


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



Физика и Техника Высоких Давлений

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

3—4 том 26
2016

Содержание

ГОГАЕВ К.А., ВОРОПАЕВ В.С., ПОДРЕЗОВ Ю.Н., ЕВИЧ Я.И., ДАНИЛЕНКО В.И. Получение высокопрочных титановых лент пу- тем консолидации порошка с использованием технологии асим- метричной прокатки	5
ЛАКУСТА М.В., ДАНИЛЕНКО И.А., КОНСТАНТИНОВА Т.Е., ВОЛКОВА Г.К., НОСОЛЕВ И.К., ГЛАЗУНОВА В.А. Особенности спекания нанопорошков тетрагонального диоксида циркония, ле- гированного оксидом кремния	20
NADUTOV V.M., ZAPOROZHETS O.I., DORDIENKO N.A., MIKHAYLOVSKY V.A., MAKARENKO S.Yu., PROSHAK A.V. Ultra- sonic study of as-cast heterogeneous high-entropy alloy AlCuCrCoNiFe	31
АЛИЕВА Л.И. Комбинированное радиально-обратное выдавлива- ние деталей с фланцем	43

<i>СТЕФАНОВИЧ Л.И., ФЕЛЬДМАН Э.П.</i> Импедансная спектроскопия как неинвазивный способ измерения трещиноватости газонасыщенных угольных пластов	57
<i>ЗАВОРОТНЕВ Ю.Д., ЗАХАРОВ А.Ю., МЕТЛОВ Л.С., ЗАХАРОВ М.А.</i> Влияние дислокаций на структурный параметр порядка в кристалле при интенсивной пластической деформации кручением	71
<i>ВАСИЛЬКОВСКИЙ В.А., ДОВБНИЧ М.М., МЕНДРИЙ Я.В.</i> Адсорбция метана на ископаемых углях в диапазоне комнатных температур и давлений выше 0.1 МПа	79
<i>ЭФРОС Б.М., КОРШУНОВ Л.Г., ЭФРОС Н.Б., ДМИТРЕНКО В.Ю., ТЮТЕНКО В.С.</i> Структура и свойства гибридных материалов типа «сэндвич» на основе азотсодержащего сплава. 1. Фазовые и структурные превращения	89
<i>ХАЙМОВИЧ П.А.</i> О практическом применении барокриодеформированной стали X18H10T	95
<i>МАЗУР О.Ю., СТЕФАНОВИЧ Л.И.</i> Влияние гидростатического давления на кинетику упорядочения сегнетоэлектриков при фазовых переходах первого рода	101
<i>ВОВЧЕНКО А.И., ДЕМИДЕНКО Л.Ю.</i> Механизм силового воздействия на объект обработки при электровзрыве в ограниченных объемах	116
<i>ОРЕЛ С.М.</i> Аналитические зависимости двухцентровых матричных элементов обменного взаимодействия от расстояния между ядрами	124
<i>ТЕРЕХОВ С.В.</i> Физико-геометрические характеристики гиперпространства. IV. Солитон Хасимото. Механическое движение целлы ...	129
Авторский указатель за 2016 год	141

Contents

<i>GOGAEV K.O., VOROPAEV V.S., PODREZOV Yu.N., YEVYCH YA.I., DANILENKO V.I.</i> Production of highstrength titanic strips by consolidation of powder using technology of asymmetrical rolling	5
<i>LAKUSTA M.V., DANILENKO I.A., KONSTANTINOVA T.E., VOLKOVA G.K., NOSOLEV I.K., GLAZUNOVA V.A.</i> Features of sintering of silica-doped tetragonal zirconia nanopowders	20
<i>NADUTOV V.M., ZAPOROZHETS O.I., DORDIENKO N.A., MIKHAYLOVSKY V.A., MAKARENKO S.Yu., PROSHAK A.V.</i> Ultrasonic study of as-cast heterogeneous high-entropy alloy AlCuCrCoNiFe	31
<i>ALIIEVA L.I.</i> Combined radial-backward extrusion of flange parts	43
<i>STEFANOVICH L.I., FELDMAN E.P.</i> Impedance spectroscopy as a non-invasive way of measuring of cracking of gas-bearing coal seams	57

<i>ZAVOROTNEV Yu.D., ZAKHAROV A.Yu., METLOV L.S., ZAKHAROV M.A.</i> Effect of dislocations on the structural order parameter in a crystal under severe plastic deformation by torsion	71
<i>VASILKOVSKIY V.A., DOVBNICH M.V., MENDRII Ya.V.</i> Adsorption of methane by fossil coals in the range of room temperatures and pressures above 0.1 MPa	79
<i>EFROS B.M., KORSHUNOV L.G., EFROS N.B., DMITRENKO V.Yu., TYUTENKO V.S.</i> Structure and properties of hybrid materials based on a sandwich-type nitrogen-containing alloy. 1. Phase and structure transformations	89
<i>KHAIMOVICH P.A.</i> On the practical application of the 18Cr10NiTi steel after barocryodeformation	95
<i>MAZUR O.Yu., STEFANOVICH L.I.</i> Effect of hydrostatic pressure on the kinetics of ordering of ferroelectrics upon first-order phase transitions	101
<i>VOVCHENKO A.I., DEMIDENKO L.Yu.</i> The mechanism of the force action on the object to be processed by electric explosion in limited volumes	116
<i>OREL S.M.</i> Analytical internuclear separation dependences of two-site matrix elements of exchange interaction	124
<i>TEREKHOV S.V.</i> Physical and geometrical characteristics of hyperspace. IV. Hashimoto soliton. Mechanical movement of a cella	129
Author indexes of 2016 year	141

PASC: 62.20.–х

К.А. Гогаев, В.С. Воропаев, Ю.Н. Подрезов, Я.И. Евич, В.И. Даниленко

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ТИТАНОВЫХ ЛЕНТ ПУТЕМ КОНСОЛИДАЦИИ ПОРОШКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ АСИММЕТРИЧНОЙ ПРОКАТКИ

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

Статья поступила в редакцию 26 сентября 2016 года

Приведены результаты механических испытаний титановых лент, изготовленных путем прокатки порошка. Полученные данные свидетельствуют о преимуществах асимметричной прокатки по сравнению с симметричной. Установлено, что после асимметричной прокатки сырая прочность полос в 5 раз выше. После спекания механические свойства порошковых полос сопоставимы с аналогами, полученными прокаткой компактного материала. Дополнительный подкат с использованием асимметричной прокатки позволил изготовить деформированные ленты, которые по прочности и пластичности превосходят аналогичные изделия, полученные по традиционной технологии. Проанализирована роль сдвиговых деформаций в формировании контактов для изделий порошкового генезиса. Рассмотрены преимущества и недостатки асимметричной прокатки, а также место этой схемы деформирования в общей методологии интенсивной пластической деформации (ИПД).

Ключевые слова: титановые полосы, порошок, асимметричная прокатка, прочность, пластичность

Наведено результати механічних випробувань титанових стрічок, виготовлених шляхом прокатки порошку. Отримані дані свідчать про переваги асиметричної прокатки у порівнянні з симетричною. Встановлено, що після асиметричної прокатки сира міцність смуг у 5 разів вище. Після спікання механічні властивості порошкових смуг співставні з аналогами, отриманими прокаткою компактного матеріалу. Додатковий підкат з використанням асиметричної прокатки дозволив виготовити деформовані стрічки, які за міцністю та пластичністю переважають аналогічні вироби, що отримані за традиційною технологією. Проаналізовано роль зсувних деформацій у формуванні контактів для виробів порошкового генезису. Розглянуто переваги та недоліки асиметричної прокатки, а також місце цієї схеми деформування в загальній методології інтенсивної пластичної деформації (ІПД).

Ключові слова: титанові стрічки, порошок, асиметрична прокатка, міцність, пластичність

Поскольку наиболее распространенные схемы ИПД: равноканальное угловое прессование (РКУП) [1,2] и винтовая экструзия [3] – имеют

существенные ограничения в промышленном применении из-за сравнительно малого размера получаемых изделий, в последние годы значительно возрос интерес к разработке промышленных комбинированных схем ИПД. Среди них особое место занимает схема асимметричной прокатки, которая позволяет создать в образце сложное напряженное состояние, где интенсивный сдвиг совмещен с редукцией образца, характерной для традиционной прокатки. При такой схеме деформирования суперпозиция трансляционной и ротационной мод возникает непосредственно в процессе прокатки. Происходит включение дополнительного канала размножения дислокаций, что позволяет значительно повысить концентрацию дефектов, которые принимают участие в структурообразовании.

Первые работы в этом направлении [4,5] продемонстрировали несомненную перспективность комбинированных схем ИПД. Однако существенного выигрыша в механических свойствах по сравнению с традиционными схемами обнаружено не было, что свидетельствовало о необходимости тщательного подбора параметров деформирования. Лишь в последние годы появились работы, которые продемонстрировали значительное преимущество технологии асимметричной прокатки. Жу с сотр. [6] на титановых образцах, продеформированных по этой схеме, получили рекордно высокую прочность, которая сочетается с большой равномерной деформацией. Аномально высокие свойства сырых (неспеченных) лент из прокатанного порошкового титана были продемонстрированы в работах [7,8].

Цель работы – познакомить читателей с нашими последними данными по механическому поведению титановых лент, полученных асимметричной прокаткой из порошковых и компактных титановых образцов, и продемонстрировать преимущества этой схемы деформирования.

Суть технологии асимметричной прокатки заключается в деформировании полосы с использованием валков одинакового диаметра, которые вращаются с различными скоростями $V_2 > V_1$, или деформирование валков разного диаметра, когда при одинаковой радиальной скорости разница в окружных скоростях реализуется за счет разного диаметра валков. Это приводит к появлению в очаге деформации противоположно направленных сил контактного трения, которые вызывают в пластической области дополнительные сдвиговые деформации, благодаря чему значительно снижается усилие прокатки, более равномерно распределяется давление по длине очага деформации, улучшается качество проката.

Методом асимметричной прокатки с использованием валков разного диаметра были продеформированы титановые образцы двух видов: одни были сформованы из титанового порошка ПТЭС с последующей комбинацией спекания и уплотняющих прокаток, другие представляли собой прямоугольные деформированные титановые заготовки, полученные методом РКУП. На различных технологических этапах полуфабрикаты испытывали на одноосное растяжение или четырехточечный изгиб и проводили сравни-

тельный анализ механического поведения образцов, полученных по разным схемам. После завершения всех операций процесса деформирования сравнивали механические свойства титановых полос с существующими аналогами, полученными по другим технологиям.

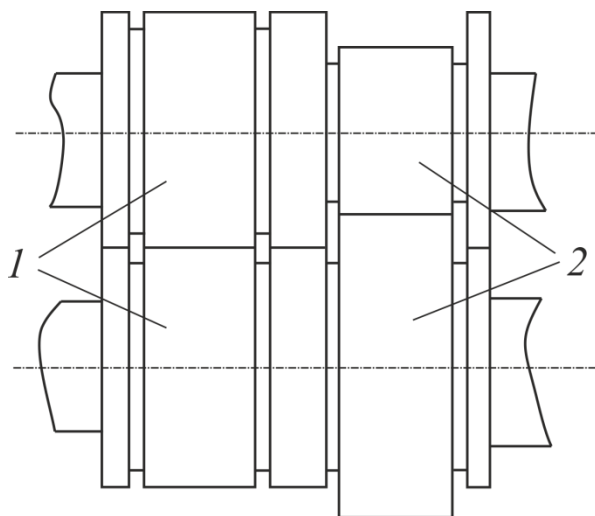


Рис. 1. Схема калибровки валков стана ДУО: 1, 2 – калибры соответственно для симметричной и асимметричной прокатки

Изучение режимов формования порошковых заготовок и последующих уплотняющих прокаток спеченных порошковых полос проводили на стане ДУО, используя валки с калибровкой (рис. 1). Это позволяло формировать и уплотнять порошковую полосу в условиях как симметричной, так и асимметричной прокатки без изменения геометрических параметров очагов деформации. Данный стан применяли и при деформировании титановых заготовок, полученных методом РКУП. Коэффициент рассогласования при асимметричной прокатке составлял 1.25.

В работах М.Б. Штерна с сотр. [9–11] для компактирования порошка использована технология винтовой экструзии, разработанная в ДонФТИ НАНУ Я.Е. Бейгельзимером с сотр. [3]. В наших работах [5,7] показано, что асимметричная прокатка по сравнению с симметричной позволяет получать более плотные заготовки, обладающие повышенной прочностью в неспеченном состоянии. Следующий шаг совершенствования этой схемы был направлен на увеличение нормальных контактных напряжений, что достигалось предварительным сжатием валкового узла нажимными винтами. Отсчет предварительного сжатия вели от нулевого зазора между валками с шагом 0.5 оборота нажимного винта. Фиксацию общего усилия прокатки осуществляли с помощью месдоз, установленных под нажимными винтами. Проведен сравнительный анализ влияния этого фактора на силовые параметры прокатки и свойства полос, полученных симметричной и асимметричной прокаткой.

Эксперименты по фиксации общего усилия при предварительном сжатии валкового узла и усилий прокатки показали, что уменьшение зазора между валками за счет предварительного сжатия валкового узла нажимным винтом приводит к росту усилия прокатки (рис. 2). Величина общего усилия при асимметричной прокатке меньше, чем при симметричной прокатке для идентичных условий. При этом разница усилий слабо изменяется с увеличе-

нием усилия сжатия винтов. Это можно объяснить сохранением геометрических параметров очага деформации и соответственно сохранением величины промежуточной зоны, в которой действуют тангенциальные напряжения, определяющие сдвиговые деформации, отвечающие за реализацию ротационного механизма деформации.

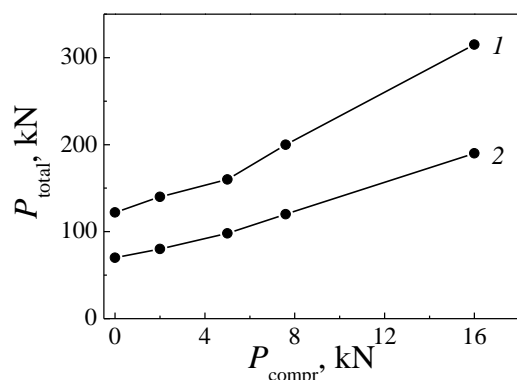


Рис. 2. Зависимость общего усилия при прокатке от усилия предварительного сжатия валков: 1, 2 – общее усилие соответственно при симметричной и асимметричной прокатке

Рис. 3. Разрушение листа титана вследствие перепрессовки при симметричной прокатке

Одной из особенностей прокатки порошковых объектов является изменение объема деформируемого листа. При прокатке сыпучих тел угол прокатки устанавливается самопроизвольно. Он зависит от свойств порошка и условий прокатки, при этом его величина в несколько раз (особенно при прокатке гранул) превышает угол тонколистовой прокатки компактного материала. При симметричной прокатке изменение угловых параметров на обоих валках соответствует их зеркальному отражению. Плоскость раздела зон отставания и опережения при вертикальной прокатке параллельна плоскости по линии центров валков.

При исследовании силовых параметров процесса асимметричной прокатки порошков [7] были установлены различия как в конфигурации очага деформации при замерах нормальных контактных напряжений на каждом из валков, так и в величине самих нормальных контактных напряжений на валках большего D_b и меньшего D_s диаметров. При всех соотношениях диаметров валков, начиная с $D_b/D_s = 1.12$ и выше, максимальное контактное нормальное напряжение на ведомом (меньшем) валке всегда больше, чем на ведущем (большем). Проведенный в работе [12] анализ эпюр нормального контактного напряжения для асимметричной прокатки с рассогласованием 1.32 и 1.42 показал, что с ростом величины рассогласования происходит увеличение дуги контакта (соответственно 17 и 22 deg) и протяженности промежуточной зоны (2.8 и 8 deg), в которой тангенциальные составляющие

направлены навстречу. Рост промежуточной зоны ведет к увеличению провалов на суммарной эпюре нормального контактного напряжения и, как следствие, к уменьшению общего давления прокатки.

Согласно данным, приведенным в работе [13], параметры очага деформации при асимметричной прокатке определяются геометрией валков и степенью их рассогласования. Величина промежуточной зоны, в которой действуют тангенциальные напряжения, формирующие сдвиговые деформации, ответственные за реализацию их ротационного механизма, зависит только от геометрических параметров очага деформации.

При выбранной геометрии прокатки повлиять на уплотнение полосы можно за счет изменения трансляционного механизма деформации, который определяется нормальными контактными напряжениями. Сравнительный анализ процесса уплотнения полос при симметричной и асимметричной прокатке [7] показывает, что при традиционной (симметричной) прокатке требуется большее максимальное контактное нормальное напряжение для получения лент такой же плотности. При асимметричной прокатке эффект снижения контактного давления проявляется как на большом, так и на малом валках. Это приводит к уменьшению общего усилия прокатки по асимметричной схеме. Данные, приведенные на рис. 2, подтверждают наши предыдущие результаты и свидетельствуют о выигрыше в силовых параметрах процесса деформирования при использовании метода асимметричной прокатки.

Недостатком использования процесса симметричной прокатки по сравнению с асимметричной является ограничение по максимальной плотности формуемой полосы. Уменьшение зазора между валками позволяет увеличить плотность проката при симметричной прокатке, однако может привести к «перепрессовке» [14] и вызвать образование трещин, а в некоторых случаях – полную деструкцию полосы (рис. 3). Подобное явление можно объяснить возникновением растягивающих напряжений при уширении, которые превышают прочность сырой порошковой полосы. Асимметричная прокатка требует меньших усилий, не вызывающих разрушения лент при прочих равных условиях формования, что позволяет избежать явления «перепрессовки» проката.

Сравнение плотности неспеченных прокатанных полос показало, что после асимметричной прокатки плотность полос превышает плотность полос, полученных традиционным способом. Максимальная плотность при асимметричной прокатке достигается при меньших усилиях.

Фрактографические исследования поверхностей разрушения сырых порошковых полос, сформованных симметричной и асимметричной прокаткой, свидетельствуют, что разрушение в обоих случаях происходит по межчастичному механизму (рис. 4). В образцах, полученных симметричной прокаткой, форма частиц порошка практически не изменяется, и наблюдается остаточная пористость (рис. 4,а). Применение асимметричной прокатки

приводит к значительной деформации частиц порошка в направлении прокатки под действием тангенциальных напряжений, а также к уменьшению пористости проката (рис. 4,б).

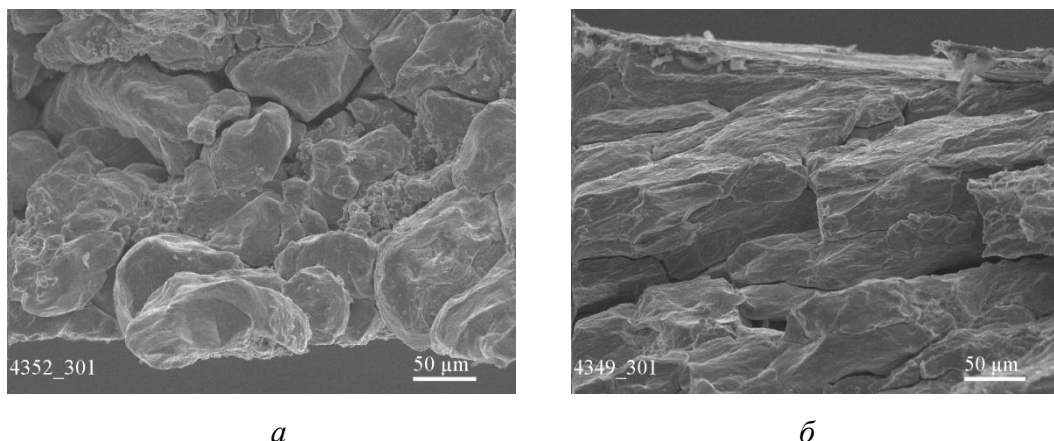


Рис. 4. Структура поверхности разрушения проката, сформированного симметричной (а) и асимметричной (б) прокаткой

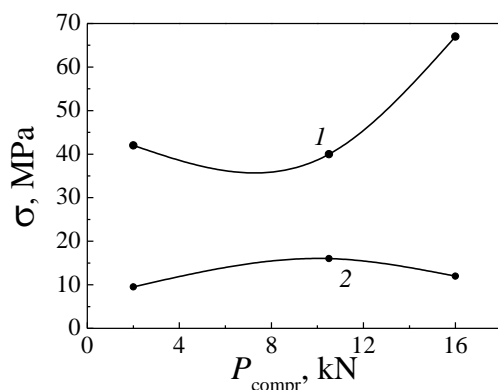


Рис. 5. Результаты испытаний на изгиб сырых полос, сформированных асимметричной (1) и симметричной (2) прокаткой

Как показали исследования влияния величины предварительного сжатия валков на механические свойства сырого проката (рис. 5), при всех режимах деформирования свойства материала, сформированного асимметричной прокаткой, значительно выше. Прочность неспеченных полос, полученных асимметричной прокаткой, выше, чем у изготовленных по традиционной технологии, в 3–5 раз, а при максимальных сжимающих усилиях на валках – более чем в 10 раз. Эти самые прочные, сырые полосы спекали при температуре 1000°C , после чего подвергали уплотняющей симметричной прокатке с обжатиями 20, 40 и 60% для устранения остаточной пористости. Полученные полосы снова отжигали при температуре спекания 1000°C в течение 1 h. Вырезанные из них образцы испытывали на одноосное растяжение. В табл. 1 представлены основные механические характеристики полос: σ_{001} , σ_{02} – пределы соответственно упругости и текучести, σ_{alt} – максимальное напряжение, δ_{unif} – равномерная деформация, ψ – относительное сужение.

Данные таблицы свидетельствуют, что повторная уплотняющая прокатка позволяет улучшить механические свойства материала, при этом возрастают и прочность, и пластичность полос. Следует отметить, что механические

свойства растут с увеличением степени деформации и достигают максимума при обжатии в пределах 20–40%. Дальнейшее повышение обжатия до 60% не приводит к улучшению механических характеристик. По комплексу механических свойств в оптимальных структурных состояниях исследуемые образцы не уступают компактному титану, полученному по традиционным технологиям, для которого $\sigma_{02} \sim 300$ МПа, а $\delta \sim 26\%$.

Таблица 1

Механические свойства титанового проката после уплотняющей прокатки

Дополнительная деформация, %	σ_{001}	σ_{02}	σ_{alt}	δ_{unif}	ψ
	МПа			%	
0	233	273.5	349	30	55
20	259	281.4	359.5	36.9	74.2
40	269	303	379.5	28	76
60	268.5	290.8	373.4	28.8	66.1

Далее нами были проанализированы возможности использования асимметричной прокатки для изготовления деформированных порошковых титановых полос. Для этого такие же, как в предыдущем эксперименте, сырые порошковые титановые полосы, полученные асимметричной прокаткой, спекали при температуре 1000°C. Затем образцы повторно подвергали симметричной и асимметричной прокатке. Степень деформации для обеих схем составила 73%. Полученные тонкие (0.35 μm) деформированные титановые полосы испытывали на одноосное растяжение в продольном и поперечном направлениях.

Таблица 2

Механические свойства деформированной ($\epsilon = 73\%$) титановой полосы

Схема прокатки, направление	σ_{alt}	σ_{02}	σ_{001}	δ_{unif}	δ_{total}
	МПа			%	
Симметричная, продольное поперечное	720	670	630	1.45	2.15
	669	618	600	0.23	0.23
Асимметричная, продольное поперечное	780	745	719	4.9	7.76
	700	682	655	2.4	2.4

Результаты механических испытаний представлены в табл. 2. Из таблицы видно, что прочность полос, продеформированных асимметричной прокаткой, выше, чем у продеформированных симметричной прокаткой. Это свидетельствует о целесообразности применения схемы асимметричной про-

катки для получения порошковых титановых полос. Если такую схему использовать только на стадии формирования порошковой полосы, а в дальнейшем деформирование осуществлять с помощью симметричной прокатки, то свойства полученных изделий лишь приближаются к свойствам литых компактных полос. Для достижения сопоставимых свойств в этом случае требуется меньше дополнительных прокаток, чем при традиционной порошковой технологии [15]. Если же асимметричная прокатка используется на стадиях как формирования порошковой полосы, так и упрочняющих прокаток, то ее механические свойства превышают характеристики не только аналога, изготовленного по традиционной порошковой технологии, но и компактных титановых полос, полученных из литого материала.

Преимущества использования асимметричной прокатки при деформировании порошковых полос демонстрируют результаты фрактографического анализа.

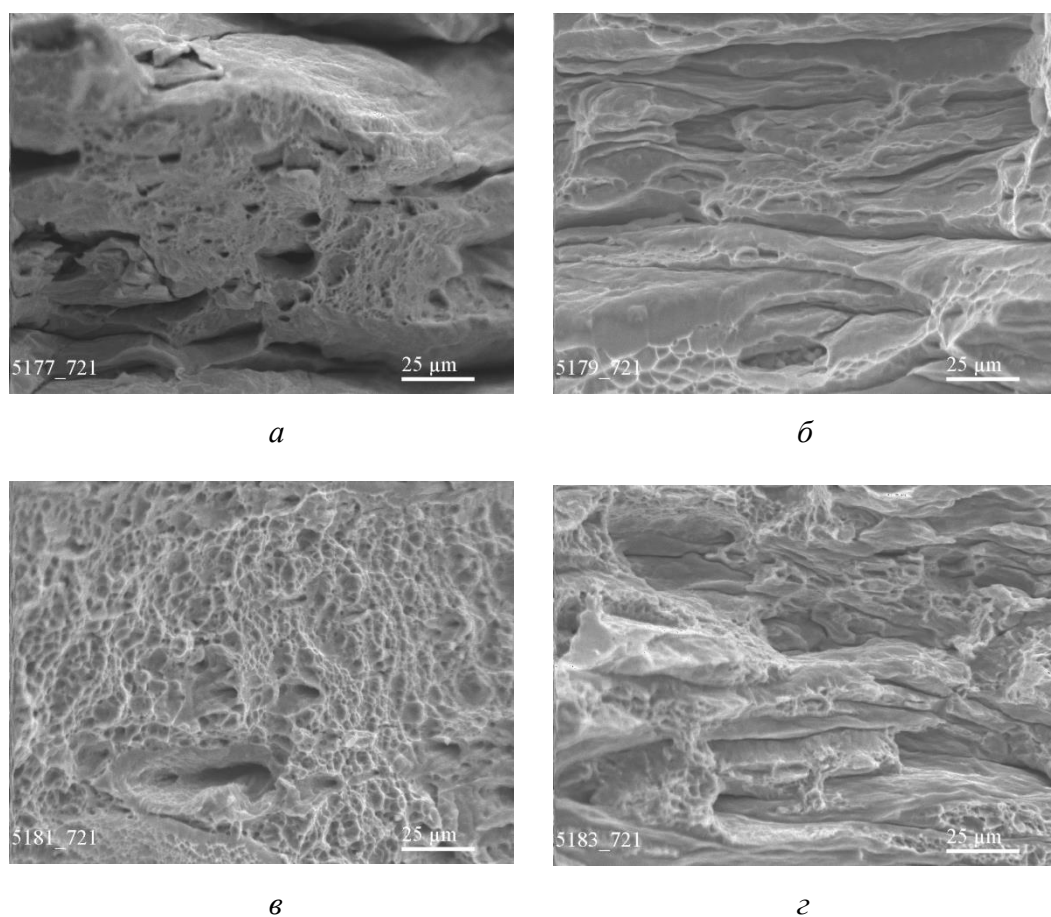


Рис. 6. Поверхность разрушения порошковых титановых полос, испытанных на одноосное растяжение при использовании прокатки: *а, б* – симметричной соответственно в продольном и поперечном направлениях; *в, г* – асимметричной соответственно в продольном и поперечном направлениях

На поверхности излома образцов, докатанных по симметричной схеме (рис. 6,а,б), хотя и обнаружено преимущественно ямочное разрушение, но явно прослеживаются следы пор и участки межчастичного разрушения, свидетельствующие о порошковом генезисе структуры прокатанных лент. При использовании асимметричной прокатки разрушение образца, испытанного в продольном направлении (рис. 6,в), практически полностью ямочное внутрикристаллитное. Обнаруженное различие в формировании излома объясняется тем, что после спекания при 1000°C физический контакт между порошинками в полуфабрикатах сформирован не полностью и последующая низкотемпературная деформация симметричной прокаткой не приводит к его дальнейшему усовершенствованию.

При асимметричной прокатке происходит дальнейшее совершенствование контакта. Причиной, как и на стадии консолидации, является наличие сдвиговой компоненты деформации, характерной для данной схемы прокатки. Интересно, что образец, изготовленный по этой схеме в поперечном направлении прокатки, проявляет некоторую склонность к межчастичному разрушению (рис. 6,г). Это, по-видимому, связано с тем, что сдвиговая деформация развивается вдоль направления прокатки и локализованный сдвиг происходит в первую очередь в межчастичных границах, расположенных в этом же направлении. Важно, что при асимметричной прокатке не только прочностные, но и пластические характеристики оказываются выше, чем у компактного титана.

В наших работах [16,17], посвященных влиянию степени деформации на равномерную деформацию δ_{unif} титана, полученного по литейной технологии, было показано, что в сильнодеформированных титановых листах величина δ_{unif} не превышает 1.5% из-за сильной структурной и кристаллографической анизотропии. В материалах, полученных методами ИПД, такое влияние значительно меньше, и, как показал Р.З. Валиев [18], в этом случае сильнодеформированный титан может демонстрировать достаточно большую величину δ_{unif} . Ж. Жу с сотр. [6] показал, что компактный титан, продеформированный асимметричной прокаткой до большой степени деформации, демонстрирует не только высокое упрочнение, но и сравнительно большую равномерную деформацию ($\delta_{unif} = 6\%$). Из данных, представленных в табл. 2, видно, что после асимметричной прокатки порошкового титана равномерная деформация существенно выше, чем после симметричной. Для образцов, испытанных в продольном направлении, ее величина близка к значениям, полученным Ж. Жу на компактном титане.

Характеристика равномерной деформации является критериальным параметром для оценки деформационной способности листов (deformability) на стадии предания листовым изделиям сложной формы (путем штамповки, глубокой вытяжки и т.п.). Поэтому возможность управления этой характеристикой за счет совершенствования схемы прокатки имеет важное практическое значение.

Эти соображения, а также результаты упомянутой работы Ж. Жу с сотр. [6] и наши экспериментальные данные, полученные на порошковых лентах, предопределили направленность последующего эксперимента с использованием асимметричной прокатки. Нами было проведено сравнение механических свойств на образцах титана литейного генезиса, отвечающих составу сплава BT1-0, прокатанных по асимметричной и симметричной схемам. Чтобы не повторять результаты работы [6], мы изменили исходные условия и вместо рекристаллизованного титана прокатывали прямоугольные образцы $14 \times 14 \times 150$ mm, подвергнутые РКУП при комнатной температуре за 6 проходов по схеме В_С [18].

Именно такие образцы были исследованы нами ранее [19] при анализе влияния степени деформации симметричной прокаткой на механические свойства титановых полос, предварительно подвергнутых РКУП. В этой работе механические испытания проводили на растяжение и сжатие в трех различных направлениях. Результаты настоящей работы позволяют дополнить полученные ранее данные благодаря применению дополнительной асимметричной схемы прокатки и увеличению степени деформации. В экспериментах, описанных в [19], образец высотой 14 mm разрезали вдоль длинной оси на заготовки 8 и 6 mm и деформировали методом симметричной прокатки до толщины 4 mm, относительная деформация ε составляла соответственно 33 и 50%, а истинная деформация $e = 0.40$ и 0.7 . В предлагаемом эксперименте 2 образца высотой 14 mm прокатывали до толщины 4 mm: один – по симметричной, а другой – по асимметричной схеме. Относительная деформация $\varepsilon = 71.5\%$, истинная деформация $e = 1.25$. Результаты испытаний на сжатие представлены в табл. 3.

Как видно из таблицы, испытания на одноосное сжатие подтверждают выводы предыдущей работы о том, что механическое поведение образцов, продеформированных по комбинированной схеме, такое же, как у рекристаллизованных образцов, продеформированных прокаткой до разных степеней деформации [19]. При увеличении степени деформации предел текучести постоянно повышается, причем наибольший рост демонстрируют образцы, сжатые в направлении Z. Коэффициенты линейного упрочнения θ_{VI} в направлениях X и Z постоянно снижаются с ростом деформации, что связано с увеличением анизотропии. В направлении Y этот параметр изменяется слабее ввиду незначительного варьирования поперечных размеров листа.

Новые данные по симметричной и асимметричной прокатке находятся в полном соответствии с предыдущими результатами и лишь дополняют общую картину. Как было показано нами в работе [17], в деформированных материалах низок показатель линейного упрочнения при сжатии – предвестник их быстрой локализации при растяжении. В отличие от РКУП-образца, для которого значения показателя упрочнения высоки и по всем направлениям соизмеримы с пределом текучести [17,20], в образцах после дополни-

тельной прокатки эти показатели резко падают, достигая при больших деформациях отрицательных значений.

Таблица 3

Обобщенные результаты параметров упрочнения образцов титана, продеформированных РКУП и дополнительно прокатанных до разных степеней деформации

Деформирование		Направление сжатия	Механические свойства, МПа		
			σ_{02}	σ_{10}	θ_{VI}
РКУП	$e = 0.4$	X	742	910	530
		Y	769	890	500
		Z	998	1065	–
	$e = 0.7$	X	665	930	195
		Y	865	1015	400
		Z	1200	1298	–
Дополнительная прокатка, $e = 1.25$	симметричная	X	788	950	–500
		Y	874	1129	703
		Z	1154	1231	–
	асимметричная	X	727	847	–400
		Y	771	928	226
		Z	1170	1207	–

Примечание. Направления сжатия: X, Y – соответственно вдоль и перпендикулярно направлению прокатки, Z – вдоль направления редукции.

Обращает на себя внимание, что после асимметричной прокатки образцы демонстрируют более низкие, чем после симметричной, значения предела текучести и деформирующего напряжения при 10% деформации (σ_{10}) по всем направлениям сжатия. Более того, при испытаниях на растяжение (рис. 7) номинальные кривые нагружения образца, продеформированного симметричной прокаткой, выше, чем у подвергнутого асимметричной прокатке.

В табл. 4 представлены результаты механических испытаний на растяжение исследованных образцов. Здесь кроме стандартных механических характеристик (σ_{02} – предел текучести, σ_{alt} – предел прочности, δ_{unif} – равномерное удлинение, ψ – относительное сужение) представлены значения параметров деформационного упрочнения: σ_{ist} – истинное напряжение в момент разрушения, e_{fr} – истинная деформация разрушения, а также значения модуля пластичности N , который рассчитывается из истинной диаграммы нагружения по формуле

$$N = \left(\sigma_{ist} - \sigma_{alt}^i \right) / \left(e_{fr} - e_{unif}^i \right),$$

где σ_{alt}^i и e_{unif}^i – истинные значения соответственно предела прочности и равномерной деформации в момент шейкообразования.

Таблица 4

Механические характеристики исследованных образцов, испытанных на одноосное растяжение

Схема деформирования	σ_{02}	σ_{alt}	σ_{ist}	e_{fr}	ψ , %	N , МПа	δ_{unif} , %	σ_{02}/N
	МПа							
РКУП	582	685	1139	0.98	60.4	544	4.5	0.81
РКУП + СП	890	960	1468	0.93	62.5	546.2	3	0.61
РКУП + АСП	809	890	1520	1.25	71.3	558.8	2.7	0.62

Примечание. СП, АСП – соответственно симметричная и асимметричная прокатка.

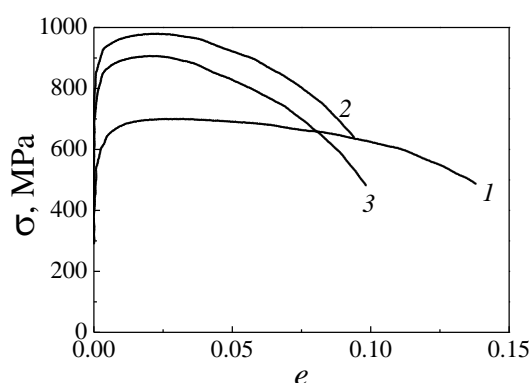


Рис. 7. Номинальные кривые растяжения деформированных образцов титана: 1 – РКУП; 2 – РКУП + симметричная прокатка, $e = 1.25$; 3 – РКУП + асимметричная прокатка, $e = 1.25$

Следует обратить внимание, что образец, подвергнутый только РКУП, существенно уступает по прочности дополнительным прокатанным образцам. Что касается равномерного удлинения, то для обоих типов прокатки его величина примерно одинакова ($\delta_{unif} \sim 3\%$) и несколько ниже, чем после РКУП ($\delta_{unif} = 4.5\%$). Спад диаграммы (рис. 7) на стадии шейкообразования у РКУП-образца значительно менее пологий, чем у дополнительно прокатанных, что косвенно свидетельствует о существенно более высоком

коэффициенте линейного упрочнения при растяжении. Это подтверждается расчетом модуля пластичности. Хотя рассчитанные значения для всех исследованных случаев примерно одинаковы: $N \sim 550 \text{ МПа}$, отношение этой величины к пределу текучести у образца, подвергнутого только РКУП, существенно выше и приближается к единице, что, как показано нами в работе [17], свидетельствует о малой склонности РКУ-титана к локализации. У образцов, дополнительно продеформированных симметричной или асимметричной прокаткой, это отношение значительно ниже: $N \sim 0.6$, поэтому образцы, находящиеся в таких структурных состояниях, локализуются быстрее.

Совокупность данных, полученных при одноосных растяжении и сжатии, свидетельствует о том, что в описанном случае дополнительная симметричная или асимметричная прокатка в равной мере понижает деформационную

способность ИПД-образца. С другой стороны, максимальная нагрузка прокатных образцов существенно выше, чем у подвергнутых РКУП, что подтверждает известное положение о положительном влиянии прокатки именно на этот параметр.

Все эксперименты (сжатие по трем плоскостям и одноосное растяжение) указывают на более низкие значения напряжения после асимметричной прокатки. Это принципиальное отличие полученных результатов от данных работы [6] можно объяснить несколько иными параметрами асимметричной прокатки по сравнению с используемыми в цитируемой работе. Однако есть и другое объяснение, более важное с точки зрения развития теории ИПД. Напомним, что при интенсивной деформации, например прессовании углом, прирост упрочнения наблюдается лишь на первых проходах. Так, после прессования по схеме В_С прирост происходит только по достижении 6 проходов (по два в трех взаимно перпендикулярных направлениях), а последующие проходы практически не влияют на повышение прочности. Повидимому, интенсивные сдвиговые деформации по всем направлениям приводят к насыщению упрочнения уже на стадии РКУП. При асимметричной прокатке также реализуется сдвиговая компонента, поэтому будучи реализованной в образце, где вклад этой компоненты в упрочнение исчерпан, ее положительное действие нивелируется настолько, что продеформированный по данной схеме материал начинает проигрывать по комплексу свойств даже обычной прокатке.

Таким образом, представленные результаты механических испытаний свидетельствуют о несомненной перспективности использования метода асимметричной прокатки для получения титановых полос. Однако следует учитывать, что при использовании данной схемы распределение напряжений деформаций значительно сложнее, чем при симметричной прокатке. Для получения оптимальных структур и максимальных механических характеристик требуется тщательный выбор параметров деформирования, основанный на глубоком понимании процессов, происходящих в очаге деформации при такой схеме ИПД.

1. В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов, Д.А. Павлик, В.Ф. Малышев, Процессы пластического структурирования металлов, Наука і тэхніка, Минск (1994).
2. V.I. Kopylov, Proc. of NATO ARW, Moscow, Russia (1999), p. 23.
3. Y. Beygelzimmer, V. Varyukhin, D. Orlov, in: Proc. 2nd Int. Symp., Los Alamos National Laboratory Edition, Los Alamos (2002), pp. 234–238.
4. Е.Г. Пашинская, Физико-механические основы измельчения структуры при комбинированной пластической деформации, Вебер, Донецк (2009).
5. К.А. Гогаев, В.С. Воронаев, Д.Г. Вербило, М.И. Даниленко, Ю.Н. Подрезов, ФТВД **17**, № 1, 103 (2007).
6. Yu. Zhu, X. Wu, G. Wu, M. Yang, M. Yang, Yu. Wei, X. Huang, PNAS **112**, 14501 (2015).

7. К.А. Гогаев, В.С. Воробаев, Ю.Н. Подрезов, Д.Г. Вербило, О.С. Коряк, Порошковая металлургия № 9/10, 11 (2012).
8. Ю.Н. Подрезов, Д.Г. Вербило, Я.И. Евич, ФТВД **24**, № 1, 98 (2014).
9. Я.Е. Бейгельзимер, О.В. Михайлов, А.С. Сынков, М.Б. Штерн, Е. Олевский, ФТВД **18**, № 1, 69 (2008).
10. Я.Е. Бейгельзимер, О.В. Михайлов, А.С. Сынков, М.Б. Штерн, ФТВД **18**, № 3, 92 (2008).
11. Я.Е. Бейгельзимер, М.Б. Штерн, Т.А. Епифанцева, А.С. Сынков, ФТВД **19**, № 3, 120 (2009).
12. В.С. Воробаев, Технологические системы № 4 (61), 28 (2012).
13. К.А. Гогаев, Г.Я. Калуцкий, В.С. Воробаев, Порошковая металлургия № 5/6, 35 (2009).
14. Г.А. Виноградов, В.П. Каташинский, Теория листовой прокатки металлических порошков и гранул, Металлургия, Москва (1979).
15. К.А. Гогаев, В.А. Назаренко, В.А. Воробаев, Ю.Н. Подрезов, Д.Г. Вербило, А.Ю. Окунь, Порошковая металлургия № 11/12, 51 (2009).
16. Ю.Н. Подрезов, Н.И. Даниленко, Е.Н. Борисовская, Н.П. Бродниковский, Н.В. Минаков, С.А. Фирстов, Металлофиз. новейшие технол. **26**, 659 (2004).
17. Ю.Н. Подрезов, В.И. Даниленко, Н.И. Даниленко, ФТВД **25**, № 2, 90 (2015).
18. R.Z. Valiev, T.G. Langdon, Progress in Materials Science **51**, 881 (2006).
19. Ю.Н. Подрезов, Е.М. Борисовская, Д.Г. Вербило, В.А. Писаренко, Я.И. Евич, В.И. Копылов, ФТВД **17**, № 2, 110 (2007).
20. Ю.Н. Подрезов, В.И. Даниленко, в сб.: Электронная микроскопия и прочность материалов, ИПМ НАН Украины, Киев (2009), вып. 16, с. 67–78.

K.O. Gogaev, V.S. Voropaev, Yu.N. Podrezov, Ya.I. Yevych, V.I. Danilenko

PRODUCTION OF HIGHSTRENGTH TITANIC STRIPS BY CONSOLIDATION OF POWDER USING TECHNOLOGY OF ASYMMETRICAL ROLLING

The results of mechanical tests of titanium strips obtained by rolling of a powder are reported. The obtained data demonstrate the advantage of asymmetric rolling as compared to the symmetric one. It is found that after asymmetric rolling, the «green» strength of the strips is 5 times higher. After the sintering, the mechanical properties of powder strips are comparable with those obtained by rolling of compacts. Additional rolling by using of an asymmetric scheme gives an opportunity to obtain deformed tapes characterized by strength and ductility exceeding those of similar tapes obtained by the conventional technology. The role of shear deformation in the formation of contacts in the products of powder genesis is analyzed. The advantages and disadvantages of asymmetric rolling are discussed. The place of this scheme in general methodology of severe plastic deformation is determined.

Keywords: titanium strips, powder, asymmetric rolling, strength, ductility

Fig. 1. Scheme of roll grooving of the DUO mill: 1, 2 – roll grooves for the symmetric and asymmetric rolling, respectively

Fig. 2. Preliminary compression load dependence of the total compression load: 1, 2 – total compression load in the course of symmetric and asymmetric rolling, respectively

Fig. 3. Fracture of a titanium leaf because of overpress in the course of symmetric rolling

Fig. 4. Structure of the fracture surface of a rolled stock formed by symmetric (*a*) and asymmetric (*б*) rolling

Fig. 5. Results of flexure tests of green stripes formed by asymmetric (1) and symmetric (2) rolling

Fig. 6. Fracture surface of powder titanium stripes after uniaxial tensile tests after the rolling: *a*, *б* – symmetric rolling in longitudinal and transversal direction, respectively; *в*, *г* – asymmetric rolling in longitudinal and transversal direction, respectively

Fig. 7. Nominal elongation curves of deformed titanium samples: 1 – ECAP; 2 – ECAP + symmetric rolling, $e = 1.25$; 3 – ECAP + asymmetric rolling, $e = 1.25$

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,
И.К. Носолев, В.А. Глазунова

ОСОБЕННОСТИ СПЕКАНИЯ НАНОПОРОШКОВ ТЕТРАГОНАЛЬНОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ОКСИДОМ КРЕМНИЯ

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

Статья поступила в редакцию 29 сентября 2016 года

Исследована кинетика начальной стадии спекания нанопорошков тетрагонального диоксида циркония 3Y-TZP ($ZrO_2-3 \text{ mol\% } Y_2O_3$) с добавкой 0.2 и 2 wt% SiO_2 , полученных двумя способами: механическим смешиванием и совместным осаждением. Процесс усадки образцов на начальной стадии спекания изучен при помощи метода неизотермического спекания с постоянной скоростью нагревания. Выявлено, что в случае введения добавки SiO_2 способом совместного осаждения доминирующий механизм спекания изменяется от объемной (ОД) к зернограничной (ЗГД) диффузии. При механическом смешивании нанопорошки 3Y-TZP с добавкой 0.2 и 2 wt% SiO_2 спекаются при доминировании механизма ОД на начальной стадии спекания.

Ключевые слова: спекание, тетрагональный диоксид циркония, механическая активация, механизмы спекания

Досліджено кінетику початкової стадії спікання нанопорошків тетрагонального діоксиду цирконію 3Y-TZP ($ZrO_2-3 \text{ mol\% } Y_2O_3$) з добавкою 0.2 і 2 wt% SiO_2 , які було отримано двома способами: механічним змішуванням і спільним осадженням. Процес усадки зразків на початковій стадії спікання досліджено за допомогою методу неізотермічного спікання з постійною швидкістю нагрівання. Виявлено, що у випадку введення добавки SiO_2 способом спільного осадження домінуючий механізм спікання змінюється від об'ємної (ОД) до зеренно-граничної (ЗГД) дифузії. При механічному змішуванні нанопорошки 3Y-TZP з добавкою 0.2 і 2 wt% SiO_2 спікаються при домінуванні механізму ОД на початковій стадії спікання

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

Введение

Известно, что материалы на основе диоксида циркония обладают уникальным сочетанием физико-механических свойств, таких как: высокая прочность и вязкость разрушения, химическая и радиационная стойкость, биологическая совместимость, ионная проводимость и др. Поэтому данные керамические материалы стали незаменимыми в различных отраслях техни-

ки. Их используют для производства экструзионных матриц, режущих инструментов, направляющих клапанов, а также для протезирования в хирургической ортопедии, стоматологии и др.

Поскольку для повышения свойств материалов на основе диоксида циркония требуются понимание процессов и контроль всех этапов производства керамических изделий, в настоящее время основной задачей при их изготовлении является оптимизация условий, методов получения нанопорошков, их компактирования и консолидации в процессе спекания. Механические свойства керамики в значительной степени определяются структурой диоксида циркония, которую можно изменять и контролировать, применяя к порошкам различные способы физического воздействия (ультразвук, механическую активацию, давление) или введение различных примесей. Микроструктура спеченного материала зависит от характеристик исходного порошка, микроструктуры сырой формовки, а также от процессов массопереноса при спекании [1].

Спекание является главной и заключительной технологической операцией в производстве керамики с необходимыми или заданными характеристиками. На процесс спекания диоксида циркония значительное влияние оказывают различные добавки, которые вводят разными способами на стадии получения нанопорошков. Добавки бывают двух типов: стабилизирующие высокотемпературные тетрагональную и кубическую фазы (например, Y_2O_3 , CaO , MgO) и не являющиеся стабилизаторами, однако влияющие на процессы спекания, структуру и свойства получаемых материалов [2]. Добавки могут находиться в твердом растворе либо выделяться на границах зерен, тормозя рекристаллизацию на конечных стадиях спекания, способствуя уплотнению [3].

При исследовании нанопорошков особенно важна начальная стадия спекания, поскольку благодаря их высокой удельной поверхности процессы консолидации на данной стадии отличаются от таковых при спекании порошков микронных размеров.

Кинетику начальной стадии спекания стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония изучали многие ученые [4–7]. К. Мацуи, Й. Сакка, И. Мака установили, что малые концентрации добавок (Al_2O_3 , SiO_2 , GeO_2) вызывают ускорение процессов спекания в нанопорошках Y-TZP производства фирмы «Tosoh». Добавки приводят к смене механизмов спекания на начальной стадии благодаря переходу от ЗГД к ОД, обеспечивая увеличение скорости уплотнения нанопорошков и уменьшение энергии активации спекания [6,7]. Во всех указанных работах авторы стремятся получить такие составы нанопорошков на основе диоксида циркония, чтобы спекание на начальной стадии протекало с преобладанием механизма ОД. При этом исследователи, как правило, уделяют внимание рассмотрению влияния одного фактора – примеси, не учитывая воздействия механической активации, хотя

в процессе производства нанопорошков примеси они вводят механическим смешиванием.

В наших работах мы пытаемся определить степень влияния и примесей, и длительности механической обработки на процессы спекания. Это возможно осуществить при использовании метода совместного осаждения материала матрицы и добавки.

Ранее нами было выявлено [8], что нанопорошки 3Y–TZP, приготовленные методом совместного осаждения (без дополнительных обработок), спекаются по механизму ОД, а нанопорошки TZ–3Y фирмы Tosoh, полученные методом гидролиза – по механизму ЗГД. Было установлено, что в нанопорошках с одинаковым химическим составом и начальными характеристиками различие доминирующих механизмов спекания обусловлено также и механической активацией порошков TZ–3Y Tosoh.

Цель данного исследования – определение влияния добавки SiO₂ разной концентрации и способа ее введения на кинетику начальной стадии спекания нанопорошков тетрагонального диоксида циркония 3Y–TZP.

Методика эксперимента

В данной работе объектами исследования являются нанопорошки тетрагонального диоксида циркония, стабилизированные 3 mol% оксида иттрия, 3Y–TZP (ZrO₂–3 mol% Y₂O₃) с добавкой 0.2 и 2 wt% SiO₂ и без нее.* Добавку вводили двумя способами:

1) совместным осаждением [8] – получены нанопорошки 3Y–TZP + 0.2 wt% SiO₂ и 3Y–TZP + 2 wt% SiO₂;

2) механическим смешиванием и помолом в планетарной мельнице в течение 4 h (powder mixing milling for 4 h – PMM4) – нанопорошки PMM4–3Y–TZP + 0.2 wt% SiO₂ и PMM4–3Y–TZP + 2 wt% SiO₂.

Кроме того, с целью определения степени влияния механической активации путем механического помола в течение 4 h (powder milling for 4h – PM4) нанопорошка 3Y–TZP получен порошок PM4–3Y–TZP.

Все приготовленные нанопорошки прокаливали при температуре 1000°C в течение 2 h. Далее их подвергали высокому гидростатическому прессованию с давлением 300 МПа. Эти режимы термической обработки давлением идентичны тем, что рекомендованы и применяются при работе с порошками фирмы Tosoh. Для дилатометрических исследований подготовлены образцы с размерами Ø6 mm × 12 mm.

Удельную площадь поверхности измеряли методом Брунауэра–Эммета–

* Все исследуемые нанопорошки были получены в отделе физического материаловедения Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина НАН Украины.

Теллера (БЭТ) на приборе типа «SORBI-4» с погрешностью ~ 5%. Структурно-фазовый состав всех нанопорошков и области когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей исследовали рентгенодифракционным методом на установке ДРОН-3 в отфильтрованном медном излучении. Микроструктуру порошков изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-200A.

Степень усадки спекающихся порошковых прессовок получали при помощи dilatометра NETZSCH DIL 402 PC, откалиброванного по стандартному образцу из Al_2O_3 . Измерения линейной усадки спрессованных образцов проводили по методу постоянной скорости нагрева в диапазоне от комнатной температуры до $1500^\circ C$ с различными скоростями нагрева (2.5, 5, 10, $20^\circ C/min$). При достижении температуры $1500^\circ C$ образец охлаждали с постоянной скоростью. Термическое расширение для каждого образца корректировали по кривой охлаждения методом, описанным в статье [7].

С целью определения механизмов начальной стадии спекания нанопорошков на основе диоксида циркония был проведен dilatометрический анализ при помощи метода, применяемого для данных линейных усадок образцов, полученных при постоянной скорости нагрева [8]. Для определения энергии активации спекания Q использовали аналитическое уравнение, выведенное В. Вэнгом и Р. Раем:

$$Tc \frac{d\rho}{dT} = \frac{1}{F'(\rho, n)} \frac{K\gamma\Omega D}{kTa^p} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (1)$$

где T – температура; c – скорость нагрева, $^\circ C/min$; ρ – плотность; $F'(\rho, n)$ – функция плотности, которая зависит от n ; n, p – параметры порядка зависимости диффузионного механизма; K – численная константа; γ – поверхностная энергия; Ω – атомный объем; D – коэффициент диффузии; k – постоянная Больцмана; a – радиус частиц; Q – энергия активации спекания; R – универсальная газовая постоянная.

Уравнение (1) было линеаризировано путем логарифмирования, и из графика Аррениуса была рассчитана величина Q .

На начальном этапе спекания (усадка не превышает 4%) изменение размера зерен незначительно, и $\rho = \text{const}$. Что же касается доминирующего механизма спекания (который определяют по величине параметра n), мы установили его при помощи уравнения, выведенного В. Янгом и И. Катлером:

$$\frac{d(\Delta L / L_0)}{dT} = \left(\frac{K\gamma_s \Omega D_0 R}{ka^p c Q} \right)^n \left(\frac{nQ}{RT^{2-n}} \right) \exp\left(-\frac{nQ}{RT}\right), \quad (2)$$

где $\Delta L = L_0 - L$ – изменение длины образца, L_0 – начальная длина образца, D_0 – предэкспоненциальный множитель. Известно, что при $n = 1$ преобладает механизм вязкого течения, при $n = 1/2$ – механизм ОД, при $n = 1/3$ – механизм ЗГД.

Результаты и обсуждение

Результаты исследований, полученные при помощи электронной микроскопии и дилатометрического анализа, представлены на рис. 1–4, чтобы наглядно показать влияние разной концентрации добавок SiO_2 и способа их введения на структуру и кинетику спекания нанопорошков 3Y–TZP. В табл. 1 приведены характеристики исследуемых нанопорошков с добавкой SiO_2 , введенной совместным осаждением и механическим смешиванием, и без нее. Обнаружено, что самое большое влияние добавка оказывает в случае ее концентрации 2 wt% при введении способом соосаждения – приводит к уменьшению размеров ОКР и увеличению удельной площади поверхности. Добавка 0.2 wt% SiO_2 несущественно влияет на эти характеристики.

Таблица 1

Характеристики нанопорошков 3Y–TZP с добавкой SiO_2 и без нее, полученных способами соосаждения и механического смешивания

Нанопорошки	$S_{\text{БЭТ}}, \text{m}^2/\text{g}$	$\langle D_{\text{ОКР}} \rangle, \text{nm}$	Фазовый состав*
3Y–TZP	14.2	31.5	4% М + Т
3Y–TZP–0.2 wt% SiO_2	12.1	31.5	2% М + Т
3Y–TZP–2 wt% SiO_2	20	22	100% Т
PM4–3Y–TZP	14.2	31.5	8% М + Т
PMM4–3Y–TZP–0.2 wt% SiO_2	17.6	31.5	6% М + Т
PMM4–3Y–TZP–2 wt% SiO_2	19.4	29	9% М + Т

* М, Т – соответственно моноклинная и тетрагональная фазы.

На рис. 1, I представлены изображения структуры нанопорошков 3Y–TZP с добавкой и без нее, полученные методом ПЭМ. Из рис. 1, I, а видно, что нанопорошок без добавок имеет значительный уровень агломерации, причем агломераты мягкие, легко разрушаемые механическими воздействиями, так как они связаны между собой слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Добавка 0.2 wt% SiO_2 практически не влияет на структуру нанопорошка 3Y–TZP (рис. 1, I, б), а с увеличением концентрации добавки до 2 wt% вызывает существенное уменьшение степени агломерации (рис. 1, I, в).

Изображения структуры нанопорошков PM4–3Y–TZP показаны на рис. 1, II. Видно, что механическая активация приводит к уменьшению степени агломерации. Комплекс двух факторов – введения добавки SiO_2 и механической активации – оказывает значительное влияние на структуру

нанопорошка – приводит к равномерному распределению частиц по размерам. Структура нанопорошков PMM4-3Y-TZP + 0.2 wt% SiO₂ характеризу-

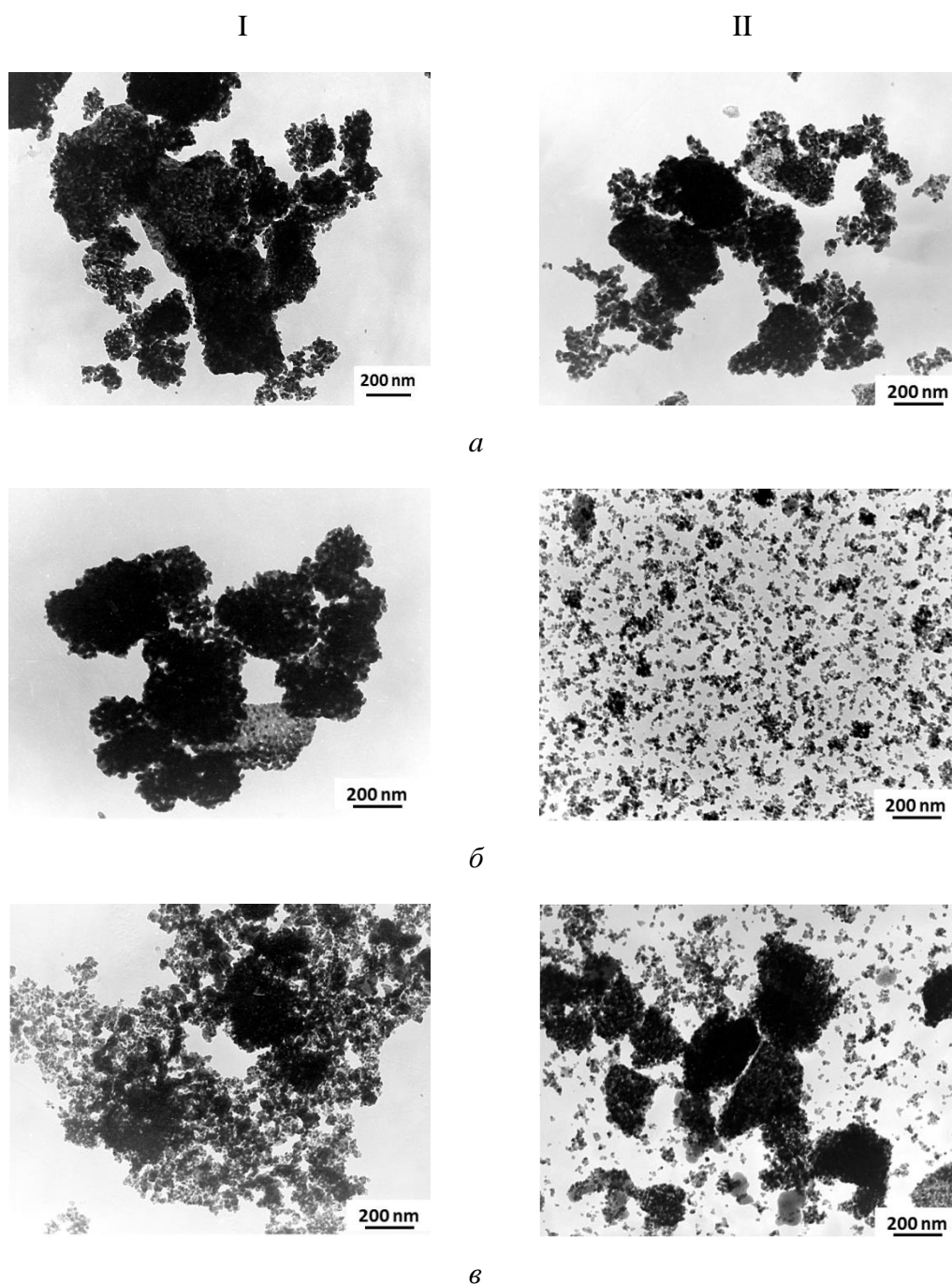


Рис. 1. ПЭМ-изображения структуры нанопорошков, полученных способами соосаждения (I) и механического смешивания с помоллом в течение 4 h (II): I,*a*, II,*a* – соответственно 3Y-TZP и PM4-3Y-TZP; I,*б*, II,*б* – соответственно 3Y-TZP-0.2 wt% SiO₂ и PMM4-3Y-TZP-0.2 wt% SiO₂; I,*в*, II,*в* – соответственно 3Y-TZP-2 wt% SiO₂ и PMM4-3Y-TZP-2 wt% SiO₂

ется самой низкой степенью агломерации и равномерным распределением добавки SiO_2 (рис. 1,II,б). В структуре порошка PMM4–3Y–TZP + 2 wt% SiO_2 распределение добавки неравномерное, при этом сохраняется незначительная степень агломерации. Таким образом, установлено, что в порошке PMM4–3Y–TZP + 0.2 wt% SiO_2 добавка равномерно распределяется в его структуре и оказывает значительное влияние на его характеристики.

Кинетика спекания исследуемых нанопорошков представлена на рис. 2. Зависимости скорости уплотнения от температуры нанопорошков 3Y–TZP без добавки и с добавками 0.2 и 2 wt% SiO_2 , введенными соосаждением, показаны на рис. 2,а. Образец без добавки достигает максимальной скорости уплотнения при гораздо более низкой температуре, чем образцы с добавкой. Это свидетельствует о том, что он спекается быстрее образцов с добавкой. Кривые уплотнения нанопорошков 3Y–TZP–0.2 wt% SiO_2 и 3Y–TZP–2 wt% SiO_2 смещены в сторону более высоких температур. При этом чем выше концентрация добавки, тем к более высоким значениям температуры смещены кривые.

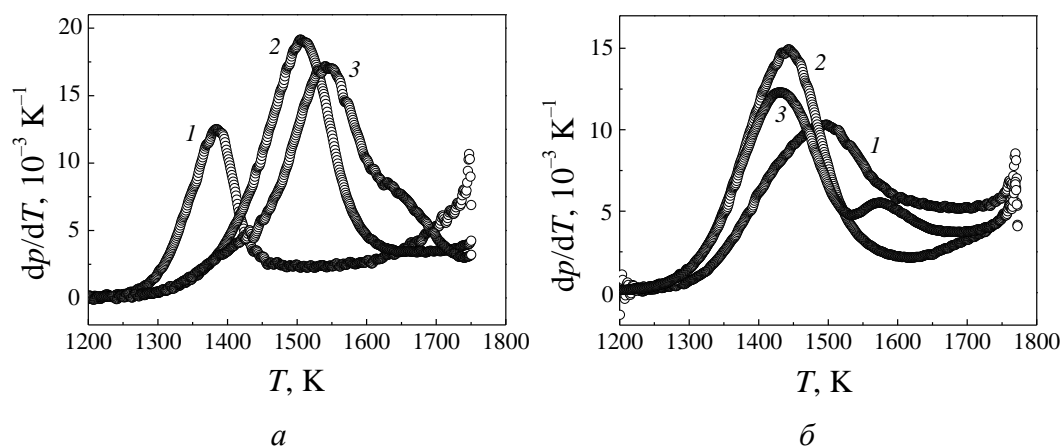


Рис. 2. Зависимость скорости уплотнения от температуры для образцов, полученных способами соосаждения (а) и механического смешивания с помолом в мельнице в течение 4 h (б) при скорости нагрева $c = 2.5$ °C/min: а: 1 – 3Y–TZP, 2 – 3Y–TZP–0.2 wt% SiO_2 , 3 – 3Y–TZP–2 wt% SiO_2 ; б: 1 – PMM4–3Y–TZP, 2 – PMM4–3Y–TZP–0.2 wt% SiO_2 , 3 – PMM4–3Y–TZP–2 wt%

На рис. 2,б показана кинетика спекания нанопорошков, полученных механическим смешиванием с помолом в течение 4 h. Как видим, кривые уплотнения образцов ведут себя совершенно иначе, чем кривые, представленные на рис. 2,а. Порошки с добавками 0.2 и 2 wt% SiO_2 , полученные способом механического смешивания, достигают максимальной скорости уплотнения при более низких температурах, чем нанопорошок PMM4–3Y–TZP без добавки, но подверженный механической активации. Это говорит о том, что порошки с добавками спекаются быстрее.

В табл. 2 приведены величины параметра n , который определяет меха-

низмы спекания, преобладающие на начальной стадии, и энергии активации спекания для всех исследуемых нанопорошков. Представленные результаты были получены при помощи дилатометрических данных и метода, применяемого при спекании с постоянной скоростью нагрева, и графиков Аррениуса (рис. 3).

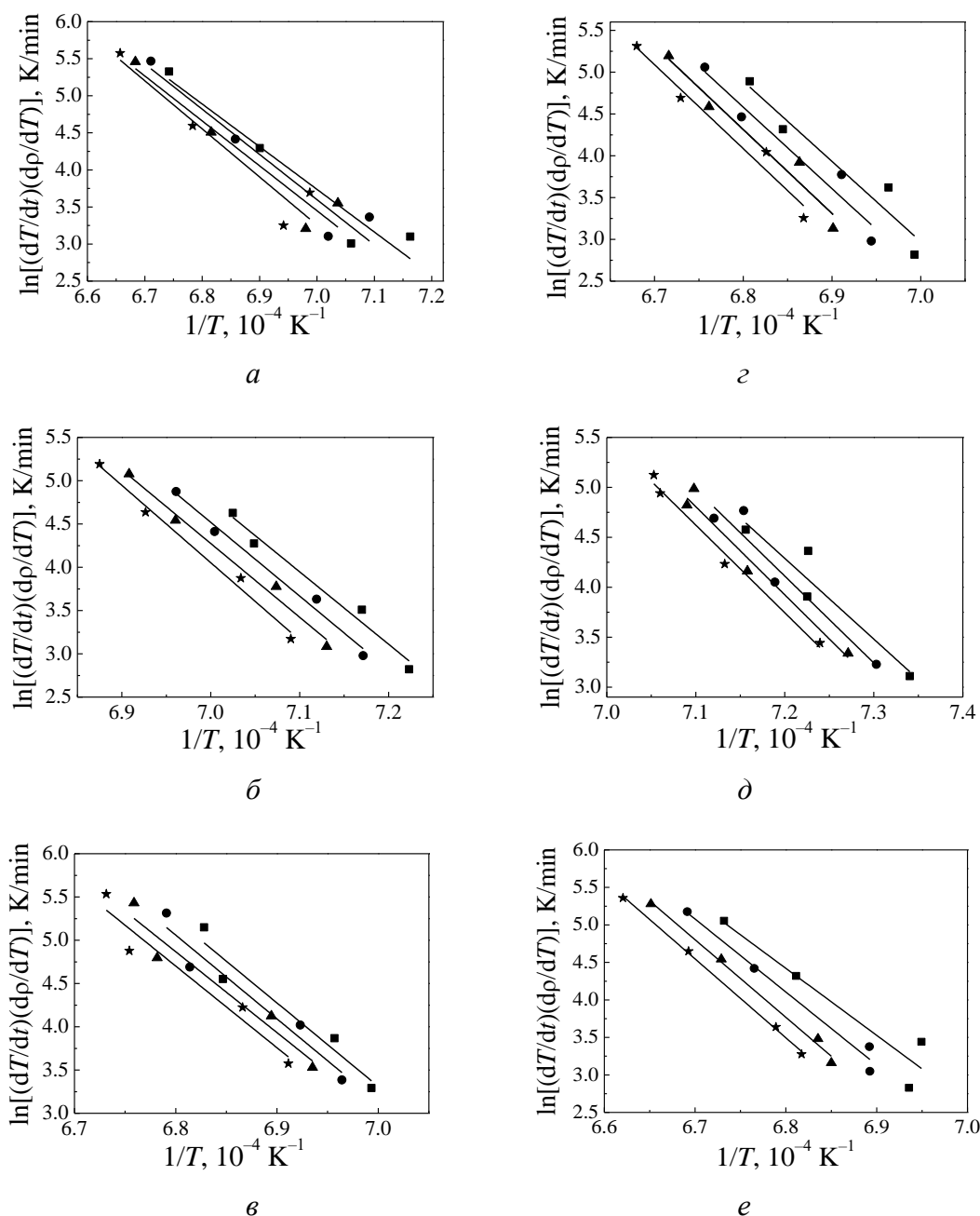


Рис. 3. Графики Аррениуса всех исследованных образцов: 3Y-TZP (а), 3Y-TZP-0.2 wt% SiO₂ (б), 3Y-TZP-2 wt% SiO₂ (в), PM4-3Y-TZP (г), PMM4-3Y-TZP-0.2 wt% SiO₂ (д), PMM4-3Y-TZP-2 wt% SiO₂ (е), построенные для оценки механизма спекания при различных значениях относительной плотности ρ , %: ■ – 50, ● – 51, ▲ – 52, ★ – 53

Таблица 2

Величина параметра n , энергия активации спекания Q
и механизм спекания для нанопорошков

Нанопорошки	n	Q , kJ/mol	Механизм спекания
3Y–TZP	1/2	667	ОД
3Y–TZP–0.2 wt% SiO ₂	1/3	830	ЗГД
3Y–TZP–2 wt% SiO ₂		767	
PM4–3Y–TZP	1/2	747	ОД
PMM4–3Y–TZP–0.2 wt% SiO ₂		680	
PMM4–3Y–TZP–2 wt% SiO ₂		660	

Как видно из таблицы, и добавка, и способ ее введения оказывают существенное влияние на кинетику и механизмы, доминирующие на начальной стадии спекания.

Добавка SiO₂, введенная методом соосаждения, приводит к изменению механизма на начальной стадии спекания от ОД к ЗГД, что объясняет смещение кривых уплотнения в сторону более высоких температур, как показано на рис. 2,а. Преобладание ЗГД скорее всего связано с тем, что при повышении температуры спекания добавка, которая была распределена в структуре 3Y–TZP, диффундирует на границы зерен, формируя межкристаллитные сегрегации. Образец 3Y–TZP без добавки спекается благодаря преобладанию механизма ОД, поэтому скорость его спекания выше. Что касается нанопорошков, полученных механическим смешиванием, то 4-часовой помол исходного нанопорошка 3Y–TZP не влияет на доминирующий механизм спекания, но тем не менее приводит к увеличению энергии активации от 667 до 747 kJ/mol. Механическая активация обеспечивает равномерное распределение добавки SiO₂ в структуре 3Y–TZP и активацию поверхности нанопорошков. Поэтому нанопорошки с добавками спекаются благодаря доминированию механизма ОД, что является причиной снижения энергии активации спекания и ускорения процессов уплотнения порошков.

Выводы

В результате проведенных исследований были выявлены закономерности и механизмы спекания на начальной стадии в нанопорошках тетрагонального диоксида циркония, легированных добавкой 0.2 и 2 wt% SiO₂, введенной совместным осаждением и механическим смешиванием. Установлено, что и способ введения добавки, и сама добавка оказывают существенное влияние

на структуру, фазовый состав, степень агломерации, а также на механизмы и кинетику спекания нанопорошков 3Y–TZP.

Добавка SiO₂ при концентрациях 0.2 и 2 wt%, введенная в 3Y–TZP совместным осаждением, приводит к изменению доминирующего на начальной стадии спекания механизма от ОД к ЗГД. Обнаружено, что для изменения механизма спекания и скорости уплотнения достаточно всего лишь 0.2 wt% SiO₂. Показано, что механическая активация в течение 4 h несущественно влияет на кинетику спекания нанопорошка PM4–3Y–TZP, помол не приводит к изменению механизма спекания, но является причиной увеличения энергии активации спекания.

Нанопорошки PMM4–3Y–TZP + 0.2 wt% SiO₂ и PMM4–3Y–TZP + + 2 wt% SiO₂, полученные методом механического смешивания, спекаются по механизму ОД. Установлено, что суммарное влияние двух факторов – добавки и механической активации поверхности нанопорошков – приводит к ускорению процесса спекания.

1. В.В. Скороход, Ю.М. Солонин, И.В. Уварова, Химические, диффузионные реологические процессы и технология порошковых материалов, Наукова думка, Киев (1990).
2. Я.Е. Гегузин, Физика спекания, Наука, Москва (1967).
3. В.С. Бакунов, В.Л. Балкевич, А.С. Власов, Керамика из высокоогнеупорных окислов, Металлургия, Москва (1977).
4. G. Suarez, Y. Sakka, *Ceramics International* **36**, 879 (2010).
5. K. Maca, M. Trunec, P. Dobsak, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **10**, 84 (2005).
6. K. Matsui, *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 2534 (2008).
7. K. Matsui, K. Tanaka, N. Enomoto, J. Hojo, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **114**, 763 (2006).
8. M. Lakusta, I. Danilenko, T. Konstantinova, G. Volkova, *Nanoscale Research Letters* **11**, 238 (2016).

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

FEATURES OF SINTERING OF SILICA-DOPED TETRAGONAL ZIRCONIA NANOPOWDERS

The kinetics of the initial sintering stage of tetragonal zirconia nanopowders 3Y–TZP (ZrO₂–3 mol% Y₂O₃) with the addition of SiO₂ (concentrations of 0.2 and 2 wt %) is studied. The nanopowders are obtained in two ways: mechanical mixing and co-precipitation methods. The shrinkage of the compacts at the initial sintering stage is tested by non-isothermal sintering at the constant rate of heating. It is found that in the case of SiO₂ doping by co-precipitation method, the predominant sintering mechanism is changed from the volume diffusion (VD) to the grain boundary diffusion (GBD). The SiO₂ – doped nanopowders 3Y–TZP (0.2 and 2 wt% SiO₂) produced by mechanical mixing are sintered under the predominance of the VD mechanism at the initial sintering stage.

Keywords: sintering, tetragonal zirconia, mechanical activation, sintering mechanisms

Fig. 1. TEM-images of the structures of nanopowders produced by co-precipitation (I) and mechanical mixing accompanied by grinding for 4 h (II): I,*a*, II,*a* – are 3Y–TZP and PM4–3Y–TZP, respectively; I,*б*, II,*б* – 3Y–TZP–0.2 wt% SiO₂ and PMM4–3Y–TZP–0.2 wt% SiO₂, respectively; I,*в*, II,*в* – 3Y–TZP–2 wt% SiO₂ and PMM4–3Y–TZP–2 wt% SiO₂, respectively

Fig. 2. Temperature dependence of the compression speed of the samples produced by co-precipitation (*a*) and mechanical mixing accompanied by grinding for 4 h (*б*) at the rate of heating $c = 2.5$ °C/min: *a*: 1 – 3Y–TZP, 2 – 3Y–TZP–0.2 wt% SiO₂, 3 – 3Y–TZP–2 wt% SiO₂; *б*: 1 – PM4–3Y–TZP, 2 – PMM4–3Y–TZP–0.2 wt% SiO₂, 3 – PMM4–3Y–TZP–2 wt% SiO₂

Fig. 3. Arrhenius plots of all tested samples: 3Y–TZP (*a*), 3Y–TZP–0.2 wt% SiO₂ (*б*), 3Y–TZP–2 wt% SiO₂ (*в*), PM4–3Y–TZP (*г*), PMM4–3Y–TZP–0.2 wt% SiO₂ (*д*), PMM4–3Y–TZP–2 wt% SiO₂ (*е*) that are drawn to estimate the sintering mechanism at the varied relative density ρ , %: ■ – 50, ● – 51, ▲ – 52, ★ – 53

PACS: 43.35.Yb, 61.05.cp, 61.66.Dk, 62.20.de, 81.05.X

V.M. Nadutov, O.I. Zaporozhets, N.A. Dordienko, V.A. Mikhaylovsky,
S.Yu. Makarenko, A.V. Proshak

ULTRASONIC STUDY OF AS-CAST HETEROGENEOUS HIGH-ENTROPY ALLOY AlCuCrCoNiFe

G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Received November, 11 2016

The longitudinal v_l and transverse v_t ultrasonic velocities in different geometric directions and sections of samples of as-cast equimolar high-entropy alloy (HEA) AlCuCrCoNiFe in spatially heterogeneous state are measured by means of the automated ultrasonic techniques of high resolution at the frequencies of 10–30 MHz. A considerable spread of the v_l and v_t values and the corresponding elastic moduli is revealed in different sections of samples. This fact points to spatial inhomogeneity of the HEA that is consistent with the existence of the α , γ_1 and γ_2 phases. Alongside with the spatial inhomogeneity, the anisotropy of ultrasonic velocities (4–8%) of the samples is revealed. The values of the elastic moduli $\langle E \rangle$, $\langle G \rangle$, $\langle B \rangle$, the Debye temperature Θ_D , the Poisson's ratio $\langle \eta \rangle$ and the ratio $\langle B \rangle / \langle G \rangle$ are calculated with using the averaged ultrasonic velocities $\langle v_l \rangle$, $\langle v_t \rangle$ and the mass density ρ . The acoustic parameters $\langle E \rangle = 199.1$ GPa, $\langle G \rangle = 77.5$ GPa, $\langle B \rangle = 159.9$, $\langle \Theta_D \rangle = 498.4$ K exceed those for pristine metals composing the HEA and indicate high interatomic bond stiffness, high resistance to dislocations movement and low compressibility. Relatively low established ratios $\langle \eta \rangle = 0.29$ and $\langle B \rangle / \langle G \rangle = 2.132$ are consistent with low plasticity of the HEA.

Keywords: as-cast high-entropy alloys, ultrasonic, elastic properties, inhomogeneities, elastic anisotropy

За допомогою автоматизованого ультразвукового методу високої роздільної здатності на частотах 10–30 МГц були виміряні поздовжня v_l і поперечна v_t швидкості ультразвуку в різних геометричних напрямках і на різних ділянках зразків у литому еквіатомному високоентропійному сплаві (ВЕС) AlCuCrCoNiFe в просторово неоднорідному стані. Виявлено значний розкид значень v_l і v_t та відповідних модулів пружності на різних ділянках зразків, що вказує на просторову неоднорідність ВЕС і узгоджується з існуванням α -, γ_1 - і γ_2 -фаз. Поряд з просторовою неоднорідністю виявлено анізотропію швидкостей ультразвуку (4–8%) у зразках. З використанням усереднених значень швидкостей ультразвуку $\langle v_l \rangle$, $\langle v_t \rangle$ і масової густини ρ розраховано величини модулів пружності $\langle E \rangle$, $\langle G \rangle$, $\langle B \rangle$, температури Дебая Θ_D , коефіцієнта Пуассона $\langle \eta \rangle$ і відношення $\langle B \rangle / \langle G \rangle$. Акустичні параметри $\langle E \rangle = 199.1$ GPa, $\langle G \rangle = 77.5$ GPa, $\langle B \rangle = 159.9$, $\langle \Theta_D \rangle = 498.4$ K перевищують ці значення для чистих металів, що входять до складу ВЕС, і вказують на високі жорсткість міжатомного зв'язку та високу стійкість до руху дислокацій і мале стис-

кання. Встановлено відносно низькі значення $\langle \eta \rangle = 0.29$ і відношення $\langle B \rangle / \langle G \rangle = 2.132$, що узгоджується з низькою пластичністю BEC

Ключові слова: литий високоентропійний сплав, ультразвук, пружні властивості, неоднорідності, пружна анізотропія

1. Introduction

High-entropy alloys of the $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ system have attracted much attention during last 10 years due to their unusual structure and properties [1–7]. According to [1,2], the HEAs are characterized by large mixing entropy that means maximal chaos in atomic distribution. However, contrary to this statement, a number of experiments have shown that during crystallization, the majority of the HEAs are decomposed on dendrites and interdendrite zones and as-cast state contains two or more phases with simple crystal lattices: fcc, bcc, hcp [2–7].

The $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ HEA possess physical, mechanical and chemical properties which are widely covered in literature. The bcc phase increases hardness of the $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ HEA to 208–420 H_V depending on Al content [3,8]. High tensile mechanical properties of the as-cast $\text{Al}_x\text{CrCuFeNiCo}$ alloys are reported in [2,8,9] and complemented in [10,11]. High abrasive wear of the $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ ($0 \leq x \leq 3$) HEAs is reported in [8,12]. The HEA exhibits high thermal stability [2,11], the superior high-temperature strength sustained up to 800°C, enhanced plasticity and large work-hardening capability [8]. The strengthening mechanisms are considered in [2,11,13]. Thus the $\text{Al}_x\text{CrCuFeNiCo}$ HEA have a high potential for application as engineering materials in the tool-alloy and high-temperature alloy industry.

Important fundamental characteristics of a solid are elastic moduli, which determine mechanical properties. Particularly, the elastic moduli are needed for evaluation of the stress for dislocations movement, the fracture toughness, the work hardening rate as well as for estimation of the interatomic bond stiffness. At the same time, accurate information about elastic properties of the HEA is limited. The data upon the tensile Young's modulus [2,5] or the elastic modulus E obtained by means of indentation are mostly available [6,7,11]. However in these measurements, a probable elastic anisotropy of HEAs cannot be revealed.

The authors of [14] used dynamic-mechanical analyzer for measurement of the Young's modulus of the $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ ($x = 0–1$) alloys in the frequency range of 1–16 Hz. However the applied technique is an effective one to study internal friction in amplitude-dependent range and damping capacity of a material. Similar to other resonance techniques, this method is an integral one and it cannot test elastic properties of separate zones of a sample without its destruction. In [15], the elastic moduli of the equimolar CrMnCoFeNi HEA were measured in the temperature range of 50–300 K using the resonant ultrasound spectroscopy and sufficiently precise data upon weak temperature dependence of the Young's and the shear moduli were obtained. Notice that the alloy was Al-free and homogeneous single-phase (100% fcc) one.

Computer simulation by the EMTO-CPA calculation method was conducted and quantitative acoustic data were obtained in [16] for $\text{Al}_x\text{Hf}_{1-x}\text{NbTaTiZr}$ HEA with respect to the concentration of Al and Hf. This approach was not applied to study the $\text{Al}_x\text{CrCuFeNiCo}$ HEAs although it has great potential for definition of elastic constants and its development could provide the basis for rapid ultrasonic test of texture in anisotropic HEAs.

Thus, there is insufficient experimental information upon precise quantitative elastic properties of the as-cast $\text{Al}_x\text{CrCuFeNiCo}$ HEAs, their spatial inhomogeneity and anisotropy. In this connection, the aim of this work was determination of acoustic and elastic properties of the as-cast equimolar AlCuCrCoNiFe HEA at room temperature with taking into account their heterogeneity and anisotropy.

For this purpose, the longitudinal v_l and transverse v_t ultrasonic velocities in various zones and in different geometric directions in a specimen of the AlCuCrCoNiFe alloy were measured by using automated ultrasonic equipment. Based on the obtained data, the bulk-wave ultrasonic velocities were averaged and the mass density ρ , the corresponding averaged elastic moduli $\langle E \rangle$, $\langle G \rangle$, $\langle B \rangle$, the ratio $\langle B \rangle / \langle G \rangle$, the Poisson's ratio $\langle \eta \rangle$ and the Debye temperature Θ_D were determined. At that special attention was paid to the extreme measured and calculated values giving the information upon spatial heterogeneity and anisotropy of the studied alloy.

2. Experimental details

The 1.2 kg ingots of the AlFeCoNiCuCr HEA were melted in the vacuum 10^{-5} torr induction furnace by melting of mixture of the elemental metals Al, Fe, Co, Ni, Cu, Cr with the purities of better than 99.9 wt%. The chemical composition of the alloy was determined by X-ray fluorescence analysis (Table 1). The X-ray diffractometer DRON-3M with the Co K_α -radiation was involved to characterize structure and phase composition of the AlFeCoNiCuCr HEA.

Table 1

Chemical composition of the AlFeCoNiCuCr HEA

Specimen	Elements, wt(at.)%					
	Al	Fe	Co	Ni	Cu	Cr
A_{1-2}, A'_{1-2}	9.3 (18.0)	18.2 (17.0)	18.2 (16.2)	19.0 (16.9)	19.47 (16.0)	15.7 (15.8)

The rectangular specimens (A_{1-2} and A'_{1-2}) with the dimensions of $6.146 \times 5.131 \times 5.025$ mm were machined for ultrasonic and X-ray diffraction experiments. The specimen planes were mechanically polished in order to attain their alignment for ultrasonic measurements. The deviation from the specified distances between parallel planes did not exceed ± 2 μm . Samples of the denoted sizes were cut out from larger plates taking into account the results of scanning by

narrow ultrasonic beam. At that the most acoustically homogeneous areas were selected.

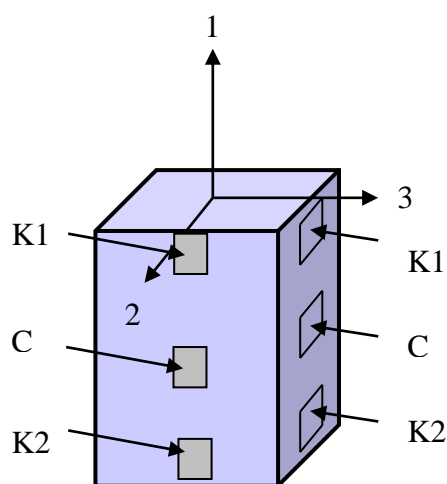


Fig. 1. Schematic view of a specimen for ultrasonic measurements

Fig. 1 represents a schematic view of a specimen in an orthogonal coordinate system where the symbols K1, C, K2 are the zones of the specimen tested by sonic.

The ultrasonic measurements were executed on frequencies of 10–30 MHz at $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ by automated techniques described in [17,18]. The bulk-wave ultrasonic velocities v_{ij} were measured in the K1, C, K2 zones of a specimen in three orthogonal directions (Fig. 1). The first index of v_{ij} corresponds to the direction of ultrasonic wave propagation and the second one corresponds to the orientation of polarization vector. In addition, the selective automatic scanning of a specimen along direction 1 at the orientation of the wave vector of the longitudinal ultrasonic wave in directions 2 (v_{22}) or 3 (v_{33}) was carried out. The size of the beam cross-section for longitudinal and transverse waves did not exceed 2 and 4 mm, respectively.

Ultrasonic velocity was measured upon the time interval of passing through a zero value of identical periods of high-frequency filling of a selected pair of the reflected ultrasonic pulses. The absolute instrumental error of measurement of the v_{ij} on a time base of $10 \mu\text{s}$ was 10^{-4} , and the relative error was by one order less. The real error of the ultrasonic velocities in the studied objects was estimated upon spread of the measured values. The density ρ of specimens was measured using quartz as etalon by means of the differential Archimedes' method with the error of 10^{-4} on 10 g specimen. Procedures for measurement and analysis of experimental data were carried out by using appropriate software. The calculations of the elastic parameters and the Debye temperature were performed by using well known expressions:

$$G = \rho \langle v_t \rangle^2, \quad (1)$$

$$E = GA, \quad (2)$$

$$B = GA/3(3 - A), \quad (3)$$

$$\eta = (a^2 - 2)/2(a^2 - 1), \quad (4)$$

$$B/G = A/3(3 - A), \quad (5)$$

$$A = (3a^2 - 4)/(a^2 - 1), \quad (6)$$

$$\Theta_D = \frac{h}{k} \left(\frac{9N\rho}{4\pi A_\Sigma} \right)^{1/3} \left(\frac{1}{\langle v_l \rangle^3} + \frac{1}{\langle v_t \rangle^3} \right)^{-1/3}, \quad (7)$$

where $a = \langle v_l \rangle / \langle v_t \rangle$; $\langle v_l \rangle$ and $\langle v_t \rangle$ are the averaged bulk ultrasonic velocities; h is the Planck's constant; k is the Boltzmann constant; N is the Avogadro number; A_Σ is the total atomic weight. It could be noted that the ratio B/G as well as the Poisson's ratio η characterizes plasticity of metals and alloys [19].

3. Results and discussion

Table 2 represents the measured longitudinal ultrasonic velocity v_{ii} in different zones (Fig. 1, K1, C, K2) in orthogonal directions of a specimen of the as-cast AlFeCoNiCuCr HEA, its averaged values in each orthogonal directions, the anisotropy of the v_{ii} . The analogous data for transverse ultrasonic velocity v_{ij} are represented in Table 3.

Table 2

The values of the longitudinal ultrasonic velocity v_{ii} in different zones (K1, C, K2) of a specimen in orthogonal directions of the as-cast AlFeCoNiCuCr HEA, the averaged values of v_{ii} in each directions 1, 2, 3, the magnitude of the ultrasonic velocity anisotropy (An_{3-2} , An_{3-1} , An_{1-2}) and its maximal relative dispersion. The values of An_{3j} , An_{2j} were obtained by rotating of the polarization vector of the transverse waves in a plain perpendicular to the wave vector. X , $\langle X \rangle$, $\Delta X_{\max}/\langle X \rangle$ are the generalized denotations of the ultrasonic values

Specimen	X	Zone of specimen			$\langle X \rangle$	$\Delta X_{\max}/\langle X \rangle$, %
		K1	C	K2		
A_{1-2}	v_{33} , m/s	6074.4	6096.2	6142.2	6104.3	1.11
	v_{22} , m/s	6048.7	5988.7	5907.5	5981.6	2.36
	v_{11} , m/s	—	6192.3	—	6192.3	—
	An_{3-2} , %	0.04	1.76	3.89	2.03	—
	An_{3-1} , %	—	1.58	—	1.43	—
	An_{1-2} , %	—	3.34	—	3.46	—
A'_{1-2}	v_{33} , m/s	6078.2	6054.6	6026.4	6053.1	0.86
	v_{22} , m/s	6029.5	6118.3	6095.6	6081.1	1.46
	v_{11} , m/s	—	6034.9	—	6034.9	—
	An_{3-2} , %	0.80	1.05	1.14	0.46	—
	An_{3-1} , %	—	0.03	—	0.30	—
	An_{1-2} , %	—	1.37	—	0.76	—

It is evident from the Table 2 that the maximum of anisotropy of longitudinal velocity $An_{3-2} = 3.89\%$ is observed in the A_{1-2} specimen towards to 3 direction on

specimen edge in zone K1. For the sample A'_{1-2} in zone K2 $An_{3-2} = 1.14\%$. The maximum spread of the v_{ij} values is also small (2.36 and 1.46% for specimens A_{1-2} and A'_{1-2} , respectively). Anisotropy of the transverse velocity is observed in the same directions. The spread of the v_{ij} values attains 4.91% (specimen A_{1-2}) and 7.52% (specimen A'_{1-2}), respectively (Table 3).

Table 3

The transverse ultrasonic velocity v_{ij} in different zones (K1, C, K2) of a specimen of the as-cast AlFeCoNiCuCr HEA, the averaged values of v_{ij} ($\langle v_{21,23} \rangle$, $\langle v_{31,32} \rangle$), its anisotropy (An_{31-32} , An_{21-23}) and averaged values in orthogonal directions 2 and 3

Specimen	X	Zone of specimen			$\langle X \rangle$	$\Delta X_{\max}/\langle X \rangle$, %
		K1	C	K2		
A_{1-2}	v_{31} , m/s	3424.3	3462.9	3490.4	3459.2	1.91
	v_{32} , m/s	3596.7	3596.7	3486.5	3560.0	3.10
	$\langle v_{31,32} \rangle$, m/s	3510.5	3529.8	3488.4	3509.6	1.18
	An_{31-32} , %	4.91	3.79	0.11	2.94	4.91
	v_{21} , m/s	3493.1	3516.1	3539.9	3513.0	1.33
	v_{23} , m/s	3568.7	3525.9	3492.6	3529.1	2.16
	$\langle v_{21,23} \rangle$, m/s	3530.9	3521.0	3516.2	3522.7	0.42
	An_{21-23} , %	2.14	0.28	1.34	1.25	2.14
	$\langle v_{12,13} \rangle$, m/s	—	3423.9	—	3423.9	—
A'_{1-2}	v_{31} , m/s	3595.6	3653.4	3453.7	3567.6	5.60
	v_{32} , m/s	3547.7	3549.9	3558.5	3552.0	0.30
	$\langle v_{31,32} \rangle$, m/s	3571.6	3601.6	3506.1	3559.8	2.68
	An_{31-32} , %	1.34	2.87	2.99	2.40	2.99
	v_{21} , m/s	3559.4	3429.0	3454.2	3480.9	3.75
	v_{23} , m/s	3688.3	3696.9	3595.9	3660.4	2.76
	$\langle v_{21,23} \rangle$, m/s	3623.8	3562.9	3495.0	3560.6	3.62
	An_{21-23} , %	3.56	7.52	2.34	4.47	7.52
	$\langle v_{12,13} \rangle$, m/s	—	3401.8	—	3401.8	—

Table 4 represents the results of the generalization of the data presented in Table 2 and Table 3 for the as-cast AlFeCoNiCuCr HEA.

Table 4

The ratio of the longitudinal velocity and the averaged transverse velocity $v_{ii}/\langle v_{ij,ik} \rangle$, the maximal dispersion of the ratio $v_{ii}/\langle v_{ij,ik} \rangle$, its averaged values and maximal dispersion in a direction, the resulting average values of the ultrasonic velocities $\langle v_l \rangle$ and $\langle v_t \rangle$ and their ratio $a = \langle v_l \rangle / \langle v_t \rangle$ for specimens of the as-cast AlFeCoNiCuCr HEA

Specimen	X	Zone of specimen			$\langle X \rangle$	$\Delta X_{\max} / \langle X \rangle, \%$
		K1	C	K2		
A_{1-2}	$v_{33} / \langle v_{31,32} \rangle$	1.730	1.727	1.761	1.739	1.96
	$v_{22} / \langle v_{21,23} \rangle$	1.713	1.701	1.680	1.698	1.94
	$v_{11} / \langle v_{12,13} \rangle$	—	1.809	—	1.809	—
	$\langle v_l \rangle, \text{m/s}$	—	—	—	6092.7	—
	$\langle v_t \rangle, \text{m/s}$	—	—	—	3503.0	—
	$\langle v_l \rangle / \langle v_t \rangle$	—	—	—	1.739	—
A'_{1-2}	$v_{33} / \langle v_{31,32} \rangle$	1.702	1.681	1.719	1.701	2.23
	$v_{22} / \langle v_{21,23} \rangle$	1.664	1.717	1.744	1.708	4.68
	$v_{11} / \langle v_{12,13} \rangle$	—	1.809	—	1.809	—
	$\langle v_l \rangle, \text{m/s}$	—	—	—	6056.4	—
	$\langle v_t \rangle, \text{m/s}$	—	—	—	3537.3	—
	$\langle v_l \rangle / \langle v_t \rangle$	—	—	—	1.712	—

It is evident from the Table 4 that along with a slight dispersion $\Delta X_{\max} / \langle X \rangle$ of the averaged ultrasonic velocities $\langle v_{21,23} \rangle$ (0.42% for the sample A_{1-2} and 3.62% for the sample A'_{1-2}) the ratio $\langle v_{ii} \rangle / \langle v_{ij} \rangle$ in different zones of a plane of specimen A_{1-2} does not exceed 2% and of specimen A'_{1-2} attains 4.68%.

The investigated specimens were scanned in direction 1 by the longitudinal ultrasonic beam with the wave vectors 2 or 3 (Fig. 1). The corresponding dependences $v_{22}(x)$, $E_2(x)$ and $v_{33}(x)$, $E_3(x)$ were calculated taking into account the relative constancy of the $v_l/v_t(x)$. Fig. 2 represents typical scan results by the longitudinal ultrasonic beam for velocity $v_{33}(x)$ and modulus $E_3(x)$ of both A_{1-2} and A'_{1-2} specimens. In this case the Young's modulus $E_3(x)$ vs. coordinate x in 3rd direction is plotted upon the $v_{33}(x)$ dependence. It is evident that the dependencies $E_3(x)$ for both samples show similar behavior. The values of the longitudinal ultrasonic velocity and the Young's modulus are varied within the intervals 6004–6124 m/s and 218–231 GPa, respectively (Fig. 2). Similar behavior was observed for shear modulus and bulk modulus.

Using the data presented in Table 4 the averaged bulk ultrasonic velocities $\langle v_l \rangle$, $\langle v_t \rangle$, the averaged elastic moduli $\langle E \rangle$, $\langle G \rangle$, $\langle B \rangle$, the ratio $\langle B \rangle / \langle G \rangle$, the Poisson's ratio

$\langle \eta \rangle$ and the Debye temperature Θ_D of the as-cast AlFeCoNiCuCr HEA were calculated and shown in Table 5.

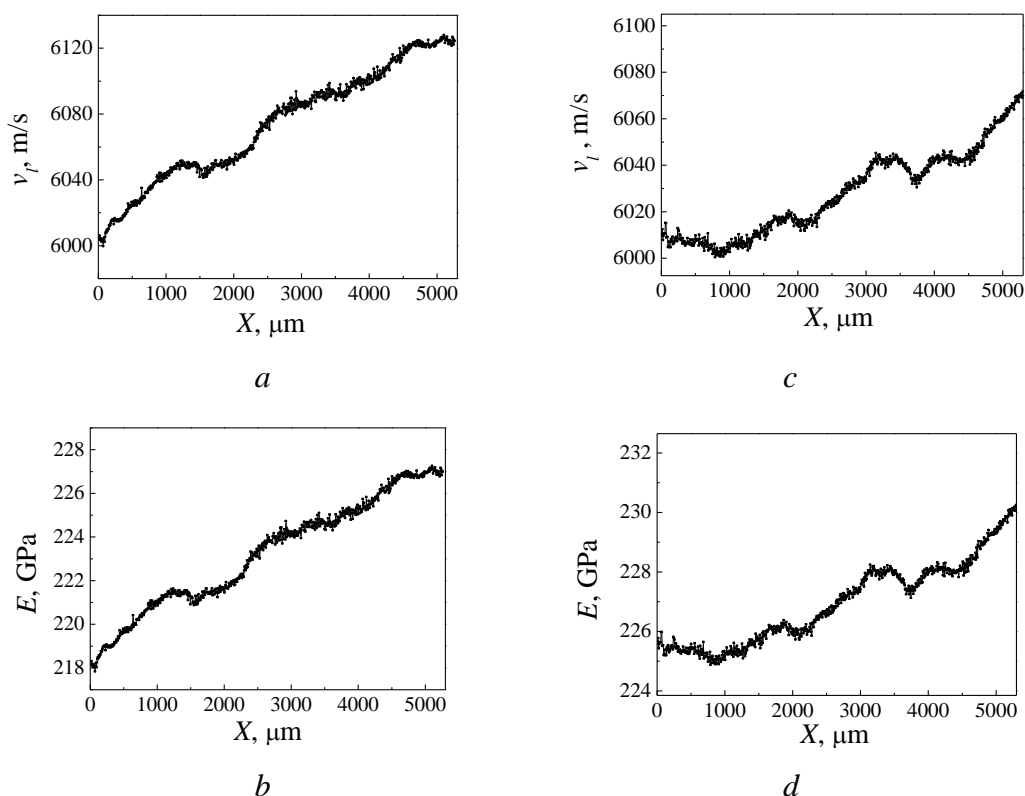


Fig. 2. Typical curves of scan from K1 to K2 zones (Fig. 1) with the longitudinal ultrasonic beam of a specimen of the AlFeCoNiCuCr HEA: *a*, *b* are the specimen A_{1-2} ; *c*, *d* are the specimen A'_{1-2} ; *a*, *c* are the ultrasonic velocity $v_{33}(X)$ in 3rd direction; *b*, *d* are the Young's modulus in 3rd direction $E_3(X)$. The ratios $v_l/v_t = a_1 = 1.739$ for the specimen A_{1-2} and $v_l/v_t = a_2 = 1.701$ for the specimen A'_{1-2} (Table 4)

The calculated elastic parameters show variation of the values depending on the minimal and maximal ultrasonic velocities derived from the same plain of the sample (Table 5). In particular the Young's modulus $\langle E \rangle$ of the as-cast AlFeCoNiCuCr HEA is varied within the range of 173.4–226.9 GPa. The bulk modulus $\langle B \rangle$ and the shear modulus $\langle G \rangle$ have values 146.1–168.0 and 65.3–91.4 GPa, respectively.

Thus the anisotropy of acoustic and elastic parameters and their big dispersion were revealed in the as-cast equimolar AlFeCoNiCuCr HEA. The cause of the anisotropic behavior is dendrite microstructure combined with chemical inhomogeneity of the as-cast state. First of all it is well-established inhomogeneous distribution of chemical elements [5,20–22] and the presence of the specific dendrites microstructure of the as-cast alloy (Fig. 3).

Micrograph of the as-cast HEA AlCuCoFeNiCr exhibits existence of gray dendritic creations (D) with the average size of 150–200 μm (Fig. 3, arrow 1), dark

Table 5

The values of mass density ρ , the acoustic and elastic parameters of the as-cast AlFeCoNiCuCr HEA calculated with using maximal, minimal and averaged v_l and v_t values

	Specimen			
	A_{1-2}	A'_{1-2}	A_{1-2}	A_{1-2}
ρ , g/cm ³	7.309	7.305	7.309	7.309
$\langle v_l \rangle$, m/s	6092.7	6056.4	5907.5	6000.1
$\langle v_t \rangle$, m/s	3503.0	3537.3	2988.7	3245.9
$\langle E \rangle$, GPa	224.8	226.9	173.4	199.1
$\langle G \rangle$, GPa	89.7	91.4	65.3	77.5
$\langle B \rangle$, GPa	151.7	146.1	168.0	159.9
$\langle B \rangle / \langle G \rangle$	1.691	1.598	2.574	2.132
$\langle \eta \rangle$	0.253	0.241	0.328	0.290
Θ_D , K	508.0	512.2	488.8	498.4
Note	Max values of v_l and v_t		Min values of v_l and v_t	Averaged values of v_l and v_t

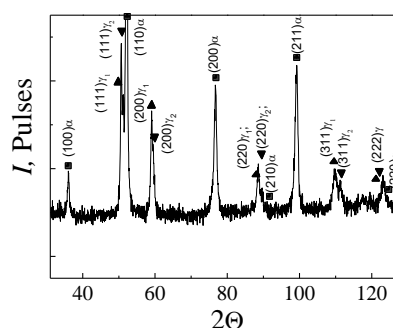
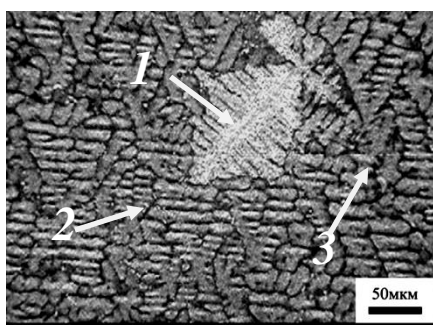


Fig. 3. Microstructure of the as-cast HEA AlCuCoFeNiCr: 1 is the denrite axis; 2 is the ID zone; 3 is the inclusion enriched with Cu [20]

Fig. 4. XRD powder diffractograms of the as-cast AlFeCoNiCuCr HEA (A_{1-2}). XRD pattern for A'_{1-2} is similar

interdendritic zones (ID) (arrow 2) with white inclusions (arrow 3). According to [20], the D branches and ID zones are formed from mutually dissolved elements of corresponding concentrations whereas a fraction of excessive elements with low temperature of crystallization (for example Cu) is displaced into ID zones. In fact an essential inhomogeneous distribution of Cu in the as-cast HEA AlCuCoFeNiCr with its prevailing localization in ID zones was revealed in [5,20].

Besides, XRD analysis has revealed three phases in the as-cast AlFeCoNiCuCr HEA: one bcc phase α and two fcc phases γ_1 and γ_2 (Fig. 4,a,b) that is consistent with the data reported in [3–5]. According to the electron microscopy studies [6,7]

the as-cast HEAs contain even more nanosized phases with different morphology, structure (A2, B2, L1₂) and chemical composition. The lattice parameter of the bcc phase is $a_\alpha = 0.2879$ nm and of the fcc phases are $a_{\gamma_1} = 0.3629$ nm and $a_{\gamma_2} = 0.3599$ nm. The ratio of the phases 26 : 12 : 62 is estimated using the ratio of the integral intensities $I_{\gamma_1} : I_{\gamma_2} : I_\alpha$ of the (111) γ_1 , (111) γ_2 and (110) α diffraction lines taking into account the multiplicity factors relating to fcc and bcc lattices.

Consequently the as-cast equimolar AlFeCoNiCuCr HEA is a heterogeneous material with the complex structure, phase composition and distribution of chemical elements and the precise ultrasonic techniques and proposed approach provide its express testing.

The obtained averaged elastic moduli and the Debye temperature have high values $\langle E \rangle = 199.1$ GPa, $\langle \Theta_D \rangle = 498.4$ K (Table 5) in the most part of specimens in our precise experiment. Particularly the Young's modulus is higher than that measured in tensile experiment on the Al_xFeCoNiCr HEA ($x = 1$) 163 GPa [2] and estimated by indentation of the AlFeCoNiCr HEA 168 GPa [23]. In addition it is reported in [5–7], the tensile and indented Young's modulus of the equimolar AlCoCrCuFeNi alloy does not exceed 180–182 GPa. This difference between dynamical ultrasonic data and mechanically testing ones is usually observed for the majority of alloys.

The increased Young's modulus and the Debye temperature of the as-cast AlFeCoNiCuCr HEA (Table 5) is a good evidence of the high interatomic bond stiffness. This is consistent with the strong binding effect in HEA mentioned in [2]. The high bulk modulus $\langle B \rangle = 159.9$ GPa means weak compressibility of the HEA.

On the other hand, relatively large shear modulus $\langle G \rangle = 77.5$ GPa means high resistance to dislocations movement in the HEA. Moreover the ratio $\langle B \rangle / \langle G \rangle = 2.132$ is low as compared to pristine Al 2.93–3.08; Cu 2.76–2.90; Co 2.32 [24] and Cr 2.27 [25] and higher than that for pristine Fe 1.99 and Ni 2.02 (Table 5). These data along with the relatively low Poisson's ratio indicate low plasticity of the HEA at room temperature. This is consistent with high hardness [3,8,20] and tensile mechanical properties of the as-cast Al_xCoCrCuFeNi HEAs [2,8–11].

Notice that estimation of the elastic moduli of the HEAs upon ultrasonic measurements data requires obligatory taking into account anisotropy of the acoustic parameters, which can be associated with the oriented dendritic microstructure.

4. Conclusions

1. The as-cast equimolar AlCuCrCoNiFe HEA is elastically inhomogeneous and anisotropic system. Anisotropy of longitudinal ultrasonic velocity v_l attains 4% and of transverse ultrasonic velocity v_t achieves 7.5–8% resulting from oriented dendritic microstructure.

2. The averaged values of the elastic moduli $\langle E \rangle = 199$ GPa, $\langle G \rangle = 77.5$ GPa, $\langle B \rangle = 159.9$ GPa and the Debye temperature $\langle \Theta_D \rangle = 498.4$ K of the HEA exceed those for pristine metals composing this alloy and indicate high interatomic bond stiffness, high resistance to dislocations movement and low compressibility. The relatively low values of the Poisson's ratio $\langle \eta \rangle = 0.29$ and the ratio $\langle B \rangle / \langle G \rangle = 2.132$ are consistent to the low plasticity of the HEA.

3. The obtained results are evidences of a suitability of the applied ultrasonic technique for diagnostics of elastic properties and related characteristics of the inhomogeneous HEAs. The obtained results will be used for improvement of technology to manufacturing of HEAs with more homogeneous structure.

This work was carried out with financial support of the Project 22/15-H within the Target Complex Program of N.A.S. of Ukraine «Fundamental Problems of the Creation of New Nanomaterials and Nanotechnologies» and partially of the budget program 022/15-B of the Structure and Properties of Solid Solution Department of the G.V. Kurdyumov IMP of N.A.S. of Ukraine. Authors express thankful to V.P. Zalutskii for X-Ray measurements.

1. S. Ranganathan, *Curr. Sci.* **85**, 1404 (2003).
2. J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.* **6**, 299 (2004).
3. C.C. Tung, J.W. Yeh, T.T. Shun, S.K. Chen, Y.S. Huang, H.C. Chen, *Mater. Lett.* **61**, 1 (2007).
4. C.J. Tong, Y.L. Chen, S.K. Chen, J.W. Yeh, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.J. Lin, S.Y. Chang, *Metall. Mater. Trans.* **A36**, 881 (2005).
5. S. Singh, N. Wanderka, B.S. Murty, U. Glatzel, J. Banhart, *Acta Mater.* **59**, 182 (2011).
6. M.V. Ivchenko, V.G. Pushyn, N. Wanderka, *Journal Technical Physics* **84**, 57 (2014).
7. M.V. Ivchenko, V.G. Pushyn, A.N. Uksusnikova, N. Wanderka, *Phys. Metals Metallography* **114**, 561 (2013).
8. C.J. Tong, Y.L. Chen, S.K. Chen, J.W. Yeh, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.J. Lin, S.Y. Chang, *Metall. Mater. Trans.* **A36**, 1263 (2005).
9. K.Y. Tsai, M.H. Tsai, J.W. Yeh, C.C. Yang, *J. Alloys Compd.* **490**, 160 (2010).
10. A.V. Kuznetsov, G.A. Salishchev, O.N. Senkov, N.D. Stepanov, D.G. Shaysultanov, *Belgorod State University Scientific bulletin, Series: Mathematics. Physics* **27**, 191 (2012).
11. S.A. Firstov, V.F. Gorban, N.A. Krapivka, E.P. Pechkovsky, N.I. Danilenko, M.V. Karpets, *Modern problems of physical material* **18**, 140 (2009).
12. J.M. Wu, S.J. Lin, J.W. Yeh, S.K. Chen, Y.S. Huang, H.C. Chen, *Wear* **261**, 513 (2006).
13. Y.P. Wang, B.S. Li, H.Z. Fu, *Adv. Eng. Mater.* **8**, 641 (2009).
14. S.G. Ma, P.K. Liaw, M.C. Gao, J.W. Qiao, Z.H. Wang, Y. Zhang, *J. Alloys Compd.* **604**, 331 (2014).

15. A. Haglund, M. Koehler, D. Catoor, E.P. George, V. Keppens, *Intermetallics* **58**, 62 (2015).
16. S. Li, X. Ni, F. Tian, *Coatings* **5**, 366 (2015).
17. A.S. Osipov, S. Nauyoks, T.W. Zebra, O.I. Zaporozhets, *Diamond and Related Materials* **18**, 1061 (2009).
18. O.I. Zaporozhets, S.A. Kotrechko, N.A. Dordienko, V.A. Mykhailovsky, A.V. Zatsarnaya, *Problems of atomic science and technology* № 2, 197 (2015).
19. S.F. Pugh, *Philosophical Magazine* **367**, 823 (1954).
20. V.M. Nadutov, S.Yu. Makarenko, P.Yu. Volosevich, V.P. Zalutskii, *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii* **36**, 1327 (2014).
21. V.M. Nadutov, S.Yu. Makarenko, P.Yu. Volosevich, *Phys. Metals Metallography* **116**, 439 (2015).
22. V.M. Nadutov, A.V. Proshak, S.Yu. Makarenko, V.Ye. Panarin, M.Ye. Svavil'nyj, *Mat. Sci. Technology* **47**, № 2–3, 272 (2016).
23. S.A. Firstov, S.T. Mileyko, V.F. Gorban, N.A. Krapivka, E.P. Pechkovsky, *Composites and Nanostructures* **6**, 125 (2014).
24. W.P. Mason, *Physical Acoustics: Principles and Methods*, Academic press, New York and London (1965).
25. I.N. Franzevych, F.F. Voronov, C.A. Bakuta, *Elastic constants and elastic moduli of metals and nonmetals*, Naukova Dumka, Kiev (1982).

*В.М. Надутов, О.И. Запорожец, М.А. Дордиенко, В.А. Михайловский,
С.Ю. Макаренко, А.В. Прошак*

УЛЬТРАЗВУКОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛИТОГО НЕОДНОРОДНОГО ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА AlCuCrCoNiFe

С помощью автоматизированного ультразвукового метода высокого разрешения на частотах 10–30 МГц измерены продольная v_l и поперечная v_t скорости ультразвука в различных геометрических направлениях и на разных участках образцов в литом эквивалентном высокоэнтропийном сплаве (ВЭС) AlCuCrCoNiFe в пространственно неоднородном состоянии. Обнаружен значительный разброс значений v_l и v_t и соответствующих модулей упругости на различных участках образцов, что указывает на пространственную неоднородность ВЭС и согласуется с существованием α -, γ_1 - и γ_2 -фаз. Наряду с пространственной неоднородностью выявлена анизотропия ультразвуковых скоростей (4–8%) в образцах. С использованием усредненных скоростей ультразвука $\langle v_l \rangle$, $\langle v_t \rangle$ и массовой плотности ρ рассчитаны значения модулей упругости $\langle E \rangle$, $\langle G \rangle$, $\langle B \rangle$, температура Дебая Θ_D , коэффициент Пуассона $\langle \eta \rangle$ и отношение $\langle B \rangle / \langle G \rangle$. Акустические параметры $\langle E \rangle = 199.1$ ГПа, $\langle G \rangle = 77.5$ ГПа, $\langle B \rangle = 159.9$, $\langle \Theta_D \rangle = 498.4$ К превышают эти значения для чистых металлов, входящих в состав ВЭС, и указывают на высокие жесткость межатомной связи и устойчивость к движению дислокаций и малую сжимаемость. Установлены относительно низкие значения $\langle \eta \rangle = 0.29$ и отношения $\langle B \rangle / \langle G \rangle = 2.132$, что согласуется с низкой пластичностью ВЭС.

Ключевые слова: литой высокоэнтропийный сплав, ультразвук, упругие свойства, неоднородности, упругая анизотропия

PACS: 62.20.Fe

Л.И. Алиева

КОМБИНИРОВАННОЕ РАДИАЛЬНО-ОБРАТНОЕ ВЫДАВЛИВАНИЕ ДЕТАЛЕЙ С ФЛАНЦЕМ

Донбасская государственная машиностроительная академия, г. Краматорск

Статья поступила в редакцию 07 декабря 2016 года

Рассмотрены способы изготовления полых и стержневых деталей с фланцем методом комбинированного радиально-обратного выдавливания. Приведены результаты моделирования процесса, выполненного с помощью метода конечных элементов (МКЭ). Дана оценка закономерностям формоизменения и деформированного состояния заготовки в процессе комбинированного выдавливания деталей типа стакана с фланцем и стержня с фланцем. Установлено, что при комбинированном выдавливании с истечением металла в радиальном и обратном направлениях очаги интенсивной пластической деформации сосредоточены в зонах выходных отверстий на переходных кромках деформирующего инструмента. Представлены графические зависимости формообразования элементов деталей, которые позволяют прогнозировать получение деталей с необходимыми геометрическими параметрами.

Ключевые слова: способы выдавливания, детали с фланцем, комбинированное радиально-обратное выдавливание, метод конечных элементов, деформированное состояние, формоизменение

Розглянуто способи виготовлення порожнистих і стержневих деталей з фланцем методом комбінованого радіально-зворотного видавлювання. Наведено результати моделювання процесу, виконаного за допомогою методу кінцевих елементів. Дано оцінку закономірностям формозміни й деформованого стану заготовки в процесі комбінованого видавлювання деталей типу склянки з фланцем і стержня з фланцем. Встановлено, що при комбінованому видавлюванні з течією металу в радіальному та зворотному напрямках осередки інтенсивної пластичної деформації зосереджені в зонах вихідних отворів на перехідних крайках деформуючого інструменту. Представлено графічні залежності формоутворення елементів деталей, які дозволяють прогнозувати отримання деталей з необхідними геометричними параметрами.

Ключові слова: способи видавлювання, деталі з фланцем, комбіноване радіально-зворотне видавлювання, метод кінцевих елементів, деформований стан, формозмінення

Введение

Процессы холодного объемного деформирования являются эффективны-

ми малоотходными способами изготовления высококачественных заготовок и деталей различной конфигурации для машиностроения. Полые и стержневые детали с фланцем весьма распространены в приборо- и машиностроении. Освоенными технологиями получения деталей такого типа являются многопереходная высадка [1], а также продольное (обратное и прямое) и радиальное выдавливание (рис. 1,б), дополненное, как правило, операцией высадки фланца [1,2].

Для полых и многоступенчатых стержневых деталей с фланцем более производительной представляется технология комбинированного выдавливания, сочетающая способы поперечного радиального и продольного обратного выдавливания [2,3].

В предыдущих исследованиях комбинированного выдавливания деталей с фланцем отмечены особое влияние положения фланца и его роль в процессе, где в одном комбинированном очаге деформации совмещаются радиальное выдавливание фланца и продольное прямое выдавливание отростка [4]. Фланец, который уже сформирован, может выступать в роли застойной зоны, относительно которой металл продолжает интенсивно сдвигаться и перемещаться в прямом направлении. Это приводит к разрушению детали по линиям максимального сдвига ввиду исчерпания ресурса пластичности металла и к отделению фланца.

Данного недостатка лишен менее изученный способ радиально-обратного выдавливания деталей, в котором с одного торца заготовки выдавливают фланец, а с противоположного торца – осевой отросток или полый стержень [5–8].

Целью настоящего исследования является оценка закономерностей формообразования и возможностей процесса радиально-обратного выдавливания полых и стержневых деталей с фланцем.

Способы комбинированного выдавливания

Принято считать, что комбинированное выдавливание – это процесс деформирования заготовки, в котором совмещаются несколько простых способов выдавливания и происходит одновременное истечение металла по нескольким направлениям. Такое повышение степени свободы течения металла вызывает заметное снижение полных и удельных нагрузок на инструмент, что благоприятно влияет на работоспособность инструмента. Приведенное определение способа комбинированного выдавливания является недостаточным, поскольку в настоящее время разработаны схемы последовательного (по времени или по пути деформирования) комбинирования простых схем выдавливания. В первую очередь это связано с включением в комбинацию наряду с традиционными схемами продольного (обратного и прямого) выдавливания и новых схем поперечного (радиального и бокового) выдавливания. Последовательное (строго говоря, последовательно-параллельное) радиально-прямое и радиально-обратное выдавливание со-

стоит в выполнении простых способов последовательного деформирования по пути деформирования [3,9]. В отличие от этой группы существуют и способы поэтапного комбинированного выдавливания, когда простые способы выдавливания дополняют друг друга по времени осуществления.

На рис. 1 представлены способы комбинированного радиально-обратного выдавливания полых и сплошных деталей с фланцем.

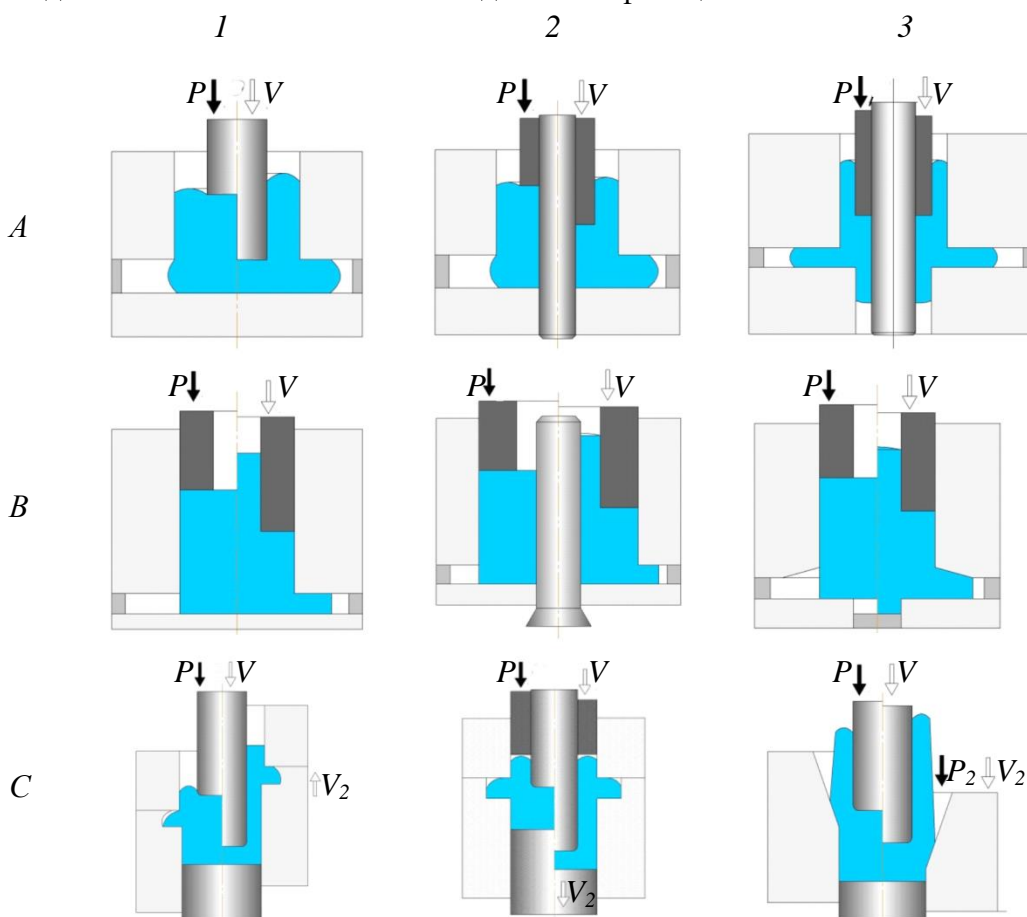


Рис. 1. Способы комбинированного радиально-обратного выдавливания

Способы групп А и В относятся к совмещенным способам комбинированного выдавливания, в которых металл из очага деформации выдавливается одновременно по нескольким направлениям. Схемы группы А объединяют способы деформирования с одновременным формированием у детали с одного торца полости, а с противоположного торца – фланца. По схеме А1 из исходных сплошных заготовок получают полые детали типа стакана с фланцем, расположенным в донной части. Схемы А2 и А3 предусматривают использование исходной трубчатой заготовки и радиально-обратное выдавливание полых детали типа втулки со ступенчатой внутренней поверхностью. Отличие схемы А3 состоит в том, что истечение выдавливаемого металла возможно и в третьем направлении.

Способами, включенными в группу *B*, одновременно с радиальным выдавливанием фланца путем обратного выдавливания формируют стержневой элемент детали. Этот стержень может быть сплошным (схема *B1*) или полым (схемы *B2*, *B3*). Особенность группы состоит также и в использовании полого пуансона, формирующего наружный ступенчатый контур детали «обжатием» исходной заготовки.

В группу *C* включены представители поэтапного комбинированного выдавливания. Для последовательного поэтапного выдавливания по различным сочетаемым схемам деформирования в данном случае (в отличие от предыдущих групп) на каждом этапе процесса должна быть установлена определенная согласованная кинематика движения деформирующего и формообразующего инструментов. После формирования на первом этапе процесса внедрением пуансона и радиальным выдавливанием фланца включаются в движение либо матрица (схема *C1*), либо контрпуансон (схема *C2*) [2,3]. По схеме *C3* матрица способна к реверсивному движению, обеспечивающему формообразование профильной наружной поверхности штампуемого изделия [10].

Методика исследований

Для исследования закономерностей формообразования и технологических возможностей способов комбинированного радиально-обратного выдавливания были применены методы компьютерного моделирования и экспериментальных исследований. Для анализа напряженно-деформированного состояния при комбинированном выдавливании деталей с фланцем использовали МКЭ с применением программного продукта Qform 2/3D [11]. Экспериментальные исследования выполняли при помощи методов делительных сеток и тензометрирования.

МКЭ-моделирование проведено при следующих условиях: упрочнение алюминиевого сплава АД31 описано кривой упрочнения $\sigma_s = 191.55e^{0.202}$ МПа, а меди М2 – кривой $\sigma_s = 392.11e^{0.3591}$ МПа при скорости деформирования 0.25 s^{-1} ; коэффициент трения по А.Н. Леванову $\mu = 0.08\text{--}0.16$; скорость перемещения инструмента 1 mm/s ; инструмент абсолютно жесткий.

При экспериментальном исследовании деформированного состояния методом делительных сеток применена методика И.П. Ренне по обработке результатов искажения делительной сетки [12]. Для сопоставления результатов анализа привлечены также результаты анализа, проведенного энергетическим методом верхней оценки [6,13].

Результаты исследования

По данным расчетов МКЭ-процесса радиально-обратного выдавливания стакана с фланцем из медной заготовки (радиус заготовки $R_0 = 20 \text{ mm}$, высота $T = 30 \text{ mm}$, радиус пуансона $R_p = 10.5 \text{ mm}$, толщина фланца $H = 10 \text{ mm}$)

получен массив результатов математических экспериментов в виде полей распределения компонент деформаций и напряжений (рис. 2).

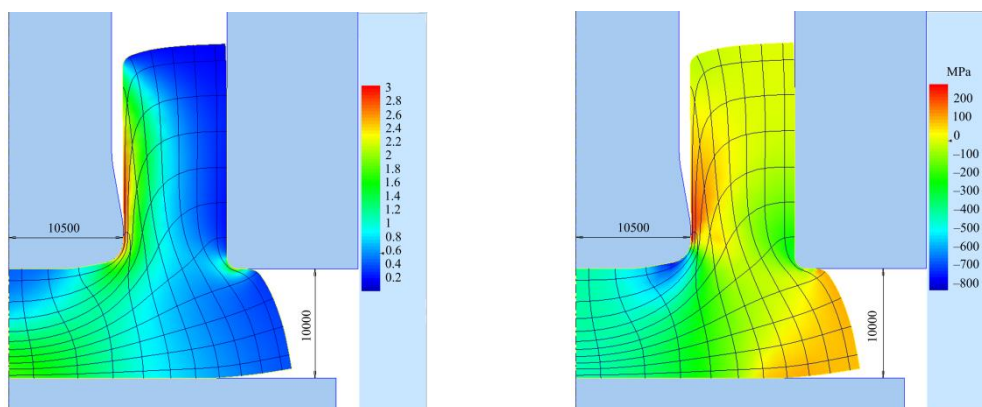


Рис. 2. Картины напряженно-деформированного состояния деталей при радиально-обратном выдавливании, полученные МКЭ-моделированием

В соответствии с результатами моделирования было установлено, что очагом интенсивной деформации является вся центральная зона заготовки, которая находится под пуансоном. По линии, проведенной от кромки пуансона до закругления полуматрицы, происходит разделение течения металла в радиальном и обратном направлениях. Наиболее интенсивной деформации подвергаются слои металла, примыкающие к калибрующему пояску пуансона. В стенке выдавленного стакана наблюдается деформированное состояние со значительной неравномерностью. Наружные слои и зона, примыкающая к кромке стакана, являются слабдеформированными. Фланец, получаемый при комбинированном выдавливании, имеет несколько иную форму, чем при простом радиальном выдавливании. Наблюдаются неприлегание периферийной зоны фланца к торцу инструмента и искажение его формы в виде «носки сапога». По-видимому, это объясняется воздействием сил трения, а также особенностью кинематики течения металла в круговую полость, когда в радиальную полость вытесняется металл из нижней центральной зоны очага деформации. Распределение значений сопротивления деформирования и среднего напряжения (рис. 2) в основном соответствует распределению интенсивности деформаций.

Картины поэтапного формоизменения, полученные МКЭ, а также энергетическим методом [6], дали возможность оценить изменения геометрии полуфабриката по мере развития процесса. Характер приращения размеров полуфабриката по высоте стенки стакана Δl_1 и по радиусу фланца Δl_2 меняется при изменении толщины фланца, соотношений геометрических параметров процесса и условий контактного трения, при этом разброс значений, как правило, увеличивается с уменьшением толщины фланца.

Отметим, что отношение скоростей истечения металла в радиальном и обратном направлениях растет с увеличением отношения высоты фланца к

толщине формируемой стенки стакана при одном и том же значении величины хода S .

Различные условия трения на боковых поверхностях стакана и пуансона, а также в донной части оказывают существенное воздействие на процесс формообразования полуфабриката ($R_p = 10.0$ mm, $R_0 = 22.5$ mm, $H = 3.0$ mm, $T = 12.0$ mm). При этом отклонение полученных приращений Δl_1 для максимально большого разброса коэффициентов трения μ в направлениях истечения металла может достигать 30% и более и далее увеличиваться по ходу процесса деформирования (рис. 3,а). При минимальном трении в направлении обратного выдавливания и повышенном в зоне фланца ($\mu = 0.4$) величина приращения высоты стенки стакана возрастает на 50% (кривая 1). И, наоборот, увеличение трения ($\mu = 0.4$) в зоне стенки сокращает приращение высоты стенки (кривая 3). Это означает, что трение является весомым управляющим фактором, позволяющим корректировать размеры получаемой детали без каких-либо дополнительных технологических решений. Однако обеспечение одинаковых условий трения на боковой стенке стакана и в донной части в зоне фланца практически не влияет на величину приращений размеров полуфабриката (кривая 2).

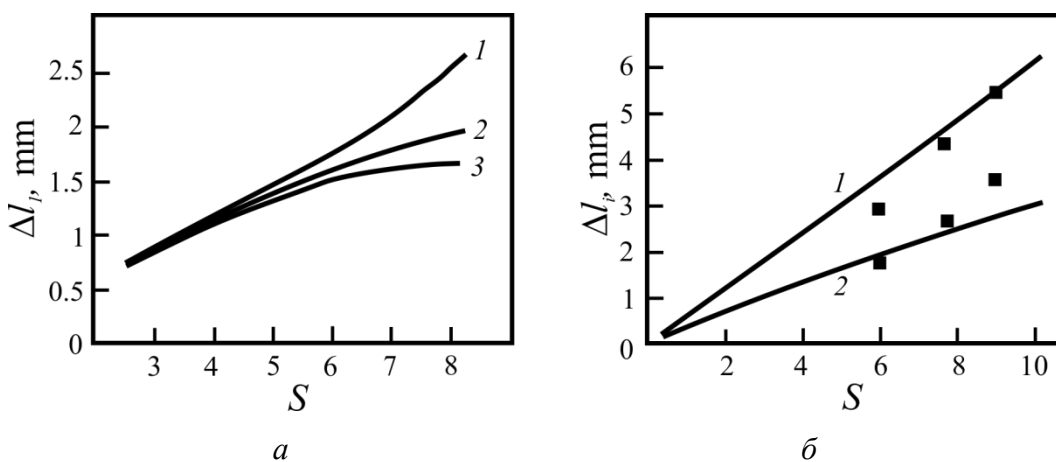


Рис. 3. Теоретические (а) и экспериментальные (б) данные о приращении размеров при выдавливании полуфабрикатов

Для оценки возможностей прогнозирования поэтапного формообразования заготовки в процессе деформирования был проведен сравнительный анализ экспериментальных данных и результатов, полученных на основе МКЭ-моделирования. Построены графики приращений стенки (кривая 1) и фланца (кривая 2) полуфабрикатов из алюминиевого сплава АД31 ($R_p = 7.5$ mm, $R_0 = 10.6$ mm, $H = 3.0$ mm, $T = 20.0$ mm) с нанесением значений приращения размеров, полученных экспериментально. Расхождение сопоставляемых данных не превышало 20% (рис. 3,б).

Экспериментальные исследования деформированного состояния в процессе комбинированного радиально-обратного выдавливания деталей типа

стакана ($R_p = 7.5$ mm, $R_0 = 12.0$ mm, $H = 5.0$ mm, $T = 22.0$ mm) показали результаты, качественно близкие к полученным при МКЭ-моделировании (рис. 4). С начала деформирования заготовки очаги деформации (ОД) радиального и обратного истечения разнесены друг от друга, что благоприятно сказывается на процессе формообразования, поскольку препятствует возникновению поверхностей с высоким градиентом деформаций и интенсивными сдвигами (являющимися «предшественниками» трещин). Особенность состоит в том, что, хотя интенсивная деформация и сосредоточивается в отдельных зонах у выходных отверстий, в промежуточной зоне, которую принято считать жесткой (недеформируемой), степень деформации также нарастает. Эту особенность очага деформации следует учитывать при выборе поля скоростей и анализе силового режима процесса.

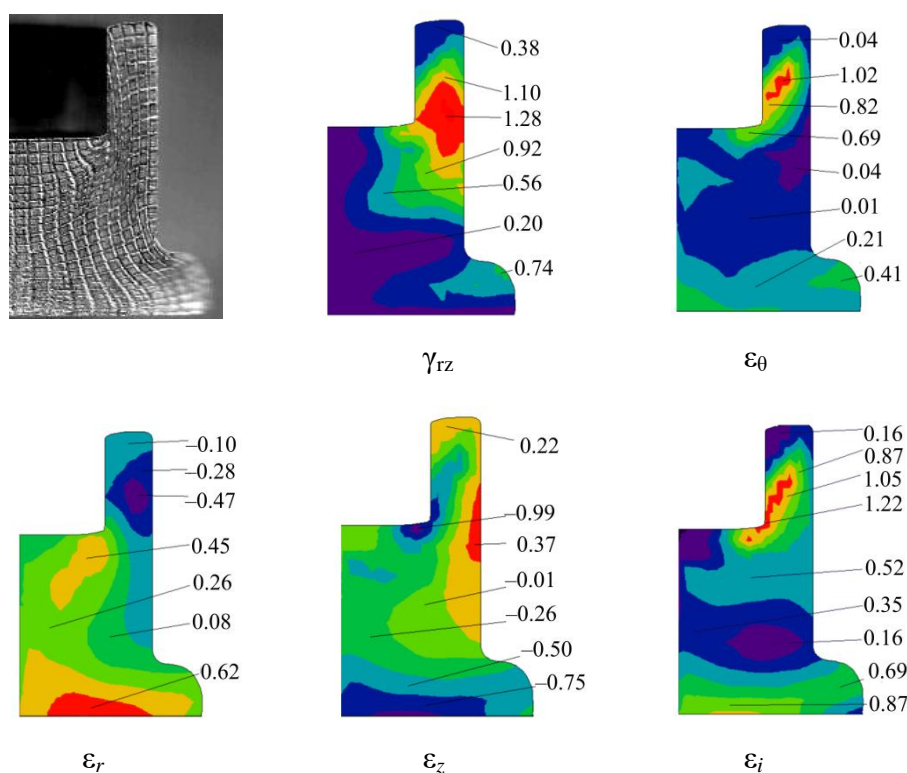


Рис. 4. Искривление сетки и поля деформаций при выдавливании стакана с фланцем

Моделирование процесса радиально-обратного выдавливания стержневых деталей с фланцем ($2R_0 = 28.2$ mm, диаметр отростка $2R = 15$ mm, высота 20 mm, ход S до 10 mm, $H = 3, 4$ и 5 mm) также выполнено при помощи МКЭ и физических экспериментов. Для этого процесса тоже характерно наличие двух автономных очагов деформации. По ходу процесса локализованные ОД увеличиваются в размерах, а высота промежуточной жесткой зоны уменьшается. С развитием процесса и снижением высоты исходной заготовки промежуточная жесткая зона постепенно разделяется на две слабodeформированные области. Одна из них располагается под торцом полого

пуансона, имеет кольцевую форму и примыкает к боковой поверхности матрицы.

Вытеснение металла в обратном направлении в отросток незначительно. Отросток формируется в основном за счет углубления полого пуансона в заготовку. Интенсивная деформация и в этом процессе сосредоточивается у выходных отверстий, а в промежуточной слабodeформируемой зоне деформация нарастает по ходу выдавливания. Сдвиговая деформация распространяется в глубь очага вдоль условной линии, соединяющей кромки выходных отверстий матрицы. В средней части по центру заготовки образуется еще одна слабodeформируемая зона металла, имеющая вид своеобразного стержня с диаметром меньше диаметра осевого отростка. При выдавливании деталей с утолщенными фланцами диаметр этой зоны постепенно уменьшается, вплоть до нуля в нижней части ОД. В нижней придонной части ОД вокруг упомянутой застойной зоны размещается слой металла в виде диска с высотой, приближенно равной толщине фланца, который подвергается непрерывному сжатию в течение всего процесса. Из данной зоны металл вытесняется в радиальную полость, т.е. подвергается выдавливанию. Одновременно с этим происходит образование фланца на детали. Сжатие указанных слоев в виде диска происходит со значениями степени деформации, приближенными к наибольшим наблюдаемым во всей заготовке.

Зоной с максимальной степенью деформации является зона, прилегающая к кромке полого пуансона, т.е. в области разворота и выдавливания металла в обратном направлении. Зоны разворота металла и течения во фланец и отросток представляют собой участки деформации со сложным деформированным состоянием, в которых совмещаются сжатие, сдвиг и разворот вытесняемого металла. При этом неравномерность деформированного состояния получаемого отростка значительна, так как в верхней части отростка и в слоях, прилегающих к оси его симметрии, степень деформации минимальна. Анализ деформированного состояния, выполненный МКЭ-моделированием, в целом подтверждается и экспериментальными исследованиями, проведенными методом делительных сеток [5].

Условия трения на опорной поверхности стакана оказывают влияние на образование таких дефектов формы фланца, как разрыв и изгиб его края. Но воздействие трения в том небольшом диапазоне величин, который характерен для холодного деформирования, вполне прогнозируемо. Влияние радиусов переходных кромок на силовой режим и формоизменение также невелико в сравнении с воздействием размеров самих выходных отверстий.

Для оценки закономерностей формообразования штампуемых деталей по результатам моделирования были построены графики, которые показывают характер формирования детали при помощи установления относительного объема металла \bar{V}_0 (отнесенного ко всему его смещенному объему), который расходуется на образование отростка. При этом изменялись условия трения (коэффициент трения μ) и геометрические параметры процесса комбиниро-

ванного выдавливания (рис. 5) [5]. Высота заготовки из сплава АД31 диаметром $R_0 = 28.2 \text{ mm}$ авнялась 30 mm. Видно, что с увеличением относи-

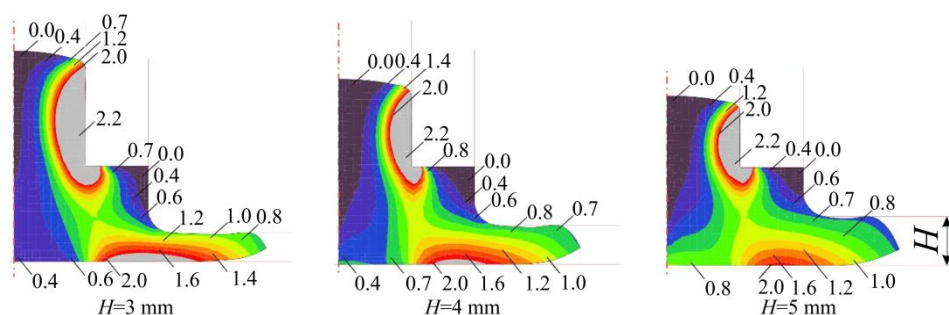


Рис. 5. Картины деформированного состояния заготовки при комбинированном выдавливании

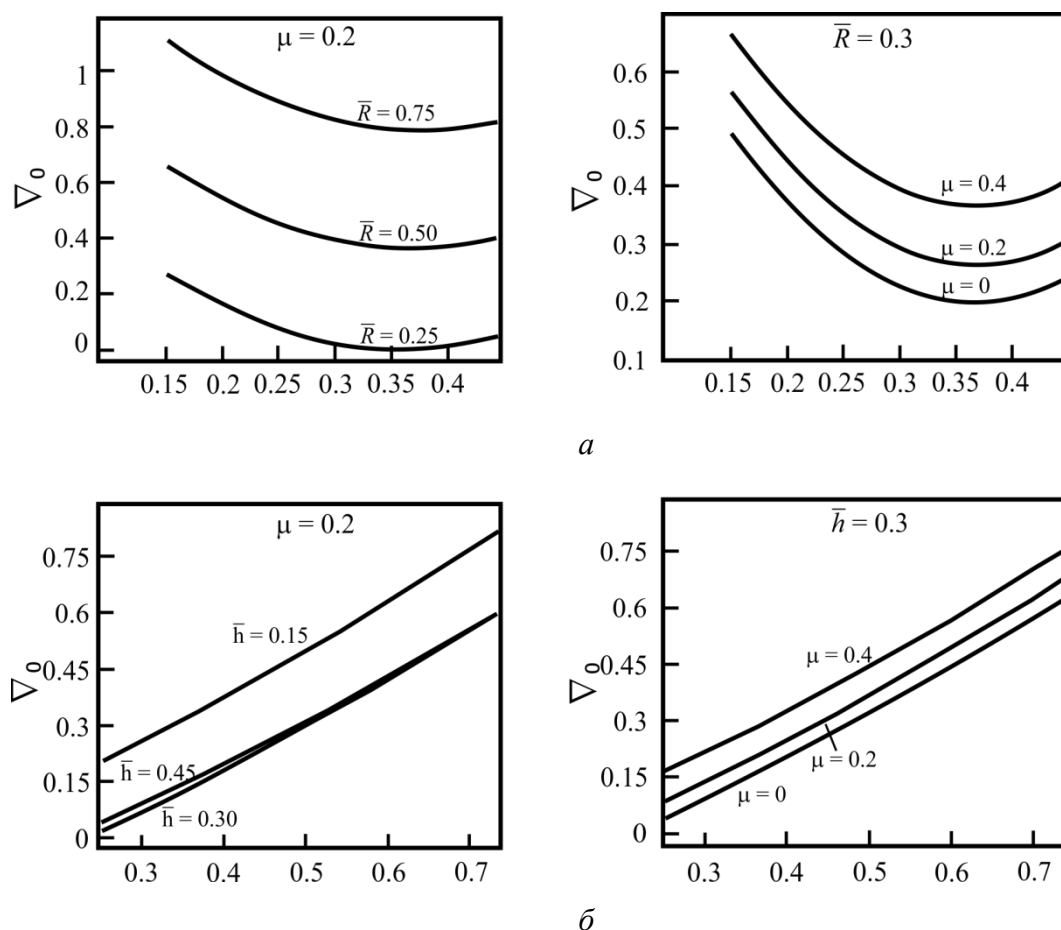


Рис. 6. Зависимость объема формируемого отростка от относительных величин толщины фланца (а) и радиуса отростка (б)

тельной толщины фланца уменьшается объем металла, вытекаемого в отросток с относительным радиусом $\bar{R} = R/R_0$. Такая тенденция наблюдается до значения $\bar{h} = H/R_0 = 0.35$ (при толщине фланца $H = 5 \text{ mm}$), после чего уве-

личивается заполнение отростка металлом, истекаемым в обратном направлении. Это объясняется тем, что на первом этапе преимущественным направлением течения является радиальное выдавливание во фланцевую зону, а на последней стадии при увеличении диаметра и объема фланца повышается сопротивление деформированию во фланце, и происходит рост объема металла, перемещаемого в отросток. Повышение трения во фланцевой зоне также способствует большему перемещению металла в отросток. Преимущественное течение в область фланца подсказывает, что его ограничение по наружному контуру способствует достижению требуемых размеров детали. Интересно отметить, что такое ограничение, хотя и вызывает заметный рост сил деформирования, не является критическим. Вместе с тем этим способом при необходимости удастся достичь достаточно четкого оформления фасонного (многогранного или более сложного) контура фланца, что при обычном радиальном выдавливании в закрытую полость недопустимо из-за появления критических нагрузок на инструмент.

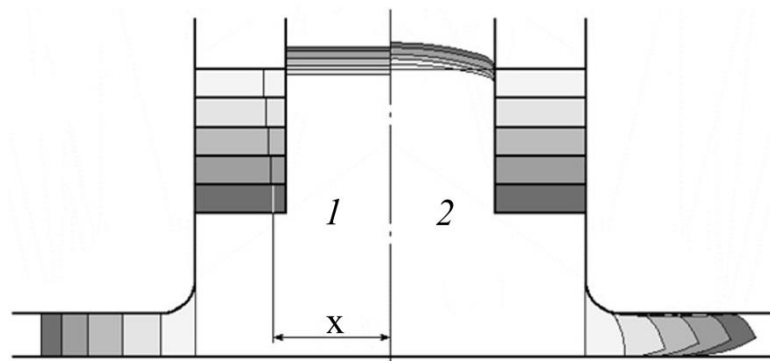


Рис. 7. Изменение геометрии полуфабриката, рассчитанное методом верхней оценки (1) и МКЭ (2)

Для оценки закономерностей формоизменения проводили наблюдения и за нарастанием размеров фланца и отростка при выдавливании деталей. Картины поэтапного увеличения контура детали, представленные на рис. 7, позволяют сопоставлять данные расчета формоизменения детали ($2R_0 = 28 \text{ mm}$, $2R = 20 \text{ mm}$, $S = 15 \text{ mm}$, $H = 3 \text{ mm}$) с отростком и фланцем МКЭ и методом верхней оценки [6]. Оба метода показывают, что приращение высоты детали в сравнении с исходной высотой заготовки незначительно, а образование отростка происходит преимущественно за счет внедрения пуансона в заготовку. Этот вывод подтверждается и экспериментальными данными.

Детали, получаемые рассмотренными способами комбинированного выдавливания, отличаются сложностью конфигураций (рис. 8), высоким качеством поверхности и точностью диаметральных размеров детали, обусловленной тем, что обработка пластическим деформированием производится в одной и той же матрице без переустановки полуфабрикатов.



Рис. 8. Детали, изготовленные радиально-обратным выдавливанием

Места, уязвимые с точки зрения разрушения, – это периферия выдавливаемого фланца, где напряженное состояние близко к линейному вследствие действия одного окружного растягивающего напряжения. Линии сдвига (проведенные между переходными кромками) могут представлять опасность с точки зрения истощения ресурса пластичности при деформировании малопластичных металлов и сплавов, а также при худших условиях контактного трения на торце пуансона и боковой поверхности матрицы.

Ограничением в использовании схем радиально-обратного выдавливания стержневых деталей может быть то обстоятельство, что применение полого пуансона возможно лишь для деформирования материала с низким напряжением текучести. В противном случае срок службы такого инструмента, испытывающего значительные растягивающие напряжения, станет недостаточным.

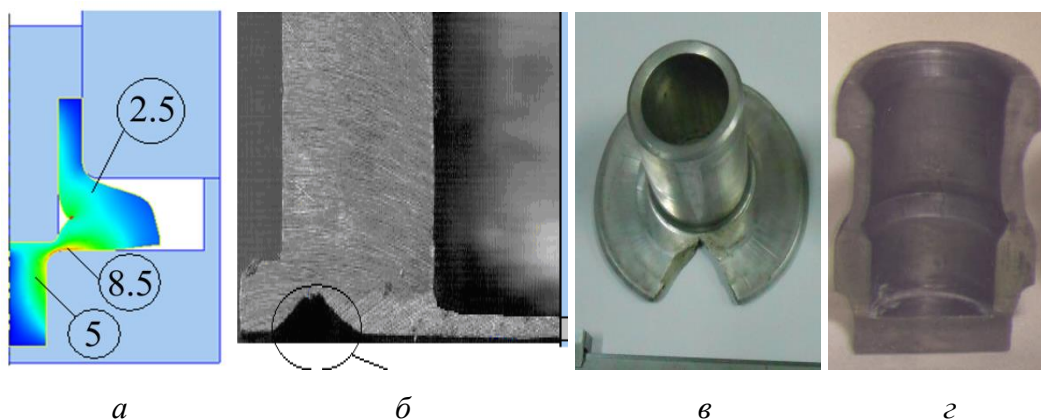


Рис. 9. Дефекты деталей при комбинированном выдавливании

Дефектами, характерными для данных процессов комбинированного выдавливания, являются утяжины, отклонения формы фланцев, неприлегания и разрывы. Дефекты типа утяжин присущи в основном деталям типа стаканов с фланцем. Утяжины внутри полости появляются при совмещенном выдавливании полости стакана при приближении пуансона к зоне образования

фланца (рис. 9,а). При поэтапном выдавливании этот дефект возникает при прохождении пуансоном участка формирования фланца. Для устранения дефекта необходимо обеспечить заблаговременное заполнение радиальной полости под фланец. Утяжина на дне стакана имеет ту же природу, что и при обратном выдавливании стаканов без фланца, т.е. вызвано опережающим течением в стенки внутренних частиц металла по сравнению с течением периферийных частиц (рис. 9,б) [9,14,15]. Во избежание данного дефекта деталей следует ограничить минимальную толщину дна выдавливаемого стакана величиной, равной толщине стенки стакана.

Дефекты в виде разрывов и разрушений фланцев (рис. 9,в) вызваны, как было отмечено, неблагоприятной схемой напряженно-деформированного состояния металла на периферийных участках выдавливаемого фланца. Для улучшения штампуемости и увеличения предельного диаметра фланца рекомендуется предусмотреть высадку фланца на заключительной стадии [2,3]. Для поэтапных схем комбинированного выдавливания также характерны дефекты типа утяжин в полости, появляющиеся при смене стадий обратного и радиального выдавливания (рис. 9,г).

Полученные сведения позволят обосновать технологические рекомендации для получения качественных полых и стержневых деталей с фланцем холодным комбинированным выдавливанием.

Выводы

Рассмотрены способы изготовления деталей с фланцем методом комбинированного радиально-обратного выдавливания. Приведены результаты моделирования процесса комбинированного радиально-обратного выдавливания стержневой детали с фланцем и отростком МКЭ. Дана оценка закономерностям формоизменения и развития напряженно-деформированного состояния заготовки в процессе комбинированного выдавливания полых и стержневых деталей. Установлено, что при комбинированном выдавливании с истечением металла в радиальном и обратном направлениях очаги интенсивной пластической деформации автономно сосредоточены в зонах выходных отверстий на переходных кромках деформирующего инструмента. Представлены графические зависимости формоизменения заготовки, которые позволяют прогнозировать получение полуфабрикатов с необходимыми геометрическими параметрами. Дано сопоставление расчетных значений параметров формоизменения, полученных МКЭ, энергетическим методом верхней оценки и путем экспериментальных исследований.

1. *В.А. Евстратов*, Основы технологии выдавливания и конструирования штампов, Вища школа, Харьков (1987).
2. *И.С. Алиев*, Кузнечно-штамповочное производство № 2, 7 (1990).
3. *Л.И. Алиева*, Обработка материалов давлением № 1 (42), 100 (2016).
4. *Л.И. Алиева*, Научно-технический прогресс в металлургии, Темиртау (2015).

5. Л.И. Алиева, Е.М. Солодун, Х.В. Гончарук, А.В. Шкира, Вестник Херсонского национального технического университета № 4 (55), 82 (2015).
6. L. Aliieva, Y. Zhabankov, Metallurgical and Mining Industry № 11, 175 (2015).
7. M. Milutinovic, D. Cupkovic, D. Vilotic, T. Pepelnjak, M. Plancak, J. Technol. Plast. **31**, № 1–2, 110 (2006).
8. Л.И. Алиева, Н.С. Грудкина, Вестник Донского государственного технического университета **12**, № 4, 195 (2012).
9. I. Aliiev, L. Aliieva, N. Grudkina, I. Zhabankov, Metallurgical and Mining Industry **3**, № 7, 17 (2011).
10. Пат. 108586 Україна, В21J 13/02. Пристрій для видавлювання порожнистих виробів з фасонною зовнішньою поверхнею, Л.І. Алієва; Бюл. № 14-2016.
11. Н.В. Биба, С.А. Стебунов, Ю.А. Гладков, П.С. Мордвинцев, КИП. ОМД № 1, 36 (2011).
12. И.П. Ренне, Теоретические основы экспериментальных методов исследования деформаций методом сеток в процессах обработки давлением, ТПИ, Тула (1979).
13. Л.И. Алиева, К.В. Гончарук, А.В. Шкира, Обработка материалов давлением № 2 (41), 35 (2015).
14. Л.И. Алиева, И.С. Алиев, П.Б. Абхари, О.В. Патык, Вісник Національного технічного університету «ХП» № 47, 140 (2011).
15. Л.И. Алиева, Пластическая деформация металлов: коллективная монография, НМетАУ Днепрпетровск (2014), с. 353–369.

L.I. Aliieva

COMBINED RADIAL-BACKWARD EXTRUSION OF FLANGE PARTS

In this paper, methods of manufacturing hollow and rod parts with flange in combined radial-backward extrusion are considered. The results of process simulation are defined by finite element method. The estimation of billet deformation and billet strain state in combined extrusion such as parts of cup and rod with flange are determined. It is considered that in combined extrusion with metal outflow in radial and backward direction, shaping of intensive plastic deformation is concentrated in outlets zones and deformed tool of transient edges. The depending on the shaping of parts that allows to predict for making parts with the necessary geometrical dimensions as graphical shapes are determined.

Keywords: extrusion method, parts with flange, combined radial-backward extrusion, finite element method, strain state, deformation

Fig. 1. Combined radial-backward extrusion methods

Fig. 2. Distribution of stress-strain state in radial-backward extrusion by finite element simulation

Fig. 3. Theoretical (*a*) and experimental (*b*) results with change of dimension to deformed part

Fig. 4. Meshing form and strain field in extrusion with flange as cup

Fig. 5. Distribution of strain state in combined extrusion

Fig. 6. The value dependence of deformed branch from the relative magnitudes of the flange thickness (a) and branch radius (δ)

Fig. 7. Changing the geometry of parts, solution of upper bound method (1) and finite element method (2)

Fig. 8. Produced parts by radial-backward extrusion

Fig. 9. Defect parts in combined extrusion

PACS: 72.80.-r, 72.90.+y, 81.70.Ex

Л.И. Стефанович, Э.П. Фельдман

ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАК НЕИНВАЗИВНЫЙ СПОСОБ ИЗМЕРЕНИЯ ТРЕЩИНОВАТОСТИ ГАЗОНАСЫЩЕННЫХ УГОЛЬНЫХ ПЛАСТОВ

Институт физики горных процессов НАН Украины

Статья поступила в редакцию 14 октября 2016 года

Теоретически проанализирована принципиальная возможность использования методов импедансной спектроскопии (ИС) для определения степени трещиноватости ископаемого угля непосредственно внутри забоя в процессе выемки угля с учетом внутрипластового давления газообразных флюидов, заполняющих полости трещин. С этой целью рассмотрен угольный пласт горизонтального залегания, содержащий систему параллельных трещин. Исследована ситуация, когда после быстрого сброса механической нагрузки имеет место эволюция магистральных трещин, которая происходит в два этапа. Выведено аналитическое выражение для коэффициента трещиноватости угля, связывающее его с эффективными электрофизическими характеристиками, которые могут быть найдены методами ИС. Проведена оценка коэффициента реальной трещиноватости газонасыщенного угольного пласта непосредственно в забое. Показано, что значение коэффициента в этих условиях в несколько раз превышает его величину, измеренную на лабораторных образцах угля.

Ключевые слова: газонасыщенный угольный пласт, импедансная спектроскопия, годограф импеданса, трещиноватость, магистральная трещина, кривая страгивания, внутрипластовое давление, газообразные флюиды

Теоретично проаналізовано принципову можливість використання методів імпедансної спектроскопії (ИС) щодо визначення ступеня тріщинуватості вугільного вугілля безпосередньо всередині забою в процесі виїмки вугілля з урахуванням внутрішньопластового тиску газоподібних флюїдів, що заповнюють порожнини тріщин. З цією метою розглянуто вугільний пласт горизонтального залягання, що містить систему паралельних тріщин. Досліджено ситуацію, коли після швидкого скидання механічного навантаження має місце еволюція магистральних тріщин, яка відбувається у два етапи. Виведено аналітичний вираз для коефіцієнта тріщинуватості вугілля, що пов'язує його з ефективними електрофізичними характеристиками, які можуть бути знайдені методами ИС. Проведено оцінку коефіцієнта реальної тріщинуватості газонасиченого вугільного пласта безпосередньо у забої. Показано, що значення коефіцієнта в цих умовах у декілька разів перевищує його величину, виміряну на лабораторних зразках вугілля.

Ключові слова: газонасичений вугільний пласт, імпедансна спектроскопія, годограф імпедансу, тріщинуватість, магістральна тріщина, крива зрушування, внутрішньопластовий тиск, газоподібні флюїди

Введение

Среди проблем геомеханики и горного производства особое место занимает проблема внезапных выбросов угля, породы и газа при отработке газонасыщенных угольных пластов. Она оказывается особенно актуальной с точки зрения обеспечения безопасной работы горняков. Несмотря на то, что данная проблема многофакторная, анализ и обработка статистических данных по выбросам [1,2] позволили выявить наиболее важные факторы, влияющие на подготовку и развитие внезапного выброса. В результате выяснилось, что основными и наиболее существенными факторами являются горное давление со стороны горных пород, окружающих угольный пласт, и внутрипластовое давление газов [3,4]. При определенных условиях под их воздействием имеющиеся в угольном пласте трещины начинают эволюционировать, т.е. расти как в продольном, так и в поперечном направлениях, что в ряде случаев приводит к быстрому разрушению краевого участка пласта.

Подобные представления развивали и уточняли многие исследователи [5,6]. Особенно выделяются представления школы Христиановича [7,8] о послойном разрушении призабойной части пласта.

Ранее в работе [9] нами был предложен способ определения трещиноватости угля в лабораторных условиях с использованием методов ИС. Однако на практике оказывается более важным измерить трещиноватость в призабойной части угольного пласта в условиях, когда в результате проведения горных работ произошло достаточно быстрое снятие внешней нагрузки, а дегазация угля как результат фильтрационных процессов еще не успела произойти. Опираясь на наши исследования [9], можно предположить, что изменение объема и формы трещин не только приводит к изменению сопротивления угля на постоянном токе, но и оказывает влияние на комплексное сопротивление (импеданс) угля при воздействии на него переменным электрическим напряжением. Тогда можно, используя электрофизические методы, неинвазивным способом определить степень трещиноватости ископаемого угля непосредственно внутри забоя в процессе выемки угля.

В данной работе покажем, как, применяя методы ИС, можно оценить реальную трещиноватость угля внутри забоя с учетом внутрипластового давления газообразных флюидов, заполняющих полости трещин.

1. Двухстадийный процесс эволюции магистральных трещин

Рассмотрим основной вид пустот, имеющих в угле, – это различного рода трещины, которые могут как располагаться хаотически, так и иметь определенную ориентацию. Заметим, что трещины, содержащиеся в нетронутом угольном пласте, с одной стороны, находятся под воздействием меха-

нических напряжений, обусловленных горным давлением σ_m , а с другой – испытывают внутрипластовое давление газа P_0 , содержащегося в полости трещин (рис. 1). Поскольку горное давление σ_m , как правило, в несколько раз превышает величину P_0 , первоначальное состояние трещин является «задавленным» по сравнению с их механически равновесным состоянием. Находясь в этом состоянии, трещины не могут развиваться в том смысле, что их размер (длина) и зияние (раскрытие) не изменяют своих значений со временем. Измерение трещиноватости угольного пласта в таком состоянии весьма проблематично, да и не представляет практического интереса.

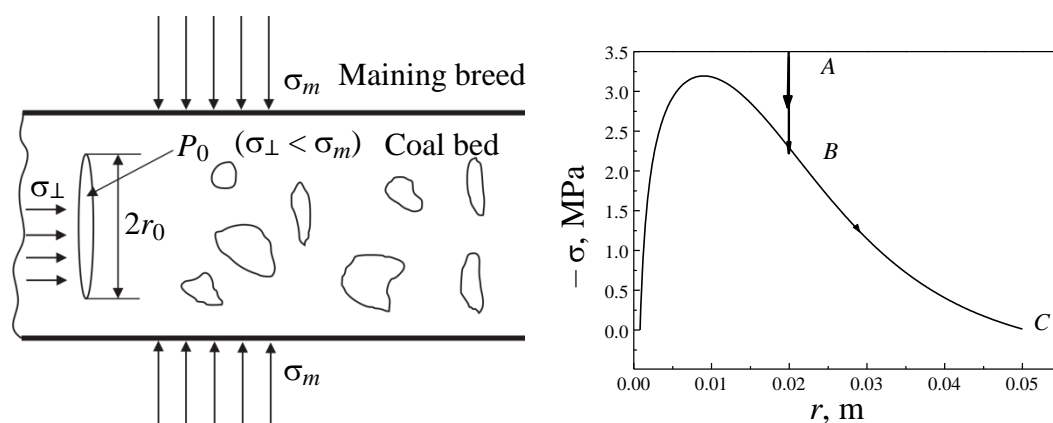


Рис. 1. Распределение напряжений в угольном пласте: P_0 – внутрипластовое давление газов в полости трещины, σ_m – горное давление, σ_{\perp} – поперечная составляющая горного давления

Рис. 2. Двухстадийный процесс эволюции трещины: этап AB – адиабатическое увеличение зияния трещины, этап BC – плавный рост объема трещины в целом

В работе [9] нами был предложен способ определения трещиноватости угля в лабораторных условиях, т.е. когда угольный образец вынут на поверхность и подвергнут дегазации. Здесь же мы выведем соотношения, связывающие трещиноватость угля с известными электрофизическими характеристиками угля и позволяющие методами ИС установить коэффициент трещиноватости угля в условиях забоя.

Для определенности рассмотрим угольный пласт горизонтального залегания. При его отработке действующее на него механическое напряжение перестает быть гидростатическим. Напряжения, продольные к обнаженной поверхности пласта, σ_{\parallel} остаются практически неизменными, а поперечные σ_{\perp} почти исчезают, т.е. имеет место разгрузка пласта от этой компоненты напряжений. Если в угольном пласте имеются трещины, плоскость залегания которых параллельна обнаженной поверхности (рис. 1), то после снятия внешней нагрузки эти трещины начинают расти. В результате может начаться процесс разрушения угля за счет развития трещин вышеуказанной ориентации. Трещины иной ориентации остаются по-прежнему «задавленными»

сжимающим их горным давлением. Если предположить, что в состоянии механического равновесия трещины имеют форму сильно сплюснутого сфероида с радиусом экватора $r_0 \sim 10^{-2}$ м и полярной полуосью $\delta_0 \sim 10^{-4}$ м (полураскрытие трещины), то объем внутренней полости трещины определяется объемом исходной полости и действующим напряжением на ее берегах. Упругие характеристики угля будем принимать, исходя из соображений, что ископаемый уголь с достаточной степенью точности можно считать упругоизотропной средой. Решение классической задачи теории упругости дает для объема трещины следующее выражение [10]:

$$V = V_e + \frac{16\pi(1-\nu^2)Tr_0^3}{3E}, \quad (1)$$

где E – модуль Юнга исследуемого угля, ν – коэффициент Пуассона, V_e – исходный (равновесный) объем трещины в отсутствие механических напряжений на ее берегах ($T = 0$), который определяется выражением

$$V_0 \equiv V_e = \frac{4}{3}\pi r_0^2 c_0. \quad (2)$$

В нетронутом угольном пласте напряжение T , действующее на берегах трещины, состоит из двух слагаемых: сжимающего напряжения P_m (горное давление) и внутрипластового давления газа P_0 , т.е. $T = P_m + P_0 = -|P_m| + P_0$ (так как $P_m < 0$). Состояние механического равновесия трещины реализуется в процессе разгрузки угольного пласта в момент, когда величина поперечного механического напряжения $|\sigma_{\perp}|$ сравнивается с внутрипластовым давлением газа P_0 . Тогда механическое напряжение T на берегах трещины обращается в нуль, и объем полости трещины сводится к равновесному, описываемому выражением (2). Это состояние угля (и трещины) естественно выбрать в качестве начального, так как именно оно реализуется в лабораторных условиях после полной дегазации угля.

При приложении к дискообразной трещине однородного поля напряжений в центральном сечении она принимает форму эллипса. Известно, что на первом этапе силы сцепления, действующие между ее берегами, особенно на ее заостренных концах, препятствуют распространению трещины, т.е. увеличению ее радиуса. Иными словами, на данном этапе увеличение объема трещины идет только за счет увеличения ее зияния, т.е. трещина как бы разбухает. Ее распространение начинается тогда, когда результирующее напряжение T , действующее на берегах трещины за счет давления наполняющих ее газов, достигнет (или превысит) некоторой предельной величины $T_c^{(1)} = P_B - |P_c|$, где P_B – давление в точке B (рис. 2), P_c – предельное поперечное критическое напряжение. Таким образом, условие начала роста (распространения) трещины следует из соотношения Гриффитса [11]:

$$T_c^{(1)} = \gamma, \quad (3)$$

где $\gamma = K/\sqrt{2r_0}$ (K – модуль сцепления угля, r_0 – начальный радиус трещины, отвечающий условию механического равновесия). До тех пор, пока трещина не начнет распространяться (на первом этапе), газ внутри нее расширяется. Характер процесса расширения газа зависит от скорости сброса внешней нагрузки σ_{\perp} . Если сброс происходит взрывным способом, т.е. мгновенно, то для поведения газа на данном этапе имеем адиабатический закон

$$PV^{\kappa} = P_0V_0^{\kappa}, \quad (4)$$

где P_0 , V_0 – начальные, а P , V – текущие значения давления газа и объема трещины соответственно; κ – показатель адиабаты газа. Для удобства дальнейшего анализа поведения трещины построим кривую устойчивости (страгивания) трещины. Используя выражение (1) для изменения объема трещины, нагруженной по берегам однородным напряжением, из (3) и (4) находим значение критического напряжения P_c , при котором начинается рост трещины:

$$P_c = \frac{K}{\sqrt{2r}} - \frac{P_0}{\left[1 + (4\pi\beta/3V_0)r^{5/2}\right]^{\kappa}}, \quad (5)$$

где $\beta = 2\sqrt{2}(1 - \nu^2)(K/\pi E)$. Если выражение (5) рассматривать как функцию радиуса трещины, то в координатах $(-\sigma)-r$ получаем так называемую кривую страгивания для трещин, имеющих начальный объем V_0 (рис. 2). Эта кривая отвечает быстрой разгрузке угольного пласта, т.е. адиабатическому расширению газа внутри полости трещины. Предполагается, что полость трещины заполнена метаном. Чтобы получить равновесный объем трещины, полагаем в выражении (2) $r_0 = 10^{-2}$ м; $\delta_0 = r_0/\xi$ (где $\xi = 100$). Тогда получаем $V_0 \approx 4.2 \cdot 10^{-8}$ м³.

Для механических характеристик угля в (5) примем следующие значения: $E = 2.5$ ГПа, $\nu = 0.3$, $K = 2 \cdot 10^5$ Н/м^{3/2}. Внутрипластовое давление газообразных флюидов примем равным $P_0 = 5$ МПа. При этом будем считать, что полости трещин заполнены в основном газом метаном, так что показатель адиабаты $\kappa = 4/3 \approx 1.33$.

С учетом этих значений на основе выражения (5) на рис. 2 изображена кривая страгивания для трещин, имеющих равновесный объем V_0 . Физический смысл имеет только та часть кривой, которая располагается в верхней полуплоскости. Исследование функции (5) на экстремум показывает, что кривая страгивания имеет максимум в некоторой точке r_* . В нашем случае $r_* = 0.009$ м. Полагая $P_c = 0$ в левой части равенства (5), получаем уравнение для нахождения точек пересечения кривой страгивания с осью абсцисс.

Численное решение этого уравнения дает два корня: $r_{\min} \approx 8 \cdot 10^{-4}$ м и $r_{\max} \approx 0.05$ м, которые определяют границы области неустойчивости трещины относительно увеличения ее радиуса (рис. 2). Данная кривая имеет важное значение при исследовании устойчивости трещин относительно их распространения. Она, в частности, показывает, что трещины очень малых и очень больших размеров не могут распространяться.

Опираясь на кривую страгивания, можно выделить четыре группы трещин в зависимости от их начальных радиусов. Трещины, начальный радиус которых $r_0 < r_{\min}$ и $r_0 > r_{\max}$, не будут распространяться даже при полном сбросе внешней нагрузки. В первом случае это связано с тем, что радиус трещины настолько мал, что всегда выполняется условие $T\sqrt{2r_0} < K$. Во втором случае он настолько велик, что при уменьшении внешнего сжимающего напряжения объем трещины согласно (1) увеличивается, а давление газа в ней соответственно уменьшается столь существенно, что также всегда выполняется аналогичное условие ввиду малости T .

Рассмотрим ситуацию, когда трещины расположены достаточно далеко друг от друга, т.е. взаимодействием трещин между собой можно пренебречь. Проследим за эволюцией отдельной трещины, начальный радиус которой $r_0 = 0.02$ м, т.е. лежит в интервале $r_* < r_0 < r_{\max}$. Как уже отмечалось ранее, в качестве начального состояния трещины мы принимаем состояние ее механического равновесия (точка А на рис. 2), когда результирующее напряжение, действующее на берегах трещины, обращается в нуль. При сбросе внешнего механического напряжения давление газов внутри полости трещины приводит к тому, что к ее берегам будет приложено поперечное растягивающее напряжение, стремящееся увеличить объем трещины.

Как уже указывалось ранее, рост трещины на первом этапе идет только за счет увеличения ее зияния при неизменном радиусе ($r_0 = \text{const}$) вплоть до точки В, где начинает выполняться равенство Гриффитса (3). Эволюция трещины при этом изображается отрезком АВ, где точка В располагается на кривой страгивания (рис. 2). При этом за счет увеличения зияния трещины объем ее увеличивается ($V_0 \rightarrow V_B$), а полураскрытие достигает значения $\delta_B = \delta_0 + w_B$, где w_B – приращение полураскрытия. Давление же газов, распирающих трещину изнутри, уменьшается и становится равным P_B ($P_B < P_0$).

Подобные изменения объема трещин и их формы неизменно приведут к изменению электрофизических свойств угля. Выражения (1), (2) с учетом равенства (3) дают для объема трещины в точке В значение

$$V_B = V_0 + \frac{16\pi(1-\nu^2)r_0^3}{3E} = V_0 \left(1 + \frac{\Delta V_B}{V_0} \right) = V_0 \left(1 + \frac{w_B}{\delta_0} \right), \quad (6)$$

где ΔV_B , w_B – изменения объема трещины и ее полураскрытия, которые выражаются соотношениями

$$\Delta V_B = \frac{4}{3} \pi \beta r_0^{5/2}, \quad (7)$$

$$w_B = \beta r_0^{1/2}. \quad (8)$$

Поскольку на первом этапе (AB) процесс расширения газа внутри полости трещины происходит быстро (адиабатически), фильтрацией газа внутрь трещины и изнутри ее в открытое пространство забоя можно пренебречь. Тогда давление газа внутри полости трещины в точке B можно найти, используя равенство (4). В результате получим

$$P_B = P_0 \left(1 + \frac{\Delta V_B}{V_0} \right)^{-\kappa} = P_0 \left(1 + \frac{w_B}{\delta_0} \right)^{-\kappa}. \quad (9)$$

Дальнейший процесс эволюции трещины происходит за счет энергии упругой деформации, накопленной в материале на предыдущем этапе при постоянном выполнении условия Гриффитса (3). Этот второй этап эволюции сопровождается как увеличением радиуса трещины ($r_0 \rightarrow r_C$), так и изменением ее полураскрытия ($\delta_B \rightarrow \delta_C$). При этом, безусловно, изменяется и объем трещины ($V_B \rightarrow V_C$), следствием чего является дополнительное изменение электрофизических свойств угля. При этом радиус трещины в точке C фактически определяется граничной точкой кривой страгивания $r_C = r_{\max}$ и находится численным решением уравнения (5) относительно радиуса трещины при заданном фиксированном значении $P_c = 0$. Итак, фактически остается установить полное полураскрытие трещины в точке C , которое можно представить в виде

$$\delta_B = \delta_0 + w_B + w_C, \quad (10)$$

где w_B определяется выражением (8), величина же w_C находится аналогично и фактически сводится к замене в выражении (8) радиуса r_0 на r_{\max} , т.е.

$$w_C = \beta r_{\max}^{1/2}. \quad (11)$$

С учетом (8), (10) и (11) конечный объем трещины в точке C можно представить выражением

$$V_f \equiv V_C = \frac{4}{3} \pi r_C^2 \delta_C = \frac{4}{3} \pi r_{\max}^2 \delta_0 \left[1 + \frac{\beta}{\delta_0} (\sqrt{r_0} + \sqrt{r_{\max}}) \right]. \quad (12)$$

2. Связь между трещиноватостью угля и его эффективными электрофизическими характеристиками

Проанализируем, как, используя методы ИС, провести измерения «истинной» трещиноватости газонасыщенного угольного пласта непосредственно в забое. Для этого следует внедрить в угольный пласт два одинаковых плос-

ких электрода известного сечения параллельно груди забоя и подать на них квазистационарное переменное напряжение гармонического вида

$$\tilde{U}(t) = U_m \cos \omega t, \quad (13)$$

где U_m – амплитуда напряжения (на практике $U_m \sim 10^{-2}$ В); $\omega = 2\pi f$ – циклическая частота, rad/s. Диапазон частот Δf , в котором производят измерения, обычно составляет 1 Hz–1 MHz.

Рассмотрим, каким образом трещины, имеющиеся в угле, влияют на его комплексное сопротивление (импеданс). В работах [12,13] было показано, что в случае постоянного напряжения ($U = \text{const}$) газонаполненные трещины не проводят электрический ток и могут создавать лишь дополнительное омическое сопротивление. В случае же переменного напряжения трещины с высоким сопротивлением среды внутри них, работая как электрические конденсаторы, за счет явлений поляризации будут проводить электрические токи смещения. При таких частотах, которые используются в импедансных измерениях углей, скин-эффектом можно пренебречь [14].

Уголь по своей природе является, вообще говоря, нерегулярной гетерогенной структурой с хаотически ориентированными трещинами и случайно распределенными порами, и потому он в среднем изотропен. В газонасыщенных угольных массивах наиболее выбросоопасными являются пласты с системами трещин, ориентированными параллельно груди забоя. Именно такую ситуацию мы и будем ниже анализировать, считая угольный пласт макроскопически однородной средой, которую можно охарактеризовать набором эффективных параметров, в том числе электропроводностью и диэлектрической проницаемостью. Несмотря на то, что вышеупомянутые параметры являются лишь интегральными электрофизическими характеристиками материала, используя методы ИС, можно определить такие важные на практике свойства углей, как их трещиноватость и пористость.

Как было показано в [12], при одинаковых значениях пористости и трещиноватости изменение сопротивления угля за счет трещин существенно превосходит сопротивление, обусловленное порами. Поэтому в дальнейшем ограничимся рассмотрением влияния системы случайно расположенных в пространстве (но параллельных между собой) трещин на эффективный импеданс угольного образца с целью выяснения возможности определения коэффициента трещиноватости угольного пласта подобным способом. Если предположить, что образец угля, на котором проводятся импедансные исследования, не обладает заметной индуктивностью ($L = 0$), то эквивалентная электрическая схема замещения в данном случае может быть представлена параллельной RC -цепью (рис. 3). Здесь R_{eff} – эффективное активное сопротивление образца на постоянном токе, зависящее от трещиноватости угля, C_{eff} – эффективная емкость системы параллельно ориентированных трещин, которая также зависит от трещиноватости угля.

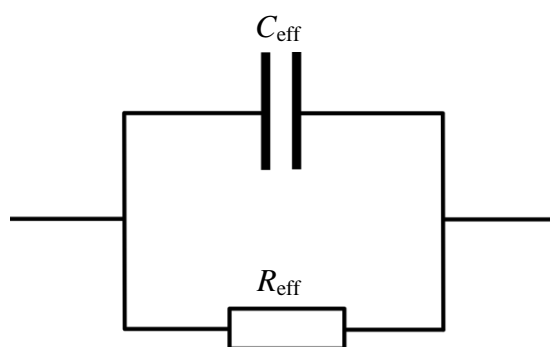


Рис. 3. Эквивалентная электрическая схема замещения для измерения эффективного импеданса угля, содержащего трещины

Измерить зависимости эффективных сопротивления R_{eff} и емкости C_{eff} угля от степени его трещиноватости не представляется возможным. Однако, как будет показано ниже, эти зависимости можно найти теоретически из некоторых модельных представлений. При импедансных исследованиях на переменном токе с помощью компактного импедансного спектрометра измеряют частотные зависимости действительной и мнимой частей эффективно-го комплексного импеданса угля

$$\underline{Z}_{\text{eff}}(\omega) = Z'_{\text{eff}}(\omega) + iZ''_{\text{eff}}(\omega). \quad (14)$$

Для эквивалентной электрической схемы замещения, представленной на рис. 3, имеем

$$Z'_{\text{eff}}(\omega) = \frac{R_{\text{eff}}}{1 + (\omega C_{\text{eff}} R_{\text{eff}})^2}, \quad Z''_{\text{eff}}(\omega) = \frac{-\omega C_{\text{eff}} R_{\text{eff}}^2}{1 + (\omega C_{\text{eff}} R_{\text{eff}})^2}. \quad (15)$$

По измеренным частотным зависимостям действительной и мнимой частей импеданса необходимо построить диаграмму Найквиста (годограф) импеданса угля в переменных $(-Z''_{\text{eff}}) - Z'_{\text{eff}}$. В идеальном случае построенная кривая представляет полуокружность, расположенную в первой четверти. На годографе импеданса следует отыскать точку максимума, где выполняется равенство $Z'_{\text{eff}} = |Z''_{\text{eff}}|$.

Как следует из (15), для частоты ω_m , отвечающей максимуму годографа импеданса, будет выполняться соотношение

$$2\pi f_m C_{\text{eff}}(\nu) R_{\text{eff}}(\nu) = 1, \quad (16)$$

где ν – коэффициент трещиноватости исследуемого угля [13]. Трещиноватость горных пород характеризуют либо безразмерным коэффициентом трещиноватости ν , который определяют отношением объема трещин к объему породы, заключающей в себе эти трещины:

$$\nu = V_{\text{cr}}/V \quad (17)$$

(где V_{cr} – полный объем трещин в образце, V – объем образца), либо коэффициентом объемной трещиноватости γ , равным числу трещин в единице

объема горной породы. Эти коэффициенты связаны соотношением

$$\nu = \gamma V_0, \quad (18)$$

где V_0 – средний объем одной трещины. Нашей задачей будет выразить эффективное статическое сопротивление угля через коэффициент его трещиноватости. Как было показано в [14], эффективная статическая электропроводность образца в направлении, перпендикулярном плоскости трещин, выражается соотношением

$$\sigma_{\perp} = \frac{\sigma_0}{(1 + 4\nu/3)^2}, \quad (19)$$

где σ_0 – статическая проводимость угольной матрицы. Тогда с учетом (19) эффективное статическое сопротивление в направлении, перпендикулярном плоскости трещин, может быть выражено через коэффициент трещиноватости угля ν :

$$R_{\text{eff}}(\nu) \approx R_0(1 + 8\nu/3). \quad (20)$$

При получении выражения (20) мы использовали предположение, что для коэффициента трещиноватости обычно выполняется соотношение $\sigma \ll 1$. Следовательно, для расчета эффективного статического сопротивления угольного образца с трещинами необходимо знать его активное сопротивление в отсутствие трещин (сопротивление угольной матрицы), которое определяется выражением

$$R_0 = \frac{\rho_0 d}{S}, \quad (21)$$

где $\rho_0 = \rho(\omega)|_{\omega=0} = \rho(0)$ – статическое удельное сопротивление угольной матрицы, S – площадь измерительных электродов, d – расстояние между электродами (толщина образца). Чтобы определить величины ρ_0 или R_0 , достаточно измерить статическую проводимость образца при высоком гидростатическом давлении $\sigma_s(p_{\text{max}})$, когда трещиноватость угля практически подавлена. При давлении 2 ГПа удельное сопротивление угля уменьшается практически на порядок [15]. Тогда в выражении (21) можно положить $\rho_0 = \rho_s(p_{\text{max}})$ и таким образом рассчитать сопротивление угольной матрицы.

Ранее было указано, что для переменного напряжения (13) газонаполненные трещины в ископаемом угле играют роль емкостей. Следовательно, для всего исследуемого с помощью импедансного спектрометра объема угля как изотропной гетерогенной среды можно ввести полную эффективную электрическую емкость C_{eff} . Выразим ее через емкость отдельной изолированной трещины и коэффициент трещиноватости угля. Если предположить, что все трещины имеют примерно одинаковые размеры и форму сплюснутого сфероида, то после полного снятия с угольного пласта внешней механической

нагрузки емкость одной трещины можно найти по формуле (см. выражение (4) работы [9]):

$$C_f = \frac{\pi \epsilon \epsilon_0 r_{\max}^2}{\delta_C}, \quad (22)$$

где ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума; ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость газообразного флюида, заполняющего полость трещины ($\epsilon \approx 1$); r_{\max} , δ_C – соответственно радиус и полярная полуось трещины в точке C . При этом предполагается, что электрические поля и токи слабы, т.е. они не создают механических напряжений, которые бы могли заметно влиять на раскрытие трещины.

Выразим теперь эффективную емкость угольного образца через емкость отдельной изолированной трещины C_f . Поскольку всю совокупность трещин, расположенных в слое толщиной, меньшей, чем среднее расстояние между трещинами, можно отождествить с системой конденсаторов, соединенных параллельно, результирующая электрическая емкость такой системы оказывается равной

$$C_{\parallel} = C_f N_{\parallel} = C_f N_{\text{cr}}^{2/3}, \quad (23)$$

где N_{cr} – полное число трещин в исследуемом образце угля. Для нахождения полной эффективной емкости образца необходимо определить общую емкость всех слоев, соединенных последовательно. С учетом статистической пространственной однородности образца емкости всех этих слоев можно считать одинаковыми и равными C_{\parallel} . Тогда результирующая эффективная емкость образца оказывается равной

$$C_{\text{eff}}(v) = C_f (N_{\parallel} / N_{\perp}) = C_f N_{\text{cr}}^{1/3} = C_f v^{1/3} (V/V_f)^{1/3}, \quad (24)$$

где V_f – объем трещины после снятия механической нагрузки с угольного пласта, $V = Sd$ – объем угля, заключенный между электродами импедансного спектрометра. Подставляя в равенство (16) выражения (20) и (24) для эффективного активного сопротивления и эффективной емкости угля соответственно, получаем иррациональное уравнение для нахождения коэффициента трещиноватости угля v :

$$2\pi f_m R_0 (1 + 8v/3) C_f v^{1/3} (V/V_f)^{1/3} = 1. \quad (25)$$

Возводя в куб обе стороны равенства (25) и учитывая, что $v \ll 1$, получаем квадратное уравнение

$$8v^2 + v - A = 0, \quad (26)$$

где константа A определяется соотношением

$$A = \frac{V_f}{8\pi^3 f_m^3 R_s^3(p_{\max}) C_f^3 V}. \quad (27)$$

Физический смысл имеет только положительное решение этого уравнения:

$$\nu = 0.5 \left(\sqrt{0.125^2 + A/2} - 0.125 \right). \quad (28)$$

Для численных оценок трещиноватости угольного образца сопротивление угольной матрицы на нулевой частоте R_0 можно заменить на экспериментально измеряемое статическое сопротивление образца при высоком гидростатическом давлении $R_s(p_{\max})$, когда трещиноватость угля практически подавлена [15]. Чтобы оценить константу A , необходимо предварительно найти объем трещины V_f и оценить емкость одной изолированной трещины C_f на правой границе кривой страгивания. При этом нам необходимо рассчитать величину β , введенную ранее, и полярную полуось δ_C трещины на правой границе кривой страгивания. С учетом принятых нами механических характеристик угля имеем $\beta \approx 0.65 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{1/2}$ и $\delta_C \approx 1.23 \cdot 10^{-4} \text{ м}$. Подставляя в выражение (12) эти значения, а также найденное ранее из кривой страгивания значение $r_C \equiv r_{\max} \approx 0.05 \text{ м}$, получаем объем распространившейся трещины $V_f \approx 1.29 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$. Емкость же этой трещины согласно (22) оказывается равной $C_f \approx 5.39 \cdot 10^{-10} \text{ Ф}$.

Пусть электроды импедансного спектрометра имеют вид двух квадратных пластин площадью $S = 25 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, расстояние между которыми $d = 4 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Для типичных значений удельной электропроводности угля средней стадии метаморфизма можно принять значение $10^{-6} \Omega^{-1}$ [16]. При этом измеренное при высоком гидростатическом давлении активное сопротивление образца $R_s(p_{\max}) = 1.6 \cdot 10^5 \Omega$. Частота f_m , отвечающая максимуму годографа импеданса, находится после измерений действительной и мнимой частей импеданса угля с помощью импедансного спектрометра. Предположим, что ее значение оказалось $f_m \sim 10^3 \text{ с}^{-1}$. Тогда по формуле (27) получаем $A \approx 0.83$. Теперь легко найти «истинное» значение коэффициента трещиноватости угля ν , воспользовавшись уравнением (28). Получаем коэффициент трещиноватости угля в условиях забоя $\nu \approx 0.328 \approx 32.8\%$.

Для оценки трещиноватости лабораторного образца заметим, что исходная емкость трещины $C_0 \approx 1.12 \cdot 10^{-10} \text{ Ф}$, а исходный объем трещины $V_0 \approx 1.65 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3$. После измерений действительной и мнимой частей импеданса и построения его годографа находим частоту, отвечающую максимуму годографа. В лабораторном образце она оказывается несколько большей, чем в забое, так как в забое эффективная емкость, создаваемая трещинами, имеет меньшую величину. Допустим, что $f_m^0 \sim 10^4 \text{ Нз}$. Тогда аналогично выражению (25) получаем соотношение

$$\omega_m^0 C_{\text{eff}}^0(v_0) R_{\text{eff}}^0(v_0) = 1. \quad (29)$$

Отсюда с учетом малости величины v_0 ($v_0 \ll 1$) находим приближенное значение трещиноватости угля в лабораторных условиях

$$v_0 \approx A_0 = \frac{V_0}{8\pi^3 f_{0m}^3 R_s^3(p_{\text{max}}) C_0^3 V}. \quad (30)$$

Подстановка в формулу (30) соответствующих числовых значений величин дает $v_0 \approx 0.048 \approx 4.8\%$. Сравнивая значения коэффициентов трещиноватости v и v_0 , получаем $k = v/v_0 \approx 6.8$, т.е. трещиноватость угля внутри забоя в несколько раз выше, чем измеренная в лабораторных условиях. Причиной этого является наличие внутрипластового давления газообразных флюидов в нетронутом угольном пласте, которое приводит к «разбуханию» и распространению магистральных трещин в процессе проведения горных работ.

Заключение

Нами была поставлена задача разработать способ неинвазивного определения степени трещиноватости ископаемого угля непосредственно внутри забоя в процессе выемки угля с учетом внутрипластового давления газообразных флюидов, заполняющих полости трещин.

Был рассмотрен угольный пласт горизонтального залегания, содержащий систему параллельных трещин. Проанализирована ситуация, когда в результате быстрого снятия механической нагрузки эволюция магистральных трещин осуществляется в два этапа. Поскольку процесс расширения трещин происходит быстро, фильтрацией газа внутрь трещины и в свободное пространство забоя можно пренебречь. Выведено аналитическое выражение для коэффициента трещиноватости угля, связывающее его с эффективными электрофизическими характеристиками, которые могут быть найдены методами импедансной спектроскопии. Чтобы воспользоваться полученным выражением, достаточно измерить экспериментально активное сопротивление угольной матрицы на постоянном токе, а также на основе импедансных измерений найти частоту, отвечающую максимуму годографа импеданса угля.

На основе полученных выражений проведена оценка коэффициента реальной трещиноватости в газонасыщенном угольном пласте. Оказалось, что его значение внутри забоя может быть в несколько раз выше, чем в лабораторных условиях.

1. *T.L. Anderson*, Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications, CRC Press, London (1995).
2. *A.D. Alexeev*, Physics of Coal and Mining Processes, CRC Press, London (2012).
3. *В.В. Ходот*, Внезапные выбросы угля, породы и газа, Госгортехиздат, Москва (1961).
4. *Г.А. Шевелев*, Динамика выбросов угля, породы и газа, Наукова думка, Киев (1989).

5. Zhenlei Li, Linming Dou, Wu Cai, Guifeng Wang, Jiang He, Siyuan Gong, Yanlu Ding, *Int. J. Rock Mech. Mining Sci.* **70**, 192 (2014).
6. S. Wisetsaen, C. Walsri, V. Fuenkajorn, *Int. J. Rock Mech. Mining Sci.* **73**, 10 (2015).
7. С.А. Христианович, Избранные работы, Изд-во МФТИ, Москва (2000), кн. 2, с. 121–142.
8. Ю.Ф. Коваленко, Препринт ИПМ АН СССР № 145 (1980).
9. Э.П. Фельдман, Л.И. Стефанович, Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, *ФТВД* **25**, № 3–4, 122 (2015).
10. И.Н. Снеддон, Преобразование Фурье, ИЛ, Москва (1955).
11. A.A. Griffith, *Phil. Trans. of the Royal Soc. of London* **A221**, 163 (1921).
12. Э.П. Фельдман, Е.А. Винник, Я.И. Грановский, Н.А. Калугина, Физико-технические проблемы горного производства: сб. научн. трудов, ИФГП НАН Украины, Донецк, (2011), вып. 14, с. 54.
13. И.И. Аммосов, И.В. Еремин, Трещиноватость углей, Наука, Москва (1961).
14. Р.Л. Салганик, *ИФЖ* **27**, 1069 (1974).
15. P.I. Polyakov, V.V. Slyusarev, in: Book of Abstracts of Int. Conf. of Functional Materials (ICFM-2007), Ukraine, Partenit, October 1–6, 2007, p. 284.
16. *Геологический словарь*, К.Н. Паффегольц (ред.), Недра, Москва (1978).

L.I. Stefanovich, E.P. Feldman

IMPEDANCE SPECTROSCOPY AS A NON-INVASIVE WAY OF MEASURING OF CRACKING OF GAS-BEARING COAL SEAMS

A principle possibility is analyzed theoretically, whether it is possible to apply the methods of impedance spectroscopy (IS) to determination of the cracking degree of fossil coal directly in a mine face in course of coal excavation with taking into account of intraformational pressure of gaseous fluids that fill the cavities of cracks. A coal layer of the horizontal bedding is considered, that contains the system of parallel cracks, for this purpose. A situation is investigational, when two-stage evolution of main cracks takes place after fast mechanical load loss. Analytical expression of the coefficient of coal cracking is derived that binds it with effective electrophysical characteristics to be found by the methods of IS. The estimation of the coefficient of real cracking of a gas saturated coal layer is performed directly in a mine face. It is shown that in these conditions, the value exceeds the coefficient of cracking of the laboratory examples of coal by several times.

Keywords: gas-saturated coal layer, impedance spectroscopy, hodograph of impedance, cracking, main crack, curve of tearing away, intraformational pressure, gaseous fluids

Fig. 1. Tension distribution in a coal bed: P_0 – intraformational pressure of gases in the cavity of the crack, σ_m – overburden pressure, σ_{\perp} – transversal component of overburden pressure

Fig. 2. Two-stage process of crack evolution. Stage *AB* is an adiabatic increase of crack gaping, *BC* stage is a smooth growth of volume of crack as a whole.

Fig. 3. Equivalent electric scheme of substitution for measuring effective impedance of crack-containing coal

PACS: 75.25.-j, 75.40.Cx, 75.10.Lp, 81.40.Vw, 05.70.Ce

Ю.Д. Заворотнев¹, А.Ю. Захаров², Л.С. Метлов^{1,3}, М.А. Захаров²

ВЛИЯНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ НА СТРУКТУРНЫЙ ПАРАМЕТР ПОРЯДКА В КРИСТАЛЛЕ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

²Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого, Новгород Великий

³Донецкий национальный университет

Статья поступила в редакцию 17 ноября 2016 года

В рамках феноменологической теории Ландау рассмотрено взаимное влияние структурных и дефектных параметров порядка (ПП) при наложении интенсивной пластической деформации кручением. Показано, что, варьируя температуру, величину крутящего момента и взаимодействие между этими ПП, можно получить различные распределения модулей структурного ПП и плотности дефектов.

Ключевые слова: структурный фазовый переход, параметр порядка, спиральная структура, интенсивная пластическая деформация кручением, неравновесная эволюционная термодинамика, кинетика, дислокации

У межах феноменологічної теорії Ландау розглянуто взаємний вплив структурних і дефектних параметрів порядку (ПП) при накладанні інтенсивної пластичної деформації крутінням. Показано, що, змінюючи температуру, величину крутячого моменту і взаємодію між цими ПП, можна здобути різні розподіли модулів структурного ПП і щільності дефектів.

Ключові слова: структурний фазовий перехід, параметр порядку, спіральна структура, інтенсивна пластична деформація крутінням, нерівноважна еволюційна термодинаміка, кінетика, дислокації

Введение

В твердых телах имеет место множество фазовых переходов (ФП) различной природы. Наиболее распространенными являются структурные ФП, при которых изменяется, в частности, симметрия кристалла [1,2]. В рамках феноменологической теории Ландау такие ФП описываются с помощью ПП. Последние в случае структурного ФП представляют собой линейные комбинации смещений ионов в элементарной ячейке и преобразуются по некоторому неприводимому представлению группы симметрии кристалла. Структурные ФП в силу существования различных взаимодействий всегда сопро-

вождаются изменениями в других кристаллических подсистемах, в частности магнитной. При рассмотрении таких ситуаций часто затруднительно определить, изменения какой подсистемы являются первичными, а какой – вторичными. На этот вопрос легко ответить, если изменения одной из подсистем вызваны внешним воздействием.

Подобная задача решалась в работах [3–6], где исследовалось взаимодействие структурной и магнитной подсистем при наложении интенсивной пластической деформации кручением. Предполагалось, что все изученные процессы осуществляются в идеальных кристаллах. Однако структурные ФП могут быть осложнены наличием структурных дефектов, например дислокаций. Последние характеризуются плотностью структурных дефектов, играющей роль соответствующего ПП, который в силу определения преобразуется по полносимметричному представлению группы симметрии кристалла. Кинетику дефектной подсистемы можно описать в рамках неравновесной эволюционной термодинамики, развитой одним из авторов [7,8], а взаимодействие структурного ПП с дефектной подсистемой – перекрестными слагаемыми в термодинамическом потенциале.

Представляют интерес влияние структурных дефектов на распределение модуля структурного ПП и обратное влияние кристаллографического ПП на распределение и организацию структурных дефектов. Ниже будет показано, что за счет подобного влияния возможно образование периодического расположения структурных дефектов в пространстве – так называемой сверхрешетки.

Теоретическая модель

Пусть в модельном кристалле с дефектами при понижении температуры имеют место структурные ФП первого или второго рода. Рассмотрим поведение соответствующего ПП вблизи и вдали от этих ФП при наложении винтового крутящего момента вдоль оси OZ . Необходимо отметить, что при таком воздействии не происходит какой-либо ФП, но возникает пространственная периодическая спиральная структура. В силу наличия взаимодействия между структурным ПП и дефектами наложение интенсивной пластической деформации кручением должно оказать воздействие и на плотность дислокаций.

Постановка задачи сводится к изучению взаимодействия между дефектным и структурным ПП. Дефектным ПП является плотность дислокаций, структурным – линейная комбинация отклонений ионов элементарной ячейки (векторная величина). Последний ПП преобразуется по соответствующему неприводимому представлению группы симметрии кристалла. Дефектный ПП – по определению величина скалярная (инвариант относительно любой операции симметрии), поэтому в разложении неравновесного термодинамического потенциала в ряд по данному ПП необходимо оставлять не только четные, но и нечетные слагаемые. Кроме того, необходимо учесть,

что относительно плотности дефектов устойчивые состояния соответствуют максимуму термодинамического потенциала [7,8].

Предположим, что симметрия кристалла разрешает существование инвариантов Лифшица. Тогда в рамках феноменологической теории Ландау плотность термодинамического потенциала запишем в виде

$$\Phi = \frac{\beta_1}{2} q^2 + \frac{\beta_2}{4} q^4 + \frac{\beta_3}{6} q^6 - \gamma_1 M^r \left(q_x \frac{\partial q_y}{\partial z} - q_y \frac{\partial q_x}{\partial z} \right) + \\ + \gamma_2 M^s \left[\left(\frac{\partial q_x}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial q_y}{\partial z} \right)^2 \right] + \gamma_3 q^2 h^2 + \varphi_1 h + \frac{\varphi_2}{2} h^2 + \frac{\varphi_3}{3} h^3 + \frac{\varphi_4}{4} h^4, \quad (1)$$

где β_i, γ_i ($i = 1, 2, 3$) – феноменологические коэффициенты; h, q – дефектный и структурный ПП соответственно; M – модуль крутящего момента; r, s – показатели степеней, $r = 6, s = 2$ [3].

В нашей модели описание магнитной спиральной структуры [9] распространено на случай кристаллической структуры, возникающей при интенсивной пластической деформации кручением. Слагаемые с пространственными производными описывают винтовую деформацию (несоизмеримая длиннопериодическая спиральная структура) и содержат пропорциональный моменту множитель, т.е. при $M = 0$ отсутствует пространственная спиральная структура.

В потенциале (1) следует учесть также упругое взаимодействие. Переменные, описывающие это взаимодействие, можно исключить, определяя с помощью уравнений состояний их равновесные значения в зависимости от величины структурного ПП [4]. После подстановки в потенциал (1) найденных выражений получаем новый неравновесный термодинамический потенциал. Он формально совпадает с термодинамическим потенциалом без учета упругого взаимодействия, при этом новые константы зависят от температуры и давления. В дальнейшем будем предполагать, что процедура исключения проведена. При отказе от предположения постоянства модулей неприводимых векторов получаем следующую систему уравнений Эйлера:

$$\begin{cases} 2\gamma_3 M^s \frac{\partial^2 q_x}{\partial z^2} + \gamma_2 M^r \frac{\partial q_y}{\partial z} - q_x (\beta_1 + \beta_2 q^2 + \beta_3 q^4 + 2\gamma_4 h^2) = 0, \\ 2\gamma_3 M^s \frac{\partial^2 q_y}{\partial z^2} - \gamma_2 M^r \frac{\partial q_x}{\partial z} - q_y (\beta_1 + \beta_2 q^2 + \beta_3 q^4 + 2\gamma_4 h^2) = 0, \\ \varphi_1 + \varphi_2 h + \varphi_3 h^2 + \varphi_4 h^3 + 2\gamma_4 q^2 h = 0. \end{cases} \quad (2)$$

Систему (2) решить аналитически затруднительно. Поэтому с помощью математического пакета MathCad 15 выполняем численный анализ. Кроме

того, также проводим фурье-анализ полученных решений, который позволяет выявить наличие кратных и некратных гармоник.

Численный анализ и обсуждение результатов

Будем полагать, что а) для констант, характеризующих дефектную часть системы, типично распределение знаков: $\varphi_1 > 0$, $\varphi_2 < 0$, $\varphi_3 > 0$, $\varphi_4 < 0$; б) для констант, характеризующих структурную часть системы, — $\beta_1 < 0$, $\beta_2 \geq 0$, $\beta_3 > 0$, $\gamma_2 < 0$, $\gamma_3 < 0$, $\gamma_4 < 0$.

В зависимости от знака β_2 структурный ФП будет второго рода ($\beta_2 > 0$) или первого рода ($\beta_2 < 0$). Рассмотрим последовательно оба случая.

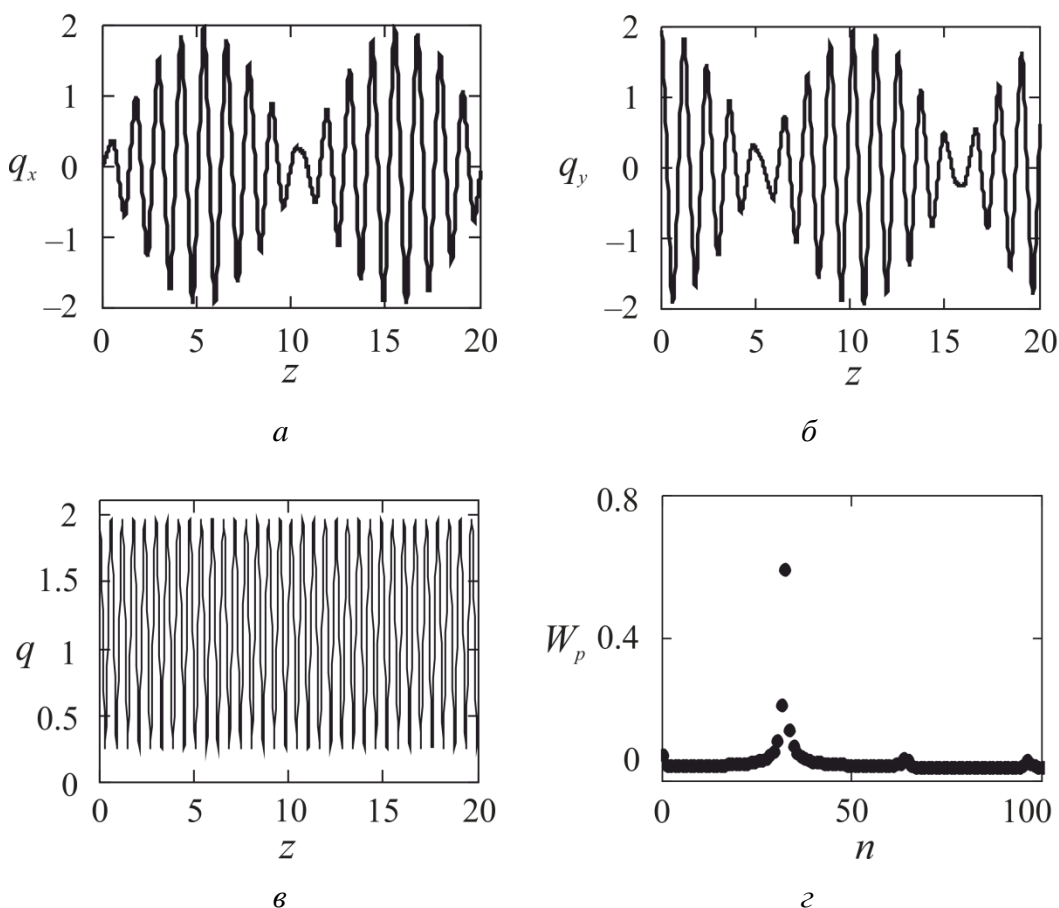


Рис. 1. Пространственные зависимости компонент структурного ФП и его модуля при ФП второго рода в идеальном кристалле: а — $q_x(z)$, б — $q_y(z)$, в — $q(z)$, з — анализ Фурье зависимости $q(z)$, амплитуда первой гармоники уменьшена в 50 раз. Здесь и далее все величины даны в относительных единицах

1. $\beta > 0$. Как следует из третьего (алгебраического) уравнения системы (2), характер изменения величины плотности дислокаций зависит от поведения амплитуды модуля структурного ФП. Поэтому качественное поведение обеих величин одинаково, и иллюстрации в дальнейшем будут приведены

только для зависимости $q(z)$. При данных значениях коэффициентов термодинамического потенциала и при отсутствии дислокаций график зависимости $q(z)$ практически синусоидальный (рис. 1,в), причем имеет место слабая двусторонняя синфазная пространственная амплитудная модуляция.

Анализ Фурье (рис. 1,з) показывает, что существенными являются гармоники, расположенные в 35, 70 и 100-й окрестностях. Поведение составляющих $q_x(z)$ и $q_y(z)$ (рис. 1,а,б) существенно отличается от поведения модуля ПП (рис. 1,в) и представляет собой колебания с большой симметричной противофазной амплитудной модуляцией. При малых значениях крутящего момента появляется колебательный процесс $h(z)$, и уменьшается число колебаний $q_x(z)$ и $q_y(z)$ на протяжении периода амплитудной модуляции. С ростом $|\gamma_4|$ неравномерность колебаний модуля ПП и $h(z)$ уменьшается, что приводит к снижению амплитуд гармоник соответствующих разложений Фурье. Дальнейшее увеличение $|\gamma_4|$ вызывает появление двух сдвинутых по фазе амплитудных модуляций величин $q_x(z)$ и $q_y(z)$ (рис. 2). Эти изменения слабо

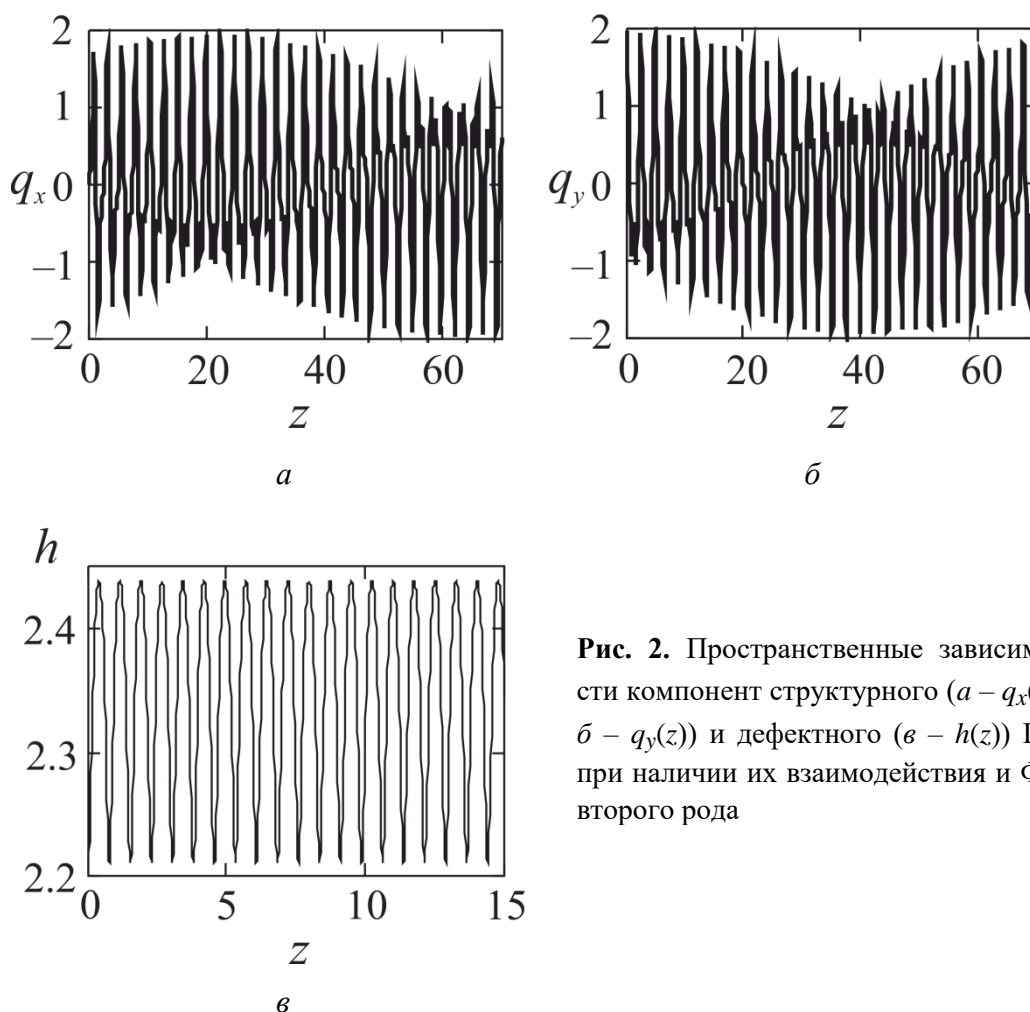


Рис. 2. Пространственные зависимости компонент структурного (а – $q_x(z)$, б – $q_y(z)$) и дефектного (в – $h(z)$) ПП при наличии их взаимодействия и ФП второго рода

влияют на поведение модуля структурного ПП, однако растут постоянная

составляющая h и размах ее колебаний. Анализ Фурье показывает, что самой большой амплитудой обладает 24-я гармоника.

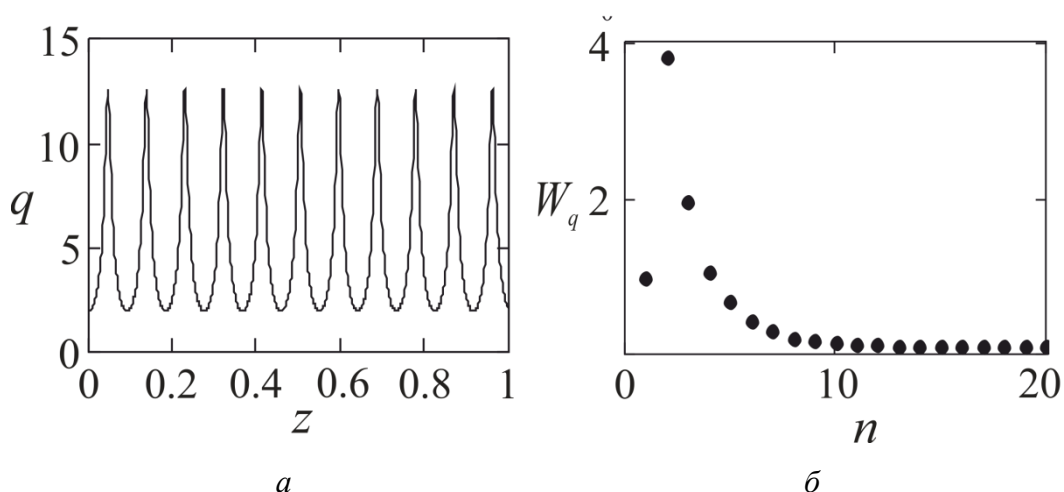


Рис. 3. Пространственная зависимость структурного ПП при наличии дефектов и их слабом взаимодействии (*а*) и анализ Фурье модуля структурного ПП (*б*); амплитуда первой гармоники уменьшена в 10 раз

2. $\beta_2 < 0$. При отсутствии взаимодействия между дислокациями и структурным ПП колебательный процесс его модуля имеет периодический характер с острой вершиной (рис. 3, *а*). График амплитуд анализа Фурье представлен на рис. 3, *б*. Максимумы плотности дефектов приходятся на минимумы колебаний структурного ПП. С ростом величины $|\gamma_4|$ кривая изменений дефектного ПП опускается вниз, и при некоторой величине $|\gamma_4|$ значения минимумов колебаний дефектного ПП становятся равными нулю (рис. 4). Это означает, что дислокации группируются в окрестностях минимумов колебаний структурного ПП. Такие группы образуют периодическую одномерную решетку дислокаций. С увеличением момента M период такой решетки растет, и области концентрации и отсутствия дислокаций увеличиваются в размерах.

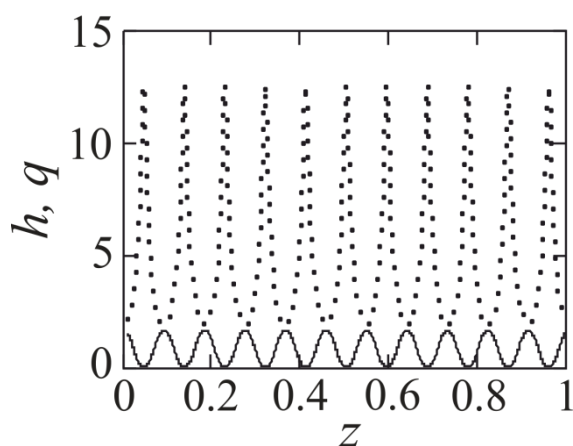


Рис. 4. Поведение структурного (пунктирная линия) и дефектного (сплошная линия) ПП при ФП первого рода и больших значениях модуля их взаимодействия

Заключение

Сочетание двух подходов – классической теории структурных ФП и неравновесной эволюционной термодинамики – позволило учесть взаимное влияние дефектной и магнитной подсистем. Показано, что имеют место различия распределений величин модулей структурного и дефектного ПП в зависимости от рода ФП.

Установлено, что:

- 1) при наложении крутящего момента и давления возникают осцилляции структурного ПП и величины плотности дефектов;
- 2) имеют место одно- или двусторонние пространственные модуляции обоих ПП;
- 3) можно подобрать такие параметры неприводимого термодинамического потенциала, при которых соответствующее ему решение допускает образование одномерной решетки плотности дислокаций.

1. Ю.М. Гуфан, Структурные фазовые переходы, Наука, Москва (1982).
2. Ю.А. Изюмов, В.Н. Сыромятников, Фазовые переходы и симметрия кристаллов, Наука, Москва (2007).
3. Yu.D. Zavorotnev, E.H. Pashinskaya, V.N. Varyukhin, O.Yu. Popova, J. Magn. Magn. Mater. **349**, 244 (2014).
4. Ю.Д. Заворотнев, Е.Г. Пашинская, В.Н. Варюхин, Изв. РАН. Сер. физ. **78**, 1011 (2014).
5. Ю.Д. Заворотнев, Е.Г. Пашинская, ФНТ **40**, 1237 (2014).
6. Ю.Д. Заворотнев, Е.Г. Пашинская, ФТТ **58**, 647 (2016).
7. L.S. Metlov, Phys. Rev. Lett. **106**, 165506 (2011).
8. L.S. Metlov, Phys. Rev. **E90**, 022124 (2014).
9. И.Е. Дзялошинский, ЖЭТФ **46**, 1420 (1964).

Yu.D. Zavorotnev, A.Yu. Zakharov, L.S. Metlov, M.A. Zakharov

EFFECT OF DISLOCATIONS ON THE STRUCTURAL ORDER PARAMETER IN A CRYSTAL UNDER SEVERE PLASTIC DEFORMATION BY TORSION

Mutual influence of the structural and defect order parameter under the loading by severe plastic deformation by torsion is considered in the framework of the phenomenological Landau theory. It is shown that with varying the temperature, the value of torsion moment and the interaction between the order parameters (OP), one can receive different distributions of the modules of the structural OP and the defect density.

Keywords: structural phase transition, order parameter, helix structure, severe plastic deformation by torsion, nonequilibrium evolution thermodynamics, kinetics, dislocations

Fig. 1. Spatial dependences of the of the components of the structural OP and its modulus at the second-order PT in a perfect crystal: $a - q_x(z)$, $\bar{b} - q_y(z)$, $\bar{c} - q(z)$, z – Fourier analy-

sis of $q(z)$, the amplitude of the first harmonics is reduced 50-fold. From now on, all parameters are in relative units

Fig. 2. Spatial dependences of the components of the structural OP ($a - q_x(z)$, $\delta - q_y(z)$) and the defect OP ($\epsilon - h(z)$) under the interaction and the second-order phase transition

Fig. 3. Spatial dependences of the components of the structural OP involving defects and their weak interaction (a) and analysis of Fourier modulus of the structural OP (δ); the amplitude of the first harmonics is reduced tenfold

Fig. 4. Structural OP (dashed line) and defect OP (solid line) involving the first-order phase transition and high modulus of their interaction

PACS: 68.43.h

В.А. Васильковский¹, М.М. Довбнич², Я.В. Мендрий²

АДСОРБЦИЯ МЕТАНА НА ИСКОПАЕМЫХ УГЛЯХ В ДИАПАЗОНЕ КОМНАТНЫХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ ВЫШЕ 0.1 МПа

¹Институт физики горных процессов НАН Украины

²Национальный горный университет (г. Днепропетровск)

Статья поступила в редакцию 10 июля 2016 года

Объемным методом изучена адсорбция метана на ископаемых углях в диапазоне давлений 0.9–3.5 МПа. На углях с содержанием летучих веществ более 30% признаки насыщения адсорбционного слоя не обнаружены. Переход к углям низкой метаморфизации сопровождается увеличением объема адсорбции, которое объясняется наличием свободных центров сорбции на открытой поверхности молодых углей. Благодаря этому имеет место корреляция между объемом адсорбции и энергией связи метана с поверхностью угля.

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

Об'ємним методом вивчено адсорбцію метану на викопному вугіллі в діапазоні тисків 0.9–3.5 МПа. На вугіллі з вмістом летких речовин більше 30% ознак насичення адсорбційного шару не виявлено. Перехід до вугілля низької стадії метаморфізації супроводжується збільшенням обсягу адсорбції, яке пояснюється наявністю вільних центрів сорбції на відкритій поверхні молодого вугілля. Завдяки цьому має місце кореляція між обсягом адсорбції та енергією зв'язку метану з поверхнею вугілля.

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

Введение

Согласно теории Френкеля [1] время физической адсорбции молекулы газа на поверхности твердого тела составляет 10^{-12} – 10^{-8} с. Следовательно, при разгерметизации системы уголь–метан или отделении угля от пласта эмиссия адсорбированного на угле метана происходит очень быстро, что оказывает негативное влияние на условия работы горняков в шахтах. Информация об объеме поверхностного метана важна также потому, что он является одним из факторов, определяющих газоносность ископаемых углей.

Вопрос о величине адсорбции метана на поверхности угля при температурах, близких к температуре угольного пласта, долгое время оставался дискуссионным. Однако предполагалось, что его объем пренебрежимо мал.

Можно оценить, как изменяется адсорбция a при изменении температуры системы адсорбент–адсорбат, например, в диапазоне 120–293 К. Известно,

что величина a определяется временем τ , в течение которого молекула газа находится у поверхности адсорбента. Согласно работе [1] среднее время жизни молекулы на поверхности $\tau = \tau_0 \exp(E/RT)$, поэтому для адсорбции справедливо выражение

$$a(T) = a_0 \exp(E/RT), \quad (1)$$

и соответственно $a(T)/a_0 = \exp(E/RT)$.

Расчет показывает, что если $E = 7 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, то адсорбция при 293 К меньше, чем при 120 К, почти на два порядка (в 65 раз). Во многом благодаря этому, а также ввиду отсутствия высокочувствительных методик до последнего времени считалось, что при температурах, близких к 300 К, адсорбция метана на открытых поверхностях каменных углей пренебрежимо мала. Наблюдение и регистрация адсорбции на каменных углях при комнатной температуре затруднены также и по другой причине: адсорбция (сама по себе мгновенная) в углях лимитируется скоростью диффузии в узких порах или твердом веществе угля.

Первая информация о количестве метана на угле при температуре 25°C была получена в [2–4] после разработки двух методов регистрации наличия метана: для давлений его газовой фазы меньше и больше 0.1 МПа. Для низких давлений обнаружено, что адсорбция максимальна на углях с содержанием летучих веществ более 32% и менее 12% и определяется в основном энергией связи метана с веществом угля. На углях метаморфического ряда, за исключением антрацита, не выявлено признаков насыщения адсорбционного слоя – его объем линейно изменяется с ростом давления метана [3].

При более высоком (3 МПа) давлении данные представлены только для угля шахты им. А.Ф. Засядько (пласт m_3): адсорбция составляет ~ 19% от его газоносности [4].

Известно, что объем адсорбции зависит от нескольких факторов: площади поверхности сорбента, количества свободных центров сорбции и энергии связи газа с веществом угля. Аналогично исследованиям в [3] представляло практический интерес выявить объем адсорбционного слоя на углях при сравнительно высоких давлениях метана.

Цель работы – установление закономерности изменения объема адсорбции метана на углях метаморфического ряда и роли упомянутых выше факторов при давлениях газа больше 0.1 МПа.

Экспериментальная часть

При больших давлениях метана из-за трудностей технического характера регистрировали *не внедрение* газов в контейнер с углем, как в [3], а ход *истечения* сжатых гелия и метана из контейнера с углем в накопительный сосуд объемом V . Величину адсорбции определяли по разности объемов этих газов, поступивших в сосуд к моменту времени τ , равному времени истечения более вязкого газа гелия. В основе метода лежит положение о том, что

гелий в отличие от метана не адсорбируется на поверхностях угля и, более того, за время эксперимента не заполняет его микропоры [5].

Так же, как и в работе [3], использовали установку, позволяющую производить прецизионные измерения давления (или объема) и регистрировать экспериментальные данные в режиме реального времени. Ход изменения давления газа в сосуде известного объема регистрировали с интервалом 0.65 с датчиком давления. Чувствительность датчика с аналого-цифровым преобразователем – менее 1 Па.

Для исследований были отобраны образцы углей с различным содержанием летучих веществ (V^{daf} , %) шахт «Трудовская» (42), им. Е.Т. Абакумова (38), им. А.Ф. Засядько (35), им. А.А. Скочинского (31), «Ясиновская глубокая» (19), «Холодная балка» (11), им. газеты «Известия» (5).

Образцы в гранулах размером 0.2–0.25 mm предварительно прогревали в вакууме ($\sim 70^\circ\text{C}$, ~ 50 Па), чтобы удалить влагу и другие флюиды. Контроль качества подготовки образцов осуществляли с помощью спектрометра ЯМР широких линий. Если спектр ЯМР состоит только из одной широкой линии, это указывает на отсутствие влаги в угле. Далее образец засыпали в контейнер, в который подавали сжатый гелий или метан. После установления равновесного давления в контейнере приступали к основной части эксперимента – регистрации хода истечения газа из контейнера.

По результатам опытов с метаном и гелием определяли объем этих газов (Q^{CH_4} и Q^{He}), который выделяется из контейнера с углем за первые несколько секунд – время τ установления равновесного давления P_1 более вязкого газа (гелия):

$$Q^{\text{He}} \Big|_{273} = \frac{P_1 V}{P_n} \frac{273}{T}; \quad Q^{\text{CH}_4} \Big|_{273} = \frac{P_2 V}{P_n} \frac{273}{T - \varphi P}. \quad (2)$$

Здесь P_1 и P_2 – давление гелия и метана в накопительном сосуде через время τ после сброса давления сжатого газа из контейнера с углем, P_n – нормальное давление, $\varphi = 0.42 \text{ deg/atm}$ – коэффициент Джоуля–Томсона для метана [6], T – абсолютная температура газа.

Объем адсорбированного метана, который был сконцентрирован вблизи открытых поверхностей угля в образце и теперь перешел в свободное состояние Q_{ads} , находится по разнице выделившихся объемов метана и гелия:

$$Q_{\text{ads}} = Q^{\text{CH}_4} \Big|_{273} - K Q^{\text{He}} \Big|_{273}. \quad (3)$$

Введение параметра K в формулу (3) связано с необходимостью учета эффекта Джоуля–Томсона при дросселировании газов, а также сжимаемости (расширяемости), которая зависит от давления и температуры. Так, например, при сбросе давления метана с 1 до 0.1 МПа его температура понижается на $\sim 3.8^\circ\text{C}$, поскольку коэффициент Джоуля–Томсона для метана сравнительно велик: $\varphi = 0.42 \text{ deg/atm}$. Отличие метана от идеального газа проявля-

ется также в зависимости сжимаемости метана от его давления и температуры.

Сведения о сжимаемости метана и гелия при некоторых давлениях и температурах приведены в справочной литературе [6] в виде параметра

$$\chi(P, T) = \frac{P_k V_k|_T}{P_n V_0|_{273}}. \quad (4)$$

Здесь P_n и V_0 – соответственно нормальное давление газа ($1.03 \cdot 10^5$ Па) и его объем при нормальной температуре (273 К), P_k и V_k – давление и объем сжатого газа при температуре T .

На рис. 1 для гелия и метана приведены кривые, иллюстрирующие зависимость параметров χ^{He} и χ^{CH_4} от давления и температуры. Для гелия параметр χ^{He} с ростом давления P_k возрастает, что указывает на уменьшение сжимаемости гелия. Действительно, пусть $P_n = 1$, а $V_0 = 100$. Эта масса гелия при давлении в 100 раз большем будет занимать объем V_k , равный не 1, а 1.05, поскольку в этих условиях $\chi^{\text{He}} = 1.05$. Сжимаемость метана, наоборот, растет, и при тех же условиях его объем составит лишь 0.78 от объема V_0 .

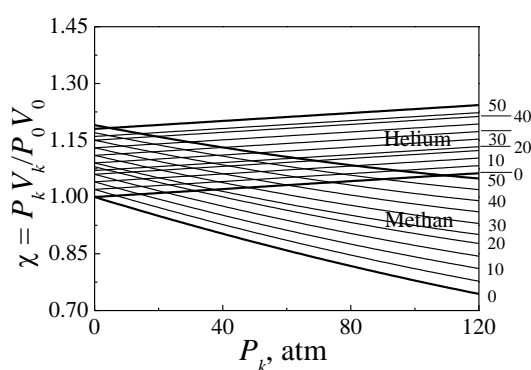


Рис. 1. Зависимость параметров сжимаемости χ гелия и метана от давления P и температуры (значения в $^{\circ}\text{C}$ указаны около соответствующих линий). Использованы справочные данные из [6]

Зависимость параметра χ от температуры также необходимо учитывать, поскольку в описанных опытах присутствует эффект дросселирования. Учет всех эффектов на практике является непростой задачей, сопряженной с многочисленными трудоемкими измерениями.

Упростить определение цифровых значений параметра K в (3) можно, разработав соответствующий алгоритм для его расчета. Для этого рассмотрим два опыта.

Опыт с гелием. Условные параметры: температура окружающей среды и гелия T , начальное давление сжатого гелия P_k , масса угля m_{coal} ; сброс сжатого газа производится в сосуд объемом V .

Из (4) получаем объем гелия, который он имеет при 273 К и P_n :

$$V_0^{\text{He}} = P_k V_k|_T / \left(\chi^{\text{He}}|_T P_n \right). \quad (5)$$

Объем V_0^{He} , как видно из (5), зависит от параметров опыта: давления сжатого гелия в контейнере P_k , свободного объема в контейнере с углем V_k и температуры газа T . Реально же, согласно технологии реализации метода, в нашем опыте объем V_0^{He} есть объем V накопительного сосуда, в который сбрасывается сжатый газ. Поэтому основную информацию несет значение давления P_* , которое установилось бы в фиксированном объеме V после расширения газа при нормальной температуре:

$$P_* = \frac{P_k V_k|_T}{\chi^{\text{He}}|_{T,P} V}. \quad (6)$$

Поскольку в (6) произошла замена нормального давления P_n на P_* , при измерениях необходимо использовать сосуд такого объема, чтобы после сброса газа в нем создавалось давление, близкое к нормальному: $(1-0.8)P_n$. Далее получаем давление гелия в объеме V при температуре T :

$$P_*^{\text{He}}|_T = P_* \frac{T}{273} = \frac{P_k V_k|_T}{\chi^{\text{He}}|_{T,P} V} \frac{T}{273}. \quad (7)$$

Ввиду того, что эффект Джоуля–Томсона для гелия пренебрежимо мал, давление в объеме V не изменится и будет таким же, как в (7).

Опыт с метаном. Параметры опыта прежние. После сброса сжатого метана его температура понизится за счет эффекта Джоуля–Томсона на величину $P_k \phi$. Следуя той же логике, что и в случае с гелием, расчетное значение давления метана при температуре $T - P_k \phi$ равно

$$P_*^{\text{CH}_4}|_{T-P_k \phi} = \frac{P_k V_k|_T}{\chi^{\text{CH}_4}|_{T,P_k}} \frac{T - P_k \phi}{273}. \quad (8)$$

Используя (7) и (8), получаем выражение для параметра K :

$$K|_{T,P_k} = \frac{P_*^{\text{CH}_4}|_{T-P_k \phi}}{P_*^{\text{He}}|_T} = \frac{\chi^{\text{He}}|_{T,P}}{\chi^{\text{CH}_4}|_{T,P_k}} \left(1 - \frac{P_k \phi}{T}\right). \quad (9)$$

С учетом (2) и (8) выражение (3) принимает вид

$$Q_{\text{ads}} = \frac{P_*^{\text{CH}_4}|_{T-P_k \phi}}{P_n} \frac{V}{T - P_k \phi} \frac{273}{T} - K \frac{P_*^{\text{He}}|_T}{P_n} \frac{V}{T} \frac{273}{T}. \quad (10)$$

На рис. 2 показана номограмма функции $K(T, P)$, построенная на базе выражения (9) для интервалов давлений 0–120 atm и температур 0–50°C.

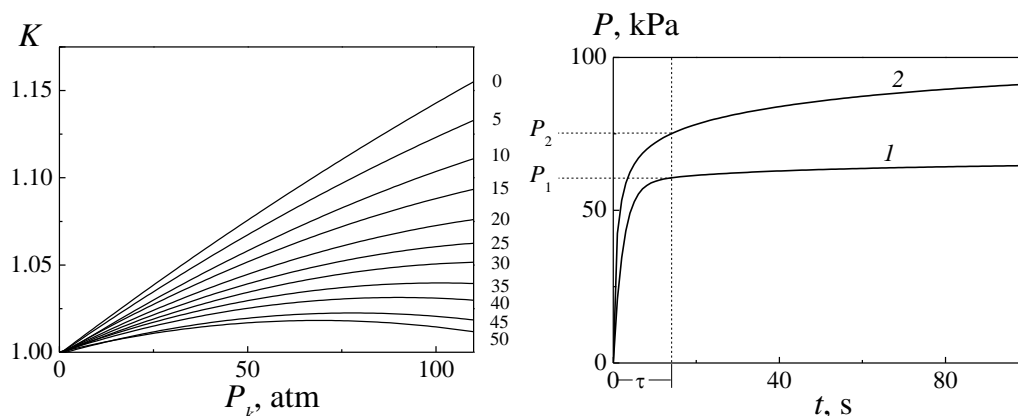


Рис. 2. Номограмма зависимости параметра K для пары метан–гелий от давления P_k и температуры (значения в °С указаны около соответствующих кривых)

Рис. 3. Характер зависимости давления P от времени t в накопительном сосуде в процессе сброса из контейнера с углем сжатых гелия (1) и метана (2). (В контейнере 20 г угля шахты «Трудовская»; начальное равновесное давление сжатых газов 2.85 МПа; объем сосуда 1920 см³)

Рассмотрим пример расчета объема адсорбции метана на открытой поверхности угля. На рис. 3 показан характер изменения давления в накопительном сосуде при сбросе сжатых газов (гелия и метана) из контейнера с углем.

Пример расчета. Параметры установки и условия проведения измерений: $V = 1.920 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$; $P_k = 28.5 \text{ atm}$; $P_1 = P_{*}^{\text{He}}|_T = 65665 \text{ Pa}$;

$P_2 = P_{*}^{\text{CH}_4}|_{T-P_{k\phi}} = 74795 \text{ Pa}$; использовался уголь шахты «Трудовская»

(пласт м₃) массой $m_{\text{coal}} = 20 \text{ g}$, размер гранул угля в образце 0.2–0.25 mm, $T = 293 \text{ K}$, параметр $K = 1.024$.

$$Q_{\text{ads}} = \frac{P_{*}^{\text{CH}_4}|_{T-P_{k\phi}}}{P_n} \frac{V}{T-P_{k\phi}} - K \frac{P_{*}^{\text{He}}|_T}{P_n} \frac{V}{T} =$$

$$= \frac{74795 \cdot 1.92 \cdot 10^{-3}}{10^5} \frac{273}{293 - 0.42 \cdot 28.5} - 1.024 \frac{65665 \cdot 1.92 \cdot 10^{-3}}{10^5} \frac{273}{293} =$$

$$= 195 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 = 195 \text{ см}^3.$$

Таким образом, удельный объем Q_{ads} метана, адсорбированного на сухом угле шахты «Трудовская», составляет $Q_{\text{ads}} = 195/20 \approx 9.7 \pm 0.6 \text{ см}^3/\text{g}$. Это – количество метана, приведенное к нормальному давлению и нормальной температуре, которое к моменту времени τ эмитирует с поверхности открытых пор и гранул 1 g сухого угля в гранулах размером 0.2–0.25 mm при

условии, что исходное давление свободного метана равно 28.5 atm, а температура угля и метана 25°C.

Абсолютная погрешность измерений:

- объема накопительного сосуда – $\pm 0.01 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$;
- температуры контейнера с углем – $\pm 0.5^\circ\text{C}$;
- давления сжатого газа в контейнере (приборная погрешность) – $\pm 10 \text{ kPa}$;
- давления газа в накопительном сосуда: приборная погрешность – $\pm 1 \text{ Pa}$, методическая – $\pm 1000 \text{ Pa}$.

Абсолютная погрешность в расчетах объема метана, адсорбированного на поверхностях угля массой 20 g, составляет 11.7 cm^3 . Основной вклад в погрешность вносит выбор момента τ регистрации давления.

Исследования показывают, что объем адсорбированного метана зависит и от размера фракции угля. Так, для угля в гранулах размером 2–2.5 mm величина удельной адсорбции меньше почти на порядок.

Результаты измерений и их анализ

На рис. 4 показана зависимость объема адсорбции на углях от давления в диапазоне от 0.9 до 3.5 МПа. (Для углей шахт им. А.А. Скочинского, «Ясиновская глубокая» и «Холодная балка» величина адсорбции меньше ошибки ее определения и поэтому на рисунке не показана.)

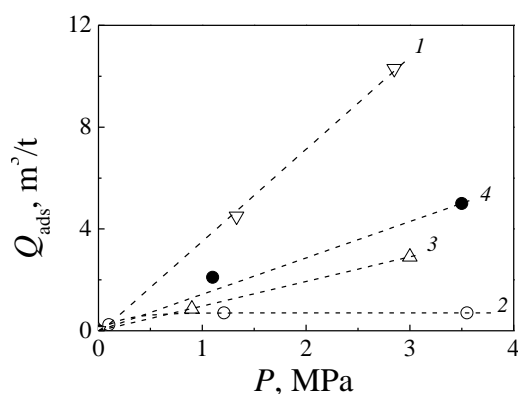


Рис. 4. Изменение емкости адсорбционного слоя метана Q_{ads} на открытых поверхностях сухого угля при изменении давления в газовой фазе в диапазоне $P > 0.1 \text{ МПа}$. Данные для углей шахт: «Трудовская» – 1, «Известия» – 2, им. А.Ф. Засядько – 3, им. Е.Т. Абакумова – 4

Видно, что для углей с выходом летучих более 35% зависимость Q_{ads} от P близка к линейной во всем диапазоне давлений. 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 при давлениях метана до 0.1 МПа заметны проявления эффекта насыщения: зависимость Q_{ads} от P носит нелинейный характер, указывая на скорое заполнение всех посадочных мест на открытой поверхности антрацита. В этом случае доступная для адсорбции

поверхность невелика, так как проникновение метана в микропоры за столь короткое время (несколько секунд) незначительно.

Исследования показали, что объем адсорбированного метана зависит и от размера фракции угля. Так, для угля в гранулах размером 2–2.5 mm величина удельной адсорбции меньше почти на порядок.

На рис. 5,а показаны результаты оценок величины адсорбции метана на углях метаморфического ряда при 25°C и давлении насыщения 3 МПа. Видно, что на углях низкой метаморфизации адсорбция больше, чем на антраците. Обращает на себя внимание полученная оценка объема метана на поверхности угля шахты «Трудовская» – более 9 м³/т. На первый взгляд, она может показаться ошибочной, поскольку хорошо известно, что средне-суточная газообильность этой шахты не превышает 5 м³/т. Несоответствие связано с тем, что в опытах мы используем *сухой* уголь, а в естественных условиях его влажность достигает 13%. Именно влага, содержащаяся в угле, уменьшает его газоносность. Это подтверждают данные измерений [7], согласно которым при равновесном давлении метана 3 МПа газоносность сухого угля составляет 16.9 м³/т.

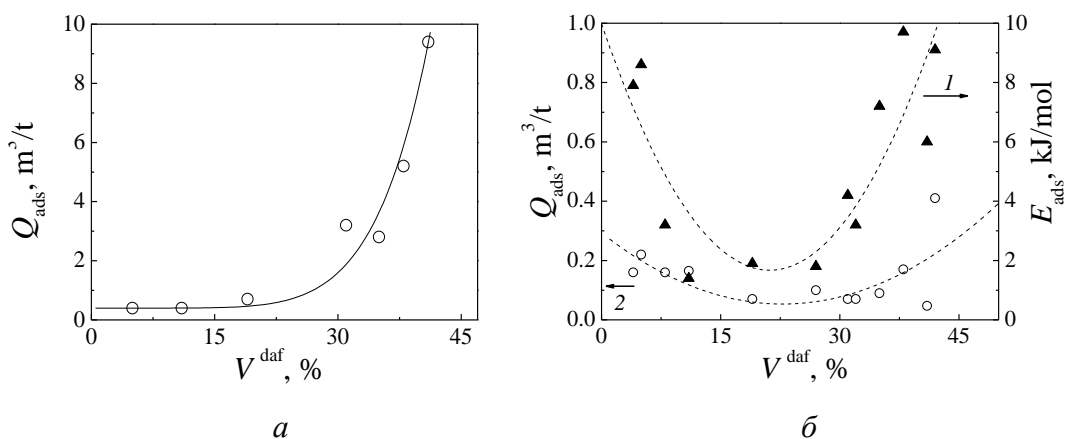


Рис. 5. Параметры адсорбции метана на углях метаморфического ряда при температуре 25°C: а – объем адсорбции при давлении метановой среды 3 МПа; б: 1 – объем адсорбции при давлении метановой среды 0.095 МПа, 2 – теплота адсорбции [3]

Полезно сравнить параметры адсорбции при высоких и низких давлениях метановой среды. На рис. 5,б приведены данные по адсорбции метана при давлении 0.095 МПа (кривая 1) и энергии связи E_{ads} метана с поверхностью углей различной степени метаморфизма (кривая 2).

Видно, что при высоком давлении закономерность изменения объема Q_{ads} при изменении V^{daf} существенно отличается от той, которая наблюдается при давлении низком. Если в последнем случае величина Q_{ads} явно коррелирует с энергией связи, то для высоких давлений подобная корреляция незаметна. Между тем она все же присутствует, но только в области величин $V^{daf} > 30\%$. Согласно физике сорбционных процессов необходимым услови-

ем для корреляции между Q_{ads} и E_{ads} должно быть наличие свободных сорбирующих центров на поверхности сорбента. При высоких давлениях это условие реализуется только в случае достаточно большой открытой поверхности, которой обладают угли низкой метаморфизации [8,9].

Выводы

Установлена закономерность изменения объема метана на открытой поверхности ископаемых углей метаморфического ряда в диапазоне комнатных температур при давлениях метана более 0.1 МПа. Обнаружено, что адсорбция повышается с ростом содержания летучих веществ в углях. Характер ее изменения указывает на наличие свободных центров сорбции, в результате чего возможна корреляция между объемом адсорбции и энергией связи метана с поверхностью угля. В случае больших давлений это наблюдается только для молодых углей, а при низких давлениях – для углей всего метаморфического ряда.

1. Я.И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Наука, Ленинград (1975).
2. В.А. Васильковский, Горноспасательное дело: сб. науч. тр., НИИГД, Донецк (2011), с. 45–52.
3. В.А. Васильковский, М.М. Довбнич, Я.В. Мендрий, Физико-технические проблемы горного производства: сб. науч. тр., Ин-т физики горных процессов НАН Украины, Днепрпетровск (2015), вып. 18.
4. А.Д. Алексеев, В.А. Васильковский, Я.В. Шажко, Физико-технические проблемы горного производства: сб. науч. тр., Ин-т физики горных процессов НАН Украины, Донецк (2007), вып. 10, с. 29–38.
5. В.А. Васильковский, Физико-технические проблемы горного производства: сб. науч. тр., Ин-т физики горных процессов НАН Украины, Донецк (2013), вып. 16, с. 18–32.
6. Таблицы физических величин: справочник, И.К. Кикоин (ред.), Атомиздат, Москва (1976), с. 67–75.
7. Каталог коллекторских свойств каменных углей и антрацитов Донецкого и Львовско-Волынского бассейнов, Изд-во МакНИИ, Макеевка–Донбасс (1985).
8. H. Gan, S.P. Nandi, P.L. Walker, Jr., Fuel **51**, 272 (1972).
9. И.Л. Эттингер, Н.В. Шульман, Распределение метана в порах ископаемых углей, Наука, Москва (1975).

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

ADSORPTION OF METHANE BY FOSSIL COALS IN THE RANGE OF ROOM TEMPERATURES AND PRESSURES ABOVE 0.1 MPa

Methane adsorption by fossil coals in the pressure range of 0.9–3.5 MPa is studied by a volume method. Signs of saturation of the adsorption layer are not found in the coals with a volatile content more than 30%. The transition to a low metamorphism coals is accom-

panied by an increase in the volume of adsorption, which is due to the presence of free sorption sites on the exposed surface of young coal. Thus, there exists a correlation between the volume of adsorption and the binding energy of methane and the coal surface.

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

Fig. 1. Pressure (P) and temperature dependence of compressibility χ of helium and methane (the temperature is indicated near the related lines, °C). The reference data are used [6]

Fig. 2. Nomographic chart of the pressure (P_k) and temperature dependence of K of the methane-helium pair (the temperature is indicated near the related lines, °C)

Fig. 3. Time dependence of pressure $P(t)$ in the storage container during the release of compressed helium (1) and methane (2) from the container with coal (20 g of coal extracted in Trudovskaya mine; the initial equilibrium pressure of the compressed gases is 2.85 MPa; the container volume is 1920 cm³)

Fig. 4. Capacity of the adsorption layer of methane Q_{ads} formed on the surface of dry coal vs the pressure in the gas phase in the range of $P > 0.1$ MPa. The data are related to the coal extracted in the following mines: «Trudovskaya» – 1, «Izvestiya» – 2, mine named after A.F. Zasyad'ko – 3, mine named after E.T. Abakumov – 4

Fig. 5. Parameters of methane adsorption by coals of metamorphic series at the temperature of 25°C: a – adsorption volume under the pressure of methane medium of 3 MPa; δ : 1 – adsorption volume under the pressure of methane medium of 0.095 MPa, 2 – adsorption heat [3]

PACS: 81.40.Pq, 64.60.Mu

Б.М. Эфрос¹, Л.Г. Коршунов², Н.Б. Эфрос¹, В.Ю. Дмитренко¹,
В.С. Тютенко¹

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ТИПА «СЭНДВИЧ» НА ОСНОВЕ АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО СПЛАВА.

1. ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

²Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 24 мая 2016 года

Исследовано влияние прерывистого распада с формированием композитной структуры на структуру и свойства азотсодержащего аустенитного сплава с нанокристаллическим поверхностным слоем. В исследованном сплаве объемную долю продуктов распада варьировали в широких пределах с помощью соответствующей термической обработки.

Ключевые слова: азотсодержащий аустенитный сплав, поверхностный слой с нанокристаллической структурой, выделение нитридов по прерывистому распаду

Досліджено вплив переривчастого розпаду з формуванням композитної структури на структуру і властивості азотвмісного аустенітного сплаву з нанокристалічним поверхневим шаром. У дослідженому сплаві об'ємну частку продуктів розпаду варіювали у широких межах за допомогою відповідної термічної обробки.

Ключові слова: азотвмісний аустенітний сплав, поверхневий шар з нанокристалічною структурою, виділення нітрідів за переривчастим розпадом

Введение

Известно, что фрикционное воздействие может приводить к образованию нанокристаллических структур (НКС) в поверхностном слое различных металлических материалов [1]. Формирование НКС обусловлено интенсивной пластической деформацией материала, которая осуществляется по ротационному механизму. Уровень прочности возникающих при трении НКС в поверхностных слоях определяется не только их высокой дефектностью, но и способностью данных структур к дальнейшему деформированию. Прочность существенно зависит от химического и фазового состава контактирующих материалов и, следовательно, может быть повышена с помощью оптимального легирования и предварительной термопластической обработки.

Ранее было показано, что как присутствие ϵ -мартенсита в структуре железомарганцевых сплавов, так и их легирование азотом являются причиной

значительного снижения коэффициента трения и интенсивности адгезионного изнашивания данных сплавов [1,2]. Поскольку ϵ -мартенсит (как и атомы азота) присутствует и в хромомарганцевых метастабильных и стабильных аустенитных сплавах, представляет определенный научный и практический интерес вопрос влияния различных факторов на трибологические свойства технически важных материалов. При этом очень важно проанализировать также влияние частиц карбидно-нитридных фаз на поведение сплавов данного класса при трении скольжения и абразивном воздействии.

Данная работа посвящена исследованию влияния прерывистого распада на микроструктуру поверхностного слоя, сопротивление изнашиванию и коэффициент трения азотсодержащего аустенитного сплава, в котором объемная доля продуктов распада варьировалась в широких пределах.

Материалы и методы исследования

Сплав Г20Х18А0.8 (mass%: 0.05 С, 18.8 Мн, 17.8 Сr, 0.82 N), выплавленный с помощью технологии литья с противодавлением азота, гомогенизировали при температуре 1100°C, после чего подвергали горячей механической обработке – ковке. Из прутков сечением 10 × 10 mm, закаленных от 1150°C в воде, изготавливали образцы размером 7 × 7 × 20 mm для структурных и трибологических исследований. Распад аустенита по прерывистому механизму на различную степень осуществляли посредством старения закаленных образцов при 800°C в течение 0.5, 1, 2, 10 и 30 h. Объемную долю продуктов распада определяли методом стереометрического микроанализа (точечный метод) [3]. После термообработки рабочие поверхности образцов механически шлифовали по 8-му классу чистоты.

Структуру сплава до и после трения исследовали металлографическим, рентгеновским и электронно-микроскопическим методами анализа [4–6].

Результаты исследования и обсуждение

Ранее было показано, что нержавеющие хромомарганцевые аустенитные сплавы с 0.4–0.8 mass% азота обладают благоприятным комплексом трибологических свойств [4,7].

Известно, что аустенит в данных сплавах неустойчив в интервале температур нагрева ~ 600–1000°C и претерпевает распад по прерывистому и непрерывному механизмам. Прерывистый (ячеистый) распад наиболее активно происходит в интервале 750–850°C и характеризуется образованием перлитоподобных колоний, состоящих из дисперсных пластин нитрида хрома Cr₂N и прослоек аустенита, обедненного хромом и азотом [4,7].

Увеличение концентрации азота в рассматриваемых сплавах более 0.4–0.5 mass% заметно активизирует процесс ячеистого распада в аустените [4]. В работе показано, что прерывистый распад оказывает значительное влияние на физико-механические свойства азотсодержащих нержавеющих аустенитных сплавов. Наблюдается существенное снижение пластичности,

вязкости, а также коррозионных свойств сплавов. При этом прочностные свойства (пределы текучести $\sigma_{0.2}$ и прочности σ_b , твердость) рассматриваемых аустенитных сплавов изменяются относительно слабо.

Определенный научный интерес представляет исследование влияния прерывистого распада на износостойкость азотсодержащих аустенитных сплавов в различных условиях изнашивания, поскольку образование продуктов данного распада может иметь место в процессе термической обработки образцов из рассматриваемых сплавов при их замедленном охлаждении от температуры закалки (нормализации). Кроме того, прерывистый распад создает в азотсодержащих нержавеющих аустенитных сплавах своеобразную композитную структуру, состоящую из исходного (матричного) аустенита и перлитоподобных колоний, содержащих высокопрочную нитридную фазу Cr_2N (микротвердость 16 GPa) и обедненный легирующими элементами аустенит. Трибологическое поведение такой композитной структуры практически не изучено.

На рис. 1 показано влияние времени старения при 800°C на объемную долю образующихся продуктов прерывистого распада, твердость и параметр кристаллической решетки аустенита сплава Г20Х18А0.8. Параметр кристаллической решетки аустенита определяли по положению центра тяжести рентгеновской линии $(311)_\gamma$.

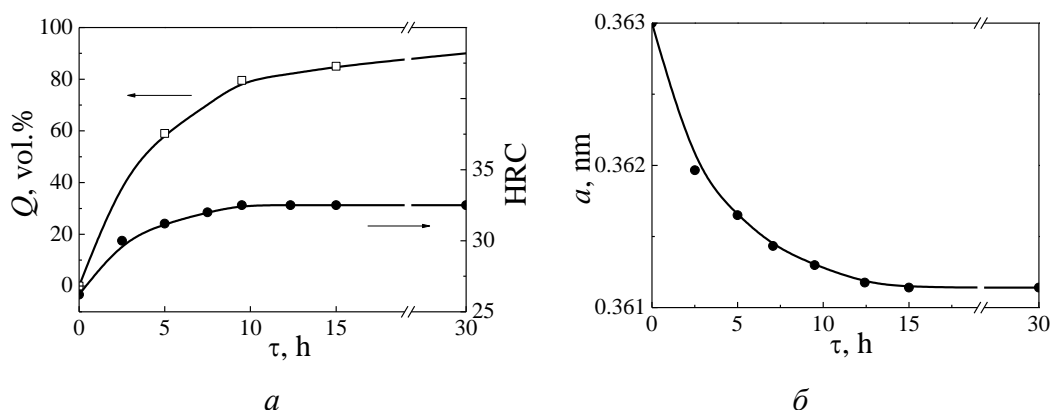


Рис. 1. Влияние времени старения τ при 800°C на объемную долю образующихся колоний прерывистого распада Q , твердость HRC (а) и на параметр кристаллической решетки аустенита a (б) сплава Г20Х18А0.8

Изменение микроструктуры сплава Г20Х18А0.8 при старении иллюстрирует рис. 2.

Как видно из рис. 1, 2, прерывистый распад происходит весьма интенсивно уже в первые часы старения. Колонии ячеистого распада зарождаются на границах аустенитных зерен и развиваются в их тела (рис. 2,а). Увеличение времени выдержки при 800°C более 2 h приводит к прогрессирующему замедлению скорости прерывистого распада. Выдержки в течение 2, 10 и 30 h вызывают образование соответственно 40, 80 и 90 vol.% продуктов распада.

Твердость сплава и параметр кристаллической решетки аустенита изменяются в соответствии с данной кинетикой прерывистого распада. Наиболее значительные изменения указанных параметров происходят в течение первых десяти часов выдержки при 800°C (см. рис. 1).

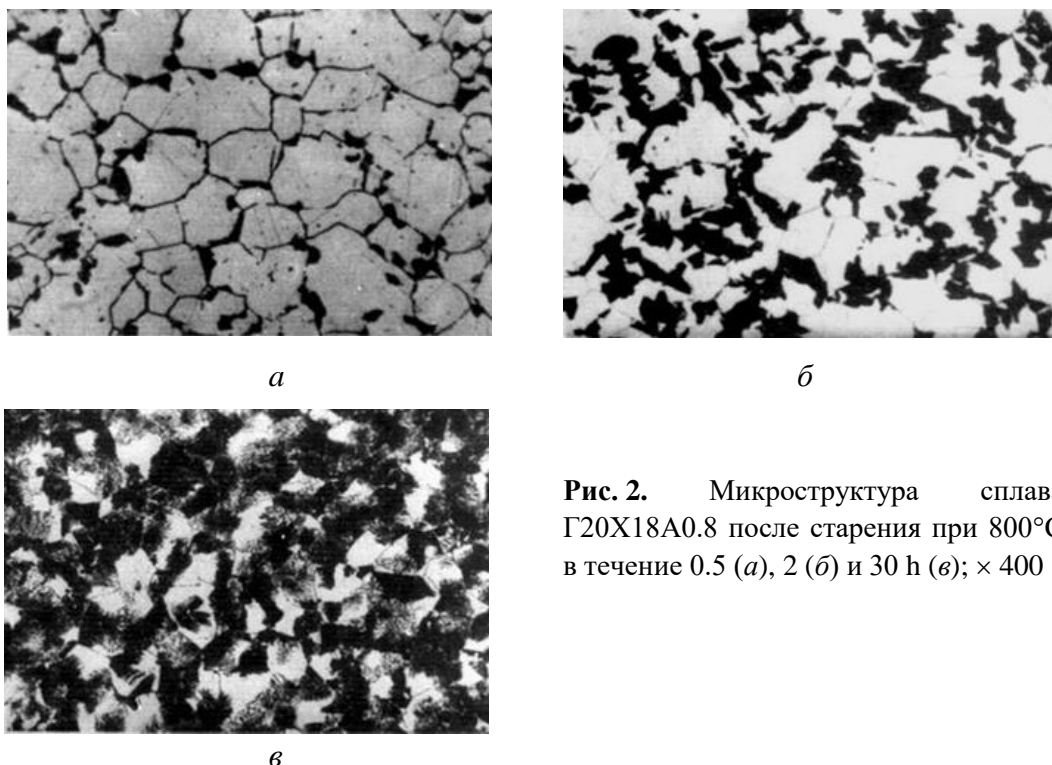


Рис. 2. Микроструктура сплава Г20Х18А0.8 после старения при 800°C в течение 0.5 (*a*), 2 (*б*) и 30 h (*в*); $\times 400$

Дальнейшее увеличение выдержки до 30 h практически не влияет на твердость сплава и параметр кристаллической решетки его аустенита. Видно, что при степени распада 90 vol.% прирост твердости у сплава Г20Х18А0.8 составляет 5 единиц HRC. Определенный рентгенографическим методом средний параметр кристаллической решетки аустенита (матричного и обедненного легирующими элементами) снижается при этом от $a = 0.3630$ nm (закаленное состояние) до $a = 0.3614$ nm. Принимая во внимание достигнутую высокую (90 vol.%) степень распада аустенита, а также результаты работ [8,9], можно считать, что последнее значение параметра фактически характеризует кристаллическую решетку аустенита, расположенного между пластинами нитрида хрома в колониях ячеистого распада, обедненного хромом и азотом, в соответствии с условиями равновесия между рассматриваемым аустенитом и нитридом Cr_2N при 800°C.

На рис 2,в видно, что длительная (30 h) выдержка сплава при 800°C приводит к изменению морфологии колоний прерывистого распада, которое выражается в значительном увеличении расстояния между выделяющимися дисперсными пластинами нитридной фазы. Рентгенографический анализ сплава, состаренного при 800°C в течение 30 h, показал, что линия $(311)_\gamma$ имеет сложную форму и является суперпозицией линий (311) , принадлежа-

щих двум различным по химическому составу γ -твердым растворам [9,10]. При этом линия $(311)_\gamma$, соответствующая более богатому азотом и хромом нераспавшемуся аустениту, заметно смещена в сторону больших углов по отношению к положению рассматриваемой линии у закаленного (не-состаренного) сплава.

Выводы

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в условиях длительного старения при 800°C имеет место значительное обеднение азотом нераспавшегося аустенита, обусловленное, по-видимому, достаточно высокой диффузионной подвижностью атомов азота в аустените при данной температуре. Можно предположить, что прогрессирующее в процессе старения обеднение азотом нераспавшегося аустенита является причиной наблюдаемого замедления распада и, в конечном итоге, незавершенности реакции прерывистого распада в исследуемом сплаве.

1. Л.Г. Кориунов, ФММ № 8, 3 (1992).
2. Н.Б. Эфрос, Л.Г. Кориунов, Б.М. Эфрос, А.А. Давиденко, В.Н. Варюхин, ФТВД 22, № 2, 110 (2012).
3. С.А. Салтыков, Стереометрическая металлография, Металлургия, Москва (1976).
4. Л.Г. Кориунов, Б.М. Эфрос, Н.Л. Черненко, Ю.Н. Гойхенберг, ФТВД 11, № 1, 75 (2001).
5. Ю.Н. Гойхенберг, Л.Г. Журавлев, В.Ю. Внуков, ФММ № 1, 99 (1990).
6. В.М. Блинов, В.А. Богданов, Б.М. Эфрос, Металлы № 6, 57 (2000).
7. В.И. Зельдович, А.И. Уваров, Н.Ю. Фролова, ФММ 86, № 6, 70 (1998).
8. N. Efros, L. Korshunov, B. Efros, N. Chernenko, L. Loladze, Steel GRIPS 2, 629 (2004).
9. Л.Г. Кориунов, Н.Л. Черненко, ФММ 63, 319 (1987).
10. В.А. Богданов, Б.М. Эфрос, Т.А. Закорецкая, Л.В. Лоладзе, ФТВД 9, № 4, 24 (1999).

B.M. Efros, L.G. Korshunov, N.B. Efros, V.Yu. Dmitrenko, V.S. Tyutenko

STRUCTURE AND PROPERTIES OF HYBRID MATERIALS BASED ON A SANDWICH-TYPE NITROGEN-CONTAINING ALLOY. 1. PHASE AND STRUCTURE TRANSFORMATIONS

The effect of intermitting decomposition associated with formation of a composite structure on the structure and the properties of a nitrogen-containing austenitic alloy with a nanocrystal surface layer is studied. In the tested alloy, the volume fraction of the decomposition products is varied within a wide range by the controlled thermal treatment.

Keywords: nitrogen-containing austenitic alloy, surface layer of nanocrystal structure, nitride precipitation in the course of intermitting decomposition

Fig. 1. Effect of ageing time τ at 800°C on the volume fraction of the forming austenite colonies of intermitting decomposition Q , hardness HRC (a) and austenite lattice parameter a (δ) of the $\Gamma 20X18A0.8$ alloy

Fig. 2. Microstructure of the $\Gamma 20X18A0.8$ alloy after the ageing at 800°C for 0.5 (a), 2 (b) and 30 h (c); $\times 400$

PACS: 62.20.Fe, 81.40.-z

П.А. Хаймович

О ПРАКТИЧЕСКОМ ПРИМЕНЕНИИ БАРОКРИОДЕФОРМИРОВАННОЙ СТАЛИ X18H10T

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»

Статья поступила в редакцию 31 июля 2016 года

Описано применение стали X18H10T при изготовлении ответственных элементов устройств для криодеформирования металлов и для измерения их механических свойств при повышенных температурах, ставшее возможным благодаря использованию для обработки этой стали методов барокриодеформирования (БКД). Обращено внимание на особенности конструкции устройств для БКД и на технологии их применения, определяемые использованием в этих устройствах в качестве среды, передающей давление, твердого тела, достаточно пластичного при криогенных температурах.

Ключевые слова: пластическая деформация, всестороннее сжатие, барокриодеформирование, криогенные температуры, сталь X18H10T

Описано застосування сталі X18H10T при виготовленні відповідальних елементів пристроїв для кріодеформування металів і для вимірювання їхніх механічних властивостей при підвищених температурах, що стало можливим завдяки використанню для обробки цієї сталі методів барокріодеформування (БКД). Звернуто увагу на особливості конструкції пристроїв для БКД і на технології їхнього застосування, які визначаються використанням у цих пристроях в якості середовища, що передає тиск, твердого тіла, досить пластичного при криогенних температурах.

Ключові слова: пластична деформація, всебічне стиснення, барокріодеформування, криогенні температури, сталь X18H10T

Среди направлений воздействия на металлы с целью повышения дисперсности их структуры, которые предусматривают их пластическое деформирование, особое место занимает деформирование при криогенных температурах. Возможность повышения механических характеристик деформированием в таких условиях известна давно [1]. Однако снижение пластичности и даже охрупчивание в результате этого воздействия, а также повышенная сопротивляемость материала формоизменению с понижением температуры деформирования привели со временем к отказу от поисков методов практического применения обработки металлов в указанных условиях. Новый толчок исследованиям в этом направлении дали работы, где пластическое деформирование при криогенных температурах стали проводить при воздей-

ствии сил всестороннего сжатия путем низкотемпературного квазигидроэкструдирования, которое чаще называется барокриодеформированием [2]. В результате была показана возможность осуществления пластического деформирования при низких температурах широкого круга металлов и сплавов без их охрупчивания, при хорошей однородности упрочнения по объему деформируемого металла и при высоком уровне этого упрочнения [3].

Признанным фактом считалось, что ахиллесовой пятой объектов, которые упрочнялись методами криодеформирования (деформирования при низких температурах), была низкая термоустойчивость свойств, приобретенных вследствие снижения температуры пластического деформирования. Чем ниже становилась температура деформирования, тем раньше можно было ожидать разупрочнения металла за счет процессов возврата. Естественно, что вопрос о термоустойчивости свойств после БКД не оставался без внимания с самого начала развития этой технологии.

В работе [4] на таких модельных материалах, как медь и никель, подвергнутых БКД, была обнаружена более высокая стабильность свойств при нагреве, чем в случае других видов криодеформирования этих металлов. Однако, естественно, интерес представлял уровень термоустойчивости свойств конструкционных материалов, упрочненных БКД.

Особое место в ряду таких материалов занимают аустенитные в исходном состоянии хромоникелевые стали, претерпевающие мартенситное превращение при их пластическом деформировании. Чем больше деформация и ниже температура деформирования, тем больший объем металла испытывает превращение. Исследователи, подвергавшие эти стали деформированию волочением, прокаткой и сжатием, обнаружили, что старение образовавшегося деформационного мартенсита при нагреве приводило к значительному приросту прочностных характеристик стали, причем максимум этого прироста приходился на 300–350°C [5].

От традиционных видов деформирования БКД выгодно отличается тем, что наличие всестороннего сжатия при деформировании обуславливает как высокую однородность распределения дефектов в металле при отсутствии микронесплошностей любого типа, так и их высокую плотность, что в результате при отеплении после завершения криодеформирования приводит к высокой концентрации границ раздела. Следует отметить, что при БКД уже при степенях деформации 25–30% в стали X18H10T реализуется практически полный γ – α -переход, т.е. в итоге ее структура представляет собой мартенсит очень высокой дисперсности [6]. Изменение предела текучести стали, барокриодеформированной на 35% в результате состаривающего нагрева, иллюстрирует рис. 1.

Температурный максимум процесса старения мартенсита приходится на 450–500°C, причем предел текучести стали X18H10T при испытании на растяжение при комнатной температуре достигает 1800–2000 МПа. Но достигнутое структурное состояние этой стали первоначально нашло практическое

применение не при комнатной температуре. Испытания на сжатие при 550°C обнаружили, что вкладыши захватов, между которыми был размещен образец из состаренной после БКД стали, оказались менее прочными, чем исследуемый материал (рис. 2). В дальнейшем для проведения испытаний различных материалов на сжатие до температур 500–550°C были изготовлены вкладыши именно из такой состаренной после БКД стали X18H10T, что явилось первым практическим применением метода БКД. Для оценки устойчивости данного структурного состояния сталь подвергали многочасовому пребыванию при 500°C, но это никак не отразилось на ее механических свойствах, проверенных как при комнатной, так и при повышенных температурах (при 500°C предел текучести при испытаниях на растяжение составил 1600–1700 МПа, на сжатие ~ 1800 МПа).

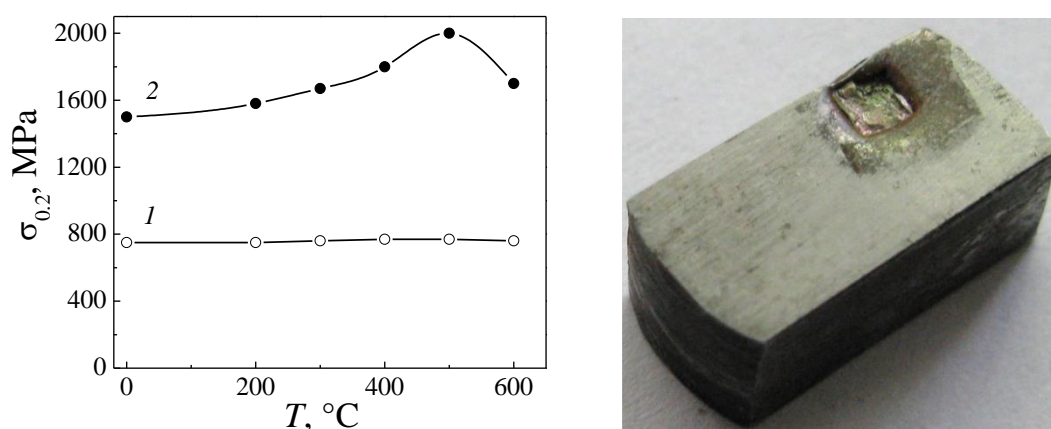


Рис. 1. Зависимость предела текучести стали X18H10T, подвергнутой БКД на 35% при 300 (1) и 77 К (2), от температуры получасовых отжигов

Рис. 2. Вкладыш захвата, потерявший форму во время испытаний на сжатие при 550°C образца, вырезанного из претерпевшей БКД и состаренной стали X18H10T

Подвергнутая барокриодеформированию сталь X18H10T нашла применение и при криогенных температурах, а именно в устройстве для осуществления БКД. Необходимо напомнить, что отличительной чертой этого вида воздействия является то, что деформирование объекта осуществляется в условиях всестороннего сжатия. Если при обычной гидрокстружии всестороннее сжатие обеспечивается той или иной жидкой средой, то при криогенных температурах в качестве передающей давление среды приходится использовать твердое тело, пластичность которого при температуре деформирования многократно превышает пластичность деформируемого объекта. Одним из наиболее приемлемых материалов, обеспечивающих всестороннее сжатие, является индий.

Применение твердого тела в качестве передающей давление среды значительно упрощает конструкцию деформационного узла (рис. 3), состоящего из контейнера высокого давления 1, в канале которого размещается заготов-

ка 2, упирающаяся в матрицу 3. В противоположный конец канала контейнера введен пуансон (плунжер) 4, осуществляющий через уплотняющую шайбу 5 давление на промежуточную среду 6. Вязкость этой промежуточной среды по сравнению с жидкостями, применяемыми при традиционной гидроэкструзии, настолько велика, что нет необходимости в каких-либо специальных средствах для удержания этой среды в канале высокого давления, что представляет собой одну из самых больших сложностей в изготовлении и эксплуатации жидкостных устройств высокого давления. Особо следует отметить, что этот фактор определяет безопасность устройств с твердой средой в случае разрушения контейнера высокого давления: в отличие от жидкой среды, истечение которой с высокой скоростью представляет большую опасность для персонала, сброс давления в твердой среде не сопровождается ее разлетом.

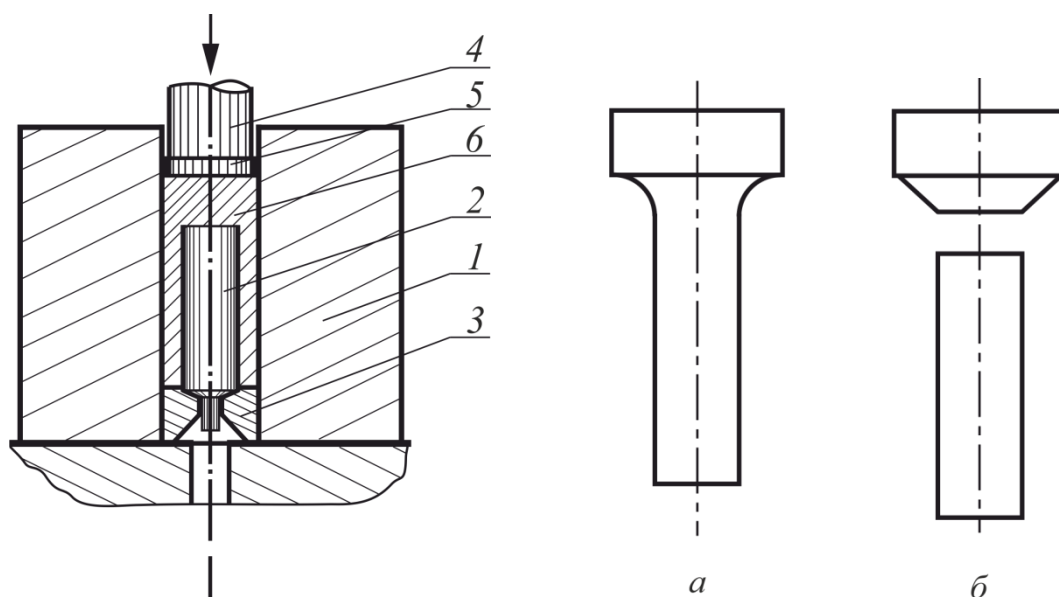


Рис. 3. Деформационный узел для БКД: 1 – контейнер высокого давления; 2 – заготовка; 3 – фильера; 4 – пуансон; 5 – уплотняющая шайба; 6 – передающая давление среда

Рис. 4. Цельный (а) и составной (б) пуансоны

Устройства для БКД в изготовлении и эксплуатации относительно просты, причем оказалось возможным реализовать и очень важное упрощение в конструкции пуансона (плунжера). В отличие от традиционного пуансона (рис. 4,а), который имеет цилиндрическую часть (рабочее тело) и расширенную (головку) и представляет собой единое целое, в пуансоне для БКД эти две части являются двумя отдельными элементами (рис. 4,б). В силу очень высоких напряжений, реализующихся в процессе деформирования в пуансоне, он является наиболее слабым звеном в конструкции устройства для

БКД: при достижении критических напряжений его цилиндрическая часть осаживается либо разрушается.

Изготовление нового пуансона по схеме рис. 4,а из материала соответствующего высокого качества является большой проблемой. Дело упрощается, если необходимо изготовить только его цилиндрическую часть (при условии конструкции по схеме 4,б). Головки пуансонов разрушаются редко, да и требования к прочностным характеристикам материала головки ниже, чем к материалу цилиндрической части. На практике отдельно изготовленные головку и рабочее тело просто склеивают (главное, чтобы прочность соединения была достаточна для сборки устройства для БКД), и с началом приложения усилий сборный пуансон работает как одно целое. Если даже после окончания эксперимента при разборке деформационного узла обнаруживается, что головка отделилась от цилиндрической части, то их просто повторно склеивают и пуансон как единое целое готов для нового эксперимента. К сожалению, в последние годы возникла проблема в связи с исчезновением высоколегированных сталей, подходящих для изготовления описываемых цилиндрических частей пуансонов. Однако эту проблему в определенной степени (как и в вышеописанном примере с высокотемпературными испытаниями на сжатие) оказалось возможным решить с применением БКД.

В настоящее время БКД осуществляется в устройствах трех «калибров» – с диаметром канала контейнера высокого давления 7, 14 и 20 mm. Если для среднего и большого «калибров» проблема с материалом для пуансонов не решена, то для малого оказалось возможным в качестве исходного материала использовать экструдаты стали X18H10T, полученные методом БКД на устройстве «среднего» калибра и подвергнутые затем оптимизирующим термообработкам. Пуансоны с цилиндрической частью из обработанной таким образом стали X18H10T при 77 К выдерживают нагрузку до 3 GPa, т.е. обеспечивают в канале контейнера давление до 30 kbar, чего не возможно достичь с помощью пуансонов, изготовленных из имеющихся в распоряжении легированных сталей.

Как следует из описанных выше примеров, пластическое деформирование стали X18H10T в экстремальных условиях одновременного воздействия больших сил всестороннего сжатия и криогенных температур позволяет достигать ее высокого устойчивого упрочнения. Это, в свою очередь, дает возможность заменять данной сталью специальные сплавы как при повышенных, так и при криогенных температурах. Использование в качестве среды, передающей давление, твердого тела, обладающего высокой пластичностью при криогенных температурах, не только оказывается полезным с точки зрения безопасности экспериментов при высоких давлениях, но и упрощает конструкцию экструзионных устройств, предназначенных для работы при низких температурах.

1. И.А. Гиндин, М.Б. Лазарева, В.П. Лебедев, Я.Д. Стародубов, В.М. Мацевитый, В.И. Хоткевич, ФММ **24**, 347 (1967).
2. П.А. Хаймович, в кн.: Перспективные материалы, т. 3, ТГУ, МИСиС (2009), с. 363–406.
3. P.A. Khaimovich, Handbook of Mechanical Nanostructuring, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2015), p. 435–448.
4. И.А. Гиндин, Я.Д. Стародубов, П.А. Хаймович, в сб.: Взаимодействие дефектов кристаллической решетки и свойства металлов, Тульский политехнический институт, Тула (1980), с. 72–75.
5. С.Б. Рожкова, А.Л. Осинцева, Металловедение и термическая обработка металлов № 2, 63 (1975).
6. А.В. Мац, П.А. Хаймович, ФТВД **19**, № 1, 69 (2009).

P.A. Khaimovich

ON THE PRACTICAL APPLICATION OF THE 18Cr10NiTi STEEL AFTER BAROCRYODEFORMATION

Application of the 18Cr10NiTi steel in the course of manufacturing of critical elements of the devices for cryodeformation of metals and measurement of mechanical properties at elevated temperatures is described. An opportunity is given by the use of barocryodeformation (BCD-methods) for the steel hardening. An attention is paid to the construction features of the devices for barocryodeformation and the application technology. The characteristics are determined by the fact that a solid that is sufficiently plastic at cryogenic temperatures is used as a pressure-transmitting medium in the devices.

Keywords: plastic deformation, uniform compression, barocryodeformation, cryogenic temperatures, 18Cr10NiTi steel

Fig. 1. Annealing temperature dependence of the yield strength of the 18Cr10NiTi steel exposed to BCD on 35% at 300 (1) and 77 K (2). The time of each annealing is 30 min

Fig. 2. Capture element of the deformation machine that has lost the shape at 550°C during the compression test of the sample cut from the 18Cr10NiTi steel after BCD and heat aging

Fig. 3. BCD unit: 1 – high-pressure container; 2 – billet; 3 – die; 4 – plunger; 5 – sealing washer; 6 – pressure-transmitting medium

Fig. 4. The one-piece plunger (a) and the plunger of two elements (b)

PACS: 62.50.+p, 64.60.Cn, 64.60.My, 64.70.Kb, 77.80.Dj

О.Ю. Мазур, Л.И. Стефанович

ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА КИНЕТИКУ УПОРЯДОЧЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ПЕРВОГО РОДА

Институт физики горных процессов НАН Украины

Статья поступила в редакцию 28 сентября 2016 года

В рамках феноменологической модели Гинзбурга–Ландау на примере сегнетоэлектриков, испытывающих фазовые переходы первого рода, типа нитрата калия KNO_3 и сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$ рассмотрена кинетика формирования доменной структуры в слабом квазистационарном внешнем электрическом поле под влиянием гидростатического давления. Анализ кинетики упорядочения системы на всех его стадиях проведен с помощью численных методов ввиду нелинейности полученных уравнений. Эволюционные кривые для среднего значения параметра дальнего порядка и его дисперсии показывают, что наложение на систему электрического поля и гидростатического давления стабилизирует неоднородность структуры, сформировавшуюся в процессе закалки. Показано, что при некоторых значениях управляющих параметров возможно формирование неравновесных полидоменных структур асимметричного вида.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, кинетика, параметр порядка, гидростатическое давление, электрическое поле, монодоменная структура, полидоменная структура, эволюционные кривые

У рамках феноменологічної моделі Гінзбурга–Ландау на прикладі сегнетоелектриків, що зазнають фазові переходи першого роду, типу нітрату калія KNO_3 та сульфату амонію $(NH_4)_2SO_4$ розглянуто динаміку формування доменної структури у слабкому квазістаціонарному зовнішньому електричному полі під впливом гідростатичного тиску. Аналіз кінетики упорядкування системи на всіх його стадіях проведено за допомогою чисельних методів на увазі нелінійності отриманих рівнянь. Еволюційні криві для середнього значення параметра далекого порядку та його дисперсії показують, що накладення на систему електричного поля й гідростатичного тиску стабілізує неоднорідність структури, що сформувалася в процесі загартування. Показано, що при деяких значеннях керуючих параметрів можливе формування нерівноважних полідоменних структур асиметричного вигляду.

Ключові слова: сегнетоелектрик, кінетика, параметр порядку, гідростатичний тиск, електричне поле, монодоменна структура, полідоменна структура, еволюційні криві

1. Введение

Определение закономерностей формирования физических свойств сегнетоэлектрических кристаллов и возможность управления ими, используя внешние воздействия, являются важной проблемой материаловедения сегнетоэлектриков. Разработка практических методов формирования стабильных доменных структур различного типа существенно расширяет область использования сегнетоэлектрических кристаллов, особенно при создании сегнетокерамических и нанокompозитных материалов, получивших широкое применение в электронике, технике, биотехнологии и медицине [1–5]. Поэтому в настоящее время большое внимание уделяется исследованию кинетического аспекта упорядочения сегнетоэлектриков [6–8]. Кроме того, изучение их кинетических особенностей вблизи температуры упорядочения позволяет ответить на многие фундаментальные вопросы физики конденсированного состояния в сильнонеравновесных системах.

Ранее авторами была исследована кинетика упорядочения 180°-ной доменной структуры в собственных сегнетоэлектриках типа триглицинсульфата, испытывающих фазовый переход второго рода типа порядок-беспорядок [9] под влиянием гидростатического давления. Было обнаружено наличие метастабильных фаз и показано, что слабое механическое воздействие способствует установлению термодинамически стабильной полидоменной структуры с результирующей нулевой средней поляризацией. Но в вышеуказанных системах большое давление, наложенное на образец в процессе релаксации, разрушает сформировавшуюся закалочную неоднородность поляризации, приводя к монодоменному упорядочению.

Исследованию сегнетоэлектриков, испытывающих фазовые переходы первого рода типа порядок-беспорядок, посвящено немало работ. К примеру, в [10] экспериментально изучался сдвиг температур Кюри и Нееля в широком диапазоне давлений в кристаллах нитрита натрия NaNO_2 . Достаточно хорошо исследованы особенности поведения доменной структуры кристалла нитрата калия KNO_3 при прохождении через точку фазового перехода при высоких давлениях [11–13]. Показано, что с ростом давления повышается и температура упорядочения, а также вычислен барический коэффициент $\gamma = dT/dp = 220 \text{ K/GPa}$. В работе [14] авторы экспериментально применяли термическое и гидростатическое воздействие для целенаправленного изменения свойств кристалла KNO_3 и показали возможность закалки отдельных метастабильных областей.

Относительно давно были открыты сегнетоэлектрические свойства у кристалла сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [15], спонтанная поляризация которого возникает при температуре $T_C^{(0)} = 223 \text{ K}$, однако ввиду сложности кристаллической решетки этот сегнетоэлектрик исследован недостаточно. Это один из немногих сегнетоэлектрических кристаллов, испытывающих фазовые переходы первого рода типа порядок-беспорядок. В работе [16] изучены

структурные изменения в сульфате аммония под влиянием механических напряжений и экспериментально установлен линейный сдвиг температуры упорядочения в сторону уменьшения при повышении гидростатического давления: $\gamma = dT/dp = -41 \text{ K/GPa}$. Как видим, в данных работах исследование сегнетоэлектрических кристаллов под влиянием механических напряжений проводилось с целью изучения их статических свойств. Вопросы кинетики упорядочения доменной структуры вблизи температуры фазового перехода рассмотрены не были.

Цель настоящей работы – проследить процесс эволюции доменной структуры сегнетоэлектриков к состоянию термодинамического равновесия в условиях быстрой закалки при барических и полевых воздействиях, а также проанализировать, какое влияние гидростатическое давление оказывает на формирование стабильных и метастабильных структур. Ранее в работе [17] было показано, если на сегнетоэлектрик, испытывающий фазовый переход первого рода, накладывать только закалочное электрическое поле, то в этом случае может быть реализован лишь монокломоный тип упорядочения. Поэтому представляет интерес исследовать сегнетоэлектрики с разными знаками коэффициента сжимаемости при одновременном воздействии гидростатического давления и электрического поля, наложенного во время релаксации доменной структуры к термодинамическому равновесию.

2. Постановка задачи

Рассмотрим ситуацию, когда в результате быстрого охлаждения сегнетоэлектрический кристалл переводится из высокотемпературной области, где он находился в параэлектрической фазе, в низкотемпературную, где эта фаза становится термодинамически неустойчивой. В результате такой закалки кристалл оказывается в состоянии, далеком от термодинамического равновесия, и стремится эволюционировать так, чтобы перейти из неупорядоченного состояния в упорядоченное, формируя пространственные области, содержащие сегнетофазу. Суть этого процесса сводится к тому, что уже на ранних стадиях упорядочения по окончании релаксации ближнего порядка в разных областях кристалла спонтанно возникают малые области с отличной от нуля поляризацией $\pm P_z$, называемые 180°-ми сегнетоэлектрическими доменами. При фазовых переходах первого рода их пространственный размер обычно много больше параметра решетки. Поскольку зародившиеся упорядоченные области являются термодинамически неравновесными, характер их упорядочения зависит не только от предыстории закалки образца, но и от внешних воздействий, которые накладываются на образец после ее окончания. Это свойство оказывается чрезвычайно важным на практике, поскольку, варьируя на стадии релаксации величину одного или нескольких управляющих параметров (таких, например, как электрическое поле или гидростатическое давление), можно изменять характер упорядочения и получать необходимую на практике доменную структуру.

Для теоретического описания изменений, происходящих в системе после прохождения через точку фазового перехода типа порядок-беспорядок, вводят одну или несколько величин, называемых параметрами порядка π_i . Применительно к сегнетоэлектрическому фазовому переходу в качестве параметра порядка может быть выбрана проекция вектора спонтанной поляризации на одно из кристаллографических направлений ($\pi_i = \pm P_z$).

Ранее нами была изучена кинетика релаксации сегнетоэлектрической системы, испытывающей фазовый переход второго рода под влиянием гидростатического давления [9]. При этом рассматривалась ситуация, когда слабое однородное квазистационарное электрическое поле накладывалось на систему только в процессе закалки, т.е. создавались предпосылки для формирования зародышей доменов с поляризацией вдоль поля. Дальнейшая релаксация происходила только под влиянием гидростатического давления. В данной работе мы рассмотрим ситуацию, когда электрическое поле налагается на кристалл не только в процессе закалки, но и по ее окончании. Помимо этого по завершении закалки на кристалл накладывается гидростатическое давление. Изучим, как влияют вышеупомянутые управляющие параметры на характер сегнетоэлектрического упорядочения системы.

3. Общее описание модели

Исследование кинетики формирования сегнетоэлектрических доменов целесообразно проводить при всестороннем (гидростатическом) давлении, так как это существенно упрощает интерпретацию результатов и позволяет использовать значительно большие давления без разрушения кристалла.

В рамках феноменологического подхода изменение температуры фазового перехода с ростом давления в линейном приближении можно представить в виде

$$T_C(p) = T_C^{(0)} + \gamma p, \quad (1)$$

где $\gamma = (\partial T_C / \partial p)|_{p=0}$ – барический коэффициент температуры Кюри, $T_C^{(0)}$ – температура Кюри сегнетоэлектрика в отсутствие давления, т.е. при $p = 0$. В кристаллах нитрата калия барический коэффициент положителен. Выражение (1) удобно представить в виде

$$T_C(p) = T_C^{(0)} \left(1 + \frac{p}{\tilde{p}} \right), \quad (2)$$

где

$$\tilde{p} = \frac{T_C^{(0)}}{(\partial T_C / \partial p)|_{p=0}} \quad (3)$$

– некоторое внутреннее характерное давление, связанное с коэффициентом сжимаемости кристалла $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)$. Поскольку слишком большое давление может разрушить кристалл, будем проводить исследование при малых значениях p , когда выполняется неравенство $p \ll \tilde{p}$. В зависимости от соотношения величин и знаков упругих характеристик кристалла гидростатическое давление может как повышать, так и понижать температуру фазового перехода. В случае кристаллов KNO_3 под давлением наблюдается увеличение температуры Кюри с положительным барическим коэффициентом. Повышение температуры Кюри с ростом давления в этих сегнетоэлектриках благоприятствует сохранению сегнетофазы [18] и может быть приписано увеличению энергии диполь-дипольного взаимодействия за счет уменьшения расстояния между диполями. Это предсказывается моделью Изинга для фиксированных диполей [19]. В случае кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, у которых барический коэффициент температуры отрицателен [16], температура упорядочения соответствует выражению

$$T_C(p) = T_C^{(0)} \left(1 - \frac{p}{|\tilde{p}|} \right), \quad (4)$$

т.е. всестороннее сжатие будет сдвигать температуру Кюри в область более низких температур.

Как и в работе [17], для описания процесса упорядочения будем использовать термодинамический потенциал системы в виде функционала Гинзбурга–Ландау

$$\Phi_p = \int \left[T_C^{(0)} \left(-\frac{A(p)}{2} P_z^2 - \frac{B(p)}{4} P_z^4 + \frac{C}{6} P_z^6 \right) + \frac{1}{2} D (\nabla P_z)^2 - P_z E_z \right] dV, \quad (5)$$

где P_z , E_z – компоненты векторов поляризации \mathbf{P} и электрического поля \mathbf{E} вдоль полярной оси кристалла z . Наиболее существенную часть зависимости термодинамического потенциала Φ_p от давления p в линейном приближении содержат два безразмерных параметра, а именно: параметр закалки $A(p) = \alpha (T_C(p) - T) / T_C^{(0)}$, описывающий близость температуры T , до которой охлажден образец, к температуре упорядочения $T_C(p)$, а также параметр $B(p) = \beta (1 - p/p_{\text{cr}})$, характеризующий близость наложенного на систему гидростатического давления p к трикритическому давлению p_{cr} сегнетоэлектрического кристалла. Для простоты внешнее электрическое поле \mathbf{E} предполагается однородным, а поляризация \mathbf{P} может иметь любую пространственную неоднородность. Здесь и всюду в дальнейшем для температуры будем использовать энергетические единицы, полагая, что постоянная Больцмана $k_B = 1$. Динамику такой системы в изотермических условиях с учетом нало-

женного давления также можно описать с помощью уравнения Ландау–Халатникова [20]:

$$\frac{\partial \pi}{\partial t} = -\gamma \frac{\delta \Phi_p}{\delta \pi}, \quad (6)$$

где $\pi = P_z/P_0$ – безразмерный параметр порядка (P_0 – характеристическая поляризация кристалла); $\gamma = (t_i T_C)^{-1}$ – кинетический коэффициент, выступающий в качестве обратного характерного времени элементарного акта перестройки системы. Если измерять время в единицах t_i , а пространственный масштаб – в единицах r_0 (радиус взаимодействия атомов), то уравнение (6) приобретает вид

$$\frac{\partial \pi}{\partial \tau} = \Delta \pi + \alpha(p)\pi + b(p)\pi^3 - \pi^5 + \varepsilon, \quad (7)$$

где Δ – оператор Лапласа, ε – электрическое поле в безразмерных единицах. Здесь $\alpha(p)$ и $b(p)$ – безразмерные параметры, являющиеся функциями приложенного к кристаллу внешнего гидростатического давления

Ввиду случайного пространственного распределения параметра порядка по образцу для описания кинетики упорядочения системы, подвергшейся быстрому охлаждению, можно ограничиться определением среднего значения параметра порядка $\langle \pi(\mathbf{r}, \tau) \rangle \equiv \bar{\pi}(\tau)$ и двухточечной корреляционной функции $K(\mathbf{s}, \tau)$, где $\mathbf{s} = \mathbf{r}' - \mathbf{r}$. Процедура расщепления корреляторов четвертого порядка на корреляторы второго порядка, использованная нами в [21], благодаря ее универсальному характеру может быть применена и в случае, когда давление отлично от нуля ($p \neq 0$). В результате получаем замкнутую систему уравнений для функций $\bar{\pi}(\tau)$ и $K(\mathbf{s}, \tau)$:

$$\begin{cases} \frac{\partial \bar{\pi}}{\partial \tau} = \frac{1}{2} \left[\alpha(p)\bar{\pi} + 3b(p)\bar{\pi}K(\tau) - 5\bar{\pi}K^2(\tau) + b(p)\bar{\pi}^3 - 10\bar{\pi}^3K(\tau) - \bar{\pi}^5 + \varepsilon \right], \\ \frac{\partial K(\mathbf{s}, \tau)}{\partial \tau} = \Delta K(\mathbf{s}, \tau) + \left[\alpha(p) + b(p) \left(3\bar{\pi}^2 + K(\tau) \right) - 5\bar{\pi}^2 \left(2K(\tau) + \bar{\pi}^2 \right) - K^2(\tau) \right] K(\mathbf{s}, \tau). \end{cases} \quad (8)$$

Эта система содержит три параметра: электрическое поле, гидростатическое давление и температуру закалки, которые позволяют на практике управлять процессом упорядочения. Ввиду нелинейного характера правых частей данной системы она не может быть решена аналитически. Но с помощью фурье-преобразования второго уравнения она сводится к системе обыкновенных дифференциальных уравнений вида

$$\begin{cases} \frac{d\bar{\pi}}{d\tau} = \frac{1}{2} \left[\alpha(p)\bar{\pi} + 3b(p)\bar{\pi}D(\tau) - 5\bar{\pi}D^2(\tau) + b(p)\bar{\pi}^3 - 10\bar{\pi}^3D(\tau) - \bar{\pi}^5 + \varepsilon \right], \\ \frac{dD}{d\tau} = \left[\alpha_{\text{eff}}(p, \tau) + 3b(p)\bar{\pi}^2 + b(p)D(\tau) - 10\bar{\pi}^2D(\tau) - 5\bar{\pi}^4 - D^2(\tau) \right] D(\tau), \end{cases} \quad (9)$$

где $D = D(\tau) = K(0, \tau)$ – дисперсия параметра порядка. В работе [21] нами было показано, что характер сформировавшейся доменной структуры сегнетоэлектрика также зависит от среднего размера начальных неоднородностей параметра порядка $r_c(0)$, сформировавшихся еще на стадии закалки. Эволюционный характер корреляционного радиуса $r_c(\tau)$ (средний характерный масштаб упорядоченных областей) определяется временной зависимостью коэффициента $\alpha_{\text{eff}}(p, \tau)$ [21].

4. Асимптотическое поведение системы на больших временах

Наиболее явно сегнетоэлектрические свойства проявляются вблизи температуры перехода. В этом случае начальная корреляционная длина не слишком велика, т.е. выполняется неравенство $r_c^2(0) \ll 1/\alpha \ll d^2$, где d – характерный размер кристаллита. На больших временах система (9) приобретает вид

$$\begin{cases} \frac{d\bar{\pi}}{d\tau} = \frac{1}{2} \left[\alpha(p)\bar{\pi} + b(p)\bar{\pi}^3 + 3b(p)\bar{\pi}D - \bar{\pi}^5 - 10\bar{\pi}^3D - 5\bar{\pi}D^2 - \varepsilon \right], \\ \frac{dD}{d\tau} = \left[\alpha(p) + 3b(p)\bar{\pi}^2 + b(p)D - 5\bar{\pi}^4 - 10\bar{\pi}^2D - D^2 \right] D. \end{cases} \quad (10)$$

Решение системы (10) с соответствующими начальными условиями $\bar{\pi}(0) = \bar{\pi}_0$, $D(0) = D_0$ дает информацию о завершающей стадии процесса упорядочения. Но поскольку даже эта упрощенная система не может быть решена аналитически, проведем ее качественный анализ на основе понятия о фазовом портрете [9,17,21]. В отличие от сегнетоэлектриков, которые испытывают фазовый переход второго рода и под влиянием гидростатического давления могут формировать как моно-, так и полидоменные структуры [9], при фазовых переходах первого рода под давлением, если в процессе закалки не налагать на образец электрическое поле, то после ее окончания образец релаксируя будет формировать только монодоменное состояние со знаком поляризации вдоль электрического поля, которое действовало до закалки. Поэтому в настоящей работе будем рассматривать кинетику релаксации неравновесной системы, которая находится в условиях воздействия и гидростатического давления, и электрического поля с полярностью, противоположной полярности поля, действовавшего на образец в процессе закалки.

При закалке до температур, превышающих температуру Кюри ($T > T_C(p)$), когда $\alpha(p) < 0$, для обоих типов рассматриваемых сегнетоэлектриков (KNO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) на фазовом портрете имеется лишь одна особая точка, которая отвечает неупорядоченному состоянию (параэлектрическая фаза). Особый интерес представляет ситуация, если имеет место закалка в область температур ниже температуры Кюри ($T < T_C(p)$), когда $\alpha(p) > 0$. В этом случае ввиду нелинейного характера системы уравнений (10) на фазовом портрете возникает целая система особых точек и сепаратрис. В результате неравновесная

система (сегнетоэлектрик) становится очень восприимчивой к изменению начальных параметров закалки, а также управляющих параметров, воздействующих на нее в процессе релаксации к состоянию термодинамического равновесия. Следует отметить, что даже сколь угодно малое электрическое поле, накладываемое во время закалки, делает отличной от нуля среднюю начальную поляризацию и «размывает» фазовый переход. Решение асимптотической системы (10) дает координаты шести особых точек, расположенных в верхней полуплоскости (рис. 1):

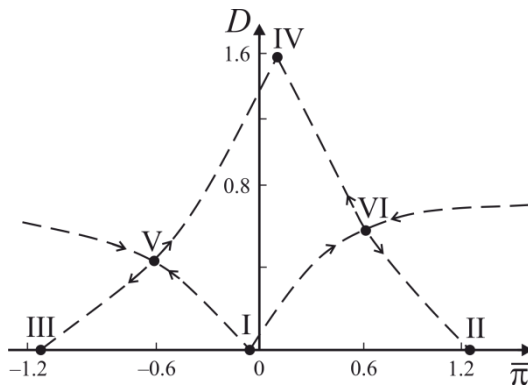


Рис. 1. Качественный фазовый портрет системы в переменных $(\bar{\pi}, D)$ с указанием особых точек и сепаратрис для $\varepsilon > 0$. Пунктирные кривые – сепаратрисы. Римскими цифрами пронумерованы особые точки системы

Точка I с координатами $(\bar{\pi} = -\varepsilon/\alpha(p), D = 0)$ является неустойчивым узлом. Поэтому чем ближе величины начальных параметров к точке I, тем с большей долей вероятности система может оказаться в метастабильном полидоменном состоянии с объемной асимметрией доменов с разными знаками вектора поляризации.

Точка II, имеющая координаты $(\bar{\pi} = \sqrt{b(p)} + (\varepsilon + \alpha(p)\sqrt{b(p)})/2b^2(p), D = 0)$, является устойчивым узлом, характеризующим однородное (моногоменное) состояние с вектором поляризации, направленным вдоль поля, наложенного на систему.

Точка III с координатами $(\bar{\pi} = -\sqrt{b(p)} + (\varepsilon - \alpha(p)\sqrt{b(p)})/2b^2(p), D = 0)$ также является устойчивым узлом и отвечает моногоменному упорядочению, но с поляризацией, направленной «против поля».

Точка IV с координатами $(\bar{\pi} = \varepsilon/2b^2(p), D = b(p) + \frac{\alpha(p)}{b(p)})$ описывает не-однородное (полидоменное) состояние, которое достаточно долго остается термодинамически стабильным. Эта точка является устойчивым узлом и отвечает полидоменной структуре с небольшой средней поляризацией, т.е. объемные доли доменов «разных знаков» близки друг другу. Небольшое смещение точки IV в область с ненулевой средней поляризацией и, как следствие, асимметрия фазового портрета вызваны влиянием электрического поля, наложенного на систему после закалки. Направление этого поля определяет, в какую сторону от оси дисперсии будет смещаться точка IV. Стоит

отметить, что из-за сложности системы (10) отыскать явный вид зависимости координаты дисперсии от величины электрического поля не удастся. Однако анализ показал, что поправка к координате дисперсии отрицательна и приближенно равна $-3\varepsilon^2$, т.е. увеличение электрического поля понижает дисперсию точки IV, что естественно с точки зрения качественного рассмотрения.

Точка V с координатами $(\bar{\pi} = -1/2(\sqrt{b(p)} + \varepsilon/\alpha(p)))$, $D = 1/4(b(p) - 2\varepsilon\sqrt{b(p)}/\alpha(p))$ является седловой («левое седло») и описывает метастабильное полидоменное состояние с превалирующей объемной долей доменов с поляризацией, обратной направлению полярной оси кристалла.

Точка VI с координатами $(\bar{\pi} = 1/2(\sqrt{b(p)} - \varepsilon/\alpha(p)))$, $D = 1/4(b(p) + 2\varepsilon\sqrt{b(p)}/\alpha(p))$ также является седловой («правое седло»), но описывает метастабильную структуру, у которой преобладающую часть занимают домены с поляризацией, направленной вдоль электрического поля. Хотя качественно данная точка слабо отличается от точки V, ее дисперсия больше, а средняя поляризация по модулю меньше. Это значит, что для точки V гидростатическое давление и электрическое поле работают «сообща», т.е. при повышении их величин левое седло смещается дальше в область с отрицательной поляризацией. Это ведет к увеличению объемной доли доменов с отрицательной поляризацией, что, как следствие, вызывает снижение дисперсии. В случае с точкой VI ситуация обратная, так как гидростатическое и полевое воздействия работают «друг против друга». При повышении давления эта точка смещается вдоль оси поляризации в сторону увеличения ее значения, однако электрическое поле как бы затормаживает данный процесс. Чем больше величина поля, тем меньше средняя поляризация, т.е. тем больше в системе возникает неоднородностей, что сопровождается повышением дисперсии.

Анализируя полученные особые точки, стоит отметить, что они не имеют больших конечных величин в отличие от точек, рассмотренных при исследовании системы, релаксирующей под влиянием только одного электрического поля [17]. Это значит, что данная система более восприимчива к внешним воздействиям, и ее особые точки находятся ближе друг к другу, чем у системы, рассмотренной в работе [17]. Таким образом, когда давление и электрическое поле действуют одновременно, то это ускоряет процесс эволюции доменной структуры к термодинамическому равновесию.

Поскольку при фазовых переходах первого рода уже в процессе закалки появляются зародыши конечного размера, то на данном этапе вероятности формирования однородного и неоднородного упорядочений в сегнетоэлектрике одинаковы. В работе [17] наблюдалась ситуация, когда изначально появлялись зародыши большого размера, и для системы более предпочти-

тельным был переход к монокристаллической структуре. Здесь же наложение гидростатического давления способствует возрастанию дисперсии под воздействием электрического поля, повышая тем самым вероятность неоднородного (поликристаллического) упорядочения системы. Таким образом, установление метастабильных и устойчивых поликристаллических структур будет более предпочтительным, чем в ранее описанной системе [17]. Отметим, что при фазовом переходе первого рода под действием приложенного давления не только изменяется температура перехода T_C , но и коэффициент $b(p)$ термодинамического потенциала системы (5) стремится к нулю. В результате электрическое поле оказывает более сильное воздействие на систему, поскольку фазовый переход первого рода приобретает черты фазового перехода второго рода.

5. Анализ полных эволюционных уравнений

Рассмотрим ситуацию, когда во время закалки на образец накладывалось электрическое поле, направленное против полярной оси кристалла ($\epsilon < 0$), а после образования начальных неоднородностей критического размера в процессе последующей релаксации в условиях всестороннего сжатия на кристалл воздействовало электрическое поле вдоль полярной оси ($\epsilon > 0$). В этом случае как начальная поляризация $\bar{\pi}_0$, так и начальная дисперсия D_0 отличны от нуля. Проследим весь процесс упорядочения системы под давлением посредством численного анализа полной системы уравнений (9) с коэффициентами, зависящими не только от давления и температуры, но и от времени $\alpha_{\text{eff}}(\tau)$. Сравним особенности релаксации образцов с коэффициентами сжимаемости разных знаков, исследуя их упорядочение при одних и тех же начальных условиях.

Вначале рассмотрим кинетику упорядочения на примере сегнетоэлектрика KNO_3 , у которого температура Кюри $T_C(p)$ с ростом давления повышается ($\gamma > 0$). Численный анализ показывает, что система может переходить в одно из термодинамически устойчивых состояний и некоторое время «зависать» в метастабильном поликристаллическом состоянии. Расчеты свидетельствуют, что в процессе закалки в кристалле формируются неоднородности, способствующие установлению устойчивой поликристаллической структуры. Небольшое гидростатическое воздействие не оказывает существенного влияния на систему, и она переходит к поликристаллическому упорядочению (рис. 2, а, кривая 1).

При повышении давления эволюция системы происходит совсем иным путем, поскольку давление начинает разрушать неоднородности, возникающие под влиянием положительного поля. В результате система переходит в промежуточное метастабильное состояние (точка V), где пребывает относительно долго, затем она устремляется к устойчивому поликристаллическому состоянию. Слабое давление не может разрушить возникающие положительные домены, поэтому сегнетоэлектрическая структура становится поликристаллической (рис. 2, а, кривая 2).

Более сильное давление разрушает формирующиеся домены на мелкие образования, которые легко переориентируются в сторону закалочного поля (рис. 2, *a*, кривая 3), однако доменная структура все равно некоторое время находится в состоянии «борьбы» между доменами разных знаков (метастабильная фаза). Нахождение системы в «виртуальном» полидоменном состоянии (рис. 2, *a*, кривые 2, 3) хорошо прослеживается на эволюционных графиках (рис. 3, *a*, 4, *a*) в виде «ступеней» или «плато». Кривая 4 на рис. 2, *a* показывает, что при достаточно большом давлении система может напрямую переходить в устойчивое монодоменное состояние, минуя множественные доменные превращения. При этом чем ближе величина налагаемого на кристалл давления к трикритическому значению, тем больше вероятность перехода системы в устойчивое монодоменное состояние.

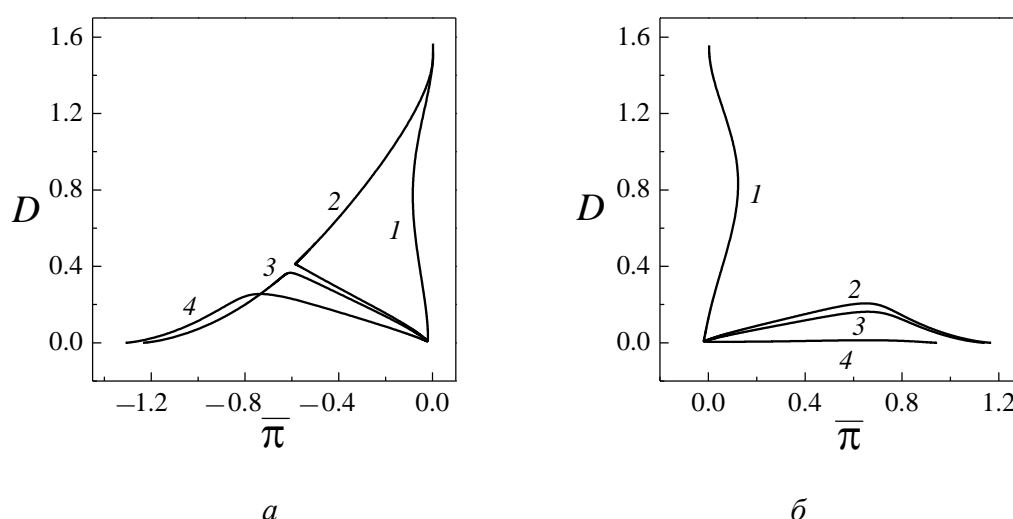


Рис. 2. Фазовый портрет системы, описывающий динамику формирования доменной структуры сегнетоэлектриков KNO_3 (*a*) и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (*б*). Здесь начальная средняя поляризация $\bar{\pi}_0 = -0.02$, начальная дисперсия $D_0 = 0.006$, параметр закалки $\alpha = 0.05$, начальный средний размер неоднородностей поляризации есть величина порядка удвоенного радиуса взаимодействия r_0 . Кривые 1–4 – фазовые траектории, описывающие процесс упорядочения для давлений соответственно $p = 0.01\tilde{p}$, $0.2\tilde{p}$, $0.25\tilde{p}$, $0.8\tilde{p}$

При рассмотрении сегнетоэлектрика $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, у которого барический коэффициент температуры перехода отрицателен ($\gamma < 0$), наблюдается обратная ситуация. Небольшое гидростатическое давление также способствует установлению полидоменной структуры (рис. 2, *б*), поскольку не может разрушить домены, возникшие на стадии закалки ($\varepsilon < 0$) и сформированные на этапе ранней релаксации ($\varepsilon > 0$). Но в отличие от кристалла KNO_3 , при незначительном повышении давления сегнетоэлектрик $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ практически напрямую переходит в стабильное монодоменное состояние, не испытывая

«кинетического торможения» вблизи седловой точки VI (рис. 2,б). Даже на эволюционных графиках тенденция к установлению «виртуальной» фазы едва прослеживается (рис. 3,б, 4,б). Это говорит о том, что относительно небольшое давление разрушает возникшие в процессе закалки неоднородности, а положительное электрическое поле переориентирует домены вдоль

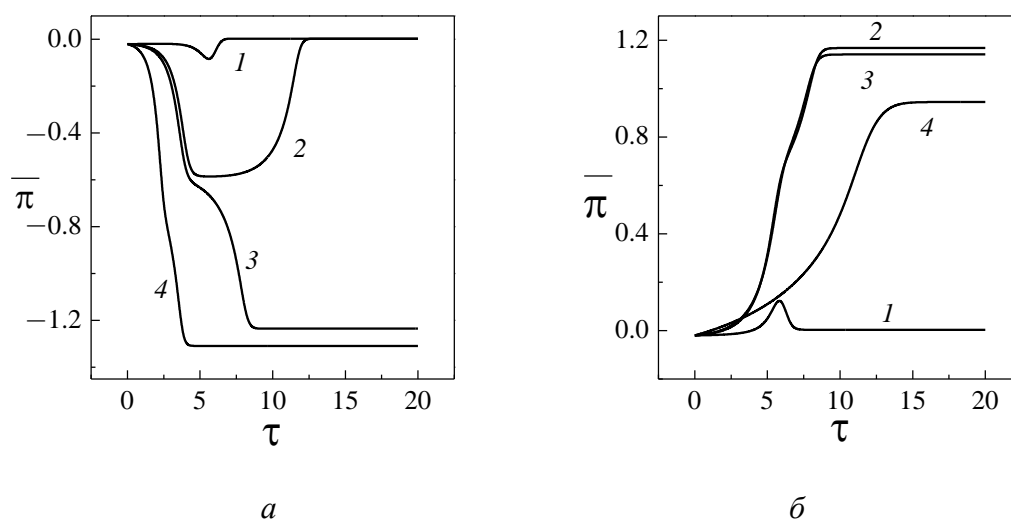


Рис. 3. Эволюция средней поляризации сегнетоэлектриков KNO_3 (а) и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (б) со временем при тех же значениях параметров, что и на рис. 2. Время измеряется в безразмерных единицах

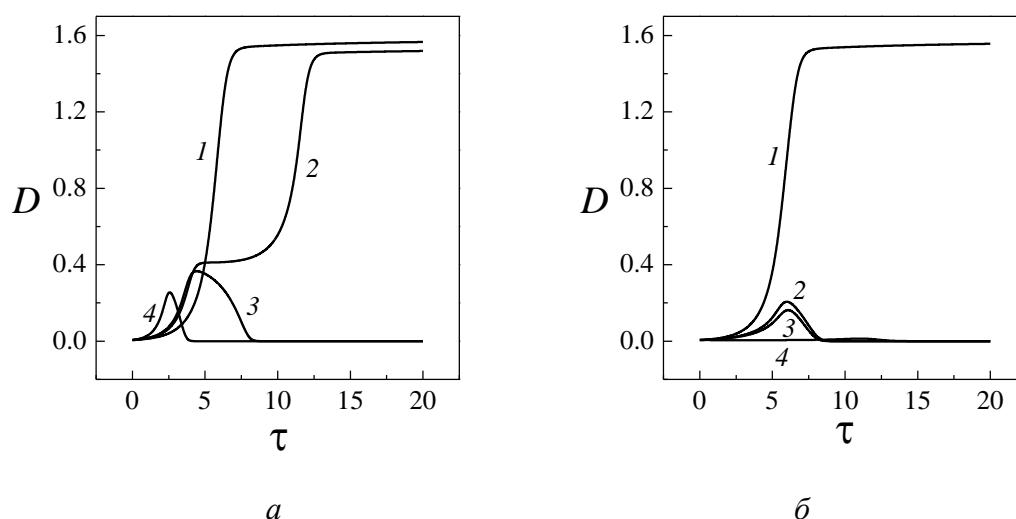


Рис. 4. Эволюция дисперсии поляризации сегнетоэлектриков KNO_3 (а) и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (б) со временем при тех же значениях параметров, что и на рис. 2. Время измеряется в безразмерных единицах

поля. Стоит заметить, что, исследуя кристалл $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в области слабых давлений, можно также наблюдать не прямые переходы системы к термоди-

намическому равновесию с пребыванием в метастабильных состояниях. Причем в подобном диапазоне давлений термодинамическая стабильная структура кристалла KNO_3 будет преимущественно полидоменной.

6. Заключение

В данной работе на примере сегнетоэлектрических кристаллов, испытывающих фазовый переход первого рода типа порядок-беспорядок, исследована кинетика упорядочения неравновесной системы под влиянием гидростатического давления. В отличие от сегнетоэлектриков, испытывающих фазовый переход второго рода [9], данные системы, релаксируя под влиянием гидростатического давления, когда электрическое поле налагается лишь во время закалки, переходит только в устойчивое монодоменное состояние. Одновременные барическое и полевое воздействия, наложенные после закалки, позволяют реализовать целый комплекс доменных структур.

В основе наших аналитических рассуждений использована ранее применявшаяся нами модель разложения функционала Гинзбурга–Ландау по степеням параметра порядка [17]. Наличие в функционале (5) двух коэффициентов, явно зависящих от давления $\alpha(p)$ и $b(p)$, показывает существенную восприимчивость систем, испытывающих фазовый переход первого рода, к внешнему гидростатическому воздействию. На основе статистического подхода, который мы ранее применяли в работах [9,17,21], нам удалось получить систему нелинейных эволюционных уравнений для средней поляризации и дисперсии. Это позволило провести качественный анализ данной системы, найти ее стационарные (особые точки II–IV) и квазистационарные состояния (точки V, VI) на основе представлений о фазовом портрете.

В работе [17] показано, что при наложении на систему одного лишь электрического поля возникают серьезные трудности с получением полидоменных структур. В данной работе мы обнаружили, что гидростатическое давление значительно облегчает этот процесс, благодаря чему может использоваться в качестве «вспомогательного» управляющего параметра для решения многих прикладных задач. Было показано, что система эволюционирует немонотонно, и для каждого сегнетоэлектрического кристалла существует диапазон значений слабого давления, в котором реализуется устойчивая полидоменная структура (точка IV). В некотором узком интервале значений система может реализовать также метастабильные состояния (точки V, VI) с ярко выраженной асимметрией объемных долей доменов разных знаков.

Показано, что относительно большое давление разрушает возникающие в системе неоднородности, способствуя установлению монодоменного упорядочения, как и в случае сегнетоэлектриков, испытывающих фазовый переход второго рода типа порядок-беспорядок [9]. Отмечено, что в кристаллах KNO_3 с положительным коэффициентом сжимаемости всестороннее давление способствует закалочному полю, разрушая возникающие домены «обратного» знака. А в кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с отрицательным барическим

коэффициентом температуры гидростатическое воздействие способствует переполяризации образца в сторону электрического поля, приложенного во время релаксации. Следовательно, гидростатическое давление облегчает условия реализации как устойчивых (моно- и полидоменных), так и метастабильных полидоменных структур.

1. В.Н. Нечаев, А.В. Висковатых, Вестник ВГТУ **9**, № 1, 108 (2013).
2. К.А. Воротилов, А.С. Сигов, ФТТ **54**, 843 (2012).
3. А.А. Семенов, А.И. Дедык, П.Ю. Белявский, А.Б. Устинов, А.А. Никитин, И.Л. Мыльников, М.С. Иванов, Н.Ю. Фирсова, Л.Ю. Фетисов, А.В. Кудрявцев, Современные проблемы науки и образования № 1 (2013).
4. Л.Н. Ахтулова, А.Л. Ахтулов, Н.Н. Петухова, С.И. Смирнов, Е.Н. Леонов, Омский научный вестник № 3 (133), 86 (2014).
5. A. Gruverman, A. Kholkin, Rep. Prog. Phys. **69**, 2443 (2006).
6. W. Li, M. Alexe, Appl. Phys. Lett. **91**, 262903 (2007).
7. X.J. Lou, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 012207 (2008).
8. J.Y. Jo, H.S. Han, J.G. Yoon, T.K. Song, S.H. Kim, T.W. Noh, Phys. Rev. Lett. **99**, 267602 (2007).
9. О.Ю. Мазур, Л.И. Стефанович, В.М. Юрченко, ФТТ **57**, 1358 (2015).
10. K. Gesi, K. Ozawa, Y. Takagi, J. Phys. Soc. Jpn. **20**, 1773 (1965).
11. B.L. Davis, L.H. Adams, J. Phys. Chem. Solids **24**, 787 (1963).
12. E. Rapoport, G. Kennedy, J. Phys. Chem. Solids **26**, 1995 (1965).
13. T. Yanagi, J. Phys. Soc. Jpn. **20**, 1351 (1965).
14. С.К. Асадов, И.П. Василенко, Э.А. Завадский, Б.М. Тодрис, ФТТ **8**, 1623 (1996).
15. B.T. Matthias, J.P. Remeika, Phys. Rev. **103**, 262 (1956).
16. V.M. Gaba, Acta Phys. Pol. **A117**, 126 (2010).
17. О.Ю. Мазур, Л.И. Стефанович, В.М. Юрченко, ФТТ **58**, 1543 (2016).
18. И.С. Желудев, Основы сегнетоэлектричества, Атомиздат, Москва (1973).
19. М. Лайнс, А. Гласс, Сегнетоэлектрики и родственные им материалы, Мир, Москва (1981).
20. Л.Д. Ландау, И.М. Халатников, ДАН СССР **96**, 469 (1954).
21. О.Ю. Мазур, Л.И. Стефанович, В.М. Юрченко, ФТТ **57**, 562 (2015).

O.Yu. Mazur, L.I. Stefanovich

EFFECT OF HYDROSTATIC PRESSURE ON THE KINETICS OF ORDERING OF FERROELECTRICS UPON FIRST-ORDER PHASE TRANSITIONS

The kinetics of formation of a domain structure in a weak quasi-stationary external electric field under hydrostatic pressure has been considered in the framework of the phenomenological Ginzburg–Landau model using the example of the potassium nitrate KNO_3 and ammonium sulfate $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ crystals that undergo the first-order ferroelectric phase transition of the order-disorder type. Analysis of the kinetics of the ordering system at all stages is carried out with the aid of numerical methods because of the nonlinearity of the equations obtained. The evolutionary curves for the long-range order

parameter and its dispersion show that the electric field and the hydrostatic pressure imposed on a system stabilize the heterogeneity of structures formed in the course of quenching. It is shown that the formation of nonequilibrium polydomain structures of the asymmetric type is possible at certain control parameters.

Keywords: ferroelectric, kinetics, order parameter, hydrostatic pressure, electric field, monodomain structure, polydomain structure, evolution curves

Fig. 1. A qualitative phase portrait of the system in the variables $(\bar{\pi}, D)$ with indication of singular points and separatrices for $\varepsilon > 0$. The dashed curves are separatrices. The Roman numerals denote singular points of the system

Fig. 2. Phase portrait of the system that describes the dynamics of the formation of domain structure in the potassium nitrate KNO_3 (a) and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (b) ferroelectric crystal. The average initial polarization is $\bar{\pi}_0 = -0.02$, the initial dispersion is $D_0 = 0.006$, the quenching parameter is $\alpha = 0.05$, the average initial size of the polarization inhomogeneities is of the order of twice the radius of interaction r_0 . Curves 1–4 are the phase trajectories that describe the process of ordering and correspond to the pressures of $p = 0.01\tilde{p}$, $0.2\tilde{p}$, $0.25\tilde{p}$, $0.8\tilde{p}$, respectively

Fig. 3. Evolution curves for the average polarization of the potassium nitrate KNO_3 (a) and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (b) ferroelectric over time for the same parameters as in Fig. 2. The time is measured in dimensionless units

Fig. 4. Evolution curves for the polarization dispersion of the potassium nitrate KNO_3 (a) and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (b) ferroelectric over time for the same parameters as in Fig. 2. The time is measured in dimensionless units

PACS: 52.80.Wq, 52.90.+b

А.И. Вовченко, Л.Ю. Демиденко

МЕХАНИЗМ СИЛОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОБЪЕКТ ОБРАБОТКИ ПРИ ЭЛЕКТРОВЗРЫВЕ В ОГРАНИЧЕННЫХ ОБЪЕМАХ

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины

Статья поступила в редакцию 19 мая 2016 года

На основании экспериментальных исследований и теоретических оценок выявлен и установлен обобщенный безразмерный параметр γ , характеризующий основной механизм силового воздействия на объект обработки при высоковольтном электрическом разряде (ВЭР) в ограниченных замкнутых объемах в диапазонах изменения запасенной энергии накопителя от 250 до 1250 J и объемов камер $(0.58-2.0) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Обосновано, что для ВЭР в ограниченных замкнутых объемах при абсолютных значениях обобщенного безразмерного параметра $\gamma \leq 0.75$ преобладающим силовым механизмом, воздействующим на объект обработки, является квазистатическое давление P_{ks} , абсолютная величина которого зависит от параметра γ , а именно P_{ks} уменьшается с ростом γ .

Ключевые слова: разрядно-импульсные технологии, высоковольтный электрический разряд, камера ограниченного объема, механизм импульсного нагружения объекта, волна сжатия, квазистатическое давление, парогазовая полость, датчик эффективности силового воздействия, прогиб пластины

На підставі експериментальних досліджень і теоретичного оцінювання виявлено і встановлено узагальнений безрозмірний параметр γ , що характеризує основний механізм силової дії на об'єкт обробки при високовольтному електричному розряді (ВЕР) в обмежених замкнутих об'ємах у діапазонах змінювання запасеної енергії накопичувача від 250 до 1250 J і об'ємів камер $(0.58-2.0) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Обґрунтовано, що для ВЕР в обмежених замкнутих об'ємах за абсолютних значень узагальненого безрозмірного параметра $\gamma \leq 0.75$ переважним силовим механізмом, діючим на об'єкт обробки, є квазістатичний тиск P_{ks} , абсолютна величина якого залежить від параметра γ , а саме P_{ks} зменшується зі зростанням γ .

Ключові слова: розрядно-імпульсні технології, високовольтний електричний розряд, камера обмеженого об'єму, механізм імпульсного навантаження об'єкта, хвиля стиску, квазістатичний тиск, парогазова порожнина, датчик ефективності силової дії, прогин пластины

При использовании разрядно-импульсных технологий (РИТ) на базе ВЭР в жидкости, как правило, электрический разряд осуществляется либо в открытых камерах большого объема (условно назван «безграничный

объем»), либо в ограниченных замкнутых или частично замкнутых объемах жидкости [1–3]. При этом применяются две технологические схемы воздействия на обрабатываемый объект: высоковольтный разряд между двумя электродами и разряд с высоковольтного электрода на объект обработки. При ВЭР в «безграничных объемах» основными силовыми факторами воздействия на объект обработки являются волны сжатия как в канале разряда, так и в среде, и гидротоки жидкости в зависимости от взаимного расположения канала разряда и объекта обработки. Для случая ВЭР в ограниченных замкнутых объемах долевое участие силового воздействия (ударной волны, гидротока и квазистатического давления) на объект обработки, по мнению многих исследователей, изменяется в зависимости от объема камеры, расположения канала разряда внутри камеры, энергии ВЭР, времени выделения энергии и т.п. [3,4]. Однако закономерности этих изменений до конца не выяснены. Поэтому актуален вопрос исследования физического механизма импульсного нагружения объектов обработки при ВЭР в ограниченных объемах.

Изучение происходящих явлений при ВЭР в ограниченных замкнутых объемах имеет не только научный, но и практический интерес, поскольку от механизма воздействия на объект обработки зависит эффективность конкретных РИТ.

В свете изложенного цель настоящей работы состоит в выявлении и установлении на базе экспериментальных исследований обобщенных параметров, характеризующих основной механизм силового воздействия на объект обработки в РИТ при ВЭР в замкнутых ограниченных объемах.

Экспериментальные исследования проводили в цилиндрической разрядной камере (рис. 1) с внутренним диаметром 70 мм, длиной 500 мм и толщиной стенок 15 мм. Электродная система (типа «острие–острие с коаксиальным токоподводом») располагалась вдоль оси камеры и была смонтирована на съемной части (крышке) камеры. С целью устранения неустойчивости и повышения эффективности разряда применяли иницирование ВЭР микропроводником, для чего каждый из противоположных электродов обеспечивали возможностью фиксировать микропроводник.

В качестве объекта обработки и одновременно датчика эффективности силового воздействия использовали тонкую (толщина 0.75 мм) круглую (диаметр 25 мм) свободно деформируемую пластину (мембрану) из меди М1, жестко заземленную по контуру.

Для изменения объема разрядной камеры в диапазоне $(0.58–2.0) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ внутрь цилиндрической разрядной камеры вставляли сменные вставки, с помощью которых изменяли объем. При этом расстояние от канала разряда до объекта обработки (мембраны) сохраняли постоянным для всех исследуемых камер. Об эффективности воздействия ВЭР на объект обработки при различных условиях судили по величине максимального

прогиба в центре круглой пластины, защемленной по контуру в устройствах крепления, которые, в свою очередь, герметично фиксировали на боковой и торцевой стенках камеры (рис. 1).

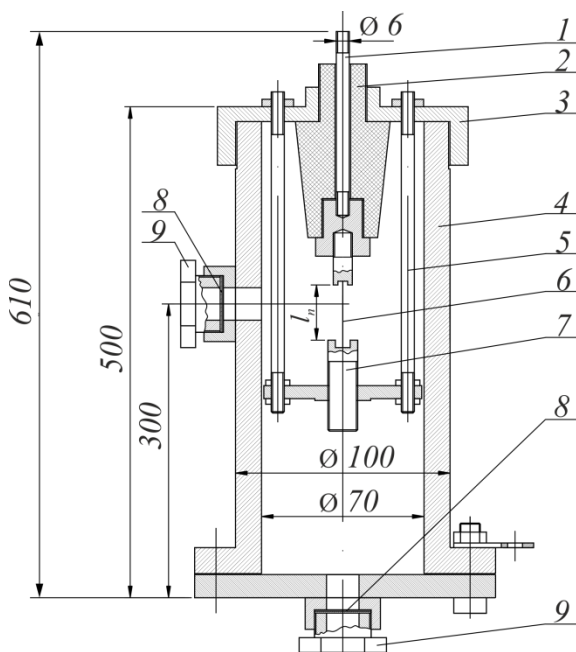


Рис. 1. Схема устройства разрядной камеры: 1 – потенциальный (плюсовой) электрод; 2 – изолятор; 3 – крышка камеры; 4 – корпус камеры; 5 – шпилька; 6 – микропроводник; 7 – минусовый электрод; 8 – объект обработки (пластина); 9 – фиксирование устройства крепления пластины

Наибольший интерес с практической точки зрения представляет максимальное давление на пластину, которое в зависимости от условий выделения энергии может определяться, как отмечалось выше, различными силовыми факторами. Согласно [3] в замкнутых камерах малого объема, соизмеримого с максимальным объемом послеразрядной парогазовой полости (ПГП) при ее пульсации в «безграничном объеме», механизм квазистатического давления (от развития ПГП)

является основным, определяющим эффективность процесса деформирования.

Из условия обеспечения «малого объема» [3] для различных объемов разрядной камеры выбирали энергию ВЭР, при которой объем ПГП при ее свободном развитии в

«безграничном объеме» соизмерим с объемом камеры. Максимальный радиус парогазовой полости a_m определяли из выражения [5]:

$$a_m = \alpha \left[0.26 \exp \left(- \frac{2 l P_0^{1/3}}{3 W_\tau^{1/3}} \right) + 0.14 \right]^\lambda, \quad (1)$$

где a_m – условный радиус, который имела бы ПГП при ВЭР с величиной выделившейся электрической энергии W_τ при ее пульсации в «безграничном объеме», м; α , λ – параметры, зависящие от геометрической формы ПГП; W_τ – выделившаяся электрическая энергия, величину которой определяли экспериментально по осциллограммам разрядного тока и напряжения, J; P_0 – гидростатическое давление, которое принимали равным атмосферному, Па; l – длина микропроводника (равна разрядному промежутку), м.

При условии $W_\tau/l > 1 \text{ кДж} \cdot \text{м}^{-1}$ геометрической формой ПГП была в основном сфера [5], и для нее при $\lambda = 1/3$

$$\alpha = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{W_\tau}{P_0} \right)^{1/3}, \quad (2)$$

Результаты расчетов приведены в табл. 1. Представленные расчетные данные показывают, что для исследуемых разрядных камер выполняются условия «малого объема» для энергий ВЭР в диапазоне от 125 до 1000 Дж. При таких условиях можно предположить, что максимальное давление, действующее на пластину, характеризуется давлением сжатия жидкости, расширяющейся парогазовой полостью, т.е. квазистатическим давлением.

Таблица 1

Результаты расчета объема ПГП при ее свободном развитии

$W_0, \text{ Дж}$	125	250	400	500	750	1000
$W_\tau, \text{ Дж}$	118	178	282	312	420	605
$W_\tau/l, \text{ кДж} \cdot \text{м}^{-1}$	3.9	6.2	9.4	12	17	23.5
$V_{\max} \cdot 10^{-3}, \text{ м}^3$	0.47	0.71	1.13	1.24	1.68	2.42

Для подтверждения вышеизложенного были проведены предварительные сравнительные эксперименты* в широком диапазоне энергий ВЭР в разрядной камере объемом $2.0 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ с измерением максимального прогиба двух пластин, расположенных на стенке камеры и на днище (рис. 1). Результаты показали, что с разбросом до 5% остаточный прогиб мембран одинаков.

В табл. 2 приведены усредненные значения максимальных прогибов пластин w_1 (на стенке камеры) и w_2 (на днище), полученные при разных энергиях ВЭР W_0 . Равенство максимальных прогибов мембран в торце и на стенке камеры, на взгляд авторов, подтверждает предположение о том, что основным силовым фактором в исследуемом диапазоне энергий и объеме камеры является квазистатическое давление, а вклад волны сжатия в работу деформации несущественный. В противном случае максимальный прогиб двух мембран был бы различным ввиду отличающихся более чем в 4 раза величин амплитуды волны сжатия соответственно на стенке камеры и ее торце [6].

В дальнейшем экспериментально исследовали влияние энергии ВЭР W_0 на величину относительного прогиба h/d пластины (где h – величина максимального прогиба, мм; d – диаметр отверстия матрицы (устройства

* В проведении экспериментальных исследований принимали участие ведущие инженеры ИИПТ НАН Украины А.Д. Блащенко, Е.К. Гнатенко, Е.П. Разменов.

крепления), mm) в закрытых камерах разных объемов. Изменение энергии W_0 достигали соответствующим изменением емкости конденсаторной батареи C , что позволяло поддерживать амплитуду волны сжатия, воздействующую на пластину на стенке камеры, практически неизменной во всем диапазоне изменения энергии W_0 [7]. При этом начальное напряжение U_0 оставалось постоянным: $U_0 = 20 \cdot 10^3$ V. Длина разрядного промежутка во всех случаях была $l = 3 \cdot 10^{-2}$ m.

Таблица 2

Усредненные значения максимальных прогибов пластин

W_0 , J	250	400	500	750	1000
w_1 , mm	2.40	2.82	3.00	3.22	3.44
w_2 , mm	2.50	2.80	3.02	3.20	3.44

Как уже отмечалось, оценку эффективности силового воздействия на объект обработки в камерах разных объемов проводили по относительным величинам прогиба, при этом число повторения опытов при постоянной величине энергии было не менее пяти.

Результаты проведенных экспериментов для камер разных объемов представлены на рис. 2 в виде зависимостей величины относительного прогиба пластины h/d от энергии емкостного накопителя W_0 . Из графиков видно, что с ростом энергии накопителя W_0 относительный прогиб увеличивается, что свидетельствует о повышении эффективности силового воздействия для камер всех объемов. Точно так же с уменьшением объема камеры эффективность силового воздействия при одной и той же запасенной энергии возрастает, что приводит к увеличению относительного прогиба пластины. Например, при $W_0 = 500$ J величина относительного прогиба $h/d = 0.17$ при $V = 1.6 \cdot 10^{-3}$ m³; 0.19 – при $V = 1.06 \cdot 10^{-3}$ m³ и 0.21 – при $V = 0.58 \cdot 10^{-3}$ m³.

В дальнейшем по результатам проведенных экспериментов для выбранного диапазона изменения энергии W_0 определяли влияние отношения объема камеры к объему парогазовой полости V_k/V_p (для удобства обозначим это отношение как обобщенный безразмерный параметр $\gamma = V_k/V_p$, где V_k – объем разрядной камеры, m³; V_p – объем парогазовой полости при ее свободном развитии, m³) на величину относительного прогиба пластины для камер разных объемов.

Полученные результаты представлены на рис. 3. Проведенная аппроксимация экспериментальных данных (обозначены точками) показана на рисунке степенной зависимостью, описываемой уравнением

$$h/d = 0.16\gamma^{-0.237}, \quad (3)$$

достоверность аппроксимации $R^2 = 0.972$.

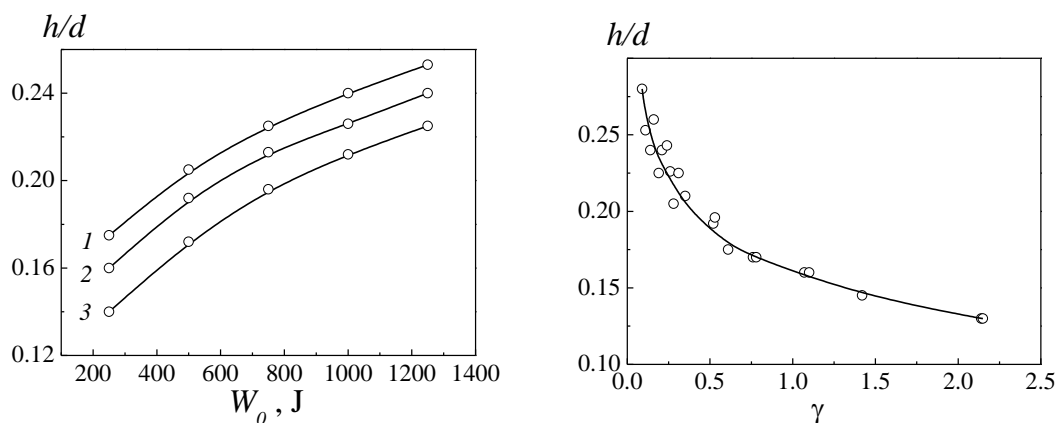


Рис. 2. Зависимость величины относительного прогиба пластины от энергии емкостного накопителя W_0 для камер различных объемов V , 10^{-3} м^3 : 1 – 0.58, 2 – 1.06, 3 – 1.6

Рис. 3. Зависимость относительного прогиба пластины от безразмерного обобщенного параметра $\gamma = V_k/V_p$

Анализ зависимости (рис. 3) показывает, что вначале с ростом безразмерного обобщенного параметра γ до значения $\gamma < 0.75$ относительный прогиб пластины достаточно интенсивно падает. При дальнейшем повышении параметра γ в диапазоне $\gamma > 0.75$ градиент изменения величины относительного прогиба h/d резко уменьшается. Так, при повышении γ в этом диапазоне более чем в 3.3 раза величина относительного прогиба h/d изменяется всего на 21%.

Это доказывает, что при малых значениях γ основным механизмом воздействия на объект обработки является квазистатическое давление, которое существенно превосходит амплитуду волны сжатия. С увеличением объема камеры и, следовательно, при возрастании γ давление от сжатия жидкости парогазовой полостью падает, и в процесс деформирования мембраны включается давление, создаваемое волной сжатия, особенно если расстояние от канала разряда до заготовки, как в нашем случае, остается постоянным. Поэтому дальнейший рост γ не приводит к существенному снижению величины деформации. Сказанное наглядно иллюстрируется табл. 3.

Таблица 3

Расчетные значения квазистатического давления P_{ks} и максимального давления от волны сжатия P_{\max} в зависимости от величины γ

$W_0, \text{ J}$	1000					500			
γ	0.22	0.30	0.40	0.61	0.75	0.47	0.63	0.74	1.1
$P_{ks} \cdot 10^5, \text{ N/m}^2$	851	729	632	512	408	601	516	447	324
$P_{\max} \cdot 10^5, \text{ N/m}^2$	212					185			

Оценку величины квазистатического давления проводили с использованием рекомендаций работы [4] из уравнения баланса энергии для случая, когда вся рассматриваемая энергия перейдет в потенциальную энергию сжатой жидкости.

При расчете максимальной амплитуды давления в волне сжатия использовали подход и соотношение, полученное в работе [7]:

$$P_{\max} = \frac{b_1(\Pi_k) \rho_1^{3/8} U_0^{5/4} C^{1/4}}{\sqrt{r} L^{3/8} l^{5/8}} \text{ при } r \leq 2.5l. \quad (4)$$

Здесь r – расстояние от оси канала разряда до боковой стенки камеры (мембраны), равное 35 mm; ρ_1 – плотность жидкости, kg/m^3 ; L – индуктивность разрядного контура, H; $b_1(\Pi_k)$ – коэффициент:

$$b_1(\Pi_k) \approx \Pi_k^{0.25}, \quad (5)$$

где Π_k – критерий подобия:

$$\Pi_k = \frac{Al}{U_0^2 \pi \sqrt{LC}}, \quad (6)$$

где A – искровая постоянная для разрядов, инициируемых микропроводником, равная $0.25 \cdot 10^5 \text{ V}^2 \cdot \text{s/m}^2$.

На основании экспериментальных данных и теоретических оценок делаем вывод о том, что величина γ может быть принята за обобщенный безразмерный параметр, характеризующий основной механизм силового воздействия при ВЭР в ограниченных объемах в диапазоне изменения запасенной энергии от 250 до 1250 J и объемов камер $(0.58\text{--}2.0) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$.

Выводы

1. Установлен обобщенный безразмерный параметр $\gamma = V_k/V_p$, характеризующий основной механизм силового воздействия на объект обработки в РИТ с ВЭР в ограниченных замкнутых объемах в рассматриваемых диапазонах объемов камер и запасенной энергии накопителя.

2. Обосновано, что для ВЭР в ограниченных замкнутых объемах при абсолютных значениях обобщенного безразмерного параметра $\gamma \leq 0.75$ преобладающим силовым механизмом, воздействующим на объект обработки, является квазистатическое давление P_{ks} . При этом абсолютная величина P_{ks} зависит от параметра γ , а именно P_{ks} уменьшается с ростом γ .

1. Н.В. Старков, ЭОМ **50**, № 1, 115 (2014).
2. Б.В. Мершин, Электрогидравлическая обработка машиностроительных изделий, Машиностроение, Ленинград (1985).

3. В.Н. Чачин, В.Л. Шадуя, А.Ю. Журавский, Г.И. Здор, Электрогидроимпульсное формообразование с использованием замкнутых камер, Наука и техника, Минск (1985).
4. Б.Я. Мазуровский, А.Н. Сизев, Электрогидравлический эффект в листовой штамповке, Наукова думка, Киев (1983).
5. А.И. Вовченко, В.В. Кучеренко, В.В. Шамко, ПМТФ № 6, 58 (1978).
6. Г.А. Барбашова, А.И. Вовченко, Вісник НТУ «ХП». Серія: Техніка та електрофізика високих напруг, НТУ «ХП», Харьков, 2013, № 60 (1033), с. 31–37.
7. Е.В. Кривицкий, Динамика электровзрыва в жидкости, Наукова думка, Киев (1986).

A.I. Vovchenko, L.Yu. Demidenko

THE MECHANISM OF THE FORCE ACTION ON THE OBJECT TO BE PROCESSED BY ELECTRIC EXPLOSION IN LIMITED VOLUMES

The experimental tests and theoretical studies allow revealing and establishing of a generalized dimensionless parameter γ that characterizes the basic mechanism of the force action on the object to be processed during a high-voltage electric discharge (HVED) in confined limited volumes. The stored energy ranges from 250 to 1250 J and the volumes of chambers are $(0.58\text{--}2.0) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$. It is proved that the prevailing force mechanism affecting the object to be processed is quasi-static pressure P_{ks} in the case of HVED in confined closed volumes at the absolute values of the generalized dimensionless parameter $\gamma \leq 75$. Thus, the absolute value of the quasi-static pressure depends on γ ; namely, P_{ks} decreases with increasing γ .

Keywords: discharge-pulse technology, high-voltage electric discharge, chamber of confined volume, pulse loading mechanism, compression wave, quasistatic pressure, steam-gas cavity, sensor of force impact efficiency, plate deflection

Fig. 1. Discharge chamber: 1 – potential (positive) electrode; 2 – insulator; 3 – cover; 4 – housing; 5 – stud; 6 – microconductor; 7 – negative electrode; 8 – the object being treated (plate); 9 – fixing of the plate mounting device

Fig. 2. Relative deflection of the plate vs. the storage capacitor energy W_0 at the varied chamber volume $V, \text{ m}^3$: 1 – $0.58 \cdot 10^{-3}$, 2 – $1.06 \cdot 10^{-3}$, 3 – $1.6 \cdot 10^{-3}$

Fig. 3. Relative deflection of the plate vs. generalized dimensionless parameter $\gamma = V_k/V_p$

PACS: 31.15.-p, 02.70.Wz

С.М. Орел

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ ДВУХЦЕНТРОВЫХ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОТ РАССТОЯНИЯ МЕЖДУ ЯДРАМИ

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

Статья поступила в редакцию 11 октября 2016 года

Предложен эффективный алгоритм получения с использованием компьютерной алгебры аналитических выражений для матричных элементов двухцентровых обменных интегралов в базисе одночастичных волновых функций слэтеровского типа. Приведены результаты расчета величин некоторых двухцентровых интегралов, иллюстрирующие высокую точность вычислений при различных сочетаниях параметров Слэтера.

Ключевые слова: обменный интеграл, компьютерная алгебра, разложение Неймана

Запропоновано ефективний алгоритм отримання з використанням комп'ютерної алгебри аналітичних виразів для матричних елементів двоцентрових обмінних інтегралів у базисі одночастинкових хвильових функцій слетерівського типу. Наведено результати розрахунку величин деяких двоцентрових інтегралів, що ілюструють високу точність обчислень при різних сполученнях параметрів Слетера.

Ключові слова: обмінний інтеграл, комп'ютерна алгебра, розкладання Неймана

Введение

Непосредственное вычисление многоцентровых матричных элементов квантовой теории молекул в базисе функций слэтеровского типа является сложной математической задачей. С развитием теории вычисления многоцентровых интегралов появляются новые методы, совершенствование которых направлено на достижение максимальной эффективности и точности расчетов [1–4]. Для повышения точности вычислений и получения аналитических выражений используются возможности компьютерной алгебры [1,3,5], реализованные в таких программах, как Mathematica, Maple и др.

Особое место в ряду многоцентровых интегралов занимают двухцентровые. Известно, что двухцентровые кулоновский и гибридный интегралы можно вычислить в замкнутом виде [6] и их величины могут быть определены с высокой точностью. По сравнению с методами, использующими численное интегрирование, эти расчеты требуют больших затрат машинного

времени, но их точность остается высокой для многих сочетаний одночастичных атомных орбиталей (АО), что позволяет использовать результаты для оценки эффективности численных методов. Получение же аналитических зависимостей обменных интегралов от расстояния между ядрами является весьма сложной задачей, что хорошо иллюстрирует пример расчета с одночастичными $1s$ -функциями, приведенный в [6]. Вследствие этого символьные вычисления используются на промежуточных этапах, но на завершающем этапе расчета применяются численные методы интегрирования (см., например, [1]). В настоящей работе предложен алгоритм построения последовательности вычислений, позволяющий получить для обменных интегралов аналитические выражения.

Оптимизация вычислений двухцентровых обменных интегралов

Расчеты проводили с использованием разложения Неймана, которое в эллипсоидных координатах имеет вид

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{2}{R} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{M=-k}^k (-1)^M (2k+1) \left[\frac{(k-|M|)!}{(k+|M|)!} \right]^2 P_k^{|M|}(\min(\mu_1, \mu_2)) \times \\ \times Q_k^{|M|}(\max(\mu_1, \mu_2)) P_k^{|M|}(v_1) P_k^{|M|}(v_2) \exp(iM(\varphi_1 - \varphi_2)), \quad (1)$$

где $P_k^{|M|}$ и $Q_k^{|M|}(x) = (1-x^2)^{|M|/2} \frac{d^{|M|}}{dx^{|M|}} Q_k(x)$ — присоединенные функции

Лежандра первого и второго рода [7]. Переход от сферических полярных координат с центрами на атомах A и B , отстоящих друг от друга на расстоянии R , к эллипсоидным координатам осуществляли по формулам

$$r_A = \frac{R}{2}(\mu + v), \quad r_B = \frac{R}{2}(\mu - v), \quad \cos \theta_A = \frac{1 + \mu v}{\mu + v}, \quad \cos \theta_B = \frac{\mu v - 1}{\mu - v}. \quad (2)$$

В качестве базисных использовали нормированные АО слэтеровского типа [6]:

$$\psi(\zeta, \mathbf{r}) = N r^{n-1} \exp(-\zeta r) P_l^{|m|}(\cos \theta) \exp(im\varphi). \quad (3)$$

Рассмотрим вклад от k -го члена ряда (1) при $M = m_A - m_B$ и $m_A + m'_A = m_B + m'_B$ в искомый обменный интеграл:

$$\langle \psi(\zeta_A) \psi(\zeta_B) | \psi(\zeta'_A) \psi(\zeta'_B) \rangle_k = \\ = \int_1^{\infty} d\mu_1 \int_1^{\infty} d\mu_2 \exp(-\alpha\mu_1 - \beta\mu_2) \int_{-1}^1 dv_1 \int_{-1}^1 dv_2 \exp(-\gamma v_1 - \gamma v_2) F_k(\mu_1, \mu_2, v_1, v_2), \quad (4)$$

где $\alpha = R(\zeta_A + \zeta_B)/2$, $\gamma = R(\zeta_A - \zeta_B)/2$, $\beta = R(\zeta'_A + \zeta'_B)/2$, $\delta = R(\zeta'_A - \zeta'_B)/2$. Функция $F_k(\mu_1, \mu_2, \nu_1, \nu_2)$ представляет собой сумму, каждое слагаемое которой содержит произведения вида $\nu_1^p P_k^{[M]}(\nu_1) \nu_2^{p'} P_k^{[M]}(\nu_2)$. Для одночастичных s -орбиталей максимальная величина p равна $p_{\max} = n_A + n_B$, поэтому при $\gamma = 0$ вклады в обменные интегралы от членов ряда (1) с $k > p_{\max}$ тождественно равны нулю, т.е. эти интегралы могут быть вычислены в замкнутом виде.

Можно показать, что указанное ограничение на величину k реализуется при любых допустимых сочетаниях АО, а если к тому же квантовые числа n , l , m у орбиталей ψ_A и ψ_B совпадают, интегралы с нечетными $k < 2n_A$ тоже обращаются в нуль. Например, в обменный интеграл $\langle 1s_A 1s_B | 2p_A 1s_B \rangle$ при $\zeta_A = \zeta_B = \zeta'_B = \zeta'_A = 1$ дают отличные от нуля вклады только два члена разложения (1) с $k = 0, 2$, а его зависимость от R имеет вид

$$\begin{aligned} \langle 1s_A 1s_B | 2p_A 1s_B \rangle = & \left[\frac{5}{16} R - \frac{23}{40} R^2 - \frac{3}{10} R^3 - \frac{1}{30} R^4 + \right. \\ & \left. + \left(\frac{3}{5} + \frac{6}{5} R + R^2 + \frac{2}{5} R^3 + \frac{1}{15} R^4 \right) (\ln(R) + C) \right] \exp(-2R) + \\ & + \left(\frac{3}{5} - \frac{6}{5} R + R^2 - \frac{2}{5} R^3 + \frac{1}{15} R^4 \right) Ei(-4R) \exp(2R) - \left(\frac{6}{5} - \frac{2}{5} R^2 + \frac{2}{15} R^4 \right) Ei(-2R), \end{aligned} \quad (5)$$

где C – постоянная Эйлера, Ei – интегральная показательная функция [7].

Функция $Q_k^{[M]}(\mu)$ имеет логарифмическую особенность, которая существенно усложняет вычисление обменных интегралов [6]. Эффективный способ решения этой проблемы проиллюстрируем на примере вычисления интеграла вида

$$I = \int_1^\infty y^n P_k(y) \exp(-ay) dy \int_y^\infty x^m Q_k(x) \exp(-bx) dx. \quad (6)$$

Чтобы исключить появление в подынтегральных выражениях функций Ei , проинтегрируем уравнение (6) по частям, тогда

$$\begin{aligned} I = & \int_1^\infty y^n P_k(y) \exp(-ay) dy \int_1^\infty x^m Q_k(x) \exp(-bx) dx + \\ & + \int_1^\infty x^m Q_k(x) \exp(-bx) dx \int_1^x y^n P_k(y) \exp(-ay) dy. \end{aligned} \quad (7)$$

Основная часть затрат машинного времени обусловлена теперь вычислением интегралов от функций вида $x^n \exp(-bx) \ln \frac{x+1}{x-1}$, входящих в $Q_k(x)$, поэтому целесообразно заменить процедуру интегрирования таких функций на дифференцирование по параметру b :

$$\int_1^{\infty} x^n \exp(-bx) \ln \frac{x+1}{x-1} dx = (-1)^n \frac{d^n}{db^n} \times \int_1^{\infty} \exp(-bx) \ln \frac{x+1}{x-1} dx = (-1)^n \frac{d^n}{db^n} \frac{\ln(2b) + C + \exp(2b) Ei(-2b)}{b \exp(b)}. \quad (8)$$

Результаты и их обсуждение

При $\gamma = 0$ (или $\delta = 0$) величины обменных интегралов могут быть рассчитаны с очень высокой точностью (таблица), а полученные аналитические выражения позволяют исследовать зависимости таких матричных элементов от расстояния между центрами (рисунок). Как показали многочисленные

Таблица

Обменные интегралы

№ п/п	Матричный элемент	R , а.е.	Вычисленное значение	Результаты расчетов других авторов
1	$\langle 2s2s 2s2s \rangle$	1.0	0.0015122863709859	0.0015122863709859 [1]
2	$\langle 2p2p 2p2p \rangle$	2.0	0.0439915210016	0.0439910 [5]
3	$\langle 2p1s 2p1s \rangle$	1.0	0.1720662274608	0.1720662 [5]
4	$\langle 1s_A 1s_B 1s_A 1s_B \rangle$	2.0	0.0113974633651	0.01139799 [2]

Примечания:

1. Все величины даны в атомных единицах.
2. Параметры ζ : 1 – $\zeta_A = \zeta_B = 5$, $\zeta'_A = \zeta'_B = 0.01$; 2, 3 – $\zeta_A = \zeta'_A = \zeta_B = \zeta'_B = 1$;
- 4 – $\zeta_A = \zeta'_A = 5.7$, $\zeta_B = \zeta'_B = 1$.

расчеты с различными наборами АО, при $\gamma \neq 0$ и $\delta \neq 0$ основной вклад в обменный интеграл дают слагаемые с $k \leq \max(n_A + n_B, n'_A + n'_B)$. В таблице приведен результат расчета матричного элемента $\langle 1s_A 1s_B | 1s_A 1s_B \rangle$ при $\zeta_A = \zeta'_A = 5.7$, $\zeta_B = \zeta'_B = 1$ и максимальном значении $k = 12$. Если же суммировать только по $k = 0, 1, 2$, получается величина обменного интеграла, равная 0.01133 а.е., что является хорошим приближением к точному значению. Остальные слагаемые (с $k > 2$) образуют быстро сходящийся ряд: каждый последующий член этого ряда примерно на порядок меньше предыдущего.

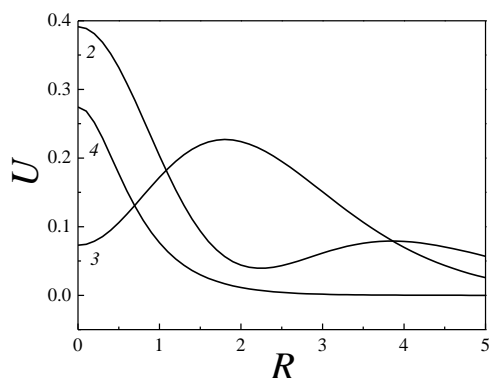


Рис. Графики зависимостей обменных интегралов от расстояния между центрами. Кривые обозначены в соответствии с нумерацией матричных элементов в таблице

В заключение заметим, что при проведении серии вычислений с использованием некоторого множества АО целесообразно составить электронные таблицы зависимостей $I_{knm}(a, b)$ (6) для актуального набора значений k и степеней n, m переменных интегрирования.

1. J.F. Rico, R. Lopez, G. Ramirez, C. Tablero, Phys. Rev. **A49**, 3381 (1994).
2. Б.К. Новосадов, О.Ю. Никитин, Ж. структ. химии **42**, 1105 (2001).
3. H. Safouh, A. Bouferguene, Int. J. Quantum Chem. **106**, 65 (2006).
4. P.E. Hoggan, Int. J. Quantum Chem. **110**, 98 (2010).
5. H.W. Jones, Int. J. Quantum Chem. **42**, 779 (1992).
6. Дж. Слэтер, Электронная структура молекул, Мир, Москва (1965).
7. И.С. Градштейн, И.М. Рыжик, Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений, Физматгиз, Москва (1963).

S.M. Orel

ANALYTICAL INTERNUCLEAR SEPARATION DEPENDENCES OF TWO-SITE MATRIX ELEMENTS OF EXCHANGE INTERACTION

With using computer algebra, an effective algorithm of derivation of analytical expressions of matrix elements of two-site exchange integrals on the basis of single-particle wave functions of Slater type is suggested. The results of calculation of some two-site integrals are presented that illustrate high accuracy of calculations at different combinations of Slater parameters.

Keywords: exchange integral, computer algebra, Neumann expansion

Fig. Internuclear separation dependences of exchange integrals. The curves are marked according to the indexing of the matrix elements in the Table

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

С.В. Терехов

ФИЗИКО-ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИПЕРПРОСТРАНСТВА. IV. СОЛИТОН ХАСИМОТО. МЕХАНИЧЕСКОЕ ДВИЖЕНИЕ ЦЕЛЛЫ

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

Статья поступила в редакцию 11 января 2016 года

Рассмотрена изменчивость базиса сопутствующего трехгранника в обобщенной модели Серре–Френе, в которой учтен поворот локальной системы координат относительно вектора бинормали. Переменная траектория движения материальной частицы описана с учетом двухпараметрической зависимости базиса от времени и пройденного пути. Получены различные варианты нелинейного уравнения Шредингера, соответствующие областям скейлинга и трансформации солитона Хасимото. В рамках кватернионной модели установлены уравнения движения локальной области среды. Показано, что внутренняя энергия этой области расходуется на совершение работы и выделение тепла. Установлено, что в неподвижной области обратимые процессы формируют вихревые структуры.

Ключевые слова: солитон Хасимото, нелинейное уравнение Шредингера, локальная область, сила, движение

Розглянуто мінливість базису супутнього тригранника в узагальненій моделі Серрі–Френе, в якій враховано поворот локальної системи координат відносно вектора бінормалі. Мінливу траєкторію руху матеріальної частки описано з урахуванням двопараметричної залежності базису від часу та пройденого шляху. Отримано різні варіанти нелінійного рівняння Шредінгера, які відповідають областям скейлінга й трансформації солітону Хасімото. У рамках кватерніонів моделі встановлено рівняння руху локальної області середовища. Показано, що внутрішня енергія цієї області витрачається на здійснення роботи й виділення тепла. Встановлено, що в нерухомій області оборотні процеси формують вихрові структури.

Ключові слова: солітон Хасімото, нелінійне рівняння Шредінгера, локальна область, сила, рух

1. Солитон Хасимото

Движение физической частицы осуществляется вдоль экстремали, которая согласно модели Эйлера–Лагранжа [1] отличается от других траекторий движения тем, что на ней действие достигает экстремального значения [2]. Кроме того, экстремаль расположена под определенным углом к силовым линиям поля (трансверсалиям, см. рис. 1 из [3]), т.е. неизменность экстремали задается постоянством силовых полей. При изменении потенциальной по-

верхности будет меняться и геометрия экстремали, что может быть воспринято как изменение физических свойств движущейся частицы. В этой связи возникает проблема описания движения частицы в переменном потенциальном поле. С другой стороны, данную проблему можно свести к изучению влияния временной и естественной параметризации на поведение сопутствующего трехгранника (определение трехгранника см. в [4, с. 602–608]).

В этой связи следует указать на решение аналогичной задачи японским ученым Хасимото [5] в 1972 г. Он продемонстрировал связь системы уравнений Серре–Френе [6, с. 190–191; 7, с. 23–36] с нелинейным уравнением Шредингера (см., например, [8, с. 574–578]). Тем самым было показано, как физико-геометрические характеристики пространства (кривизна и кручение) определяют волновую функцию уединенной волны (солитона) при временной и естественной параметризациях пространства.

В работе [3] исследована система уравнений типа Серре–Френе с учетом поворота сопутствующего трехгранника относительно бинормали. Применим методику Хасимото к системе уравнений (1) из [3] для случая, когда тройка ортов \mathbf{A} , \mathbf{B} и \mathbf{C} образуют декартов базис, т.е. взаимно перпендикулярны друг другу. Математически это означает выполнение равенств: $|\mathbf{A}| = |\mathbf{B}| = |\mathbf{C}| = 1$ и $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{C} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{A} = 0$. В данной постановке задачи орты \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} и характеристики пространства кривизна K_1 , поворот вокруг бинормали K_2 (для системы Серре–Френе $K_2 = 0$) и кручения K_3 зависят от двух параметров: времени t и пройденного вдоль экстремали пути s .

Домножим третье уравнение системы

$$\begin{cases} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial s} = K_1 \mathbf{B} - K_2 \mathbf{C}, \\ \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial s} = K_3 \mathbf{C} - K_1 \mathbf{A}, \\ \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial s} = K_2 \mathbf{A} - K_3 \mathbf{B} \end{cases} \quad (1)$$

на мнимую единицу Эйлера $i = \sqrt{-1}$ и прибавим результат ко второму уравнению системы (1). Получим уравнение

$$\frac{\partial (\mathbf{B} + i\mathbf{C})}{\partial s} = -iK_3 (\mathbf{B} + i\mathbf{C}) - (K_1 - iK_2) \mathbf{A}. \quad (2)$$

Вводя обозначения $\mathbf{B} + i\mathbf{C} = \mathbf{N} \exp(-i\varphi)$, $\varphi = \int_0^s K_3(q, t) dq$ и

$\psi = (K_1 - iK_2) \exp(i\varphi)$, перепишем (2) в виде

$$\frac{\partial \mathbf{N}}{\partial s} = -\psi \mathbf{A}. \quad (3)$$

Орты **B** и **C** связаны с новыми комплексными векторами **N** и **N*** соотношениями

$$\mathbf{B} = \frac{1}{2}(\mathbf{N} \exp(-i\varphi) + \mathbf{N}^* \exp(i\varphi)), \quad (4)$$

$$\mathbf{C} = -\frac{i}{2}(\mathbf{N} \exp(-i\varphi) - \mathbf{N}^* \exp(i\varphi)). \quad (5)$$

При этом векторы нового базиса **A**, **N** и **N*** удовлетворяют соотношениям

$$\begin{aligned} \mathbf{A} \cdot \mathbf{A} &= |\mathbf{A}|^2 = 1, \\ |\mathbf{N}|^2 &= |\mathbf{N}^*|^2 = \mathbf{N} \cdot \mathbf{N}^* = 2, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{N} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{N}^* = \mathbf{N} \cdot \mathbf{N} = \mathbf{N}^* \cdot \mathbf{N}^* = 0.$$

Подстановка (4) и (5) в первое уравнение (1) и учет равенства (3) (и к нему комплексно-сопряженного равенства) приводит к системе уравнений для базиса векторов **A**, **N** и **N***:

$$\begin{cases} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial s} = \frac{1}{2}(\psi^* \mathbf{N} + \psi \mathbf{N}^*), \\ \frac{\partial \mathbf{N}}{\partial s} = -\psi \mathbf{A}, \\ \frac{\partial \mathbf{N}^*}{\partial s} = -\psi^* \mathbf{A}. \end{cases} \quad (7)$$

Вычислим вторую производную от векторной функции **A**(*s*, *t*) по параметру *s* с учетом двух других уравнений системы (7), получим

$$\frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial s^2} = -|\psi|^2 \mathbf{A} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial s} \mathbf{N} + \frac{\partial \psi}{\partial s} \mathbf{N}^* \right). \quad (8)$$

Из уравнения (8) видно, что в случае независимости функции ψ от параметра *s* оно принимает осцилляторный вид с частотой $\omega = |\psi| = \sqrt{K_1^2 + K_2^2}$.

Для исследования противоположного случая введем в рассмотрение вектор

$$\mathbf{Z} = -\frac{i}{2}(\psi^* \mathbf{N} - \psi \mathbf{N}^*), \quad (9)$$

производная от которого по параметру *s* равна

$$\frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial s} = -\frac{i}{2} \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial s} \mathbf{N} - \frac{\partial \psi}{\partial s} \mathbf{N}^* \right). \quad (10)$$

Из определения вектора \mathbf{Z} следует, что $\mathbf{Z}^* = \mathbf{Z}$, значит \mathbf{Z} является вещественным вектором. Из первого уравнения (7) и определения (9) следует, что

$$\begin{cases} \psi^* \mathbf{N} = \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial s} + i\mathbf{Z}, \\ \psi \mathbf{N}^* = \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial s} - i\mathbf{Z}. \end{cases} \quad (11)$$

Уравнение (11) показывает, что в качестве базиса можно выбирать векторы \mathbf{A} , $\partial \mathbf{A} / \partial s$ и \mathbf{Z} . Аналогично можно выбрать векторы \mathbf{A} , $\partial \mathbf{A} / \partial s$ и $\partial \mathbf{Z} / \partial s$, тогда выполняются равенства

$$\begin{cases} \frac{1}{2} \frac{\partial |\psi|^2}{\partial s} \mathbf{N} = \frac{\partial \psi}{\partial s} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial s} + i\psi \frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial s}, \\ \frac{1}{2} \frac{\partial |\psi|^2}{\partial s} \mathbf{N}^* = \frac{\partial \psi^*}{\partial s} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial s} - i\psi^* \frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial s}. \end{cases} \quad (12)$$

С учетом (9) перепишем уравнение (8) в виде

$$\frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial s^2} - \kappa \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial s} + |\psi|^2 \mathbf{A} = \lambda \mathbf{Z}, \quad (13)$$

где вещественные параметры $\kappa = \frac{\partial \ln |\psi|}{\partial s}$, $\lambda = \frac{i}{2} \frac{\partial \ln(\psi^* / \psi)}{\partial s}$. Уравнение (13) описывает «осциллятор» с «затуханием» (при $\kappa < 0$ или «раскачкой» при $\kappa > 0$) и «внешним возбуждением» (вектор \mathbf{Z} определяется векторами \mathbf{N} и \mathbf{N}^* , т.е. векторами \mathbf{B} и \mathbf{C}), которое задается правой частью (13). Умножим первое уравнение (12) на функцию ψ , а второе – на ψ^* , вычтем из первого результата второй, после несложных преобразований получим соотношение

$$\lambda \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial s} = \kappa \mathbf{Z} - \frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial s}. \quad (14)$$

С учетом (14) уравнение (13) принимает вид

$$\frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial s^2} + |\psi|^2 \mathbf{A} = \frac{\lambda^2 + \kappa^2}{\lambda} \mathbf{Z} - \frac{\kappa}{\lambda} \frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial s} = \mathbf{Q} \left(\mathbf{Z}, \frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial s}, \kappa, \lambda \right). \quad (15)$$

Из (15) вытекает, что «свободные колебания» орта \mathbf{A} на экстремали будут наблюдаться при выполнении равенства $\mathbf{Q} \left(\mathbf{Z}, \frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial s}, \kappa, \lambda \right) = 0$, т.е.

$$\kappa \frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial s} = (\lambda^2 + \kappa^2) \mathbf{Z}. \quad (16)$$

Так как параметры κ и λ из уравнения (13) (а также (15)) зависят от естественного параметра s , вид правой части будет меняться в зависимости от их значений. Например,

$$Q\left(\mathbf{Z}, \frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial s}, \kappa, \lambda\right) = \begin{cases} \lambda \mathbf{Z}, & \kappa = 0, \\ 0, & \text{формула (16),} \\ \mp i \frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial s}, & \kappa = \pm i\lambda, \end{cases}$$

что можно интерпретировать как воздействие переменного потенциала на сопутствующий трехгранник.

Изменения нового базиса векторов \mathbf{A} , \mathbf{N} и \mathbf{N}^* с течением времени описывают локальные производные от этих векторов по времени. Выполним разложение этих производных по базису векторов \mathbf{A} , \mathbf{N} и \mathbf{N}^* :

$$\begin{cases} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = a\mathbf{A} + b\mathbf{N} + c\mathbf{N}^*, \\ \frac{\partial \mathbf{N}}{\partial t} = \alpha\mathbf{A} + \beta\mathbf{N} + \chi\mathbf{N}^*, \end{cases} \quad (17)$$

где коэффициенты a , b , c , α , β и χ являются комплексными величинами. В силу вещественности вектора \mathbf{A} выполняются равенства: $a^* = a$, $b^* = c$, $c^* = b$. Используя соотношения (6), продифференцированные по времени, можно показать, что $a = 0$, $\chi = 0$, $\beta^* = -\beta$ (следовательно, $\beta = iF$, где F – вещественная функция), $b = -\alpha^*/2$. Таким образом, система уравнений (17) принимает вид

$$\begin{cases} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\frac{1}{2}(\alpha^*\mathbf{N} + \alpha\mathbf{N}^*), \\ \frac{\partial \mathbf{N}}{\partial t} = \alpha\mathbf{A} + iF\mathbf{N}, \end{cases} \quad (18)$$

причем скорости изменения базисных векторов \mathbf{A} , \mathbf{N} и \mathbf{N}^* связаны между собой равенством

$$F \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = \frac{i}{2} \left(\alpha^* \frac{\partial \mathbf{N}}{\partial t} - \alpha \frac{\partial \mathbf{N}^*}{\partial t} \right).$$

Так как векторы $\partial \mathbf{A} / \partial s$, \mathbf{Z} , $\partial \mathbf{Z} / \partial s$ и $\partial \mathbf{A} / \partial t$ определяются только базисными векторами \mathbf{N} и \mathbf{N}^* , можно предположить, что между ними существует линейная зависимость вида

$$\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = B_1 \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial s} + B_2 \mathbf{Z} + B_3 \frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial s}, \quad (19)$$

где коэффициенты B_i ($i = 1, 2, 3$) являются вещественными и не зависящими от параметризации пространственно-временного континуума. Из равенства (19) находим, что проективный коэффициент

$$\alpha = - \left[(B_1 + iB_2)\psi + iB_3 \frac{\partial \psi}{\partial s} \right]. \quad (20)$$

Дифференцируя уравнения системы (18) по естественному параметру s , а первые два уравнения системы (7) – по времени t , приравнявая соответствующие смешанные производные и коэффициенты при одинаковых базисных векторах, получаем после несложных преобразований следующие уравнения:

$$\begin{cases} -i \frac{\partial \psi}{\partial t} = i \frac{\partial \alpha}{\partial s} + F\psi, \\ i \frac{\partial F}{\partial s} = \frac{1}{2} (\alpha^* \psi - \alpha \psi^*). \end{cases} \quad (21)$$

Рассмотрим частные случаи полученных соотношений:

1. *Солитон Хасимото* ($B_1 = B_2 = 0, B_3 = 1$). Решение Хасимото имеет место в том случае, когда $\alpha = -i\partial\psi/\partial s$, что соответствует реализации равенства $\partial\mathbf{A}/\partial t = \partial\mathbf{Z}/\partial s$, которое отображает *локальное индукционное приближение* (см., например, [9, с. 101]) в модели Хасимото ([9, с. 268–270]), при этом величина $2\partial F/\partial s = \partial|\psi|^2/\partial s$ ($F = \frac{1}{2}|\psi|^2 + C(t)$), а функция ψ удовлетворяет нелинейному уравнению Шредингера (см. первое уравнение из системы (21)):

$$-i \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial s^2} + \left(\frac{1}{2} |\psi|^2 + C(t) \right) \psi. \quad (22)$$

Отметим, что систему (21) можно записать в виде

$$\begin{cases} \frac{\partial \alpha}{\partial s} = i\mathbf{N} \frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial t}, \\ \frac{\partial F}{\partial s} = \mathbf{Z} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}. \end{cases}$$

2. *Солитон, подобный солитону Хасимото* ($B_2 = 0$). Иное решение системы (21) получим, если положить $\alpha = -B_1\psi - iB_3\partial\psi/\partial s$. Такой выбор проективных коэффициентов отвечает выполнению равенств

$$\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = B_1 \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial s} + B_3 \frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial s},$$

$$\begin{cases} -i \frac{\partial \psi}{\partial t} = -i B_1 \frac{\partial \psi}{\partial s} + B_3 \frac{\partial^2 \psi}{\partial s^2} + F \psi, \\ F = \frac{B_3}{2} |\psi|^2 + C(t). \end{cases} \quad (23)$$

3. *Солитон, неподобный солитону Хасимото* ($B_1 = 0$). В этом случае проективный параметр $\alpha = -i(B_2 \psi + i B_3 \partial \psi / \partial s)$, следовательно, получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} &= B_2 \mathbf{Z} + B_3 \frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial s}, \\ \begin{cases} -i \frac{\partial \psi}{\partial t} = B_2 \frac{\partial \psi}{\partial s} + B_3 \frac{\partial^2 \psi}{\partial s^2} + F \psi, \\ F = B_2 \int_0^s |\psi(q)|^2 dq + \frac{B_3}{2} |\psi|^2 + C(t). \end{cases} \end{aligned} \quad (24)$$

Отметим, что решение Хасимото вытекает из решения системы (23) (или (24)) при $B_1 = 0$ (или $B_2 = 0$) и $B_3 = 1$. Из приведенных решений следует, что вид солитона и нелинейного уравнения Шредингера существенно зависит от параметра-функции α , определяющего разложения локальных скоростей изменения базисных векторов по этим векторам (система (18)).

Таким образом, возникновение квантового объекта связано с изменчивостью траектории движения (кривизна, кручение и поворот пространственной кривой), что можно описать с помощью зависимости базисных векторов сопутствующего трехгранника от двух параметров – времени t и пройденного трехгранником пути s . Другими словами, квантовый объект – это материальная частица, которая движется вдоль изменяющейся траектории. *CL(change line)*-движение описывается нелинейным уравнением Шредингера, вид которого задается связью между проективным коэффициентом α и волновой функцией ψ . При определенных значениях коэффициентов B_i ($i = 1, 2, 3$) (формула (19)) солитон попадает в область фрактальности (сохраняется подобие солитону Хасимото) или трансформации (нарушение подобия). Следовательно, перемещение материальной частицы по *CL* приводит к замене классических законов модели Эйлера–Лагранжа на законы модели Серре–Френе–Шредингера–Хасимото.

Переход с уровня квантовых объектов на уровень движения материальных сред приводит к качественному и количественному изменению параметров движения, основными из которых являются энергоимпульсные закономерности и уравнение для сил, действующих на выделенную локальную область (*целлу*) материала. В этой связи рассмотрим закономерности изменения состояния неподвижной и подвижной целл.

2. Механическое движение целлы

1. Механика целлы при отсутствии внешних сил. При исследовании сплошных сред материальной точкой считают математическую точку, положение которой в выбранной системе координат задается радиус-вектором \mathbf{r} в момент времени t (или $\tau = ct$, где c – характерная скорость движения в данной среде), и ее малую окрестность. Совокупность материальных точек выделенной из среды области, размеры которой значительно меньше размеров исследуемой системы, принято называть *локальной областью (целлой)*.

Неподвижность целлы внутри той или иной субстанции обеспечивается протеканием внутренних процессов, которые не вызывают смещения центра масс целлы (скорость центра масс выделенной области $\mathbf{u} = 0$). Взаимодействие области с внешним окружением компенсируется появлением локальных сил. Их равнодействующая сила \mathbf{X} задается частной производной по времени от импульса целлы \mathbf{p} , градиентом энергии ε ($\text{grad}\varepsilon$) и вихрем импульсного поля ($\text{rot}\mathbf{p}$). Если сила \mathbf{X} и скорость движения центра масс целлы \mathbf{u} отличны от нуля, то целла будет терять энергию за счет производства работы и реализации необратимых процессов, например рассеивания тепла.

Изменение физических величин внутри локальной области с неподвижным центром масс при отсутствии внешних сил описывается формулами гипераналитичности (10) из [10]. В случае движения центра масс целлы со скоростью \mathbf{u} надо рассматривать действие субстанционального оператора D (см. формулу (6) из [10]) на кватернион энергии (ε)-импульса (\mathbf{p}), который задается формулой (18) $P = E/E_0 + \gamma P(m_0 c) = \varepsilon + \gamma \mathbf{p}$ из [11]. Тогда условия отсутствия субстанционального градиента движения локальной области (сохранение кватерниона энергии-импульса) сводятся к уравнениям

$$DP = 0: \begin{cases} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau} + \text{div} \mathbf{p} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{u}, \\ -\text{grad} \varepsilon + \text{rot} \mathbf{p} - \mathbf{u} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau} - [\mathbf{u} \times \mathbf{X}] - \{(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{p} - \mathbf{u} \text{div} \mathbf{p}\} = \mathbf{F}, \end{cases} \quad (25)$$

где $\mathbf{f} + \text{grad} \varepsilon - \text{rot} \mathbf{p} = -\mathbf{X}$ – равнодействующая всех локальных сил, побуждающая к движению выделенную область; $\partial \mathbf{p} / \partial \tau = \mathbf{f}$ – локальная, а $d\mathbf{p} / d\tau = \mathbf{F}$ – глобальная реакции материальной точки на изменение ее импульса. Отметим, что при компенсации градиента энергии вихрем импульсного поля ($\text{grad} \varepsilon = \text{rot} \mathbf{p}$) соблюдается третий закон Ньютона для локальной реакции: $\mathbf{f} = -\mathbf{X}$. Кроме того, по теореме 5 из [10] выражение, стоящее в фигурных скобках во втором уравнении системы (25), равно нулю ($(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{p} - \mathbf{u} \text{div} \mathbf{p} = 0$) в силу сохранения кватерниона энергии-импульса.

Закон локального сохранения энергии целлы (первое уравнение системы (25) с нулевой правой частью) наблюдается при:

а) отсутствии локальной равнодействующей реакции ($\mathbf{X} = 0$). Отсутствие локальной ($\mathbf{X} = 0$) и глобальной ($\mathbf{F} = 0$) реакций для подвижной целлы приводит к выполнению равенства (с учетом первого уравнения системы (25)):

$$\text{grad } \varepsilon = \text{rot } \mathbf{p} + \mathbf{u} \text{ div } \mathbf{p}, \quad (26)$$

которое вытекает из второго уравнения системы (25). Уравнение (26) является аналогом теоремы Гельмгольца (см., например, [12, с. 209–220; 13, с. 177–178]), которая на физическом языке означает разложение любого механического движения на прямолинейное (слагаемое $\mathbf{u} \text{ div } \mathbf{p}$) и вращательное ($\text{rot } \mathbf{p}$). При нулевой расходимости импульсного поля целлы ($\text{div } \mathbf{p} = 0$ – соленоидальное поле или несжимаемая субстанция при постоянном значении массы целлы) выполняется локальный закон противодействия ($\mathbf{f} = -\mathbf{X}$), а покой и движение локальной области становятся неразличимыми. Таким образом, инерциальные системы отсчета являются следствием отсутствия локальной и глобальной реакций тел отсчета на состояния покоя или равномерного прямолинейного движения, а также нулевой расходимости импульсного поля.

Аналогичное поведение локальной области при наличии локальной ($\mathbf{X} \neq 0$) и глобальной ($\mathbf{F} \neq 0$) реакций целлы, а также при условии $\text{div } \mathbf{p} \neq 0$ согласно системе (25) наблюдается при выполнении соотношений: $\mathbf{X} \cdot \mathbf{u} = 0$ ($\mathbf{X} \perp \mathbf{u}$), $\mathbf{u} \text{ div } \mathbf{p} - [\mathbf{u} \times \mathbf{X}] = \mathbf{F}$. Если отсутствует локальная реакция целлы ($\mathbf{X} = 0$), а импульсное поле задается равенством $\mathbf{p} = -K \text{grad } \varepsilon$, то при постоянном кинетическом коэффициенте K между глобальной \mathbf{F} и локальной \mathbf{f} реакциями материальной точки устанавливается соотношение $\mathbf{F} = \mathbf{f} - \mathbf{u} K \Delta \varepsilon$, а энергия ε подчиняется уравнению параболического типа (см. первое уравнение системы (25)). Из полученного равенства следует совпадение локальной и глобальной реакций материальной точки для неподвижной целлы;

б) *неподвижности целлы* ($\mathbf{u} = 0$), когда ее энергия сохраняется во времени ($\partial \varepsilon / \partial t = 0$ по первому уравнению системы (25)), а в пространстве (по второму уравнению системы (25)) выполняется равенство $-\text{grad } \varepsilon + \text{rot } \mathbf{p} = \mathbf{F}$, т.е. в материальной среде возникают градиент энергии и вихрь импульсного поля, компенсирующие действие глобальной реакции;

в) *перпендикулярности локальной силы к скорости движения центра масс локальной области* ($\mathbf{X} \cdot \mathbf{u} = 0$ или $\mathbf{X} \perp \mathbf{u}$), что соответствует, например, движению материальных точек по окружности (эллипсу) вокруг притягивающего центра.

В перечисленных случаях локальная область является консервативной системой с неизменной энергией.

Учитывая определение локальной силы \mathbf{X} , перепишем первое уравнение системы (25) в виде

$$d\varepsilon + \delta A = [\mathbf{u} \cdot \text{rot } \mathbf{p} - \text{div } \mathbf{p}] dt, \quad (27)$$

где введено обозначение $\delta A = \mathbf{f} \cdot \mathbf{u} dt$ для изменения работы силы \mathbf{f} . Так как сила \mathbf{f} задается локальной производной по времени от импульса \mathbf{p} , изменение работы не является полным дифференциалом ($\mathbf{f} \cdot \mathbf{u} \neq dA/dt$), поэтому обозначение изменения работы δA указывает на данный факт. Сравнивая (27) с первым законом термодинамики [14, с. 41] (количество «частиц» в целле бу-

дем считать неизменным), можно записать, что изменение тепла в локальной области, вызванное ее механическим движением, равно

$$\delta Q = [\mathbf{u} \cdot \text{rot} \mathbf{p} - \text{div} \mathbf{p}] dt. \quad (28)$$

Теорема 6. Для неподвижной целлы расходимость импульсного поля не возрастает.

Доказательство. Так как выделяемое тепло (28) связано с хаотизацией движения частиц, т.е. с изменением энтропии dS ($\delta Q = TdS$, где T – температура целлы), равной нулю для обратимого процесса и положительной – для необратимого, то с ростом времени величина $\mathbf{u} \cdot \text{rot} \mathbf{p} - \text{div} \mathbf{p}$ не убывает. Следовательно, для неподвижной целлы ($\mathbf{u} = 0$) расходимость импульсного поля не возрастает ($\text{div} \mathbf{p} \leq 0$).

Следствие из теоремы 6: обратимый термодинамический процесс в неподвижной целле сопровождается возникновением вихревого поля. Поскольку в этом случае расходимость импульсного поля равна нулю, то импульс представим в виде $\mathbf{p} = \text{rot} \mathbf{A}$ ($\text{div}(\text{rot} \mathbf{A}) \equiv 0$), где \mathbf{A} – векторный потенциал, порождающий локальный вихрь. Возникающие в целлах локальные вихри формируют вихревые структуры в термодинамической системе в целом.

2. Влияние внешних сил на механическое движение целлы. Действие окружающей среды на выделенную локальную область вызывает нарушение закона сохранения кватерниона энергии-импульса ($DP \neq 0$), что может приводить к замене системы (25) на систему уравнений

$$DP = \Phi = \varphi - \gamma \Phi: \begin{cases} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau} + \text{div} \mathbf{p} - \mathbf{X} \cdot \mathbf{u} = \varphi, \\ \mathbf{F} + \text{grad} \varepsilon - \text{rot} \mathbf{p} + \mathbf{u} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau} + [\mathbf{u} \times \mathbf{X}] + \{(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{p} - \mathbf{u} \text{div} \mathbf{p}\} = -\Phi, \end{cases} \quad (29)$$

причем величина $(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{p} - \mathbf{u} \text{div} \mathbf{p} \neq 0$ из-за невыполнения условий теоремы 5 из [10]. Из приведенных формул видно, что при действии внешней силы, компоненты которой удовлетворяют системе уравнений

$$\begin{cases} 0 = \varphi, \\ (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{p} - \mathbf{u} \text{div} \mathbf{p} = -\Phi, \end{cases} \quad (30)$$

нарушаются условия теоремы 5 из [10], тем не менее выполняются уравнения (25). Система уравнений (30) указывает на то, что в глобальном масштабе кватернион энергии-импульса не сохраняется, но может оставаться неизменным на локальном уровне ($DP \neq 0$, но $\langle P \rangle = 0$) при специфическом виде внешней кватернионной силы $\Phi = 0 - \gamma \Phi$, где векторная часть определяется вторым уравнением системы (30).

Взаимодействие подвижных локальных областей между собой изменяет как локальные силы, так и импульсы частиц в каждой из целл. В этой связи для получения закона изменения энергии для всей термодинамической системы надо проводить осреднение выражения (27) с учетом (28) по ан-

самблю целл или по времени. В результате получим эмпирически установленный первый закон термодинамики для средних величин. Следовательно, представленный подход не только демонстрирует скейлинговое подобие при переходе от уровня целл к уровню термодинамических систем, но и указывает на выполнение первого закона термодинамики для уровня локальных областей. Кроме того, в рамках данной модели выполнение первого закона термодинамики не определяет статус целлы, т.е. он не связан с термодинамической равновесностью или неравновесностью локальной области, а также с протеканием в целле обратимых и необратимых процессов. В этой связи возникает необходимость разработки термодинамической концепции неравновесности и выявления связи состояния термодинамической системы с протекающими в ней процессами.

3. Заключение

Движение материальных частиц и интерпретация их физических свойств существенно зависят от поведения полей, в которых они перемещаются. Если поля формируют неизменный потенциальный «ландшафт», то при отсутствии инерциальных и диссипативных сил частица движется вдоль экстремали Эйлера–Лагранжа. Изменяющийся «ландшафт» формирует переменную траекторию, которая приобретает новый вид в каждой точке пространственно-временного континуума. Это непостоянство траектории движения можно охарактеризовать параметрами самого пространства-времени (кривизна, кручение и поворот), влияющих на базисные векторы сопутствующего трехгранника (уравнения Серре–Френе). Уравнения эволюции базисных векторов в качестве коэффициентов содержат проективные величины, связанные с волновой функцией, описывающей поведение квантового объекта, называемого солитоном Хасимото (нелинейное уравнение Шредингера).

В работе данная проблема рассмотрена на основе ранее предложенной автором обобщенной модели Серре–Френе, которая учитывает дополнительно поворот сопутствующего трехгранника вокруг вектора бинормали. Получены эволюционные соотношения, зависящие от проективных коэффициентов, и указано на существование солитонов иного вида, чем уединенная волна Хасимото. Кроме того, продемонстрировано наличие областей фрактальности и трансформации этого солитона в зависимости от связи скорости изменения одного из базисных векторов с двумя другими векторами и естественными скоростями изменения указанных в работе векторных функций.

Переход с уровня движения индивидуальных частиц вдоль изменяющейся траектории движения на уровень локальных областей термодинамической системы сопровождается изменением приоритетных величин (осуществляется путем перехода от векторов сопутствующего трехгранника к кватерниону энергии-импульса). Перемещение материальной частицы может происходить в покоящейся или движущейся локальной области под воздействием внутренних и внешних сил. В случае протекания обратимых термодинами-

ческих процессов в неподвижной целле возможно формирование вихревых структур. Действие специфических внешних сил может приводить к сохранению кватерниона энергии-импульса на локальном масштабном уровне.

1. В.Ф. Гантмахер, Лекции по аналитической механике, Физматлит, Москва (2001).
2. К. Ланцош, Вариационные принципы механики, Мир, Москва (1965).
3. С.В. Терехов, ФТВД **25**, № 1–2, 5 (2015).
4. М.Я. Выгодский, Справочник по высшей математике, Наука, Москва (1977).
5. Н. Hashimoto, Journal of Fluid Mechanics **51**, 477 (1972).
6. А.И. Борисенко, И.Е. Тарапов, Векторный анализ и начала тензорного исчисления, Вища школа, Харьков (1986).
7. В. Блашке, Введение в дифференциальную геометрию, Удмуртский университет, Ижевск (2000).
8. Дж. Уизем, Линейные и нелинейные волны, Мир, Москва (1977).
9. С.В. Алексеенко, П.А. Куйбин, В.Л. Окулов, Введение в теорию концентрированных вихрей, Институт теплофизики СО РАН, Новосибирск (2003).
10. С.В. Терехов, ФТВД **26**, № 1–2, 106 (2016).
11. С.В. Терехов, ФТВД **25**, № 3–4, 112 (2015).
12. Н.Е. Кочин, Векторное исчисление и начала тензорного анализа, Наука, Москва (1965).
13. Г. Корн, Т. Корн, Справочник по математике, Наука, Москва (1973).
14. И.С. Квасников, Термодинамика и статистическая физика, Т.1. Теория равновесных систем: термодинамика, Едиториал УРСС, Москва (2002).

S.V. Terekhov

PHYSICAL AND GEOMETRICAL CHARACTERISTICS OF HYPERSPACE. IV. HASHIMOTO SOLITON. MECHANICAL MOVEMENT OF A CELLA

We consider the variability of the basis of a moving trihedral in a generalized model by Serre–Frene. The model takes into account the rotation of the local coordinate system with respect to the binormal vector. Variable trajectory of motion of a particle is described with regard to a two-parameter basis depending on the time and the distance covered. We get different versions of nonlinear Schrödinger equation corresponding to the areas of scaling and transformation of Hashimoto soliton. Within the frameworks of quaternion model, the equations of motion of a local area of the medium were developed. It is shown that the internal energy of the field is spent to the work and the heat. It is found that in the non-movable area, the reversible processes form vortex structures.

Keywords: Hashimoto soliton, nonlinear Schrödinger equation, local area, force, movement

Авторский указатель за 2016 год

Бейгельзимер Я.Е., Кулагин Р.Ю. Когда процесс кручения металлов под высоким давлением допускает простое математическое описание?.....	1–2	5
Кулагин Р.Ю. (см. Бейгельзимер Я.Е.).....	1–2	5
Пашинская Е.Г., Ткаченко В.М., Завдовеев А.В. Диссипация энергии при растяжении стали Ст3, полученной интенсивной пластической деформацией путем прокатки со сдвигом	1–2	20
Ткаченко В.М. (см. Пашинская Е.Г.).....	1–2	20
Завдовеев А.В. (см. Пашинская Е.Г.).....	1–2	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	1–2	28
Борисовская Е.М. (см. Подрезов Ю.Н.).....	1–2	28
Даниленко В.М. (см. Подрезов Ю.Н.).....	1–2	28
Марченко Н.М. (см. Подрезов Ю.Н.).....	1–2	28
Букин Г.В., Левченко Г.Г., Gaspar A.B., Real J.A. Спиновый переход в металлоорганическом координационном соединении со структурой 3D-хофмановского типа $\text{Fe}(\text{pz}) [\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$	1–2	38
Левченко Г.Г. (см. Букин Г.В.).....	1–2	38
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.....	1–2	46
Шалаев Р.В. (см. Прудников А.М.).....	1–2	46
Линник А.И. (см. Прудников А.М.).....	1–2	46
Варюхин В.Н. (см. Прудников А.М.).....	1–2	46
Пасько М.И. (см. Прудников А.М.).....	1–2	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.....	1–2	59
Клочков И.Н. (см. Гущин К.В.).....	1–2	59
Завдовеев А.В. (см. Гущин К.В.).....	1–2	59
Чайка А.А. (см. Гущин К.В.).....	1–2	59
Мотрунич С.И. (см. Гущин К.В.).....	1–2	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	1–2	68

Даниленко И.А. (см. Лакуста М.В.).....	1–2	68
Константинова Т.Е. (см. Лакуста М.В.)	1–2	68
Волкова Г.К. (см. Лакуста М.В.).....	1–2	68
Глазунова В.А. (см. Лакуста М.В.)	1–2	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 мартенситно-стареющей стали	1–2	78
Конакова И.П. (см. Эфрос Б.М.).....	1–2	78
Гребенкин С.В. (см. Эфрос Б.М.).....	1–2	78
Эфрос Н.Б. (см. Эфрос Б.М.).....	1–2	78
Тютенко В.С. (см. Эфрос Б.М.)	1–2	78
Стефанович Л.И., Фельдман Э.П., Кириллов А.К. Импедансная спектроскопия ископаемого угля, содержащего трещины. II. Влажный образец	1–2	86
Фельдман Э.П. (см. Стефанович Л.И.).....	1–2	86
Кириллов А.К. (см. Стефанович Л.И.)	1–2	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 МПа.....	1–2	97
Довбнич М.М. (см. Васильковский В.А.).....	1–2	97
Мендрий Я.В. (см. Васильковский В.А.).....	1–2	97
Терехов С.В. Физико-геометрические характеристики гиперпространства. III. Целлярный и субстанциональный операторы. Дефект кватернионной производной.....	1–2	106
Горбань О.А., Даниленко И.А., Волкова Г.К., Константинова Т.Е. Формирование аморфных и кристаллических наночастиц тетрагонального диоксида циркония	1–2	118
Даниленко И.А. (см. Горбань О.А.).....	1–2	118
Волкова Г.К. (см. Горбань О.А.)	1–2	118
Константинова Т.Е. (см. Горбань О.А.).....	1–2	118
Терехов С.В. Физико-геометрические характеристики гиперпространства. IV. Солитон Хасимото. Механическое движение целлы	3–4	129
Орел С.М. Аналитические зависимости двухцентровых матричных элементов обменного взаимодействия от расстояния между ядрами	3–4	124
Стефанович Л.И., Фельдман Э.П. Импедансная спектроскопия как неинвазивный способ измерения трещиноватости газонасыщенных угольных пластов	3–4	57
Фельдман Э.П. (см. Стефанович Л.И.).....	3–4	57

Мазур О.Ю., Стефанович Л.И. Влияние гидростатического давления на кинетику упорядочения сегнетоэлектриков при фазовых переходах первого рода	3–4	101
Стефанович Л.И. (см. Мазур О.Ю.)	3–3	101
Гогаев К.А., Воропаев В.С., Подрезов Ю.Н., Евич Я.И., Даниленко В.И. Получение высокопрочных титановых лент путем консолидации порошка с использованием технологии асимметричной прокатки	3–4	5
Воропаев В.С. (см. Гогаев К.А.)	3–4	5
Подрезов Ю.Н. (см. Гогаев К.А.)	3–4	5
Евич Я.И. (см. Гогаев К.А.)	3–4	5
Даниленко В.И. (см. Гогаев К.А.)	3–4	5
Васильковский В.А., Довбнич М.М., Мендрий Я.В. Адсорбция метана на ископаемых углях в диапазоне комнатных температур и давлений выше 0.1 МПа	3–4	79
Довбнич М.М. (см. Васильковский В.А.)	3–4	79
Мендрий Я.В. (см. Васильковский В.А.)	3–4	79
Вовченко А.И., Демиденко Л.Ю. Механизм силового воздействия на объект обработки при электровзрыве в ограниченных объемах	3–4	116
Демиденко Л.Ю. (см. Вовченко А.И.)	3–4	116
Лакуста М.В., Даниленко И.А., Константинова Т.Е., Волкова Г.К., Носолев И.К., Глазунова В.А. Особенности спекания нанопорошков тетрагонального диоксида циркония, легированного оксидом кремния	3–4	20
Даниленко И.А. (см. Лакуста М.В.)	3–4	20
Константинова Т.Е. (см. Лакуста М.В.)	3–4	20
Волкова Г.К. (см. Лакуста М.В.)	3–4	20
Носолев И.К. (см. Лакуста М.В.)	3–4	20
Глазунова В.А. (см. Лакуста М.В.)	3–4	20
Эфрос Б.М., Коршунов Л.Г., Эфрос Н.Б., Дмитренко В.Ю., Тютенко В.С. Структура и свойства гибридных материалов типа «сэндвич» на основе азотсодержащего сплава. 1. Фазовые и структурные превращения	3–4	89
Коршунов Л.Г. (см. Эфрос Б.М.)	3–4	89
Эфрос Н.Б. (см. Эфрос Б.М.)	3–4	89
Дмитренко В.Ю. (см. Эфрос Б.М.)	3–4	89
Тютенко В.С. (см. Эфрос Б.М.)	3–4	89
Заворотнев Ю.Д., Захаров А.Ю., Метлов Л.С., Захаров М.А. Влияние дислокаций на структурный параметр порядка в кристалле при интенсивной пластической деформации кручением	3–4	71
Захаров А.Ю. (см. Заворотнев Ю.Д.)	3–4	71
Метлов Л.С. (см. Заворотнев Ю.Д.)	3–4	71

Захаров М.А. (см. Заворотнев Ю.Д.).....	3–4	71
Хаймович П.А. О практическом применении барокриодеформированной стали X18H10	3–4	95
Алиева Л.И. Комбинированное радиально-обратное выдавливание деталей с фланцем.....	3–4	43
Gaspar A.B. (см. Букин Г.В.)	1–2	38
Real J.A. (см. Букин Г.В.).....	1–2	38
Nadutov V.M., Zaporozhets O.I., Dordienko N.A., Mikhaylovsky V.A., Makarenko S.Yu., Proshak A.V. Ultrasonic study of as-cast heterogeneous high-entropy alloy AlCuCrCoNiFe.....	3–4	31
Zaporozhets O.I. (см. Nadutov V.M.).....	3–4	31
Dordienko N.A. (см. Nadutov V.M.).....	3–4	31
Mikhaylovsky V.A. (см. Nadutov V.M.).....	3–4	31
Makarenko S.Yu. (см. Nadutov V.M.)	3–4	31
Proshak A.V. (см. Nadutov V.M.).....	3–4	31

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: donfti.nanu@ukr.net

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 допускается применение в нем сокращений, кроме самых общепринятых (ВТСП, ГЦК, ЯМР и др.). Используемые авторами аббревиатуры необходимо расшифровать при первом их упоминании.

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

2. Таблицы должны быть напечатаны на отдельных страницах и иметь заголовки. Обязательно указание единиц измерения величин. 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 «exр», а не как «е» 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.kiev.ua/site/?page_id=153