

## ТРАНСФОРМАЦИОННО-ТРАНСПОРТНЫЕ ПРОЦЕССЫ И ФОРМИРОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ СТРУКТУР В 2-МЕРНЫХ НЕАВТНОМНЫХ ФАЗАХ ПРИ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ОКСИДНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В. В. Гусаров, И. Ю. Попов, Ю. В. Гугель

УДК 539.4

*Рассмотрены трансформационные и транспортные процессы в 2-мерных неавтономных фазах, инициированные термомеханическим воздействием на поликристаллические оксидные системы. Показана зависимость характера динамического поведения системы от ее структурных, термодинамических и кинетических свойств. Выявлены условия образования и стабилизации динамических структур в 2-мерных неавтономных фазах.*

Создание компактных неорганических материалов с заданной структурой и свойствами путем спекания, горячего прессования и других вариантов термомеханической обработки требует построения моделей поведения поликристаллических систем в указанных условиях. Если для металлических материалов или неорганических, в частности оксидных, систем в области параметров исходного состояния системы и режимов термомеханического воздействия, традиционно применяемых на практике, построены модели, достаточно адекватно описывающие динамику систем, то использование высокоактивных нано- и субмикронных порошков и интенсивных режимов воздействия (например, таких как «горячая ковка», лазерная, плазменная и т. п. обработка) требует создания новых моделей динамического поведения. Это связано с тем, что массоперенос в поликристаллических системах сводят, как правило, к диффузии в телесных областях автономных фаз (объемная диффузия), 2-мерных неавтономных фаз (межфазная, включая поверхностную, и зернограничная диффузия) и 1-мерных неавтономных фаз (диффузия по дислокационным трубкам) или к переносу за счет движения дислокаций и зерен. Вместе с тем, экспериментальные данные свидетельствуют о невозможности описать спекание высокоактивных порошков, сверхпластичность некоторых поликристаллических оксидных материалов и другие быстротекущие процессы как определяющиеся перечисленными механизмами. Отличия скоростей реальных процессов от предсказываемых доходят до 6–8 порядков [1]. Другая группа проблем, которая не может быть решена в рамках традиционных

диффузионных моделей массопереноса, связана с прогнозом линий критических состояний на картах механизмов деформаций [2].

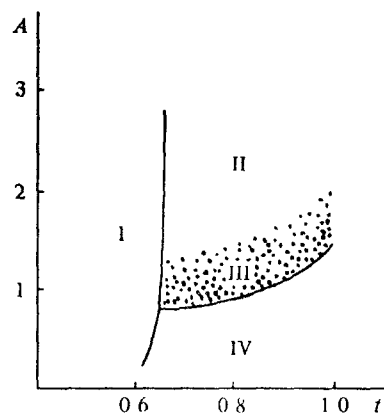


Рис. 1. Распределение механизмов поведения поликристаллического тела под нагрузкой в зависимости от соотношения параметров  $A = \lg(d/h) - t = T/T_m$ .

I – обратимая деформация; II – трансформационно-транспортный механизм необратимых деформаций; III – течение дисперсий с трансформационно-транспортной аккомодацией; IV – вязкое течение дисперсий.

В работах [3–5] было показано, что использование трансформационно-транспортной модели позволяет прогнозировать ряд эффектов, проявляющихся при пластической деформации и спекании материалов. Представляет интерес дальнейший анализ связи элементарных трансформационно-транспортных процессов в телесных областях 2-мерных неавтономных фаз со структурообразованием и динамической под-

вижностью поликристаллических систем. Так как указанные процессы активизируются в оксидных материалах только после плавления 2-мерных неавтономных фаз, т.е. при  $t \geq t_{m2n}$ , где  $t$  — гомологическая температура, т.е. безразмерная температура, определяющаяся как отношение абсолютной температуры к абсолютной температуре плавления автономной фазы, выраженной в  $K$ ,  $t_{m2n} = (1 - \alpha_H)(1 - \alpha_S)$  — гомологическая температура плавления 2-мерной неавтономной фазы ( $\alpha_H$  и  $\alpha_S$  — параметры, зависящие от энтальпийных и энтропийных свойств вещества, соответственно, [6]), то в дальнейшем все процессы будем рассматривать в температурном диапазоне  $t_{m2n} < t < 1$ . В зависимости от толщины локально-равновесной 2-мерной неавтономной фазы ( $h_p$ ), являющейся функцией температуры [7] и размера зерен ( $d$ ), на плоскости в координатах  $d/h_p - t$  выделяются области доминирования того или иного процесса массопереноса в поликристаллическом материале (рис. 1). В данной работе рассматриваются, главным образом, процессы, определяющиеся трансформацией и течением в жидких неавтономных фазах, т.е. области II и III на рис. 1. Полагая, что значения вязкости жидкой неавтономной фазы ( $\eta$ ) по порядку близки к значениям вязкости метастабильной ( $t_1 < 1$ ) жидкой автономной фазы того же состава (указанное допущение связано с наличием экспериментов по диффузии, констатирующих близость коэффициентов диффузии в межзеренных пространствах и в поверхностных фазах с коэффициентами диффузии в расплавах того же состава [8]) и величины плотности ( $\rho$ ), скорости течения ( $v$ ), динамической толщины 2-мерной неавтономной фазы ( $h$ ), отвечающие группе оксидных поликристаллических материалов, получим значения критерия Рейнольдса, характеризующего течение в межзеренном пространстве —  $Re_{2n} = \rho v h / \eta \ll 1$ . Для описания вязкого течения в 2-мерной неавтономной фазе в соответствии с модельным представлением, проиллюстрированным на рис. 2, удобно ввести функцию тока  $\psi$ , связанную со скоростью  $v = (v_1, v_2)$  соотношениями

$$v_1 = \partial\psi/\partial y, \quad v_2 = -\partial\psi/\partial x, \quad (1)$$

где  $x, y$  — координаты, отвечающие одноименным осям, обозначенным на рис. 2.

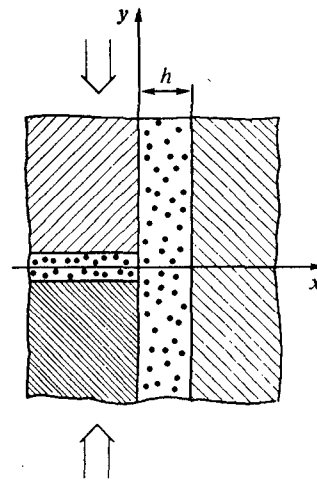


Рис. 2. Пространственная модель трансформационно-транспортного процесса.

Двойные стрелки указывают направление действия сжимающих усилий.

Уравнение Навье—Стокса в этом случае принимает вид

$$\frac{\partial \Delta \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial \Delta \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \Delta \psi}{\partial y} - \frac{\eta}{\rho} \Delta^2 \psi = 0, \quad (2)$$

где  $\Delta$  — оператор Лапласа. В случае  $Re_{2n} \ll 1$  можно пренебречь нелинейными членами в уравнении (2). Тогда стационарное течение будет описываться бигармоническим уравнением

$$\Delta^2 \psi = 0. \quad (3)$$

На границе предполагаются выполненными условиями

$$\psi|_{\Gamma} = \frac{\partial \psi}{\partial n}|_{\Gamma} = 0, \quad (4)$$

где  $n$  — внешняя нормаль к граничной поверхности. Такое течение называется ползущим [9]. Отметим, что используемое здесь представление о 2-мерной неавтономной фазе, как о некоторой непрерывной среде, требует, чтобы в элементе ее объема содержалось по крайней мере несколько десятков атомов (элементарных составляющих). Указанному условию удовлетворяют двухмерные неавтономные фазы при достаточно высоких температурах, т.е. при тех температурах,

когда начинают проявляться эффекты предплавления [10]. В данной работе рассматривается ползущее течение в двухмерной неавтономной фазе как в канале с набором сингулярностей (источников и стоков) на границе (рис. 2). Мощность источника определяется скоростью трансформации твердой автономной в жидкую неавтономную фазу. В соответствии с моделью, предложенной в [3], скорость трансформации зависит от степени неравновесности фаз в динамическом состоянии:

$$v_{tr n_1 \rightarrow n_2} = v_{0 n_1 \rightarrow n_2}(t) \operatorname{sign}(h_p - h) \left| \frac{h_p - h}{h_p} \right|^{\alpha n_1 \rightarrow n_2}, \quad (5)$$

где  $v_{tr}$  — скорость трансформации,  $n_1 \rightarrow n_2$  — указывает направление трансформации —  $n_1$ -мерной фазы в  $n_2$ -мерную фазу (в данном случае  $n_1, n_2 = 2$  или  $3$ ),  $v_{0 n_1 \rightarrow n_2}$  — параметр, зависящий от температуры, характеризует кинетическую подвижность трансформирующейся фазы,  $h$  — динамическая,  $h_p$  — локально-равновесная толщина 2-мерной неавтономной фазы,  $\alpha$  — некоторый модельный параметр. Как следует из выражения (5), сингулярности могут быть как источниками, так и стоками вещества.

В рассматриваемой постановке (рис. 2) задача, вообще говоря, не является стационарной, поскольку источники смещаются в процессе деформирования. Но, так как скорость сближения источников (удаления, если приложены растягивающие усилия) —  $v_s \ll \eta/(\rho h)$ , то данную задачу можно рассматривать как стационарную с высокой степенью точности.

Влияние сингулярностей — точечных источников, мощность которых выражается уравнением (5), на характер ползущего течения можно описать, используя операторную версию метода стоклетов, основанную на теории самосопряженных расширений симметрических операторов [11–12]. При этом решение для рассматриваемого случая ползущего течения будет иметь вид

$$\begin{aligned} \psi = & 2\pi \operatorname{Re} \sum_{h=1}^{\infty} \left[ A_n \left( \frac{4x}{h} + 1 \right) \left[ \exp \left( -\frac{2\lambda_n y}{h} \right) + \right. \right. \\ & + 2 \exp \left( -\frac{2\lambda_n d}{h} \right) \cdot \left. \left( 1 - \exp \left( -\frac{2\lambda_n d}{h} \right) \right) \operatorname{ch} \left( \frac{2\lambda_n y}{h} \right) \right] + \\ & + B_n \left( \frac{4x}{h} + 1 \right) \left[ \exp \left( -\frac{2\mu_n y}{h} \right) + 2 \exp \left( -\frac{2\mu_n d}{h} \right) \right] \times \end{aligned}$$

$$\times \left( 1 - \exp \left( -\frac{2\mu_n d}{h} \right) \right)^{-1} \operatorname{ch} \left( \frac{2\mu_n y}{h} \right) \Bigg], \quad (6)$$

где

$$A_n(x) = \frac{x \sin(2^{-1} \lambda_n x) \cos(2^{-1} \lambda_n) - \sin(2^{-1} \lambda_n) \cos(2^{-1} \lambda_n x)}{\cos \lambda_n + 1}, \quad (7)$$

$$B_n(x) = \frac{x \cos(2^{-1} \mu_n x) \sin(2^{-1} \mu_n) - \cos(2^{-1} \mu_n) \sin(2^{-1} \mu_n x)}{\cos \mu_n - 1}, \quad (8)$$

$\lambda_n$  и  $\mu_n$  — корни уравнений

$$\sin \lambda_n = -\lambda_n, \quad \sin \mu_n = \mu_n.$$

Картина линий тока, как следует из приведенного уравнения, зависит от величины отношения  $\delta = d/h$ . Результаты численных расчетов по уравнениям (6)–(8) приведены на рис. 3. Скорость течения находится по функции тока с помощью соотношения (1), а распределение давлений в потоке — из уравнений Стокса.

Полученные результаты позволяют выделить три основных режима течения в зависимости от величины  $\delta$ : 1)  $\delta < 1$  — ламинарное течение с некоторым возмущением на границе телесных областей автономной и 2-мерной неавтономной фаз; 2)  $\delta \sim 1$  — в сингулярных точках на границе фаз начинают формироваться вихревые потоки, вращающиеся в одном направлении; 3)  $\delta > 1$  — между ближайшими источниками формируется несколько вихревых потоков, таких, что соседние вращаются в противоположные стороны.

Отметим, что полученный результат о характере массопереноса в жидких 2-мерных неавтономных фазах показывает, что при трансформационно-транспортном механизме массопереноса (в случаях, когда  $\delta \geq 1$ ) формируются вихревые образования, близкие по величине эффективного сечения к дислокационным трубкам на границах зерен. Близость по строению зернограницных дислокаций и обнаруженных вихрей объясняет успех дислокационных моделей ползучести поликристаллических материалов при гомологических температурах  $t > t_{m2n}$ , т.е. в случаях, когда в системе реализуется трансформационно-транспортный массоперенос. Вихревые потоки, возникшие как динамические образования, в силу химического расслоения в вихре могут стабилизировать свою структуру и сохраняться как метастабильные состояния. Подобное расслоение проявляется в наибольшей степени в многоатомных веществах, особенно, в системах,

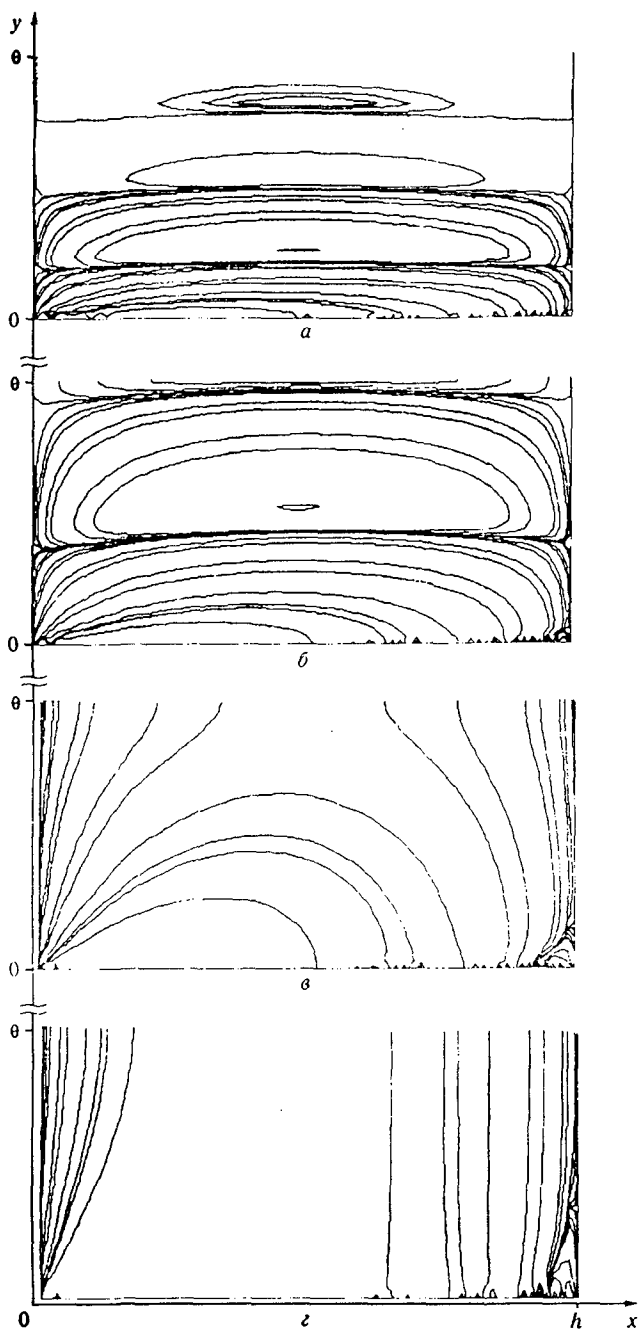


Рис. 3. Характер течения в 2-мерных неавтономных фазах в зависимости от отношения  $\delta=d/h$ .

а -  $\delta=10$ ; б -  $\delta=5$ ; в -  $\delta=1.5$ ; г -  $\delta=0.5$ .

Положение осей  $x$  и  $y$  совпадает с положением одноименных осей на рис. 2;  $\theta=d/2$ .

состоящих из атомов, сильно различающихся по силе химической связи. Так, в ионно-ковалентных соединениях, содержащих тетраэдры  $[\text{BeO}_4]^{6-}$ ,  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ,  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  и т.п. устойчивые благодаря прочным  $\text{Me}-\text{O}$ -связям, указанные структурные фрагменты будут концентрироваться внутри вихря, образуя цепочечные структуры. При этом на периферии вихря выделяют-

ся более мобильные составляющие, обладающие высокими значениями степени ионности связи, например, катионы щелочных и щелочноземельных металлов, некоторых  $d$ -элементов и ряд  $\text{X}^-$ -анионов. Подобное расслоение является причиной изменения эффективной вязкости жидкой 2-мерной неавтономной фазы, которое отмечалось в работе [13]. Другими подтверждениями обнаруженного эффекта являются известный факт увеличения размеров аморфизированной области в тройных стыках зерен при наличии с системе ионов, образующих стабильные  $[\text{MeO}_4]^{n-}$  комплексные анионы, присутствие в расплавах и стеклообразных состояниях длинноцепочечных коллинеаций [14], чисто статическое образование которых маловероятно, повышенная на несколько порядков концентрация дислокаций в области контакта трех телесных областей автономных фаз при спекании и пластической деформации [15].

Полученный результат сближает два подхода к описанию процессов плавления, кристаллизации и стеклования: дислокационный механизм [16], основанный на модели жидкости Мотта-Гарнея [14], и трансформационно-транспортный механизм [10], рассматривающий монокристалл, расплав, стеклообразное состояние, как предельные состояния динамической поликристаллической системы. Существенным преимуществом последней модели является возможность прогноза на ее основе режимов течения, а следовательно, механизмов и скоростей пластической деформации и спекания материалов в зависимости от структурно-динамических параметров 2-мерной неавтономной фазы, в частности, от значений параметра  $\delta$ .

### Выводы

Показано, что трансформационно-транспортные процессы в поликристаллических системах генерируют ползущее течение в жидких 2-мерных неавтономных фазах.

В зависимости от величины  $\delta$ , ползущее течение реализуется как ламинарное или вихревое.

Возникающие в результате трансформационно-транспортного процесса вихри имеют строение, близкое к строению дислокационных трубок и коллинеаций.

Динамическое вихреобразование ведет к химическому расслоению внутри вихря и, тем самым, к его стабилизации в статических условиях.

## Список литературы

- [1] *Скороход В.В., Штерн М.Б.* Технология процессов формирования и спекания порошковых материалов. Киев: Знание, 1985. 20 с.
- [2] *Фрост Г.Дж., Эшби М.Ф.* Карты механизмов деформации. Челябинск: Металлургия, Челябинское отделение, 1989. 328 с.
- [3] *Гусаров В.В., Суворов С.А.* // ЖПХ. 1992. Т. 65. № 7. С. 1478–1488.
- [4] *Гусаров В.В., Суворов С.А.* // ЖПХ. 1992. Т. 65. № 10. С. 2377–2380.
- [5] *Гусаров В.В., Суворов С.А.* // ЖПХ. 1993. Т. 66. № 3. С. 525–530.
- [6] *Гусаров В.В., Суворов С.А.* // ЖПХ. 1990. Т. 63. № 8. С. 1689–1694.
- [7] *Гусаров В.В., Суворов С.А.* // ЖПХ. 1993. Т. 66. № 7. С. 1529–1534.
- [8] *Каур Н., Густ В.* Диффузия по границам зерен и фаз. М.: Машиностроение, 1991. 448 с.
- [9] *Астарита Дж., Маруччи Дж.* Основы гидромеханики неньютоновских жидкостей. М.: Мир, 1978. 310 с.
- [10] *Гусаров В.В.* // ЖПХ. 1994. Т. 67. № 3. С. 490–493.
- [11] *Роров I.Yu.* // J. Math. Phys. 1992. V. 33. N 11. P. 3794–3801.
- [12] *Роров I.Yu.* // Physica Scripta. 1993. V. 47. P. 682–686.
- [13] *Clarke D.R.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1987. V. 70. N 1. P. 15–22.
- [14] *Панин В.Е., Гриняев Ю.В., Данилов В.И. и др.* Структурные уровни пластической деформации и разрушения. – Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1985. 229 с.
- [15] *Хермель В., Кийбик Б., Шатт В. и др.* Процессы массопереноса при спекании. Киев: Наук. думка. 1987. 152 с.
- [16] *Cotterill R.M.J., Jensen E.I., Kristensen W.D., Paetsch R.* // J. de Phys. C. 2, Suppl. 1975. T. 4. N 36. С. 2–35.
- [17] *Mott N.F., Gurney R.W.* // Trans. Faraday Soc. 1939. N 35. P. 364.