

## ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 539.4

В. В. ГУСАРОВ, Н. Ю. ПОНОВ

ДИНАМИЧЕСКОЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕФОРМАЦИИ  
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ

Рассмотрено течение в 2-мерных неавтономных фазах, порожденное трансформационно-транспортными процессами в поликристаллических системах. Показана возможность и условия появления вихревых структур в зернограничных слоях в динамических условиях и их стабилизации в статических состояниях.

Системный анализ состояний и процессов в твердых телах показывает необходимость рассмотрения твердых тел как иерархических многоуровневых структур. Термодинамические аспекты подобного рассмотрения анализировались в [1, 2]. Иерархичность процессов развития твердофазных систем, в частности поликристаллов, проявляющаяся при спекании, пластической деформации, разрушении материалов и т. п., была показана и явилась предметом подробного исследования в ряде работ, например, в [3—8]. Представления о структурных уровнях деформации позволили с принципиально новых позиций рассмотреть деформирование твердых тел [3—5]. Вместе с тем модели, описывающие некоторые процессы в металлах, не могут быть без определенной коррекции перенесены на другие классы соединений. Например, высокая пластичность металлов объясняется большим числом структурных состояний, легко перестраивающихся друг в друга в локальных зонах [3]. Многие оксиды обладают высокостабильными структурами, не имеющими близких по энергии кристаллических структур. Тем не менее при повышенных температурах керамические материалы на основе таких соединений в определенных случаях проявляют высокую пластичность, а иногда, и сверхпластичность.

Термодинамический анализ показал, что температура, при которой происходит резкое повышение пластичности, отвечает температуре плавления 2-мерной неавтономной фазы ( $T_{m2-n}$ ) [9]. В данной работе, как и в других, авторы используют терминологию, предложенную Дефэем и широко применяющуюся в известных трудах Дефэя и Пригожина [10, 11]. Для краткого пояснения укажем, что в качестве 2-мерных неавтономных фаз выступают такие физические объекты, как межфазные, включая поверхностные, и зернограничные слои и т. п., 1-мерных неавтономных фаз — дислокационные трубки, ребра и тройные стыки зерен, 3-мерных неавтономных фаз — подрешетки в кристаллах, включая подрешетки вакансий и т. п. Температура плавления 2-мерных неавтономных фаз может быть представлена в виде [9]

$$T_{m2-n} \approx \frac{1 - \alpha_H}{1 - \alpha_S} T_m = \gamma T_m, \quad (1)$$

где  $\alpha_H$ ,  $\alpha_S$  — некоторые параметры, зависящие от энтальпийных и энтропийных свойств фаз соответственно;  $T_m$  — температура плавления авто-

номной фазы,  $K$ ;  $\gamma = 0,65 \pm 0,1$  — для оксидов,  $0,55 \pm 0,1$  — для органических кристаллов,  $0,45 \pm 0,15$  — для многих металлов. Приведенные значения получены на основании термодинамического расчета, осуществленного в предположении разупорядоченного расположения ионов (атомов) в 2-мерных неавтономных фазах. Справедливость подобного допущения для большой группы межфазных и межзеренных контактов подтверждается прямыми экспериментальными данными [12] и, кроме того, имеет ряд косвенных подтверждений: совпадение расчетных [1] и экспериментальных [13, 14] данных по распределению примесей между автономными и 2-мерными неавтономными фазами, одинаковый характер зависимости толщины 2-мерной неавтономной фазы от температуры, наблюдаемой в эксперименте [15] и получаемой теоретически [8]. Еще одним подтверждением справедливости допущения о разупорядоченном расположении элементов во многих межфазных и межзеренных областях полукристаллических систем является близость рассчитанных на основании выражения (1) значений температуры плавления 2-мерной неавтономной фазы к значениям температур активации процессов спекания и пластической деформации материалов, связанных с увеличением подвижности ионов (атомов) в 2-мерных неавтономных фазах [9]. Заметим, что если для керамических материалов при  $T < T_{m2-n}$  пластическая деформация практически не наблюдается и значение  $T_{m2-n}$  отвечает точке хрупко-пластического перехода, то в случае металлов, при температуре  $T \sim T_{m2-n}$ , как правило, происходит смена модели пластического поведения, что подтверждается многочисленными экспериментальными данными [16, 17]. Достаточно высокая пластичность многих металлов при  $T < T_{m2-n}$  объясняется характером их спектра возбужденных состояний [3—5]. Вместе с тем следует отметить, что некоторые, главным образом малоугловые и специальные, границы зерен и определенные фазовые границы обладают достаточно упорядоченным расположением элементарных составляющих [12]. В этих случаях следует ожидать существенного повышения температуры плавления 2-мерной неавтономной фазы.

Существующие модели высокотемпературной ползучести керамики, базирующиеся на таких элементарных актах массопереноса, как зерно-границное проскальзывание с учетом accommodations эффектов, перемещение дислокаций, кристаллическая и межзеренная диффузия и т. п., не отражают всего многообразия свойств автономных и 2-мерных неавтономных фаз. Важным результатом термодинамической теории полукристаллических систем является обнаруженная зависимость величины трансляционного размера (толщины) локально-равновесной 2-мерной неавтономной фазы  $h_p$  от температуры. Отметим, что уравнение зависимости

$$h_p \approx \left[ \frac{a}{T_m - T - (T_{m2-n} - T) H(T_{m2-n} - T) b + c} \right]^{1/3}, \quad (2)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  — некоторые слабо зависящие от температуры параметры,  $H(\dots)$  — функция Хевисайда, предложенное в [8], показывает, что процесс плавления можно рассматривать как процесс автономизации жидкой неавтономной фазы. При этом кристаллические области при  $T = T_m$  не исчезают окончательно, а принимают некоторый минимальный размер, становясь неавтономными образованиями. Указанный вывод находит экспериментальное подтверждение. В работах [18—20] приводятся данные о том, что в ряде расплавов металлических, полупроводниковых и солевых систем при температурах выше точки плавления наблюдаются области, сходные по структуре с кристаллическими фазами того же состава. Эти области имеют размеры  $\sim 1$ — $10$  нм и являются стабильными (не исчезающими со временем) образованиями.

Сближение зерен кристаллов при температурах  $T_{m2-n} < T < T_m$  на расстоянии  $h_{12} < h_p$  приведет к выдавливанию жидкой неавтономной фазы из межзеренного пространства и вызовет трансформацию кристаллических зерен в жидкую неавтономную фазу до восстановления расстояния между зернами, равного  $h_p$ . Существование подобного трансформационно-транспортного процесса и связанных с ним аккомодационных явлений, движения границ зерен и других процессов, сопровождающих высокотемпературное деформирование керамических материалов, объясняет наблюдающиеся на практике более высокие скорости пластической деформации, чем рассчитанные из диффузионных моделей [21]. Течение в 2-мерной неавтономной фазе, являясь в общем случае кооперативным процессом переноса, а не простой диффузией ионов и атомов, требует отдельного рассмотрения.

Пространственная модель трансформационно-транспортного процесса проиллюстрирована на рис. 1. Отметим, что подобное рассмотрение высокотемпературной деформации материала аналогично модели,

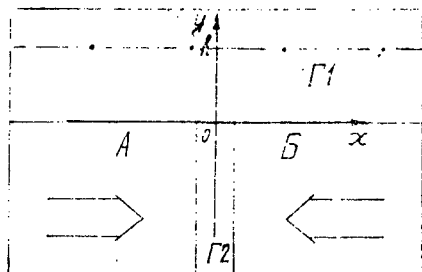


Рис. 1. Пространственная модель деформируемого поликристаллического материала: А, В — телесные области автономных фаз; Г1, Г2 — телесные области 2-мерных неавтономных фаз. Двойные стрелки указывают направление действия сжимающих усилий

базирующейся на положении о локально-структурных превращениях в кристалле и релаксации путем движения элементов новых структур по кристаллу в полях градиентов напряжений [3—5]. Отличие состоит только в том, что в качестве трансформирующихся друг в друга структур в данном случае рассматривается кристаллическое зерно (3-мерная автономная фаза) и жидкая локально-равновесная 2-мерная неавтономная фаза. Следующий этап — релаксация системы путем движения новых структур в поле градиента напряжений, в случае оксидных керамических материалов, обладающих низкой диффузионной подвижностью элементов в твердом состоянии, требует наличия пути легкого массопереноса. В поликристаллических материалах таким путем становятся 2-мерные неавтономные фазы при  $T > T_{m2-n}$ . Как следует из выражения (2), объемная доля путей быстрого массопереноса в системе зависит от температуры и исходного среднего размера зерен кристаллов. Поэтому скорость высокотемпературной деформации подобных материалов будет определяться, главным образом, соотношением параметров: размер зерна — толщина 2-мерной неавтономной фазы ( $h_p(T)$ ). Другими факторами, определяющими скорость пластических деформаций в материале, являются скорость трансформации (3-мерная автономная фаза → 2-мерная неавтономная фаза), вязкость и характер течения в 2-мерной неавтономной фазе. Скорость трансформационного процесса может быть выражена уравнением [6]

$$v_{tr}^{(i \rightarrow j)} = v_{tr0}^{(i \rightarrow j)} \left| \frac{h_p - h_r}{h_p} \right|^{\alpha(i \rightarrow j)}, \quad (3)$$

где  $h_r$  — динамическая толщина неавтономной фазы;  $v_{tr0}^{(i \rightarrow j)}$ ,  $\alpha(i \rightarrow j)$  — параметры трансформационного процесса;  $i, j = 1, 2, 3$  обозначают вид трансформирующихся неавтономных (1), (2) и автономной (3) фаз, например, 2 → 3 — переход телесных областей 2-мерной неавтономной

фазы в автономную фазу. Вязкость в соответствии с полученными данными по диффузии [23] в первом приближении можно принять равной вязкости расплава того же состава при соответствующей температуре. Отметим, что аналогичное допущение, сделанное в [22] при описании падения стержня в слое льда, дало количественное совпадение расчетных и экспериментальных данных.

Существенный интерес представляет характер течения в межзеренном пространстве. Оценка значений числа Рейнольдса, характеризующего течение в 2-мерных неавтономных фазах ( $Re_{2-n}$ ) оксидных веществ, показывает, что  $Re_{2-n} \ll 1$ . Полученное неравенство остается в силе, даже если взятые, как указывалось выше, значения вязкости окажутся завышенными на несколько порядков.

При  $Re_{2-n} \ll 1$  уравнение Навье—Стокса трансформируется в би-гармоническое уравнение

$$\Delta^2 \psi = 0, \quad (4)$$

где  $\psi$  — функция тока, связанная со скоростью  $\mathbf{v} = (v_1, v_2)$  соотношениями

$$v_1 = \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad v_2 = -\frac{\partial \psi}{\partial x}. \quad (5)$$

Здесь  $x, y$  — координаты, отвечающие одноименным осям, обозначенным на рис. 1.

На границе предполагаются выполненными условия

$$\psi|_{\Gamma} = \frac{\partial \psi}{\partial n} \Big|_{\Gamma} = 0, \quad (6)$$

где  $n$  — внешняя нормаль к граничной поверхности. Такое течение называют ползущим.

В используемой модели (рис. 1) рассматривается ползущее течение в прямолинейном канале с набором сингулярностей (источников) на границе. В качестве указанных сингулярностей (источников) выступают области  $\Gamma_2$  (рис. 1). Приближение точечного источника базируется на том факте, что, как следует из уравнения движения границы  $\Gamma_2$  под действием сжимающих напряжений  $\sigma$  [6], при выполнении условия

$$\sigma \gg \kappa = \gamma_{\Gamma_2} \eta \delta^2 / h_p, \quad (7)$$

где  $\eta$  — вязкость,  $\delta = d/h_p$  — отношение среднего размера зерен  $d$  к равновесной толщине 2-мерной неавтономной фазы, удовлетворяется соотношение

$$h_{\Gamma_1} \gg h_{\Gamma_2}. \quad (8)$$

Здесь  $h_{\Gamma_1(\Gamma_2)}$  — динамическая толщина межзеренной области  $\Gamma_1(\Gamma_2)$ . Так как параметр  $\kappa$  для большой группы веществ может быть оценен как варьирующийся в пределах  $1-10^3$  Па, то, даже при малых механических воздействиях, толщиной области  $\Gamma_2$  можно пренебречь по сравнению с толщиной области  $\Gamma_1$ . Мощность источника определяется скоростью трансформационного процесса (3). В такой постановке задача, вообще говоря, не является стационарной, так как источники сближаются в процессе деформирования. Но если скорость сближения источников (удаления, когда приложены растягивающие усилия)  $v_s$  удовлетворяет условию

$$v_s \ll \eta / (\rho h_{\Gamma_1}), \quad (9)$$

где  $\rho$  — плотность вещества, то данную задачу можно рассматривать как стационарную с высокой степенью точности. Оценочные расчеты показывают, что условие (9) выполняется практически для всех случаев высокотемпературного деформирования материалов.

Влияние сингулярностей на характер ползущего течения можно описать, используя операторную версию метода стоклетов, основанную на теории самосопряженных расширений симметрических операторов [24, 25]. Не описывая подробно данный метод, отметим лишь, что решение с сингулярностями получается, если заменить уравнение (4) на

$$\Delta^2 \psi = \sum_j P \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \quad (10)$$

где  $\mathbf{r}_j$  — точки сингулярностей. Источники на границе получаем, осуществляя предельный переход при  $\mathbf{r}_j \rightarrow (j \cdot d, 0)$ . При этом решение для рассматриваемого случая будет иметь вид

$$\begin{aligned} \psi = 2\pi \operatorname{Re} \sum_{n=1}^{\infty} (A_n (4y/h + 1) (\exp(-2\lambda_n x/h) + 2\exp(-2\lambda_n d/h)) \times \\ \times (1 - \exp(-2\lambda_n d/h))^{-1} \operatorname{ch}(2\lambda_n x/h) + B_n (4y/h + 1) (\exp(-2\mu_n x/h) + \\ + 2\exp(-2\mu_n d/h) (1 - \exp(2\mu_n d/h))^{-1} \operatorname{ch}(2\mu_n x/h))), \quad (11) \end{aligned}$$

где

$$A_n(y) = \frac{y \sin(2^{-1} \lambda_n y) \cos(2^{-1} \lambda_n) - \sin(2^{-1} \lambda_n) \cos(2^{-1} \lambda_n y)}{\cos \lambda_n + 1}, \quad (12)$$

$$B_n(y) = \frac{y \cos(2^{-1} \mu_n y) \sin(2^{-1} \mu_n) - \cos(2^{-1} \mu_n) \sin(2^{-1} \mu_n y)}{\cos \mu_n - 1}, \quad (13)$$

$\lambda_n, \mu_n$  — корни уравнений

$$\sin \lambda_n = -\lambda_n, \quad \sin \mu_n = \mu_n. \quad (14)$$

Здесь рассматривается симметричное расположение источников относительно оси канала  $y=h$ . При этом  $h=h_{Г1}/2$ . Картина линий тока, как следует из решения (11) — (14), зависит от отношения размера зерна к толщине 2-мерной неавтономной фазы. Отметим, что мощность источников  $P$ , связанная со скоростью трансформационного процесса (3), влияет лишь на скорости течений, но не на картину линий тока. Данные численных расчетов по аналитическому решению (11) — (14) приведены на рис. 2. Анализ полученных результатов показывает формирование вихрей в процессе течения, кроме случая  $\delta=d/h < 1$ , когда течение в 2-мерных неавтономных фазах приобретает ламинарный характер. Практически указанный случай может реализовываться только при  $T \rightarrow T_m$  или для зерен нанометровых размеров. Отметим, что как по физическому

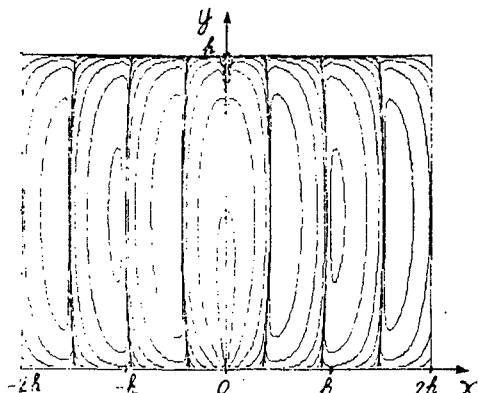


Рис. 2. Картина линий тока при стационарном массопереносе в 2-мерной неавтономной фазе (трансформационно-транспортная модель высокотемпературной деформации)

характеру, так и по математическому виду модели рассматриваемые здесь вихри отличны от вихрей, описанных в [3—5, 26], где они формировались в результате нелинейных эффектов. В данной работе рассматривается более простая, линейная модель, при этом появление вихрей математически обусловлено наличием локализованных возмущений (источников) и требованием удовлетворения граничным условиям.

Вихревой характер течения приводит к расслоению жидкой фазы. В центре вихря концентрируются наиболее устойчивые к разрыву химической связи составляющие. Такими свойствами обладают компоненты с более ковалентными химическими связями. Компоненты с превалярованием ионной связи формируют периферию вихря. В оксидных системах наиболее устойчивыми являются  $\text{BeO}_4^{2-}$ ,  $\text{AlO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$  и т. п. тетраэдрические структуры. Присутствие их в системе будет стабилизировать динамически сформированные вихри при переходе системы в статическое состояние. Экспериментальным подтверждением образования и стабилизации подобных вихрей являются повышенная плотность дислокаций в областях стыка зерен (дислокационные трубки в данном случае можно представить как структурно стабилизированный вихрь) в кристаллических фазах [27], наличие одномерных структурных образований (коллинеаций) в жидком и стеклообразном состояниях [5, 28], увеличение толщины 1- и 2-мерных неавтономных фаз сверх равновесных значений при наличии в системе компонентов, склонных к образованию устойчивых  $\text{MeO}_n^{n-}$ -цепочек [29].

Проведенный анализ показывает, что включение локально-равновесных 2-мерных неавтономных фаз в поликристаллических системах в число структур легкой перестройки при  $T > T_{m2-n}$  по отношению к автономной кристаллической фазе расширяет возможности подхода, предложенного в [3, 4]. При этом в процессе течения в 2-мерных неавтономных фазах формируются вихри, которые в соответствии с уровнями структурной иерархии твердого тела по отношению к обнаруженным и описанным в [3, 4] макро- и микровихрям можно классифицировать как субмикровихри, близкие по своим размерам и структурным характеристикам к дислокационным трубкам и коллинеациям.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусаров В. В. Термодинамика твердых оксидных фаз переменного состава. — Л.: ЛТИ им. Ленскогога 1986. Деп. в ОНИНТЭХИМ г. Черкассы, № 1423-хп-86, 44 с.
2. Гусаров В. В. //Ред. журн. «Изв. вузов. Физика». — Томск, 1990. — Деп. в ВИНИТИ 17.08.90, № 4669.
3. Панин В. Е., Гриняев Ю. В., Егорушкин В. Е. и др. //Изв. вузов. Физика. — 1987. — № 1. — С. 34—51.
4. Панин В. Е., Лихачев В. А., Гриняев Ю. В. Структурные уровни деформации твердых тел. — Новосибирск: Наука, 1985. — 229 с.
5. Панин В. Е., Гриняев Ю. В., Данилов В. И. и др. Структурные уровни пластической деформации и разрушения. — Новосибирск: Наука, 1990. — 255 с.
6. Гусаров В. В., Суворов С. А. //Журн. прикл. химии. — 1992. — № 7. — С. 1478—1488.
7. Гусаров В. В., Суворов С. А. //Журн. прикл. химии. — 1993. — № 3. — С. 525—530.
8. Гусаров В. В., Суворов С. А. //Журн. прикл. химии. — 1993. — № 7. — С. 1529—1534.
9. Гусаров В. В., Суворов С. А. //Журн. прикл. химии. — 1990. — № 8. — С. 1689—1694.
10. Defay R. Etude Thermodynamique de la Tension Superficielle. — Paris: Gauthier — Villars & Co., 1934. — 372 s.
11. Defay R., Prigogine I. Tension Superficielle et Adsorption. — Liège: Editions Desoer, 1951. — 295 s.
12. Rühle M., Bishoff E., David D. //Ultramicroscopy. — 1984. — № 1—2. — P. 37—46.
13. Kingery W. D. //Pure Appl. Chem. — 1984. — № 12. — P. 1703—1714.
14. Kingery W. D. //Sol. Stat. Ionics. — 1984. — V. 12. — P. 299—307.
15. Dash J. G. //Contemp. Phys. — 1989. — № 2. — P. 89—100.
16. Жукова К. П., Елсукова Т. Ф., Панин В. Е., Руденко Ю. Н. //Изв. вузов. Физика. — 1988. — № 4. — С. 13—18.
17. Фрост Г. Дж., Эшби М. Ф. Карты механизмов деформаций. — Челябинск: Металлургия, 1989. — 328 с.
18. Глазов В. М., Тимошенко В. И. //Журн. физич. химии. — 1981. — № 6. — С. 1448—1452.

19. Уббелоде А. Р. Расплавленное состояние вещества. — М.: Металлургия, 1982. — 376 с.
20. Денисов В. М., Пастухов Э. А., Ченцов В. П., Дубовиков Г. С. Расплавы металлургии полупроводников: строение и физико-химические свойства. — М.: Наука, 1991. — 320 с.
21. Скороход В. В., Штерн М. Б. Технология процессов формования и спекания порошковых материалов. — Киев: Знание, 1985. — 20 с.
22. Gust W., Mayer S., Vogel A., Predel B.//J. Physique C. 4. — 1985. — V. 46. — P. 537.
23. Gilpin R. R.//J. Colloid Interface Sci. — 1980. — V. 77. — № 2. — P. 435—448.
24. Роров I. Yu.//J. Math. Phys. — 1992. — V. 33. — № 11. — P. 3794—3801.
25. Роров I. Yu.//Physica Scripta. — 1993. — V. 47. — P. 682—686.
26. Панин В. Е., Гриняев Ю. В.//Изв. вузов. Физика. — 1984. — № 1. — С. 61—67.
27. Хермель В., Кийбак Б., Шатт В. и др. Процессы массопереноса при спекании. — Киев: Наукова думка, 1987. — 152 с.
28. Панин В. Е., Гриняев Ю. В., Елсукова Т. Ф. и др.//ДАН СССР. — 1989. — Т. 309. — № 2. — С. 356.
29. Hondros E. D.//Brit. Ceram Trans. and J. — 1991. — V. 90. — № 5. — P. 139—149.

Санкт-Петербургский государственный  
технологический институт  
(технический университет)

Поступила в редакцию 10.05.94,  
после доработки 11.10.94.