

PACS: 05.70.-a, 62.50.-p

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

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ДЕФОРМИРУЕМЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ.

I. КРАТКИЙ ОБЗОР

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

Статья поступила в редакцию 11 декабря 2006 года

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

1. Введение

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

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

2. Структура парадигмы

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3. Модели деформирования

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Общий вид уравнения кинетики уплотнения при спекании был получен в виде

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

где K_1 – коэффициент сдвигового сцепления, α_1 – коэффициент внутреннего трения агрегата гранул на первой стадии уплотнения. Из (6)–(8) следует:

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

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

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

при определенном уровне интенсивности касательных напряжений начинаются деформация и дробление гранул – вторая стадия уплотнения. Можно показать, что для второго этапа $\alpha_2 < \alpha_1$, $K_2 > K_1$. К концу второй стадии ρ достигает значения ρ_2 , определяемого соотношением

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

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

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

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

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

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

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

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

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

4. Модели массопереноса

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

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

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

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

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

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

Здесь σ_0 – максимальное напряжение, h – толщина пленки. Полный поток массы вдоль границы зерна с учетом «движущей силы» – градиента напряжений:

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

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

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

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

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

Краевая задача решалась при граничных условиях первого рода. Было показано, что диффузия в тонких пленках ускоряется тем сильнее, чем больше σ_0 и меньше h . Увеличение коэффициента зернограничной диффузии за счет наличия напряжений составило 2-3 порядка. В приведенной постановке задача массоупругости является не связанной: поле напряжений влияет на уравнение диффузии двояко – дополнительным членом в уравнении и зависимостью коэффициента диффузии от него, в то время как поле концентраций никак не влияет на поле напряжений, остающееся в ходе диффузии постоянным. Нет в модели также и учета размерного эффекта диффузии.

5. Модели теплопереноса

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

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

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

В первом случае уравнение переноса импульса имело вид

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

а во втором –

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

Здесь P – приложенное к системе давление; ϑ – скорость движения порошковой среды; μ , λ – известные функции плотности; ϑ' – относительная (в подвижной системе координат) скорость; x_1 – координата подвижной системы; ρ – относительная плотность порошковой среды.

Уравнения теплопереноса в первой и второй моделях имели соответственно вид

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

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

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

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

6. Направления исследований

Вышеизложенное можно резюмировать следующими положениями.

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

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

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

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

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

1. Определение совокупностей объектов и моделируемых систем.

2. Фиксация моделируемых процессов и выбор уровней их описания.

3. Определение общеметодологических подходов.

4. Построение нуль-мерных моделей взаимодействия отдельной наночастицы со средой («термостатом»).

5. Построение моделей процессов в «цепочках» из наночастиц (одномерные модели).

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

7. Осуществление предельных переходов к одномерным континуальным моделям.

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

9. Обобщение моделей на двух- и трехмерные системы.

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

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

Рассмотрим несколько подробнее три первых направления.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Выводы

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

I. A SHORT REVIEW

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