Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Физика и Техника Высоких Давлений

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

1–2 **том 26**
2016

Содержание

БЕЙГЕЛЬЗИМЕР Я.Е., КУЛАГИН Р.Ю. Когда процесс кручения металлов под высоким давлением допускает простое математическое описание? 5

ПАШИНСКАЯ Е.Г., ТКАЧЕНКО В.М., ЗАВДОВЕЕВ А.В. Диссипация энергии при растяжении стали Ст3, полученной интенсивной пластической деформацией путем прокатки со сдвигом 20

ПОДРЕЗОВ Ю.Н., БОРИСОВСКАЯ Е.М., ДАНИЛЕНКО В.М., МАРЧЕНКО Н.М. О влиянии границ зерен на переход от трансляционного к ротационному механизму деформации 28

БУКИН Г.В., ЛЕВЧЕНКО Г.Г., GASPAR A.B., REAL J.A. Спиновый переход в металлоорганическом координационном соединении со структурой 3D-хофмановского типа $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$ 38

© Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина 2016

ПРУДНИКОВ А.М., ШАЛАЕВ Р.В., ЛИННИК А.И., ВАРЮХИН В.Н., ПАСЬКО М.И. Роль углерода в формировании наноструктуры и магнитных свойств гибридных пленок Ni–C 46

ГУЩИН К.В., КЛОЧКОВ И.Н., ЗАВДОВЕЕВ А.В., ЧАЙКА А.А., МОТРУНИЧ С.И. Контактно-стыковая сварка оплавлением высокопрочных термически упрочняемых алюминиевых сплавов 59

ЛАКУСТА М.В., ДАНИЛЕНКО И.А., КОНСТАНТИНОВА Т.Е., ВОЛКОВА Г.К., ГЛАЗУНОВА В.А. Спекание нанопорошков тетрагонального диоксида циркония. Механизмы спекания и роль механического измельчения 68

ЭФРОС Б.М., КОНАКОВА И.П., ГРЕБЕНКИН С.В., ЭФРОС Н.Б., ТЮТЕНКО В.С. Влияние термопластической обработки на структуру, текстуру и механические свойства нержавеющей мартенситностареющей стали 78

СТЕФАНОВИЧ Л.И., ФЕЛЬДМАН Э.П., КИРИЛЛОВ А.К. Импедансная спектроскопия ископаемого угля, содержащего трещины. II. Влажный образец 86

ВАСИЛЬКОВСКИЙ В.А., ДОВБНИЧ М.М., МЕНДРИЙ Я.В. Параметры адсорбции метана на поверхности ископаемых углей в диапазоне комнатных температур и давлений до 0.1 MPa 97

ТЕРЕХОВ С.В. Физико-геометрические характеристики гиперпространства. III. Целлярный и субстанциональный операторы. Дефект кватернионной производной 106

ГОРБАНЬ О.А., ДАНИЛЕНКО И.А., ВОЛКОВА Г.К., КОНСТАНТИНОВА Т.Е. Формирование аморфных и кристаллических наночастиц тетрагонального диоксида циркония 118

Contents

BEYGELZIMER Y., KULAGIN R. When does high pressure torsion admit a simple mathematical description? 5

PASHINSKAYA E.H., TKACHENKO V.M., ZAVDOVEEV A.V. Energy dissipation during the tension of the St3 steel produced by severe plastic deformation by the rolling with shear 20

PODREZOV Yu.N., BORISOVSKAYA E.M., DANILENKO V.I., MARCHENKO N.M. On the influence of grain boundaries on the transition from translational to rotational mechanism of deformation 28

BUKIN G.V., LEVCHENKO G.G., GASPAR A.B., REAL J.A. Spin transition in the organometallic 3D Hofman-like compound $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$ 38

PRUDNIKOV A.M., SHALAEV R.V., LINNIK A.I., VARYUKHIN V.N., PAS'KO M.I. Carbon role in formation of the nanostructure and the magnetic properties of the hybrid Ni–C films 46

KLOCHKOV I.N., GUSCHIN K.V., ZAVDOVEEV A.V., CHAYKA A.A., MOTRUNICH S.I. Butt resistance welding by burning-off of high-strength heat-hardenable aluminum alloys 59

LAKUSTA M.V., DANILENKO I.A., KONSTANTINOVA T.E., VOLKOVA G.K., GLAZUNOVA V.A. Sintering of tetragonal zirconia nanopowders. Sintering mechanisms and the role of mechanical grinding 68

EFROS B.M., KONAKOVA I.P., GREBENKIN S.V., EFROS N.B., TYUTENKO V.S. Effect of thermoplastic treatment on the structure, the texture and the mechanical properties of stainless maraging steel 78

STEFANOVICH L.I., FELDMAN E.P., KIRILLOV A.K. Impedance spectroscopy of fossil coal including cracks. II. The moisture saturated sample 86

VASILKOVSKIY V.A., DOVBNICH M.V., MENDRII Ya.V. The parameters of methane adsorption on the surface of fossil coal at the room temperature and within the pressure range up to 0.1 MPa 97

TEREKHOV S.V. Physical and geometrical characteristics of hyperspace. III. Cellar and substantive operators. Defect of the quaternion derivative 106

GORBAN O.A., DANILENKO I.A., VOLKOVA G.K., KONSTANTINOVA T.E. Formation of amorphous and crystal nanoparticles of tetragonal zirconia 118

PACS: 81.40.Vw

Я.Е. Бейгельзимер[1,2], Р.Ю. Кулагин[3]

КОГДА ПРОЦЕСС КРУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ ДОПУСКАЕТ ПРОСТОЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ?

[1]Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
[2]Laboratory of Excellence on Design of Alloy Metals for low-mAss Structures (DAMAS), Université de Lorraine, Metz, France
[3]Institute of Nanotechnology (INT), Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

Статья поступила в редакцию 17 ноября 2015 года

Путем анализа задачи кручения под высоким давлением (КВД) в жесткопластической постановке показано, что самоподобие в развитии микроструктуры деформируемого материала приводит к простому математическому описанию процесса. Это означает, что параметры КВД пропорциональны β^q, где β – угол поворота наковальни, $q = 0$ – для полей скорости и скорости деформации, $q = 1$ – для деформации сдвига и деформации Мизеса, $q = n$ – для момента вращения (n – показатель степени в законе деформационного упрочнения). Сделан вывод, что в случае, если закон деформационного упрочнения имеет участок степенной зависимости, то самоподобный режим возникает лишь в определенном диапазоне изменения β в случае малого трения на боковой поверхности образца. Промежуточное самоподобие гарантирует простое скейлинговое описание процесса в указанном интервале β. Вне этого интервала задачу КВД необходимо решать для каждого β в отдельности. Полученные результаты важны для корректной обработки экспериментов по КВД.

Ключевые слова: кручение под давлением, самоподобие, скейлинг, напряжение, деформация

Шляхом аналізу проблеми крутіння під високим тиском (КВД) у жорсткопластичній постановці показано, що самоподібність у розвитку мікроструктури деформованого матеріалу призводить до простого математичного опису процесу. Це означає, що параметри КВД пропорційні β^q, де β – кут повороту ковадла, $q = 0$ – для полів швидкості та швидкості деформації, $q = 1$ – для деформації зсуву та деформації Мізеса, $q = n$ – для моменту обертання (n – показник ступеня в законі деформаційного зміцнення). Зроблено висновок, що в разі, якщо закон деформаційного зміцнення має інтервал ступеневої залежності, то самоподібний режим виникає лише в певному діапазоні зміни β у разі малого тертя на бічній поверхні зразка. Проміжна самоподібність гарантує простий скейлінговий опис процесу в зазначеному інтервалі β. Поза цього інтервалу проблему КВД необхідно вирішувати для кожного β окремо. Отримані результати важливі для коректної обробки експериментів з КВД.

© Я.Е. Бейгельзимер, Р.Ю.Кулагин, 2016

Ключові слова: кручення під тиском, самоподібність, скейлінг, напруга, деформація

1. Введение

Процесс КВД очень широко применяется для преобразования структуры и свойств различных материалов путем их интенсивной пластической деформации [1]. Общепринятой теоретической основой процесса является допущение о том, что при КВД реализуется однородный по высоте простой сдвиг, величина γ которого в произвольной точке образца определяется соотношением

$$\gamma = \frac{\beta r}{H}, \tag{1}$$

где β – угол поворота наковальни, а r – расстояние точки до оси вращения наковальни.

Эксперименты и численное моделирование последних лет свидетельствуют о том, что реальное пластическое течение при КВД может существенно отличаться от указанных выше простых представлений. Так, например, в работе [2] путем моделирования методом конечного элемента показана неоднородность напряженно-деформированного состояния по высоте образца. Авторами [3] обнаружена зона мертвого металла по краю образца. В работе [4] экспериментально зафиксирован double-swirl pattern в плоскости, перпендикулярной оси вращения. Эти результаты указывают на очень сложный характер пластического течения при КВД, что, безусловно, нужно учитывать при исследовании материалов, полученных данным методом. В связи с этим обстоятельством возникает вопрос: при каких условиях процесс КВД допускает простое математическое описание?

Назовем процесс КВД простым, если деформация сдвига в каждой точке образца линейным образом зависит от угла поворота наковальни, т.е.

$$\gamma = \beta\Phi(r, z), \tag{2}$$

где $\Phi(r, z)$ – произвольная функция r и z (координата по высоте образца). Соотношение (2) обобщает формулу (1), наследуя при этом ее главное свойство – разделение зависимости деформации от β и координат. Один раз вычислив $\Phi(r, z)$, мы получаем возможность рассчитать γ в каждой точке образца для любого угла поворота наковальни. Именно это обстоятельство делает в данном случае описание процесса КВД простым. Если же зависимости от β и координат не разделяются, т.е. $\gamma = \Gamma(r, z; \beta)$, то для того, чтобы найти γ, необходимо решать задачу пластического течения для каждого угла поворота наковальни β. Это как раз и затрудняет теоретическое описание процесса.

Вопрос о том, при каких условиях сложное физическое явление допускает простое математическое описание, возникает совершенно закономерно, и ответ на него часто связан с понятием самоподобия явления [5,6].

В настоящей работе исследуется пластическое течение при КВД. Показано, что в рамках теории жесткопластического тела задача имеет самоподобное решение при степенном законе упрочнения деформируемого материала. При этом деформация сдвига является линейной функцией угла поворота наковальни и описывается соотношением типа (2). Анализируются особенности самоподобных режимов КВД, в частности условия существования простого сдвига. Важным является то, что самоподобный режим КВД и самоподобие развития микроструктуры деформируемого материала оказываются взаимосвязанными. Численное моделирование в пакете DEFORM демонстрирует возникновение и разрушение самоподобных режимов КВД.

2. Постановка задачи жесткопластического течения при КВД

Схема процесса КВД представлена на рис. 1.

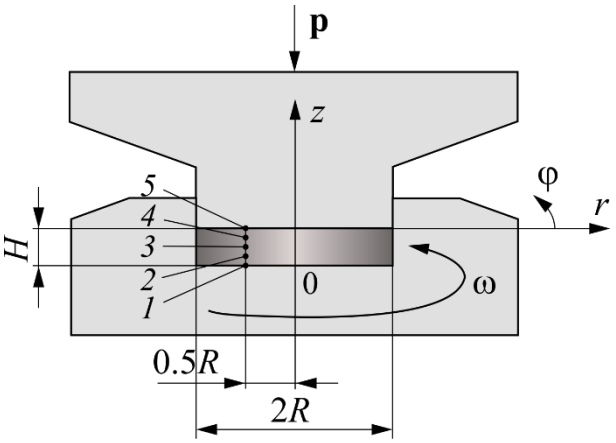


Рис. 1. Схема процесса КВД: *1–5* – точки, в которых ниже рассчитываются характеристики процесса

В рамках теории жесткопластического течения [7] определение напряженно-деформированного состояния образца при КВД сводится к решению системы уравнений (в цилиндрической системе координат r, φ, z (рис. 1)), которая включает:

– систему уравнений равновесия

$$\frac{\partial\sigma_{rr}}{\partial r}+\frac{1}{r}\frac{\partial\sigma_{r\varphi}}{\partial\varphi}+\frac{\partial\sigma_{rz}}{\partial z}+\frac{\sigma_{rr}-\sigma_{\varphi\varphi}}{r}=0, \tag{3.1}$$

$$\frac{\partial\sigma_{r\varphi}}{\partial r}+\frac{1}{r}\frac{\partial\sigma_{\varphi\varphi}}{\partial\varphi}+\frac{\partial\sigma_{\varphi z}}{\partial z}+\frac{2\sigma_{r\varphi}}{r}=0, \tag{3.2}$$

$$\frac{\partial\sigma_{rz}}{\partial r}+\frac{1}{r}\frac{\partial\sigma_{\varphi z}}{\partial\varphi}+\frac{\partial\sigma_{zz}}{\partial z}+\frac{\sigma_{rz}}{r}=0; \tag{3.3}$$

– соотношения между компонентами вектора скорости и тензора скорости деформации

$$\dot{e}_{rr} = \frac{\partial v_r}{\partial r}, \qquad \dot{e}_{\varphi z} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_\varphi}{\partial z} + \frac{1}{r}\frac{\partial v_z}{\partial \varphi}\right),$$
$$\dot{e}_{\varphi\varphi} = \frac{1}{r}\left(\frac{\partial v_\varphi}{\partial \varphi} + v_r\right), \qquad \dot{e}_{rz} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_r}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial r}\right), \tag{4}$$
$$\dot{e}_{zz} = \frac{\partial v_z}{\partial z}, \qquad \dot{e}_{r\varphi} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_\varphi}{\partial r} - \frac{v_\varphi}{r} + \frac{1}{r}\frac{\partial v_r}{\partial \varphi}\right);$$

– условие пластичности Мизеса

$$\bar{\sigma} = \sigma_s\left(e_{\text{М}}\right); \tag{5}$$

– ассоциированный закон пластического течения

$$\dot{e}_{ij} = \frac{3}{2}\frac{\dot{e}_{\text{М}}}{\bar{\sigma}}\left(\sigma_{ij} - \sigma\delta_{ij}\right) \ \ (i = r, \varphi, z;\ k = r, \varphi, z); \tag{6}$$

– условие неизменности объема

$$\dot{e}_{rr} + \dot{e}_{\varphi\varphi} + \dot{e}_{zz} = 0, \tag{7}$$

где σ_{ik} и $\dot{e}_{ik}$ ($i = r, \varphi, z$; $k = r, \varphi, z$) – тензоры соответственно напряжений и скоростей деформаций; v_i ($i = r, \varphi, z$) – вектор скорости; $\sigma = \frac{1}{3}\sigma_{ik}\delta_{ik}$ ($i = r, \varphi, z$; $k = r, \varphi, z$) – гидростатическое напряжение; $\bar{\sigma} = \sqrt{\frac{3}{2}}\sqrt{\left(\sigma_{ik} - \frac{1}{3}\sigma\delta_{ik}\right)\left(\sigma_{ik} - \frac{1}{3}\sigma\delta_{ik}\right)}$ – эквивалентное напряжение; $\dot{e}_{\text{М}} = \sqrt{\frac{2}{3}}\sqrt{\dot{e}_{ik}\dot{e}_{ik}}$ – скорость деформации Мизеса; $\sigma_s(e_{\text{М}})$ – напряжение течения металла, которое зависит от деформации Мизеса

$$e_{\text{М}} = \frac{1}{\omega}\int_0^\beta \dot{e}_{\text{М}}\,\mathrm{d}\beta. \tag{8}$$

Система уравнений (3)–(7) решается при следующих граничных условиях:

$$v_r = v_\varphi = v_z = 0, \text{ когда } z = H,\ 0 \le r \le R;$$
$$v_r = 0,\ \sigma_{r\varphi} = m\sigma_s, \text{ когда } r = R,\ 0 < z < H; \tag{9}$$
$$v_r = v_z = 0,\ v_\varphi = r\omega, \text{ когда } z = 0,\ 0 \le r \le R,$$

где m – коэффициент пластического трения, ω – угловая скорость вращения наковальни.

Угол поворота β не входит явным образом в постановку задачи (3)–(8), но она является нестационарной ввиду зависимости напряжения течения σ_s от деформации Мизеса $e_{\text{М}}$, которая, в свою очередь, растет с увеличением β согласно соотношению (8).

Общее решение задачи (4)–(9) имеет вид

$$\sigma_{ik} = \sigma_{ik}\left(\mathbf{x},\beta\right), \quad \nu_i = \nu_i\left(\mathbf{x},\beta\right), \tag{10}$$

где **x** – радиус-вектор.

3. Самоподобное решение задачи жесткопластического течения при КВД

Пусть $y = f(x, t)$ представляет собой пространственное распределение какой-либо величины y, которое изменяется во времени t. Процесс изменения y называется самоподобным во времени, если пространственное распределение y в любой момент t может быть получено из распределения в момент t_0 путем простого преобразования:

$$f\left(x,t\right) = k\left(t\right) f\left(x,t_0\right), \tag{11}$$

где $k(t)$ – коэффициент, зависящий от времени [5].

Это означает, что пространственное распределение y со временем остается геометрически подобным самому себе с коэффициентом подобия $k(t)$. Это определение обобщает понятие подобия в геометрии.

В работе [5] показано, что $k(t)$ должен быть степенной функцией времени:

$$f\left(x,t\right) = \left(\frac{t}{t_0}\right)^k f\left(x,t_0\right), \tag{12}$$

где k – параметр.

Отсюда следует, что самоподобное решение задачи КВД должно иметь вид

$$\sigma_{ik} = \left(\frac{\beta}{\beta_0}\right)^g \sigma'_{ik}\left(\mathbf{x},\beta_0\right), \quad \nu_i = \left(\frac{\beta}{\beta_0}\right)^q \nu'_i\left(\mathbf{x},\beta_0\right), \tag{13}$$

где g и q – параметры, которые должны быть определены; $\sigma'_{ik}\left(\mathbf{x},\beta_0\right)$ и $\nu'_i\left(\mathbf{x},\beta_0\right)$ – решения задачи для некоторого угла поворота β_0.

Покажем, что при определенных условиях соотношения (13) удовлетворяют системе уравнений (3)–(7) и граничным условиям (9), т.е. задача КВД имеет самоподобное решение.

Будем искать самоподобное поле скоростей в следующем виде:

$$v_r \equiv 0; \; v_z \equiv 0; \; v_\varphi = \left(\frac{\beta}{\beta_0}\right)^q v'_\varphi\left(r,z;\beta_0\right). \tag{14}$$

Легко проверить, что такое поле автоматически удовлетворяет условию неизменности объема (7), а также граничным условиям (9) для v_r и v_z. Согласно (9) при $z = 0$ величина v_φ не зависит от β. Отсюда следует, что $q = 0$,

т.е. самоподобное поле скоростей при КВД не должно зависеть от угла поворота наковальни. В этом случае компоненты тензора скоростей деформаций имеют вид

$$\dot{e}_{rr} = \dot{e}_{\varphi\varphi} = \dot{e}_{zz} = \dot{e}_{rz} = 0, \tag{15}$$

$$\dot{e}_{\varphi z} = \frac{1}{2}\frac{\partial v'_\varphi}{\partial z}, \tag{16}$$

$$\dot{e}_{r\varphi} = \frac{r}{2}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{v'_\varphi}{r}\right). \tag{17}$$

Скорость деформации по Мизесу определяется соотношением

$$\dot{e}_{\text{М}} = \frac{1}{\sqrt{3}}\sqrt{\left(\frac{\partial v'_\varphi}{\partial z}\right)^2 + \left(r\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{v'_\varphi}{r}\right)\right)^2}. \tag{18}$$

Подставляя это выражение в соотношение (8), получаем, что при самоподобном развитии процесса КВД деформация Мизеса в каждой точке образца является линейной функцией угла поворота наковальни:

$$e_{\text{М}} = \frac{\beta}{\sqrt{3}\omega}\sqrt{\left(\frac{\partial v'_\varphi}{\partial z}\right)^2 + \left(r\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{v'_\varphi}{r}\right)\right)^2}. \tag{19}$$

Так как деформация сдвига $\gamma = \sqrt{3}e_{\text{М}}$, то и она линейно зависит от β.

Определим компоненты тензора напряжений для самоподобного течения. Они должны удовлетворять системе уравнений равновесия (3.1)–(3.3), условию пластичности Мизеса (5) и ассоциированному закону пластического течения (6). Из последнего с учетом соотношений (5), (15)–(17) получаем

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\varphi\varphi} = \sigma_{zz} = \sigma, \tag{20}$$

$$\sigma_{rz} = 0, \tag{21}$$

$$\sigma_{\varphi z} = \sigma_s\left(e_{\text{М}}\right)\frac{\dfrac{\partial v'_\varphi}{\partial z}}{\sqrt{3}\sqrt{\left(\dfrac{\partial v'_\varphi}{\partial z}\right)^2 + \left(r\dfrac{\partial}{\partial r}\left(\dfrac{v'_\varphi}{r}\right)\right)^2}}, \tag{22}$$

$$\sigma_{r\varphi} = \sigma_s\left(e_{\text{М}}\right)\frac{r\dfrac{\partial}{\partial r}\left(\dfrac{v'_\varphi}{r}\right)}{\sqrt{3}\sqrt{\left(\dfrac{\partial v'_\varphi}{\partial z}\right)^2 + \left(r\dfrac{\partial}{\partial r}\left(\dfrac{v'_\varphi}{r}\right)\right)^2}}. \tag{23}$$

Легко видеть, что правые части соотношений (22) и (23) имеют скейлинговый характер по β лишь в случае, когда материал упрочняется согласно степенному закону

$$\sigma_s\left(e_{\text{M}}\right) = Ae_{\text{M}}^n, \tag{24}$$

где A, n – параметры.

Подставляя (24) и (19) в (22) и (23), получаем

$$\sigma_{r\varphi} = \sigma'_{r\varphi}\left(r, z; \beta_0\right)\left(\frac{\beta}{\beta_0}\right)^n, \tag{25}$$

$$\sigma_{\varphi z} = \sigma'_{\varphi z}\left(r, z; \beta_0\right)\left(\frac{\beta}{\beta_0}\right)^n, \tag{26}$$

где

$$\sigma'_{\varphi z} = \frac{A\beta_0^n}{3\omega}\left(\frac{1}{\sqrt{3}\omega}\sqrt{\left(\frac{\partial v'_\varphi}{\partial z}\right)^2 + \left(r\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{v'_\varphi}{r}\right)\right)^2}\right)^{n-1}\frac{\partial v'_\varphi}{\partial z}, \tag{27}$$

$$\sigma'_{r\varphi} = \frac{A\beta_0^n}{3\omega}\left(\frac{1}{\sqrt{3}\omega}\sqrt{\left(\frac{\partial v'_\varphi}{\partial z}\right)^2 + \left(r\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{v'_\varphi}{r}\right)\right)^2}\right)^{n-1} r\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{v'_\varphi}{r}\right). \tag{28}$$

Сопоставление соотношений (25) и (26) с выражением (13) показывает, что $g = n$.

С учетом соотношений (20), (21) и осевой симметрии задачи (производные по углу φ равны 0) уравнения (3.1) и (3.3) имеют вид

$$\frac{\partial\sigma}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial\sigma}{\partial z} = 0, \tag{29}$$

т.е. согласно соотношению (20) нормальные напряжения не зависят от координат. Таким образом,

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\varphi\varphi} = \sigma_{zz} = P, \tag{30}$$

где P – давление КВД.

В силу осевой симметрии и соотношений (25), (26) уравнение (3.3) принимает вид

$$\frac{\partial\sigma'_{r\varphi}}{\partial r} + \frac{\partial\sigma'_{\varphi z}}{\partial z} + \frac{2\sigma'_{r\varphi}}{r} = 0 \ . \tag{31}$$

После подстановки в это уравнение выражений (27), (28) и простых преобразований получаем дифференциальное уравнение в частных производных второго порядка

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(\Phi\frac{\partial u}{\partial r}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\Phi\frac{\partial u}{\partial z}\right)=0\ , \tag{32}$$

где $\Phi = r^{n+2}\left(\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2+\left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)^2\right)^{\frac{n-1}{2}}$, а $u=\frac{v'_\varphi}{r}$.

Это уравнение стационарной диффузии [8], роль концентрации в котором играет величина u, а роль коэффициента диффузии – функция Ф, зависящая от модуля градиента концентрации и радиуса r. Согласно (9) граничные условия для решения этого уравнения имеют следующий вид:

$$u=0\text{, когда } z=H\text{, } 0\le r\le R; \tag{33}$$

$$u=\omega\text{, когда } z=0\text{, } 0\le r\le R. \tag{34}$$

Еще одно граничное условие дает соотношение для напряжения $\sigma_{r\varphi}$ на границе $r = R$, $0 < z < H$ (см. соотношения (9)). После подстановки в него выражения (23) и простых преобразований получаем

$$\frac{\partial u}{\partial r}=\sqrt{3}m\sqrt{\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2+\left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)^2}\text{, когда } r=R\text{, } 0<z<H\ . \tag{35}$$

В работе [8] показано, что существует единственное решение задачи (32)–(35). Из этого следует, что при степенном законе упрочнения деформируемого материала задача жесткопластического течения при КВД имеет самоподобное решение, согласно которому:

– поле скоростей

$$v_r=v_z=0\text{,}\quad v_\varphi=ur\text{;} \tag{36}$$

– поле скоростей деформаций

$$\dot e_{rr}=\dot e_{\varphi\varphi}=\dot e_{zz}=\dot e_{rz}=0\text{,}\ \ \dot e_{\varphi z}=\frac{r}{2}\frac{\partial u}{\partial z}\text{,}\ \ \dot e_{r\varphi}=\frac{r}{2}\frac{\partial u}{\partial r}\text{;} \tag{37}$$

– деформация Мизеса

$$e_{\text{М}}=\frac{\beta r}{\sqrt{3}\omega}\sqrt{\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2+\left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)^2}\ ; \tag{38}$$

– поле тензора напряжений

$$\sigma_{rr}=\sigma_{\varphi\varphi}=\sigma_{zz}=\sigma(\beta_0)\left(\frac{\beta}{\beta_0}\right)^n,$$

$$\sigma_{r\varphi}=\left(\frac{\beta}{\beta_0}\right)^n\frac{A\beta_0^n r^n}{3^{\frac{n+1}{2}}\omega^n}\left(\sqrt{\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2+\left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)^2}\right)^{n-1}\frac{\partial u}{\partial z}, \tag{39}$$

$$\sigma_{\varphi z} = \left(\frac{\beta}{\beta_0}\right)^n \frac{A\beta_0^n r^n}{3^{\frac{n+1}{2}}\omega^n}\left(\sqrt{\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)^2}\right)^{n-1}\frac{\partial u}{\partial r},$$

где показатель степени самоподобия n равен показателю степени в законе деформационного упрочнения материала, а функция $u = u(r, z)$ является решением задачи (32)–(35).

Из соотношений (39) следует, что при самоподобном развитии процесса момент вращения КВД $M(\beta)$ подчиняется степенному закону:

$$M(\beta) = M(\beta_0)\left(\frac{\beta}{\beta_0}\right)^n. \tag{40}$$

Если закон деформационного упрочнения материала отличен от степенного, то самоподобного решения нет.

Обычно принимаемое в расчетах поле скоростей простого сдвига $v_\varphi = \dfrac{\omega r z}{H}$ является частным случаем самоподобного решения. Действительно, в этом случае $u = \dfrac{\omega z}{H}$. Легко проверить, что данная функция удовлетворяет дифференциальному уравнению (32) и граничным условиям (33) и (34). Условию (35) она удовлетворяет лишь при $m = 0$, т.е. когда нет трения на боковой поверхности образца. Соотношение (38) для деформации Мизеса сводится в этом случае к известной формуле $e_{\text{М}} = \dfrac{\beta r}{\sqrt{3}H}$.

В заключении раздела обратим внимание на следующее очень интересное, на наш взгляд, обстоятельство. В работе [9] показано, что степенной закон деформационного упрочнения, необходимый для самоподобия КВД на макроуровне, возникает при самоподобном развитии микроструктуры материалов. Таким образом, имеется взаимосвязь самоподобия КВД на разных масштабных уровнях.

4. Анализ процесса КВД на основе численного моделирования. Возникновение и разрушение самоподобных режимов

В предыдущем разделе показано, что в случае степенного закона упрочнения деформируемого материала процесс КВД должен развиваться самоподобным образом, а его характеристики должны быть связаны с углом поворота наковальни степенными зависимостями. При этом показатель степени для полей скорости и скорости деформации равен 0 (правые части соотношений (36), (37) не зависят от β), для деформации сдвига и деформации Мизеса он равен 1 (см. соотношение (38)), а для поля напряжений и силовых параметров процесса – показателю степени в законе деформационного упрочнения (см. соотношения (39), (40)).

В настоящем разделе проиллюстрируем этот вывод путем расчета конкретной задачи КВД методом конечных элементов. Кроме того, с помощью численного моделирования покажем, что в случае, когда кривая упрочнения имеет промежуточный степенной участок, самоподобный режим возникает после некоторого начального угла поворота наковальни, затем какое-то время существует, после чего разрушается.

Расчет выполнен в пакете DEFORM. Применена естественная в данном случае 2D-модель осесимметричного кручения [10]. Расчетная сетка модели содержала 10000 элементов. Выполненные нами в ряде случаев тестовые расчеты с сеткой, содержащей 15000 элементов, дали те же результаты.

Схема процесса представлена на рис. 1. Геометрические параметры $H = 3$ mm и $R = 10$ mm соответствуют установке КВД, имеющейся в Labex DAMAS. Расчеты выполняли на основе модели жесткопластического тела с двумя вариантами кривой деформационного упрочнения, приведенными на рис. 2.

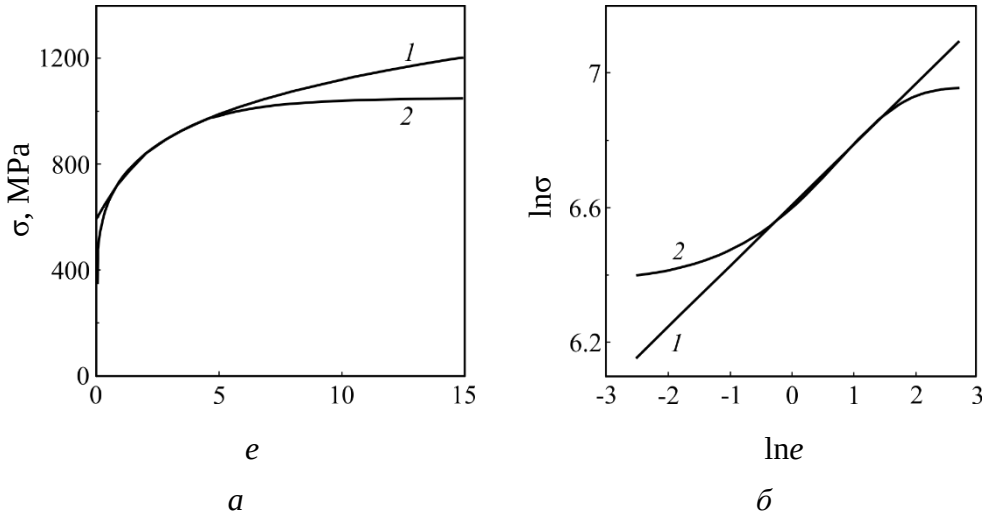


Рис. 2. Кривые деформационного упрочнения материала, принятые в расчете: *а* – в координатах напряжение течения–деформация Мизеса, *б* – в двойных логарифмических координатах. Кривая *2* построена по экспериментальным данным работы [11] для консолидированного порошкового железа; кривая *1* представляет собой степенную функцию $\sigma_s = 740e^{0.18}$ MPa, аппроксимирующую кривую *2* на участке деформации Мизеса от 0.5 до 5.0

Для коэффициента трения m на боковой поверхности нижней наковальни также рассматривали два варианта: $m = 0.25$ и $m = 0$. План численных экспериментов приведен в таблице. Результаты расчетов представлены на рис. 3–5.

Таблица

План численных экспериментов

Номер эксперимента	***a***	***b***	***c***	***d***
Кривая упрочнения (рис. 2)	1	1	2	2
m	0	0.25	0	0.25

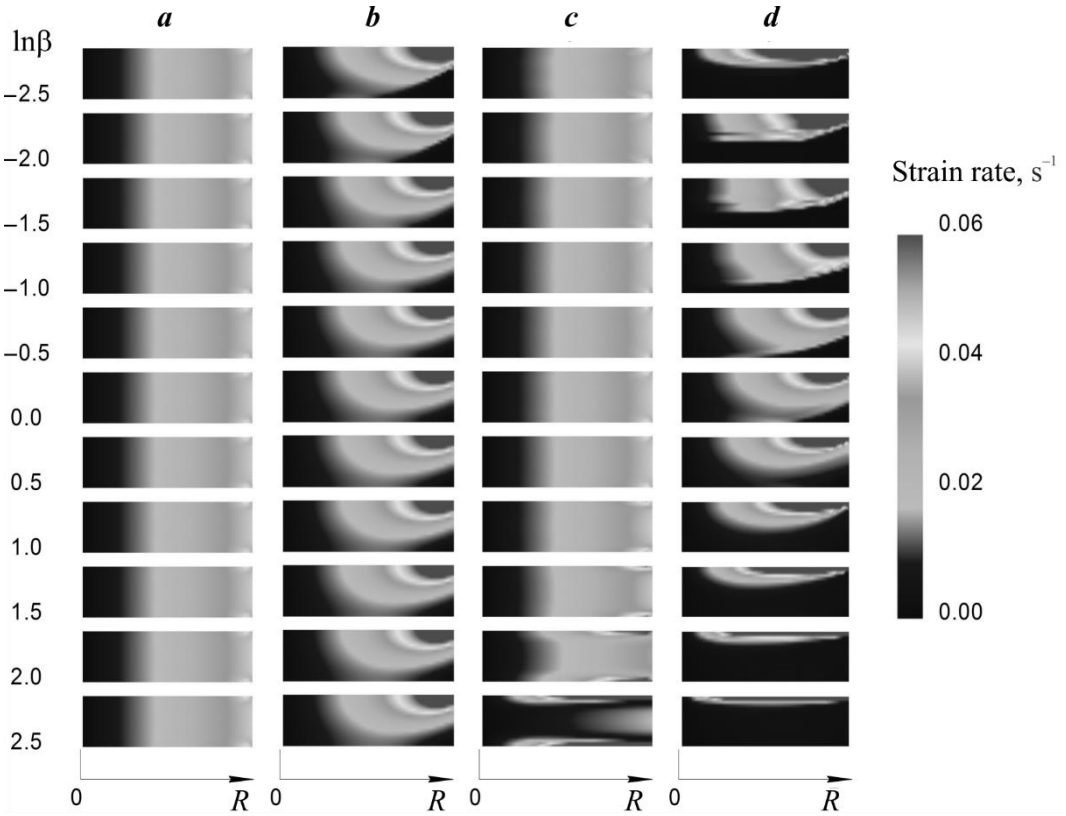


Рис. 3. Поле интенсивности скорости деформации Мизеса в координатах (*r*, *z*) при разных углах поворота β; ***a***–***d*** соответствуют номерам эксперимента в таблице

*Анализ результатов численных экспериментов, выполненных на основе степенной кривой деформационного упрочнения (эксперименты **a** и **b**)*

В соответствии с выводами предыдущего раздела эти эксперименты продемонстрировали самоподобные режимы КВД. Действительно, согласно рис. 3 поле скоростей деформации не изменяется при повороте наковальни. Отсюда следует линейная зависимость деформации в любой точке образца от β. Последнее иллюстрирует рис. 4,*а*,*б* для пяти точек по высоте образца на середине его радиуса. Графики рис. 5 (кривые ***a***, ***b***) показывают линейные зависимости логарифма момента от логарифма угла поворота наковальни с тангенсом угла наклона графиков, равным 0.18. То есть момент вращения наковальни является степенной функцией β, причем показатели степени в обоих случаях равны показателю степени кривой деформационного упрочнения.

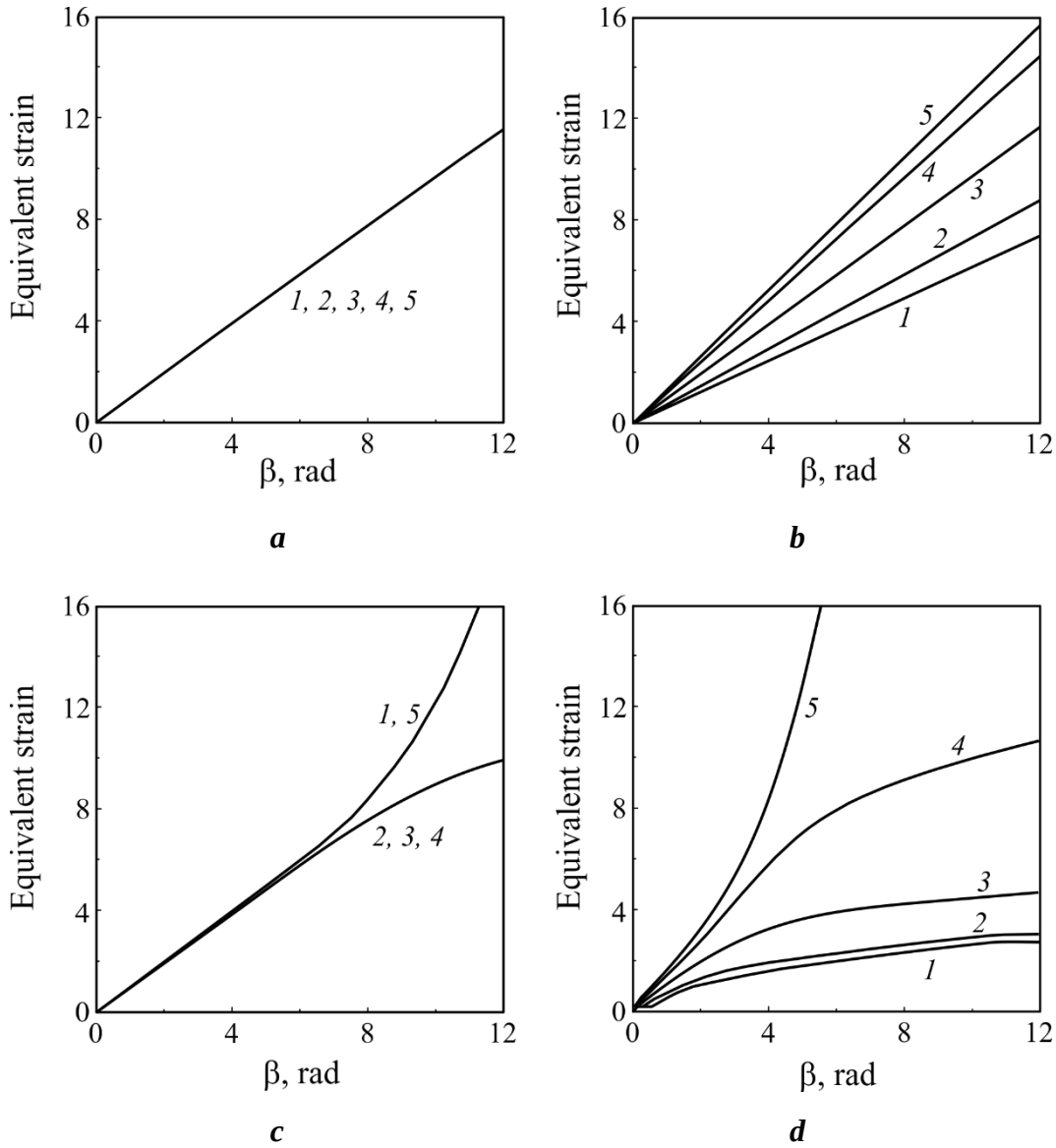


Рис. 4. Зависимость деформации Мизеса на середине радиуса образца в пяти точках по его высоте. Цифры у кривых соответствуют номеру точки на рис. 1; номер графика соответствует номеру эксперимента в таблице

Расчеты подтвердили вывод, сделанный в предыдущем разделе: свойство самоподобия определяется именно степенным характером кривой упрочнения, а трение на боковой поверхности образца влияет лишь на зависимость напряженно-деформированного состояния от пространственных координат (например, на функцию $\Phi(r, z)$ в соотношении (2)). При отсутствии трения (эксперимент ***a***) напряженно-деформированное состояние образца однородно по высоте.

*Анализ результатов численных экспериментов, выполненных на основе кривой деформационного упрочнения, имеющей участок степенной зависимости (эксперименты **c** и **d**).*

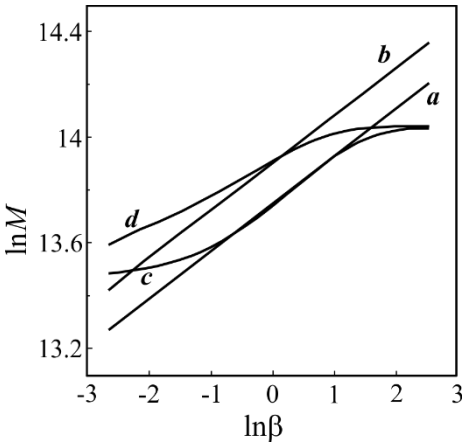


Рис. 5. Момент вращения–угол поворота в двойных логарифмических координатах. Буква у кривой соответствует номеру эксперимента в таблице

Реальные кривые деформационного упрочнения имеют несколько различных участков, среди которых обязательно имеются такие, где зависимость напряжения течения от эквивалентной деформации является степенной [9]. Характерные черты развития процесса КВД для реальной кривой упрочнения иллюстрируют численные эксперименты ***c*** и ***d***. Рис. 3–5 показывают, что самоподобные режимы возникают лишь в некотором диапазоне углов поворота наковальни, где они проявляются в постоянстве поля скорости деформации, линейной зависимости эквивалентной деформации и степенной зависимости момента вращения от угла поворота наковальни. В этом проявляется общее свойство сложных процессов, состоящее в том, что самоподобные режимы являются промежуточными асимптотиками [5], т.е. процесс следует им в некотором промежуточном интервале своего развития. Вне данного интервала процесс не допускает простое математическое описание в том смысле, как это было указано во введении.

Заключение

В статье показано, что КВД допускает простое математическое описание, когда деформируемый материал упрочняется по степенному закону. В этом случае процесс развивается самоподобно, а зависимости всех его характеристик от угла поворота наковальни β являются степенными. В частности, деформация сдвига в любой точке образца линейно зависит от β.

В случае, когда кривая упрочнения имеет участок степенной зависимости, КВД может развиваться самоподобно в некотором диапазоне β. Согласно сформулированной в статье гипотезе скейлинга КВД этому диапазону соответствует область прилегания графика зависимости к прямой линии.

Простые скейлинговые зависимости характеристик процесса от угла поворота наковальни справедливы лишь в диапазоне самоподобия. Вне этого диапазона для определения характеристик процесса нужно решать задачу пластической деформации для каждого угла β. В частности, вне диапазона самоподобия для расчета деформации сдвига в каждой точке образца нельзя применять зависимости (1) и (2).

Установленная в работе [10] скейлинговая природа степенного участка кривой деформационного упрочнения позволяет заключить, что скейлинг на микроуровне является физической причиной самоподобия КВД на макроуровне.

1. *A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon*, Prog. Mater. Sci. **53**, 893 (2008).
2. *R.B. Figueiredo, M.T.P. Aguilar, P.R. Cetlin, T.G. Langdon*, J Mater. Sci. **47**, 7807 (2012).
3. *D.J. Lee, E.Y. Yoon, L.J. Park, H.S. Kim*, Scripta Materialia **67**, 384 (2012).
4. *Yi Huang, M. Kawasaki, T.G. Langdon*, J. Mater. Sci. **49**, 3146 (2014) (DOI: 10.1007/s10853-014-8015-8).
5. *G.I. Barenblatt*, Scaling, self-similarity, and intermediate asymptotics, Cambridge University Press, Cambridge (1996).
6. *G. Taylor*, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences **201**, No. 1065 (Mar. 22, 1950), pp. 175–186.
7. *R. Hill*, The mathematical theory of plasticity, Oxford University Press (1998).
8. *J. Crank*, The mathematics of diffusion, Brunel University Uxbridge, Oxford University Press, Ely House, London W.I. (1975).
9. *Y. Beygelzimer, L.S. Toth, J.J. Jonas*, Adv. Eng. Mater. **17**, 1783 2015 (DOI: 10.1002/adem.201500097).
10. DEFORM v11.0 Documentation, Scientific Forming Technologies Corporation, http://www.deform.com/
11. *Y.J. Zhao, R. Massion, T. Grosdidier, L.S. Toth*, Adv. Eng. Mater. **17**, 1748 (2015).

Y. Beygelzimer, R. Kulagin

WHEN DOES HIGH PRESSURE TORSION ADMIT A SIMPLE MATHEMATICAL DESCRIPTION?

By analyzing the problem of high pressure torsion (HPT) in the rigid plastic formulation, we show that the power hardening law of the deformed materials leads to self-similarity of HPT, admitting a simple mathematical description of the processes. This means that HPT parameters are proportional to β^q, where β is the angle of the anvil rotation; $q = 0$ for the velocity and strain rate, $q = 1$ for the shear strain and the von Mises strain, $q = n$ for the stress and torque (n is the exponent of the power hardening law). We conclude that when the hardening law has a power law interval, self-similar regimes of HPT can emerge in some range of β in the case of low side wall friction. This intermediate self-similarity guarantees a simple mathematical description of the process only in the corresponding range of β. Outside this range, we still have to solve a plasticity problem for each value of β, since simple power function dependencies are not valid outside the interval. Our results have important practical implications for proper HPT experiment design and analysis.

Keywords: high pressure torsion, self-similarity, scaling, stress, strain

Fig. 1. Scheme of HPT: *1–5* – the points where the characteristics of the process are calculated below

Fig. 2. Curves of the deformation hardening of the material accepted in calculation: *a* – in coordinates of yield stress and Mises strain, *б* – in double logarithmical coordinates. Curve *2* is plotted by the experimental data reported in [11] for the consolidated powder iron; curve *1* is the power function $\sigma_s = 740e^{0.18}$ MPa, that is an approximant of curve *2*, when the Mises strain ranges from 0.5 to 5.0

Fig. 3. Field of intensity of the Mises strain rate in (*r*, *z*) coordinates at the varied rotation angle β; ***a***–***d*** correspond to the experiment indexes listed in the Table

Fig. 4. Sample height dependence of the Mises strain at the half-radius of the sample in five points. The numbers of the curves correspond to the numbers of points in Fig. 1; the number of the plot corresponds to the number of the experiment in the Table

Fig. 5. Rotational moment vs the rotation angle in double logarithmical coordinates. The letter marking the curve corresponds to the number of the experiment in the Table

PACS: 61.66.–f, 62.20.–x

Е.Г. Пашинская[1], В.М. Ткаченко[1], А.В. Завдовеев[1,2]

ДИССИПАЦИЯ ЭНЕРГИИ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ СТАЛИ Ст3, ПОЛУЧЕННОЙ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ ПУТЕМ ПРОКАТКИ СО СДВИГОМ

[1]Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
[2]Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины

Статья поступила в редакцию 2 декабря 2015 года

Проведен сравнительный анализ диссипации энергии при растяжении стали Ст3, полученной интенсивной пластической деформацией (ИПД) путем прокатки со сдвигом (ПС) и стандартной прокатки (СТ). Показано, что общая удельная работа пластической деформации при растяжении образцов, подвергнутых ПС, выше, чем для образцов после СТ. Обнаруженные закономерности изменения энергетических параметров прокатки, температуры металла в калибре, удельной работы пластической деформации, плотности дефектов подтверждают различный характер пластической деформации при растяжении стали Ст3, полученной путем СТ и ПС.

Ключевые слова: диссипация энергии, интенсивная пластическая деформация, прокатка со сдвигом

Проведено порівняльний аналіз дисипації енергії при розтягуванні сталі Ст3, отриманої інтенсивною пластичною деформацією (ІПД) шляхом прокатки зі зсувом (ПЗ) і стандартної прокатки (СТ). Показано, що загальна питома робота пластичної деформації при розтягуванні зразків, отриманих ПЗ, вище, ніж для зразків після СТ. Виявлені закономірності зміни енергетичних параметрів прокатки, температури металу в калібрі, питомої роботи пластичної деформації, щільності дефектів підтверджують різний характер пластичної деформації при розтягуванні зразків сталі Ст3, отриманих СТ і ПЗ.

Ключові слова: дисипація енергії, інтенсивна пластична деформація, прокатка зі зсувом

1. Введение

Принято считать, что ИПД отличается от обычной деформации более высоким уровнем давления и является активной сдвиговой. Это позволяет реализовать протекание нетипичных механизмов деформации чистых металлов и сплавов и получить нанокристаллическое состояние в них. Достаточно часто в публикациях, посвященных ИПД, обсуждается, что основным механизмом, обеспечивающим образование нанозерен (структур), является зернограничное проскальзывание (ЗГП).

© Е.Г. Пашинская, В.М. Ткаченко, А.В. Завдовеев, 2016

Однако в работах [1–5] показано, что ЗГП – не единственный реализованный при ИПД механизм: еще одним важнейшим механизмом является релаксационный процесс динамической рекристаллизации. Поэтому фрагментация зерен металлов и сплавов при ИПД сменяется двумя релаксационными процессами – ЗГП и динамической рекристаллизацией. Такая перестройка объясняет особые свойства материалов, подвергнутых ИПД, при дальнейших деформационных и термических обработках.

К необычным эффектам, проявляющимся в материалах после ИПД и дальнейшей холодной деформационной обработки, относятся: повышение плотности; замедленное формирование анизотропии зерен и свойств; увеличение размера зерна при повышении прочности и пластичности; возможность деформировать материал до высоких степеней деформации без отжига вследствие большого запаса пластичности σ_{YS}/σ_{UTS} и др. При термической обработке проявляются такие необычные эффекты, как: увеличение скорости сфероидизации пластин избыточной фазы; изменение количественного соотношения фаз вследствие растворения избыточных фаз в твердом растворе; устойчивость зеренной структуры к рекристаллизации и вторичной рекристаллизации вследствие формирования равновесных границ.

В данной работе мы не будем подвергать подробному анализу изложенные факты (так как они достаточно широко и глубоко освещены в печати [2–6]), а изучим особенности поведения материала, полученного по схеме ИПД (прокатка со сдвигом) при дальнейших механических воздействиях. Для этого проведем сравнительный анализ диссипации энергии при растяжении стали Ст3, полученной ИПД путем ПС и СТ.

В работе [7] G.I. Taylor и H. Quinney оценили, что количество теплоты, выделяющееся в процессе деформирования меди, составляет 80–90% от работы, затраченной на деформирование материала. В то же время результаты, полученные E.A. Pieczyska, S.P. Gadaj и W.K. Nowacki для отожженной нержавеющей стали, показывают, что выделившаяся теплота составляет 60–70% от удельной работы пластической деформации [8]. В этом случае удельная работа пластической деформации меньше диссипирует за счет выделения в виде теплоты (сравнить данные [7] и [8]). Как видно, разница составляет заметную величину – более 20%.

Количество выделяющейся теплоты определяется, во-первых, подвижностью дефектов в материале (их количеством и расположением), во-вторых, физическими особенностями (типом решетки, наличием примесей) материала. Поэтому авторы [8] считают, что если сравнивать разные материалы (медь, сталь), то большее количество выделившейся теплоты для меди, чем для стали, связано с пластичностью материала. Вследствие этого делается предположение, что около 20% удельной работы деформации поглощается за счет образования дефектов деформации их передвижения.

Другой вопрос: как будет проходить диссипация удельной работы пластической деформации в случае, если исследуется один и тот же материал, но

деформировался он по разным режимам. Этому вопросу и посвящена статья, рассматривающая растяжение образцов из стали Ст3 после деформации ПС и СТ.

Таким образом, *целью* работы является оценка количества теплоты, выделившейся в процессе пластической деформации в образцах малоуглеродистой стали, изготовленных ПС, а также проведение сравнительного анализа диссипации энергии в этой стали, полученной СТ и ПС.

2. Материалы и методика эксперимента

В настоящей работе исследуется низкоуглеродистая сталь Ст3 следующего химического состава,%: 0.17 C, 0.2 Si, 0.54 Mn, 0.14 Cr, 0.14 Ni и 0.25 Cu.

Известно [10], что часть работы в процессе пластической деформации $\mathrm{d}A_p$ поглощается материалом, а другая – рассеивается в виде теплоты $\mathrm{d}Q$. Таким образом, поглощенная энергия $\mathrm{d}E_s$ определяется как разность между работой пластической деформации и количеством теплоты, рассеявшимся в окружающую среду [10]:

$$\mathrm{d}E_s = \mathrm{d}A_p - \mathrm{d}Q\,.$$

Работу пластической деформации обычно находят из диаграммы растяжения. Поэтому для выполнения оценки количества выделившейся теплоты и сравнительного анализа стали Ст3 в состоянии после СТ и ПС были изготовлены стандартные плоские образцы для испытаний на разрыв. Испытания на растяжение проводили с привлечением пластометра STD 810 фирмы BÄHR – Thermoanalyse GmbH при постоянной скорости деформирования, равной $1.67\cdot10^{-3}$ s^{-1}.

Наиболее часто [8,10,11] теплоту, выделяющуюся в процессе пластической деформации, определяют тепловизионным методом. Термочувствительность системы составляет 0.3 K. Оценку поглощенной энергии выполняли с использованием данных тепловизионных измерений по методике, предложенной в работах [9,10].

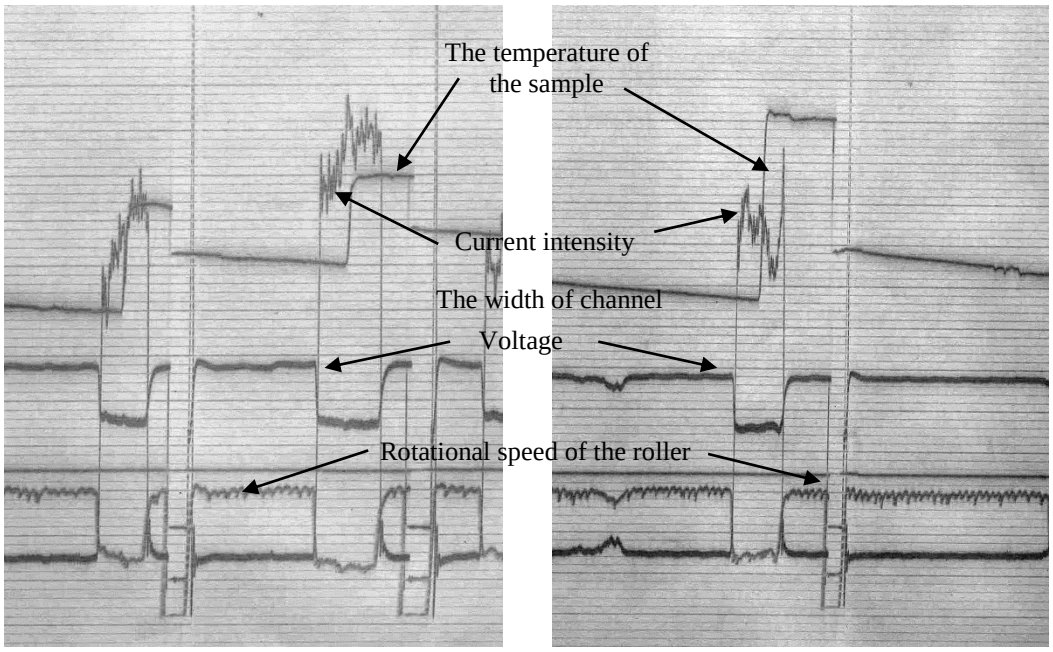
В то же время, как видно из статей [8,9], исследователи расходятся в оценках поглощенной и рассеянной материалом энергии. В связи с этим необходимо применить методику оценки количества теплоты, выделяющейся в результате термопластического эффекта, а также провести сравнительный анализ изменения диссипации энергии для малоуглеродистых сталей в состоянии после традиционной прокатки и прокатки со сдвигом.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Нами обнаружено, что разница между потребляемой двигателем валка мощностью при СТ и ПС составила 30% [1]. Как известно, мощность двигателя валка прямо пропорционально связана с давлением на рабочий инстру-

мент и накопленной деформацией. Поэтому увеличение потребляемой мощности при прокатке со сдвигом свидетельствует о большей деформации металла в сравнении со стандартной прокаткой.

Зафиксировано также (рис. 1), что при выполнении ПС температура металла при прохождении калибра растет в 2.5 раза быстрее ($\Delta T \approx 50$°C), чем при СТ ($\Delta T \approx 20$°C).



а *б*

Рис. 1. Характеристики силового режима работы клети: *а* – стандартный калибр ($\Delta T \approx 20$°C, $\Delta U \approx 15$ V, $\Delta I \approx 6$ A); *б* – сдвиговый калибр ($\Delta T \approx 50$°C, $\Delta U \approx 15$ V, $\Delta I \approx 4.5$ A)

Кроме того, обычно изменение температуры в стандартном калибре описывается классической зависимостью резкого подъема температуры в момент попадания металла в калибр и ее неизменностью при прохождении калибра. Этот момент сопровождается ростом силы тока, потребляемого двигателем валков, и падением напряжения, а также снижением скорости вращения прокатного валка.

В то же время для сдвигового калибра зависимость носит принципиально другой характер: сила тока на первом этапе резко растет, а затем (при прохождении металла по калибру) – падает (рис. 1). При этом температура также резко возрастает при вхождении металла в калибр и уменьшается на 10% при дальнейшем его прохождении, что находится за пределами погрешности эксперимента. Такое снижение температуры в очаге деформации – не типичное явление, поскольку классические схемы обработки металлов давлением обычно приводят к разогреву металла в деформирующем устройстве [7]. Это

явление объяснено в [1] протеканием процесса интенсифицированного движения дефектов, который приводит к «быстрой» перестройке границ зерен от мало- до высокоугловых за счет формирования и движения точечных, линейных и объемных дефектов в поле сдвиговых напряжений.

В целом же больший прирост температуры приводит к большему количеству теплоты, выделившейся в сдвиговом калибре, по сравнению с обычным. Предположим, что в случае реализации растяжения стали Ст3 после ПС наблюдается подобный эффект, т.е. количество выделившейся теплоты в образцах будет больше, чем в случае, когда испытывают материал после СТ. Рассмотрим, наследуется ли эффект большего выделения тепла при растяжении Ст3 после ПС. Для этого проведем оценку поглощенной энергии при растяжении исследуемого материала после обоих видов деформации.

На рис. 2 представлена зависимость удельной работы пластической деформации A_p, поглощенной энергии E_s и выделившейся теплоты Q от относительного удлинения для упрочненной стали Ст3, подвергнутой СТ и ПС.

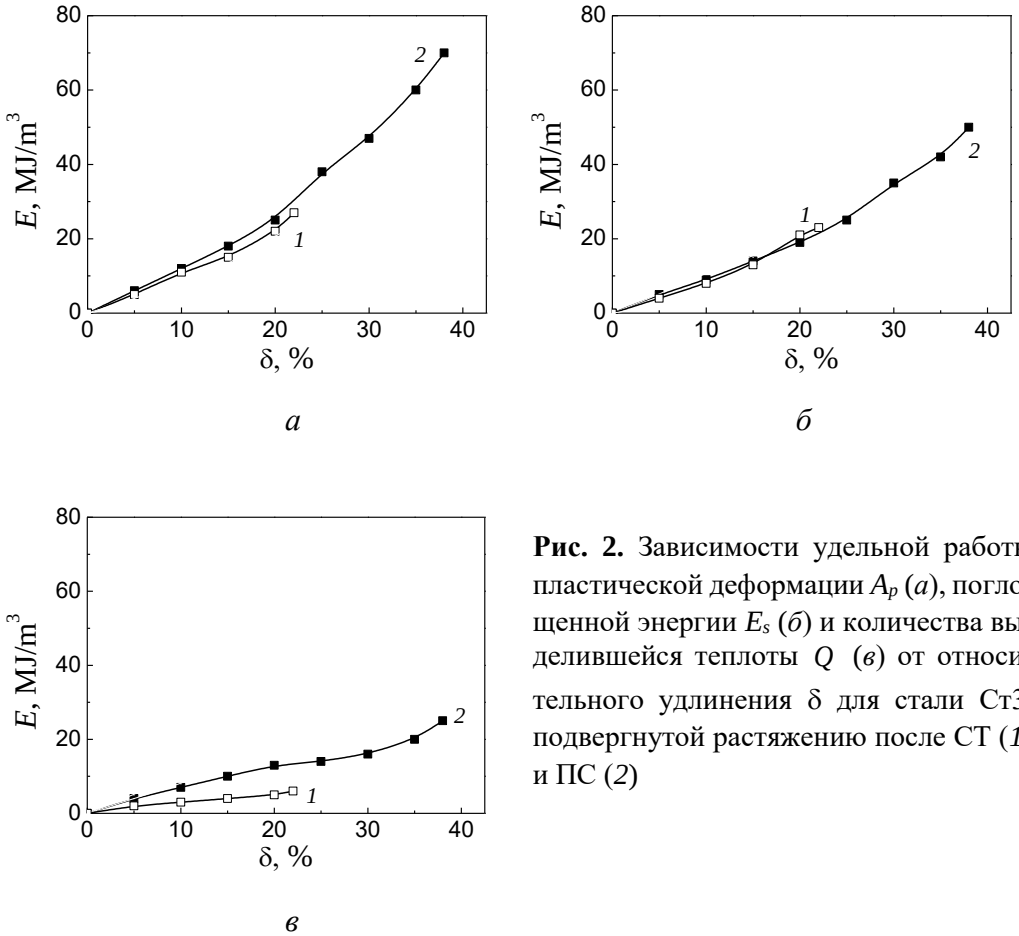


Рис. 2. Зависимости удельной работы пластической деформации A_p (*а*), поглощенной энергии E_s (*б*) и количества выделившейся теплоты Q (*в*) от относительного удлинения δ для стали Ст3, подвергнутой растяжению после СТ (*1*) и ПС (*2*)

Удельная работа пластической деформации (рис. 2,*а*) существенно выше для случая растяжения образцов стали Ст3 после ПС, что объясняется их

большей пластичностью. Так, после ПС: σ_{YS} = 298 N/mm^2, σ_{UTS} = 404 N/mm^2, δ_5 = 38%; после СТ: σ_{YS} = 280 N/mm^2, σ_{UTS} = 373 N/mm^2, δ_5 = 22%.

Большая же пластичность может определяться другим сценарием формирования и структурирования дефектов при прокатке со сдвигом в сравнении со стандартной прокаткой. Нами в эксперименте зафиксировано, что измеренная рентгенографически плотность дефектов стали Ст3 различается на несколько порядков для разных видов прокатки (после ПС – 10^6 cm^{-2}, после СТ – 10^{10} cm^{-2}). Плотность дефектов после растяжения составляет 10^{12} cm^{-2} для обоих видов прокатки.

Это означает, что при последующем растяжении для ПС-образцов должна наблюдаться большая доля поглощенной энергии, так как она будет расходоваться на формирование большего количества дефектов, чем в образцах после СТ. Именно это мы и наблюдаем в эксперименте (рис. 2,*а*).

Абсолютное значение энергии, поглощенной материалом после ПС, в сравнении с его СТ-состоянием больше в ~ 2–2.5 раза. Сопоставление зависимостей позволяет говорить о том, что предельная удельная работа пластической деформации (вплоть до разрушения образцов) для схем деформации ПС и СТ составляет соответственно 70 и 25 MJ/m^3. Кроме того, относительная величина на единицу удлинения составляет 1.8 и 1.1 MJ/m^3 соответственно.

Анализ зависимостей показал, что количество выделившейся в результате термопластического эффекта теплоты в образцах, прокатанных по схеме ПС, составляет ~ 30% от работы пластической деформации (рис. 2,*в*). После ПС часть работы, поглощенной материалом, достигает 70%. Для СТ-технологии количество теплоты, выделившейся в результате термопластического эффекта, составляет ~ 10% от работы пластической деформации, остальные ~ 90% поглощаются материалом.

Таким образом, процентное соотношение выделившейся теплоты Q для стали Ст3 после ПС существенно выше, чем в стали после СТ (90 и 70% соответственно). Следовательно, как и в работах [7,8], более пластичному материалу соответствует большее количество выделившейся теплоты.

4. Заключение

Проведение сравнительного анализа диссипации энергии при растяжении стали Ст3, полученной СТ и ПС, показывает, что удельная работа пластической деформации выше для образцов после ПС. Этот факт объясняется большей пластичностью материала после ПС.

Оценка количества теплоты, выделившейся в процессе растяжения в исследуемых образцах малоуглеродистой стали Ст3, показала, что процентное соотношение Q для образцов после ПС существенно выше, чем после СТ (90 и 70% соответственно).

Предельная удельная работа пластической деформации при растяжении (вплоть до разрушения образцов) для схем деформации ПС и СТ составляет

70 и 25 MJ/m^3 соответственно, что позволяет сделать вывод о большем ресурсе пластичности образцов после ПС.

Обнаруженные закономерности изменения энергетических параметров прокатки, температуры металла в калибре, удельной работы пластической деформации и плотности дефектов подтверждают различный характер пластической деформации при растяжении образцов стали Ст3, полученных ПС и СП.

1. *Е.Г. Пашинская*, Физико-механические основы измельчения структуры при комбинированной пластической деформации, Вебер, Донецк (2009).
2. *Е.Г. Пашинская, Ю.Н. Подрезов, В.В. Столяров, А.В. Завдовеев, И.И. Тищенко*, ФММ **15**, 26 (2012).
3. *E. Pashinska, V. Varyukhin, A. Zavdoveev, V. Stolyarov*, Emerging Materials Research **1**, 121 (2012).
4. *Е.Г. Пашинская, А.А. Толпа, А.В. Завдовеев*, Труды Международной научно-практической конференции «Инновационные ресурсосберегающие материалы и упрочняющие технологии», ПДТУ, Мариуполь (2012), с. 139–140.
5. *Е.Г. Пашинская, В.Н. Варюхин*, Труды Международной конференции «HighMatTech», Киев (2009), с. 75.
6. *А.В. Бобылев*, Механические и технологические свойства металлов: Справочник, Металлургия, Москва (1987).
7. *G.I. Taylor, H. Quinney*, Proc. Roy. Soc, **A134**, 307 (1934).
8. *E.A. Pieczyska, S.P. Gadaj, W.K. Nowacki*, in: Quantitative infrared thermography 5, QIRT'2000, Proceedings of Eurotherm Seminar No. 64, Reims, France (2000), pp. 260–264.
9. *А.М. Иванов, Е.С. Лукин, А.М. Иванов*, Заводская лаборатория. Диагностика материалов **75**, № 11, 46 (2009).
10. *W. Oliferuk*, in: Quantitative infrared thermography 4, QIRT'98, Proceedings of Eurotherm Seminar No. 60, Lodz, Poland (2000), pp. 134–139.
11. *М.В. Дегтярев, Л.М. Воронова, Т.И. Чащухина,* ФММ **97**, № 1, 78 (2004).

E.H. Pashinskaya, V.M. Tkachenko, A.V. Zavdoveev

ENERGY DISSIPATION DURING THE TENSION OF THE St3 STEEL PRODUCED BY SEVERE PLASTIC DEFORMATION BY THE ROLLING WITH SHEAR

The comparative analysis of the energy dissipation in the process of tension of the St3 steel samples produced by severe plastic deformation (SPD), namely, rolling with shear (ShR) and the standard rolling (SR), was fulfilled. During the tensile tests, it has been shown that the general specific work of the plastic deformation of the samples after rolling with shear is higher than that after the standard rolling. The revealed regularities of the changes in the energy parameters of rolling, the temperature of the metal in the rolling grooves, the specific work of plastic deformation, the density of defects confirm different nature of plastic

deformation by tension for the St3 samples produced by rolling with shear, comparing with the samples produced by the standard rolling.

Keywords: energy dissipation, severe plastic deformation, rolling with shear

Fig. 1. Characteristics of the force conditions of the stand work: *а* – standard channel ($\Delta T \approx 20$°C, $\Delta U \approx 15$ V, $\Delta I \approx 6$ A); *б* – shear channel ($\Delta T \approx 50$°C, $\Delta U \approx 15$ V, $\Delta I \approx 4.5$ A)

Fig. 2. Specific work of plastic deformation A_p (*а*), absorbed energy E_s (*б*) and the evolved heat Q (*в*) vs the relative elongation δ in the St3 steel processed by tension after the SR (*1*) and ShR (*2*)

PACS: 62.20.–x

Ю.Н. Подрезов, Е.М. Борисовская, В.М. Даниленко, Н.М. Марченко

О ВЛИЯНИИ ГРАНИЦ ЗЕРЕН НА ПЕРЕХОД ОТ ТРАНСЛЯЦИОННОГО К РОТАЦИОННОМУ МЕХАНИЗМУ ДЕФОРМАЦИИ

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины

Статья поступила в редакцию 15 марта 2016 года

Проанализировано влияние размера зерна на смену механизма деформации в сильнодеформированных материалах. Экспериментально установлено, что деформация, соответствующая переходу от параболического к линейному упрочнению, быстро снижается с уменьшением размера зерна, а величина деформационного упрочнения при этой деформации практически не зависит от размера зерна. Методом дислокационной динамики показано, что развитие ротационного механизма деформации в поликристалле происходит по эстафетному механизму. Зерна поликристалла последовательно вовлекаются в данный механизм деформации, причем это происходит тем раньше, чем ближе друг к другу расположены границы, иначе говоря, чем меньше размер зерна.

Ключевые слова: механизм пластической деформации, ротации, трансляции, дислокации, размер зерна

Проаналізовано вплив розміру зерна на зміну механізму деформації в сильнодеформованих матеріалах. Експериментально встановлено, що деформація, яка відповідає переходу від параболічного до лінійного зміцнення, швидко знижується зі зменшенням розміру зерна, а величина деформаційного зміцнення при цій деформації практично не залежить від розміру зерна. Методом дислокаційної динаміки показано, що розвиток ротаційного механізму деформації в полікристалі відбувається за естафетним механізмом. Зерна полікристала послідовно залучаються до цього механізму деформації, причому це відбувається тим раніше, чим ближче одна до одної знаходяться границі, інакше кажучи, чим менший розмір зерна.

Ключові слова: механізм пластичної деформації, ротації, трансляції, дислокації, розмір зерна

Среди задач физики прочности вопрос об эволюции структуры в процессе деформации является не только наиболее актуальным, но и самым сложным. Проблема заключается в том, что визуализация изменения структуры в деформируемом макрообразце практически невозможна, а структура, которая фиксируется в электронном микроскопе после разгрузки, не соответствует реальной картине из-за процессов возврата. К сожалению, следует констатировать, что эти проблемы существенно усложняются при переходе к боль-

© Ю.Н. Подрезов, Е.М. Борисовская, В.М. Даниленко, Н.М. Марченко, 2016

шим степеням деформации. Широко используемый для исследования малых и средних степеней деформации пошаговый анализ структурных перестроек для больших деформаций оказывается мало эффективным ввиду незначительных изменений в деформационной наноструктуре.

Анализ структурной чувствительности кривых деформационного упрочнения позволяет достаточно точно определить интервал деформации, где осуществляется переход от трансляционных механизмов деформации к ротационным. В работах Зехетбауэра [1,2], Неса [3] и других авторов [4–6] результаты механических испытаний использованы для исследования влияния условий нагружения (температуры и скорости деформирования) на смену механизма деформации.

В наших работах [7,8] с помощью кривых деформационного упрочнения изучено влияние размера зерна на склонность к формированию деформационной наноструктуры. Основываясь на существующих представлениях о том, что переход к ротационному механизму соответствует началу стадии линейного упрочнения [3,6], определили точку перехода из условия равенства скорости упрочнения на параболической и линейной стадиях (третьей и четвертой стадиях – согласно принятой классификации). Величины деформирующего напряжения $\sigma_{III=IV}$ и степени деформации $e_{III=IV}$, соответствующих изменению механизма деформации, для рекристаллизованного молибдена с разным размером зерна приведены в таблице.

Таблица

Значения напряжения и степени деформации в области перехода от параболического к линейному упрочнению для рекристаллизованного молибдена с разным размером зерна

D, m·10^{-6}	$d^{-1/2}$, m$^{-1/2}$	σ_{02}	$\sigma_{III=IV}$	$\sigma_{III=IV} - \sigma_{02}$	$e_{III=IV}$
		MPa			
∞	0	95	685	590	1.12
1000	31.6	129	683	554	0.92
70	119	213	685	472	0.52
46	147	239	699	460	0.45
26	196	285	732	447	0.38
13	277	363	801	438	0.30
5	447	524	972	448	0.22
3	577	648	1114	466	0.19
2	707	771	1260	489	0.17
1	1000	1050	1599	549	0.14
0.225	1500	1525	2190	665	0.12

Представив эти данные в виде графиков (рис. 1), можно обнаружить, что деформация, соответствующая переходу от параболического к линейному упрочнению, достаточно сильно уменьшается с уменьшением размера зерна (рис. 1,*a*). При этом деформирующее напряжение, напротив, резко увеличи-

вается (рис. 1,*б*, кривая *1*), однако это увеличение определяется не дислокационными эффектами, а лишь ростом предела текучести. Величина деформационного упрочнения, определяемая из условия $\sigma_{st} = \sigma - \sigma_{02}$, практически не зависит от размера зерна (рис. 1,*б*, кривая *2*).

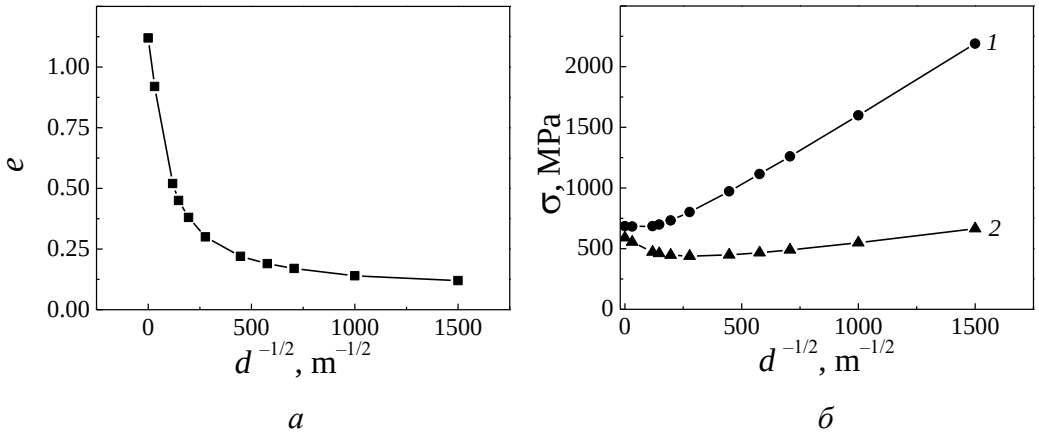


Рис. 1. Зависимость от размера зерна величины деформации (*а*) и напряжения (*б*), при которых осуществляется переход от параболического упрочнения к линейному: *1* – деформирующее напряжение, *2* – напряжение деформационного упрочнения

Поскольку связь между величиной деформационного упрочнения и плотностью дислокаций определяется уравнением Тейлора

$$\sigma_{st} = \alpha G b \rho^{1/2} \tag{1}$$

(где α – коэффициент, величина которого разная на разных стадиях; G – модуль сдвига; b – вектор Бюргерса; ρ – плотность дислокаций), можно заключить, что независимо от размера зерна переход к ротационному механизму происходит при одинаковой плотности дислокаций. При этом критическая плотность дислокаций в материалах с малым зерном достигается значительно быстрее, чем в крупнокристаллических.

Таким образом, увеличение плотности границ способствует ускорению процесса структурных перестроек и, как следствие, достижению критической деформации, необходимой для смены механизма. Об особой роли границ в активизации ротационных механизмов деформации свидетельствуют данные работы Салищева с сотрудниками [9], где зафиксировано изменение разориентировки большеугловых границ при формировании вблизи них ротационных дефектов.

Следует также обратить внимание на то, что переход от параболического упрочнения к линейному происходит в достаточно узком диапазоне деформаций. Причиной быстрой смены механизма деформации может быть то, что возникшие ротационные дефекты провоцируют зарождение новых источников ротации. Сарафанов и Перевезенцев [10,11] показали, что в при-

сутствии дисклинаций происходит упорядочение окружающей дислокационной структуры с образованием полигонизационных стенок.

В наших публикациях, посвященных исследованию структурных перестроек в деформируемом материале методом дислокационной динамики [12], была рассмотрена работа дислокационного источника в поле действия дислокаций леса. Поскольку в зависимости от соотношения компонент действующего напряжения дислокации способны либо скользить, либо переползать, источник Франка–Рида может работать в двух разных режимах: 1) генерировать pile-up или 2) создавать полигонизационные стенки.

В данной работе метод дислокационной динамики используется для исследования особенностей эволюции дислокационной структуры при наличии вблизи границы зерна дисклинационной стенки разной мощности. Изучается влияние параметров дисклинационного дефекта и его положения относительно границы на эволюцию дислокационной структуры в соседнем зерне, а также на изменение силовых и энергетических характеристик дислокаций, движущихся под действием приложенного напряжения.

При моделировании методом дислокационной динамики использовали следующие параметры модели: модельный материал – молибден, его модуль упругости E = 290 GPa, модуль сдвига G = 190 GPa, вектор Бюргерса $b = 3.14 \cdot 10^{-10}$ m. Напряжение трения решетки (напряжение Пайерлса) 5 MPa. Размер модельного кристалла 10000b. Дисклинация вблизи границы зерна представляется как высокоугловая дислокационная стенка с разным количеством дислокаций (10, 70 и 100), она может быть наклонена к границе зерна под углами 0, $\pi/8$ и $\pi/4$.

Напряжение прикладывали, как показано на рис. 2, и увеличивали пошагово со скоростью $5 \cdot 10^4$ MPa/s. Если напряжение на дислокационном источнике превосходило напряжение Пайерлса, то источник разблокировался и эмитировал пару дислокаций. Всего в зерне располагалось 6 источников, из них 3 эмитировали дислокации в плоскости приложения загрузки, а 3 – в перпендикулярной плоскости (рис. 2).

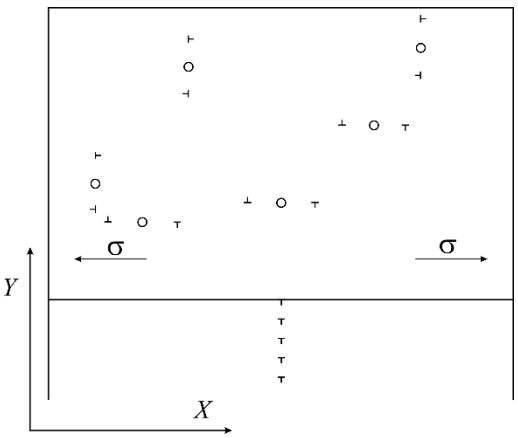


Рис. 2. Схема модельного кристалла

Дислокационное скольжение происходило по двум системам скольжения,

расположенным под углом 90° одна к другой. Шаг по времени выбирали таким образом, чтобы дислокация, на которую действует максимальное напряжение, успевала пройти расстояние $2b$. Деформацию рассчитывали как общее перемещение дислокаций, которые скользят в плоскости x:

$$\varepsilon = b\rho L, \tag{2}$$

где ρ – плотность дислокаций, L – длина свободного пробега.

Наличие в модельном кристалле границы зерна требует учета в силовом балансе силы изображения. В этом случае суммарное напряжение, которое действует на каждую дислокацию, состоит из следующих компонент: внешнего напряжения σ_v; напряжения собственных сил изображения σ_{im_s}; напряжения со стороны других дислокаций ансамбля σ_i и их сил изображения σ_{im_i}:

$$\sigma = \sigma_v + \sigma_{\mathrm{im}_s} + \sum_i \left(\sigma_i + \sigma_{\mathrm{im}_i}\right), \tag{3}$$

$$\sigma_i = -\sigma_{11}\cos\beta\sin\beta + \sigma_{22}\sin\beta\cos\beta + \sigma_{12}\left(\cos^2\beta - \sin^2\beta\right), \tag{4}$$

где

$$\sigma_{11} = \frac{Gb}{2\pi(1-v)}\frac{y\left(3x^2+y^2\right)}{\left(x^2+y^2\right)^2},$$

$$\sigma_{22} = \frac{Gb}{2\pi(1-v)}\frac{y\left(x^2-y^2\right)}{\left(x^2+y^2\right)^2}, \tag{5}$$

$$\sigma_{12} = \frac{Gb}{2\pi(1-v)}\frac{x\left(x^2-y^2\right)}{\left(x^2+y^2\right)^2},$$

β – угол между векторами Бюргерса дислокаций [13]. Поскольку моделировали большое зерно, принимали во внимание силы изображения только от одной границы, рядом с которой располагается дисклинация.

Скорость дислокаций рассчитывали как линейную функцию действующего напряжения [14]. В зависимости от того, какая компонента напряжения, действующего на дислокацию, оказывалась больше, дислокация либо скользила, либо переползала со скоростью

$$v = v_c\sigma, \tag{6}$$

где

$$v_c = \frac{D_s b}{kT} \tag{7}$$

(D_s – коэффициент самодиффузии, σ – действующее напряжение).

Расчеты показали, что в том случае, когда число дислокаций n в дисклинационном дефекте не очень большое (от 10 до 70), присутствие дисклинации существенно не влияет на формируемую дислокационную структуру: дислокации двигаются в плоскости скольжения, создавая плоские нагромождения. На рис. 3,*а* приведена дислокационная структура, формирующаяся при наличии дисклинационной стенки, содержащей 10 дислокаций. При наличии мощной (n = 100) дисклинации изменяется механизм генерации дислокационных пар: дислокации начинают переползать сразу с момента их эмиссии источником. Источники быстро разблокируются после появления очередной пары дислокаций, что ведет к созданию и быстрому росту полигонизационных стенок в соседнем зерне (рис. 3,*б*). Их незначительный изгиб обусловлен взаимодействием между образовавшимися стенками.

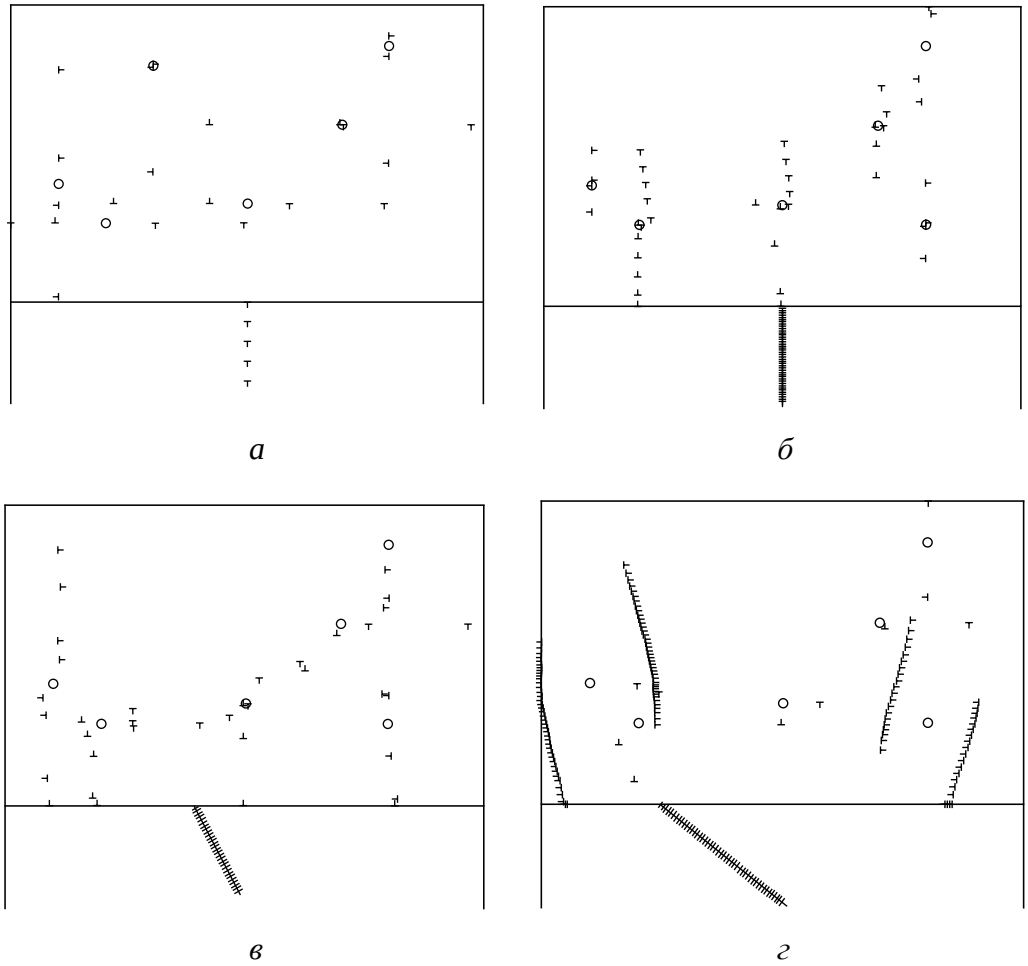


Рис. 3. Эволюция дислокационной структуры в процессе нагружения при разных мощностях дисклинаций: *а* – угол 0, n = 10; *б* – угол 0, n = 100; *в* – угол $\pi/8$, n = 70; *г* – угол $\pi/4$, n = 70

Смена механизма формирования дислокационной субструктуры происходит, когда количество дислокаций в дисклинации достигает 70. При наличии

такого дефекта источники равновероятно могут эмитировать скользящие и переползающие пары дислокаций. В этом случае наиболее ярко проявляется влияние положения дисклинации относительно границы зерна. При малых углах отклонения от нормали, например на угол π/8 (рис. 3,*в*), образовавшаяся дислокационная структура формируется как скользящими, так и переползающими дислокациями. Хаотичное распределение дислокаций, характерное для случая, представленного на рис. 3,*а*, сменяется образованием полигональных стенок, однако в данном случае эти стенки маломощные и состоят из единичных и сравнительно далеко расположенных дислокаций. При больших углах отклонения дисклинации от нормали, например на угол π/4 (рис. 3,*г*), формируются ярко выраженные полигональные стеки большой мощности, заметный изгиб которых обусловлен наличием дисклинационного дефекта, расположенного под углом.

Рассчитывая по формулам (2)–(7) текущие значения деформации, удается построить кривые нагружения модельного кристалла, содержащего дисклинации разной мощности и расположенные нормально к границе (по сути это модельные кривые деформационного упрочнения для данной стадии деформации). Результаты расчета приведены на рис. 4. Из представленных данных видно, что при малых мощностях дисклинационных дефектов кривая упрочнения имеет вид параболы (рис. 4,а). При наличии мощной дисклинации зависимость напряжения от деформации можно описать прямой линией (рис. 4,б). Такой вид кривой упрочнения характерен для больших степеней деформации, где дисклинации играют определяющую роль в процессе упрочнения. Важно, что при наличии мощной дисклинации модельный кристалл демонстрирует низкие значения деформирующего напряжения и его слабый рост с увеличением деформации. Таким образом, активизация ротационных дефектов способствует реализации пластической деформации без заметного прироста напряжения, что характерно для стадии линейного упрочнения.

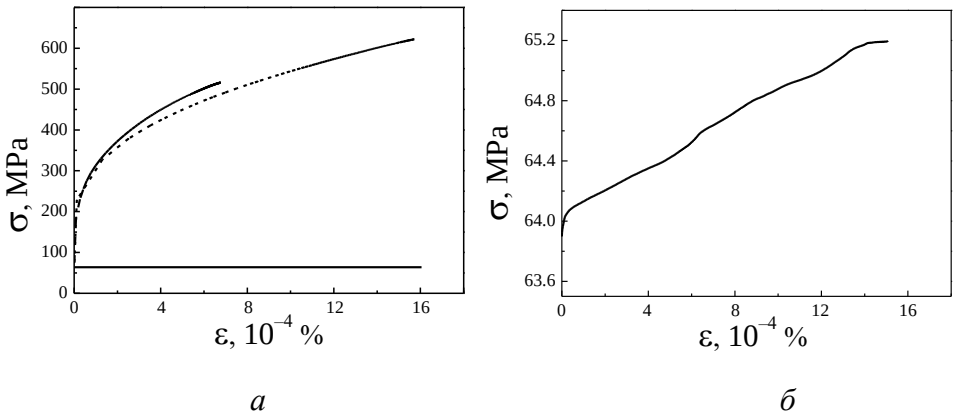


Рис. 4. Кривые нагружения модельного кристалла при наличии дисклинаций низкой (а) и высокой (б) мощности, расположенных нормально к плоскости границы: --- n = 10, -·-·- – 70, — – 100

Сопоставляя силовые параметры кривых упрочнения, представленных на рис. 4, можно заключить, что при образовании дисклинационных стенок пластическая деформация требует меньшего прироста напряжения и, следовательно, более энергетически выгодна. Важно, что при включении ротационной моды деформации этот механизм развивается автомодельно и охватывает весь кристалл.

Возвращаясь к вопросу о роли границ зерен в реализации дисклинационного механизма, обратим внимание на то, что процесс зарождения дисклинационных стенок резко ускоряется именно при наличии границы зерна. Поскольку склонность к образованию стенок уменьшается по мере их удаления от границы, для возобновления работы данного механизма в соседнем зерне необходимо, чтобы его граница находилась как можно ближе к тому участку, где расположен дисклинационный дефект. В таком случае развитие ротационного механизма деформации происходит по своеобразному эстафетному механизму: зерна поликристалла последовательно вовлекаются в данный механизм деформации, причем это происходит тем раньше, чем ближе друг к другу расположены границы, иначе говоря, чем меньше размер зерна.

Выводы

1. Деформация, соответствующая переходу от параболического к линейному упрочнению, достаточно сильно уменьшается с ростом размера зерна. Деформирующее напряжение, напротив, резко увеличивается с уменьшением размера зерна, однако это увеличение определяется не дислокационными эффектами, а лишь ростом предела текучести.

2. Величина деформационного упрочнения, определяемая из условия $\sigma_{st} = \sigma - \sigma_{02}$, практически не зависит от размера зерна. С учетом уравнения Тейлора можно заключить, что независимо от размера зерна переход к ротационному механизму происходит при одинаковой плотности дислокаций. При этом критическая плотность дислокаций в материалах с малым зерном достигается значительно быстрее, чем в крупнокристаллических.

3. Моделирование эволюции дислокационной структуры при наличии вблизи границы зерна дисклинационной стенки разной мощности методом дислокационной динамики показало, что:

– в том случае, когда число дислокаций в дисклинационном дефекте не очень большое ($n = 10$), присутствие дисклинации существенно не влияет на формируемую дислокационную структуру: дислокации двигаются в плоскости скольжения, создавая плоские нагромождения;

– при наличии мощной ($n = 100$) дисклинации дислокационная структура эволюционирует по другому закону: дислокации начинают переползать сразу с момента их эмиссии источником, что ведет к созданию и быстрому росту полигонизационных стенок в соседнем зерне;

– смена механизма структурообразования происходит при наличии дисклинации, состоящей из 70 дислокаций. В этом случае механизм эволюции структуры зависит от ориентации дисклинации относительно границы зерна. При малых углах отклонения дисклинации от нормали к границе образуются маломощные стенки, которые состоят из единичных и сравнительно далеко расположенных дислокаций, при больших углах – формируются полигональные стенки высокой мощности, заметный изгиб которых обусловлен наличием «повернутого» дисклинационного дефекта.

4. Сопоставление силовых параметров кривых упрочнения модельного кристалла показывает, что при образовании дисклинационных стенок пластическая деформация происходит с меньшим приростом напряжения и, следовательно, более энергетически выгодна.

5. Процесс зарождения дисклинационных стенок резко ускоряется при наличии границы зерна. Развитие ротационного механизма деформации происходит по эстафетному механизму. Зерна поликристалла последовательно вовлекаются в данный механизм деформации, причем это происходит тем раньше, чем ближе друг к другу расположены границы, иначе говоря, чем меньше размер зерна.

1. *M. Zehetbauer, V. Seumer*, Acta metall. mater. **41**, 577 (1993).
2. *M. Zehetbauer, D. Trattner*, Mater. Sci. Eng. **A89**, 93 (1987).
3. *E. Nes*, Prog. Mater. Sci. **41**, 129 (1998).
4. *H. Mughrabi*, Mater. Sci. Eng. **85**, 15 (1987).
5. *Y. Estrin, L.S. Tóth, A. Molinari, Y. Bréchet*, Acta Mater. **46**, 5509 (1998).
6. *U.F. Kocks, H. Mecking*, Prog. Mater. Sci. **48**, 171 (2003).
7. *Ю.Н. Подрезов, В.И. Даниленко, Н.И. Даниленко, С.А. Фирстов, Н.М. Марченко*, ФТВД **25**, № 1–2, 66 (2015).
8. *Ю.Н. Подрезов, В.И. Даниленко, Н.И. Даниленко*, ФТВД **25**, № 3–4, 90 (2015).
9. *G. Salishchev, S. Mironov, S. Zherebtsov, A. Belyakov*, Materials Characterization **61**, 732 (2010).
10. *V.N. Perevezentsev, G.F. Sarafanov*, Mater. Sci. Eng. **A503**, 137 (2009).
11. *G.F. Sarafanov, V.N. Perevezentsev*, Technical Physics Letters № 31, 936 (2005).
12. *Е.М. Борисовская, Ю.Н. Подрезов, С.А. Фирстов*, в сб.: Электронная микроскопия и прочность материалов, ИПМ НАН Украины, Киев (2007), вып. 14, с. 3–11.
13. *V.I. Semenov, A.G. Raab*, Machines, Technologies, Materials **11**, 41 (2012).
14. *Дж. Хирт, И. Лоте*, Теория дислокаций, Атомиздат, Москва (1972).

Yu.N. Podrezov, E.M. Borisovskaya, V.I. Danilenko, N.M. Marchenko

ON THE INFLUENCE OF GRAIN BOUNDARIES ON THE TRANSITION FROM TRANSLATIONAL TO ROTATIONAL MECHANISM OF DEFORMATION

The influence of the grain size on the change of deformation mechanism in deformed materials has been analyzed. It has been established experimentally that the deformation corresponding to the transition from parabolic to linear hardening rapidly decreases with decreasing grain size, but the value of strain hardening at this deformation is independent of the grain size. The method of dislocation dynamics shows that the development of a rotational mechanism of deformation in a polycrystal occurs by the relay mechanism. The grains become consistently involved in the deformation mechanism. The closer are the boundaries to each other, in other words, the smaller the grain size is, the earlier this process starts.

Keywords: mechanism of plastic deformation, rotation, translation, dislocations, grain size

Fig. 1. Grain size dependence of the strain (*а*) and the stress (*б*), where the transition from the parabolic hardening to the linear one occurs: *1* – deforming stress, *2* – stress of the deformation hardening

Fig. 2. Scheme of the model crystal

Fig. 3. Evolution of the dislocation structure in the course of loading at varied disclination strength: *а* – zero angle, n = 10; *б* – zero angle, n = 100; *в* – angle of π/8, n = 70; *г* – angle of π/4, n = 70

Fig. 4. Loading branches of the model crystal in the presence of the disclination of low strength (*а*) and high strength (*б*) located normally to the boundary plane: --- – n = 10, -·-·- – 70, — – 100

PACS: 64.90.–i, 81.40.Vw, 82.80.Ch

Г.В. Букин[1], Г.Г. Левченко[1], A.B. Gaspar[2], J.A. Real[2]

СПИНОВЫЙ ПЕРЕХОД В МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОМ КООРДИНАЦИОННОМ СОЕДИНЕНИИ СО СТРУКТУРОЙ 3D-ХОФМАНОВСКОГО ТИПА $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$

[1]Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
[2]Institut de Ciencia Molecular (ICMol), Universitat de València, Spain

Статья поступила в редакцию 20 декабря 2015 года

Проведены экспериментальные исследования влияния температуры при атмосферном давлении и внешнего гидростатического давления при комнатной температуре 293 K на свойства фазового перехода в металлоорганическом координационном соединении со структурой 3D-хофмановского типа $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$. Показано, что обратимый и завершенный спиновый переход при атмосферном давлении происходит при температуре ~ 292 K с гистерезисом шириной ~ 24 K. При действии внешнего гидростатического давления обратимый и завершенный спиновый переход происходит при 0.062 GPa и имеет особенности в поведении гистерезиса, который возникает при сбросе давления с 0.809 до 0.088 GPa, когда количество низкоспиновой (НС) фазы уменьшается со 100 до 65%, и исчезает при дальнейшем понижении давления. Проведен сравнительный анализ параметра взаимодействия высокоспиновых (ВС) комплексов и изменения энтальпии при спиновом переходе, индуцированном указанными способами. Установлено, что изменение энтальпии при различных воздействиях практически совпадает, в то время как параметр взаимодействия отличается на 30%.

Ключевые слова: координационные соединения, фазовый переход, спиновый кроссовер, высокие давления

Проведено експериментальні дослідження впливу температури при атмосферному тиску та зовнішнього гідростатичного тиску при кімнатній температурі 293 K на властивості фазового переходу в металоорганічній координаційній сполуці зі структурою 3D-хофманівського типу $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$. Показано, що зворотний та оборотний спіновий перехід при атмосферному тиску відбувається при температурі ~ 292 K з гістерезисом шириною ~ 24 K. При дії зовнішнього гідростатичного тиску зворотний та оборотний спіновий перехід відбувається при 0.062 GPa та має особливості в поведінці гістерезису, який виникає при зниженні тиску з 0.809 до 0.088 GPa, коли кількість низькоспінової (НС) фази зменшується зі 100 до 65%, та зникає при подальшому зниженні тиску. Проведено порівняльний аналіз параметра взаємодії високоспінових (ВС) комплексів та зміни ентальпії при спіновому переході, що індукований вказаними способами. Встановлено, що зміна ентальпії при різних впливах практично співпадає, у той час як параметр взаємодії відрізняється на 30%.

Ключові слова: координаційні сполуки, фазовий перехід, спіновий кросовер, високі

© Г.В. Букин, Г.Г. Левченко, A.B. Gaspar, J.A. Real, 2016

тиски

1. Введение

В последние годы достигнут прогресс в изучении явления спинового кроссовера в металлоорганических координационных соединениях с 3*d*-ионами [1–6]. Изучение свойств спин-кроссоверных систем при спиновом переходе позволило выявить и оценить основные вклады структурных элементов координационных соединений в кооперативность 3*d*-ионов, благодаря чему появилась возможность вести целенаправленный поиск химических структур с заданными спин-кроссоверными свойствами. Так, была синтезирована группа железосодержащих координационных полимеров со спиновым кроссовером в области комнатных температур [7,8], на которой изучались спиновые переходы, индуцируемые разными способами [9–15].

Представляет интерес исследование спин-кроссоверных свойств полимера 3D-хофмановского типа $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$ (pz – пиразин). Данная 3D-система обладает ключевыми структурными особенностями для изучения возможности получения гистерезиса в области комнатных температур, а также для образования необходимых связей между слоями.

Целью работы является экспериментальное исследование влияния внешнего гидростатического давления при комнатной температуре 293 K и температуры при атмосферном давлении на свойства спинового перехода ионов Fe^{2+} в металлоорганическом координационном соединении со структурой 3D-хофмановского типа $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$, а также проведение сравнительного анализа параметра взаимодействия ВС-комплексов (Г) и изменения энтальпии.

2. Структура $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$

Поликристаллические образцы $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$ получены в соответствии с методикой, описанной в [7]. Фрагменты элементарной ячейки и объемной 3D-структуры $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$ показаны на рис. 1.

Катионы Fe^{2+} находятся в псевдооктаэдрическом окружении атомов C из CN-групп, входящих в состав анионов $[Pt(CN)_4]^{2-}$. Четыре CN-группы занимают экваториальное положение и образуют $Fe[Pt^{II}(CN)_4]$-слой. В остальных осевых положениях находятся молекулы пиразина, которые связывают атомы железа двух смежных $\{Fe[Pt(CN)_4]\}_n$-слоев.

Объемная 3D-структура $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$ обеспечивает pz-мостам вращательную степень свободы, что является важным фактором в механизмах отклика спин-кроссоверной системы на внешнее воздействие.

Экспериментальные параметры кристаллической решетки $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$ в ВС- и НС-состояниях [7,16] приведены в таблице. Как видно из таблицы, при спиновом переходе наибольшее изменение расстояний в кристаллической решетке наблюдается в направлении расположения атомов азота в молекулах пиразина (см. рис. 1).

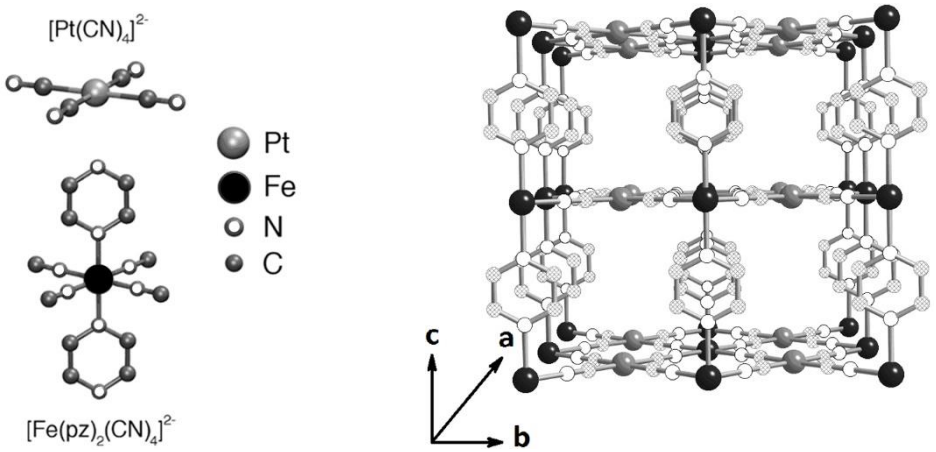


Рис. 1. Фрагменты элементарной ячейки (*а*) и объемной 3D-структуры $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$ (*б*) (обозначение атомов: Fe – черный; Pt^{II} – серый; C – заштрихованный; N – белый)

Таблица

Экспериментальные параметры кристаллической решетки $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$ в ВС- и НС-состояниях

Состояние	*a*	*b*	*c*
	Å		
ВС	7.41	7.41	7.21
НС	7.18	7.14	6.76
ВС–НС	0.23	0.27	0.45

3. Эксперимент

Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости $\chi_m(T)$ при атмосферном давлении получена на поликристаллическом образце $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$ в магнитном поле напряженностью 1 T (рис. 2).

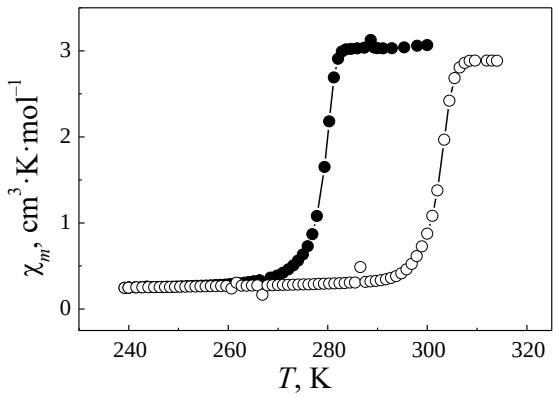
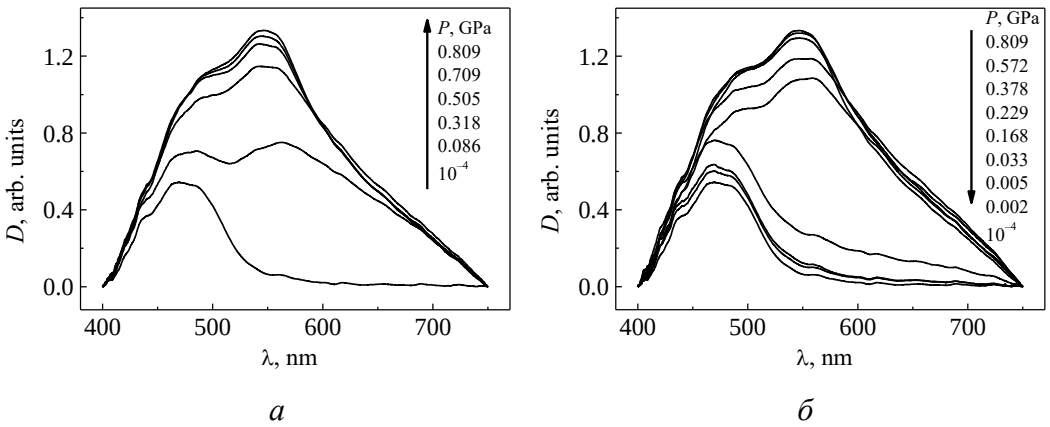


Рис. 2. Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$ при атмосферном давлении: ○ – нагрев, ● – охлаждение

Как видно на рис. 2, при атмосферном давлении спиновый переход в $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$ происходит при температуре ~ 292 K с гистерезисом шириной ~ 24 K.

Исследование влияния внешнего гидростатического давления на свойства спинового перехода в $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$ при постоянной комнатной температуре 293 K проводили в соответствии с методикой, описанной в [17]. Тонкий слой поликристаллического образца загружали в твердотельную оптическую камеру [18]. Давление в камере повышали дискретно с шагом не более 0.3 GPa в диапазоне от атмосферного до 0.809 GPa. Спектры пропускания образца при каждом фиксированном давлении регистрировали при помощи спектрографа PGS-2 (Carl Zeiss и ФЭУ-118) в диапазоне длин волн λ от 400 до 750 nm, где экспериментальная установка имеет максимальную чувствительность. Спектральные зависимости оптической плотности $D(\lambda)$ рассчитывали по измеренным спектрам пропускания. При дискретном понижении давления измерения и расчеты проводили аналогичным образом.

Результаты расчета $D(\lambda)$ для $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$ при дискретном повышении и понижении давления представлены на рис. 3. На рисунке видно, что спектр $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$ в BC-состоянии состоит из одной полосы поглощения вблизи 474 nm. С повышением давления в спектре появляется полоса поглощения вблизи 550 nm, и происходит рост $D(\lambda)$, который наблюдается до 0.809 GPa. При сбросе давления $D(\lambda)$ понижается и при атмосферном давлении полностью совпадает со своим первоначальным ходом.



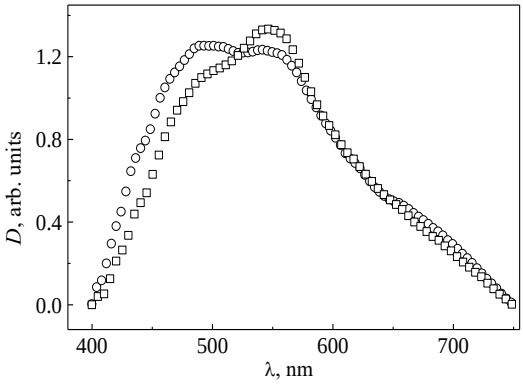
а *б*

Рис. 3. Зависимость $D(\lambda)$ для $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$ при дискретном повышении (*а*) и понижении (*б*) давления

Для идентификации наблюдаемых полос поглощения под давлением проводили регистрацию спектров пропускания образца в HC-состоянии при атмосферном давлении и температуре 77 K. Зависимости $D(\lambda)$ для $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$ в HC-состоянии при атмосферном давлении и температуре 77 K и при давлении 0.809 GPa приведены для сравнения на рис. 4.

На рис. 4 видно, что спектры имеют подобный характер и содержат полосы поглощения вблизи 474 и 550 nm. Поскольку полоса поглощения вблизи

474 nm наблюдается в обоих спиновых состояниях, ее можно отнести к поглощению лигандов. Полоса поглощения вблизи 550 nm присутствует только в НС-состоянии, поэтому она с большой долей вероятности может быть связана с *d–d*-переходом $^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ ионов Fe^{2+} из ВС- в НС-состояние [19].



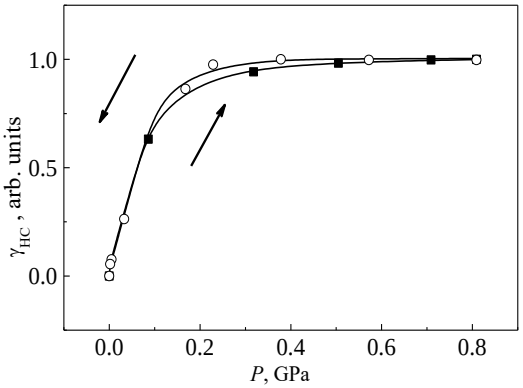


Рис. 4. Зависимость $D(\lambda)$ для $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$ в НС-состоянии при атмосферном давлении и температуре 77 K (○) и при давлении 0.809 GPa (□)

Рис. 5. Зависимость для $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$ при повышении (■) и понижении (○) давления

Относительное количество НС-фазы γ_{HC} в $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$ определяли по разности интегральных значений $D(\lambda)$ при текущем и атмосферном давлении в диапазоне длин волн от 400 до 750 nm, где наблюдается полоса поглощения *d–d*-перехода $^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$. Найденная таким образом зависимость $\gamma_{HC}(P)$ при повышении и понижении давления представлена на рис. 5.

На рис. 5 видно, что с повышением давления от атмосферного до 0.809 GPa происходит полный переход из ВС- в НС-состояние при $P_{1/2}\uparrow = 0.062$ GPa, а при сбросе давления наблюдается полный переход из НС- в ВС-состояние при том же давлении $P_{1/2}\downarrow = 0.062$ GPa.

При этом обращает на себя внимание нетрадиционное поведение спинового перехода, которое заключается в том, что при $\gamma_{HC} = 0.5$ гистерезис отсутствует $\Delta P_{1/2} = P_{1/2}\uparrow - P_{1/2}\downarrow = 0$, но он наблюдается в диапазоне давлений $0.809 > P > 0.088$ GPa, где количество НС-фазы уменьшается от 100 до 65%. При дальнейшем понижении давления гистерезис полностью исчезает. Такое поведение фазового перехода не вписывается в рамки существующих традиционных феноменологических моделей и требует своего дальнейшего изучения.

В этой связи необходимо отметить, что для исключения влияния релаксационных явлений на наблюдаемое поведение перехода при каждом фиксированном давлении *P* проводили серию дополнительных измерений с интервалом в 24 h, по результатам которых находили стабильное значение γ_{HC}.

Полученные экспериментальные зависимости $\gamma_{НС}(T)$ на рис. 2 и $\gamma_{НС}(P)$ на рис. 5 для $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$ позволяют определить параметр эффективного взаимодействия ВС-комплексов между собой Г, изменение энтальпии ΔH и упругую энергию Δ_{elast}.

Уравнение равновесия спиновых состояний запишем в виде [13]:

$$\Delta H - T\Delta S_{ВН} + P\Delta V_{ВН} - 2\gamma_{ВС}\Gamma - k_В T \ln\left(\frac{1-\gamma_{ВС}}{\gamma_{ВС}}\right) = 0. \quad (1)$$

Из уравнения (1) связь между T и $\gamma_{ВС}$ будет следующей:

$$T(\gamma_{ВС}) = \frac{\Delta H + \Delta_{elast} + P\Delta V_{ВН} - 2\gamma_{ВС}\Gamma}{k_В \ln\left(\frac{1-\gamma_{ВС}}{\gamma_{ВС}}\right) + \Delta S_{ВН}}. \quad (2)$$

Для спинового перехода в $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$ при атмосферном давлении $\Delta H \approx$ ≈ 2526 K, $\Delta S_{ВН} \approx 81$ J/(K·mol) и $\Delta V_{ВН} \approx 53.5$ Å^3. Интересующие нас параметры $\Gamma \approx 858$ K и $\Delta_{elast} \approx 1182$ K определяли подгонкой уравнения (2) к экспериментальной зависимости $\gamma_{ВС}(T)$ с учетом того, что $\gamma_{ВС} = 1 - \gamma_{НС}$.

Из уравнения равновесия (1) получается так же связь между P и $\gamma_{ВС}$:

$$P(\gamma_{ВС}) = \frac{T\left[k_В \ln\left(\frac{1-\gamma_{ВС}}{\gamma_{ВС}}\right) + \Delta S_{ВН}\right] - \Delta H_P + 2\gamma_{ВС}\Gamma}{\Delta V_{ВН}}, \quad (3)$$

где ΔH_P – изменение энтальпии при изменении давления, содержащее в себе изменение упругой энергии Δ_{elast}. Подгонкой уравнения (3) к экспериментальной зависимости $\gamma_{НС}(P)$ определяли $\Gamma \approx 586$ K и $\Delta H_P \approx 2615$ K, как и в предыдущем случае, с учетом того, что $\gamma_{ВС} = 1 - \gamma_{НС}$.

Сравнение величин найденных параметров показывает, что изменение энтальпии отличается не более чем на 3.4%, в то время как параметр взаимодействия Г отличается на 30%.

4. Заключение

В работе проведены экспериментальные исследования влияния температуры при атмосферном давлении и внешнего гидростатического давления при комнатной температуре 293 K на свойства спинового перехода в металлоорганическом координационном соединении со структурой 3D-хофмановского типа $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$.

Показано, что обратимый и завершенный фазовый переход происходит при температуре ~ 292 K с гистерезисом шириной ~ 24 K. При действии внешнего гидростатического давления обратимый и завершенный спиновый переход происходит при 0.062 GPa и имеет особенности в поведении гистерезиса, который возникает при сбросе давления с 0.809 до 0.088 GPa, когда количе-

ство НС-фазы уменьшается со 100 до 65%, и исчезает при дальнейшем понижении давления. Такое поведение фазового перехода не вписывается в рамки существующих традиционных феноменологических моделей и требует своего дальнейшего изучения.

В результате сравнительного анализа параметра взаимодействия ВС-комплексов и изменения энтальпии при двух типах спинового перехода установлено, что изменение энтальпии практически совпадает, в то время как параметр взаимодействия Г отличается на 30%.

1. *G.G. Levchenko, A.V. Khristov, V.N. Varyukhin*, Low Temp. Phys. **40**, 571 (2014).
2. *S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F.D. Sönnichsen, F. Tuczek, R. Herges*, Science **331**, 445 (2011).
3. *S. Thies, H. Sell, C. Schütt, C. Bornholdt, C. Näther, F. Tuczek, R. Herges*, J. Am. Chem. Soc. **133**, 16243 (2011).
4. *V. Meded, A. Bagrets, K. Fink, R. Chandrasekar, M. Ruben, F. Evers, A. Bernand-Mantel, J.S. Seldenthuis, A. Beukman, H.S.J. van der Zant*, J. Phys. Chem. **B83**, 245415 (2011).
5. *T. Forestier, A. Kaiba, S. Pechev, D. Denux, P. Guionneau, C. Etrillard, N. Daro, E. Freysz, J.-F. Létard*, Chem. Eur. J. **15**, 6122 (2009).
6. *V. Ksenofontov, A.B. Gaspar, G. Levchenko, B. Fitzsimmons, P. Gütlich*, J. Phys. Chem. **B108**, 7723 (2004).
7. *V. Niel, J.M. Martinez-Agudo, M.C. Muñoz, A.B. Gaspar, J.A. Real*, Inorg. Chem. **40**, 3838 (2001).
8. *G. Molnár, V. Niel, A.B. Gaspar, J.A. Real, V. Zwick, A. Bousseksou, J.J. McGarvey*, J. Phys. Chem. **B106**, 9701 (2002).
9. *G. Molnár, V. Niel, J.A. Real, L. Dubrovinsky, A. Bousseksou, J.J. McGarvey*, J. Phys. Chem. **B107**, 3149 (2003).
10. *V. Niel, A. Galet, A.B. Gaspar, M.C. Muñoz, J.A. Real*, Chem. Commun. 1248, (2003).
11. *V. Martinez, A.B. Gaspar, M.C. Muñoz, G.V. Bukin, G. Levchenko, J.A. Real*, Chem. Eur. J. **15**, 10960 (2009).
12. *Г.В. Букин, С.А. Терехов, A.B. Gaspar, J.A. Real, Г.Г. Левченко*, ФТВД **20**, № 2, 31 (2010).
13. *G. Levchenko, G.V. Bukin, S.A. Terekhov, A.B. Gaspar, V. Martinez, M.C. Muñoz, J.A. Real*, J. Phys. Chem. **B115**, 8176 (2011).
14. *С.А. Терехов, Г.В. Букин, Г.Г. Левченко, A.B. Gaspar, J.A. Real*, ФТВД **22**, № 3, 69 (2012).
15. *A.B. Gaspar, G. Levchenko, S. Terekhov, G. Bukin, J. Valverde-Muñoz, F.J. Muñoz-Lara, M. Seredyuk, J.A. Real*, Eur. J. Inorg. Chem. 2014, 429 (2014).
16. *P.D. Southon, L. Liu, E.A. Fellows, D.J. Price, G.J. Halder, K.W. Chapman, B. Moubaraki, K.S. Murray, J.F. Letard, C.J. Kepert*, J. Am. Chem. Soc. **131**, 10998 (2009).
17. *Г.В. Букин, Г.Г. Левченко, A. Galet, J.A. Real*, ФТВД **16**, № 1, 51 (2006).
18. *В.А. Волошин, А.И. Касьянов*, ПТЭ **5**, 170 (1982).
19. *J. Jeftic, R. Hinek, S.C. Capelli, A. Hauser*, Inorg. Chem. **36**, 3080 (1997).

G.V. Bukin, G.G. Levchenko, A.B. Gaspar, J.A. Real

SPIN TRANSITION IN THE ORGANOMETALLIC 3D HOFMAN-LIKE COMPOUND $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$

The influence of the temperature at the ambient pressure and the external hydrostatic pressure at room temperature on the high–low spin phase transition (ST) in an organometallic coordination compound with 3D Hofman-like structure $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$ is studied. It has been shown that the reversible and completed ST at atmospheric pressure takes place at the temperature ~ 292 K with the hysteresis width ~ 24 K. At room temperature under external hydrostatic pressure, the reversible and completed ST occurs at 0.062 GPa and the behavior of the transition is unusual, having hysteresis in pressure region 0.809 to 0.088 GPa where the quantity of the low-spin (LS) phase decreases from 100 to 65%. The hysteresis vanishes as the pressure is reduced further. The comparative analysis of the interaction parameter of the high-spin (HS) complexes and the change in enthalpy in the course of the spin transition induced by the mentioned methods is carried out. It is established that a change in enthalpy practically coincides under different influences while the parameter of interaction differs by 30%.

Keywords: coordination compounds, phase transition, spin crossover, high pressure

Fig. 1. Crystal cell structure (*a*) and a fragment of the 3D coordination network of $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$ (*б*) (atom code: Fe – black, Pt^{II} – grey, C – hollow hatched, N – white)

Fig. 2. Temperature dependence of the molar magnetic susceptibility of $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$ at atmospheric pressure: ○ – heating, ● – cooling

Fig. 3. Dependence of the $D(\lambda)$ for $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$ at discrete increase (*a*) and decrease (*б*) of the pressure

Fig. 4. Dependence of the $D(\lambda)$ for $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$ in the LS state at atmospheric pressure and the temperature of 77 K (○) and at room temperature and the pressure of 0.809 GPa (□)

Fig. 5. γ_{HC}– P phase diagram for $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$ at increase (■) and decrease (○) of the pressure

PACS: 81.15.Gh, 81.07.–b, 61.46.–w, 52.40.–w, 61.05.C–

А.М. Прудников, Р.В. Шалаев, А.И. Линник, В.Н. Варюхин, М.И. Пасько

РОЛЬ УГЛЕРОДА В ФОРМИРОВАНИИ НАНОСТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ГИБРИДНЫХ ПЛЕНОК Ni–C

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины

Статья поступила в редакцию 15 апреля 2015 года

Наноструктурные гибридные Ni–C-пленки были выращены методом магнетронного распыления композитной графито-никелевой мишени. Атомная силовая микроскопия (АСМ) показала кластерный характер осаждения пленок на поверхность подложки. Мощность плазмы не превышала 20 W, давление буферного газа составляло 26 Pa. Относительно высокое давление в низкотемпературной магнетронной плазме позволило формировать нанокластеры типа ядро–оболочка Ni@C. При этом металлический никель является ядром, а углерод – оболочкой. Для определения роли углерода в формировании структуры и свойств нанокластеров Ni@C была выращена серия пленок, различающихся содержанием углерода, при постоянном времени роста без нагрева подложки. Было установлено, что намагниченность насыщения $4\pi M_s$ нанокластеров Ni@C резко падает при содержании углерода выше 30 at.%. Причиной является образование все более насыщенного твердого раствора углерода в никеле. При концентрации углерода выше 38 at.% в магнетронной плазме образуются аморфные нанокластеры Ni–C, которые и осаждаются на подложку. Увеличение температуры подложки и времени осаждения приводит к кристаллизации атомов Ni, а атомы C вытесняются на поверхность никелевого ядра, формируя массив элементов Ni@C.

Ключевые слова: гибридные материалы, нанокластеры типа ядро–оболочка, магнетронное напыление

Наноструктурні гібридні Ni–C-плівки було вирощено методом магнетронного розпилення композитної графіто-нікелевої мішені. Атомна силова мікроскопія (АСМ) показала кластерний характер осадження плівок на поверхню підкладки. Потужність плазми не перевищувала 20 W, тиск буферного газу становив 26 Pa. Відносно високий тиск у низькотемпературній магнетронній плазмі дозволив формувати нанокластери типу ядро–оболонка Ni@C. При цьому металевий нікель є ядром, а вуглець – оболонкою. Для визначення ролі вуглецю у формуванні структури й властивостей нанокластерів Ni@C було вирощено серію плівок, що розрізняються вмістом вуглецю, при постійному часі зростання без нагріву підкладки. Було встановлено, що намагніченість насичення $4\pi M_s$ нанокластерів Ni@C різко падає при вмісті вуглецю вище 30 at.%. Причиною є утворення все більш насиченого твердого розчину вуглецю в нікелі. При концентрації вуглецю вище 38 at.% в магнетронній плазмі утворюються аморфні нанокластери Ni–C, які і осідають на підкладку. Збільшення температури підкладки й часу осадження призводить до кристалізації атомів Ni, а атоми C витісняються на поверхню нікелевого ядра, формуючи масив елементів Ni@C.

© А.М. Прудников, Р.В. Шалаев, А.И. Линник, В.Н. Варюхин, М.И. Пасько, 2016

Ключові слова: гібридні матеріали, нанокластери типу ядро–оболонка, магнетронне напилення

1. Введение

Углеродные наноматериалы обладают уникальными физическими и химическими свойствами [1,2]. В последние годы внимание привлекли так называемые гибридные наноматериалы с металлом, инкапсулированным в углеродную оболочку (Me@C) [3]. Углеродная оболочка, покрывающая ферромагнитный металл, не только обеспечивает ему защиту от механических повреждений, но и предохраняет его от окисления. Благодаря этому расширяются границы потенциального применения таких материалов [4]. Имеются две категории областей использования материала типа Me@C: 1) в качестве отдельного функционального элемента (наноразмерные источники электронов для электронной микроскопии и электронно-лучевой литографии, электрохимические датчики, функциональные сканирующие зонды и др. [5]); 2) в качестве объемного материала (изготовление микро- и наноэлектромеханических приборов [6], магнитных записывающих устройств, медицинская диагностика и «транспортировка» лекарственных средств в организме человека [7], наноконтейнеры для хранения металлических материалов [8] и др.).

Существует множество методов получения металлических материалов, покрытых углеродной оболочкой. Среди них: лазерная абляция, дуговой способ, химическое парофазное осаждение, напыление конденсацией из газовой фазы, плазмохимическое осаждение [9–11]. В данных методах в образованную углеродную фазу вводятся металлические наночастицы или кластеры, которые являются центрами зародышеобразования получаемых структур.

Перечисленные методы получения гибридных структур Me@C в основном высокотемпературные. В настоящей работе предлагается метод магнетронного распыления, не требующий высоких температур. Его положительный фактор – сравнительно высокое давление буферного газа, которое приводит к образованию нанокластеров [12]. Применение композитной мишени позволяет получать нанокластеры типа ядро–оболочка. При этом металл является ядром, а углерод – оболочкой. С помощью этого метода возможно формирование наноколонарной структуры из нанокластеров Me@C на подложке. Физические и химические свойства данных нанокластеров сильно зависят от структуры ядра и оболочки. Их химический состав и относительный размер позволяют контролировать предлагаемый метод [13,14].

В то же время следует отметить, что структурное и фазовое состояния нанообъектов со структурой металлическое ядро–углеродная оболочка изучены недостаточно.

Целью данной работы является получение никелевых ферромагнитных наночастиц и гибридных Ni–C-пленок, защищенных углеродной оболочкой, и исследование их структуры, магнитных свойств и модификации при нагреве в процессе роста.

2. Образцы и методы исследования

Наноструктурные гибридные Ni–C-пленки выращивали методом магнетронного распыления композитной графито-никелевой мишени в атмосфере чистого аргона на подложках из покровного и кварцевого стекла. В качестве мишени применяли двухдисковую структуру, в которой на сплошной диск из графита накладывали никелевый диск с отверстиями. Плазму создавали при помощи магнетрона планарной конструкции с плоским катодом и кольцевым анодом. Мощность разряда магнетрона не превышала 20 W. Давление газа в камере составляло 26 Pa. Расстояние от подложки до катода 20 mm. Были выращены серии пленок системы Ni–C при варьировании концентрации углерода в диапазоне 10–50 at.% и температуры положки T_s в диапазоне 30–300°C. Количественный анализ показал наличие в пленках кислорода и азота не более 1–2 at.%. Время роста пленок варьировали в широких пределах – от десятков секунд (при исследованиях процесса осаждения нанокластеров на поверхности подложки) до одного часа.

Подложки предварительно проходили двухступенчатую очистку в химически чистых этиловом, изопропиловом спиртах и парах изопропилового спирта. Финальную очистку поверхности подложки непосредственно перед процессом выращивания пленки осуществляли аргоновой плазмой тлеющего разряда.

Как уже отмечалось, предлагаемый метод отличают низкая температура плазмы и сравнительно высокое давление буферного газа при получении Ni@C-нанокластеров.

Морфологию поверхности пленок анализировали методами полевой эмиссионной сканирующей электронной микроскопии на приборе JEOL JSM-6490LV, а также атомной силовой микроскопии при помощи зондовой нанолаборатории Ntegra Aura. Относительное количество углерода и никеля в образцах определяли с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3. Рентгеновский анализ полученных образцов проводили на установке ДРОН-3 в Co K_α-излучении. Намагниченность насыщения материала пленок и ее зависимость от температуры измеряли с помощью индуктивно-частотной установки по изменению резонансной частоты $\Delta F \propto \Delta M = f(H)$ колебательного контура, в катушку которого помещали образец [15].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Роль углерода в формировании структуры и свойств нанокластеров Ni@C в магнетронной плазме

Повышенное давление буферного газа [12] по сравнению с его величинами, встречающимися в публикациях, очевидно, является условием возникновения кластеров в магнетронной плазме. С ростом давления буферного газа увеличивается время жизни магнетронной плазмы. Благодаря этому высокая

концентрация распыленных атомов реализуется в небольшой области расположения плазмы. При относительно невысокой температуре распыленных атомов создаются условия, при которых они могут образовывать химические связи. Процессы формирования кластеров из материала мишени начинают протекать уже в плазме. При этом буферный газ непрерывно прокачивается через зону разряда магнетрона. Скорость течения буферного газа мала по сравнению с тепловыми скоростями его атомов и атомов мишени и не оказывает влияния на концентрацию и распространение распыленных атомов. Кластеры, образовавшиеся из материала мишени и продуктов химического взаимодействия атомов мишени с буферным газом, осаждаются на подложке.

Также необходимо отметить, что расстояние от зоны формирования кластеров до подложки в несколько раз больше длины свободного пробега атомов буферного газа и атомов мишени. Следовательно, время жизни кластеров в свободном состоянии значительное, и это приводит к дополнительному взаимодействию между кластерами. Кроме того, возможно протекание химических реакций между кластерами и буферным газом.

Получены серии образцов наноструктурных гибридных Ni–C-пленок при различных параметрах низкотемпературной магнетронной плазмы (мощность, катодный ток, давление, концентрация компонентов плазмы, расстояние от подложки до катода и др.). Анализ этих результатов дал возможность определить оптимальные параметры низкотемпературной плазмы для формирования нанокластеров Ni–C размерами от 8 до 12 nm: мощность 20 W, давление 26 Pa, расстояние от подложки до катода 20 mm. Указанное давление примерно на порядок выше давления при магнетронном напылении в большинстве опубликованных работ.

Атомная силовая микроскопия позволяет исследовать динамику роста наноструктурных пленок и процессы зародышеобразования на поверхности подложки.

На рис. 1,*а* представлено АСМ-изображение поверхности пленки системы Ni–C после 10-секундного напыления. При изготовлении образцов были использованы подложки из полированного кварцевого стекла с шероховатостью 1 nm. На поверхности подложки видны характерные кластерные элементы с размерами порядка 10 nm, которые хаотически покрывают подложку. На свободных от кластеров участках хорошо видна подложка. При увеличении времени роста пленок до 30 s уже вся ростовая поверхность покрыта кластерными элементами (рис. 1,*б*). На рис. 1,*в* представлена поверхность пленки Ni–C после 5-минутного напыления. Поверхность практически равномерно заполнена кластерными элементами размерами от 8 до 15 nm. Толщина пленки ~ 50 nm, температура подложки ~ 30°C.

Таким образом, можно сделать вывод, что для системы Ni–C при данном магнетронном распылении процессы зародышеобразования на поверхности подложки носят кластерный характер – на поверхность подложки осаждаются

уже сформированные в плазме кластеры распыляемого материала нанометровых размеров.

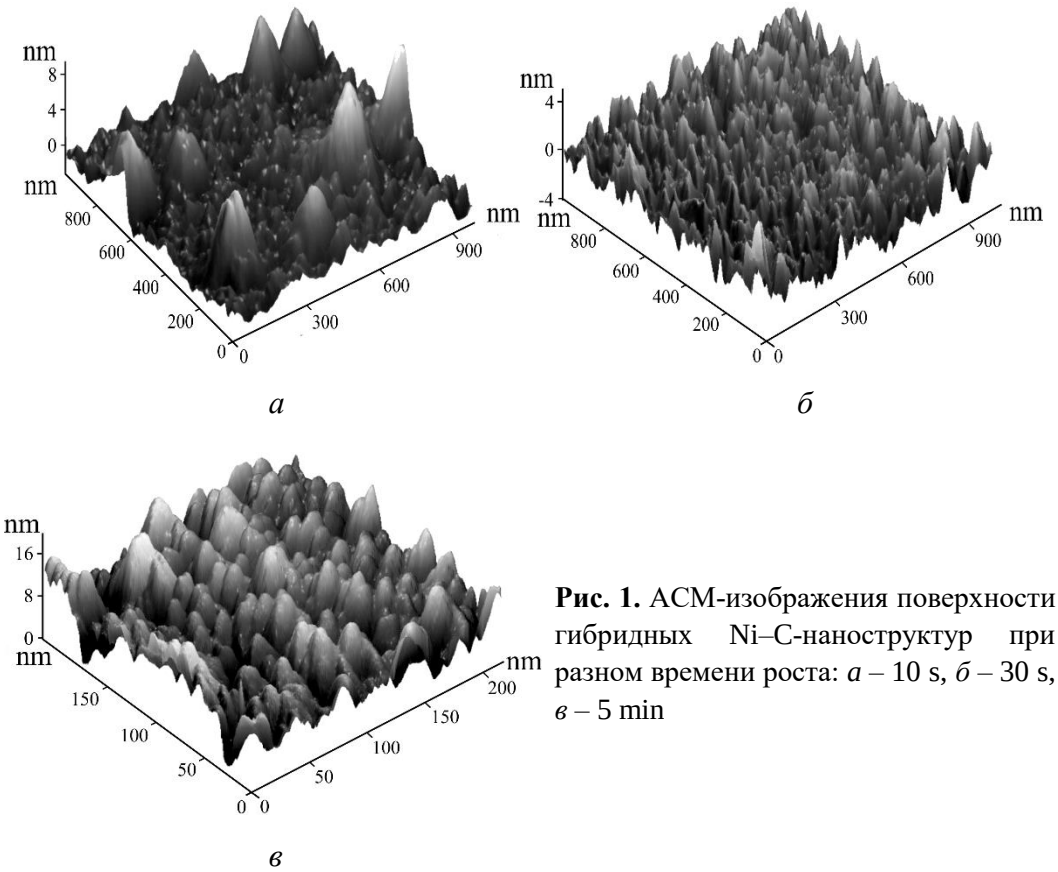


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности гибридных Ni–C-наноструктур при разном времени роста: *а* – 10 s, *б* – 30 s, *в* – 5 min

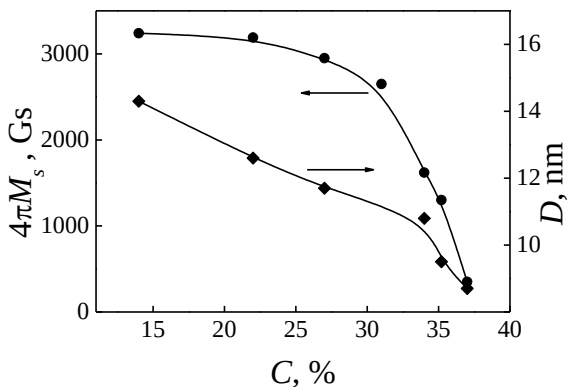


Рис. 2. Зависимость размера кристаллитов D и намагниченности насыщения $4\pi M_s$ от концентрации углерода C в нанокластерах Ni@C

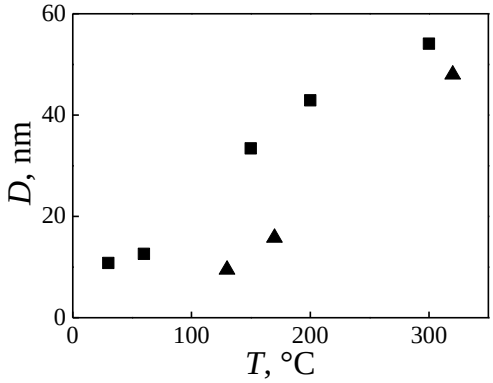
Для определения роли углерода в формировании структуры и свойств нанокластеров Ni@C была выращена серия пленок толщиной ~ 100 nm, различающихся содержанием углерода, при постоянном времени роста 10 min без нагрева подложки. На рис. 2 приведены зависимости размеров кристаллитов D (определены из уширения рентгеновских рефлексов) и намагниченности насыщения $4\pi M_s$ (измерена при комнатной температуре) от концентрации углерода в нанокластерах Ni@C. Отметим, что зависимость намагниченности носит резко нелинейный характер – с увеличением концентрации углерода (≥ 30 at.%) $4\pi M_s$ очень

быстро падает. При этом размер кристаллитов также уменьшается, но практически линейно. Экстраполяция кривой $4\pi M_s = f(C)$ на нулевое значение намагниченности дает значение C = 37.5 at.%, при котором пленка вообще не является магнитоупорядоченной. Размер кристаллитов составляет ~ 8 nm. Из рис. 2 также видно, что величина $4\pi M_s$ для исследованных пленок не превышает 3250 Gs, тогда как табличное значение $4\pi M_s$ для никеля составляет 6084 Gs.

Такое поведение $4\pi M_s$ в Ni@C-кластерах можно объяснить не только размерным эффектом, но и образованием твердого раствора углерода в никеле с увеличением параметра Ni-кристаллической решетки. При этом очевидно, что магнитное упорядочение в Ni@C-кластерах нарушается уже при достаточно большом их размере.

3.2. Формирование наноструктурных гибридных Ni@C-пленок на ростовой поверхности подложки

Методом низкотемпературного магнетронного осаждения Ni@C-нанокластеров со средним размером ядра в диапазоне от 8 до 12 nm на подложках из покровного стекла при температуре от 30 до 320°C при постоянном времени роста 10 min выращены плотные наноструктурные гибридные Ni–C-пленки.



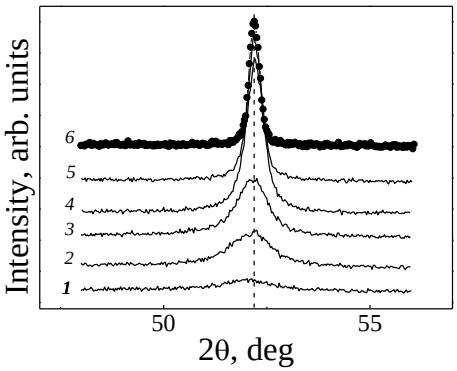


Рис. 3. Зависимость размера кристаллитов D никеля Ni (111) от температуры подложки. Концентрация углерода в осаждаемых Ni@C-нанокластерах, at.%: ■ – 32, ▲ – 40

Рис. 4. Дифрактограммы пика Ni (111) наноструктурных гибридных Ni–C-пленок, полученных при различных температурах подложки, °C: *1* – 30, *2* – 60, *3* – 95, *4* – 150, *5* – 200, *6* – 300. Концентрация углерода в осаждаемых нанокластерах ~ 30 at.%

На рис. 3 приведена зависимость размера кристаллитов D от температуры подложки для различных образцов. Первое, что обращает на себя внимание, – это увеличение размера кристаллитов с повышением температуры подложки. Тот факт, что после термообработки в процессе роста размер зерна D

увеличивается по сравнению с исходным состоянием нанокластеров, очевидно, свидетельствует о том, что в результате диффузионных процессов рост кристаллитов и/или их объединение в более крупные кристаллы происходит на горячей подложке. Однако следует отметить, что до температуры подложки ~ 140°C размер кристаллитов никеля соответствует размеру осаждаемых Ni@C-нанокластеров.

На рис. 4 представлены дифрактограммы наноструктурных гибридных Ni–C-пленок, полученных при различных температурах подложки и с различной концентрацией углерода в осаждаемых нанокластерах. Концентрация углерода определена в синтезированных пленках на холодных подложках. Анализ дифрактограмм пленок показал, что в спектрах присутствуют линии, близкие к линиям ГЦК-решетки никеля ((111), (200), (220), (113)). Отличие заключается лишь в некотором уширении и сдвиге линий в сторону меньших углов. Сдвиг брэгговских рефлексов (таблица) прямо указывает на увеличение параметра ГЦК-решетки никеля, что подтверждает вывод о наличии твердого раствора углерода в никеле. Что касается уширения рефлексов, то это может свидетельствовать о сравнительно малом размере кристаллитов, из которых построены пленки. В рентгеновской дифракции не наблюдаются линии, отличные от линий никелевого кристаллита.

Таблица

Сдвиг брэгговских рефлексов Ni при различных температурах подложки

T_s, °C	30	60	95	150	200	300
Ni (111) 2θ, deg	51.974	52.015	52.110	52.216	52.209	52.200

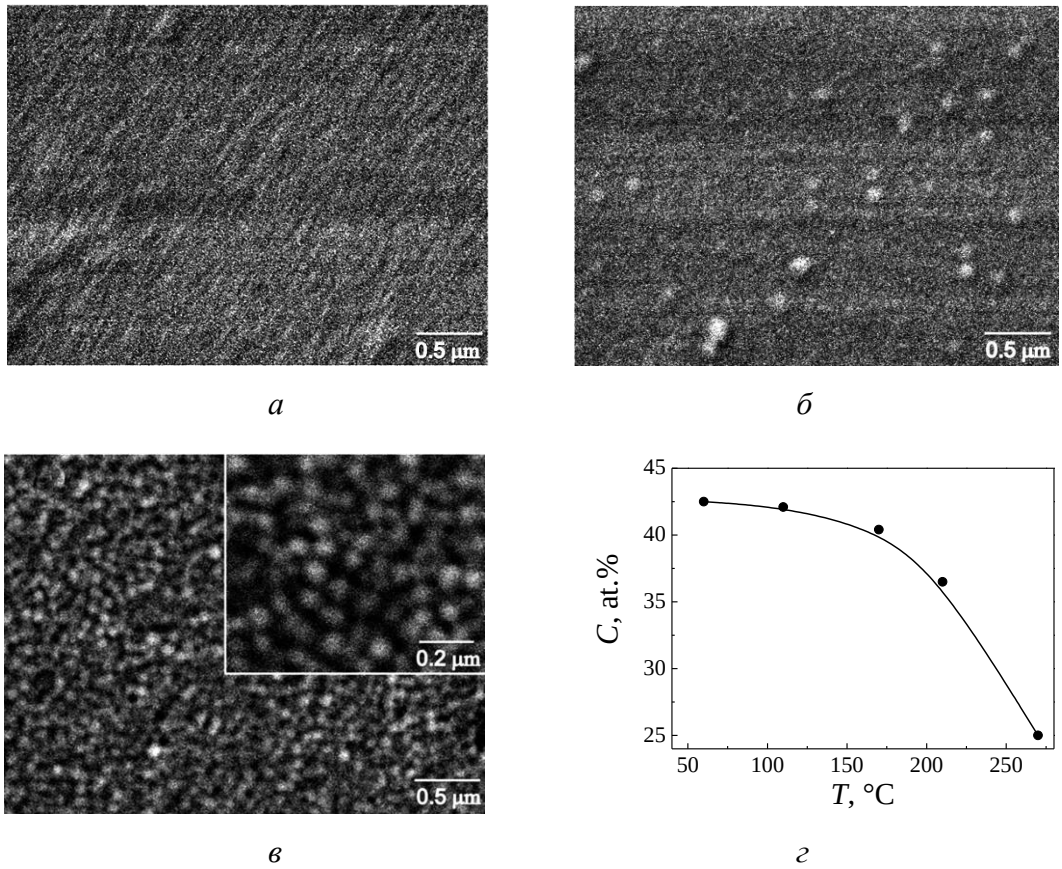
Большое смещение рентгеновской линии указывает на высокую концентрацию углерода в нанокристаллитах никеля в предположении твердого раствора углерода в никеле. Внедрение атомов углерода в кристаллическую решетку никеля увеличивает ее параметр и соответственно ослабляет обменные взаимодействия. Этим объясняется резкое снижение магнитного момента Ni@C-кластеров при повышении концентрации углерода в их составе.

Формирование метастабильного твердого раствора Ni(C) и его последующий распад, вероятно, контролируются кинетическими параметрами (диффузия) и термодинамическими факторами (температура и размер наночастиц).

Размеры нанокластеров Ni@C, оцененные на основании данных АСМ, составляют от 8 до 12 nm, что совпадает с размерами кристаллитов никеля, оцененными по рентгеноструктурным данным. Из этого сопоставления можно заключить, что каждая частица Ni является монокристаллической.

На рис. 5 приведены изображения, полученные методом электронной сканирующей микроскопии (ЭСМ) наноструктурных гибридных Ni–C-пленок, выращенных при различных температурах подложки. В первую очередь следует отметить уменьшение концентрации углерода при увеличении темпера-

туры подложки, а также появление пор при температуре 270°C. Мы предполагаем, что поры образуются при интенсивном выделении углерода в атмосферу в процессе роста пленки. С уменьшением содержания углерода в пленке наблюдается заметное изменение ее структуры. Как показано выше, при низкой (60°C) температуре подложки и концентрации углерода ≥ 38 at.% пленки являются аморфными и немагнитными со структурой, представленной на рис. 5,*а*.



а *б* *в* *г*

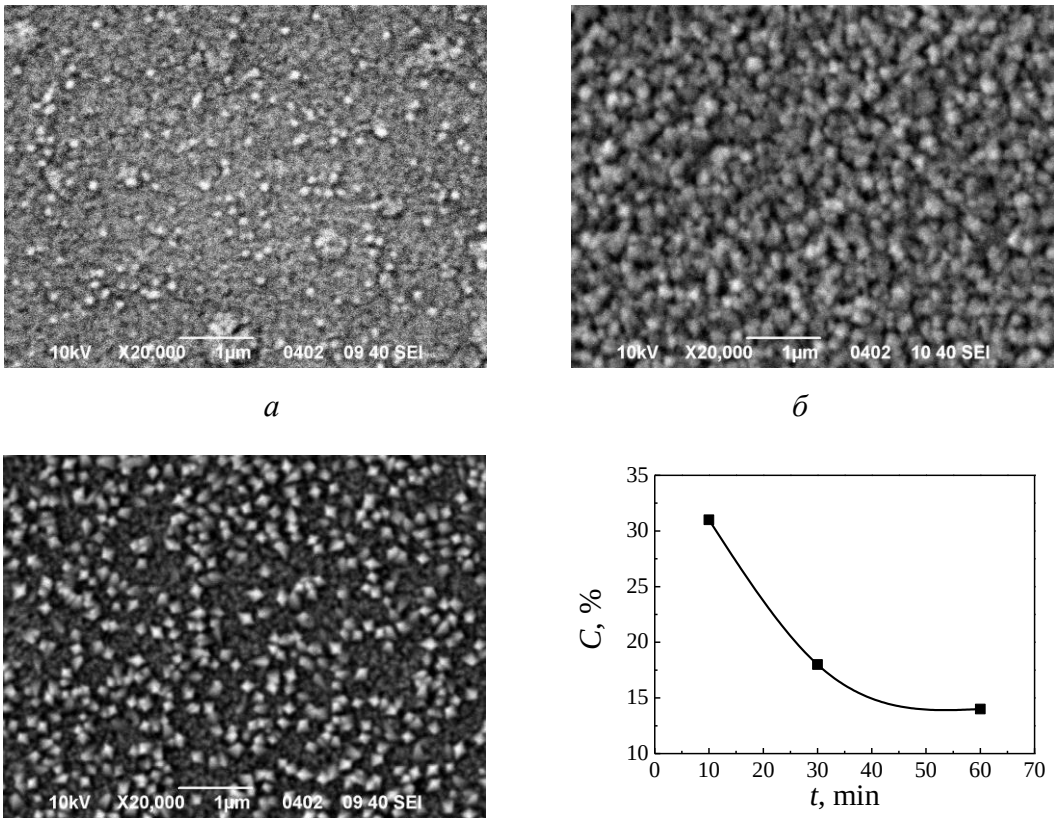
Рис. 5. ЭСМ-изображения наноструктурных гибридных Ni–C-пленок, выращенных при различных температурах подложки, °C: *а* – 60, *б* – 210, *в* – 270; *г* – зависимость концентрации углерода от температуры подложки

При снижении содержания углерода до 36 at.% (температура подложки 210°C) пленка имеет глобулярное строение с характерными размерами элементов ~ 10–30 nm, которые объединены в агрегаты размерами до 150 nm (рис. 5,*б*). На поверхности наблюдаются наночастицы шарообразной формы, не имеющие кристаллографической огранки. Заметные отличия имеет пленка с 25 at.% углерода (температура подложки 270°C) (рис. 5,*в*) – она состоит из разделенных наноколонн диаметром 50–70 nm (как показано в работе [16]) с наличием пор между ними.

Таким образом, можно заключить, что в зависимости от параметров роста (концентрации углерода в нанокластерах, температуры нагрева подложки,

кластеризации потока и др.) кластеры способствуют процессам самоорганизации вещества на подложке: могут быть центрами нуклеации наноколонн, растущих перпендикулярно поверхности подложки, или обеспечивать глобулярный характер роста пленок.

На рис. 6 приведены ЭСМ-изображения наноструктурных гибридных Ni–C-пленок, выращенных при различных временах осаждения (температура подложки 250°C). В первую очередь следует отметить уменьшение концентрации углерода при увеличении времени осаждения. Кроме того, при этом изменяется структура пленок. При времени осаждения 10 min образуется глобулярная наноструктура (рис. 6,*а*). Однако уже после 30 min роста наноструктура заметно отличается и состоит из прилегающих друг к другу наноколонн с наличием пор между ними (рис. 6,*б*). При большем времени осаждения диффузионные процессы приводят к росту кристаллитов и/или их объединению в более крупные кристаллы с общей углеродной оболочкой, а также к существенному преобразованию структуры.



а *б* *в* *г*

Рис. 6. ЭСМ-изображения наноструктурных гибридных Ni–C-пленок, выращенных при времени осаждения, min: *а* – 10, *б* – 30, *в* – 60; *г* – зависимость концентрации углерода от времени осаждения при температуре подложки 250°C

Следует отметить резкое (от 32 до 18 at.%) уменьшение концентрации углерода при увеличении времени осаждения с ростом намагниченности никелевых кристаллитов. В свою очередь, наноколонны формируются в результате самоорганизации магнитных наночастиц на поверхности подложки при слабом молекулярном взаимодействии между наночастицами и подложкой и сильном взаимодействии между магнитными моментами наночастиц [17]. На рис. 6,*в* приведено изображение поверхности пленки, выращенной при времени осаждения 60 min. На поверхности наблюдаются наночастицы Ni–C, которые имеют кристаллическую огранку. Несмотря на высокую поверхностную плотность массива наночастиц Ni–C их агломерация не наблюдается, что свидетельствует о копуляции наночастиц Ni углеродом.

Таким образом, исследование процессов зародышеобразования на поверхности подложки показывает, что имеет место кластерный характер роста пленок системы Ni–C при магнетронном распылении – на поверхность подложки осаждаются уже сформированные в плазме кластеры распыляемого материала нанометровых размеров.

Полученные результаты позволили выяснить структурное и фазовое состояния нанокластеров Ni@C и объяснить их магнитные свойства.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что нанокластеры Ni@C содержат в металлическом ядре кроме никеля (с примесью азота) также метастабильный твердый раствор Ni(C) и углеродную оболочку [18,19]. Твердый раствор Ni(C) может распадаться как в процессе синтеза нанокластеров, так и при последующем температурном росте наноструктур на подложке. Намагниченность нанокластеров Ni@C определяется несколькими вкладами: наличием азота в структуре кристаллического никеля, размерным эффектом и образованием твердого раствора Ni(C). Последний вклад приводит к тому, что магнитное упорядочение исчезает уже при достаточно большом (~ 8 nm) размере кристаллитов.

В гибридных Ni–C-пленках нанокластеры Ni@C формируют наноколонны [16]. Они формируются в результате самоорганизации магнитных наночастиц на поверхности подложки при слабом молекулярном взаимодействии между наночастицами и подложкой и сильном взаимодействии между магнитными моментами наночастиц [17].

При повышении температуры активно проходят распад метастабильного раствора Ni(C), сопровождающийся диффузией углерода как наиболее подвижного атома из никелевого кристаллита на поверхность частицы, а также удаление углерода из образца. Степень распада твердого раствора зависит от температуры и времени пребывания наночастиц при температуре, при которой твердый раствор является неустойчивым.

При концентрации углерода в плазме выше 38 at.% формируются гибридные пленки Ni–C, в которых отсутствует ферромагнитный момент. Это позволяет сделать вывод о том, что в магнетронном разряде из материала ми-

шени образуются аморфные нанокластеры размерами ~ 10 nm, представляющие собой совокупность атомов Ni и C, которые в дальнейшем осаждаются на подложку.

При более высоких температурах подложки и длительном времени осаждения диффузионные процессы приводят к росту Ni-кристаллитов и/или их объединению в более крупные кристаллы с общей углеродной оболочкой.

4. Выводы

Методом магнетронного распыления композитной графито-никелевой мишени выращены наноструктурные гибридные Ni–C-пленки. Исследования методами атомной силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии показали, что процессы зародышеобразования на поверхности подложки носят кластерный характер – на поверхность подложки осаждаются уже сформированные в плазме кластеры распыляемого материала нанометровых размеров. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что нанокластеры Ni@C содержат в металлическом ядре кроме никеля также метастабильный пересыщенный твердый раствор Ni(C) и углеродное покрытие – оболочку.

Установлено, что при концентрации углерода выше 38 at.% в магнетронном разряде из материала мишени образуются аморфные нанокластеры размерами ~ 10 nm, представляющие собой совокупность атомов Ni и C, которые и осаждаются на подложку. При увеличении температуры подложки и времени осаждения атомы Ni в этих кластерах начинают кристаллизоваться, а атомы C вытесняются на поверхность кристаллизующегося ядра и образуют аморфную углеродную оболочку, формируя, таким образом, самоорганизованный массив элементов типа ядро–оболочка.

1. *D.A. Gómez-Gualdrón, J.M. Beetge, P.B. Balbuena*, J. Phys. Chem. **C117**, 12061 (2013).
2. *D. Cheng, W. Wang, S. Huang*, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 356217 (2007).
3. *V. Sunny, D.S. Kumar, Ya. Yoshida, M. Makarewicz, W. Tabis, M.R. Anantharaman*, Carbon **48**, 1643 (2010).
4. *A.A. Mel El, E. Gautron, B. Angleraud, A. Granier*, Carbon 49, 4595 (2011).
5. *A.V. Melechko, V.I. Merkulov, T.E. McKnight, M.A. Guillorn, K.L. Klein, D.H. Lowndes, M.L. Simpson*, J. Appl. Phys. **97**, 041301 (2005).
6. *R. Vajtai, B. Wei, Z. Zhang, Y. Jung, G. Ramanath, P. Ajayan*, Smart Mater. Struct. **11**, 691 (2002).
7. *S. Sacanna, L. Rossi, D.J. Pine*, Journal of the American Chemical Society **134**, 6112 (2012).
8. *Gy.J. Kovács, A. Koós, G. Bertoni, G. Sáfrán, O. Geszti, V. Serin, C. Colliex, G. Radnóczi*, J. Appl. Phys. **98**, 034313 (2005).
9. *V.I. Merkulov, A.V. Melechko, M.A. Guillorn, D.H. Lowndes, M.L. Simpson*, Appl. Phys. Lett. **80**, 476 (2002).

10. *D. Navas, M. Hernandez-Velez, M. Vazquez, W. Lee, K. Nielsch*, Appl. Phys. Lett. **90**, 192501 (2007).
11. *G. Rossi, A. Rapallo, C. Mottet, A. Fortunelli, F. Baletto, R. Ferrando*, Phys. Rev. Lett. **93**, 105503 (2007).
12. *P.V. Kashtanov, B.M. Smirnov, R. Hippler*, Physics-Uspekhi **50**, 455 (2007).
13. *A.S. Ferlauto, F. Alvarez, F.C. Fonseca, G.F. Goya, R.F. Jardim*, Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials **20–21**, 700 (2004).
14. *V.R. Galakhov, A.S. Shkvarin, A.S. Semenova*, J. Phys. Chem. **C114**, 22413 (2010).
15. *V.T. Dovgii, A.I. Linnik, V.P. Pashchenko, V.N. Derkachenko, V.K. Prokopenko, V.A. Turchenko, N.V. Davydeiko*, Technical Physics Letters **29**, 610 (2003).
16. *A.I. Linnik, A.M. Prudnikov, R.V. Shalaev, V.N. Varyukhin, S.A. Kostyrya, V.V. Burkhovetski*, Technical Physics Letters **38**, 499 (2012).
17. *S. Kinge, M. Crego-Calama, D. Reinhoudt*, ChemPhysChem **9**, 20 (2008).
18. *Gy.J. Kovács, I. Bertóti, G. Radnóczi*, Thin Solid Films **516**, 7942 (2008).
19. *G. Abrasonis, T.W.H. Oates, Gy.J. Kovács, J. Grenzer, P.O.A. Persson, K.- H.H. Heinig, A. Martinavičius, N. Jeutter, C. Baehtz, M. Tucker, M.M.M. Bilek, W. Möller*, J. Appl. Phys. **108**, 043503 (2010).

A.M. Prudnikov, R.V. Shalaev, A.I. Linnik, V.N. Varyukhin, M.I. Pas'ko

CARBON ROLE IN FORMATION OF THE NANOSTRUCTURE AND THE MAGNETIC PROPERTIES OF THE HYBRID Ni–C FILMS

The nanostructured hybrid Ni–C-films have been grown by magnetron sputtering of a composite graphite-nickel target. Atomic force microscopy (AFM) has shown the clustered nature of film deposition on the substrate surface. The plasma power did not exceed 20 W, the buffer gas pressure was 26 Pa. A relatively high pressure in the low-temperature plasma magnetron allowed formation of the Ni@C nanoclusters of the core–shell type. The metallic nickel was the core and the carbon was the shell. To determine the role of carbon in the formation of the structure and the properties of the Ni@C nanoclusters, a series of films differing in the carbon content was grown at the same growth time and without the substrate heating. It was found that the saturation magnetization $4\pi M_s$ of the Ni@C nanoclusters dropped drastically when the carbon content exceeded 30 at.%. The reason was the formation of an increasingly saturated solid solution of carbon in nickel. When the carbon concentration became higher than 38 at.%, the Ni–C amorphous nanoclusters were formed in the magnetron plasma which were deposited on the substrate. The increase of the substrate temperature and the deposition time resulted in crystallization of the Ni atoms. The C atoms became displaced on the surface of the nickel core, forming an array of the Ni@C elements.

Keywords: hybrid materials, nanoclusters of the core–shell type, magnetron sputtering

Fig. 1. Surface AFM-images of the hybrid Ni–C nanostructures at different growth time: *а* – 10 s, *б* – 30 s, *в* – 5 min

Fig. 2. Carbon concentration *C* dependence of the crystallite size *D* and saturation magnetization $4\pi M_S$ in the Ni@C nanoclusters

Fig. 3. The substrate temperature dependence of the nickel crystallite size *D*. Carbon concentration in the deposited Ni@C-nanoclusters, at.%: ■ – 32, ▲ – 40

Fig. 4. Diffractograms of the peak of Ni (111) of the hybrid nanostructured Ni–C-films prepared at different substrate temperatures, °C: *1* – 30, *2* – 60, *3* – 95, *4* – 150, *5* – 200, *6* – 300. The carbon concentration in the deposited nanoclusters ~ 30 at.%

Fig. 5. SEM-images of the hybrid nanostructured Ni-C-films prepared at different substrate temperatures, °C: *а* – 60, *б* – 210, *в* – 270; *г* – the substrate temperature dependence of the carbon concentration

Fig. 6. SEM-images of the hybrid nanostructured Ni–C-films prepared at different deposition time, min: *а* – 10, *б* – 30, *в* – 60; *г* – the deposition time dependence of the carbon concentration at the substrate temperature of 250°C

PACS: 68.35.Fx, 73.61.At

К.В. Гущин[1], И.Н. Клочков[1], А.В. Завдовеев[1,2], А.А. Чайка[1], С.И. Мотрунич[1]

КОНТАКТНО-СТЫКОВАЯ СВАРКА ОПЛАВЛЕНИЕМ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ТЕРМИЧЕСКИ УПРОЧНЯЕМЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

[1]Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины
[2]Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины

Статья поступила в редакцию 25 августа 2015 года

Проведены исследования свариваемости высокопрочных термически упрочняемых (ВТУ) алюминиевых сплавов методом контактно-стыковой сварки оплавлением (КССО). На примерах цинк- и медьсодержащих алюминиевых сплавов продемонстрирована возможность формирования качественного сварного соединения (прочность не менее 90% прочности основного металла) ВТУ-сплавов как между собой, так и с алюминиевыми сплавами средней прочности.

Ключевые слова: высокопрочные термически упрочняемые алюминиевые сплавы, контактно-стыковая сварка оплавлением, экструзия, сварное соединение, структура, механические свойства

Проведено дослідження зварюваності високоміцних термічно зміцнених (ВТЗ) алюмінієвих сплавів методом контактно-стикового зварювання оплавленням (КСЗО). На прикладах алюмінієвих сплавів, легованих цинком і міддю, продемонстровано можливість формування якісного зварного з'єднання (міцність становить не менше 90% міцності основного металу) ВТЗ-сплавів як між собою, так і з алюмінієвими сплавами середньої міцності.

Ключові слова: високоміцні алюмінієві сплави, що термічно зміцнюються, контактно-стикове зварювання оплавленням, екструзія, зварне з'єднання, структура, механічні властивості

1. Введение

Высокопрочные термически упрочняемые алюминиевые сплавы нашли широкое применение в промышленности при производстве ответственных элементов и конструкций в авиа- и ракетостроении. Эти сплавы упрочняются термической обработкой, приобретая при этом высокие механические свойства и сохраняя достаточную технологическую пластичность. В настоящее время, например, для изготовления силовых элементов корпусов авиационной и ракетно-космической техники используют ВТУ-сплавы В95, АА7056, Д16. При этом применяются клепаные соединения, так как указанные сплавы

© К.В. Гущин, И.Н. Клочков, А.В. Завдовеев, А.А. Чайка, С.И. Мотрунич, 2016

относятся к группам трудносвариваемых или до последнего времени несвариваемых.

В то же время существенный недостаток клепаного соединения – увеличение веса конструкции вследствие появления вспомогательных элементов при клепке стыкуемых элементов. Клепка является трудоемкой, экономически затратной, сопряженной с тяжелыми условиями труда операцией. Необходима тщательная обработка поверхности отверстия под заклепку для надежного соединения изделия. В процессе длительной эксплуатации клепаное соединение подвержено расшатыванию, что отражается на ресурсе работы изделий.

Эффективным способом решения проблемы повышения прочности, качества соединений и повышения тактико-технических характеристик летательных аппаратов (в частности, снижения веса конструкции и соответственно повышения полезного груза летательных аппаратов) является применение сварки вместо клепки [1]. Одним из наиболее перспективных способов получения качественных сварных соединений с высокими механическими свойствами для данных задач является КССО.

В связи с этим проведены исследования свариваемости ВТУ алюминиевых сплавов методом КССО. С целью демонстрации перспектив данного метода получены соединения алюминиевых сплавов как одной, так и различных систем легирования. В настоящей работе рассмотрено формирование структуры и свойств соединений ВТУ алюминиевых сплавов в упрочненном состоянии при КССО в сочетании с экструзией.

2. Методика эксперимента

В качестве исследуемых материалов использованы алюминиевые сплавы, химический состав которых приведен в таблице. Среди высокопрочных сплавов на основе алюминия наибольшее применение в ракетно-космических и авиационных конструкциях получили сплавы типа В95 и АА7056, относящиеся к системе Al–Zn–Mg–Cu. Цинк, магний и медь образуют между собой и с алюминием твердые растворы и различные металлические соединения – фазы $M(MgZn_2)$, $S(Al_2CuMg)$, $T(Al_2Mg_3Zn_3)$, играющие большую роль в упрочнении сплава при его термической обработке.

Таблица

Характеристики алюминиевых сплавов

Сплав	σ_b, MPa	Содержание легирующих элементов, mass%			
		Zn	Mg	Cu	Si
В95	580	7.0	2.8	2.0	–
АА7056	590	9.5	1.8	1.6	–
Д16	455	< 0.3	1.8	4.9	–
АК6	387	–	1.0	2.0	1.0

Сплав Д16 имеет как минимум шесть легирующих компонентов: алюминий, медь, магний, марганец, железо и кремний, основными из которых являются медь и магний. Поэтому данный сплав относят к системе Al–Cu–Mg.

Сплав АК6 системы легирования Mg–Si–Cu используется, как правило, в виде поковок, получаемых преимущественно из прессованных прутков. Основными легирующими элементами являются магний, кремний и медь. Данный сплав относится к группе средней прочности и после термической обработки состоит из зерен твердого раствора алюминия и включений фаз $CuAl_2$ и Mg_2Si. Сплав АК6 активно применяется в самолетостроении, и существует необходимость в соединении его с ВТУ алюминиевыми сплавами. Следует отметить, что этот сплав менее чувствителен к нагреву, чем сплавы Д16 и В95 [2,3].

Сварку образцов проводили на универсальной лабораторной машине для контактной стыковой сварки непрерывным оплавлением, оснащенной пневмогидравлическим приводом осадки с усилием F_{ups} = 130 kN и сварочным трансформатором мощностью 150 kW.

Для определения структурных особенностей и свойств полученных соединений выполнены металлографические исследования, измерение твердости, механические испытания. Также проведены усталостные испытания соединений ВТУ-сплава AA7056 при циклической нагрузке с асимметрией цикла напряжений R_σ = –0.1 и 0.4 при одноосном переменном нагружении и чистом переменном изгибе. Образцы испытывали на универсальной сервогидравлической машине MTS 318.25 (Material Test System) до полного разрушения.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Известно, что термически упрочненные сплавы чувствительны к нагреву и степень их разупрочнения зависит от температуры нагрева и времени выдержки при данной температуре. При сварке наиболее высокие механические свойства можно получить в том случае, когда длительность нагрева до температур выше критических не превышает определенных пределов [4]. Такой температурный цикл тяжело обеспечить при сварке алюминиевых сплавов ввиду их большой теплопроводности. В связи с этим необходимо обеспечить интенсивное высококонцентрированное вложение тепла в зону нагрева.

Процесс КССО осуществляется в автоматическом режиме, при котором достигается высокое стабильное качество соединения. Конструкция сварочного оборудования и технологической оснастки обеспечивает совмещение сборочно-сварочных операций в едином цикле и высокую точность геометрических размеров сварного соединения [5]. Обязательным условием получения качественных сварных соединений из алюминиевых сплавов является формирование соединения в сочетании с экструдированием металла при осадке в зазор между формирующими устройствами. При этом степень деформации растет по мере сближения ножей [6]. Схема процесса КССО с экс-

трузией приведена на рис. 1. Формирующие устройства выполняют две важные функции: при осадке они образуют соединение в условиях объемно-пластической деформации; выполняют функцию ножей для срезки грата. В результате образуется сварное соединение, которое практически не нуждается в дальнейшей механической зачистке от грата (рис. 2).

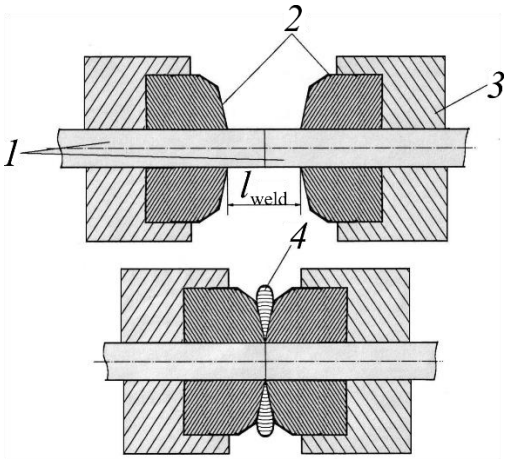


Рис. 1. Схема контактной стыковой сварки с формированием соединения: *1* – детали; *2* – формирующие устройства; *3* – токоподвод; *4* – экструдированный металл; l_{weld} – припуск на сварку

Рис. 2. Сварное соединение алюминиевого сплава АА7056

Выбор и последующую коррекцию режимов сварки проводили экспериментальным путем. Распределение температуры в разогретой оплавлением приконтактной зоне пластины толщиной 4 mm из сплава Д16 перед осадкой (которое учитывали при выборе режимов сварки) представлено на рис. 3. В процессе отработки режимов сварки также проводили экспресс-анализ качества сварных соединений – загиб образцов с надрезом по шву до разрушения. Качество соединений оценивали по наличию или отсутствию дефектов при визуальном осмотре разрушенного по шву образца (оксидных плен и т.п.). В режимах сварки стремились минимизировать время сварки с целью уменьшения разупрочнения металла при нагреве. По изложенной методике были определены оптимальные режимы, которые обеспечивают отсутствие дефектов по линии соединения. Отличия физических свойств сплавов (теплопроводность сплава АК6 на 30% выше, чем сплава Д16 [2,3]) значительно влияют на их нагрев во время оплавления, на формирование шва, характер деформации и структурных превращений в зоне термического влияния, что учитывалось при подборе параметров сварочного процесса.

При КССО в процессе осадки в результате экструзии металла между формирующими устройствами образуется текстура сварного соединения с характерным разворотом волокон основного металла на угол, близкий к 90°. На

рис. 4 приведены макроструктуры сварных соединений ВТУ алюминиевых сплавов как одной, так и различных систем легирования.

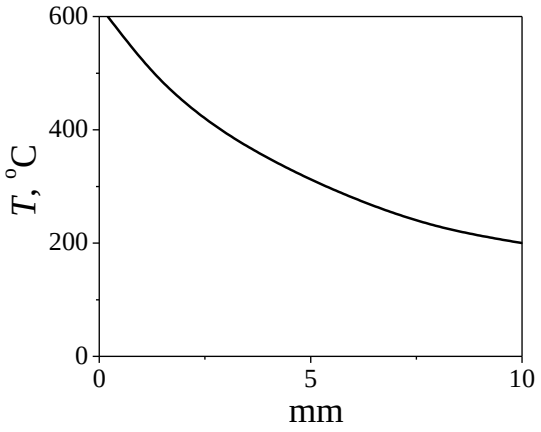
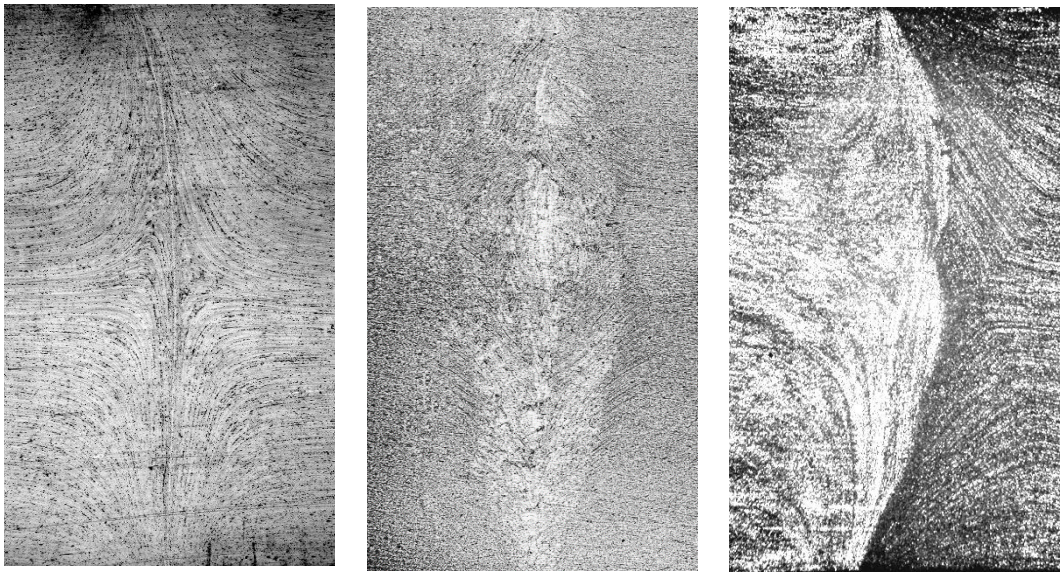


Рис. 3. Распределение температуры в разогретой оплавлением приконтактной зоне пластины из сплава Д16 толщиной 4 mm перед осадкой

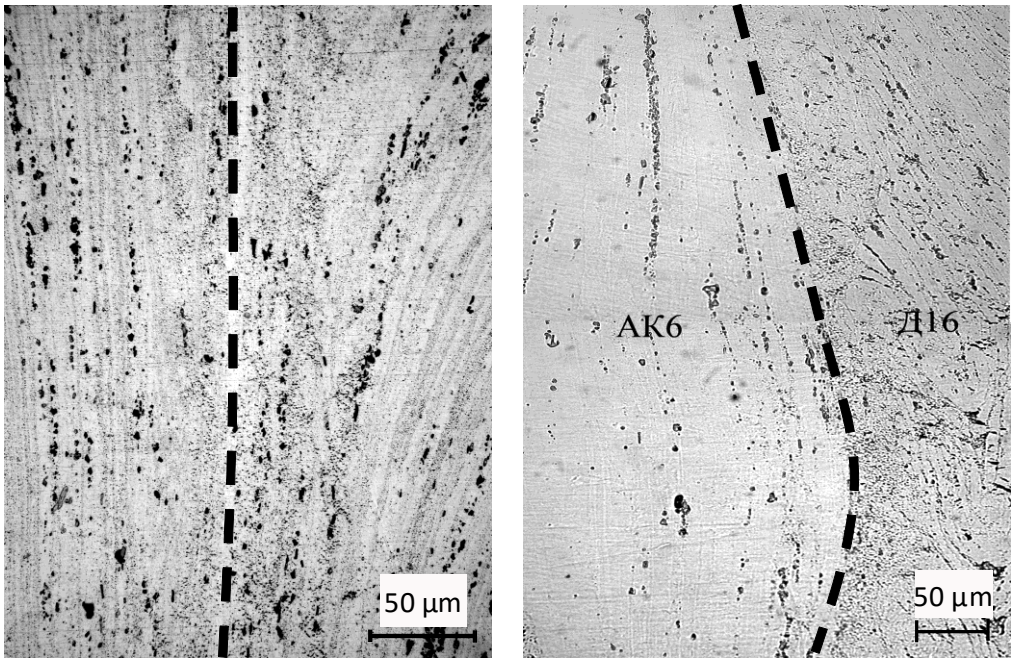


а *б* *в*

Рис. 4. Макроструктура стыка сварного соединения из сплавов: *а* – В95; *б* – АА7056; *в* – АК6 (слева) + Д16 (справа). Увеличение × 25

Микроструктура зоны соединения ВТУ алюминиевых сплавов характеризуется деформированными вытянутыми зернами твердого раствора с высокой плотностью интерметаллидных фаз в виде продолговатых цепочек, образовавшихся в процессе термической обработки (рис. 5). По мере приближения к шву интерметаллидные включения измельчаются. В структуре сварного соединения из сплава В95 (рис. 5,*а*) образуется сварной шов. Металл шва имеет характерную мелкозернистую структуру, содержащую зерна твердого раствора Mg, Zn, Cu в алюминии и измельченных интерметаллидных фаз M, T, S

размером 1–2 μm, ориентированных в направлении течения металла при осадке.



а *б*

Рис. 5. Микроструктура швов сварного соединения из сплавов: *а* – В95; *б* – АК6 + + Д16; ---- – линия сплавления

Также проведены структурные исследования сварных соединений из сплавов Д16 + АК6 (рис. 5,*б*). Для определения перераспределения легирующих элементов между сплавами в шве выполнен энергодисперсионный анализ сварных соединений Д16 + АК6 [7]. Переходная зона перераспределения составляет ~ 300 μm. За переходной зоной содержание легирующих элементов соответствует составу основного металла.

По результатам проведенных исследований распределения твердости металла в сварных соединениях (рис. 6) можно сделать вывод, что общая величина зоны термического влияния составляет 15–20 mm, максимальное разупрочнение сварного шва не превышает 6%.

Прочность сварных соединений профиля из сплава В95 (рис. 6,*а*) находится на уровне, который выше 90% прочности основного металла (σ_b^{weld} = 521–542 MPa, σ_b^{basB95} = 580 MPa).

Испытания соединений сплава AA7056 показали их высокие механические характеристики. Абсолютные значения предела прочности соединений достигают 530 MPa, что составляет около 90% от соответствующих показателей основного металла (σ_b^{weld} = 529–538 MPa, $\sigma_b^{\text{basAA7056}}$ = 590 MPa). Измерения распределения твердости зон сплавления и термического влияния показали, что

она находится на уровне соответствующих значений для основного материала и составляет ~ 110 HRB (рис. 6,*б*).

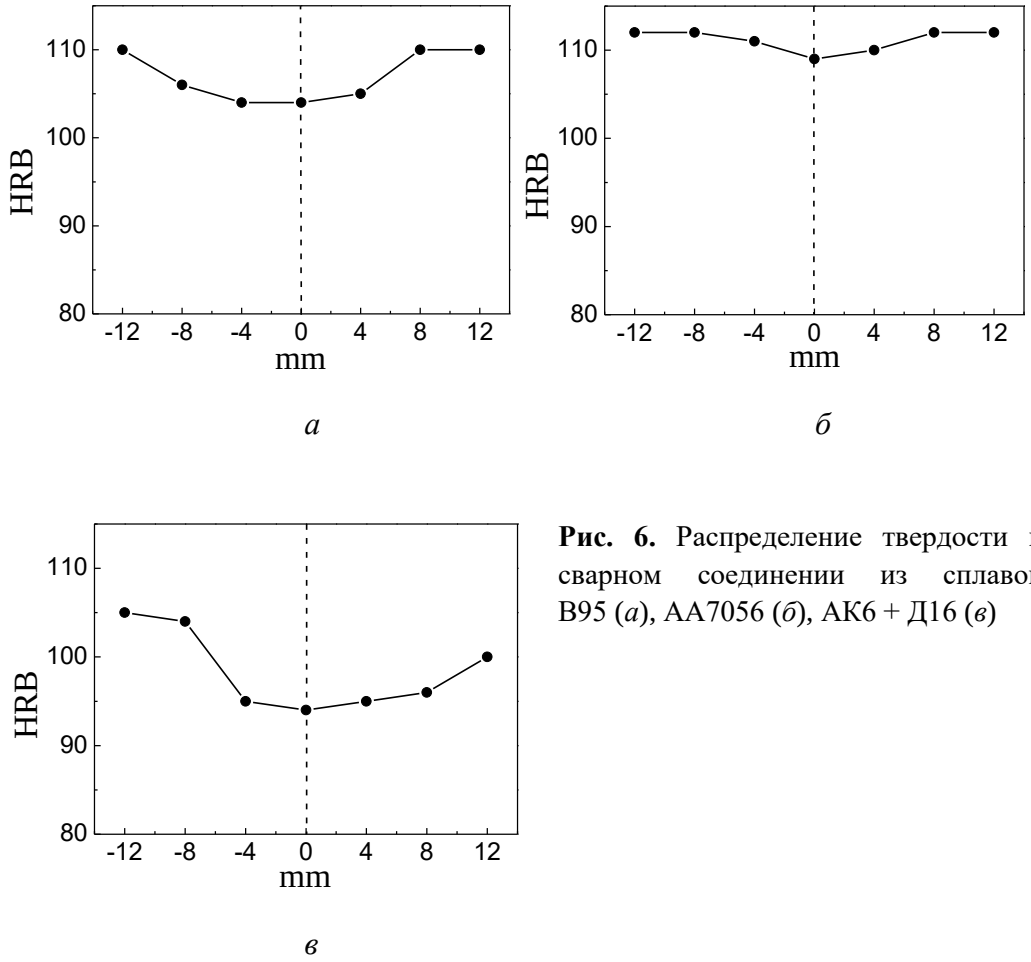


Рис. 6. Распределение твердости в сварном соединении из сплавов В95 (*а*), АА7056 (*б*), АК6 + Д16 (*в*)

Результаты механических испытаний основного металла и сварных образцов из сплавов АК6 + Д16 (рис. 6,*в*) показали прочность сварных соединений на уровне основного металла менее прочного сплава АК6 (σ_b^{weld} = 383 MPa, σ_b^{basAK6} = 387 MPa, $\sigma_b^{\text{basД16}}$ = 455 MPa). Образцы разрушались по зоне термического влияния со стороны сплава АК6.

В силу того, что ВТУ алюминиевые сплавы АА7056 в рабочих условиях подвержены переменным нагрузкам (в отличие от В95, работающих при статическом нагружении), для соединений этих сплавов были проведены усталостные испытания. Экспериментально установлено, что сваренные по технологии КССО стыковые соединения высокопрочного алюминиевого сплава АА7056 с поперечным (относительно действия нагрузки) сварным швом по показателям сопротивления усталости превышают соответствующие значения для аналогичных соединений, выполненных дуговой сваркой. Значение ограниченного предела выносливости исследуемых соединений на базе $2{\cdot}10^6$

циклов перемен напряжений, испытанных при $R_\sigma = -0.1$ и $R_\sigma = 0.4$, составляет соответственно $2\sigma_a = 140$ MPa и $2\sigma_a = 110$ MPa. Полученные экспериментальные данные отвечают требованиям Европейских норм EN 1999-1-3 для стыковых соединений без остаточных напряжений, выполненных двусторонней сваркой [8].

4. Заключение

Рассмотрены особенности контактной стыковой сварки оплавлением ВТУ алюминиевых сплавов с формированием соединений при осадке с экструзией. Данная технология позволяет значительно повысить качество сварных соединений этой группы сплавов, а также расширить диапазон видов сплавов, которые соединяются методом КССО. Исследованы структура и механические свойства металла в зоне сварного шва алюминиевых сплавов как одной, так и разных систем легирования. Полученные результаты показывают перспективность применения технологии КССО для соединения элементов ВТУ алюминиевых сплавов в ответственных конструкциях, работающих при постоянных и переменных нагрузках. Технология КССО позволяет получать соединения ВТУ алюминиевых сплавов с прочностью на уровне 90% прочности основного металла.

1. *Г.А. Николаев, И.Н. Фридляндер, Ю.П. Арбузов*, Свариваемые алюминиевые сплавы, Металлургия, Москва (1990).
2. *Алюминиевые* сплавы. Применение алюминиевых сплавов: Справ. руководство, А.Т. Туманов, И.Н. Фридляндер (ред.), Металлургия, Москва (1973).
3. *Промышленные* алюминиевые сплавы: Справочник, Ф.И. Квасов, И.Н. Фридляндер (ред.), Металлургия, Москва (1984).
4. *С.И. Кучук-Яценко, П.Н. Чвертко, Л.А. Семенов, С.М. Самотрясов, К.В. Гущин*, Автомат. сварка № 3, 9 (2010).
5. *С.И. Кучук-Яценко*, Контактная стыковая сварка оплавлением, Наукова думка, Киев (1992).
6. *С.И. Кучук-Яценко, П.Н. Чвертко, Л.А. Семенов, К.В. Гущин, С.М. Самотрясов*, Автомат. сварка № 7, 3 (2013).
7. *П.Н. Чвертко, Л.А. Семенов, К.В. Гущин,* Автомат. сварка № 12, 37 (2014).
8. https://archive.org/details/en.1999.1.3.2007.

I.N. Klochkov, K.V. Guschin, A.V. Zavdoveev, A.A. Chayka, S.I. Motrunich

BUTT RESISTANCE WELDING BY BURNING-OFF OF HIGH-STRENGTH HEAT-HARDENABLE ALUMINUM ALLOYS

Welding tests of high-strength heat-hardenable (HHH) aluminum alloys have been carried out by the butt resistance welding with burning-off (BRWB). By the examples of zinc and copper containing aluminum alloys, the possibility has been demonstrated to form qualitative welded joints of the HHH alloys and the HHH ones and aluminum alloys of medium

strength. The strength of the welded joints is not less than 90% of the strength of the original metal.

Keywords: high-strength heat-hardened aluminum alloys, butt resistance welding by burning-off, extrusion, welded joint, structure, mechanical properties

Fig. 1. Scheme of a butt resistance welding with a joint formation: *1* – parts; *2* – forming devices; *3* – current contact jaw; *4* – extruded metal; l_{weld} –upsetting allowance

Fig. 2. Welded joint of the AA7056 aluminum alloy

Fig. 3. Temperature distribution in a burning-off heated near-contact zone of a plate of the D16 alloy of 4 mm in thickness before the upsetting

Fig. 4. Macrostructure of the welded joint of the alloys: *а* – В95; *б* – АА7056; *в* – АК6 (left) + Д16 (right). Magnification × 25

Fig. 5. Microstructure of the welded joint of the alloys: *а* – В95; *б* – АК6 + Д16; ---- – weld-fusion line

Fig. 6. Hardness distribution in the weld joint of the alloys В95 (*а*), АА7056 (*б*), АК6 + + Д16 (*в*)

PACS: 81.20.Ev, 81.07.Wx, 81.20.Wk, 81.70.Pg

М.В. Лакуста, И.А. Даниленко, Т.Е. Константинова, Г.К. Волкова, В.А. Глазунова

СПЕКАНИЕ НАНОПОРОШКОВ ТЕТРАГОНАЛЬНОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ. МЕХАНИЗМЫ СПЕКАНИЯ И РОЛЬ МЕХАНИЧЕСКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины

Статья поступила в редакцию 15 января 2016 года

Исследована кинетика начальной стадии спекания двух сортов нанопорошков тетрагонального диоксида циркония: 3Y-TZP, DIPE (ZrO_2–3 mol% Y_2O_3) (изготовленного в ДонФТИ НАН Украины) и аналогичного по химическому составу нанопорошка TZ-3Y (фирма Tosoh, Tokyo, Japan). Проанализированы нанопорошки 3Y-TZP, полученные методом совместного осаждения с механическим помолом в течение 48 h (3Y-TZP-48M) и без помола (3Y-TZP), а также нанопорошки TZ-3Y, полученные методом промышленного гидролиза. Исследован процесс усадки образцов на начальной стадии спекания при постоянной скорости нагревания. На основании дилатометрических данных выявлено, что нанопорошки 3Y-TZP спекаются по механизму объемной диффузии, а нанопорошки TZ-3Y – по механизму зернограничной диффузии. Показано, что механическая активация нанопорошков уменьшает степень агрегации, приводит к изменению фазового состава, а также оказывает значительное влияние на механизмы спекания на начальной стадии.

Ключевые слова: тетрагональный диоксид циркония, механическая активация, спекание нанопорошков, механизмы массопереноса

Досліджено кінетику початкової стадії спікання двох видів нанопорошків тетрагонального діоксиду цирконію: 3Y-TZP, DIPE (ZrO_2–3 mol% Y_2O_3) (виготовленого у ДонФТІ НАН України) і аналогічного за хімічним складом нанопорошка TZ-3Y (фірма Tosoh, Tokyo, Japan). Проаналізовано нанопорошки 3Y-TZP, які отримано методом спільного осадження з механічним подрібненням протягом 48 h (3Y-TZP-48M) і без подрібнення (3Y-TZP), а також нанопорошки TZ-3Y, які отримано методом промислового гідролізу. Досліджено процес усадки зразків на початковій стадії спікання при постійній швидкості нагрівання. На основі обробки дилатометричних даних виявлено, що нанопорошки 3Y-TZP спікаються за механізмом об'ємної дифузії, а нанопорошки TZ-3Y – за механізмом зеренної дифузії. Показано, що механічна активація нанорошків зменшує рівень агрегації, призводить до зміни фазового складу, а також значно впливає на механізми спікання на початковій стадії.

Ключові слова: тетрагональний діоксид цирконію, механічна активація, спікання, механізми масопереносу

© М.В. Лакуста, И.А. Даниленко, Т.Е. Константинова, Г.К. Волкова, В.А. Глазунова, 2016

Введение

Диоксид циркония – это керамический материал, обладающий широким набором и уникальным сочетанием физико-механических свойств. Достаточно высокая величина предела прочности на изгиб сочетается в нем с высокой трещиностойкостью и биологической совместимостью, что делает этот материал незаменимым для восстановительной хирургии в ортопедии и стоматологии. Кроме того, износостойкость, радиационная и химическая стойкость, ионная проводимость подчеркивают многообразие его применений. Интерес к данной керамике не исчезает в течение длительного времени, о чем свидетельствует множество публикаций [1–5]. При этом следует отметить, что свойства диоксида циркония могут быть существенно изменены за счет использования различных методов синтеза порошка, исходных материалов, видов стабилизирующей добавки, способа консолидации и спекания [4,6].

Процессы спекания порошковых материалов исследовались многими научными школами на протяжении сотни лет (У.Д. Кинжери, Р.М. Герман и Я.Е. Гегузин, Д.Л. Джонсон) [4,7–9]. Ими выявлены основные механизмы процессов спекания порошков в изотермических условиях. Наиболее полно изучены начальная и конечная стадии изотермического спекания, для которых установлены аналитические уравнения, отображающие процессы спекания двух сферических частиц и повакансионного растворения пор в твердом теле [7].

При исследовании процессов уплотнения нанопорошков очень важен начальный этап спекания, так как процессы консолидации происходят по-особому ввиду высокой удельной площади поверхности частиц. Для установления механизмов массопереноса в нанопорошках на начальной стадии используют метод неизотермического спекания, поскольку с помощью метода изотермического спекания очень сложно зафиксировать именно само начало спекания. Пока необходимая температура будет достигнута, нанопорошки уже могут спечься, и аналитические методы расчета механизмов спекания не дадут достоверных результатов. В. Янг и И. Катлер, Л. Джонсон, В. Вэнг и Р. Рай [3,5,8,9] определили необходимые условия применения экспериментальных данных для выведенных ими аналитических уравнений, описывающих кинетику и механизмы на начальной стадии спекания в нанопорошках.

Целью данной работы является исследование влияния условий синтеза и механического измельчения нанопорошков на кинетику спекания оксидных керамических материалов на основе тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного иттрием.

Методика эксперимента

Исследуемые в данной работе нанопорошки 3Y-TZP (ZrO_2–3 mol%Y_2O_3) были получены методом совместного химического осаждения в отделе физического материаловедения Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина НАН Украины. Для их изготовления использовали водные

растворы солей $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и $Y(NO_3)_3 \cdot nH_2O$. Осаждение проводили в реакторе «Simax» при комнатной температуре в течение 1 h в водном растворе аммиака при pH > 9. Осадок многократно промывали дистиллированной водой для удаления побочных продуктов реакции до значения pH = 6 и высушивали в СВЧ-печи до прекращения потери массы. Далее ксерогели прокаливали при температуре t = 1000°C в течение 2 h.

Порошки TZ-3Y согласно по данным производителя, были получены методом промышленного гидролиза. Порошки подвергли сушке, прокаливанию и механическому помолу в течение 48 h, а также гранулированию [6].

Удельную площадь поверхности измеряли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (BET) на приборе типа «SORBI-4» с ошибкой измерений ~ 5%. Структурно-фазовый состав всех нанопорошков и область когерентного рассеяния $D_{ОКР}$ исследовали рентгенодифракционными методами на установке ДРОН-3, а также методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM-200A при ускоряющем напряжении 200 kV.

Далее все порошки подвергли одноосному прессованию при давлении 33.6 MPa, порошковые компакты обработали высоким (300 MPa) гидростатическим давлением. Для дилатометрических исследований подготовили образцы с размерами ∅6 mm × 12 mm.

Степень усадки спекающихся порошковых прессовок получили при помощи дилатометра NETZSCH DIL 402 PC. Дилатометр был откалиброван при помощи стандартного образца из Al_2O_3. Измерения усадки по методу постоянной скорости нагрева проводили в диапазоне от комнатной температуры до 1500°C с различными скоростями нагревания (2.5, 5, 10, 20°C/min). При достижении температуры 1500°C образец охлаждали с постоянной скоростью. Термическое расширение для каждого образца было скорректировано по кривой охлаждения методом, описанным в статье [4].

Методика определения механизма спекания на начальной стадии

Предполагается, что тело образца является изотропным и его усадка по длине и ширине происходит одинаково. Тогда плотность как величина, зависящая от температуры, может быть определена как [3]:

$$\rho(T) = \left(\frac{L_f}{L(T)} \right)^3 \rho_f , \qquad (1)$$

где L_f – конечная длина, $L(T)$ – длина при температуре образца T, ρ_f – конечная плотность образца, измеренная гидростатическим методом.

Механизм спекания и энергия активации определены по аналитическому методу, описанному в [4,5]. Скорость спекания на начальной стадии выражается уравнением

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left[\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^{1/n}\right]=\frac{K\gamma\Omega D}{kTa^p}, \tag{2}$$

где $\Delta L = L_0 - L$ – изменение длины образца; L_0 – начальная длина образца; K – численная константа (включает в себя эффективную ширину границ зерен при зернограничной и объемной диффузии); γ – поверхностная энергия; Ω – атомный объем; D – коэффициент диффузии; t – время; T – абсолютная температура; k – постоянная Больцмана; a – радиус частиц; n, p – параметры порядка зависимости диффузионного механизма.

Из уравнения (2) с учетом скорости нагревания ($c = \mathrm{d}T/\mathrm{d}t$) выведено уравнение [5,10]:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}c\left[\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^{1/n}\right]=\frac{K\gamma\Omega D}{kTa^p};\quad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left[\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^{1/n}\right]=\frac{K\gamma\Omega D}{kTa^p c}, \tag{3}$$

где

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right). \tag{4}$$

Поскольку зависимость $\left(\Delta L/L_0\right)^{1/n}$ может быть выражена как функция плотности, тогда

$$\left(\Delta L/L_0\right)^{1/n} = F\left(\rho\right). \tag{5}$$

В. Вэнгом и Р. Раем было поучено уравнение, описывающее кинетику спекания

$$Tc\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}T}=\frac{1}{F'(\rho)}\frac{K\gamma\Omega D}{kTa^p}\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \tag{6}$$

которое делится на три составляющие, зависящие от температуры, размера зерен и плотности.

Применение уравнений, описывающих кинетику начальной стадии спекания методом постоянной скорости нагрева, возможно лишь при условии, что величины плотности и размеров зерна постоянны (или их изменения несущественны). Поэтому для экспериментальных расчетов берут данные усадки не более 4%, поскольку изменение размера зерен при такой величине усадки и температуре незначительные.

Для определения энергии активации Q логарифмируем уравнение (6) и получаем

$$\ln\left[T\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)\left(\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}T}\right)\right]=-\frac{Q}{RT}+\alpha(n,p), \tag{7}$$

где

$$\alpha(n, p) = \ln\left[f(\rho, n)\right] + \ln\left(\frac{K\gamma\Omega D_0}{k}\right) - p\ln a\,, \tag{8}$$

Q – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; $f(\rho, n)$ – функция плотности, которая зависит от n; D_0 – предэкспоненциальный множитель.

Энергию активации спекания находят, используя тангенс угла наклона S_1 кривой на зависимости графика Аррениуса $\ln[T(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)(\mathrm{d}\rho/\mathrm{d}T)]$ от $1/T$:

$$Q = -RS_1\,. \tag{9}$$

Для определения механизма спекания В. Янг и И. Катлер из уравнения (2) вывели еще одно уравнение скорости усадки:

$$\frac{\mathrm{d}\left(\Delta L / L_0\right)}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{K\gamma_s\Omega D_0 R}{ka^p cQ}\right)^n \left(\frac{nQ}{RT^{2-n}}\right)\exp\left(-\frac{nQ}{RT}\right). \tag{10}$$

Из уравнения (10) также можно найти энергию активации, учитывая тангенс угла наклона S2 кривой на зависимости графика Аррениуса $\ln[T^{2-n}\mathrm{d}(\Delta L/L_0)/\mathrm{d}T]$ от $1/T$:

$$nQ = -RS_2\,, \tag{11}$$

где S_2 определяли из зависимости Аррениуса $\ln[T^{1.6}\mathrm{d}(\Delta L/L_0)/\mathrm{d}T]$ от $1/T$ [4].

Для установления механизма диффузии, преобладающего на начальной стадии спекания, использовали уравнение

$$n = \frac{nQ}{Q} = \frac{S_2}{S_1}\,. \tag{12}$$

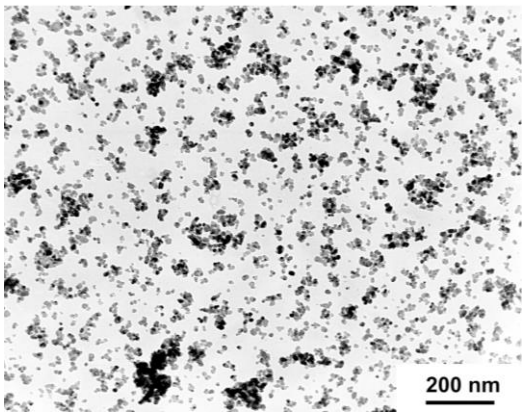
Известно, что при $n = 1/3$ преобладает механизм зернограничной диффузии, при $n = 1/2$ – механизм объемной диффузии, а при $n = 1$ – механизм вязкого течения [7].

3. Результаты и их обсуждение

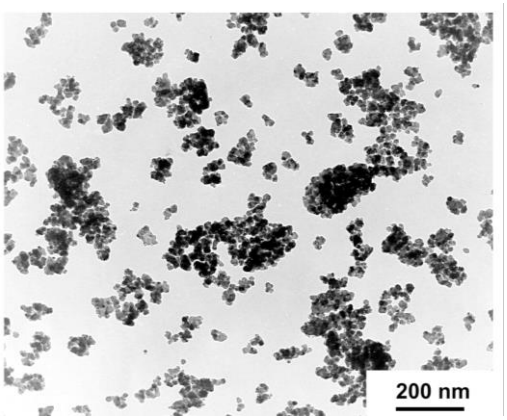
На рис. 1,*а*,*в* представлены данные просвечивающей электронной микроскопии, характеризирующие структуру нанопорошков соответственно 3Y-TZP и TZ-3Y. Как видно из табл. 1, исследуемые нанопорошки характеризуются близкими значениями размера частиц и удельной поверхности, что позволяет проводить их сравнение. Следует обратить внимание на существенное различие в фазовом составе нанопорошков, которое будет объяснено ниже.

На рис. 2 показаны температурные зависимости относительной усадки $\mathrm{d}L/L_0$ и скорости усадки $\Delta L/\mathrm{d}t$ от температуры спекания T для образцов 3Y-TZP и TZ-3Y со скоростью нагревания 10°C/min от комнатной температуры до 1500°C. Как видно, температуры начала спекания у данных образцов отличаются. В образцах TZ-3Y усадка начинается при температуре 960°C, а в образцах 3Y-TZP – при 1010°C. Это можно объяснить тем, что температуры

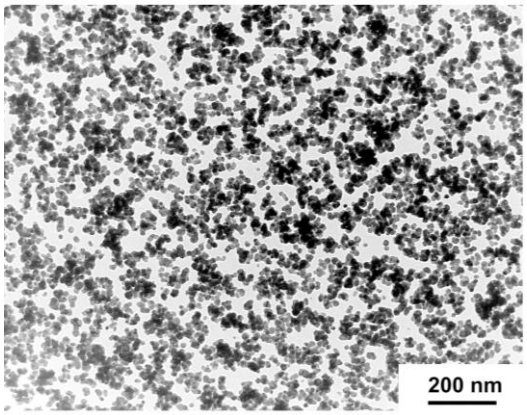
прокаливания вероятнее всего для них были разные (нанопорошки 3Y-TZP прокаливали при 1000°C, а TZ-3Y – при температурах ниже 1000°C, но точной информации производитель не дает).



а



б



в

Рис. 1. Структуры нанопорошков 3Y-TZP (*а*), 3Y-TZP-48M (*б*) и TZ-3Y (*в*), полученные методом просвечивающей электронной микроскопии

Таблица 1

Начальные характеристики нанопорошков 3Y-TZP и TZ-3Y

Характеристики	3Y-TZP	TZ-3Y
S_{BET}, m^2/g	14.2	15
$\langle D_{ОКР} \rangle$, nm	31	27
Фазовый состав	6.4% M + T	18.8% M + T

Примечание. M – моноклинная фаза, T – тетрагональная фаза

Наибольшая скорость усадки достигается при температурах 1171 и 1219°C соответственно для порошков 3Y-TZP и TZ-3Y. Можно увидеть, что усадка образца 3Y-TZP происходит интенсивнее, чем образца TZ-3Y.

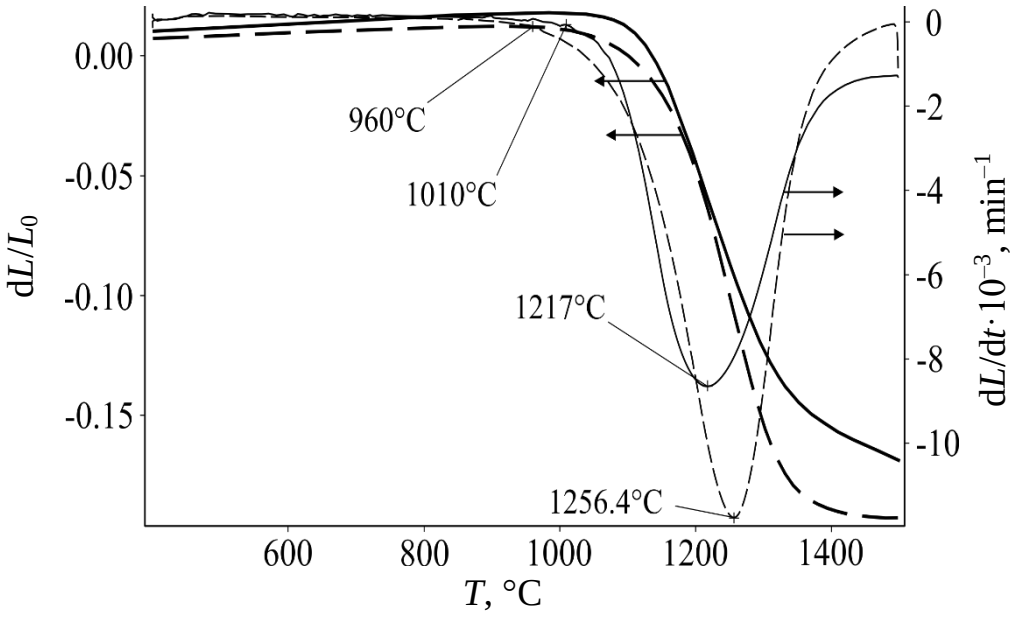


Рис. 2. Температурная зависимость усадки и скорости усадки для образцов 3Y-TZP (сплошные кривые) и TZ-3Y (штриховые) при скорости нагрева c = 10°C/min

Таблица 2

Порядок зависимости диффузионного механизма *n*, энергия активации спекания *Q* и механизм массопереноса для нанопорошков 3Y-TZP и TZ-3Y

Нанопорошки	n	$Q \pm 40$, kJ/mol	Механизм массопереноса
TZ-3Y	1/3	840	Зернограничная диффузия
3Y-TZP	1/2	667	Объемная диффузия

Механизмы спекания для образцов TZ-3Y и 3Y-TZP определяли методом, описанным в статьях [3,4,8], при помощи уравнений (3)–(11) и графиков Аррениуса (рис. 3). Полученные результаты энергии активации и механизмов массопереноса вещества для исследуемых образцов представлены в табл. 2. Из таблицы видно, что образец 3Y-TZP спекается по механизму объемной диффузии при n = 1/2, а образец TZ-3Y – по механизму зернограничной диффузии при n = 1/3. Это подтверждает тот факт, что в образцах 3Y-TZP процесс массопереноса происходит более интенсивно.

Такое различие доминирующих механизмов спекания в нанопорошках, синтезированных двумя подобными способами, с одинаковыми химическим составом и начальными характеристиками, скорее всего обусловлено дополнительной по отношению к 3Y-TZP механической активацией в результате 48-часового помола в мельнице нанопорошков TZ-3Y. Для проверки данного предположения авторы провели эксперимент по исследованию влияния механической активации на доминирующие механизмы спекания начальной ста-

дии. Порошок 3Y-TZP, полученный совместным осаждением, был подвергнут механической активации путем помола в течение 48 h в вибрационной мельнице (3Y-TZ-48M).

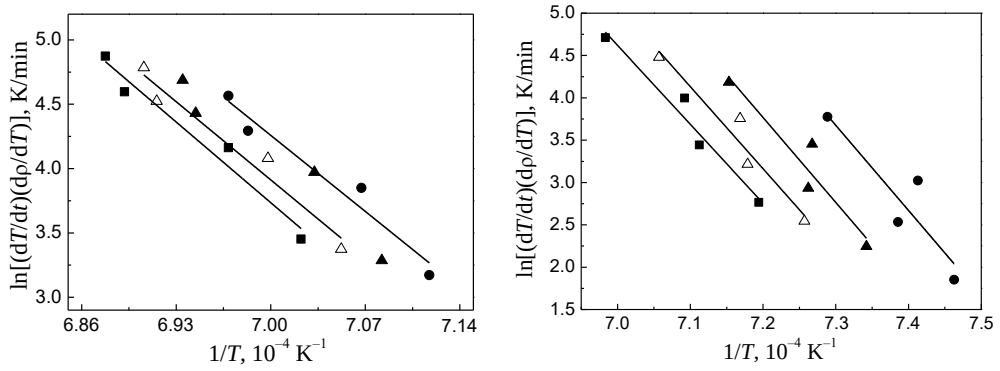


Рис. 3. Графики Аррениуса образцов 3Y-TZP (*а*) и TZ-3Y (*б*) для оценки механизма спекания при относительной плотности ρ, %: ● – 50, ▲ – 51, △ – 52, ■ – 53

На рис. 1,*б*,*в* показаны структуры нанопорошков соответственно 3Y-TZP-48M и TZ-3Y, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии. Известно, что процесс механической активации разделяется на две стадии – агрегирование и разрушение агрегатов. Как видно из рисунка, нанопорошки 3Y-TZP-48M имеют небольшой уровень агломерации, что связано с образованием вторичных агрегатов в процессе такого длительного помола в мельнице. Хотелось бы отметить, что в данном случае представлены мягкие агломераты, которые могут быть разрушены незначительными механическими воздействиями, поскольку они связаны между собой слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием.

Изменения, происходящие в нанопорошке 3Y-TZP-48M при механической обработке, отразились на его кристаллической структуре. Прежде всего на рентгеновских дифрактограммах прослеживается увеличение количества моноклинной фазы (30%) в составе нанопорошка. При этом размер области когерентного рассеяния, соответствующий *T*-фазе диоксида циркония, равен 26 nm. Похожие изменения вследствие применения механического помола в мельнице наблюдаются и для нанопорошка TZ-3Y (см. табл. 1). Основным фактором, приводящим к увеличению содержания моноклинной фазы диоксида циркония, являются сдвиговые напряжения, которые возникают при интенсивной и продолжительной механической активации в планетарной мельнице.

При помощи аналитического метода, использованного для неизотермического спекания с постоянной скоростью нагрева, было установлено, что нанопорошки 3Y-TZP-48M, приготовленные методом соосаждения с применением 48-часового помола в вибрационной мельнице, спекаются по механизму зернограничной диффузии. Таким образом, было доказано, что механическая

активация приводит к изменению доминирующего диффузионного механизма спекания на начальной стадии.

Заключение

В результате исследований выявлено, что нанопорошки 3Y-TZP, приготовленные методом совместного осаждения, спекаются по механизму объемной диффузии, а нанопорошки 3Y-TZP-48M, подвергшиеся 48-часовому помолу, как и нанопорошки TZ-3Y, полученные методом гидролиза, – по механизму зернограничной диффузии

Установлено, что различие доминирующих механизмов спекания в нанопорошках, синтезированных двумя близкими способами, с одинаковыми химическим составом и начальными характеристиками обусловлено механической активацией нанопорошков TZ-3Y.

Проведенный эксперимент с применением механического помола нанопорошков 3Y-TZP-48M подтвердил, что механическая активация изменяет уровень агрегации нанорошков, фазовый состав, а также приводит к изменению доминирующего механизма спекания на начальной стадии от объемной к зернограничной диффузии, что объясняется повышением степени дефектности на границах зерен.

1. *А.В. Шевченко, А.К. Рубан, Е.В. Дудник*, Огнеупоры и техническая керамика № 9, 2 (2000).
2. *А.И. Смирнов*, Конструкционная керамика. Итоги науки техники ВИНИТИ, Порошковая металлургия, 64–106 (1990).
3. *J. Wang, R. Raj*, J. Am. Ceram. Soc. **73**, 1172 (1990).
4. *K. Matsui, K. Tanaka, N. Enomoto, J. Hojo,* J. Ceram. Soc. Jpn. **114**, 763 (2006).
5. *D.L. Johnson*, J. Appl. Phys. **40**, 192 (1969).
6. *Advanced* Ceramics, Zirconia Powders, Electronic data. – Mode access://www.tosoh.com
7. *Я.Е. Гегузин*, Физика спекания, Наука, Москва (1967).
8. *W.S. Young, I.B. Cutler,* J. Am. Ceram. Soc. **53**, 659 (1970).
9. *J. Wang, R. Raj*, J. Am. Ceram. Soc. **74**, 1959 (1991).
10. *K. Matsui, N. Ohmichi, M. Ohgai, T. Yamakawa, J. Hojo*, J. Ceram. Soc. Jpn. Supplement 112–1, PacRim5 Special Issue **112**, S343 (2004).

M.V. Lakusta, I.A. Danilenko, T.E. Konstantinova, G.K. Volkova, V.A. Glazunova

SINTERING OF TETRAGONAL ZIRCONIA NANOPOWDERS. SINTERING MECHANISMS AND THE ROLE OF MECHANICAL GRINDING

The kinetics of the initial stage of sintering of two kinds of tetragonal zirconia nanopowders: 3Y-TZP, DIPE (ZrO_2–3 mol% Y_2O_3) (produced at DonIPE of NASU) and the TZ-3Y

nanopowder similar in chemical composition (Tosoh, Tokyo, Japan) has been studied. To be analyzed, the 3Y-TZP nanopowders were obtained by the chemical co-precipitation method with mechanical grinding for 48 h (3Y-TZP-48M) and without grinding (3Y-TZP); the TZ-3Y nanopowders were obtained by the industrial hydrolysis. The shrinkage of the samples at the initial sintering stage was investigated at a constant rate of heating. After the processing of the dilatometric data, it was found that the 3Y-TZP nanopowders were sintered by the volume diffusion mechanism and the TZ-3Y nanopowders were sintered by the grain boundary diffusion mechanism. It was shown that the mechanical activation of nanopowders reduced the aggregation degree, resulted in a change of the phase composition and had a significant influence on the sintering mechanisms at the initial sintering stage.

Keywords: tetragonal zirconia, mechanical activation, sintering of nanopowders, mechanisms of mass transfer

Fig. 1. Structures of the 3Y-TZP (*а*), 3Y-TZP-48M (*б*) and TZ-3Y (*в*) nanopowders registered by transmission electron spectroscopy

Fig. 2. Temperature dependence of the shrinkage and the shrinkage rate in the 3Y-TZP samples (solid curves) and the TZ-3Y ones (dashed curves) at the heating rate of c = 10°C/min

Fig. 3. Arrhenius plots of the 3Y-TZP samples (*а*) and the TZ-3Y ones (*б*) for the estimation of the sintering mechanism at the relative density ρ, %: ● – 50, ▲ – 51, △ – 52, ■ – 53

PACS: 81.40.–z, 81.40.Ef

Б.М. Эфрос[1], И.П. Конакова[2], С.В. Гребенкин[2], Н.Б. Эфрос[1], В.С. Тютенко[1]

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ, ТЕКСТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕРЖАВЕЮЩЕЙ МАРТЕНСИТНОСТАРЕЮЩЕЙ СТАЛИ

[1]Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
[2]Уральский федеральный университет – УПИ

Статья поступила в редакцию 5 ноября 2015 года

Проведено исследование структуры, текстуры, фазового состава, деформационной стабильности остаточного аустенита, упрочнения и связи этих параметров с технологической пластичностью стали 08Х15Н5Д2Т на различных этапах изготовления холоднокатаных труб. Показано, что при последовательных циклах холодной прокатки труб из этой стали формируются аксиальные преимущественные ориентировки ⟨110⟩ мартенсита и ⟨111⟩ аустенита, а также монотонно увеличивается количество остаточного аустенита, что обусловлено протеканием $\alpha \to \gamma$-превращения в ходе пластической деформации и стабилизацией ревертированной γ-фазы.

Ключевые слова: нержавеющая мартенситностареющая сталь, фазовый состав, структура, текстура, упрочнение, технологическая пластичность

Проведено дослідження структури, текстури, фазового складу, деформаційної стабільності залишкового аустеніту, зміцнення та зв'язку цих параметрів з технологічною пластичністю сталі 08Х15Н5Д2Т на різних етапах виготовлення холодновальцьованих труб. Показано, що при послідовних циклах холодного вальцювання труб із цієї сталі формуються аксіальні переважні орієнтування ⟨110⟩ мартенситу і ⟨111⟩ аустеніту, а також монотонно збільшується кількість залишкового аустеніту, що обумовлено протіканням $\alpha \to \gamma$-перетворення під час пластичної деформації та стабілізацією ревертованої γ-фази.

Ключові слова: нержавіюча мартенситностаріюча сталь, фазовий склад, структура, текстура, зміцнення, технологічна пластичність

Введение

В последние годы все большее применение для изготовления ответственных изделий находят мартенситностареющие стали, к классу которых относится нержавеющая сталь Х15Н5Д2Т, обладающая оптимальным сочетанием высоких механических свойств и хорошей свариваемостью. Это делает ее весьма перспективной для многих отраслей промышленности, в частности

© Б.М. Эфрос, И.П. Конакова, С.В. Гребенкин, Н.Б. Эфрос, В.С. Тютенко, 2016

она используется для производства холоднодеформируемых труб. Технологическая схема изготовления труб включает в себя ряд последовательных операций холодной прокатки на валковых (ХПТ) и (или) роликовых (ХПТР) станах и термической обработки, которая проводится с целью получения оптимального сочетания структуры и фазового состава, обеспечивающего повышенную деформируемость данной стали [1]. Кроме того, существенное влияние на анизотропию пластичности и сопротивления деформации оказывает кристаллографическая текстура [2–4].

В связи с этим представляет интерес исследование закономерностей формирования фазового состава, структуры, текстуры и механических свойств нержавеющей стали Х15Н5Д2Т на различных этапах производства из нее холоднокатаных труб.

Материал и методика эксперимента

Исследуемая сталь Х15Н5Д2Т по химическому составу (mass%: 15.2 Cr, 5.1 Ni, 1.9 Cu, 1.3 Ti, 0.005 S, 0.005 P, остальное – Fe) относится к мартенситным слабостареющим сталям. Однако по содержанию углерода C ≈ 0.08 mass%, положению критических точек M_s–M_f и наличию после закалки ~ 10% остаточного аустенита ее можно рассматривать как сталь переходного класса.

Текстуру изучали с помощью обратных полюсных фигур, снимаемых с поперечного сечения труб. Параметры рассеяния отдельных текстурных компонент определяли по методике [5]. Съемку дифрактограмм производили в K_α-излучениях молибдена и кобальта на рентгеновском аппарате ДРОН-3М. Функцию распределения интенсивности рентгеновского отражения $\{110\}_\alpha$ и $\{111\}_\gamma$ аппроксимировали следующей зависимостью:

$$P(\alpha) = Д\exp(-\alpha^2/\sigma),$$

где $\alpha = |\varepsilon - \varepsilon_0|$ (ε_0 – значение угла, которое соответствует максимуму на кривой распределения); Д – максимальное значение функции распределения $P(\alpha)$; σ – дисперсия распределения. Значения параметров Д и σ характеризуют рассеяние кристаллографической текстуры.

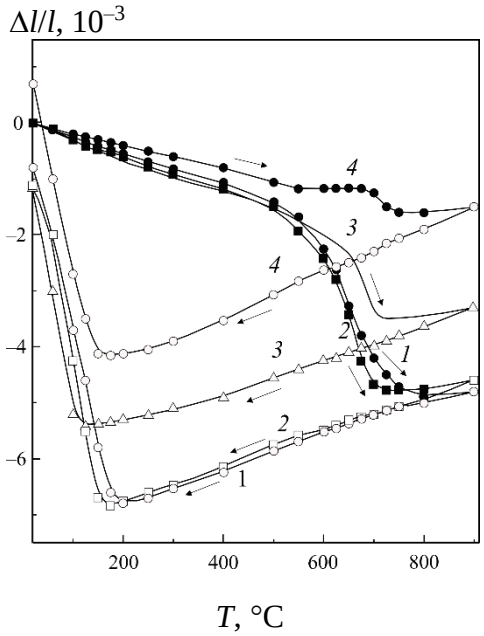
Фазовый состав определяли магнитометрическим и рентгеноструктурным методами. Структурные изменения исследовали металлографическим и электронно-микроскопическим методами на микроскопах «NU-2», «Reichert» и JEM-100C соответственно. Для оценки упрочнения стали проводили измерения микротвердости на приборе ПМТ-3 с нагрузкой 1.98 N.

Результаты эксперимента и обсуждение

Технологические особенности производства холоднокатаных труб мелкого сортамента и режимов промежуточных термических обработок определяются классом стали. Поэтому преимущества и недостатки мартенситностареющих и сталей переходного класса могут проявляться в той или иной мере

и в стали Х15Н5Д2Т и, следовательно, определять технологическую схему производства холоднокатаных труб. Для снижения прочностных характеристик и увеличения технологической пластичности данной стали в схему производства труб введена термическая обработка в интервале температур $\alpha \rightarrow \gamma$-превращения, приводящая к увеличению количества остаточного аустенита в структуре стали.

Критические точки α/γ-превращения в исходном состоянии стали Х15Н5Д2Т составляют следующие значения: $A_{c1} \approx 550$°C; $A_{c3} \approx 680$°C; $M_s \approx 130$°C; $M_f \approx 30$°C (рис. 1). Количественные соотношения между α- и γ-фазами, определяющие в значительной мере технологическую пластичность, существенно зависят от температурно-временных параметров отпуска в двухфазной ($\alpha + \gamma$)-области (рис. 2). Результаты исследования фазового состава, параметров текстуры α- и γ-фаз, а также изменения микротвердости на различных этапах технологического цикла производства труб из стали Х15Н5Д2Т приведены на рис. 1–3 и в таблице.



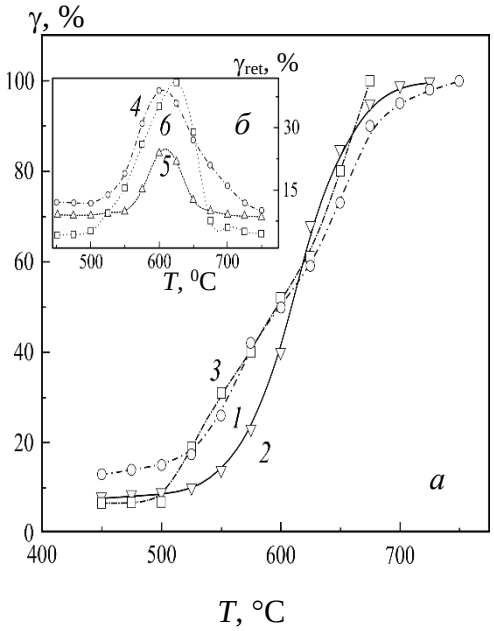


Рис. 1. Дилатограммы образцов стали Х15Н5Д2Т после различных предварительных обработок в процессе производства труб: *1* – горячекатаное состояние, *2* – закалка (950°C, 1 h), *3* – ХПТ-1, *4* – ХПТ-2; зачерненные символы – нагрев, незачерненные – охлаждение

Рис. 2. Влияние предварительной обработки и температуры изотермической выдержки (τ = 3.5 h) на фазовый состав стали Х15Н5Д2Т в процессе производства труб: *а* – замеры фазового состава произведены при температуре 250°C; *б* – замеры фазового состава произведены после охлаждения до комнатной температуры: *1*, *4* – горячекатаное состояние; *2*, *5* – закалка (950°C, 1 h); *3*, *6* – ХПТ-1

Таблица

Изменение фазового состава, степени упрочнения и параметров текстуры на различных этапах технологического цикла производства труб из стали Х15Н5Д2Т

Обработка	γ_{ret}, %	H_{μ}, MPa	Параметры рассеяния текстуры			
			$\langle 110 \rangle_{\alpha}$		$\langle 111 \rangle_{\gamma}$	
			Д, puls/s	σ, deg	Д, puls/s	σ, deg
Горячая прокатка (81 × × 7.5 mm)	15	3410	850	–	120	–
Отжиг при 650°C, 2 h	21	3120	750	–	135	–
ХПТ-1 (63 × 5.1 mm)	6	3840	4120	12.0	176	14.5
Отжиг при 650°C, 3.5 h	20	3580	1883	16.5	270	15.5
ХТП-2 (48 × 3.8 mm)	25	3860	6500	8.8	1400	10.0
Отжиг при 650°C, 3.5 h	35	3495	5670	8.8	1750	9.0
ХТП-3 (35 × 2.7 mm)	46	3440	10000	6.8	5800	6.8
Закалка при 950°C, 5 min	39	3015	4285	11.5	1850	10.6
Стан ХПТР (с размеров 20 × 1.9 на 18 × 1.4 mm) + + закалка при 950°C, 5 min	27	–	1170	22.0	270	17.5
Волочение (с размеров 18 × 1.4 на 16 × 1.2 mm)	7	–	1260	21.5	65	25.0

Исходным материалом для холодной прокатки служили горячекатаные трубы размером 81 × 7.5 mm, которые предварительно подвергались отжигу при температуре 650°C в течение 2 h. Характерной особенностью сформированной структуры является зубчатое строение границ мартенситных пластин. Как вдоль направления прокатки, так и в поперечном направлении в структуре зерна равноосные, а по их границам не отмечается выделений, при этом границы тонкие и четкие.

Сталь Х15Н5Д2Т в горячекатаном состоянии характеризуется практически бестекстурным состоянием (рис. 3,*а*). Отжиг горячедеформированных труб при температуре 650°C в течение 2 h не приводит к заметному изменению микроструктуры и размера аустенитных зерен. Содержание остаточного аустенита γ_{ret} повышается при этом примерно до 20% и электронно-микроскопически выявляется в виде прослоек между мартенситными рейками.

Первая холодная прокатка на стане ХПТ (ХПТ-1) приводит к существенному упрочнению труб из стали Х15Н5Д2Т, почти полному превращению остаточного аустенита в мартенсит деформации и развитию преимущественных ориентировок ⟨110⟩ мартенсита (рис. 3,*б*) и ⟨111⟩ аустенита (таблица). Электронно-микроскопические исследования показывают также наличие четкой ориентации пластин α-мартенсита вдоль направления прокатки.

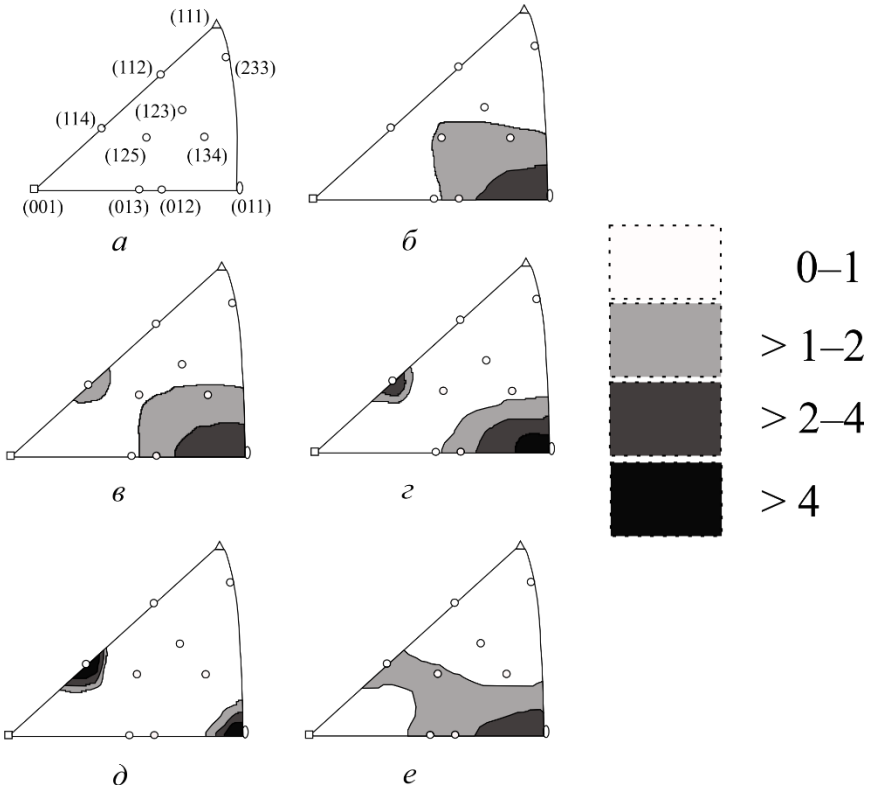


Рис. 3. Обратные полюсные фигуры для α-фазы в структуре труб из стали Х15Н5Д2Т после различных обработок: *а* – горячекатаное состояние; *б* – ХПТ-1; *в* – ХПТ-1 + + отпуск (650°C, 3.5 h); *г* – ХПТ-2; *д* – ХПТ-3; *е* – ХПТ-3 + закалка (950°C, 20 min)

В результате отжига холоднокатаных труб (после ХПТ-1) при температуре 650°C в течение 3.5 h происходит заметное детекстурирование стали (рис. 3,*в*), о чем свидетельствуют существенное уменьшение интенсивности основной текстурной компоненты ⟨110⟩ мартенсита и увеличение ее рассеяния относительно оси преимущественного ориентирования (таблица). Это, по-видимому, вызвано процессами рекристаллизации. Между тем полного разупрочнения труб из исследованной стали не наблюдается. Последнее указывает на то, что при данных температуре и продолжительности отжига рекристаллизация протекает лишь частично. Отметим, что обычный металлографический анализ не позволил однозначно ответить на вопрос о степени развития рекристаллизации: существенных изменений в структуре не наблюдалось, лишь несколько уменьшилась полосчатость вдоль направления прокатки.

Более определенная картина возникла в результате электронно-микроскопических исследований: в различных микрообъемах образца встречались участки как рекристаллизованной, так и холоднодеформированной структуры. Отжиг холоднокатаных труб при температуре 650°C приводит к увеличению остаточного аустенита в стали Х15Н5Д2Т, который оказывается деформационно-стабильным и не претерпевает превращения при последующей холодной прокатке. Более того, после ХПТ-2 количество γ_{ret} даже несколько

увеличивается (таблица). При этом вновь повышается интенсивность текстуры ⟨110⟩ мартенсита (рис. 3,*г*), а также усиливается преимущественная ориентировка ⟨111⟩ аустенита. Эти ориентировки типичны для текстуры растяжения ОЦК- и ГЦК-металлов соответственно. Следует обратить внимание, что наряду с ориентировкой ⟨110⟩ в мартенсите холоднодеформированных труб возникает еще и компонента ⟨114⟩ (рис. 3,*г*).

После ХПТ-2 трубы из стали Х15Н5Д2Т вновь подвергали отжигу при температуре 650°C (выдержка 3.5 h), в результате которого наблюдалось разупрочнение материала и увеличение содержания γ-фазы за счет стабилизации ревертированного аустенита. Каких-либо существенных изменений в текстуре мартенсита не происходило. Рассеяние основной компоненты текстуры α-фазы ⟨110⟩ сохраняется на прежнем уровне (8.8 deg), а некоторое уменьшение интенсивности текстуры связано с уменьшением объемной фракции α-фазы (рис. 3,*д*). При этом наблюдается не только заметное повышение интенсивности линии (111) γ-фазы за счет наследования текстуры ⟨110⟩ мартенсита ориентационно связанной с ней текстурой ⟨111⟩ ревертированного аустенита, но и уменьшение рассеяния ориентировки $\langle 111\rangle_\gamma$. Это, по-видимому, связано с тем, что в деформированном состоянии совершенство ориентировки $\langle 110\rangle_\alpha$ несколько выше, чем $\langle 111\rangle_\gamma$ (таблица).

В результате стабилизации ревертированного аустенита преимущественная ориентировка $\langle 111\rangle_\gamma$ при строгом выполнении ориентационного соотношения $\{110\}_\alpha \parallel \{111\}_\gamma$ в процессе α→γ-перехода должна обладать меньшим рассеянием по сравнению с деформационной компонентой $\langle 111\rangle_\gamma$, однако в итоге рассеяние ориентировки $\langle 111\rangle_\gamma$ несколько уменьшается. Второй причиной этого, по-видимому, является протекание полигонизационных процессов, обнаруживаемое в отдельных микрообъемах стали при электронно-микроскопических исследованиях, что сопровождается уменьшением разориентации субзерен и повышением совершенства текстуры. Рекристаллизационные же процессы при отжиге стали Х15Н5Д2Т после ХПТ-2 сильно заторможены, что и обусловливает почти полное сохранение текстуры деформационного происхождения.

Очень сильная текстура формируется в результате третьей холодной прокатки (ХПТ-3). Так, например, полюсная плотность компоненты ⟨110⟩ α-фазы достигает 8–9 единиц (рис. 3,*д*) (Д ≈ 10000 puls/s), а рассеяние ориентировок $\langle 110\rangle_\alpha$ и $\langle 111\rangle_\gamma$ не превышает ~ 7 deg. Важно отметить, что при этом, как и в случае ХПТ-2, наблюдается заметный прирост количества остаточного аустенита (до γ_{ret} = 46%), что свидетельствует о протекании в процессе деформации обратного α→γ-превращения. Хотя температура α → γ-перехода при нагреве стали Х15Н5Д2Т достаточно высока (A_s ≈ 550–600°C [6]) по сравнению с использованными температурами нагрева стали под прокатку 200–250°C, деформационное α → γ-превращение оказывается возможным, по-видимому, в результате дополнительного разогрева труб при ХПТ-3. Кроме того, пласти-

ческая деформация может значительно снижать точку A_s [7]. При этом аустенит, образовавшийся в результате $\alpha \to \gamma$-превращения в процессе пластической деформации, оказывается весьма стабильным и не превращается в мартенсит при последующем охлаждении труб до комнатной температуры.

Дальнейший нагрев холоднокатаных труб под закалку (950°C, 5 min) обеспечивает протекание рекристаллизации. При этом происходят существенное измельчение зерна, разупрочнение материала и значительное ослабление кристаллографической текстуры (рис. 3,*e*).

При изготовлении труб мелкого сортамента используются прокатка на стане ХПТР и волочение. В результате деформации труб на стане ХПТР волокнистая текстура, сформированная на предыдущих стадиях холодной прокатки, практически разрушается: резко уменьшается интенсивность ориентировки $\langle 110 \rangle_\alpha$ и увеличивается ее рассеяние (таблица). Известно [8], что тип текстуры, возникающей в трубах, зависит от отношения величины уменьшения толщины стенки к величине уменьшения диаметра трубы. В частности, если толщина стенки и диаметр трубы уменьшаются в одинаковой степени, то в трубах, как и в проволоке, возникает волокнистая текстура, что и было обнаружено при исследовании труб, прокатанных на станах ХПТ. В случае существенного увеличения указанного отношения возможен переход текстуры от волокнистой к ограниченной (текстуре прокатки), что и приводит к наблюдаемому в данном случае разрушению исходной аксиальной текстуры как α-, так и γ-фаз при прокатке на стане ХПТ с размеров 20×1.9 на 18×1.4 mm.

При последующем волочении труб из стали Х15Н5Д2Т с размеров 18×1.4 на 16×1.2 mm, сопровождающемся примерно одинаковым уменьшением толщины стенки и диаметра, сколько-нибудь существенного развития аксиальной текстуры не происходит, что, по-видимому, обусловлено недостаточно высокой степенью деформации для формирования устойчивых преимущественных ориентировок.

Выводы

Обнаружено, что при последовательных циклах холодной прокатки труб из стали Х15Н5Д2Т происходит формирование аксиальных преимущественных ориентировок $\langle 110 \rangle$ α-мартенсита и $\langle 111 \rangle$ γ-аустенита. Кроме того, в результате протекания $\alpha \to \gamma$-превращения в ходе пластической деформации и стабилизации ревертированной γ-фазы монотонно увеличивается количество остаточного аустенита. Промежуточные отжиги при температуре 650°C в течение 3.5 h сопровождаются лишь самыми начальными стадиями рекристаллизации, не вызывая полного разупрочнения металла.

1. *Н.В. Звигинцев, И.П. Конакова*, Изв.вузов. Черная металлургия № 10, 154 (1987).
2. *В.И. Юшков, Р.А. Адамеску, Т.М. Гапека*, ФММ **52**, 1289 (1981).

3. *П.М. Юшкевич, О.С. Вильямс, О.В. Олейник*, Сталь № 11, 867 (1979).
4. *Н.В. Звигинцев, В.И. Юшков, Б.М. Эфрос*, ФММ **61**, 1178 (1986).
5. *Р.А. Адамеску, Ю.Н. Марков, В.И. Юшков*, Физические методы исследования твердого тела, Изд-во УПИ, Свердловск (1975).
6. *Я.М. Потак*, Высокопрочные стали, Металлургия, Москва (1972).
7. *L. Kaufmann, M. Cohen*, J. Metals **8**, 1393 (1956).
8. *Г. Вассерман, И. Гревен*, Текстуры металлических материалов, Металлургия, Москва (1969).

B.M. Efros, I.P. Konakova, S.V. Grebenkin, N.B. Efros, V.S. Tyutenko

EFFECT OF THERMOPLASTIC TREATMENT ON THE STRUCTURE, THE TEXTURE AND THE MECHANICAL PROPERTIES OF STAINLESS MARAGING STEEL

The structure, the texture, the phase composition, the deformation stability of residual austenite, the hardening and the relation of these characteristics to the technological plasticity of the Fe–15.2 Cr–5.1 Ni–1.9 Cu–1.3 Ti maraging steel have been investigated at different stages of production of cold-rolled tubes. It has been shown that in the course of successive cycles of cold rolling of the tubes made of the steel, the dominating axial orientations are formed, namely, ⟨110⟩ in martensite and ⟨111⟩ in austenite. Besides, the amount of the residual austenite increases in a monotonic way, being determined by the $\alpha \rightarrow \gamma$ transformation in the course of plastic deformation and the stabilization of the reversed γ-phase.

Keywords: stainless maraging steel, phase composition, structure, texture, hardening, manufacturing plasticity

Fig. 1. Dilatograms of the the Fe–15.2 Cr–5.1 Ni–1.9 Cu–1.3 Ti steel samples after the varied pre-processing in the course of tube production: *1* – hot-rolled state, *2* – quenching (950°C, 1 h), *3* – ХПТ-1, *4* – ХПТ-2; black symbols – heating, white symbols – cooling

Fig. 2. Effect of the pre-processing and the temperature of the isothermal holding (τ = 3.5 h) on the phase composition of the Fe–15.2 Cr–5.1 Ni–1.9 Cu–1.3 Ti steel in the course of tube production: *а* – the phase composition was measured at the temperature of 250°C; *б* – the phase composition was measured after the cooling down to the room temperature: *1*, *4* – hiot-rolled state; *2*, *5* – quenching (950°C, 1 h); *3*, *6* – ХПТ-1

Fig. 3. Reverse pole figures of the α- phase in the structure of the tubes of the Fe–15.2 Cr–5.1 Ni–1.9 Cu–1.3 Ti steel after the processing: *а* – hot-rolled state; *б* – ХПТ-1; *в* – ХПТ-1 + tempering (650°C, 3.5 h); *г* – ХПТ-2; *д* – ХПТ-3; *е* – ХПТ-3 + quenching (950°C, 20 min)

PACS: 72.80.–r, 72.90.+y, 81.70.Ex

Л.И. Стефанович, Э.П. Фельдман, А.К. Кириллов

ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ИСКОПАЕМОГО УГЛЯ, СОДЕРЖАЩЕГО ТРЕЩИНЫ. II. ВЛАЖНЫЙ ОБРАЗЕЦ

Институт физики горных процессов НАН Украины

Статья поступила в редакцию 16 февраля 2016 года

С использованием модели эффективной среды теоретически исследовано влияние трещиноватости влажного угля на его комплексное сопротивление (импеданс). Показано, что трещины, содержащие объемную влагу, способствуют повышению электропроводности угля на постоянном токе. В то же время сухие (газонаполненные) трещины оказывают двоякое влияние: с одной стороны, они препятствуют прохождению постоянного тока, создавая дополнительное активное сопротивление, с другой стороны, для переменного напряжения они играют роль конденсаторов, пропуская токи смещения благодаря поляризационным эффектам. В модели хаотически ориентированных трещин найден их вклад в мнимую часть импеданса образца на переменном токе. С учетом вышесказанного получены аналитические выражения для комплексного импеданса влагонасыщенного угля и тангенса угла его потерь. Показано, что, используя диаграмму Найквиста, можно получить простое уравнение для нахождения коэффициента трещиноватости угля. Решение этого уравнения позволяет найти явное выражение для коэффициента трещиноватости через характеристики угольного образца, экспериментально измеряемые методами импедансной спектроскопии. Проведена оценка коэффициента трещиноватости углей средней стадии метаморфизма.

Ключевые слова: трещиноватость угля, импедансная спектроскопия, эквивалентная электрическая схема замещения, эффективный импеданс, влажный образец, эффективная емкость, диаграмма Найквиста, частотные зависимости импеданса угля

З використанням моделі ефективного середовища теоретично досліджено вплив тріщинуватості вологонасиченого вугілля на його комплексний опір (імпеданс). Показано, що тріщини, які вміщують об'ємну вологу, сприяють підвищенню електропровідності вугілля на постійному струмі. У той же час сухі (газонаповнені) тріщини роблять двоякий вплив: з одного боку, вони перешкоджають проходженню постійного струму, створюючи додатковий активний опір, з іншого боку, для змінної напруги вони відіграють роль конденсаторів, пропускаючи струми зміщення завдяки поляризаційним ефектам. У моделі хаотично орієнтованих тріщин знайдено їхній внесок до мнімої частини імпедансу зразка на змінному струмі. З урахуванням вищесказаного отримано аналітичні вирази для комплексного імпедансу вологонасиченого вугілля й тангенса кута його втрат. Показано, що, використовуючи діаграму Найквіста, можна отримати просте рівняння для знаходження коефіцієнта тріщинуватості вугілля. Рішення цього рівняння дозволяє знайти явний вираз для коефіцієнта тріщинуватості через характеристики вугільного зразка, що експери-

© Л.И. Стефанович, Э.П. Фельдман, А.К. Кириллов, 2016

ментально вимірювані методами імпедансної спектроскопії. Проведено оцінку коефіцієнта тріщинуватості вугілля середньої стадії метаморфізму.

Ключові слова: тріщинуватість вугілля, імпедансна спектроскопія, еквівалентна електрична схема заміщення, ефективний імпеданс, вологий зразок, ефективна ємність, діаграма Найквіста, частотні залежності імпедансу вугілля

1. Введение

В зависимости от стадии метаморфизма ископаемые угли имеют развитую систему как открытых, так и закрытых пор и трещин. От степени развитости пористости и трещиноватости угля будет зависеть интенсивность газовыделения и, следовательно, выбросоопасность угольного пласта. Ископаемые угли, содержащие трещины, поры, инородные включения и т.п., представляют собой, по сути, сложные гетерогенные структуры. Уголь по своей природе является нерегулярной гетерогенной структурой с хаотически ориентированными трещинами в матрице и случайно расположенными порами, и поэтому он в среднем изотропен. Причем наряду с газообразными флюидами часть из этих пустот содержит объемную влагу, которая заполняет открытые поры и трещины. В особенности это характерно для углей ранней и средней стадий метаморфизма.

Для определенности будем рассматривать угли средней стадии метаморфизма, электропроводность которых на постоянном токе σ_0 весьма мала, и ее значение составляет 10^{-8}–10^{-6} $\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$. Хотя наличие пор в угле и оказывает дополнительное сопротивление постоянному электрическому току [1], однако, как показано в [2], их относительная роль по сравнению с влиянием трещин оказывается незначительной. Поэтому в настоящей работе сосредоточим свое внимание на влиянии трещиноватости на электрофизические свойства угля.

Будем предполагать, что трещины не имеют преимущественной ориентации в пространстве и распределены в образце совершенно случайным образом. Влияние трещин на процессы переноса заряда в углях будем рассматривать в приближении их малой концентрации, когда среднее расстояние между трещинами достаточно велико, так что можно пренебречь их взаимодействием. Поскольку в ископаемых углях объемная доля трещин (трещиноватость), как правило, мала, то, как было показано в [3], чтобы они оказывали заметное влияние на электропроводность на постоянном токе, необходимо выполнение некоторых условий. Одним из них является следующее: свойства содержимого полости трещин должны существенно отличаться от свойств среды, в которой они распределены.

Поскольку закрытые трещины, как правило, заполнены газообразными флюидами, их проводимость ничтожно мала: $\sigma_{0g} \leq 10^{-12}$ $\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$, а открытые трещины, заполненные минерализованными подземными водами, имеют высокую статическую проводимость: $\sigma_{0w} \approx 10$ $\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$. Для такой гетерогенной среды для электропроводности на постоянном токе будут выполняться следующие неравенства:

$$\sigma_{0w} >> \sigma_{0c} >> \sigma_{0g}\,, \qquad (1)$$

где σ_{0c} – электропроводность угольной матрицы на постоянном токе.

При импедансных исследованиях амплитуда напряжений, прикладываемых к образцу, как правило, не превышает 0.1 V, поэтому явления пробоя и нелинейные явления можно не учитывать. Необходимо отметить, что трещины, которые содержат минерализованную подземную воду, следует, вообще говоря, рассматривать как электрохимические ячейки (с ионным типом проводимости), т.е. диффузионные элементы Варбурга. Однако, поскольку характерный размер полостей трещин, заполненных водой, мал, а частоты прилагаемого напряжения не слишком велики ($f < 10^6$ Hz), то это будут элементы Варбурга конечной толщины. Известно, что при низких частотах последние ведут себя практически как активные сопротивления. Поэтому для простоты трещины, заполненные влагой, можно рассматривать как проводящие включения, имеющие статическую проводимость, равную проводимости заполняющих их минерализованных подземных вод, т.е. σ_{0w}. Та часть трещин, которая содержит газообразные флюиды, будет создавать для постоянных токов дополнительное сопротивление. Для переменных же токов трещины, заполненные газообразными флюидами, благодаря поляризационным эффектам будут проводить токи смещения. Введем безразмерный коэффициент трещиноватости $\upsilon = V_{cr}/V$, где V_{cr} – суммарный объем трещин, а V – объем образца. Тогда для исследуемого угольного образца величину υ можно представить следующим образом:

$$\upsilon = \upsilon_w + \upsilon_g\,, \qquad (2)$$

где υ_w – коэффициент трещиноватости для трещин, заполненных влагой, а υ_g – коэффициент трещиноватости для сухих трещин, заполненных газообразными флюидами. Последний можно представить в виде

$$\upsilon_g = (1-k)\upsilon\,, \qquad (3)$$

где k – доля трещин, заполненных влагой.

Ввиду того, что трещины, заполненные влагой, составляют только некоторую долю от всех трещин исследуемого угольного образца, а коэффициент полной трещиноватости υ, как правило, невелик (порядка 0.1–0.3), каркас, образуемый системой проводящих трещин, сам по себе не может обеспечить прохождение сквозного электрического тока. Следовательно, система каналов, образуемых проводящими трещинами, находится вдали от порога протекания, и проводимость угля можно находить в рамках модели эффективной среды [4].

2. Влияние трещин на статическое сопротивление угля

Прежде чем изучать прохождение переменного тока через угольный образец, содержащий трещины, исследуем, какое влияние оказывают влагонасыщенные и сухие трещины на прохождение постоянного электрического тока.

Пусть исследуемый образец угля представляет собой пластинку площадью сечения S и толщиной d. Для простоты предположим, что все трещины примерно одинакового размера и имеют форму эллипсоида вращения с полярной осью c и радиусом экватора a. Величина c представляет собой половину максимального раскрытия трещины. В качестве ее характерного значения примем, что $c \sim 10^{-6}$ m. Параметр a есть не что иное как половина длины трещины. Будем предполагать, что величина a имеет значение $\sim 10^{-4}$ m. Таким образом, трещины имеют форму сплюснутого сфероида (диска), причем $c/a \sim 10^{-2}$, т.е. $c/a << 1$.

Если предположить, что угольный образец представляет собой изотропный твердотельный материал, то, как показано в работе [3], наличие в нем хаотически ориентированных непроводящих трещин понижает его электропроводность на постоянном токе. При выполнении соотношений

$$\sigma_{0g} / \sigma_{0c} << c / a << 1 \tag{4}$$

удельная электропроводность угля, содержащего только сухие трещины, оказывается равной

$$\sigma_{01} = \sigma_{0c} \left(1 - 8\upsilon / 9\right), \tag{5}$$

где υ – коэффициент полной трещиноватости угля. В нашем случае $\upsilon \equiv \upsilon_g = \left(1-k\right)\upsilon$, поэтому выражение (5) принимает вид

$$\sigma_{01} = \sigma_{0c} \left[1 - 8\left(1-k\right)\upsilon / 9\right]. \tag{6}$$

С другой стороны, как показано в [3], наличие в угольном образце хаотически ориентированных проводящих (влагонасыщенных) трещин повышает электропроводность угля на постоянном токе. При выполнении соотношений

$$\sigma_{0c} / \sigma_{0w} << c / a << 1 \tag{7}$$

удельная электропроводность угля, содержащего только влагонасыщенные трещины, оказывается равной

$$\sigma_{02} = \sigma_{0c} \left(1 + 32\upsilon / 9\right), \tag{8}$$

где вместо υ в нашем случае следует подставить величину υ_w, т.е.

$$\sigma_{02} = \sigma_{0c} \left(1 + 32\upsilon_w / 9\right). \tag{9}$$

Тогда с учетом выражений (6) и (9) результирующее влияние как сухих, так и влагонасыщенных трещин приводит к следующему выражению для статической электропроводности:

$$\sigma_0 = \sigma_{0c}\left[1+(8/9)(5k-1)\upsilon\right]. \qquad (10)$$

Как видно из выражения (10), наличие влаги в трещинах при прочих равных условиях оказывает более существенное влияние на электропроводность угля. Поэтому влажный уголь скорее всего будет иметь более высокую электропроводность, чем сухой. Тогда с учетом выражения (10) полное эффективное сопротивление всего образца на постоянном токе можно представить в виде

$$R_{\text{eff}} = \frac{d}{\sigma_{0c}S\left[1+(8/9)(5k-1)\upsilon\right]} = \frac{R_0}{1+(8/9)(5k-1)\upsilon}, \qquad (11)$$

где R_0 – статическое сопротивление угольной матрицы, не содержащей трещин. Из (11) следует, что влажный уголь, как правило, будет иметь меньшее сопротивление, чем сухой.

3. Влияние трещин на импеданс угля на переменном токе

Изучение электрофизических характеристик угля методами импедансной спектроскопии предполагает наложение на образец угля квазистационарного переменного напряжения гармонического вида

$$\tilde{U}(t) = U_m \cos\omega t, \qquad (12)$$

где U_m – амплитуда напряжения, $\omega = 2\pi f$ – циклическая частота, rad/s. Частотный диапазон измерений Δf обычно принадлежит интервалу 1 Hz–1 MHz.

Чтобы учесть влияние газонаполненных (сухих) трещин на переменное напряжение, заметим, что в этом случае вследствие поляризационных явлений они будут представлять собой сеть случайно соединенных электрических конденсаторов, проводящих переменный электрический ток. Этот эффект рассмотрим для условий, когда частота изменения электрических полей, будучи достаточной для его проявления, в то же время не слишком велика, так что распределение электрического поля вокруг трещин в каждый момент времени можно считать удовлетворяющим стационарным уравнениям (т.е. для расстояний порядка размеров трещины скин-эффектом можно пренебречь). Глубина проникновения поля в уголь (глубина скин-слоя) может быть выражена формулой [5]:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi\mu_0\sigma_0 f}}, \qquad (13)$$

где $\mu_0 = 4\pi\cdot10^{-7}$ H/m – магнитная проницаемость вакуума, σ_0 – статическая удельная электропроводность угля, f – частота, на которой проводятся импедансные измерения. Электропроводность угля зависит от его марки, влажности и ряда других факторов. Для типичных значений электропроводности углей средней стадии метаморфизма можно принять значение $\sigma_0 \sim 10^{-6}\ \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ [5]. Если в качестве частоты f взять верхнюю границу измеряемого диапазона

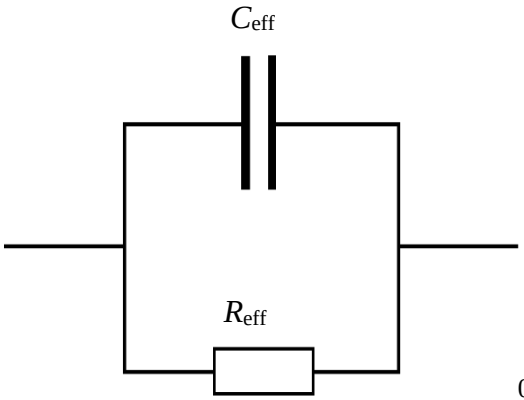
$f = 10^6$ Hz, то из (2) находим, что глубина скин-слоя $\delta = 500$ m, т.е. достаточно велика для исследуемого образца.

Если предположить, что образец угля не обладает заметной индуктивностью ($L = 0$), то эквивалентная электрическая схема замещения в данном случае может быть представлена параллельной RC-цепью (рис. 1), где R_{eff} – эффективное активное сопротивление образца на постоянном токе, определяемое выражением (11), C_{eff} – эффективная емкость всех хаотически ориентированных сухих трещин образца. Емкостью влажных трещин можно пренебречь. Из закона Ома для участка цепи с переменным напряжением (12) можно выразить комплексное сопротивление эквивалентной электрической схемы замещения, т.е. эффективный импеданс исследуемого угольного образца:

$$\underline{Z}_{\text{eff}} = \underline{U} / \underline{I}, \tag{14}$$

где $\underline{U}$ – переменное напряжение, приложенное к образцу, $\underline{I}$ – переменный ток, протекающий в цепи. Импеданс $\underline{Z}_{\text{eff}}$ параллельной RC-цепи (рис. 1) – величина, обратная эффективной комплексной проводимости (адмиттансу) $\underline{Y}_{\text{eff}}$, поэтому он выражается соотношением

$$\underline{Z}_{\text{eff}} = \frac{1}{\underline{Y}_{\text{eff}}} = \frac{1}{1/R_{\text{eff}} + i\omega C_{\text{eff}}} = \frac{R_{\text{eff}}}{1 + i\omega C_{\text{eff}} R_{\text{eff}}}. \tag{15}$$



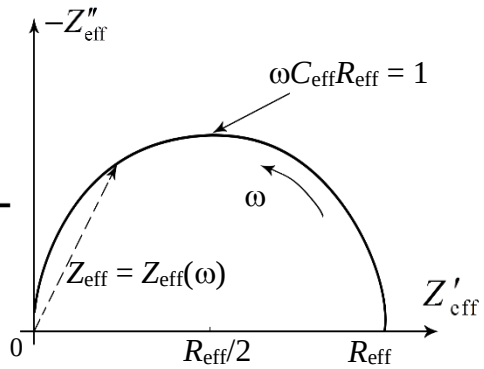


Рис. 1. Эквивалентная электрическая схема замещения угольного образца, содержащего трещины

Рис. 2. Диаграмма Найквиста (годограф импеданса) влажного угольного образца, содержащего систему случайно ориентированных трещин

Выделяя действительную и мнимую части эффективного импеданса, получаем

$$\underline{Z}_{\text{eff}} = Z'_{\text{eff}} + iZ''_{\text{eff}}, \tag{16}$$

где

$$Z'_{\text{eff}} = \frac{R_{\text{eff}}}{1+\left(\omega C_{\text{eff}} R_{\text{eff}}\right)^2}, \quad Z''_{\text{eff}} = \frac{-\omega C_{\text{eff}} R_{\text{eff}}^2}{1+\left(\omega C_{\text{eff}} R_{\text{eff}}\right)^2}. \tag{17}$$

Выражения (16) и (17) дают частотные зависимости действительной и мнимой частей импеданса угольного образца. Зная их, можно найти частотную зависимость тангенса угла потерь

$$\text{tg}\delta = Z''_{\text{eff}} / Z'_{\text{eff}} = -\omega C_{\text{eff}} R_{\text{eff}}, \tag{18}$$

а также построить диаграмму Найквиста (годограф импеданса) угольного образца. Из выражений (17) следует связь

$$Z''_{\text{eff}} = -\omega C_{\text{eff}} R_{\text{eff}} Z'_{\text{eff}}. \tag{19}$$

Используя выражения (17) и (19), можно показать, что годограф импеданса описывается уравнением

$$\left(Z'_{\text{eff}} - R_{\text{eff}}/2\right)^2 + \left(Z''_{\text{eff}}\right)^2 = \left(R_{\text{eff}}/2\right)^2, \tag{20}$$

которое представляет собой уравнение окружности в координатах $Z'_{\text{eff}} - Z''_{\text{eff}}$. Физический смысл имеет только верхняя часть полуокружности, показанная на рис. 2 (годограф импеданса). Ее радиус равен $R_{\text{eff}}/2$, а центр расположен на оси Z'_{eff} на расстоянии $R_{\text{eff}}/2$ от начала координат. Если частота переменного тока ω растет (в пределе $\omega \to \infty$), то импеданс параллельной *RC*-цепи (см. рис. 1) стремится к нулю, т.е. емкость C_{eff} шунтирует резистор R_{eff}. При нулевой частоте ($\omega = 0$) емкостное сопротивление C_{eff} становится бесконечно большим, т.е. весь ток протекает через резистор, и соответственно $\underline{Z}_{\text{eff}} \approx Z'_{\text{eff}} \approx R_{\text{eff}}$. Согласно (16), (17) имеем

$$\underline{Z}_{\text{eff}}^{\infty} = \lim_{\omega\to\infty} \underline{Z}_{\text{eff}}(\omega) = 0, \quad \underline{Z}_{\text{eff}}^{0} = \lim_{\omega\to 0} \underline{Z}_{\text{eff}}(\omega) = R_{\text{eff}}. \tag{21}$$

Чтобы воспользоваться полученными выражениями для импеданса (16), (17), необходимо найти эффективную емкость образца C_{eff}, которая будет функцией коэффициента трещиноватости υ_g.

Поскольку мы предположили, что трещины имеют форму сплюснутого эллипсоида вращения с полярной полуосью *c* и радиусом экватора *a*, то легко показать, что каждая трещина, заполненная газообразным флюидом, обладает электрической емкостью

$$C_0 = \frac{\pi\varepsilon\varepsilon_0 a^2}{c} \approx \frac{\pi\varepsilon_0 a^2}{c}, \tag{22}$$

где ε_0 – диэлектрическая постоянная вакуума.

Рассмотрим отдельную изолированную газонаполненную трещину, находящуюся внутри проводящей угольной матрицы. Пусть напряженность **E** переменного электрического поля и вызванная ею плотность тока **j** в образце

направлены вдоль некоторой оси *Oz* (рис. 3). Если трещина ориентирована произвольным образом по отношению к направлению напряженности электрического поля **E**, т.е. вектор нормали **n** к плоскости трещины составляет угол θ с осью *Oz*, то ток смещения внутри трещины будет создаваться проекцией напряженности электрического поля, ортогональной плоскости трещины, т.е. $\mathbf{E}_\perp \parallel \mathbf{n}$, причем $E_\perp = E\cos\theta$. Проекция же электрического поля, параллельная плоскости трещины, т.е. $\mathbf{E}_\parallel \perp \mathbf{n}$, будет вызывать только токи проводимости, обтекающие трещину, которые были учтены нами в предыдущем разделе при рассмотрении сопротивления угля на постоянном токе.

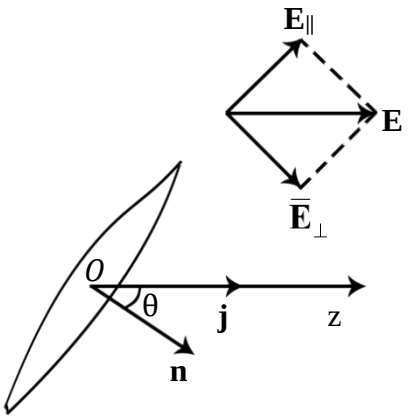


Рис. 3. Ориентация произвольной трещины относительно электрического поля

Найдем эффективную емкость, создаваемую всей совокупностью произвольно ориентированных трещин образца. Если предположить, что трещины являются примерно одинаковыми, имеющими емкость, равную C_0, которая определяется выражением (4), то полную эффективную емкость образца угля, содержащего трещины, можно определить следующим образом. Поскольку трещины, расположенные в слое толщиной, меньшей, чем среднее расстояние между трещинами, можно отождествить с системой конденсаторов, соединенных параллельно, то их емкости складываются, и результирующая емкость такой системы трещин оказывается равной

$$\mathrm{C}_{||} = \sum_{i=1}^{\mathrm{N}_{\mathrm{cr}\parallel}^{(d)}} \mathrm{C}_0(\theta_\mathrm{i}, \varphi_\mathrm{i}) = C_0 \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \sum_{i=1}^{\mathrm{N}_{\mathrm{cr}\parallel}^{(d)}} \cos\theta_\mathrm{i} = 2\pi C_0 \sum_{i=1}^{\mathrm{N}_{\mathrm{cr}\parallel}^{(d)}} \cos\theta_\mathrm{i} \,. \qquad (23)$$

Так как число сухих трещин в образце достаточно велико $N_{\mathrm{cr}}^{(d)} >> 1$, дискретную сумму в (23) можно заменить интегралом. С учетом симметрии трещин относительно плоскости их экватора из (23) получаем

$$\mathrm{C}_{||} = 4\pi C_0 \left(N_{\mathrm{cr}}^{(d)}\right)^{2/3} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos\theta \mathrm{d}\theta = 8\pi \mathrm{C}_0 \left(N_{\mathrm{cr}}^{(d)}\right)^{2/3} = 8\pi(1-k)\upsilon^{1/3} C_0 \frac{V^{1/3}}{\upsilon_0^{1/3}} \,, \qquad (24)$$

где υ – коэффициент трещиноватости угля, k – доля трещин, наполненных влагой, υ_0 – объем одной трещины, $V = Sd$ – полный объем образца. Чтобы определить полную эффективную емкость образца, следует найти общую емкость всех слоев, соединенных последовательно. С учетом статистической однородности образца емкости всех этих слоев можно считать одинаковыми и равными $C_{||}$. Тогда результирующая эффективная емкость образца оказывается равной

$$C_{\text{eff}} = \left(C_{||} / N_{\text{cr}}^{1/3}\right) = 8\pi(1-k)C_0 N_{\text{cr}}^{1/3} = 8\pi(1-k)C_0\upsilon^{1/3}\left(V/\upsilon_0\right)^{1/3}. \qquad (25)$$

Чтобы получить импеданс на переменном токе влагонасыщенного угля, содержащего трещины, следует выражение (25) подставить в формулы (17). Используя выражения (17), строим годограф импеданса угольного образца. Как известно, для частоты ω_m, отвечающей максимуму годографа (рис. 2), выполняется соотношение

$$2\pi f_m C_{\text{eff}}(\upsilon) R_{\text{eff}}(\upsilon) = 1. \qquad (26)$$

Подставляя в уравнение (26) выражения (11) и (25), получаем неявное выражение для нахождения коэффициента трещиноватости исследуемого угольного образца

$$\frac{16\pi^2(1-k)\upsilon^{1/3} f_m C_0 R_0 \left(V/\upsilon_0\right)^{1/3}}{1+(8/9)(5k-1)\upsilon} = 1. \qquad (27)$$

Отсюда следует, что коэффициент трещиноватости υ выражается соотношением

$$\upsilon = \frac{1}{16^3\pi^6(1-k)^3 f_m^3 C_0^3 R_0^3 V/\upsilon_0 - 8/3(5k-1)}. \qquad (28)$$

Для численной оценки коэффициента υ необходимо знать параметры k, f_m, C_0, R_0. Доля трещин, заполненных влагой, k обычно определяется открытой трещиноватостью (пористостью) образца и составляет 0.6–0.7. Частота f_m, отвечающая максимуму годографа, находится методами импедансной спектроскопии. Величину активного сопротивления угольной матрицы R_0 можно взять из эксперимента, измеряя статическое сопротивление $R_s(p_{\max})$ высушенного образца угля в условиях высокого гидростатического давления вплоть до нескольких гигапаскалей, когда пористость и трещиноватость угля практически подавлены. Величину электрической емкости отдельной трещины C_0 можно рассчитать, используя формулу (22). Тогда получим $C_0 \approx 2.8\cdot10^{-13}$ F. Объем υ_0 изолированной трещины находим, используя формулу для объема эллипсоида вращения

$$\upsilon_0 = \frac{4}{3}\pi a^2 c \approx 4\cdot10^{-14}\ \text{m}^3. \qquad (29)$$

Подстановка в формулу (28) этих значений физических величин, а также найденных из эксперимента величин f_m и R_0 дает возможность оценить численное значение коэффициента трещиноватости угля υ, которое оказывается приблизительно равным 0.2, или 20%. Если же известен коэффициент υ, то формула (28) позволяет найти величину k, т.е. долю трещин, заполненных влагой.

4. Заключение

Развитая выше теория позволяет выразить через коэффициент трещиноватости как статическое сопротивление угольного образца, так и его комплексное сопротивление (импеданс). Используя развитую теорию для расчета комплексного импеданса и проводя импедансные измерения, можно найти коэффициент трещиноватости ископаемого угля, содержащего влагу. Для этого необходимо на основе измерений действительной и мнимой частей импеданса построить диаграмму Найквиста (годограф импеданса) исследуемого образца и определить частоту f_m переменного напряжения, отвечающую максимуму годографа. Кроме того, необходимо измерить статическое сопротивление обезвоженного угольного образца при высоком гидростатическом давлении ($p \geq 1$ GPa). Зная долю трещин, заполненных влагой, k и рассчитав электрическую емкость, создаваемую изолированной трещиной C_0, можно по формуле (28) найти коэффициент трещиноватости ископаемого угля. Проведенная нами численная оценка коэффициента трещиноватости υ угля дает вполне разумную его величину.

1. *Э.П. Фельдман, Е.А. Винник, Я.И. Грановский, Н.А. Калугина*, Физико-технические проблемы горного производства. Сборник научных трудов, ИФГП НАН Украины, вып. 13, 39 (2010).
2. *Э.П. Фельдман, Е.А. Винник, Я.И. Грановский, Н.А. Калугина*, Физико-технические проблемы горного производства. Сборник научных трудов, ИФГП НАН Украины, вып. 14, 54 (2011).
3. *Р.Л. Салганик*, ИФЖ **27**, 1069 (1974).
4. *С.В. Хорьков*, Письма в ЖТФ **31**, вып. 10, 35 (2005).
5. *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц*, Теоретическая физика, Т.8. Электродинамика сплошных сред, Наука, Москва (1982).

L.I. Stefanovich, E.P. Feldman, A.K. Kirillov

IMPEDANCE SPECTROSCOPY OF FOSSIL COAL INCLUDING CRACKS. II. THE MOISTURE SATURATED SAMPLE

The influence of the moist coal cracking on the complex resistance (impedance) is studied theoretically with using the model of effective medium. It is shown that the cracks with the volume moisture contained promote to increasing of the coal dc conductance. At the same

time, dry (gas-filled) cracks render the influence of two kinds: on the one hand, they obstruct the passage of direct current by producing the additional active resistance; on the other hand, they play the role of ac capacitors, by passing the displacement currents due to the polarization effects. In the model of randomly oriented cracks, the contribution of the cracks to the imaginary part of the ac impedance on the sample is found. Subject to aforesaid, the analytical expressions for the complex impedance of a water-saturated coal and the tangent of loss angle are obtained. It is shown that using the Nyquist diagram, one can obtain a simple equation for finding the coefficient of coal cracking. The solving of this equation allows an evident expression for the cracking coefficient through the characteristics of coal measured by the methods of impedance spectroscopy. The evaluation of the cracking coefficient for coals of an average metamorphism stage is carried out.

Keywords: coal cracking, impedance spectroscopy, equivalent electric scheme, effective impedance, moist sample, effective capacity, Nyquist diagram, frequency dependences of coal impedance

Fig. 1. The equivalent electric chart of substitution for coal example containing cracks

Fig. 2. The Nyquist diagram (the hodograph of impedance) for the moist coal sample containing the system of randomly oriented cracks

Fig. 3. The orientation of an arbitrary crack with respect to the electric field

PACS: 68.43.h

В.А. Васильковский[1], М.М. Довбнич[2], Я.В. Мендрий[2]

ПАРАМЕТРЫ АДСОРБЦИИ МЕТАНА НА ПОВЕРХНОСТИ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ В ДИАПАЗОНЕ КОМНАТНЫХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ ДО 0.1 МРа

[1]Институт физики горных процессов НАН Украины
[2]Днепропетровский национальный горный университет

Статья поступила в редакцию 12 марта 2016 года

Объемным методом изучена адсорбция метана на углях в диапазоне давлений меньше 0.1 МРа. Обнаружена корреляция между объемом и теплотой образования адсорбированного слоя метана в метаморфическом ряду ископаемых углей. Изменения параметров адсорбции в указанном ряду объясняются изменениями химического потенциала локального окружения и вследствие этого искажениями распределения зарядовой плотности электронов вблизи центров сорбции.

Ключевые слова: метан, уголь, адсорбция, энергия связи, теплота

Об'ємним методом вивчено адсорбцію метану на вугіллі в діапазоні тисків менше 0.1 МРа. Виявлено кореляцію між об'ємом адсорбованого шару метану й теплотою його формування в метаморфічному ряді викопного вугілля. Зміна параметрів адсорбції у зазначеному ряді пояснюється змінами хімічного потенціалу локального оточення і внаслідок цього спотвореннями розподілу зарядової щільності електронів поблизу центрів сорбції.

Ключові слова: метан, вугілля, адсорбція, енергія зв'язку, теплота

Введение

Сценарий движения метана в угольном пласте зависит не только от механических свойств угля, но и от параметров газовой подсистемы, фазового состояния метана, его распределения в веществе угля. Поэтому разработка физических методов определения фазовых состояний метана, его объема и формы распределения в веществе угля остается актуальной задачей.

История изучения системы уголь−метан позволяет предположить, что в общем случае имеет смысл говорить о четырех видах состояний метана: 1) свободном газе в макропорах и трещинах, 2) конденсированном состоянии при объемном заполнении микропор, 3) абсорбированном, с образованием твердого раствора метана в угле и 4) адсорбированном состоянии на поверхности угля [1].

© В.А. Васильковский, М.М. Довбнич, Я.В. Мендрий, 2016

В литературе подробно освещены первые три состояния. Дискутируется также их роль в формировании газоносности угля. Представления об адсорбированном состоянии молекул газа востребованы в основном для описания сорбции в порах угля или доказательства существования газового конденсата низкой плотности как, например, в модифицированной теории объемного заполнения микропор [2,3].

Информация об адсорбции молекул газа на ископаемом угле представлена в литературе данными о низкотемпературной сорбции азота [4,5]. Попытки оценить количество «поверхностного» газа при более высоких температурах, характерных для естественного залегания угольного пласта, терпели неудачу, поскольку он теряется еще во время расконсервации системы уголь–газ. Кроме того, как следует из работы [6], адсорбция в указанных условиях почти на два порядка слабее, чем при температурах, близких к переходу газа в жидкое состояние.

Первая информация о количестве метана на угле *в диапазоне комнатных температур* появилась сравнительно недавно [7,8]. Это стало возможным после разработки соответствующих методов измерений. Их апробация проводилась с использованием одного образца каменного угля, поэтому обсуждение результатов в указанных работах касалось только уточнения деталей реализации методов. Для выявления особенностей образования адсорбционного слоя у поверхности угля нужны экспериментальные данные с использованием углей всего метаморфического ряда. Известно, что объем адсорбции зависит от площади поверхности сорбента, количества свободных центров сорбции и энергии связи газа с веществом угля. Логично предположить, что значение этих факторов неодинаково для углей различной степени метаморфизма и зависит также от давления газа. Последнее обстоятельство, а именно зависимость от давления и связанное с этим различие экспериментальных методик побудили автора представить полученный материал в виде отдельных публикаций о параметрах адсорбции при давлениях больше и меньше 0.1 MPa.

Целью исследований является установление закономерностей изменения объема адсорбции метана и энергии его взаимодействия с открытой поверхностью ископаемых углей в ряду метаморфизма. В данной статье представлены результаты, полученные при давлениях метана ниже 0.1 MPa.

Экспериментальная часть

Для исследований использовали установку, позволяющую производить прецизионные измерения давления (или объема) и регистрировать экспериментальные данные в режиме реального времени [9]. Ее основными элементами являются два сосуда, сообщение между которыми регулируется вентилем. Первый сосуд известного объема заполнен газом (гелием, неоном или метаном), давление которого измеряется датчиком давления, второй – представляет собой вакуумированную металлическую капсулу с измельченным

углем. В исходном состоянии сообщение между сосудами отсутствует. После открывания вентиля газ из первого сосуда устремляется в капсулу, где он заполняет пустоты, сорбируется углем, в том числе и на его открытой поверхности. В ходе этого процесса изменение давления P газа в сосуде известного объема регистрируется с интервалом 0.65 s датчиком давления. Чувствительность датчика с аналогово-цифровым преобразователем менее 1 Pa.

Продолжительность выполнения всех операций, начиная с заполнения капсулы углем и завершая регистрацией изменения давления в сосуде известного объема, составляла не более 20 min. По завершении измерений капсулу вскрывали, а уголь после его удаления из капсулы взвешивали на аналитических весах. Опыты проводили при температуре 25°C. Сосуд известного объема и капсула были размещены в термостате, благодаря чему дрейф температуры газа не превышал одного градуса за 150 min.

В качестве сорбентов отобраны образцы углей 12 шахтопластов Донецкого бассейна с содержанием летучих веществ от 4 до 42%. Образцы измельченного угля в гранулах размером 0.2–0.25 mm массой 70 g предварительно прогревали в вакууме при T = 100°C в течение 180 min, после чего с помощью спектрометра ЯМР проводили контроль на отсутствие влаги. Каждый образец угля перед экспериментом ссыпали в металлическую капсулу и уплотняли, затем капсулу вакуумировали и изолировали от остальных элементов установки с помощью зажимов. Для экспериментов использовали газы, степень чистоты которых составляла 99.998.

Согласно методу регистрировали ход истечения гелия и метана из сосуда известного объема в капсулу с углем. Величину адсорбции определяли по разности объемов этих газов, поступивших в капсулу к моменту времени τ, равному времени истечения гелия. Такой временной критерий выбран для того, чтобы метан как менее вязкий газ заполнял такой же объем пустот в трещинах и макропорах, что и гелий. (Согласно исследованиям [10,11] внедрение гелия в микропоры угля настолько слабо, что в данной методике им можно пренебречь.)

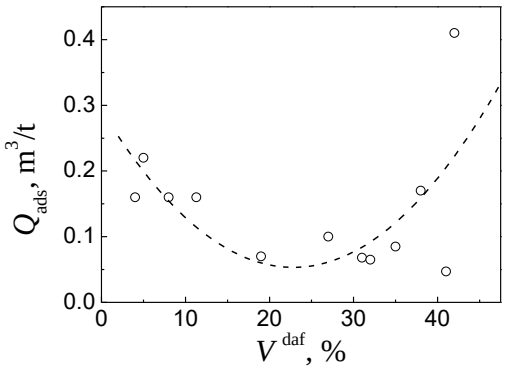
Удельный объем адсорбированного метана при нормальном давлении $P_n = 10^5$ Pa вычисляли по формуле

$$Q_{\text{ads}} = V\left(\frac{P_0}{P_2} - \frac{P_0}{P_1}\right)\frac{P_2}{mP_n},$$

где P_0 − начальное давление в сосуде известного объема; P_1 и P_2 − давление соответственно гелия и метана в сосуде к моменту времени τ; m − масса угля; V − объем сосуда.

На рис. 1 показаны результаты измерений адсорбции при давлении $P_2 \approx 95$ kPa на углях метаморфического ряда. Зависимость Q_{ads} от содержания летучих веществ обнаруживает минимум, что может быть вызвано в равной мере малой площадью открытой поверхности угля, низкой концентрацией

сорбционных центров, а также сравнительно невысокой энергией связи метана с открытой поверхностью вещества угля.



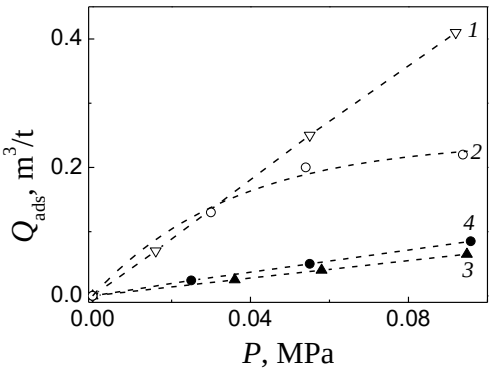


Рис. 1. Характер зависимости величины адсорбции метана Q_{ads} от содержания летучих веществ V^{daf} в ископаемом угле. Размер гранул угля в навесках 0.2–0.25 mm, давление метана 95 kPa, температура 298 K

Рис. 2. Изменение емкости адсорбционного слоя метана Q_{ads} на открытых поверхностях угля при изменении давления P газовой среды в диапазоне $P < 0.1$ MPa для углей шахт «Трудовская» (кривая *1*), им. газеты «Известия» (*2*), им. А.Ф. Засядько (*3*), им. Е.Т. Абакумова (*4*)

Иная картина наблюдается для углей низкой метаморфизации и антрацитов: объем адсорбированного на их поверхности метана заметно возрастает (штриховой линией показана интерполяционная кривая зависимости Q_{ads} от V^{daf}). Угли шахт «Трудовская» (V^{daf} = 42%) и им. Е.Т. Абакумова (V^{daf} = 38%) проявляют себя как материалы с открытыми порами большого сечения, которые обеспечивают быстрый доступ молекулам метана к большой сорбирующей поверхности. В случае антрацитов и «тощих» углей наличие пор большого сечения маловероятно. Поэтому повышение адсорбции Q_{ads} для этих материалов может указывать на сравнительно большую энергию связи метана с поверхностью антрацитов. Чтобы перейти от предположений к фактам, изучали адсорбцию Q_{ads} при других равновесных давлениях.

Рис. 2 иллюстрирует характер зависимости адсорбции Q_{ads} от давления метана P для углей нескольких шахт. (Абсолютная погрешность определения объема Q_{ads} при малых давлениях газа составляет ±0.02 cm^3/g.) Видно, что зависимость Q_{ads} от P для углей с большим (~ 38%) выходом летучих близка к линейной. Это можно объяснить в рамках представлений о том, что уголь низкой метаморфизации имеет большую открытую поверхность, доступ газа к которой обеспечивается порами и трещинами большого сечения. При этом сорбция метана еще не достаточно велика для того, чтобы заполнить все «посадочные места» на поверхности. В антраците, наоборот, уже в диапазоне давлений метана до 0.1 MPa заметны проявления эффекта насыщения: зависимость Q_{ads} от P носит нелинейный характер, указывая на скорое заполнение всех посадочных мест на открытой поверхности антрацита; уже при малых

давлениях метана происходит насыщение адсорбционного слоя на поверхности гранул антрацита.

Для понимания физики образования адсорбционного слоя представляют интерес сведения об энергии связи метана с открытой поверхностью угля. Такая информация может быть получена при изучении теплоты адсорбции E метана на углях.

Как известно, измерения теплоты адсорбции могут быть прямыми (при помощи калориметрических методов) или косвенными (основанными на измерениях адсорбированных объемов). Величина адсорбции a определяется временем τ, в течение которого молекула газа находится у поверхности адсорбента. Согласно уравнению Френкеля [6] среднее время жизни молекулы на поверхности $\tau = \tau_0 \exp(E/RT)$, где τ_0 – период колебаний адсорбированной молекулы, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. Поэтому для адсорбции a справедливо выражение

$$a(T) = a_0 \exp(E / RT)\,. \tag{1}$$

Чтобы получить формулу для численного расчета теплоты адсорбции, найдем частную производную по температуре логарифма уравнения (1), приняв обозначение $a(T) = Q_{\text{ads}}(T)$:

$$\frac{\partial \ln Q_{\text{ads}}}{\partial T} = -\frac{E}{RT^2} \text{ (при постоянном давлении адсорбата).} \tag{2}$$

В этом уравнении Q_{ads} − удельный объем адсорбированного газа, который адсорбируется на поверхности единицы массы адсорбента (угля). Если известны значения Q_{ads} при температурах T_1 и T_2, можно получить выражение для численного расчета теплоты адсорбции:

$$E = \frac{RT_1T_2}{\left(T_2 - T_1\right)} \ln\left[\frac{Q_1}{Q_2}\frac{P_2}{P_1}\right]. \tag{3}$$

В этом выражении введен множитель P_2/P_1 для приведения объема адсорбированного метана Q_2, полученного при температуре T_2 и давлении газа P_2, к величине адсорбции при давлении P_1.

Результаты измерений теплоты адсорбции E на углях представлены на рис. 3. Заметно, что измеренные значения E меньше теплоты, определяемой с помощью прямых калориметрических измерений (8−20 kJ/mol) [12]. Это может быть связано с тем, что в последнем случае измерения ведутся при малых (несколько десятков паскаль) равновесных давлениях газов и низких температурах, при которых возможна частичная конденсация газа.

Вторая причина в том, что теплота адсорбции всегда самая большая при заполнении первого сорбционного слоя. И, наконец, третья причина, которая имеет непосредственное отношение к свойствам угольного вещества, − в наших опытах изучалось взаимодействие с *открытой поверхностью* угля, в то время как в упомянутых работах получали информацию о теплоте сорбции,

т.е. энергии взаимодействия с углем молекул газа, *внедренных в вещество* угля. Это случай, когда газовые молекулы окружены веществом угля со всех сторон.

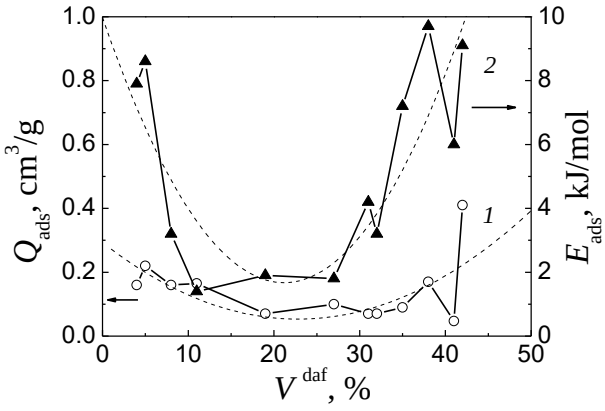


Рис. 3. Параметры адсорбции метана на ископаемых углях с различным содержанием летучих веществ: ○ − объем Q_{ads} адсорбированного метана; ▲ − теплота адсорбции E метана; штрихпунктирной линией показаны графики интерполяционных функций *1* и *2* с наименьшим среднеквадратичным отклонением от экспериментальных данных

Интересно сравнить, как изменяется адсорбция и теплота адсорбции E метана при равновесном давлении ~ 95 kPa в метаморфическом ряду углей.

Как видно из рис. 3, экспериментальные данные для Q_{ads} и E имеют существенные отклонения от численных значений интерполяционных функций. По-видимому, это связано с тем, что количество метана в адсорбционном слое зависит не только от температуры или энергии связи метана с углем, но и от концентрации сорбционных центров на поверхности, от того, насколько поверхность открыта, доступна для молекул метана. Несмотря на указанные отклонения, графическое построение интерполяционных функций весьма полезно. Их визуальный анализ позволяет выявить тенденции в характере зависимости объема адсорбции метана и соответствующей ей теплоты от содержания летучих веществ в углях. Заметен похожий − близкий к параболическому − вид обеих зависимостей. Эта схожесть объясняется физикой образования у поверхности угля повышенной концентрации метана. Адсорбция метана вызвана взаимодействием его молекул с веществом угля, энергия которого характеризуется теплотой адсорбции E или, в случае открытой поверхности, энергией связи $E = E_{bind}$ молекул метана с сорбционными центрами на угле.

Высокие и близкие по величине значения E для антрацитов и углей низкой метаморфизации позволяют полагать, что центры сорбции на поверхности таких углей имеют одинаковую химическую природу. Если это так, то в углях средней степени метаморфизма следует допустить наличие включений сорбирующих центров другой химической природы, поляризующий потенциал которых значительно слабее, чем в первом случае.

Такая интерпретация зависимости энергии E от V^{daf} подтверждается результатами исследований структуры макромолекул углей методом комбинационного рассеяния света (КРС) [13−15]. Спектр частот КРС в антрацитах, кроме узкой D-полосы, присущей графиту, содержит G-полосу, которую связывают с рассеиванием на дефектах графитовой структуры. Дефекты могут

быть обусловлены неупорядоченностью сеток атомов углерода и деформацией гексагональных ячеек в периферийной зоне углеродных пачек. Кроме этого, у крайних углеродных атомов изменяется локальное окружение, которое сопровождается искажениями распределения зарядовой плотности электронов углерода. Такие искажения индуцируют дипольный момент у молекул метана, что приводит к их адсорбции на антраците.

В углях низкой метаморфизации, несмотря на меньшее влияние углерода графитоподобных кластеров, его роль принимает на себя углерод метильной и метиленовой групп в алифатических цепях, которыми богаты указанные угли [16].

Более низкая энергия связи метана с углями в интервале V^{daf} от 15 до 25% может быть обусловлена тем, что в отличие от предыдущего случая здесь объем С–Н-групп значительно уменьшен, в результате чего становится заметным сорбирующий эффект других функциональных групп, содержащих кислород, азот и серу. Их сорбционный потенциал, видимо, достаточно мал по сравнению с элементами, включающими углерод, что приводит к уменьшению среднего значения параметра E. Изложенные соображения не противоречат результатам измерений КРС на ископаемых углях.

В заключение отметим, что предложенное объяснение особенностей изменения параметров адсорбции E и Q_{ads} в метаморфическом ряду углей следует рассматривать только как один из возможных вариантов интерпретации экспериментальных данных.

Выводы

Установлена закономерность изменения объема адсорбционного слоя метана на открытой поверхности ископаемых углей метаморфического ряда в диапазоне комнатных температур при давлениях свободной фазы метана меньше 0.1 MPa. Обнаружено, что адсорбция максимальна для углей с содержанием летучих веществ более 32% и менее 12% и определяется в основном энергией связи метана с веществом угля.

Впервые экспериментально измерена дифференциальная теплота адсорбции метана на поверхности ископаемых углей. Обнаружено, что характер ее изменения в ряду метаморфизма подобен выявленному для объема метана в адсорбционном слое: теплота максимальна на краях метаморфического ряда и минимальна в его средней части. Изменение энергии взаимодействия метана с открытой поверхностью вещества углей различной степени метаморфизации объясняется изменением химического потенциала в окрестности сорбирующих центров.

1. *А.Д. Алексеев*, Физика угля и горных процессов, Наукова думка, Киев (2010).
2. *M.M. Dubinin*, in: Chemistry and Physics of Carbon, P.L. Walker, Jr. (ed.), Marcel Dekker New York (1966), p. 51–120.

3. *М.М. Дубинин*, ЖФХ **39**, 1305 (1965).
4. *H. Gan, S.P. Nandi, P.L. Walker, Jr.*, Fuel **51**, 272 (1972).
5. *И.Л. Эттингер, Н.В. Шульман*, Распределение метана в порах ископаемых углей, Наука, Москва (1975).
6. *Я.И. Френкель*, Кинетическая теория жидкостей, Наука, Ленинград (1975).
7. *В.А. Васильковский*, Горноспасательное дело: сб. науч. тр., НИИГД, Донецк (2011), с. 45–52.
8. *А.Д. Алексеев, В.А. Васильковский, Я.В. Шажко*, Физико-технические проблемы горного производства: сб. науч. трудов, ИФГП НАН Украины, Донецк (2007), вып. 10, с. 29–38.
9. *В.А. Васильковский, А.Н. Молчанов, С.Е. Дегтярь*, Физико-технические проблемы горного производства: сб. науч. трудов, ИФГП НАН Украины, Донецк (2010), вып. 13, с. 5–17.
10. *В.А. Васильковский*, Горноспасательное дело: сб. науч. трудов, НИИГД «Респиратор», Донецк (2013), вып. 50, с. 54–59.
11. *В.А. Васильковский*, Физико-технические проблемы горного производства: сб. науч. тр., ИФГП НАН Украины, Донецк (2013), вып. 16, с. 18–32.
12. *С. Грэг, К. Синг*, Адсорбция, удельная поверхность, пористость, Мир, Москва (1984).
13. *F. Tuinstra, J.L. Koenig*, J. Chem. Phys. **53**, 1126 (1970).
14. *S. Potgieter-Vermaak, N. Maledi, N. Wagner, J.H.P. Van Heerden, R. Van Grieken, J.H. Potgieter*, Journal of Raman Spectroscopy **42**, 123 (2011).
15. *А.Д. Алексеев, Е.В. Ульянова, В.В. Трачевский, Л.И. Иващук, С.В. Зимина*, ФТВД **20**, № 3, 126 (2010).
16. *А.Т. Айруни*, Прогнозирование и предотвращение газодинамических явлений в угольных шахтах, Наука, Москва (1987).

V.A. Vasilkovskiy, M.V. Dovbnich, Ya.V. Mendrii

THE PARAMETERS OF METHANE ADSORPTION ON THE SURFACE OF FOSSIL COAL AT THE ROOM TEMPERATURE AND WITHIN THE PRESSURE RANGE UP TO 0.1 MPa

Methane adsorption on coals has been studied at the pressure below 0.1 MPa by the volume method. A correlation has been observed between the volume and the heat of formation of the adsorbed methane layer in the metamorphic series of coals. Differences in the parameters of adsorption in the series are explained by the changes of the chemical potential of the local environment and, consequently, distortions of the distribution of the charge density of electrons near the adsorption centers.

Keywords: methane, coal, adsorption, binding energy, heat

Fig. 1. Methane adsorption Q_{ads} vs the content of volatile matters V^{daf} in fossil coal. The coal granule size is 0.2–0.25 mm, the methane pressure is 95 kPa, the temperature is 298 K

Fig. 2. Capacity of the methane adsorption layer Q_{ads} on the open coal surface in the gas pressure P range of $P < 0.1$ MPa in the coal of Trudovskaya mine (curve *1*), mine named

after Izvestiya magazine (*2*), mine named after A.F. Zasyad'ko (*3*), mine named after E.T. Abakumov (*4*)

Fig. 3. Parameters of the methane adsorption on fossil coals with the varied content of volatile matters: ○ − the volume of the adsorbed methane Q_{ads}; ▲ − the methane adsorption heat E; the dashed line marks the interpolation functions *1* and *2* with the least mean square deviation from the experimental data

PACS: 02.10.De, 02.30.Tb, 45.20.–d, 45.50.–j

С.В. Терехов

ФИЗИКО-ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИПЕРПРОСТРАНСТВА. III. ЦЕЛЛЯРНЫЙ И СУБСТАНЦИОНАЛЬНЫЙ ОПЕРАТОРЫ. ДЕФЕКТ КВАТЕРНИОННОЙ ПРОИЗВОДНОЙ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины

Статья поступила в редакцию 5 мая 2014 года

Предложен дифференциальный кватернионный анализ и исследованы волновые свойства сплошных сред. Получены правило вычисления гиперкомплексной производной от произведения двух кватернионных функций и выражение для дефекта этой производной, обращение в нуль которого приводит к классическому выражению для производной от произведения двух вещественных или комплексных функций.

Ключевые слова: локальные свойства, частная производная, кватернион, волна

Запропоновано диференціальний кватерніонний аналіз і досліджено хвильові властивості суцільних середовищ. Отримано правило обчислення гіперкомплексної похідної від добутку двох кватерніонних функцій і вираження для дефекту цієї похідної, перетворення на нуль якого призводить до класичного вираження для похідної від добутку двох дійсних або комплексних функцій.

Ключові слова: локальні властивості, приватна похідна, кватерніон, хвиля

1. Введение

Для исследования локальных свойств материального объекта проводят его разбиение на малые целлы ([1, с. 103]; от лат. *cella* – внутренняя ограниченная часть помещения). При выводе уравнений эволюционных преобразований локальной области во времени используют частную (целлярную) производную (в безразмерных единицах [2]) $\frac{\partial}{\partial\tau}$, а в пространстве – оператор Гамильтона (оператор «набла»):

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} = \mathbf{i}\frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j}\frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k}\frac{\partial}{\partial z}. \tag{1}$$

Если центр масс целлы перемещается со скоростью $\mathbf{u}$, то в транспортных уравнениях применяют субстанциональную (материальную) производную [1,3] $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\partial}{\partial\tau} + \mathbf{u}\cdot\nabla$, где второе слагаемое с математической точки зрения определяет

© С.В. Терехов, 2016

производную по направлению скорости, а с физической – является конвективной составляющей движения. Следовательно, частные производные описывают изменения локальной области в случае неподвижного центра масс целлы, а полная производная – при его перемещении.

Сформулируем утверждение, связанное с оператором (1), которое понадобится для последующих рассуждений: для векторных функций пространственных координат **A** и **B** справедливо равенство

$$\left[\left[\mathbf{A}\times\nabla\right]\times\mathbf{B}\right]=\left[\mathbf{A}\times\mathrm{rot}\,\mathbf{B}\right]+\left(\mathbf{A}\cdot\nabla\right)\mathbf{B}-\mathbf{A}\,\mathrm{div}\,\mathbf{B}, \tag{2}$$

здесь операции ротора (вихрь) $\mathrm{rot}\,\mathbf{B}=\left[\nabla\times\mathbf{B}\right]$ и дивергенции (расходимость векторных линий) $\mathrm{div}\mathbf{B}=\nabla\cdot\mathbf{B}$ (см. формулы (4) и (16) работы [2]). Отметим, что для любой скалярной ϕ и векторной **B** функций справедливы соотношения: $\mathrm{rot}(\nabla\phi)\equiv 0$, $\mathrm{div}(\mathrm{rot}\mathbf{B})\equiv 0$ и $\mathrm{div}(\nabla\phi)=\Delta\phi$ ($\Delta=\nabla\cdot\nabla$ – оператор Лапласа).

Для изучения поведения локальных областей гиперпространства разработаем дифференциальное исчисление кватернионов, т.е. математический аппарат, учитывающий неассоциативность, некоммутативность и изменение произведения кватернионов при комплексном сопряжении (формула (18) работы [2]).

2. Целлярный и субстанциональный операторы

Целлярный оператор $\Diamond$. Для характеристики изменений неподвижной целлы введем в рассмотрение гиперкомплексный 4-градиент (целлярный оператор; оператор «тетра»):

$$\Diamond=\frac{\partial}{\partial\tau}+\gamma\nabla, \tag{3}$$

норма которого

$$\left\|\Diamond\right\|^2=\Diamond\Diamond^*=\Diamond^*\Diamond=\frac{\partial^2}{\partial\tau^2}-\nabla\cdot\nabla=\frac{\partial^2}{\partial\tau^2}-\Delta=-\Box, \tag{4}$$

где $\Box$ – оператор Даламбера.

Производной вдоль кватерниона $A=a+\gamma\mathbf{A}$ назовем произведение этого кватерниона с оператором «тетра»:

$$A\Diamond=a\frac{\partial}{\partial\tau}+\mathbf{A}\cdot\nabla+\gamma\left(a\nabla+\mathbf{A}\frac{\partial}{\partial\tau}-\left[\mathbf{A}\times\nabla\right]\right). \tag{5}$$

Тогда субстанциональной (материальной) производной является производная вдоль безразмерного кватерниона $1+\gamma\mathbf{u}$, т.е. его произведение с целлярным оператором (3):

$$\mathrm{D}=\left(1+\gamma\mathbf{u}\right)\left(\frac{\partial}{\partial\tau}+\gamma\nabla\right)=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}+\gamma\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\mathbf{r}}, \tag{6}$$

здесь $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}=\frac{\partial}{\partial\tau}+\mathbf{u}\cdot\nabla$ и $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\mathbf{r}}=\nabla+\mathbf{u}\frac{\partial}{\partial\tau}-\left[\mathbf{u}\times\nabla\right]$ – субстанциональные производные по времени и пространству соответственно. Эти производные связаны между собой соотношениями

$$S_1=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}-\mathbf{u}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\mathbf{r}}=\left(1-u^2\right)\frac{\partial}{\partial\tau}, \tag{7}$$

$$S_2=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}+\mathbf{u}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\mathbf{r}}=\left(1+u^2\right)\frac{\partial}{\partial\tau}+2\left(\mathbf{u}\cdot\nabla\right). \tag{8}$$

Оператор S_1 описывает гиперцеллярную производную, а оператор S_2 – гиперсубстанциональную производную по времени для частицы, которая движется со скоростью u; для неподвижной частицы операторы S_1 и S_2 совпадают и равны частной производной по времени.

Перепишем субстанциональный оператор (6) в виде

$$\mathrm{D}=\Diamond+\Re, \tag{9}$$

где оператор перемещения целлы $\Re=\gamma\mathbf{u}\Diamond=\mathbf{u}\cdot\nabla+\gamma\left(\mathbf{u}\frac{\partial}{\partial\tau}-\left[\mathbf{u}\times\nabla\right]\right)$ описывает конвективную составляющую движения.

Область гипераналитичности. Функция Лагранжа. Область, в которой для гиперкомплексной функции $F=f(\tau,\mathbf{r})+\gamma\mathbf{F}(\tau,\mathbf{r})$ выполняются равенства

$$\Diamond F=0:\quad\begin{cases}\dfrac{\partial f}{\partial\tau}+\operatorname{div}\mathbf{F}=0,\\[2mm] \dfrac{\partial\mathbf{F}}{\partial\tau}+\operatorname{grad}f-\operatorname{rot}\mathbf{F}=0,\end{cases} \tag{10}$$

назовем областью гипераналитичности (гиперрегулярности) кватернионной функции F. С математической точки зрения первое уравнение системы (10) показывает, что в выделенной целле расходимость векторного поля $\mathbf{F}$ противоположна по знаку скорости изменения скалярной составляющей f кватернионной функции F. Для интерпретации второго уравнения системы (10) обозначим целлярную производную $\frac{\partial\mathbf{F}}{\partial\tau}=\mathbf{X}$, тогда второе уравнение системы (10) отображает теорему Гельмгольца [4, с. 177–178; 5, с. 209–220; 6, с. 59] ($\operatorname{div}\mathbf{F}=0$) с другим выбором вида скалярного потенциала f (например, в работе [6, с. 59] скалярный потенциал f выбран в виде $\operatorname{div}\mathbf{W}=-f$, а в данной работе – в виде $\operatorname{div}\mathbf{W}=f$): $\mathbf{X}=-\nabla f+\operatorname{rot}\mathbf{F}$.

Физическая интерпретация системы равенств (10) состоит в следующем: если векторная часть кватерниона F описывает поток его скалярной составляющей ($\mathbf{F}=f\mathbf{u}=\alpha\nabla f$, α – кинетический коэффициент), то первое уравнение системы (10) описывает локальный закон сохранения величины f (кинетический закон). При этом второе уравнение задает эволюцию потока во времени (т.е. течение) и является динамическим законом. Для полевых переменных первое

уравнение системы (10) описывает калибровку Лоренца (см., напр., [6]), а второе – отсутствие внешних сил и определение внутренних локальных сил. Если же правые части уравнений системы (10) будут отличными от нуля, то первое из них описывает эволюцию скалярной компоненты f кватернионной функции F при наличии источников (или стоков) величины f, а второе – обобщение теоремы Гельмгольца на случай нестационарного векторного поля **F** при наличии внешних сил. Таким образом, использование кватернионной алгебры Гамильтона в сочетании с векторной алгеброй Гиббса позволяет объединить кинетический и динамический аспекты движения целлы. Другими словами, система уравнений (10) отображает дуалистическое единство необратимости и обратимости механического перемещения целлы.

Используя соотношения теории поля [7], легко показать, что система уравнений (10) преобразовывается к виду

$$\begin{cases} \Box f(\tau, \mathbf{r}) = 0, \\ \Box \mathbf{F}(\tau, \mathbf{r}) + 2\,\mathrm{rot}(\mathrm{rot}\,\mathbf{F}) = 0, \end{cases} \tag{11}$$

где первое уравнение системы (11) описывает продольную, а второе – поперечную волну [6]. Система (11) для кватернионной функции записывается в виде $\Diamond^*(\Diamond F) = 0$. Из-за неассоциативности кватернионной алгебры это уравнение отличается от уравнения, гиперкомплексная форма которого имеет вид уравнения Даламбера $\Box F = (\Diamond^*\Diamond)F = 0$ (оно описывает распространение волны, которая движется с предельной скоростью c [6, с. 100]). Эти уравнения совпадают при выполнении равенства $\mathrm{rot}(\mathrm{rot}\,\mathbf{F}) = 0$, общее решение которого можно записать, например, в виде $\mathrm{rot}\,\mathbf{F} = \nabla f$ (случай стационарного векторного поля **F** или отсутствия локальной силы **X**, так как целлярная производная $\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \tau} = \mathbf{X} = -\nabla f + \mathrm{rot}\,\mathbf{F} = 0$) в силу выполнения очевидного равенства $\mathrm{rot}(\nabla f) \equiv 0$. Следовательно, при нарушении равенства $\mathrm{rot}(\mathrm{rot}\,\mathbf{F}) = 0$ поперечная волна с предельной скоростью перемещения c превращается в волну с уравнением распространения, соответствующим второму уравнению (11).

Процесс движения в гиперпространстве может сопровождаться сохранением каких-либо кватернионных функций. Поэтому сформулируем и докажем теорему для таких функций, а также выясним условия, при которых они остаются неизменными.

Теорема 5. Если целла является областью гипераналитичности функции F, то условием сохранения функции F ($\mathrm{D}F = 0$) при движении в гиперпространстве является компланарность векторов **u**, **F** и rot**F**.

Доказательство. В силу того, что целла является областью гипераналитичности функции F, выполняются соотношения системы (10), т.е. $\Diamond F = 0$. С учетом равенства (9) кватернионная функция F сохраняется при движении в гиперпространстве ($\mathrm{D}F = 0$), если выполняется условие $\Re F = 0$. Использование соотношений системы (10) приводит к равенству

$$(\mathbf{u}\cdot\nabla)\mathbf{F}-\mathbf{u}\,\mathrm{div}\,\mathbf{F}=0. \qquad (12)$$

Используя равенство (2), перепишем (12) в виде $\left[\left[\mathbf{u}\times\nabla\right]\times\mathbf{F}\right]-\left[\mathbf{u}\times\mathrm{rot}\,\mathbf{F}\right]=0$. Умножив это соотношение скалярно на вектор **F**, получим выражение $\mathbf{F}\cdot\left[\mathbf{u}\times\mathrm{rot}\,\mathbf{F}\right]=0$, которое указывает на компланарность векторов **F**, **u** и rot**F**. Следовательно, гиперрегулярная кватернионная функция *F* сохраняется при движении целлы в гиперпространстве, если векторы **F**, **u** и rot**F** лежат в одной или параллельных плоскостях.

Например, для кватерниона энергии-импульса (см. формулу (14) работы [7]) уравнения (10) принимают вид:

$$\Diamond\mathbf{P}=0:\begin{cases}\dfrac{\partial\varepsilon}{\partial\tau}+\mathrm{div}\,\mathbf{p}=0,\\[2mm] \dfrac{\partial\mathbf{p}}{\partial\tau}+\mathrm{grad}\,\varepsilon-\mathrm{rot}\,\mathbf{p}=0.\end{cases} \qquad (13)$$

При выполнении условия (12) движение целлы в гиперпространстве происходит так, что сохраняется кватернион энергии-импульса. Первое уравнение системы (13) описывает локальный закон сохранения массы. Второе уравнение (13) с учетом теоремы Гельмгольца (div**A** = 0):

$$\frac{\partial\mathbf{p}}{\partial\tau}=-\nabla U+\mathrm{rot}\,\mathbf{A} \qquad (14)$$

(*U* – потенциальная энергия, **A** – потенциал векторного поля) преобразуем к виду

$$\mathrm{grad}\,\Lambda-\mathrm{rot}\,\mathbf{\Pi}=0\,, \qquad (15)$$

здесь $\Lambda=\varepsilon-U$ – функция Лагранжа, $\mathbf{\Pi}=\mathbf{p}-\mathbf{A}$ – импульс движущейся частицы с учетом потенциала векторного поля. Если потенциальная энергия *U* не зависит явно от времени, то первое уравнение системы (13) запишется в виде

$$\frac{\partial\Lambda}{\partial\tau}+\mathrm{div}\,\mathbf{\Pi}=0\,. \qquad (16)$$

Таким образом, функция Лагранжа будет удовлетворять системе уравнений

$$\begin{cases}\dfrac{\partial\Lambda}{\partial\tau}+\mathrm{div}\,\mathbf{\Pi}=0,\\[2mm] \mathrm{grad}\,\Lambda-\mathrm{rot}\,\mathbf{\Pi}=0.\end{cases}\,. \qquad (17)$$

Если импульс частицы-поля **Π** является потоком лагранжиана, то первое уравнение системы (17) отображает локальное сохранение функции Лагранжа. Второе уравнение системы (17) эквивалентно равенству div(gradΛ) = $\Delta\Lambda$ = 0 (div(rot**Π**) ≡ 0) или rot(rot**Π**) = 0 (rot(gradΛ) ≡ 0). Первое из этих равенств отображает в пространстве Евклида фрактальный характер распределения энергии Лагранжа [8, с. 38; 9, с. 142–148], а второе – волну импульса частицы-поля

П, которая распространяется в пространстве-времени с предельной скоростью c (см. формулу (11)).

Собственные и зеркальные состояния целлярного оператора «тетра» ◊. Собственные состояния оператора ◊ удовлетворяют уравнению

$$\Diamond G = k_1 G, \tag{18}$$

где $G = g(\tau, \mathbf{r}) + \gamma \mathbf{G}(\tau, \mathbf{r})$ – собственная гиперфункция; k_1 – постоянные собственные значения, принадлежащие множеству действительных чисел.

Введение нового кватерниона $G = F\exp(k_1\tau)$ приводит уравнение (18) к системе уравнений (10). Следовательно, собственными состояниями целлярного оператора являются затухающие ($k_1 < 0$) или нарастающие ($k_1 > 0$) во времени периодические движения в виде продольных и поперечных волн.

Зеркальные состояния оператора ◊ удовлетворяют уравнению

$$\Diamond G = k_2 G^*, \tag{19}$$

где G^* – кватернион, комплексно-сопряженный к гиперструктуре G; k_2 – постоянные собственные значения, принадлежащие множеству действительных чисел.

Введение замен $g = f\exp(k_2\tau)$ и $\mathbf{G} = \mathbf{F}\exp(-k_2\tau)$ приводит уравнение (19) к виду

$$\Diamond F = 0 : \begin{cases} \dfrac{\partial f}{\partial \tau}\exp\left(2k_2\tau\right) + \operatorname{div}\mathbf{F} = 0, \\ \dfrac{\partial \mathbf{F}}{\partial \tau} - \operatorname{rot}\mathbf{F} + \exp\left(2k_2\tau\right)\nabla f = 0. \end{cases} \tag{20}$$

Выполнение действий, которые применялись при выводе формул системы (11), приводит к неоднородным уравнениям

$$\Box f = 2k_2 \frac{\partial f}{\partial \tau}, \tag{21}$$

$$\Box \mathbf{F} = -2\operatorname{rot}\left(\operatorname{rot}\mathbf{F}\right) + \left(2k_2 - 1\right)\exp\left(2k_2\tau\right)\frac{\partial \nabla f}{\partial \tau}. \tag{22}$$

Правая часть уравнения (21) описывает появление трения [6, с. 135] или «заряда» с плотностью [6, с. 200]:

$$\kappa = -\frac{k_2}{2\pi}\frac{\partial f}{\partial t}, \tag{23}$$

а правая часть уравнения (22) определяет «ток» с плотностью

$$\mathbf{J} = -\frac{c}{2\pi}\operatorname{rot}\left(\operatorname{rot}\mathbf{F}\right) + \frac{2k_2 - 1}{4\pi}\exp\left(2k_2\tau\right)\frac{\partial \nabla f}{\partial t}. \tag{24}$$

Отметим, что собственные и зеркальные состояния целлярного оператора ◊ являются коллинеарными состояниями по их векторной составляющей.

Таким образом, действие целлярного оператора на собственную кватернионную функцию приводит к возникновению однородных волн (собственные движения). Если его действие порождает зеркальную гиперструктуру, то возникают неоднородные периодические перемещения с образованием «зарядов» и «токов» (зеркальные состояния).

Иерархия периодических движений. Применив действия, которые использовались при выводе формул (11), к уравнению $\Diamond G = V^*$ (кватернион $V^* = v - \gamma \mathbf{V}$), получим уравнения неоднородных продольных и поперечных волн

$$\Box g = -z\,, \tag{25}$$

$$\Box \mathbf{G} + 2\,\mathrm{rot}\left(\mathrm{rot}\,\mathbf{G}\right) = -\mathbf{Z}\,, \tag{26}$$

где величины $z = \dfrac{\partial v}{\partial \tau} + \mathrm{div}\,\mathbf{V}$ и $-\mathbf{Z} = \dfrac{\partial \mathbf{V}}{\partial \tau} + \nabla v + \mathrm{rot}\,\mathbf{V}$. Повторение описанной процедуры для величин z и $\mathbf{Z}$ приводит к волновым уравнениям для функций v и $\mathbf{V}$:

$$\Box v = -y\,, \tag{27}$$

$$\Box \mathbf{V} + 2\,\mathrm{rot}\left(\mathrm{rot}\,\mathbf{V}\right) = -\mathbf{Y}\,, \tag{28}$$

где $y = \dfrac{\partial z}{\partial \tau} + \mathrm{div}\,\mathbf{Z}$ и $-\mathbf{Y} = \dfrac{\partial \mathbf{Z}}{\partial \tau} + \nabla z - \mathrm{rot}\,\mathbf{Z}$. Дальнейшее применение описанной процедуры порождает волны величин z и $\mathbf{Z}$, т.е. предлагаемая модель описывает мультимасштабное возникновение волн с различными модами. Этот сценарий развития событий в неравновесной системе, возможно, отвечает за появление аномального диффузионного потока и турбулентного течения.

Построение стохастико-детерминированной иерархии волн может закончиться на любой четной стадии эволюции при (само)зацикливании развивающегося процесса. Рассмотрим, например, самозамыкание второй стадии эволюции на первоначальную ($z = \lambda g$ и $\mathbf{Z} = \lambda \mathbf{G}$ (коллинеарность векторов), λ – коэффициент зацикливания): состояние системы описывают уравнения типа Клейна–Гордона как для исходных характеристик

$$\Box g = -\lambda g\,, \quad \Box \mathbf{G} + \mathrm{rot}\left(\mathrm{rot}\,\mathbf{G}\right) = -\lambda \mathbf{G}\,, \tag{29}$$

так и для скоростей их производства (утилизации) и компенсационных течений:

$$\Box v = -\lambda v\,, \quad \Box \mathbf{V} + \mathrm{rot}\left(\mathrm{rot}\,\mathbf{V}\right) = -\lambda \mathbf{V}\,. \tag{30}$$

Состояние неравновесной области задается системой из четырех уравнений

$$\begin{cases} \dfrac{\partial g}{\partial \tau} + \operatorname{div}\mathbf{G} = v, \\ \dfrac{\partial \mathbf{G}}{\partial \tau} - \operatorname{rot}\mathbf{G} + \nabla g = -\mathbf{V}, \\ \dfrac{\partial v}{\partial \tau} + \operatorname{div}\mathbf{V} = \lambda g, \\ \dfrac{\partial \mathbf{V}}{\partial \tau} + \operatorname{rot}\mathbf{V} + \nabla v = -\lambda \mathbf{G}, \end{cases}, \tag{31}$$

которая описывает возникновение независимых поперечных и продольных волн Клейна–Гордона, т.е. самоорганизующийся самозацикленный процесс. Возникновение волновых движений неизбежно должно приводить к формированию новых структур, вид которых зависит от граничных условий.

Исследование перестроечных процессов проводится на основе кинетико-динамических уравнений, вывод которых требует развития гиперкомплексного дифференциального анализа, в частности, для установления правила дифференцирования произведения кватернионных функций.

3. Правило дифференцирования произведения кватернионных функций

Коммутаторы, ассоциаторы и астраторы. Вычислим по формуле (19) работы [2] коммутаторы с участием гиперфункций $F = f(\tau,\mathbf{r}) + \gamma\mathbf{F}(\tau,\mathbf{r})$ и $G = g(\tau,\mathbf{r}) + \gamma\mathbf{G}(\tau,\mathbf{r})$ при условии, что их 4-градиенты отличны от нуля:

$$n_{1F} = \left[(\Diamond F), G\right] = \left[G^*, (\Diamond F)\right] = 2\gamma\left[\mathbf{G}\times\left(\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \tau} + \nabla f - \operatorname{rot}\mathbf{F}\right)\right], \tag{32}$$

$$n_{2F} = \left[(\Diamond F^*), G\right] = \left[G^*, (\Diamond F^*)\right] = 2\gamma\left[\mathbf{G}\times\left(-\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \tau} + \nabla f + \operatorname{rot}\mathbf{F}\right)\right], \tag{33}$$

$$n_{3F} = \left[(\Diamond^* F), G\right] = \left[G^*, (\Diamond^* F)\right] = 2\gamma\left[\mathbf{G}\times\left(\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \tau} - \nabla f + \operatorname{rot}\mathbf{F}\right)\right], \tag{34}$$

$$n_{4F} = \left[(\Diamond^* F^*), G\right] = \left[G^*, (\Diamond^* F^*)\right] = 2\gamma\left[\mathbf{G}\times\left(-\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \tau} - \nabla f - \operatorname{rot}\mathbf{F}\right)\right]. \tag{35}$$

Аналогичные формулы имеют место для величин n_{iG} (i = 1, 2, 3, 4), если кватернионы F и G поменять местами. Суммируя формулы (32)–(35), получим

$$n_{1F} + n_{2F} + n_{3F} + n_{4F} = 0\,. \tag{36}$$

Кроме того, из формул (32)–(36) следует, что

$$N_{1F} = n_{1F} + n_{2F} = -\left(n_{3F} + n_{4F}\right) = 4\gamma\left[\mathbf{G}\times\nabla f\right], \tag{37}$$

$$N_{2F} = n_{1F} + n_{3F} = -\left(n_{2F} + n_{4F}\right) = 4\gamma\left[\mathbf{G}\times\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \tau}\right], \tag{38}$$

$$N_{3F} = n_{1F} + n_{4F} = -\left(n_{2F} + n_{3F}\right) = -4\gamma\left[\mathbf{G} \times \mathrm{rot}\,\mathbf{F}\right]. \tag{39}$$

Согласно формуле (23) работы [2] вычислим ассоциаторы указанных гиперфункций:

$$m_F = \left[\left(F, \Diamond, G\right)\right] = -\left[\left(F, \Diamond, G^*\right)\right] = -\left[\left(F^*, \Diamond, G\right)\right] = -\left[\left(F, \Diamond^*, G\right)\right] = \left[\left(F^*, \Diamond, G^*\right)\right] =$$
$$= \left[\left(F, \Diamond^*, G^*\right)\right] = \left[\left(F^*, \Diamond^*, G\right)\right] = -\left[\left(F^*, \Diamond^*, G^*\right)\right] = 2\gamma\left(\left(\mathbf{F} \cdot \nabla\right)\mathbf{G} - \mathbf{F}\mathrm{div}\mathbf{G}\right). \tag{40}$$

Из формулы (40) видно, что комплексное сопряжение функций или 4-градиента не меняет величину ассоциатора, но может изменить его знак, если число сопряжений нечетное. Если в формулах (40) поменять местами гиперфункции F и G, то ассоциатор

$$m_G = \left[\left(G, \Diamond, F\right)\right] = 2\gamma\left(\left(\mathbf{G} \cdot \nabla\right)\mathbf{F} - \mathbf{G}\mathrm{div}\mathbf{F}\right). \tag{41}$$

В соответствии с вышеприведенной теоремой 5 для подвижной целлы обращение в нуль ассоциатора вида (40) (или (41)) означает сохранение кватернионной функции F, если кватернионная функция G является скоростью перемещения центра масс локальной области. Следовательно, неассоциативности кватернионов отвечает разрушение закона сохранения той или иной гиперкомплексной функции в процессе перемещения целлы в гиперпространстве.

По формулам вида (24) работы [2] вычислим астраторы данных гиперфункций

$$h_{1F} = <\left(F, \Diamond, G^*\right)> = 2\left\{\mathbf{F} \cdot \mathrm{rot}\,\mathbf{G} + \gamma\left(f\ \mathrm{rot}\,\mathbf{G} + \left[\mathbf{F} \times \left(\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \tau} - \nabla g\right)\right]\right)\right\}, \tag{42}$$

$$h_{2F} = <\left(F, \Diamond^*, G\right)> = 2\left\{\mathbf{F} \cdot \mathrm{rot}\,\mathbf{G} + \gamma\left(f\ \mathrm{rot}\,\mathbf{G} - \left[\mathbf{F} \times \left(\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \tau} - \nabla g\right)\right]\right)\right\}, \tag{43}$$

$$h_{3F} = <\left(F^*, \Diamond, G\right)> = 2\left\{\mathbf{F} \cdot \mathrm{rot}\,\mathbf{G} + \gamma\left(-f\ \mathrm{rot}\,\mathbf{G} + \left[\mathbf{F} \times \left(\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \tau} + \nabla g\right)\right]\right)\right\}, \tag{44}$$

$$h_{4F} = <\left(F^*, \Diamond^*, G^*\right)> = 2\left\{\mathbf{F} \cdot \mathrm{rot}\,\mathbf{G} + \gamma\left(-f\ \mathrm{rot}\,\mathbf{G} - \left[\mathbf{F} \times \left(\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \tau} + \nabla g\right)\right]\right)\right\}. \tag{45}$$

Обмен местами гиперкомплексных функций F и G приводит к аналогичным формулам для величин h_{iG} (i = 1, 2, 3, 4). Из формул (42)–(45) находим, что

$$H_F = h_{1F} + h_{2F} + h_{3F} + h_{4F} = 8\mathbf{F} \cdot \mathrm{rot}\,\mathbf{G}. \tag{46}$$

Сумма астраторов обращается в нуль при перпендикулярности вектора **F** к вихрю rot**G**.

Правило дифференцирования произведения кватернионных функций. Установленные формулы позволяют получить правило дифференцирования произведения двух (и более) кватернионных функций. Например, целлярная производная от произведения двух гиперкомплексных функций F и G

$$\Diamond(FG)=(\Diamond F)G+F(\Diamond G)+Q_{\Delta}, \tag{47}$$

где Q_{Δ} – дефект кватернионной производной, связанный с неассоциативностью, некоммутативностью и операцией взятия комплексного сопряжения от гиперфункций, равный

$$Q_{\Delta}=0.25H_F+\left\{m_G+0.5\left(N_{1G}-N_{3F}\right)\right\}, \tag{48}$$

здесь выражение, взятое в фигурные скобки, представляет собой векторную часть дефекта кватернионной производной.

Обращение дефекта кватернионной производной в нуль ($Q_{\Delta}=0$) приводит к стандартному правилу дифференцирования произведения двух функций. Это происходит при выполнении условий

$$\begin{cases}\mathbf{F}\cdot\operatorname{rot}\mathbf{G}=0,\\ \left[\left(-\nabla g+\left[\mathbf{G}\times\nabla\right]\times\mathbf{F}\right)\right]=0.\end{cases} \tag{49}$$

Первое равенство описывает перпендикулярность вектора **F** к вихрю векторного поля **G**. Второе соотношение системы (49) с учетом формулы (2) преобразуется к виду

$$(\mathbf{G}\cdot\nabla)\mathbf{F}-\mathbf{G}\operatorname{div}\mathbf{F}+\left[\mathbf{G}\times\operatorname{rot}\mathbf{F}\right]+\left[\mathbf{F}\times\nabla g\right]=0. \tag{50}$$

Рассмотрим два случая: а) $(\mathbf{G}\cdot\nabla)\mathbf{F}-\mathbf{G}\operatorname{div}\mathbf{F}=0$ (см. теорему 5); б) $(\mathbf{G}\cdot\nabla)\mathbf{F}-\mathbf{G}\operatorname{div}\mathbf{F}\neq 0$. В первом случае ассоциатор (41) равен нулю, что указывает на индифферентность тройки кватернионов по отношению к способам их группировки. После скалярного умножения соотношения (50) на вектор **G** (rot**F**, **F** или ∇g) оно переходит в равенство

$$\mathbf{G}\cdot\left[\mathbf{F}\times\nabla g\right]=0\quad\left(\operatorname{rot}\mathbf{F}\cdot\left[\mathbf{F}\times\nabla g\right]=0,\ \mathbf{F}\cdot\left[\mathbf{G}\times\operatorname{rot}\mathbf{F}\right]=0\ \text{или}\ \nabla g\cdot\left[\mathbf{G}\times\operatorname{rot}\mathbf{F}\right]=0\right),$$

которое указывает на компланарность векторов **G**, **F** и ∇g (rot**F**, **F** и ∇g; **F**, **G** и rot**F** или ∇g, **G** и rot**F**). В случае б) ассоциатор (41) отличен от нуля, поэтому с точностью до знака объем параллелепипеда, построенного, например, на **G**, **F** и ∇g, должен быть равен

$$\mathbf{G}\cdot\left[\mathbf{F}\times\nabla g\right]=\left|\mathbf{G}\right|^2\operatorname{div}\mathbf{F}-\mathbf{G}\cdot(\mathbf{G}\cdot\nabla)\mathbf{F}. \tag{51}$$

Если объем параллелепипеда отличен от величины, стоящей в правой части равенства (51), то дефект кватернионной производной будет отличен от нуля.

Развитый математический формализм в последующих работах будет применен к решению различных физических задач, например к выводу эволюционных уравнений неравновесной системы.

4. Заключение

Исследование свойств покоящихся и подвижных локальных областей (целл) проводят с использованием целлярных и субстанциональных производных. Мобильность целлы учитывается в субстанциональном операторе конвективным слагаемым. Состояние локальной области, которое описывается гипераналитической функцией, при перемещении может сохраняться, если выполняются определенные условия. Скалярная и векторная составляющие гипераналитической функции удовлетворяют уравнениям, которые описывают продольные и поперечные волны соответственно. Собственными состояниями целлярного оператора являются затухающие или нарастающие во времени продольные и поперечные волны. Его зеркальным состояниям отвечают области с противоположным временным поведением волн, в которых образуются «заряды» и наблюдаются «токи». Внешнее воздействие на неподвижную локальную область порождает бесконечную иерархию самозацепляющихся периодических процессов, распад которой происходит самопроизвольно в случае пропорциональности кватернионов внешних сил и их целлярных производных.

Предложенная кватернионная модель материи учитывает кинетико-динамический дуализм эволюционных процессов. Ее дальнейшее развитие требует создания гиперкомплексного анализа, в частности вывода правил дифференцирования. Поэтому в данной работе было получено выражение для кватернионной целлярной производной от произведения двух гиперкомплексных функций. В силу особенностей физической алгебры вычисление производной сопровождается возникновением «дефекта». При его обнулении правило дифференцирования произведения двух функций принимает классический вид.

1. *И. Дьярмати*, Неравновесная термодинамика, Мир, Москва (1974).
2. *С.В. Терехов*, ФТВД **25**, № 1–2, 5 (2015).
3. *Н.Н. Лапшев*, Основы гидравлики и теплотехники, Академия, Москва (2012).
4. *Г. Корн, Т. Корн*, Справочник по математике, Наука, Москва (1973).
5. *Н.Е. Кочин*, Векторное исчисление и начала тензорного анализа, Наука, Москва (1965).
6. *Ф.М. Морс, Г. Фешбах*, Методы теоретической физики, Т.1, ИИЛ, Москва (1958).
7. *А.И. Борисенко, И.Е. Тарапов*, Векторный анализ и начала тензорного исчисления, Вища школа, Харьков (1986).
8. *С.В. Терехов*, ФТВД **25**, № 3–4, 112 (2015).
9. *С.В. Терехов*, ФТВД **22**, № 1, 33 (2012).
10. *С.В. Терехов*, Фракталы и физика подобия, Цифровая типография, Донецк (2011).

S.V. Terekhov

PHYSICAL AND GEOMETRICAL CHARACTERISTICS OF HYPERSPACE. III. CELLAR AND SUBSTANTIVE OPERATORS. DEFECT OF THE QUATERNION DERIVATIVE

A differential quaternion analysis is offered and the wave properties of continuous media are investigational. The rule of calculation of the hypercomplex derivative of the product of two quaternion functions and expression for the defect of this derivative have been obtained. The vanishing of the defect results in a classic expression for the derivative of the product of two real or complex functions.

Keywords: local properties, partial derivative, quaternion, wave

PACS: 81.16.–c, 81.07.wx, 65.80.–g, 78.30.Hv

О.А. Горбань, И.А. Даниленко, Г.К. Волкова, Т.Е. Константинова

ФОРМИРОВАНИЕ АМОРФНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ТЕТРАГОНАЛЬНОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины

Статья поступила в редакцию 11 апреля 2016 года

С использованием методов термогравиметрии (ТГ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгеноструктурного анализа (РСА) изучена кинетика отдельных стадий формирования наночастиц, полученных многостадийным методом химического осаждения. Описан механизм и определены кинетические параметры (эффективные константы скорости и энергии активации) процессов формирования ксерогеля, его последующей дегидратации и кристаллизации, а также роста оксидных наночастиц в температурном диапазоне 500–1000 °С. Показано, что механизм роста наночастиц не одинаковый для всего температурного диапазона и согласно оцененным кинетическим параметрам можно выделить 2 диапазона (500–700 и 700–1000 °С) с разной зависимостью константы скорости роста частиц от температуры. Обнаружено, что характерное для первого диапазона аномальное поведение константы скорости обусловлено процессами распада матрицы диоксида циркония при потере остаточной химически связанной воды.

Ключевые слова: кинетика дегидратации, кинетика кристаллизации, наночастицы диоксида циркония, энергия активации

З використанням методів термогравіметрії (ТГ), диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) та рентгеноструктурного аналізу (РСА) досліджено кінетику окремих стадій формування наночастинок, що отримані багатостадійним методом хімічного осадження. Описано механізм і визначено кінетичні параметри (ефективні константи швидкості та енергії активації) процесів формування наночастинок ксерогелю, їхньої подальшої дегідратації та кристалізації, а також росту оксидних наночастинок у температурному діапазоні 500–1000 °С. Показано, що механізм росту оксидних наночастинок не є однаковим для всього температурного діапазону та згідно з оціненними кінетичними параметрами можна виділити 2 діапазони (500–700 та 700–1000 °С) з різною залежністю константи швидкості зростання частинок від температури. Виявлено, що характерна для першого діапазону аномальна залежність константи швидкості обумовлена процесами розпаду матриці двооксиду цирконію при втраті залишкової хімічно зв'язаної води.

Ключові слова: кінетика дегідратації, кінетика кристалізації, наночастинки двооксиду цирконію, енергія активації

© О.А. Горбань, И.А. Даниленко, Г.К. Волкова, Т.Е. Константинова, 2016

1. Введение

Анализ мирового рынка наноматериалов [1] показывает, что наиболее востребованным сегментом применения нанопорошков является химическая, электрохимическая, полимерная (сегмент составляет около 60%), а также полупроводниковая (сегмент до 25%) промышленность, остальное приходится на сектор биотехнологий (~ 15%) и другие применения (5%). При этом характеристики наноматериалов, необходимые для их эффективного внедрения в разных сегментах рынка, априори не могут быть одинаковыми, и сами наноматериалы следует рассматривать как функционально-ориентированные системы, созданные под конкретные эксплуатационные задачи. Важным моментом в этом аспекте является создание технологии получения наноматериалов, которая позволяет управлять их характеристиками в процессе их синтеза. Развитие таких технологий должно опираться на исследование фундаментальных основ процессов зародышеобразования и роста частиц. Технологии получения оксидных наноматериалов, базирующиеся на методе химического осаждения, являются одними из наиболее перспективных для внедрения как в лабораторной, так и промышленной практике. Особенностью этого метода является его многостадийность, включающая:

1) синтез частиц гидрогеля и формирование наночастиц ксерогеля аморфного гидроксида;

2) дегидратация и кристаллизация наночастиц ксерогеля;

3) синтез оксидных частиц (кристаллический оксид).

На рис. 1 приведена общая схема формирования наночастиц методом осаждения.

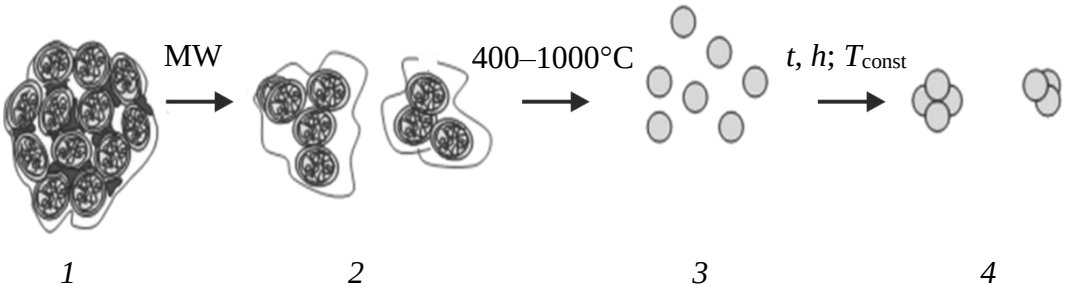


Рис. 1. Общая схема формирования оксидных наночастиц по технологии химического осаждения: *1* – гидрогель; *2* – ксерогель; *3*, *4* – оксидные наночастицы

Многостадийность процесса синтеза наночастиц и различие в режимах термической обработки на отдельных стадиях вызывают необходимость применения к каждой из них разных кинетических подходов. Так, первая стадия технологии является изотермической и реализуется в условиях СВЧ-нагрева, тогда как на второй стадии используется неизотермический режим нагрева. В случае диоксида циркония формирование оксидных нанопорошков происхо-

дит в результате ряда последовательных реакций дегидратации, кристаллизации, деструкции, присоединения, роста частиц, происходящих в условиях температурной обработки гидрогеля и ксерогеля.

Процессы, протекающие на первых двух стадиях, зависят от природы, концентрации прекурсоров, типа легирующей добавки, режима сушки гидрогеля и предопределяют степень связности наночастиц в аморфном ксерогеле и в структуре оксидных частиц [2–4]. Первая стадия процесса – сушка гидрогеля гидроксида циркония – обычно описывается в рамках подхода Ерофеева–Аврами [5]. Вторая стадия – сушка ксерогеля с неизотермическим режимом температурной обработки – включает процессы дегидратации и кристаллизации, для описания которых предложен целый ряд механизмов [6]. Кристаллизация наночастиц ксерогеля происходит лавинообразно, и первые кристаллы имеют большие области когерентного рассеяния, но при увеличении времени изотермического отжига в этом температурном диапазоне наблюдается уменьшение их размеров [4]. В ходе дальнейшего отжига при более высоких температурах происходят последующие процессы дегидратации, ухода примесных ионов, окклюдированных на поверхности, дегидрогенизации [7]. Третья стадия – формирование и рост оксидных частиц в условиях изотермического температурного отжига в диапазоне температур 500–1000°C. Кроме того, на этой стадии происходит формирование поверхности оксидных частиц и их самоорганизация, что проявляется в изменении фрактальной размерности системы [8–10].

Исследования последних лет показали, что рост наночастиц в процессе синтеза может происходить не только по классическому механизму (за счет присоединения к их поверхности отдельных атомов, ионов, кластеров и др.), сформулированному Оствальдом более 100 лет назад [11,12], но и по другим механизмам, которые в какой-то мере схожи с механизмом микроблочного роста частиц в расплаве (ориентированное присоединение, ориентированная агрегация или ориентированная консолидация) [13–20]. Ориентированная агрегация – это особенный случай агрегации, когда первичные кристаллы объединяются для образования вторичного кристалла. Этот механизм используют при описании формирования текстуры материалов, которые кристаллизуются [21]. Протекание процесса самопроизвольной ориентированной агрегации наночастиц с термодинамической точки зрения иногда связывают с энтропийным эффектом [22]. Изменение энтропии в этом случае имеет две составляющие: первая увеличивается при росте количества вариантов свободной ориентации наночастиц пропорционально их концентрации (ориентация отдельных частиц независимо от ориентации соседних частиц); вторая связана с возможностью малых локальных смещений, которые изменяют варианты упаковки (увеличивается при параллельной упаковке наночастиц).

Наиболее используемые кинетические модели для описания роста частиц включают по отдельности или вместе процессы укрупнения частиц и ориентированного присоединения. Механизм укрупнения частиц [17,20] описывает

их увеличение как характерное время $t \sim r^n - r_0^n$ (где $n < 3$ – для растворов, а $n = 2$ и $n = 4$ – для зародышеобразования в твердом растворе или расплаве). Однако этот механизм не описывает рост частиц в суспензиях или концентрированных дисперсных системах. В последнем случае более эффективной оказалась модель, которая включает одновременно два процесса (укрупнение и ориентированное присоединение) и базируется на уравнении коагуляционного механизма Смолуховского [16].

В работе [23] рассмотрен рост наночастиц оксида цинка с использованием трех моделей (линейной и классической моделей укрупнения и модели одновременного укрупнения и ориентированной агрегации), для которых оценены константы скорости и энергии активации процесса формирования наночастиц и показано, что все модели удовлетворительно описывают увеличение размера частиц на начальных стадиях роста. Эти модели также апробированы при исследовании процессов роста частиц разной природы [19,24,25]. Вместе с тем в большинстве технологий для формирования оксидных наночастиц время изотермической выдержки увеличивается [26], что ведет к необходимости изучения кинетики не только на ранних стадиях их формирования, но и при значительном времени отжига с целью более эффективного управления характеристиками наночастиц (размером, состоянием поверхности и т.д.).

Поскольку продукт каждой предыдущей стадии является прекурсором для получения продукта последующей стадии (в частности, гидрогель гидроксида циркония есть прекурсор для получения ксерогеля гидроксида циркония, который, в свою очередь, является прекурсором для синтеза оксидных наночастиц диоксида циркония), характеристики конечных оксидных частиц будут зависеть от характеристик промежуточных продуктов, а следовательно, и от условий их синтеза. В связи с этим целью настоящей работы является комплексное описание процесса формирования и роста наночастиц на основе диоксида циркония, включающее различные кинетические подходы к описанию трех последовательных стадий получения диоксида циркония: формирования ксерогеля; дегидратации и кристаллизации частиц ксерогеля; роста кристаллических частиц диоксида циркония при длительном времени выдержки.

2. Материалы и методы исследования

Аморфные и кристаллические нанопорошки системы ZrO_2–3 mol% Y_2O_3 синтезированы методом совместного осаждения по хлоридной технологии. Ксерогель сформирован в условиях СВЧ-сушки гидрогеля гидроксида циркония согласно методике [27]. Кинетический подход к описанию процесса сушки базируется на уравнении типа

$$\mathrm{d}\alpha / \mathrm{d}t = kf(\alpha), \tag{1}$$

где α – доля фракции, которая дегидратируется; t – время дегидратации, min; $f(\alpha)$ – функция, зависящая от механизма дегидратации и геометрии частиц [5]. В интегральной форме уравнение (1) представлено как

$$g(\alpha) = \int d\alpha / f(\alpha) = k dt = kt\,, \tag{2}$$

где $g(\alpha)$ – функция, которая так же, как и $f(\alpha)$, зависит от механизма дегидратации. Наиболее распространенные типы функций $g(\alpha)$ представлены в работе [5]. Для условий СВЧ характерен постоянный отвод воды от осадка, поэтому функция $g(\alpha)$ отвечает виду Аврами–Ерофеева $[-\ln(1 - \alpha)]^{1/m}$ (где m = 0.5, 1, 2, 2.5, 3, …), и уравнение (2) превращается в следующее:

$$\left[-\ln\left(1-\alpha\right)\right]^{1/m} = kt\,, \tag{3}$$

где α – отношение массы ушедшей воды к общей массе гидрогеля; k – константа, имеющая смысл константы скорости дегидратации, min^{-1}; m – величина, определяемая механизмом дегидратации и геометрией системы.

При $m > 1$ реакция протекает в кинетической области с линейных участков поверхности, например пор, а при $m < 1$ происходит характерное гомогенное испарение (одновременно из всего объема материала), и скорость процесса лимитируется диффузией.

Исследование процессов дегидратации ксерогеля проведено методом ДСК со скоростями нагрева 3.5 и 7°C/min на приборе Linseis PT1600. Кинетика дегидратации и кристаллизации описана в рамках квазиизотермического подхода Аврами–Джезиорни

$$1-\alpha = \exp\left(-Z_t t^n\right) \tag{4}$$

или в логарифмических координатах

$$\ln\left[-\ln\left(1-\alpha\right)\right] = \ln Z_t + n \ln t\,, \tag{5}$$

$$\ln Z_c = \ln Z_t / \beta\,, \tag{6}$$

где n – показатель Аврами (означает тип нуклеации и параметры роста); Z_t – сложная константа скорости (учитывающая также процессы нуклеации и диффузии); Z_c – константа скорости нуклеации и кристаллизации.

Энергия активации оценена в рамках изоконверсионного подхода на основании уравнения Киссинджера [28]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = -\frac{E_{\text{act}}}{RT} + \ln\left(\frac{AR}{E}\right), \tag{7}$$

где β – скорость нагрева, T – температура, E_{act} – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, A – предэкспоненциальный множитель.

Кристаллический диоксид циркония получен из аморфного ксерогеля диоксида циркония при последовательных температурных обработках в неизотермическом и изотермическом режимах в диапазоне 400–1000°C. Размер частиц сопоставим с величиной области когерентного рассеяния, которая опре-

делена методом РСА. Кинетика роста частиц описана по зависимости их размера от времени изотермической выдержки с использованием уравнений формальной кинетики.

3. Результаты и их обсуждение

Процесс дегидратации как совокупность процессов диффузии воды с поверхности и из объема пор гидрогеля, фазового превращения воды, десорбции ее с поверхности и т.д. упрощенно можно записать как

$$ZrO(OH)_2 \cdot Y(OH)_3 \cdot nH_2O \rightarrow Zr_{0.97}Y_{0.03}O(OH)_2 + nH_2O, \qquad (8)$$

где структура $ZrO(OH)_2 \cdot Y(OH)_3 \cdot nH_2O$ – упрощенное представление гидрогеля; $Zr_{0.97}Y_{0.03}O(OH)_2$ – упрощенное представление ксерогеля.

Оценка параметров кинетики дегидратации исследуемых гидрогелей гидроксида циркония выполнена графическим способом (рис. 2). Как видно из рисунка, в исследованном временном интервале можно выделить 2 стадии дегидратации с разными кинетическими параметрами. Для первой стадии показатель $m_1 = 1.9$, логарифм константы скорости $\ln k_1 = -2.53$; для второй стадии $m_2 = 0.8$, $\ln k_2 = -3.18$. Величина m_1 демонстрирует, что испарение водной компоненты происходит в кинетической области с линейного источника – поверхности наночастицы или стенки поры, тогда как величина m_2 свидетельствует о гомогенном испарении, скорость которого лимитируется диффузией. Это подтверждает и уменьшение скорости испарения водной компоненты при переходе на вторую стадию сушки гидрогеля гидроксида циркония.

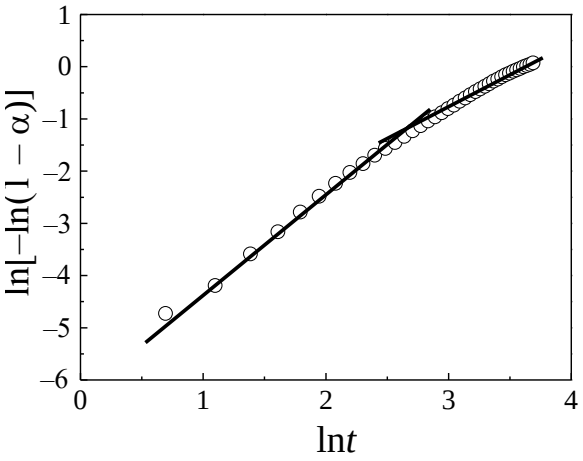


Рис. 2. Кинетика дегидратации ксерогеля гидроксида циркония

В результате сушки гидрогеля формируется аморфный ксерогель гидроксида циркония. Согласно данным ИК-спектроскопии (рис. 3,*a*) он содержит в своем составе некоторое количество физически и химически связанной воды.

Так, диапазон частот 1580–1680 cm^{-1} можно отнести к деформационным колебаниям физически адсорбированной воды, плечо при 1574 cm^{-1} – к деформационным колебаниям гидроксильных групп терминального характера.

Полоса поглощения диапазона 1300–1400 cm^{-1} свидетельствует о присутствии в системе ионов аммония, координированных на кислых бренстедовских центрах, что указывает на наличие мостиковых ОН-групп или молекул воды, включенных в водородную связь [29]. Наличие в ИК-спектре ксерогеля широкой полосы в области частот 3200–3600 cm^{-1} также указывает на присутствие воды и гидроксилов, по-разному координированных на поверхности и в порах аморфных наночастиц. Уход этой воды согласно данным ТГ (табл. 1) и ДСК (рис. 3,*б*) происходит при более высокой (до 700°С) температуре.

Таблица 1

Относительная потеря массы ксерогеля при различном времени изотермической выдержки

T_{calc}, °C	Относительная потеря массы, %		
	Время отжига, h		
	1	2	3
500	29		
600	37	44	
700	46		
800			
900			
1000			

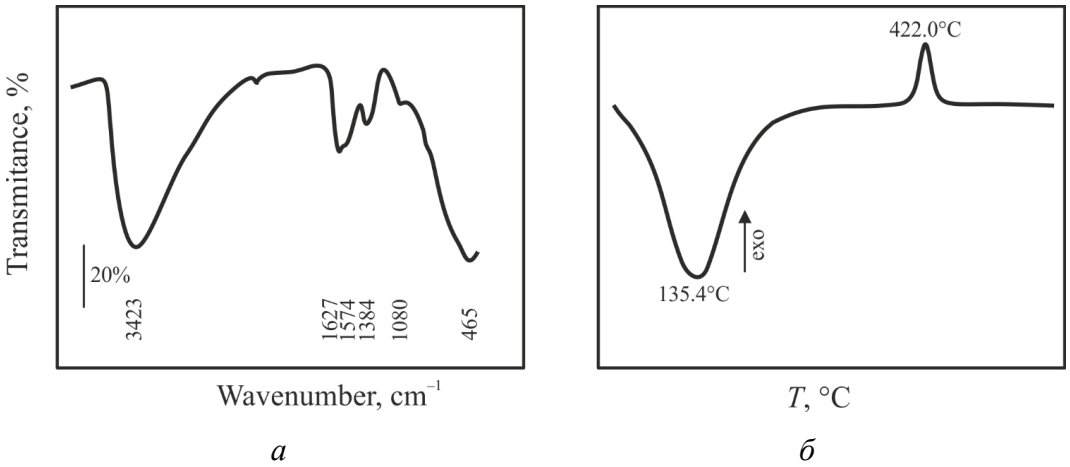


Рис. 3. Содержание водной компоненты в ксерогеле системы $Zr_{0.97}Y_{0.03}O(OH)_2$ согласно методам ИК-спектроскопии (*а*) и ДСК (*б*)

Как видно из рис. 3,*б*, в температурном диапазоне 100–350°С происходит дальнейшая дегидратация ксерогеля, в результате которой формируется аморфный диоксид циркония. Широкий пик ухода водной компоненты подтверждает данные ИК-спектроскопии о наличии в ксерогеле воды разной сте-

пени связности. В интервале температур 400–440°C ксерогель кристаллизуется. Эти два процесса протекают в неизотермическом режиме, для описания их кинетики использован подход Аврами–Джезиорни (4)–(6).

Кинетические параметры процессов дегидратации и кристаллизации ксерогеля, протекающих при формировании оксидных частиц при температурах до 500°C, определены из формул (5), (6) и приведены в табл. 2.

Таблица 2

Кинетические параметры процессов дегидратации и кристаллизации ксерогеля

Параметры	Процессы	
	дегидратация	кристаллизация
T_{pr}, °C	110	416
ΔH, J/mol	–449.94	108.04
n	3	4
$\ln Z_c$	–20.7	–
E_{act}, kJ/mol	31.12	544.38

Полученный параметр n для случая дегидратации показывает, что процесс протекает на интерфейсах наночастиц и может быть описан как случайная нуклеация частиц пара при фиксированном количестве мест нуклеации. Для случая кристаллизации оцененный параметр n указывает, что процесс также контролируется интерфейсом наночастиц и реализуется по механизму объемного роста с постоянной скоростью нуклеации. При температурах выше температуры кристаллизации происходит рост оксидных частиц. Отметим, что фазовый состав оксидных порошков практически не зависит от температуры их отжига и времени изотермической выдержки (табл. 3).

Таблица 3

Фазовый состав синтезированных систем

<table>
<tr><th rowspan="3">T_{synth}, °C</th><th colspan="5">Фазовый состав</th></tr>
<tr><th colspan="5">Время синтеза, h</th></tr>
<tr><th>0</th><th>0.4</th><th>1</th><th>2</th><th>3</th></tr>
<tr><td>500</td><td rowspan="4">100T</td><td>100T</td><td>3M–97T</td><td>4M–96T</td><td>3M–97T</td></tr>
<tr><td>600</td><td rowspan="3">2M–98T</td><td>4M–96T</td><td>7M–93T</td><td>6M–94T</td></tr>
<tr><td>700</td><td>8M–92T</td><td>6M–94T</td><td>10M–90T</td></tr>
<tr><td>800</td><td>6M–94T</td><td colspan="2">5M–95T</td></tr>
<tr><td>900</td><td rowspan="2">2M–98T</td><td>1M–98T</td><td>10M–90T</td><td colspan="2">8M–92T</td></tr>
<tr><td>1000</td><td>100T</td><td colspan="3">4M–96T</td></tr>
</table>

Все синтезированные порошки являются тетрагональными кристаллами диоксида циркония с небольшим количеством моноклинной фазы, которая формируется в момент их охлаждения.

Рост оксидных частиц происходит в результате изотермического нагрева при заранее определенной температуре в диапазоне от 500–1000°C. Как показано на рис. 4 и 5, размер частиц *D* монотонным образом зависит от температуры синтеза и от времени изотермической выдержки. Однако на обеих зависимостях можно выделить 2 диапазона с разной динамикой изменения *D* от указанных параметров.

Как видно (рис. 4), все зависимости *D* от температуры синтеза для разных величин времени изотермической выдержки имеют излом, положение которого определяется временем выдержки. Так, для систем, которые сформированы при малом времени изотермической выдержки, этот перегиб наблюдается при температуре ~ 700°C, а при времени выдержки в 1 h он отмечается при температурах ~ 800°C. Увеличение времени изотермической выдержки сдвигает перегиб в диапазон температур, близких к 900°C. Разница в величинах d*D*/d*T* для этих двух температурных диапазонов указывает на изменение процесса формирования кристаллов при таких условиях (табл. 4). Отметим, что при низких (400–700°C) температурах отжига наблюдается более медленный рост наночастиц для всех реализованных временных режимов выдержки, причем наиболее медленный – для малых (0–0.5 h) величин времени. Более высокие значения времени изотермической выдержки в температурном диапазоне 400–800° приводят к интенсификации роста частиц, однако прирост кристалла на единицу температуры при времени от 1 до 3 h изменяется.

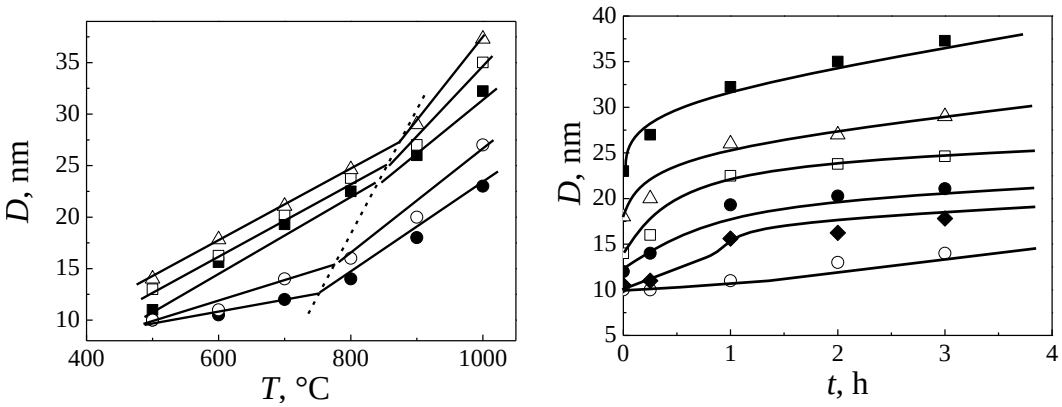


Рис. 4. Зависимость размера частиц от температуры отжига порошка для разных времен изотермической выдержки *t*, h: ● – 0, ○ – 0.4, ■ – 1, □ – 2, △ – 3

Рис. 5. Зависимость размера частиц от времени изотермической выдержки для разных температур отжига порошка *T*, °C: ○ – 500, ◆ – 600, ● – 700, □ – 800, △ – 900, ■ – 1000

Из рис. 5 видно, что эти зависимости также имеют 2 диапазона с разной динамикой роста частиц. Характер изменения *D* на начальных стадиях синтеза частиц при малых (менее 1 h) величинах выдержки зависит от выбранной температуры. Сопоставление данных рис. 4 и 5 указывает на то, что основные

процессы, которые обусловливают ориентационные присоединения частиц друг к другу, происходят на неизотермическом участке нагрева и при невысоких значениях времени изотермической выдержки. Синтез частиц при более высоких (более 1 h) значениях времени изотермической выдержки показывает линейное увеличение размера частиц от времени выдержки для всех температур синтеза. Это дает возможность обработать полученные результаты как кинетику первого порядка (для временного диапазона 1–3 h). Обработка кинетических данных в координатах $\ln k_{\text{eff}}$–$1/T$ позволила рассчитать энергии активации: $k = A\exp(-E_{\text{act}}/RT)$ (рис. 6).

Таблица 4

Зависимость d*D*/d*T* для различных величин времени изотермической выдержки

Диапазон температур, °C	d*D*/d*T*				
	Время изотермической выдержки, h				
	0	0.4	1	2	3
500–700	0.01	0.02	0.037		
800–1000	0.045	0.055	0.060	0.080	

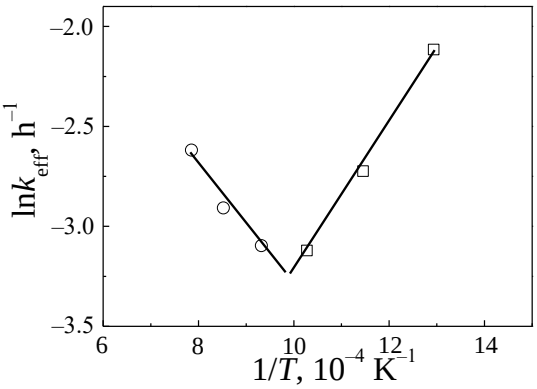


Рис. 6. Кинетика формирования оксидных наночастиц в координатах $\ln k_{\text{eff}}$–$1/T$ по данным РСА: □ – $E_1 = -0.33$, ○ – $E_2 = 0.27$

Зависимость оцененных констант скорости роста частиц от температуры показала, что для диапазона температур 500–700°C наблюдается аномальное уменьшение константы скорости, тогда как при переходе к температурному диапазону 700–1000°C поведение константы скорости становится прогнозированным, т.е. ее значения увеличиваются с повышением температуры отжига. Аномальное поведение константы скорости роста частиц для первого температурного диапазона привело к появлению в расчетах «отрицательной» энергии активации –0.33, что не имеет физического смысла (рис. 6). Это может отражать сложность процесса формирования наночастиц в указанном температурном диапазоне, например свидетельствовать о прохождении скрытого экзотермического процесса, об изменении энтропии или о протекании других не учтенных процессов. Так, авторы [26] при исследовании роста кри-

сталлов ZnO получили аналогичную зависимость, которую объяснили изменением механизма массопереноса с поверхностной диффузии при низкой температуре на объемную диффузию при температурах выше 700°C.

Таблица 5

Параметры расчетов диффузии поверхностного кислорода для диоксида циркония

T_{calc}, °C	Параметры расчетов			
	R, nm	$\frac{2\alpha V}{R}\mathrm{cth}\left(\frac{2\alpha V}{RkT}\right)$	E (E_0 = 1.95 eV)	D, m^2/h
1 h				
500	11	0.249	1.70	$9.67\cdot10^{-13}$
600	15	0.175	1.77	$6.76\cdot10^{-12}$
700	19	0.142	1.80	$5.12\cdot10^{-11}$
800	22	0.121	1.82	$3.07\cdot10^{-10}$
900	26	0.105	1.84	$1.41\cdot10^{-9}$
1000	32	0.085	1.86	$4.91\cdot10^{-9}$
2 h				
500	13	0.210	1.74	$5.44\cdot10^{-13}$
600	16	0.168	1.78	$6.18\cdot10^{-12}$
700	20	0.135	1.81	$4.72\cdot10^{-11}$
800	24	0.115	1.83	$2.86\cdot10^{-10}$
900	27	0.101	1.85	$1.35\cdot10^{-9}$
1000	35	0.078	1.87	$4.61\cdot10^{-9}$
3 h				
500	14	0.195	1.75	$4.33\cdot10^{-13}$
600	18	0.153	1.79	$5.07\cdot10^{-12}$
700	21	0.130	1.82	$4.44\cdot10^{-11}$
800	25	0.111	1.84	$2.74\cdot10^{-10}$
900	29	0.094	1.86	$1.26\cdot10^{-9}$
1000	37	0.073	1.88	$4.42\cdot10^{-9}$

В случае диоксида циркония такое объяснение не может быть полным, поскольку массоперенос для этого материала наблюдается при более высоких температурах. В то же время поверхность нанопорошков может существенно

повлиять на свойства материала, в том числе и на процессы диффузии. Действительно, авторами [30] показано, что размер частиц и присутствие кислородных вакансий на поверхности материала значительно уменьшают энергии активации диффузии ионов кислорода на поверхности в сравнении с материалом микронных размеров:

$$E = E_0 - \frac{2\alpha V}{R}\,\mathrm{cth}\left(\frac{2\alpha V}{RkT}\right), \tag{9}$$

где α – коэффициент поверхностного натяжения, для оксидов его средняя величина принимается равной 50 N/m^2; R – размер частиц; V – объем кислородной вакансии; k – константа Больцмана. Оцененные величины добавки $\frac{2\alpha V}{R}\,\mathrm{cth}\left(\frac{2\alpha V}{RkT}\right)$ к энергии приведены в табл. 5.

Без учета влияния размера наночастиц и образования вакансий коэффициенты поверхностной диффузии кислорода составляют $2.29\cdot10^{-14}$, $6.56\cdot10^{-13}$, $9.42\cdot10^{-12}$, $8.23\cdot10^{-11}$, $4.96\cdot10^{-10}$, $2.62\cdot10^{-9}$ m^2/h соответственно для 500, 600, 700, 800, 900 и 1000°C. Сравнительный анализ показывает, что для низких (500–700°C) температур синтеза наночастиц наблюдается увеличение на порядок скорости диффузии кислорода по поверхности, тогда как для наночастиц, синтезированных при 1000°C, разница в ее величинах отличается только в 2 раза. Таким образом, при уменьшении размера наночастиц скорость поверхностной диффузии кислорода увеличивается, однако при использовании высоких температур синтеза скорость поверхностной диффузии кислорода все же более высокая. Поэтому объяснение аномального поведения константы скорости формирования наночастиц невозможно только на основе изменения диффузии кислорода на поверхности частиц, полученных при разных температурных режимах.

Необходимо напомнить о рассмотренной выше особенности формирования кристаллических наночастиц диоксида циркония, которая состоит в том, что кристаллизация начинается в матрице аморфного ксерогеля и охватывает сначала большие области при температурах 400–500°C, а далее при повышении температуры начинается деструкция исходной матрицы на окристаллизованные частицы. Действительно, данные ТГ (см. табл. 1) свидетельствует, что вплоть до 700°C в системе наблюдается уход водной компоненты, т.е. химически связанной воды. Согласно материальному балансу и термодинамике протекание такой реакции является слабо экзотермичным: $\Delta H_{\mathrm{pr}} = \Delta H(\mathrm{ZrO_2}) + 2\Delta H(\mathrm{H_2O})_l - \Delta H(\mathrm{Zr(OH)_4}) = -1097.46 + 2\cdot(-285.83) - (-1661) = -8.12$ kJ/mol (где ΔH – энтальпия процесса). Образование оксида иттрия является эндотермическим процессом: $\Delta H_{\mathrm{pr}} = \Delta H(\mathrm{Y_2O_3}) + 3\Delta H(\mathrm{H_2O})_l - 2\Delta H(\mathrm{Y(OH)_3}) = -1904 + 3\cdot(-285.83) - 2\cdot(-1412.5) = 63.51$ kJ/mol. Испарение воды – также экзотермичный процесс: $\Delta H(\mathrm{H_2O}) = \Delta H(\mathrm{H_2O})_v - \Delta H(\mathrm{H_2O})_l = -241.81 - (-285.83) = 44.02$ kJ/mol. Другими словами, действительно, при деструкции исходной матрицы на окристаллизованные частицы при температурах менее 700°C

реализуются несколько параллельных процессов с разным тепловым эффектом, которые могут в значительной степени оказывать влияние на протекание формирования наночастиц диоксида циркония. Об этом свидетельствуют также оцененные по результатам РСА величины микронапряжений (рис. 7).

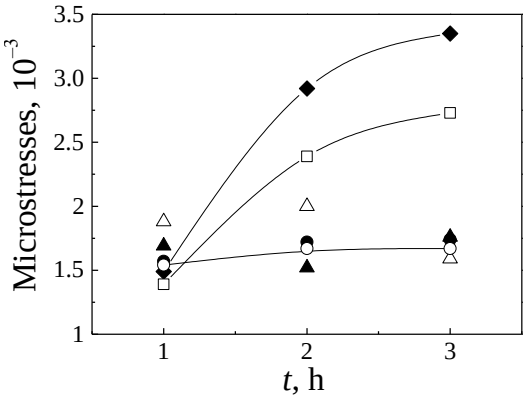


Рис. 7. Зависимость величин микронапряжений в структуре наночастиц от времени отжига системы с разной температурой отжига: °C: ◆ – 500, □ – 600, ▲ – 700, △ – 800, ● – 900, ○ – 1000

Анализ представленных данных показывает, что порошки с временем отжига 1 h имеют практически одинаковые небольшие величины микронапряжений кристаллической решетки. Рост времени отжига порошка отражается на величине микронапряжений лишь для порошков с температурами отжига 500–600°C. Для этих систем при увеличении времени отжига порошков до 3 h микронапряжения частиц растут практически в 2 раза. Для систем с температурами отжига выше 700°C увеличение времени отжига практически не влияет на величину микронапряжений.

4. Заключение

Особенностью синтеза наночастиц системы ZrO_2–Y_2O_3 методом химического осаждения является формирование оксидных нанопорошков в результате ряда последовательных реакций дегидратации, кристаллизации, деструкции, присоединения, происходящих в условиях температурной обработки гидрогелей и ксерогелей.

Показано, что процесс дегидратации включает сушку гидрогеля в условиях СВЧ и последующую сушку ксерогеля в условиях неизотермического нагрева. Обнаружено, что дегидратация гидрогеля в условиях СВЧ начинается в кинетической области с нуклеации пара на поверхности наночастицы или поры и заканчивается процессом гомогенного испарения из объема осадка, скорость которого лимитируется диффузией. Установлено, что последующая сушка ксерогеля в неизотермических условиях приводит к уходу воды, химически и физически адсорбированной на его поверхности, и может быть описана механизмом случайной нуклеации пара при фиксированном количестве мест нуклеации.

Выявлено, что процесс кристаллизации ксерогеля также контролируется интерфейсом наночастиц и реализуется по механизму объемного роста кри-

сталлических зародышей с постоянной скоростью нуклеации. Реализация такого механизма кристаллизации закладывает основы для ориентационной агрегации наночастиц, происходящей на стадии неизотермического набора температуры. Динамика роста частиц в процессе изотермического отжига показывает сложный характер, зависящий как от температуры, так и от времени изотермической выдержки. Показано, что аномальное поведение константы скорости роста наночастиц при низких температурах синтеза обусловлено сложностью и параллельностью процессов, протекающих при изотермическом отжиге наночастиц при температурах до 700°C.

1. *C. Barry Carter, M. Grant Norton*, Ceramic Materials: Science and Engineering, Springer Science + Bussines Media, LLC, New York, NY (2007).
2. *Yon Ju-Nam, J.R. Lead*, Sci. Total Environ. **400**, 396 (2008).
3. *Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, В.В. Токий, В.А Глазунова*, Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии **2**, 609 (2007).
4. *T. Konstantinova, I. Danilenko, V. Glazunova, G. Volkova, O. Gorban*, J. Nanopart. Res. **13**, 4015 (2011).
5. *Masudo Yoshio*, Netsu Sokutei **22**, № 4, 203 (1995).
6. *J. Malek*, Theremochimica Acta **355**, 239 (2000).
7. *О.А. Банных, К.Б. Поварова В.И. Капустин*, ЖТФ **72**, вып. 12, 88 (2002).
8. *O.A. Gorban, S.A. Sinyakina, Yu.O. Kulik, T.A. Ryumshina, S.V. Gorban, I.A. Danilenko, T.E. Konstantinova*, Functional materials **17**, 438 (2010).
9. *O. Gorban, S. Synyakina, G. Volkova, Y. Kulik, T. Konstantinova*, High Pressure Research **32**, 72 (2012).
10. *A.G. Belous, K.V. Kravchyk, O.V.Pashkova, Yu.P. Gomza, S.D. Nesin*, J. Eur. Ceram. Soc. **30**, 141 (2010).
11. *Yu. Tretyakov*, Russ. Chem. Rev. **72**, 651 (2003).
12. *V. Roldughin*, Russ. Chem. Rev. **73**, 115 (2004).
13. *Л.Н. Рашкович, Д.Д. Де Юрео, К.А. Орм, А.А. Чернов*, Кристаллография **51**, 1133 (2006).
14. *П.П. Федоров, В.К. Иванов*, ДАН **437**, 468 (2011).
15. *J. Banfield, S. Welch, H. Zhang, T. Ebert, R. Penn*, Science **289**, 751 (2000).
16. *A.S. Doroshkevich, I.A. Danilenko, T.E. Konstantinova, G.K. Volkova, V.A. Glazunova*, Crystallography Reports **55**, 863 (2010).
17. *I. Lifshitz, V. Slyozov*, J. Phys. Chem. Solids **19**, 35 (1961).
18. *Y. Livage, K. Doi, C. Mazierec*. J. Am. Ceram. Soc. **6**, 349 (1968).
19. *G. Oskam, Z. Hu, R. Penn, N. Pesika, P. Searson*, Phys. Rev. **E66**, 11403 (2002).
20. *C. Ribeiro, E. Lee, E. Longo, E. Leite*, ChemPhysChem. **6**, 690 (2005).
21. *В.К. Иванов, Г.П. Копица, С.В. Григорьев, О.С. Полежаева, В.М. Гарамус*, ФТТ **52**, 898 (2010).
22. *Б.В. Фенелонов*, Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов, Изд-во СО РАН, Новосибирск (2002).
23. *A.S. Ratkovich, R.L. Penn*, J. Phys. Chem. **C111**, 14098 (2007).
24. *C. Kormann, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann*, J. Phys. Chem. **92**, 5196 (1988).

25. *R.A. French, A.R. Jacobson, B. Kim, S.L. Isley, R.L. Penn, P.C. Baveye*, Environ. Sci. Technol. **43**, 1354 (2009).
26. *S. Stevanovic, V. Zeljkovic, N. Obradovic, N. Labus*, Science of sintering **39**, 259 (2007).
27. *О.А. Горбань, Ю.О. Кулик, Е.Г. Кононенко, Т.Е. Константинова*, Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: «Хімія і хімічна технологія» № 134 (10), 70 (2008).
28. *H.E. Kissinger*, Anal. Chem. **29**, 1702 (1957).
29. *Shougang Chen, Yansheng Yin, Daoping Wang, Yingcai Liu, Xin Wang*, Journal Crystal Growth **282**, 498 (2005).
30. *М.Д. Глинчук, П.И. Быков, Б. Хилчер*, ФТТ **48**, 2079 (2006).

O.A. Gorban, I.A. Danilenko, G.K. Volkova, T.E. Konstantinova

FORMATION OF AMORPHOUS AND CRYSTAL NANOPARTICLES OF TETRAGONAL ZIRCONIA

With the use of the methods of thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray structure analysis (XSA), the kinetics of separate stages of the formation of nanoparticles produced by a multistage method of the chemical co-precipitation. The mechanism has been described and the kinetic parameters have been evaluated (the effective constants of the rate and the activation energy), when analyzing the processes of xerogel formation, the succeeding dehydration and crystallization, the growth of oxide nanoparticles within the temperature range of 500–1000°C. It has been shown that the mechanism of the nanoparticle growth is varied within the whole temperature range. According to the estimated kinetic parameters, two ranges can be singled out (500–700 and 700–1000°C) that are characterized by the different temperature dependence of the constant of the rate of the particle growth. It has been found that an anomalous behavior of the constant of the rate characteristic of the first range is determined by the decay of the zirconia matrix due to the loss of the residual chemically bound water.

Keywords: dehydration kinetics, crystallization kinetics, zirconia nanoparticles, activation energy

Fig. 1. General scheme of the nanoparticle formation by the chemical precipitation: *1* – hydrogel; *2* – xerogel; *3*, *4* – oxide nanoparticles

Fig. 2. Kinetics of dehydration of zirconium hydroxide xerogel

Fig. 3. Content of the water component in the xerogel of $Zr_{0.97}Y_{0.03}O(OH)_2$ registered by IR-spectroscopy (*а*) and DSC (*б*)

Fig. 4. Powder annealing temperature dependence of the particle size at the varied isothermal holding *t*, h: ● – 0, ○ – 0.4, ■ – 1, □ – 2, △ – 3

Fig. 5. Isothermal holding temperature dependence of the particle size at the waried temperature of the powder annealing *T*, °C: ○ – 500, ◆ – 600, ● – 700, □ – 800, △ – 900, ■ – 1000

Fig. 6. Kinetics of formation of oxide nanoparticles in $\ln k_{eff}$–$1/T$ coordinates by the XSA data: □ – E_1 = –0.33, ○ – E_2 = 0.27

Fig. 7. Annealing time dependence of the microstresses in the nanoparticle structure and the varied annealing temperature, °C: ◆ – 500, □ – 600, ▲ – 700, △ – 800, ● – 900, ○ – 1000

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 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 цифровом носителе либо передача электронной почтой по адресу:

E-mail: ftvd@fti.dn.ua.

Комплектность рукописи

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

1. Текст статьи. На первой странице указываются:

– классификационный индекс по системе PACS;

– инициалы и фамилии авторов;

– название статьи;

– полный почтовый адрес учреждения, в котором выполнена работа.

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

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

2. Таблицы должны быть напечатаны на отдельных страницах и иметь заголовки. Обязательно указание единиц измерения величин. *Необходимо предоставить перевод таблиц на английский язык*.

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

4. Рисунки (иллюстрации) требуется предоставить в черно-белом варианте отдельными файлами. Рисунок, помещаемый на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на ½ страницы – 7 см. Для рисунков в растровых (bitmap) форматах допустимое разрешение – не менее 300 dpi. При этом в файле размер изображения по горизонтали, включая подписи по осям, должен быть не менее 800 пикселей для рисунка на ½ ширины стра-

ницы 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 (для граждан Украины) и английском языках* на отдельных страницах.

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

7. 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):

С.А. Фирстов, Ю.Н. Подрезов, Н.И. Даниленко, Е.М. Борисовская, Н.В. Минаков, ФТВД **13**, № 3, 36 (2003).

8. Подрисуночные подписи должны содержать текст, объясняющий рисунок; представляются *на русском и английском языках*. Описание элементов рисунка (иллюстрации) желательно выносить в подрисуночную подпись.

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

– полные имя, отчество и фамилия авторов;

– их служебные адреса и телефоны.

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

Совокупность названия статьи, аннотации, рисунков и подрисуночных 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 реферативным журналом «Джерело».

Полная версия журнала размещена на сайте: http//www.donphti.ac.donetsk.ua/zhurnal.htm.