнале публикуются статьи на русском, украинском и английском языках.

В редакцию направляются 2 экземпляра рукописи (включая все ее элементы), набранной в программе Word 97-й версии шрифтом типа Times размером 14 п.т. через 1,5 интервала на одной стороне листа формата А4.

Поля: левое – не менее 3, верхнее и нижнее – 2, правое – 1,5 см. Все страницы необходимо пронумеровать.

Рукопись должна быть вычитана и подписана автором (соавторами).

Необходимо предоставление электронной версии статьи на дискете, компакт-дискете либо передача электронной почтой по адресу:

E-mail: pashinska@mail.ru.

Комплектность рукописи

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

1. Текст статьи. На первой странице указываются:

– классификационный индекс по системе PACS;

– инициалы и фамилии авторов (на русском, украинском и английском языках);

– название статьи;

– полный почтовый адрес учреждения, в котором выполнена работа.

Название (предоставляется на русском, украинском и английском языках) статьи должно быть кратким, но информативным. Не допустимо применение в нем сокращений, кроме самых общепринятых (ВТСП, ГЦК, ЯМР и др.). Используемые авторами аббревиатуры необходимо расшифровать при первом их упоминании.

Размерности физических величин (в системе СИ) по всей рукописи должны быть на английском языке. В десятичных числах перед десятичными следует ставить точку.

2. Таблицы должны быть напечатаны на отдельных страницах и иметь заголовки. Обязательно указание единиц измерения величин.

3. Формулы желательно набирать в редакторе уравнений. Все индексы должны быть на английском языке. Экспоненту следует обозначать как «exp», а не как «e» в степени.

4. Иллюстрации должны быть изготовлены аккуратно на белой бумаге или кальке. Фотоснимки принимаются только четкие и контрастные. На обороте рисунка следует указать (мягким карандашом) его номер, фамилии авторов и название статьи, при необходимости пометить «верх» и «низ». В электронной версии все рисунки требуется предоставить в черно-белом варианте, отдельными файлами в следующих форматах: BMP, PCX, TIF, JPG, Origin, Corel Draw (до 12-й версии), Corel PhotoPaint. Рисунок, помещаемый

на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на $\frac{1}{2}$ страницы – 7 см. Для рисунков в растровых (bitmap) форматах, т.е. BMP, PCX, TIF, JPG, Corel PhotoPaint, Adobe PhotoShop, допустимое разрешение – не менее 300 dpi. При этом в файле размер изображения по горизонтали, включая подписи по осям, должен быть не менее 800 пикселей для рисунка на $\frac{1}{2}$ ширины страницы и 1600 пикселей – на всю ширину. Все надписи на рисунках должны быть на английском языке, а их число сведено к минимуму.

5. Аннотация (не более 15 строк) должна содержать цель работы, метод ее достижения, основные результаты. В редакцию представляется текст аннотации (с указанием авторов и названия статьи) на русском, украинском и английском языках (на отдельных страницах).

6. Ключевые слова (не более 10 терминов) на русском, украинском и английском языках должны отражать суть статьи. Не допускается использование аббревиатур.

7. Реферат статьи (объемом не более одной страницы размером шрифта 14 п.т. через 1,5 интервала) на русском, украинском и английском языках.

8. Список литературы приводится в конце статьи в порядке упоминания в тексте. В библиографическом описании указываются инициалы и фамилии всех авторов, а далее:

а) для книги – названия книги, издательства и города, год издания (в круглых скобках):

А.Ф. Иоффе, Физика кристаллов, ГИЗ, Москва (1929).

б) для статьи в журнале – название, том, номер журнала, номер первой страницы статьи, год издания (в круглых скобках):

V.V. Kabanov, J. Demsar, B. Podobnik, D. Mihailvic, Phys. Rev. **B59**, 1497 (1999).

9. Подписуточные подписи так же, как и аннотации, представляются на русском, английском, украинском (для граждан Украины) языках и должны содержать объясняющий рисунок текст.

10. Сведения об авторах необходимо представить на отдельной странице, где указываются:

- полные имя, отчество и фамилия авторов;
- их служебные и домашние адреса и телефоны;
- E-mail и адрес Internet.

Следует указать, с кем из авторов предпочтительно поддерживать связь при работе над статьей.

Совокупность названия статьи, аннотации, рисунков и подписуточных подписей должна давать ясное представление о сути работы.

Обращаем внимание авторов на то, что, начиная с 2002 г., журнал ФТВД реферируется и индексируется реферативным журналом Chemical Abstracts, Украинским Агентством по защите авторских прав, Украинским электронным журналом «Джерело». Полная версия журнала размещена на сайте: <http://www.donphti.ac.donetsk.ua/zhurnal.htm>.

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

Журнал «Физика и техника высоких давлений» включен в Каталог периодических изданий Украины на 2012 год (подписной индекс 74528). Кроме того, подписаться на журнал можно непосредственно в редакции журнала.

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

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

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

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

Адрес редакции журнала:

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

За дополнительной информацией следует обращаться по телефону 0 (62) 311–22–02.

ПЕРЕДПЛАТА – 2012

Передплату на наш журнал можна оформити через передплатне агентство «УКРІНФОРМНАУКА». Для оформлення передплати необхідно заповнити бланк-замовлення і відправити його поштою на адресу: вул. Володимирська, 54, кімн. 141, м. Київ-30, 01601, або електронною поштою: innovation@nas.gov.ua.

Під час заповнення бланку-замовлення просимо уважно заповнювати всі його пункти друкованими літерами.

Бланк-замовлення на передплату

ПЕРЕДПЛАТА – 2012	
Платник:	
Свідоцтво платника податків:	
Поштова адреса доставки:	Поштовий індекс _____
	Область, місто _____
	Вул. _____, буд. _____, кв. _____
	Тел. (з кодом міста): _____
	E-mail: _____
Отримувач:	

Журнал	Кільк. примір.	2012 рік			
		I квартал	II квартал	III квартал	IV квартал

Индекс 74528

Научный редактор *Я.Е. Бейгельзимер*
Редакторы: *С.С. Фомина, Т.Н. Алехова*
Компьютерный набор *В.И. Колывайло*
Компьютерная верстка *В.А. Василенко*
Корректор *Е.И. Сапего*

Национальная академия наук Украины
Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
«Физика и техника высоких давлений»

Издатель: ДонФТИ НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
Св. № 1908, сер. КВ, 04.12.1995 г.

Изготовитель: ООО «Цифровая типография»
ул. Челюскинцев, 291а, г. Донецк, Украина
Св. № 193, сер. ДК, 20.09.2000 г.

Подп. в печать 08.12.2011 г. Формат 70х108/16. Бумага офс. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 10.57. Уч.-изд. л. 11.46. Тираж 100 экз. Зак. № 79-03. Цена 20 грн.