

значение $(E_k/E_M)^T = 12$. Согласно эмпирическому уравнению (9) при реальных значениях входящих в него параметров, а именно, $W_H = 75\%$ (мас.), $l_{CT} = 2$ нм и $D_q = 7$ нм, получим близкую предельную величину $E_k/E_M = 11,8$. Отметим, что предельную величину объемного содержания дисперсного нанонаполнителя ϕ_H можно получить из уравнения [5]

$$L = \left[\left(\frac{4\pi}{3\phi_H} \right)^{1/3} - 2 \right] \left(\frac{D_q}{2} \right), \quad (10)$$

где L — расстояние между частицами нанонаполнителя (точнее, между их поверхностями).

При $L = 0$, т. е. в случае касания всех частиц нанонаполнителя, получим $\phi_H = 0,523$ независимо от величины D_q , что согласно уравнению (3) при реальной величине $\rho_H = 1400$ кг/м³ даст $W_H = 73,2\%$ (мас.). Согласно уравнениям (4) и (7) при указанных выше значениях D_q и l_{CT} получим $\phi_{MФ} = 0,92$, но для реального нанокompозита в случае касания всех частиц нанонаполнителя это значение $\phi_{MФ}$ будет значительно ниже из-за многократного перекрытия межфазных областей, окружающих касающиеся частицы. Оценки согласно уравнению (1) показали, что в этом случае реальная величина $\phi_{MФ} = 0,466$, т. е. в два раза меньше теоретической, что и ожидалось.

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали возможность прогнозирования степени усиления дисперсно-

полненных полимерных нанокompозитов в рамках двух подходов: фрактального и эмпирического. Указанные подходы позволяют оценить предельно возможную степень усиления этих полимерных материалов. Теоретически обоснована сильная зависимость степени усиления нанокompозитов от размера частиц дисперсного нанонаполнителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андриевский Р. А. // Ж. Российского хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 2002. Т. 46. № 5. С. 50—56.
2. Козлов Г. В., Маламатов А. Х., Ангипов Е. М., Карнет Ю. Н., Яновский Ю. Г. // Механика композиционных материалов и конструкций. 2006. Т. 12. № 1. С. 99—140.
3. Маламатов А. Х., Козлов Г. В., Микитаев М. А. Механизмы упрочнения полимерных нанокompозитов. М.: Изд-во РХТУ им. Менделеева. 2006. 240 с.
4. Бобрышев А. Н., Козомазов В. Н., Бабин Л. О., Соломатов В. И. Синергетика композитных материалов. Липецк: НПО ОРИУС. 1994. 154 с.
5. Sumita M., Tsukumo Y., Miyasaka K., Ishikawa K. // J. Mater. Sci. 1983. V. 18. N 5. P. 1758—1764.
6. Козлов Г. В., Яновский Ю. Г., Липатов Ю. С. // Механика композиционных материалов и конструкций. 2002. Т. 8. № 1. С. 111—149.
7. Wu S. // J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys. 1989. V. 27. N 4. P. 723—741.
8. Aharoni S. M. // Macromolecules. 1983. V. 16. N 9. P. 1722—1728.
9. Будтов В. П. Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия. 1992. 384 с.
10. Козлов Г. В., Маламатов А. Х., Буря А. И., Липатов Ю. С. // Доклады НАН Украины. 2006. № 7. С. 148—152.
11. Абаев А. М., Белошенко В. А., Козлов Г. В., Микитаев А. К. // Физика и техника высоких давлений. 1998. Т. 8. № 2. С. 102—109.
12. Edwards D. C. // J. Mater. Sci. 1990. V. 25. N 12. P. 4175—4185.
13. Sheng N., Boyce M. C., Parks D. M., Rutledge G. C., Abes J. I., Cohen R. E. // Polymer. 2004. V. 45. N 2. P. 487—506.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ И ПРОЦЕССОВ

УДК 621.763:004

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА МЕХАНИЧЕСКОГО СПЛАВЛЕНИЯ В ШАРОВЫХ МЕЛЬНИЦАХ

Часть I. Кинетико-статистическая геометрия изменений в обрабатываемом материале в процессе механического сплавления

Е. В. ШЕЛЕХОВ, Т. А. СВИРИДОВА

МИСиС

Разработана кинетико-статистическая модель изменений в обрабатываемом материале при механическом сплавлении. Введены понятия механических частот нулевого, первого и второго порядков, которые характеризуют интенсивность пластической деформации сред-

нестатистического микрообъема порошка. Для ряда практически важных случаев показана связь механических частот с кинетикой деформационного упрочнения порошка и фазовых превращений, протекающих в механореакторе.

Введение

Для получения реалистичных оценок энергетических и тепловых параметров процесса обработки в мельницах различного типа при компьютерном моделировании необходимо принимать в расчет не только параметры удара мелющих тел между собой или стенками барабана, но и учитывать процессы, происходящие в обрабатываемом материале. Последние зависят от упругих, механических и физических свойств обрабатываемого порошка. Данная серия статей описывает физическую модель механоактивационной обработки для планетарной мельницы с шаровой загрузкой или квазицилиндрическим мелющим телом, хотя эти представления могут быть применены и к мельницам другого типа. Эта модель является развитием подходов по компьютерному моделированию, предложенных в работе [1], и может быть использована при моделировании мельниц различного типа, а также оценки различных важных параметров процесса механоактивации.

В представленной модели объединены представления Герца о чисто упругом ударе с представлениями Мориса—Кортни о чисто пластическом ударе [2], т. е. совершен переход к упругопластической деформации при ударе, причем в рамках модели переход от упругого удара к пластическому происходит, если упругие напряжения достигают значения твердости обрабатываемого материала, а вязкость пластического течения порошка ограничивает величину сдвиговой деформации при тангенциальном ударе.

В I части серии статей предлагается математическая модель геометрических изменений в обрабатываемом материале под действием последовательных хаотически ориентированных чистых сдвигов с последующим переходом к пластической деформации общего вида и вводится понятие механических частот нулевого, первого и второго порядков, характеризующих интенсивность пластической деформации среднестатистического микрообъема порошка. Важно подчеркнуть, что введенные механические частоты могут быть использованы для анализа кинетики деформационного упрочне-

ния порошка и протекающих в нем фазовых превращений.

Мы исходим из предположения, что среднестатистическая частица порошка периодически откалывается от мелющих тел — шаров и стенки барабана — и считаем, что происходит чередование растрескивания порошка и холодной или горячей сварки его частей [2]. При этом, когда частица порошка вновь подставляется под удар, т. е. оказывается между "молотом и наковальней", ориентация этой частицы по отношению к "жерновам" мельницы случайна. Деформацию частицы можно представить комбинацией двух или более сдвигов, идущих мелкими чередующимися порциями. В случае нормальной деформации происходит расплющивание частицы, при наличии тангенциальной составляющей скорости удара к нормальной деформации добавляется чистый касательный сдвиг.

Поэтому в первом приближении представляется разумным рассмотреть влияние на обрабатываемый материал последовательности хаотически ориентированных сдвиговых пластических деформаций, а затем обобщить чистый сдвиг до произвольной пластической деформации. Под влиянием понимается, прежде всего, изменение формы пластичных включений, присутствующих в порошке, а также интенсивность механического перемешивания компонентов на атомном уровне, т. е. механической диффузии. Последняя актуальна, правда, лишь в случае отрицательной, нулевой или небольшой положительной энергии смешения пары компонентов, когда на диаграмме состояний есть области твердых растворов заметной ширины или же имеет место неограниченная растворимость компонентов друг в друге. Только в этом случае будет наблюдаться интенсивный переход атомов одного компонента в решетку другого и последующее броуновское движение атомов примеси под действием сдвиговых деформаций.

Изменение формы пластичных ингредиентов порошка является ключевым моментом. Как показывает проведенное нами компьютерное моделирование, пластичное включение сферической формы под действием хаотически

ориентированных сдвиговых деформаций приобретает форму неравноосного эллипсоида, причем по мере увеличения числа сдвигов неравноосность прогрессирует и после серии из нескольких подряд идущих сдвигов, чье направление случайно оказывается близким друг другу, происходит необратимое расплющивание включения, т. е. у него определяется своего рода "плоскость эклиптики", в которой оно в дальнейшем продолжает раскатываться. Другими словами, эллипсоид превращается в диск, у которого одна из осей много меньше двух других. Эта пластина при дальнейших хаотических сдвигах продолжает утоняться. Расплющивание сферического включения и последующее утонение пластины происходят тем быстрее, чем больше величина сдвига при единичном ударе (как будет видно из дальнейшего, в этом процессе важен средний квадрат сдвига).

Если два пластичных включения из разных компонентов находились рядом, то при однородных (в охватывающей их микрообласти порошка) сдвиговых деформациях они раскатаются в параллельные друг другу пластины. Именно так и происходит образование хорошо известного "рулета" в ходе обработки в шаровых мельницах [3, 4].

По мере утонения пластин и увеличения их площади (объем пластин сохраняется) растет межфазная поверхность, причем непрерывно создается новая чистая поверхность контакта двух компонентов. Это является главным отличием от стационарных условий, когда межфазная граница между компонентами экранируется слоем продуктов реакции, через который с ростом его толщины все труднее диффундировать компонентам. Именно наличие чистой межфазной поверхности приводит к ускорению диффузионных превращений на несколько порядков по сравнению со стационарными условиями.

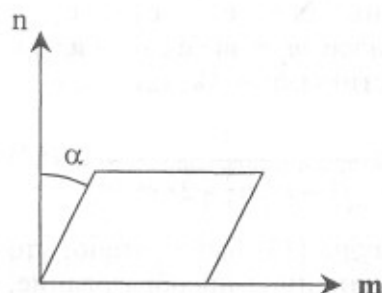


Рис. 1. Схема пластической сдвиговой деформации с углом α

Однородная сдвиговая деформация. Механические частоты

При однородной сдвиговой деформации радиус-вектор \mathbf{r} , разделяющий два атома переходит в

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \lambda \mathbf{m} \cdot (\mathbf{r} \cdot \mathbf{n}), \quad (1)$$

где $\lambda = \operatorname{tg} \alpha$; α — угол сдвига; \mathbf{n} — нормаль к плоскости сдвига; \mathbf{m} — направление сдвига (\mathbf{n} и \mathbf{m} — ортогональные единичные вектора, как показано на рис. 1). Отсюда

$$(\mathbf{r}')^2 = r^2 + \lambda(\mathbf{r} \cdot \mathbf{n})^2 + 2\lambda \cdot (\mathbf{m} \cdot \mathbf{r}) \cdot (\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}). \quad (2)$$

Если принять, что действующих эквивалентных систем скольжения много и ориентация их близка к хаотической (равновероятной), то произведя в (2) усреднение по ориентации \mathbf{n} , \mathbf{m} , получим

$$\langle r'^2 \rangle = r^2 + \lambda^2 \frac{r^2}{3} = r^2 \left(1 + \frac{\lambda^2}{3} \right). \quad (3)$$

Последний член в (2) обнуляется, так как для любого вектора \mathbf{n} можно взять пару перпендикулярных ему векторов $\pm \mathbf{m}$.

Если за время t среднестатистическая частица порошка претерпевает n ударов при хаотической ориентации плоскости и направления сдвига, то средний квадрат расстояния между парой атомов

$$\langle r^2(t) \rangle = r^2(0) \prod_{i=1}^n \left(1 + \frac{\lambda_i^2}{3} \right). \quad (4)$$

Обозначив через $\bar{r}(t) = \sqrt{\langle r^2(t) \rangle}$ среднеквадратичное расстояние между парой атомов, получим

$$\ln \frac{\bar{r}(t)}{r(0)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \ln \left(1 + \frac{\lambda_i^2}{3} \right) = \frac{n}{2} \left\langle \ln \left(1 + \frac{\lambda^2}{3} \right) \right\rangle = \gamma t, \quad (5)$$

где $n = \nu_0 t$; ν_0 — частота ударов для среднестатистической порошинки;

$$\gamma = \nu_0 \frac{1}{2} \left\langle \ln \left(1 + \frac{\lambda^2}{3} \right) \right\rangle. \quad (6)$$

Введем интенсивность сдвиговой пластической деформации k -го порядка (пока рассматриваются только целые k)

$$\nu_k = \langle \lambda^k \rangle \nu_0, \quad (7)$$

имеющую размерность частоты. Эту величину можно назвать механической деформационной частотой k -го порядка. При $\lambda \ll 1$ имеем

$$\ln\left(1 + \frac{\lambda_f^2}{3}\right) \cong \frac{\lambda_f^2}{3} \text{ и}$$

$$\gamma \cong \frac{v_0}{6} \langle \lambda^2 \rangle = \frac{v_2}{6}. \quad (8)$$

Из (5) следует:

$$\bar{r}(t) = \bar{r}(0)e^{\gamma t}. \quad (9)$$

Такое изменение среднеквадратичного расстояния между парой атомов возможно при расплющивании исходного объема в диск или стержень, т. е. при бесконечном увеличении его размеров в двух или одном измерении при компенсирующем (из-за сохранения объема) сжатии в остальных измерениях. В предположении равноосного диска его радиус меняется пропорционально $e^{\gamma t}$, площадь диска (а, значит, и площадь межфазной поверхности раздела пластин в "рулете") $\sim e^{2\gamma t}$ а толщина диска $\sim e^{-2\gamma t}$. Скорость утонения пластин "рулета" в действительности определяется частотой v_2 , но правильный коэффициент при $v_2 t$ будет определен далее (среднее обратной величины не равно обратному среднему прямой величины). Экспоненциальное изменение параметров диска во времени происходит до тех пор, пока имеет место внутризеренная сдвиговая пластическая деформация по дислокационному механизму, механизму двойникования или какому-либо еще механизму, т. е., по-видимому, пока зерна не измельчаются до 10–30 нм и не приобретают равноосную форму, после чего начинает доминировать межзеренное проскальзывание, и при приближении толщины прослойки "рулета" к размеру такого зерна дальнейшее утонение прекращается.

Подразумевая под усреднением (угловые скобки) по-прежнему усреднение по ориентациям систем скольжения, получим из (1) за короткое время t , пока r^2 не успевает сильно измениться,

$$\langle (\mathbf{r}' - \mathbf{r})^2 \rangle = \frac{\langle \lambda^2 \rangle}{3} r^2 v_0 t = \frac{r^2 v_2}{3} t. \quad (10)$$

Это означает, что разбегание атомов происходит также как при диффузии.

Приравнивая для трехмерной диффузии $\langle (\mathbf{r}' - \mathbf{r})^2 \rangle = 6Dt$, получим из (10) для коэффициента диффузии

$$D = D_2 = \frac{r^2 v_2}{18}. \quad (11)$$

Нижний индекс "2" при коэффициенте механической диффузии указывает на степень зависимости его от расстояния между парой атомов r , т. е. $D_2 \sim r^2$ (в дальнейшем будут рассмотрены еще коэффициенты механической диффузии $D_1 \sim r^1$ и $D_0 \sim r^0 = \text{const}(r)$). Коэффициент D_2 относится к однородной сдвиговой деформации (без учета случайных отклонений в сдвиге атомных плоскостей от однородности и образования атомных ступенек на поверхности зерна) и описывает массоперенос за счет формоизменения исходного включения при его расплющивании. Более подробное рассмотрение показывает, что коэффициент D_2 анизотропен:

$$D_2(\mathbf{k}) = \frac{r^2 v_2}{30} [2 - (\mathbf{k} \cdot \mathbf{l})^2] = \frac{r^2 v_2}{30} [1 + \sin^2 \theta], \quad (12)$$

где \mathbf{k} — единичный вектор направления, вдоль которого измеряется разбегание атомов; $\mathbf{l} = \mathbf{r}/r$ — единичный вектор вдоль \mathbf{r} ; θ — угол между \mathbf{k} и \mathbf{r} . Другими словами, D_2 вдоль \mathbf{r} вдвое меньше, чем поперек. Коэффициент D_2 ведет себя так же, как коэффициент диффузии в монокристаллах средних сингоний (и является не скаляром, а тензором). При усреднении (12) по направлениям \mathbf{k} приходим к (11).

Рассмотрим, как при сдвигах в случайным образом ориентированных системах скольжения происходит утонение пластинчатого включения. Пусть имеется пластина толщиной h , единичные вектора ортогонального базиса \mathbf{e}_1 и \mathbf{e}_2 параллельны поверхности пластины, а \mathbf{e}_3 направлен по нормали к пластине (рис. 2). При сдвиге λ в случайной системе скольжения $\{\mathbf{n}, \mathbf{m}\}$ эти вектора переходят в $\mathbf{e}'_i = \mathbf{e}_i + \lambda \mathbf{m} \cdot (\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{n})$. Нормаль к новому (после сдвига) положению пластины $\mathbf{N} = \mathbf{e}'_1 \times \mathbf{e}'_2 = \mathbf{e}_3 - \lambda m_3 \cdot \mathbf{n}$ (здесь и далее $m_i = \mathbf{m} \cdot \mathbf{e}_i$, $n_i = \mathbf{n} \cdot \mathbf{e}_i$). Новая толщина пластины $h' = h \kappa$, где

$$\kappa = \frac{\mathbf{e}'_3 \cdot \mathbf{N}}{|\mathbf{N}|} = \frac{1}{|\mathbf{N}|} = \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda^2 m_3^2 - 2\lambda m_3 n_3}}. \quad (13)$$

При выводе формулы (13) было учтено, что поскольку сдвиг — линейное преобразование,

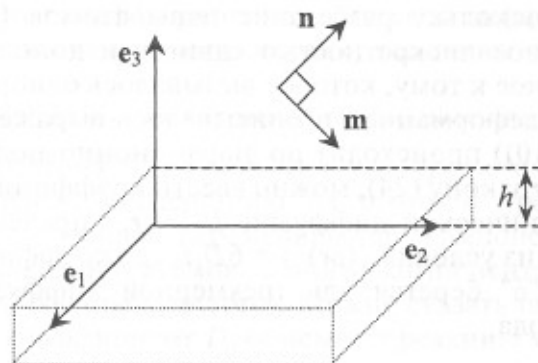


Рис. 2. Схема пластины под действием сдвига в системе скольжения $\{n, m\}$

не меняющее объема (матрица преобразования $M_{ij} = \delta_{ij} + \lambda m_i n_j$ имеет единичный детерминант), то объем параллелепипеда, натянутого на вектора базиса, остается инвариантным: $e_3 \cdot (e_1 \times e_2) = 1 = e'_3 \cdot (e'_1 \times e'_2) = e'_3 \cdot N$.

При усреднении k по ориентациям n и m получим

$$\langle K(\lambda) \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin \psi \, d\psi \times \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{1}{\sqrt{(\cos \psi - \lambda \sin \psi \cdot \sin \varphi)^2 + \sin^2 \psi}}. \quad (14)$$

При $\lambda \ll 1$ имеем

$$\langle K(\lambda) \rangle \approx 1 - \frac{\lambda^2}{15}. \quad (15)$$

Результат численного расчета $\langle K(\lambda) \rangle$ по (14) приведен в табл. 1.

Как следует из табл. 1, редкие мощные удары (с большим $\lambda = \operatorname{tg} \alpha$) приводят к большему утонению пластины, чем частые слабые.

Если за время t происходит $n = v_0 t$ ударов по среднестатистической порошинке, то толщина пластины "рулета" в этой порошинке

$$h(t) = h(0) \prod_{i=1}^n K_i, \text{ где } K_i = K(\lambda_i) \text{ (черта сверху}$$

означает усреднение по ориентациям (n, m) ; K_i описывается выражением (14)). Для незави-

симых случайных величин K_i имеем

$$\overline{\prod_{i=1}^n K_i} = \prod_{i=1}^n \bar{K}_i. \text{ Отсюда}$$

$$\ln \frac{h(t)}{h(0)} = \sum_{i=1}^n \ln \bar{K}(\lambda_i) = \langle \ln \bar{K}(\lambda) \rangle v_0 t = -\beta t, \quad (16)$$

где $\beta = -\langle \ln \bar{K}(\lambda) \rangle v_0$ (угловые скобки означают усреднение по величине сдвига λ). Другими словами,

$$h(t) = h(0) e^{-\beta t}. \quad (17)$$

При $\lambda \ll 1$ согласно (15) имеем $\ln \bar{K}(\lambda) \approx -\frac{\lambda^2}{15}$.

Отсюда

$$\beta \approx \frac{\langle \lambda^2 \rangle}{15} v_0 = \frac{v_2}{15}, \quad (18)$$

т. е. характерное время утонения пластины "рулетика" $\tau = 15/v_2$.

Учет дискретности смещений при сдвиге

В действительности из-за наличия атомов и "квантованности" (дискретности) смещений возникают отклонения сдвиговой деформации от однородной.

Пусть в системе скольжения $\{n, m\}$ работают атомные плоскости с межплоскостным расстоянием d , скользят же дислокации с вектором Бюргерса $b = b m$. При макроскопическом угле сдвига α в предположении максимальной близости деформации к однородной (т. е. отсутствия полос скольжения Людерса—Чернова) число дислокаций k , проскальзывающих в каждой атомной плоскости от одного края зерна до другого, имеет пуассоновское распределение (независимое для разных, в том числе соседних, атомных плоскостей) $p_k = \frac{\xi^k}{k!} e^{-\xi}$, где p_k — вероятность прохождения в данной плоскости k дислокаций; параметр $\xi = \bar{k}$ определяется из условия

$$\frac{bk}{d} = \operatorname{tg} \alpha = \lambda, \text{ т. е. } \xi = \frac{\lambda d}{b}. \quad (19)$$

1. Результат численного расчета $\langle K(\lambda) \rangle$ по формуле (14)

λ	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7	1	2	3	5	7	10
$\langle K(\lambda) \rangle$	1	0,999	0,997	0,994	0,990	0,984	0,969	0,941	0,825	0,714	0,554	0,453	0,358

Дисперсия k равна $\langle (k - \bar{k})^2 \rangle = \xi$, атомные же смещения $u = bk$ в данной плоскости имеют среднее значение $\bar{u} = b\bar{k}$ и дисперсию

$$\langle (u - \bar{u})^2 \rangle = b^2 \xi. \quad (20)$$

Если два атома разделены радиус-вектором \mathbf{r} , то между ними находится $N = |\mathbf{r} \cdot \mathbf{n}|/d$ атомных плоскостей из рассматриваемой системы скольжения.

В силу сказанного выше, сдвиговое смещение пары атомов относительно друг друга $\Delta \mathbf{r} = \mathbf{r}' - \mathbf{r}$ является случайной величиной. Ее среднее значение, вычисляемое по формуле (1) для однородной деформации (однородная деформация описывает весь процесс в терминах средних значений), равно

$$\langle \Delta \mathbf{r} \rangle = \lambda \mathbf{m} \cdot (\mathbf{r} \cdot \mathbf{n}). \quad (21)$$

Рассмотрим случайное отклонение от однородной деформации $\delta \mathbf{r} = \Delta \mathbf{r} - \langle \Delta \mathbf{r} \rangle$, имеющее среднее значение $\langle \delta \mathbf{r} \rangle = 0$. Поскольку $\delta \mathbf{r}$ является суммой N независимых (и одинаково распределенных) случайных величин — сдвигов в отдельных атомных плоскостях, ее дисперсия равна сумме дисперсий этих величин, т. е.

$$\langle (\delta \mathbf{r})^2 \rangle = Nb^2 \xi = \lambda b |\mathbf{r} \cdot \mathbf{n}|. \quad (22)$$

Поскольку $\delta \mathbf{r}$, как и $\Delta \mathbf{r}$, направлено вдоль \mathbf{m} , то для проекции $\delta \mathbf{r}$ на определенное направление \mathbf{k} (\mathbf{k} — единичный вектор) имеем

$$\langle (\delta \mathbf{r} \cdot \mathbf{k})^2 \rangle = \lambda b |\mathbf{r} \cdot \mathbf{n}| \cdot (\mathbf{k} \cdot \mathbf{m})^2. \quad (23)$$

Если фактор повторяемости плоскости скольжения высокий, то усреднение по системам скольжения можно грубо заменить изотропным усреднением. К тому же, поскольку в выражениях (22) и (23) не участвует межплоскостное расстояние d , то можно объединить в одну совокупность все системы скольжения с общим вектором Бюргерса \mathbf{b} и брать суммарный фактор повторяемости для них.

При изотропном усреднении по \mathbf{n} имеем $\langle |\mathbf{r} \cdot \mathbf{n}| \rangle = r/2$. Суммируя квадраты случайных отклонений сдвигов от однородной деформации в течение короткого промежутка времени t пока расстояние \mathbf{r} существенно не меняется, получаем на основе (22):

$$\langle (\delta \mathbf{r})^2 \rangle = \langle \lambda \rangle b \frac{r}{2} v_0 t = \frac{brv_1}{2} t, \quad (24)$$

где v_1 определяется согласно (7).

Поскольку разбегание пары атомов (вызванное дискретностью сдвигов и дополнительное к тому, которое вызывалось однородной деформацией и описывалось выражением (10)) происходит по диффузионно-подобному закону (24), можно ввести коэффициент механической диффузии $D_1 \sim r$, определяемый из условия $\langle (\delta \mathbf{r})^2 \rangle = 6D_1 t$, где коэффициент "6" берется для трехмерной диффузии. Отсюда

$$D_1 = \frac{brv_1}{12}. \quad (25)$$

При более детальном рассмотрении разбегания пары атомов вдоль определенного направления \mathbf{k} можно произвести изотропное усреднение выражения (23) по паре ортогональных единичных векторов $\{\mathbf{n}, \mathbf{m}\}$, просуммировать квадраты относительных смещений в течение короткого времени t и приравнять результат к $2D_1(\mathbf{k})t$, где коэффициент "2" берется для одномерной диффузии. Это приводит к выражению

$$D_1(\mathbf{k}) = \frac{brv_1}{32} [3 - (\mathbf{k} \cdot \mathbf{l})^2] = \frac{brv_1}{32} (2 + \sin^2 \theta), \quad (26)$$

где $\mathbf{l} = \mathbf{r}/r$; θ — угол между \mathbf{k} и \mathbf{r} . Таким образом, коэффициент механической диффузии D_1 анизотропен (в 1,5 раза больше поперек \mathbf{r} , чем вдоль) и аксиально симметричен относительно \mathbf{r} подобно коэффициенту D_2 . Изотропное усреднение (26) по направлению \mathbf{k} в силу того, что $\langle (\mathbf{k} \cdot \mathbf{l})^2 \rangle = 1/3$, приводит снова к (25), т. е. $\langle D_1(\mathbf{k}) \rangle = D_1$.

Коэффициент D_1 описывает образование случайных форм рельефа, например, "горных хребтов" и "впадин" на поверхности деформируемой пластины, которая в рамках модели однородной деформации оставалась плоской. Если коэффициент D_2 приводит к утонению пластины и увеличению ее площади, то коэффициент D_1 формирует извилистую "береговую линию". Оба коэффициента способствуют образованию более развитой межфазной поверхности, т. е. в определенном смысле содействуют перемешиванию компонентов. Если коэффициент D_1 взять для $r = d$, то получим

$$D_0 = \frac{bdv_1}{12}. \quad (27)$$

Этот коэффициент механической диффузии не зависит от r и по порядку величины равен $\frac{a^2 v_1}{15}$, где a — межатомное расстояние или диаметр атома. Он описывает уже срез атомных ступенек, диспергацию на атомном уровне, или истинное перемешивание компонентов (отчленение атомов одного компонента и увод их в глубь другого). Можно сказать также, что коэффициент D_0 описывает реакцию механического перемешивания на межфазной границе, правда при весьма существенном ограничении: компоненты предполагаются изоструктурными, с одинаковыми по размеру атомами, а межфазная граница — когерентной. Другими словами, не учитывается влияние гра-

ницы зерна на скорость перемешивания. Кроме того, неявно подразумевалось, что оба компонента пластичны и имеют близкую твердость.

(Окончание I ч. следует)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шелехов Е. В., Свиридова Т. А. Моделирование движения и разогрева шаров в планетарной мельнице. Влияние режимов обработки на продукты механоактивации смеси порошков Ni и Nb // *Материаловедение*. 1999. №. 10. С. 13—22.
2. Maurice P., Courtney T. H. // *Metall. Mater. Trans. A*. 1995. V. 26. P. 2431—2444.
3. Иванов Е. Ю. Твердофазные реакции при механическом сплавлении металлов // Сб. науч. тр. Механохимический синтез в неорганической химии. Новосибирск: Наука. Сиб. отд. 1991. С. 190—204.
4. Eckert J., Shultz L., Urban K. Comparison of solid-state amorphization by mechanical alloying and interdiffusion in Ni—Zr // *Materials Science & Engineering*. V. A 134. 1991. P. 1389—1393.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ИСПЫТАНИЙ МАТЕРИАЛОВ

УДК 620.22:678.686

ГРАДИЕНТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ПО СЕЧЕНИЮ*

К. А. АНДРИАНОВА, Л. М. АМИРОВА

Казанский государственный технический университет им. А. Н. Туполева

Рассмотрен способ получения градиентных полимеров путем расслоения ограниченно совместимых эпоксидных олигомеров. Методом элементного анализа определено распределение компонентов по сечению получаемых градиентных материалов.

Проблема получения новых материалов с заданным комплексом свойств в последние годы решается путем применения градиентных составов, что дает возможность изменять структуру и характеристики материалов, получаемых на основе таких систем. В градиентных материалах концентрация компонентов изменяется по сечению образца. Пространственное распределение градиента может быть различным: в объемных образцах свойства изменяются на достаточно большую глубину, в то время как в тонких пленках изменение свойств ограничивается поверхностью материала или небольшим межфазным участком [1].

Градиент свойств, обусловленный изменением состава, делает градиентные материалы отличными в своем поведении от гомогенных и традиционных композиционных материалов. Такие системы позволяют проводить оптимизацию структуры с целью получения необходимых свойств. В связи с этим градиентные материалы находят успешное применение в качестве оптических пленок и волокон [2, 3], износостойких и антикоррозионных покрытий [4], материалов для вибро- и шумозащиты [5].

Существует несколько способов получения полимерных градиентных материалов, наиболее распространенным является метод диффузии мономера в частично заполимеризованную матрицу. Таким способом получают градиентные взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС), методы получения, номенклатура, структура и

* Работа выполнена при финансовой поддержке совместной программы фонда CRDF и Минобразования и науки РФ "Фундаментальное образование и высшая школа" (BRHE, REC-007) и гранта Y2-E-07-07.