



# ВЕСТНИК

ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО  
УНИВЕРСИТЕТА

№6 (22)  
2003

СЕРИЯ

«МАТЕМАТИКА,  
ФИЗИКА, ХИМИЯ»

Выпуск 3

60-ЛЕТИЮ  
ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА  
ПОСВЯЩАЕТСЯ

Редакционная коллегия

д.т.н., профессор Михайлов Г.Г. (отв. редактор),

д.ф.-м.н., профессор Бескачко В.П. (отв. секретарь),

д.т.н., профессор Гуревич С.Ю., д.ф.-м.н., профессор Менихес Л.Д.,

к.ф.-м.н., профессор Заляпин В.И., д.х.н., профессор Лыкасов А.А.,

д.х.н., профессор Рябухин А.Г.

Соответствие  
подписанному в печать  
экземпляру подтверждаю

## СОДЕРЖАНИЕ

### Математика

ЗАЛЯПИН В.И. Краткий очерк истории математики в Южно-Уральском государственном университете (1943–2003) .....	3
МЕНИХЕС Л.Д. О регуляризации неустойчивых задач в пространствах непрерывных функций .....	9
АМИНЕВА Н.Н. Конечные 2-группы с относительно большими централизаторами инвариантных подгрупп .....	17
АДУКОВ В.М. Матричная задача аппроксимации Паде как краевая задача Римана ...	20
САБИРЗЯНОВА Е.Ш. Классовые кольца характеров групп Янко .....	36
ТАНАНА В.П., ЯПАРОВА Н.М. Об оптимальности по порядку метода невязки на некоторых классах равномерной регуляризации .....	38

## Физика

- ЯЛАЛОВ М.М., МИРЗОЕВ А.А. Особенности расчетов энергии смешения сплавов замещения переходных металлов методом ЛМТО ..... 45
- СОБОЛЕВ А.Н., МИРЗОЕВ А.А. Определение электропроводности жидкого цезия в широком диапазоне температур методом рекурсии с использованием параметризации Андерсена ..... 50
- ВОРОНЦОВ А.Г., МИРЗОЕВ А.А. Применение параметризованного МТ-гамильтониана для расчета электронной структуры расплавов ..... 55
- БЕСКАЧКО В.П., СОМОВ А.М. Теория крутильного вискозиметра, заполненного двумя несмешивающимися проводящими жидкостями и помещенного в магнитное поле ..... 60
- МИРЗАЕВ Д.А., СЧАСТЛИВЦЕВ В.М., УЛЬЯНОВ В.Г., ОКИШЕВ К.Ю. ЯКОВЛЕВА И.Л., ТАБАТЧИКОВА Т.И. УМОВА В.М. Превращение в цирконии при ускоренном охлаждении ..... 71
- МИРЗАЕВ Д.А., ОКИШЕВ К.Ю., СЧАСТЛИВЦЕВ В.М., ЯКОВЛЕВА И.Л. Поры в кристаллической решётке цементита и положение атомов углерода ..... 79
- РУЩИЦ С.В., МИРЗАЕВ Д.А. Дифракционные методы изучения планарных дефектов в плотнупакованных мартенситных структурах с орторомбическими и моноклинными искажениями ..... 86
- ЕЛЮХИНА И.В. Исследование устойчивости течения в крутильно-колебательном вискозиметре ..... 105
- ЕЛЮХИНА И.В., ВЯТКИН Г.П., БЕСКАЧКО В.П. Новые возможности крутильно-колебательного метода Швидковского Е.Г.: идентификация реологической принадлежности среды ..... 108

## Химия

- РЯБУХИН А.Г., ТЕПЛЯКОВ Ю.Н. Окисление железа на воздухе при температурах 520–600 °С (тонкие пленки) ..... 116
- СЕНИН А.В., МИХАЙЛОВ Г.Г., ПАШКЕЕВ И.Ю. КУЗНЕЦОВА О.В. Термодинамический анализ карботермического восстановления хромита железа ..... 126
- ЛЫКАСОВ А.А. Применение теории ионных растворов Кожеурова к трехкомпонентным растворам на основе вюститита ..... 135
- ЛЫКАСОВ А.А., ГОЛЛАЙ А.В., ЛОПАТКО В.М., СУДАРИКОВ М.В. Диаграмма состояния системы Fe–Ti–O при температурах 1223, 1473 и 1573 К ..... 141
- КОСЬЯНОВ П.М. Бездисперсионный рентгенорадиометрический анализ вещества при помощи дополнительного поглотителя ..... 144

УДК 518:51(09)

## КРАТКИЙ ОЧЕРК ИСТОРИИ МАТЕМАТИКИ В ЮЖНО-УРАЛЬСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ (1943–2003)

*В.И. Заляпин*

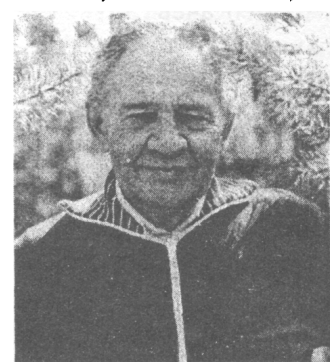
В статье рассмотрены основные этапы развития математического образования в ЧММИ – ЧПИ – ЧГТУ – ЮУрГУ с момента его основания в 1943 году и до наших дней.

Начало математическому образованию в нашем университете было положено в 1943 году. Во вновь образованный Челябинский механико-машиностроительный институт (ЧММИ) был приглашен на должность заведующего кафедрой высшей математики Воскобойников В.Е., выпускник Санкт-Петербургского университета еще тех времен, когда живы были традиции российской математической школы, основанной П.Л. Чебышевым. Именно В.Е. Воскобойников заложил основы математической культуры в образовательной деятельности молодого вуза.

Кафедра высшей математики ЧММИ была малочисленной, всего 5 человек, среди которых особенно выделялись Кацман А.Д., вернувшийся после тяжелого ранения с фронта, и Сенчищев Н.А., совмещавший работу в ЧММИ с основной работой в Челябинском институте механизации и электрификации сельского хозяйства (ЧИМЭСХ). Организационные проблемы становления молодого коллектива, организация преподавательской деятельности, отсутствие научной математической среды не оставляли особо много времени для самостоятельных научных исследований. Тем не менее, А.Д. Кацман уже тогда (сразу по окончании войны) начал искать научные контакты в Свердловске и приступил к самостоятельным исследованиям в области алгебры под руководством известного математика П.Г. Конторовича.

В 1950 году заведующим кафедрой становится Сенчищев Н.А. Он исполнял эти обязанности по 1957 год параллельно с основной работой в ЧИМЭСХе и педагогическом институте. Расширяется институт, множатся факультеты и специальности, а вместе с ними растет и кафедра высшей математики.

На кафедру приходят высококвалифицированные специалисты – выпускники Московского, Ленинградского, Уральского университетов, среди которых сыгравшие в дальнейшем видную роль в развитии математики не только в нашем вузе, но и в Челябинске в целом: Решетов М.Р., Лёзин В.А., Литвиненко Б.Г., Кузьмин М.Т., Цветкова Н.С., Малькова Е.Н., Кауфман Р.Я., Лашко В.Г., Жидков И.В., Темнова Н.К., Шепелина Н.М., Лисина Н.И., Качарин В.К., Коробкова И.Д.



Решетов  
Михаил Романович

и др. На кафедре активизируется научная и методическая работа. Разрабатываются новые курсы, программы и их методическое обеспечение, готовятся учебные пособия, организуются научные и методические семинары. Вся работа проводится в рамках отдельных факультетов для обеспечения учебного процесса.

На энергетическом факультете эту работу возглавил Кацман А.Д. Блестящий лектор, требовательный преподаватель, он был любимцем студентов благодаря своим человеческим качествам. Абрам Давидович активно занимается научной работой, получает интересные результаты в области теории конечных групп. С первых дней работы в институте и на протяжении более чем 40 лет на кафедре функционировал научный семинар, которым руководил Абрам Давидович.



Кацман  
Абрам Давидович

Михаил Романович Решетов был в те годы ведущим преподавателем инженерно-строительного, а затем приборостроительного факультета и до последних дней пользовался большим авторитетом у преподавателей и студентов. Высококвалифицированный специалист, замечательный педагог, общительный и жизнерадостный человек, он много сделал для повышения математической культуры преподавателей и студентов ЧММИ. Долгие годы в институте работал научно-исследовательский семинар по вопросам устойчивости решений дифференциальных уравнений под его руководством.

На автотракторном и механико-технологическом факультетах основными лекторами были в ту пору бывшие фронтовики М.Т. Кузьмин и В.А. Лёзин, успешно закончившие университеты после демобилизации из армии. Они постоянно совершенствовали педагогическое мастерство, щедро делясь своим опытом с молодыми преподавателями. С самого основания заочного факультета В.А. Лёзин отвечал за работу кафедры с его студентами.

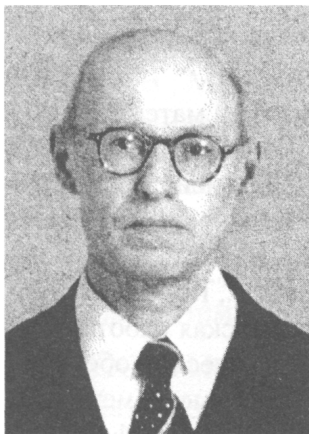
Б.Г. Литвиненко организовывал работу на металлургическом факультете, он – один из создателей филиала Челябинского политехнического института (ЧПИ – так стал называться и с этим именем вошел в историю наш вуз в 1951 году) при ЧМЗ. Блестящий методист и педагог, он вел методический семинар кафедры до 80-х годов, помогая в работе нескольким поколениям молодых преподавателей.

Преподаватели кафедры оказывали большую помощь в научной работе сотрудникам и аспирантам выпускающих кафедр. Опытный программист О.М. Лихачева постоянно консультировала аспирантов и преподавателей кафедр обработки металлов давлением (прокатки) и экономики. Специалист по теории вероятностей Качарин В.К. и присоединившийся к нему несколько позднее специалист в области теории функций комплексного переменного к.ф.-м.н. Марков Г.В. сотрудничали с кафедрой теоретических основ электротехники.

Кацман А.Д., Решетов М.Р., Лёзин В.А., Кузьмин М.Т., Качарин В.К., Шепелина Н.М., Жидков И.В., Темнова Н.К. активно помогали в становлении математических кафедр вновь открывавшихся вузов г. Челябинска.

В 1957 заведующим кафедрой становится Литвиненко Б.Г.

Следует отметить, что совершенствование квалификации преподавателей кафедры и научная деятельность в области математики в это время активно стимулировались руководством института. Тем не менее, недостаточно высокий уровень собственных исследований и отсутствие сложившейся научной школы тормозили развитие математических исследований в институте.

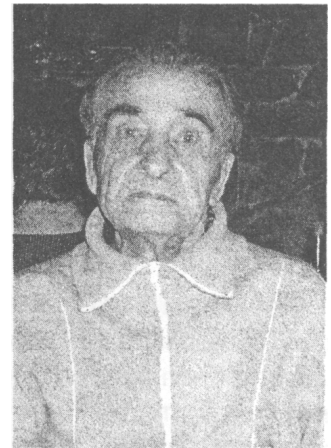


Литвиненко  
Борис Григорьевич

В 1958 году заведующим кафедрой избирается Гурьянов И.Н. – кандидат физико-математических наук, до этого работавший в Киргизском государственном университете. Бурный рост Челябинского политехнического института потребовал развития и кафедры высшей математики. В период с 1956 по 1961 г. на кафедру приходят выпускники Киргизского госуниверситета и Челябинского педагогического института. В их числе были: Беляков Л.М., Данилов Р.А., Квашнин Н.А., Дергачева Е.И., Самаров А.Б., Зиновьев В.Ф., Ходзицкая Н.П., Кулькина В.М., Карнаухова А.Ф., Зайцева Э.П., Дьяченко З.А., Миснина В.Р., к.ф.-м.н. Яковлева Т.Ф., Коренькова В.М., Линенко В.Г., Назаров А.А., Брин Ф.Ш., Зибарева Н.П., Штрамвасер И.И., Сахненко П.М.

Кафедра к этому времени насчитывала в своем составе 27 человек.

На кафедре начинают работать научные семинары: к.ф.-м.н. Яковлевой Т.Ф. (по интегро-дифференциальным уравнениям), Зиатдинова Ф.З. (по функциональному анализу). Одним из первых в ЧПИ Фарид Зиатдинович Зиатдинов разработал и прочитал специальные курсы по теории вероятностей и комплексному анализу. Молодых преподавателей командировают на стажировки в ведущие университеты страны: МГУ, ЛГУ, КГУ и др. После стажировки в Ленинградском университете Темнова Н.К. начинает читать студентам специальный курс по про-



Лёзин  
Василий Алексеевич



граммированию. Многие поступают в аспирантуру. Сотрудники кафедры Беляков Л.М., Самаров А.Б., Данилов Р.А. и Дергачева Е.И. после окончания аспирантуры защитили диссертации.

В 1964 году после шести лет работы в ЧПИ Иван Николаевич Гурьянов уезжает из Челябинска. В это время кафедра пополняется выпускниками Челябинского педагогического института и Уральского государственного университета. К работе приступают Шильникова Н.И., Раевская С.Г., Петрашева А.И., Еремеева Л.Н., Коренченко М.К., Коренькова В.М., Квитко Р.Х., Ташева В.Н., Комаров В.М., Федорова Н.С., Милов В.Н. Они образовали методическое ядро кафедры, стали прекрасными преподавателями, энтузиастами внедрения новых нетрадиционных методов обучения студентов математике.

В связи с ростом численности сотрудников кафедры и расширением сферы их преподавательской деятельности общепедagogическую кафедру высшей математики в 1963 году делят на две: кафедру высшей математики № 1 и кафедру высшей математики № 2. Заведующим первой кафедрой становится доцент Кацман А.Д., второй – Лезин В.А. Первая оседает в структуре энергетического факультета, вторая – в структуре механико-технологического. Заведующие обеих кафедр (в 1965 г. заведующим кафедрой высшей математики № 2 избирается к.ф.-м.н. Беляков Л.М.) сосредоточили основные усилия на активизации научной деятельности. Эффективным и естественным путем решения поставленной задачи было привлечение молодых выпускников ведущих вузов страны: Московского, Казанского, Новосибирского, Уральского, Ленинградского, Харьковского, Одесского университетов. Эта работа была трудной и продолжительной, но дала превосходные результаты. За сравнительно небольшой период обе кафедры пополнились высококвалифицированными математиками (Гольденберг М.М., Прошечкина Н.П., Смекалина Л.А., Бондарев В., Горбатенко В.Н., Гойхман В.Э., Брыскин И.Б., Могильницкий В.А., Малиновский Ю.Г., Кипнис М.М., Тарасова Г.К., Геренштейн А.В., Хижняк В., Гольдшейд Н.К., Пинчук С.И., Заляпин В.И., Штраус В.А., Нестеренко Ю.П., Дильман В.Л., Катков М.Л., Гольдшейд И.Я., Краснов В.А., Парфенов П.Г., Адуков В.М., Матвеев С.В., Быков В.М., Павленко В.Н., Матвеева Л.В., Емельяненко В.В., Менихес Л.Д., Резников Е.А., Дрозин А.Д., Корепанов И.Г., Андреева С.Г., Антонов В.А., Биев В.И., Медведев С.В. Ширококов Н.В., Ческидов П.А., Патрушев А.А., Патрушева Е.В. и многие другие). Они составили в дальнейшем костяк математических кафедр института, в том числе кафедры прикладной математики, математического анализа (преемница кафедры высшей математики № 2), алгебры и геометрии (преемница кафедры высшей математики № 1). Часть из перечисленных математиков стояли у истоков математического факультета Челябинского государственного университета (ЧелГУ), где успешно работают и поныне.



Беляков  
Лев Михайлович



Пинчук  
Сергей Иванович

Активизировалась научная деятельность в разных областях математики. Стали функционировать постоянно действующие научно-исследовательские семинары. Появляются значимые научные результаты, легшие в основу многочисленных кандидатских диссертаций. Первая в Челябинске (за всю историю его существования) диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук была защищена сотрудником кафедры высшей математики № 2, ныне ее профессором С.И. Пинчуком – одним из ведущих специалистов в области комплексного анализа. Четыре ставшие уже классическими теоремы из теории функций комплексного переменного об отображении псевдовыпуклых областей вошли под его именем в учебники по теории функций. Он же сделал значительный шаг в решении классической проблемы якобиана, являющейся предметом исследований многих математиков мира на протяжении вот уже более 60 лет. С.И. Пинчук был одним из двух россиян, приглашенных с персональным докладом на очередной математический конгресс, состоявшийся летом 1998 года в Берлине.

Профессор Менихес Л.Д. – один из крупнейших специалистов в теории регуляризации в топологических пространствах – первым построил пример нерегуляризуемого интегрального опе-

ратора и успешно решил долго не поддававшуюся решению проблему А.Н. Тихонова. Матвеев С.В., ныне профессор ЧелГУ, член-корреспондент РАН, свои широко известные ныне исследования по вычислительной топологии трехмерных многообразий начинал в бытность доцентом ЧПИ. Понятие «спайна», введенное им в обиход, появилось именно здесь.

Значительные результаты в области точно решаемых задач математической физики принадлежат профессору Корепанову И.Г., в дискретной оптимизации и теории алгоритмов – профессору Панюкову А.В., в теории групп – профессору Антонову В.А.

Оригинальные результаты в области вероятностного анализа специальных функций математической физики и прикладной биофизики принадлежат профессору Заляпину В.И., в теории функций и функциональном анализе – доценту Адукову В.М., доценту Каткову М.Л., профессору Матвеевой Л.В., в прикладной механике – доценту Геренштейну А.В., в математической физике – доценту Маркову Б.А., в теории функционально-дифференциальных уравнений – доценту Коротковой М.А..

Обширны международные контакты математиков. Наши ученые регулярно выезжают на конференции, семинары и симпозиумы за рубеж, принимают участие в совместных научных проектах, публикуют результаты своих исследований в ведущих научных изданиях за рубежом.

В 1987 году силами математиков ЧПИ совместно с кафедрой математического анализа Пермского государственного университета и Институтом математики УрО АН СССР была организована Уральская региональная конференция по функционально-дифференциальным уравнениям.

В 1994 г. усилиями профессоров Заляпина В.И. и Пинчука С.И. проведена международная конференция по комплексному анализу, собравшая математиков из Франции, Германии, Польши, США и России. В 1995 г. проведена международная конференция по математической физике, в организации которой приняли участие профессор Пинчук С.И. и Корепанов И.Г.

Широко представлено направление, связанное с приложениями математических методов в решении естественнонаучных и технических проблем. Здесь, прежде всего, следует отметить деятельность сотрудников кафедры прикладной математики, организованной в 1973 году профессором Цыганковым В.А. и возглавляемой ныне профессором Ширяевым В.И. Значительны и известны в нашей стране и за рубежом результаты исследований



Ширяев  
Владимир Иванович

профессора Ширяева В.И. в теории управления динамическими системами в условиях неопределенности. Он – действительный член Академии навигации и управления движением, член-корреспондент Петровской академии наук и искусств.

Профессор Дрозин А.Д. – специалист в области металлургии стали – ведет глубокие и результативные исследования по математическому моделированию динамики неравновесных физико-химических процессов в расплавах; профессор Прокудина Л.А. – в области вычислительных аспектов неравновесной динамики; доцент Дильман В.Л. – в области прикладной механики, доценты Резников Е.А. и Емельяненко Н.Ю. – в области динамики малых тел Солнечной системы, доцент Гришкевич А.А. – в области дискретной оптимизации в энергетике

Не менее значительны и достижения математиков в области педагогической и методической деятельности. Приоритет в использовании новых технологий в обучении математике принадлежит математикам



Цыганков  
Владимир Александрович

ЧПИ. Они активно использовали в своей работе классы «Репетитор» (методическая новинка 1964 г.(!)), системы «Диалог» и «Фотон», а также другие технические средства и методы активизации познавательной деятельности студентов. Математики – инициаторы внедрения компьютерных и информационных технологий в учебный процесс, первопроходцы в области компьютерного тестирования

Зав. кафедрой высшей математики № 2 Беляков Л.М. стал первым представителем высших учебных заведений Урала в Научно-методическом совете по математике Госкомвуза России. Благодаря его усилиям по совершенствованию методической работы кафедры, дважды за исто-

рию ее существования на базе кафедры проводились выездные заседания НМС по математике Госкомвуза России с целью пропаганды ее методического опыта среди математических кафедр вузов России.

Ученые-математики много сил и времени отдают совершенствованию учебного процесса. Разработанные ими курсы охватывают многие разделы современной математики, необходимые современному инженеру. Обладая значительным научным потенциалом, кафедра большое внимание уделяет педагогической работе, организуя как общую, так и специальную математическую подготовку студентов и аспирантов университета. Специальные и факультативные курсы по уравнениям математической физики, методам оптимизации, современной прикладной статистике, асимптотическим методам и другим разделам обеспечивают высокий уровень математической подготовки студентов.

Организация в 2002 году на базе наших математических кафедр Челябинского регионального отделения Научно-методического совета Минобразования России во главе с профессором Менихесом Л.Д. – свидетельство признания заслуг математиков ЮУрГУ в деле совершенствования учебного процесса.

Функционирующий вот уже более 20 лет Научно-методический совет по математике ЮУрГУ – инициатор и организатор различных математических олимпиад, конкурсов и соревнований для студентов и школьников. Организуемые им заочные олимпиады (по материалам американских студенческих олимпиад, посвященных памяти выдающегося американского математика У.Путнама) неизменно привлекают большое количество талантливых студентов различных факультетов университета.

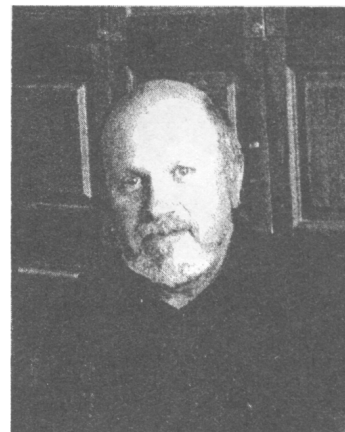
Студенты инженерно-технических и инженерно-экономических специальностей университета неизменно входят в число призеров и победителей математических олимпиад всех рангов: от университетских до республиканских.

Математическая подготовка, полученная во время обучения в университете, позволяет нашим выпускникам легко адаптироваться в любой специальности и любом роде деятельности. Опыт студентов, получивших математическое образование в ЮУрГУ и продолжающих свое обучение в аспирантурах ведущих научных центров России и за рубежом, тому свидетельство.

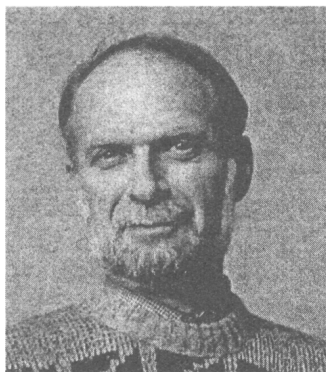
Традиционной для математиков института была образовательная работа со школьниками города. В 60-е годы многие преподаватели кафедры на общественных началах читали по воскресеньям лекции для школьников, вели специальные курсы и кружки в базовых школах города. Особых успехов в этом деле добились Ю.Г. Малиновский, В.Л. Дильман, В.А. Могильницкий, Л.Н. Еремеева, Р.Х. Муртазин и другие, привившие не одному поколению челябинских школьников вкус к математике. В дальнейшем на основе этих курсов и кружков были организованы физико-математическая школа (ФМШ) и центр «Абитуриент».

Авторитет сотрудников математических кафедр неизменно высок, они привлекаются руководством института к административно-воспитательной работе со студентами. В разные годы были заместителями декана Б.Г. Литвиненко (МВ), В.М. Комаров (МТВ, МТ), В.Н. Милов, И.В. Жидков (Э), В.И. Заляпин (ПМиФ), Н.В. Земляная (МВ).

Преподаватели – в большинстве своем высокопрофессиональные математики, проявляют интерес к общественной и культурной жизни города, внося посильный вклад в дело повышения общей культуры студентов нашего вуза. Широко известны и пользуются популярностью среди преподавателей и студентов лекции доцента Могильницкого В.А. по теории и истории музыки, вечера классической музыки, проводившиеся им в разные годы, неизменно привлекали большое число слушателей из числа студентов, аспирантов и преподавателей нашего университета. Он – автор монографии, посвященной жизни и творчеству выдающегося музыканта современности Святослава Рихтера.



Менихес  
Леонид Давидович



Малиновский  
Юрий Григорьевич



Совет специальности 010100 «Математика».  
Слева направо: профессора, к.ф.-м.н Заляпин В.И.,  
д.т.н Дрозин А.Д., д.ф.-м.н. Корепанов И.Г.,  
д.ф.-м.н. Менихес Л.Д., д.ф.-м.н. Панюков А.В.

В настоящее время математики ЮУрГУ, организационно сосредоточенные на механико-математическом факультете (декан – профессор Дрозин А.Д.) в рамках кафедр математического анализа (зав.кафедрой – профессор Дрозин А.Д.), алгебры и геометрии (зав.кафедрой – профессор Антонов В.А.), прикладной математики (зав.кафедрой – профессор Ширяев В.И.), дифференциальных уравнений и динамических систем (зав.кафедрой – профессор Корепанов И.Г.), ведут учебный процесс по курсу высшей математики и всему спектру специальных курсов на всех факультетах ЮУрГУ.

Коллектив постоянно пополняется выпускниками математических факультетов челябинских вузов, в том числе и выпускниками кафедры прикладной математики, уровень математической

подготовки которых позволяет успешно вести преподавательскую и научную деятельность.

С 2002 году осуществляется набор студентов для обучения по специальности 010100 – «математика» и тем самым положено начало новому этапу в развитии математики в ЮУрГУ.

*Поступила в редакцию 12 апреля 2003 года*

# О РЕГУЛЯРИЗАЦИИ НЕУСТОЙЧИВЫХ ЗАДАЧ В ПРОСТРАНСТВАХ НЕПРЕРЫВНЫХ ФУНКЦИЙ

Л.Д. Менихес

В работе получено одно достаточное условие регуляризуемости, использующее свойства продолженного оператора. Доказательство использует результаты теории двойственности ненормируемых пространств. Приводится также пример нерегуляризуемого оператора в пространстве непрерывных функций.

## Введение

Неустойчивыми задачами называются такие задачи, в которых сколь угодно малым изменениям исходных данных могут соответствовать сколь угодно большие изменения решения. Большое число практически важных задач является неустойчивым. Поэтому представляют интерес методы решения таких задач, с помощью которых удается находить решения с удовлетворительной степенью точности.

А.Н. Тихонов [1, 2] изобрел метод регуляризации, который в дальнейшем получил широкое распространение. Затем В.А. Винокуров [3] придал методу регуляризации естественную общность.

Пусть  $X$  и  $Y$  – метрические пространства и  $f$  – отображение с областью определения  $D(f) \subset X$  и множеством значений в  $Y$ . Тогда отображение  $f$  называется регуляризуемым, если существует семейство отображений  $\{R_\delta\}$ ,  $\delta \in (0, \delta_0)$ ,  $R_\delta : X \rightarrow Y$  такое, что

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \sup_{\rho(x, x') \leq \delta} (f(x), R_\delta(x')) = 0. \quad (1)$$

В этом случае семейство  $\{R_\delta\}$  называется регуляризатором для отображения  $f$ .

Рассмотрим задачу вычисления значений отображения  $f$ . Пусть требуется найти  $f(x)$ , но исходное данное  $x$  точно не известно, а известно некоторое  $x'$  такое, что  $\rho(x, x') \leq \delta$ . Если отображение  $f$  непрерывно, то  $f(x')$  можно взять за приближенное значение  $f(x)$ , так как в этом случае  $\lim_{x' \rightarrow x} f(x') = f(x)$ . Но в случае, когда  $f$  не является непрерывным отображением, ситуация усложняется. Если же  $f$  является регуляризуемым отображением, то из (1) ясно, что удовлетворительным приближенным решением будет  $R_\delta(x')$ . В этом и состояла основная идея А.Н. Тихонова: для решения неустойчивых задач к приближенным исходным данным применять не данное отображение, а специальным образом подобранные другие отображения, зависящие от точности исходных данных. В своих пионерских работах [1, 2] А.Н. Тихонов указал также один из методов нахождения регуляризатора  $\{R_\delta\}$ . Этот метод состоял в решении некоторой вариационной задачи. Поэтому раньше методом регуляризации и называли решение неустойчивых задач с помощью регуляризатора, построенного по вариационной задаче Тихонова. Теперь естественно называть методом регуляризации построение приближенного решения с помощью любого регуляризатора, так как именно в этом и состояла основная идея А.Н. Тихонова.

Разобьем все отображения  $f$  на три класса.

- I. Отображение  $f$  непрерывно.
- II. Отображение  $f$  разрывно, но регуляризуемо.
- III. Отображение  $f$  нерегуляризуемо.

Отображения из класса I настолько хороши, что метод регуляризации для них не нужен. Отображения из класса III настолько плохи, что метод регуляризации к ним не применим. Основным полем применения метода регуляризации являются отображения из класса II. Поэтому важной является задача определения принадлежности данного отображения к классу II. Во вто-

ром параграфе данной работы приведем одно такое условие, а в первом параграфе рассмотрим вопрос о существовании нерегуляризуемых отображений. В данной работе будем рассматривать так называемые линейные обратные задачи. Это – такие задачи, в которых  $f = A^{-1}$ , где  $A: E \rightarrow F$  – линейный непрерывный инъективный оператор,  $E, F$  – банаховы пространства. Легко видеть, что задача решения операторного уравнения

$$Ax = y \quad (2)$$

при приближенно заданной правой части, т.е. когда вместо  $y$  известно  $y_\delta$  такое, что  $\|y_\delta - y\| \leq \delta$ , сводится к задаче вычисления значения отображения  $f = A^{-1}$ . Иногда говорят, что задача решения уравнения (2) регуляризуема или оператор  $A$  регуляризуем, если регуляризуемо отображение  $f = A^{-1}$ . В своих работах в 1963 г. А.Н. Тихонов рассматривал уравнение (2), где  $E = C(0,1)$ ,  $F = L_2(0,1)$  и  $A$  – интегральный оператор. Причем, построенный им регуляризатор, строго говоря, не является регуляризатором для  $A^{-1}$ , а только для  $A_1^{-1}$ , где  $A_1$  – сужение оператора  $A$  на дифференцируемые функции, так как соотношение (1) для тихоновского регуляризатора выполняется только для дифференцируемых функций. В следующем параграфе увидим, что это не случайно, что (1) не может выполняться для всех непрерывных функций не только для построенного А.Н. Тихоновым регуляризатора, но и для любого семейства  $\{R_\delta\}$ , так как существуют нерегуляризуемые интегральные операторы.

## § 1. О существовании нерегуляризуемых операторов

В середине 70-х годов (см. [4]) прошлого века В.А. Винокуров, Ю.И. Петунин и А.Н. Пличко заметили связь регуляризуемости отображения  $A^{-1}$  с образом сопряженного оператора  $A^*$ . Они установили, что регуляризуемость  $A^{-1}$  эквивалентна тому, что подпространство  $A^*Y^* \subset X^*$  является нормирующим. Таким образом, в теории регуляризуемости получила применение теория двойственности банаховых пространств. Напомним определение нормирующего подпространства.

Подпространство  $M \subset X^*$  называется нормирующим, если оно тотально и замыкание единичного шара пространства  $X$  в слабой топологии  $\sigma(X, M)$  является ограниченным множеством в норме пространства  $X$ .

Терминология объясняется тем, что нормируемость  $M$  равносильна тому, что норма

$$\|x\|_1 = \sup_{f \in M, f \neq 0} \frac{|f(x)|}{\|f\|}$$

эквивалентна данной норме.

Легко видеть, что в нашей ситуации, т.е. когда  $M = A^*Y^*$ , нормируемость равносильна тому, что замыкание единичного шара  $X$  по норме  $\|x\|^* = \|Ax\|$  является ограниченным множеством в первоначальной норме пространства  $X$ .

Применение стандартных результатов теории двойственности позволяет доказать, что в случае рефлексивного пространства  $X$  для любого оператора  $A: X \rightarrow Y$   $A^{-1}$  является регуляризуемым отображением. Иная ситуация наблюдается, если  $X = C(0,1)$ . Покажем, что существует интегральный оператор с непрерывным ядром, действующий из  $C(0,1)$  в  $L_2(0,1)$  с нерегуляризуемым обратным отображением. Построенный оператор несколько отличается от нерегуляризуемого оператора из [5].

**Лемма 1.** *Существует замкнутое подпространство  $M \subset L_2(0,1)$  такое, что отображение  $D^{-1}$  не регуляризуемо, где  $D = pi$ ,  $i: C(0,1) \rightarrow L_2(0,1)$  – вложение и  $p: L_2(0,1) \rightarrow L_2(0,1)/M$  – естественное отображение на факторпространство.*

**Доказательство.** Вначале заметим, что инъективность оператора  $D$  будет следовать из того, что в построенном подпространстве  $M$  не будет непрерывных функций, кроме нулевой.

Рассмотрим следующие последовательности промежутков:

$$J_k^- = \left[ \frac{2^k - 1}{2^k}; \frac{2^{k+2} - 3}{2^{k+2}} \right), J_k^+ = \left[ \frac{2^{k+2} - 3}{2^{k+2}}; \frac{2^{k+1} - 1}{2^{k+1}} \right], J_k = J_k^- \cup J_k^+ \quad (3)$$

и следующие последовательности функций:

$$\alpha_k(t) = 0 \text{ при } t \in [0,1] \setminus J_k^+,$$

$$\alpha_k \left( \frac{2^{k+3} - 5}{2^{k+3}} \right) = k, \quad (4)$$

$\alpha_k(t)$  линейна на промежутках

$$\left[ \frac{2^{k+2} - 3}{2^{k+2}}; \frac{2^{k+3} - 5}{2^{k+3}} \right], \left[ \frac{2^{k+3} - 5}{2^{k+3}}; \frac{2^{k+1} - 1}{2^{k+1}} \right] \quad (5)$$

и непрерывна на  $[0,1]$ ,  $\beta_k(t) = 0$  при  $t \in [0,1] \setminus J_k^-$ , линейна на  $J_k^-$ , непрерывна при  $t = \frac{2^k - 1}{2^k}$  и

$$\lim_{t \rightarrow \frac{2^{k+2} - 3}{2^{k+2}} - 0} \beta_k(t) = \frac{1}{2^{k+2}}; \quad (6)$$

$$\gamma_{kn}(t) = 0 \text{ при } t \in [0,1] \setminus J_k^-,$$

$$\gamma_{kn} \left( \frac{2^{k+2} - 3}{2^{k+2}} - \frac{|J_k^-|}{n^2} \right) = \frac{1}{2^{k+2}} - \frac{|J_k^-|}{n^2}, \quad (7)$$

непрерывна на  $[0,1]$  и линейна на промежутках

$$\left[ \frac{2^k - 1}{2^k}; \frac{2^{k+2} - 3}{2^{k+2}} - \frac{|J_k^-|}{n^2} \right], \left[ \frac{2^{k+2} - 3}{2^{k+2}} - \frac{|J_k^-|}{n^2}; \frac{2^{k+2} - 3}{2^{k+2}} \right], k, n = 1, 2, \dots, \quad (8)$$

где  $|J_k^-|$  – длина промежутка  $J_k^-$ .

Пусть  $\delta_k(t) = \alpha_k(t) + \beta_k(t)$ ,  $k = 1, 2, \dots$ . Обозначим через  $M \subset L_2(0,1)$  замкнутое подпространство  $L_2(0,1)$ , натянутое на  $\{\delta_k\}$ . Покажем, что  $M$  удовлетворяет условию леммы. Для этого достаточно показать, что замыкание  $S'$  единичного шара  $S$  пространства  $C(0,1)$  по норме  $\|x\|^* = \|Dx\|$  не ограничено в метрике  $C(0,1)$ , т.е. что для любого  $k \in \mathbb{N}$  существует  $x \in C(0,1)$  такой, что  $\|x\| \geq k$  и для любого  $n \in \mathbb{N}$  существует

$$y \in C(0,1) \quad \|y\| \leq 1, \quad \|x - y\|^* \leq \frac{1}{n}. \quad (9)$$

Ясно, что при  $x(t) = \alpha_k(t)$  и  $y(t) = -\gamma_{kn}(t)$  из (3–8) следует (9). Лемма доказана.

Пусть  $C_0(a,b)$  – множество непрерывных функций на  $(a,b)$  с компактным носителем. Хорошо известно, что в любой замкнутой гиперплоскости из  $L_2(a,b)$  функции из  $C_0(a,b)$  образуют плотное множество.

**Лемма 2.** Пусть  $M$  – подпространство  $L_2(0,1)$ , построенное в доказательстве леммы 1. Тогда в ортогональном дополнении  $N$  к  $M$  существует полная ортонормальная система  $\{\psi_n(t)\}$  такая, что  $\{\psi_n(t)\} \in C_0(0,1)$ ,  $n = 1, 2, \dots$ .

**Доказательство.** Достаточно доказать, что  $\overline{N \cap C_0(0,1)} = N$ . Действительно, тогда можно выбрать линейно независимую систему функций в  $N$  из класса  $C(0,1)$ , линейные комбинации которых плотны в  $N$ . Затем, ортогонализируя эту систему, получаем  $\{\psi_n(t)\}$ .

Пусть  $f \in N$  и  $\varepsilon > 0$ . Существует номер  $n$  такой, что

$$\int_{\frac{(2^{n+1}-1)}{2^{n+1}}}^1 f^2(t) dt \leq \frac{\varepsilon^2}{4}, \quad (10)$$

Пусть  $f_k(t) \in C_0(J_k)$  такова, что

$$\int_{J_k} f_k(t) \delta_k(t) dt = 0, \quad \|f_k - f|_{J_k}\| \leq \frac{\varepsilon}{2(n+1)}, \quad k = 1, 2, \dots, n, \quad (11)$$

где через  $f|_{J_k}$  обозначено сужение  $f$  на  $J_k$ . Далее пусть  $f_0 \in C_0\left(0, \frac{1}{2}\right)$  такова, что

$$\|f_0 - f|_{\left[0, \frac{1}{2}\right]}\| \leq \frac{\varepsilon}{2(n+1)}. \quad (12)$$

Теперь построим функцию

$$g(t) = \begin{cases} f_k(t) & \text{при } t \in J_k, k = 1, 2, \dots, n, \\ f_0(t) & \text{при } t \in \left[0, \frac{1}{2}\right], \\ 0 & \text{при } t \in \left[\frac{2^{k+1}-1}{2^{k+1}}; 1\right]. \end{cases} \quad (13)$$

Тогда ясно, что  $g \in C_0(0,1)$ ,  $g \in N$  и из (10–13) следует  $\|g - f\| \leq \varepsilon$ . Лемма доказана.

**Теорема 1.** Существует инъективный интегральный оператор  $Q$  из  $C(0,1)$  в  $L_2(0,1)$  с непрерывным ядром и такой, что  $Q^{-1}$  не регуляризуемо.

**Доказательство.** Пусть  $\{\psi_n(t)\}$  – ортонормальная система из леммы 2 и  $\{\varphi_n(x)\}$  – произвольная ортонормальная система в  $L_2(0,1)$ , состоящая из непрерывных функций. Рассмотрим функцию двух переменных:

$$K(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \varphi_n(x) \psi_n(t), \quad (14)$$

где

$$a_n = \frac{1}{\sup_{0 \leq x \leq 1} |\varphi_n(x)| \cdot \sup_{0 \leq t \leq 1} |\psi_n(t)| \cdot n^2}.$$

Тогда ясно, что  $K(x,t)$  – непрерывная функция на квадрате  $[0,1] \times [0,1]$ .

Через  $Q$  обозначим интегральный оператор:

$$Q: f(x) \mapsto \int_0^1 K(x,t) f(t) dt,$$

действующий из  $C(0,1)$  в  $L_2(0,1)$ , и через  $Q'$  – оператор

$$Q': f(x) \mapsto \int_0^1 K(x,t) f(t) dt,$$

действующий из  $L_2(0,1)$  в  $L_2(0,1)$ .

Покажем, что  $\ker Q' = M$ . Действительно, если

$$\int_0^1 \left( \sum_{n=1}^{\infty} a_n \varphi_n(x) \psi_n(t) f(t) \right) dt = 0,$$



то

$$\sum_{n=1}^{\infty} a_n b_n \varphi_n(x) = 0, \quad (15)$$

где  $b_n$  –  $n$ -й коэффициент Фурье функции  $f(t)$  по системе  $\{\psi_n(t)\}$ , так как по теореме Лебега

ряд  $\sum_{n=1}^{\infty} a_n \varphi_n(x) \psi_n(t) f(t)$  можно почленно интегрировать. Теперь из (15) следует  $b_n = 0$ ,

$n = 1, 2, \dots$ , т.е.  $f(t) \in M$ . Обратное также ясно: если  $f(t) \in M$ , то  $Q'f = 0$ .

Соотношение  $\ker Q' = M$  влечет возможность представления оператора  $Q'$  в виде произведения операторов:  $Q' = up$ , где  $p: L_2(0,1) \rightarrow L_2(0,1)/M$  и  $u: L_2(0,1)/M \rightarrow L_2(0,1)$ . Но отсюда следует, что

$$Q = Q'i = upi = uD.$$

Следовательно, отображение  $Q^{-1}$  не регуляризуемо, так как не регуляризуемо  $D^{-1}$ . Теорема доказана

## § 2. Об одном условии регуляризуемости

Из предыдущего параграфа следует, что даже для классического случая интегральных операторов с непрерывными ядрами существуют нерегуляризуемые уравнения. Здесь рассмотрим одно достаточное условие регуляризуемости.

Хорошо известно (см. [4]), что если  $E_1, E_2, E_3$  – банаховы пространства,  $E_1$  сепарабельно и  $E_2$  рефлексивно,  $A: E_1 \rightarrow E_2$  и  $B: E_2 \rightarrow E_3$  – линейные уплотнения (непрерывные и инъективные отображения) и  $A^{-1}$  регуляризуемо, то отображение  $(BA)^{-1}$  регуляризуемо. Отсюда следует, что если продолжение по непрерывности  $\tilde{A}$  инъективного оператора  $A: C(0,1) \rightarrow L_2(0,1)$  на  $L_2(0,1)$  тоже инъективно, то  $A^{-1}$  регуляризуемо. Действительно, для доказательства надо в предыдущем утверждении положить  $E_1 = C(0,1)$ ,  $E_2 = E_3 = L_2(0,1)$ ,  $B = \tilde{A}$ . Таким образом, видно, что регуляризуемость  $A^{-1}$  связана со свойствами продолженного оператора  $\tilde{A}$ , точнее, с его ядром. Эта связь подробно рассмотрена в [6]. Основной целью данной статьи является усиление сформулированного выше результата. Оказывается, для регуляризуемости достаточна инъективность продолженного оператора  $\tilde{A}$  не на всем  $L_2(0,1)$ , а на более узких подпространствах.

**Лемма 3.** Пусть  $(c_n)$  – последовательность положительных чисел и  $\lim_{n \rightarrow \infty} c_n = \infty$ . Тогда най-

дется последовательность положительных чисел  $(\delta_n)$  такая, что ряд  $\sum_{n=1}^{\infty} \delta_n$  сходится, а ряд

$$\sum_{n=1}^{\infty} c_n \delta_n \text{ расходится}$$

**Доказательство.** Рассмотрим любой сходящийся ряд с положительными членами  $\sum_{n=1}^{\infty} a_n$ . Да-

лее выберем последовательность номеров  $(n_k)$  так, чтобы для всех  $k$  выполнялось неравенство

$$c_{n_k} \geq k^2. \quad (16)$$

Теперь определим последовательность  $(\delta_n)$  следующим образом:

$$\delta_n = \begin{cases} \alpha_n, & \text{если } n \neq n_k, \\ \frac{1}{c_{n_k}}, & \text{если } n = n_k. \end{cases}$$

Тогда из (16) следует, что ряд  $\sum_{n=1}^{\infty} \delta_n$  сходится, а ряд  $\sum_{n=1}^{\infty} c_n \delta_n$  расходится. Лемма доказана.

Две меры на отрезке  $[0,1]$  назовем эквивалентными, если каждая из них абсолютно непрерывна относительно другой. Через  $\mu$  обозначим стандартную меру Лебега на  $[0,1]$ .

**Лемма 4.** Для любой функции  $f(x) \notin L_{\infty}(0,1)$  (т.е. не являющейся существенно ограниченной) существует мера  $\nu$  на отрезке  $[0,1]$ , эквивалентная мере  $\mu$ , и такая, что  $f(x) \notin L_1(\nu)$ .

**Доказательство.** Ввиду того, что  $f(x)$  не является существенно ограниченной, существует возрастающая последовательность положительных чисел  $(c_n)$  такая, что  $\lim_{n \rightarrow \infty} c_n = \infty$  и

$$\mu(c_n < |f| \leq c_{n+1}) = \omega_n \neq 0. \tag{17}$$

Обозначим через  $A_n$  множество  $\{x : c_n < |f| \leq c_{n+1}\}$  и  $A = \bigcup_{n=1}^{\infty} A_n$ . Заметим, что  $A_i \cap A_j = \emptyset$ , если  $i \neq j$ .

В силу леммы 3 существует последовательность положительных чисел  $(\delta_n)$  такая, что

$$\sum_{n=1}^{\infty} \delta_n < \infty, \text{ а } \sum_{n=1}^{\infty} c_n \delta_n = \infty. \tag{18}$$

Теперь определим меру  $\nu$ . Рассмотрим функцию

$$\varphi_1(x) = \begin{cases} 1, & \text{если } x \notin A, \\ \frac{\delta_n}{\omega_n}, & \text{если } x \in A_n. \end{cases}$$

Из (17) и (18) следует, что  $\varphi_1(x) \in L_1(\mu)$ .

Теперь для произвольного измеримого множества  $B \subset [0,1]$  положим

$$\nu(B) = \int_B \varphi_1(x) d\mu. \tag{19}$$

Тогда из (19) сразу следует, что мера  $\nu$  абсолютно непрерывна относительно  $\mu$ , а из (18), – что  $f(x) \notin L_1(\nu)$ . Осталось показать, что мера  $\mu$  абсолютно непрерывна относительно  $\nu$ . Но это следует из того, что для функции

$$\varphi_2(x) = \begin{cases} 1, & \text{если } x \notin A, \\ \frac{\omega_n}{\delta_n}, & \text{если } x \in A_n, \end{cases}$$

$$\mu(B) = \int_B \varphi_2(x) d\nu.$$

Лемма доказана.

**Следствие.** Для любой функции  $f(x) \notin L_{\infty}(0,1)$  существует мера  $\nu$  на  $[0,1]$ , эквивалентная мере  $\mu$ , и такая, что  $f(x) \notin L_2(\nu)$ .

**Теорема 2.** Пусть линейное уплотнение  $Q : C(0,1) \rightarrow L_2(0,1)$  таково, что оно непрерывно по  $L_2$ -норме и продолжение оператора  $Q$  по непрерывности на  $L_{\infty}(0,1)$  инъективно. Тогда отображение  $Q^{-1}$  регуляризуемо.

**Доказательство.** В начале данного параграфа говорилось, что если оператор факторизуется через рефлексивное пространство, то он регуляризуем. Можно показать, что здесь банаховость рефлексивного пространства не существенна. Из факторизации через рефлексивное локально выпуклое пространство также следует регуляризуемость. Только здесь вместо регуляризуемости

первого оператора надо говорить о  $B$ -измеримости первого класса этого отображения. В.А. Винокуров доказал, что в случае метрических пространств регуляризуемость отображения эквивалентна его  $B$ -измеримости первого класса.

Обозначим через  $E_2$  проективный предел пространств  $L_2(\beta)$ , где  $\beta$  пробегает все меры, эквивалентные мере Лебега  $\mu$ , относительно вложений  $g_{\alpha\beta} : L_2(\beta) \rightarrow L_2(\alpha)$ . Вложения  $g_{\alpha\beta}$  корректно определены, так как все рассматриваемые меры абсолютно непрерывны относительно друг друга. Напомним, что элемент  $L_2(\nu)$  – это класс функций, но здесь классы совпадают, так как множества меры нуль по разным мерам совпадают.

Для доказательства существования  $E_2 = \varprojlim g_{\alpha\beta} L_2(\beta)$  надо убедиться в непрерывности вложений  $g_{\alpha\beta}$ . Но она легко следует из неравенства

$$\varphi_\alpha(x) \leq c\varphi_\beta(x). \quad (20)$$

где  $\varphi_\alpha(x)$  и  $\varphi_\beta(x)$  – плотности мер  $\alpha$  и  $\beta$  соответственно, выполняющегося почти всюду.

Покажем справедливость неравенства (20). Пусть, напротив, оно неверно. Тогда существует возрастающая последовательность чисел  $(c_n)$  такая, что  $c_n \rightarrow \infty$ , а неравенство

$$\varphi_\alpha(x) > c_n \varphi_\beta(x) \quad (21)$$

выполняется на множестве  $A_n$  положительной меры. Обозначим через  $E_n = A_n \setminus A_{n+1}$ . Ясно, что можно так выбрать  $(c_n)$ , чтобы  $\mu(E_n) = \omega_n > 0$ . В силу леммы 3 существует последовательность положительных чисел  $(\delta_n)$  такая, что

$$\sum_{n=1}^{\infty} \delta_n < \infty, \text{ а } \sum_{n=1}^{\infty} c_n \delta_n = \infty. \quad (22)$$

Теперь рассмотрим следующую функцию:

$$f(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\int_{E_n} \varphi_\beta(x) dx}} \sqrt{\delta_n}, & \text{если } x \in E_n, \\ 0, & \text{если } x \notin \bigcup_{n=1}^{\infty} E_n. \end{cases}$$

Из (21) и (22) следует, что  $f(x) \in L_2(\beta)$ , но  $f(x) \notin L_2(\alpha)$ , а это противоречит вложению  $L_2(\beta) \subset L_2(\alpha)$ . Тем самым неравенство (20) доказано.

Представим оператор  $Q$  в виде произведения  $Q = \tilde{Q}i$ , где  $i : C(0,1) \rightarrow E_2$  – вложение и  $\tilde{Q} : E_2 \rightarrow L_2(0,1)$  – продолжение  $Q$  по непрерывности. Пространство  $E_2$  является рефлексивным как проективный предел рефлексивных. Кроме того, из следствия леммы 4 следует совпадение множеств  $E_2 = L_\infty(0,1)$ . Итак, мы профакторизовали  $Q$  через рефлексивное пространство. Следовательно,  $Q^{-1}$  регуляризуемо. Теорема доказана.

**Следствие.** Если интегральный оператор  $Q : C(0,1) \rightarrow L_2(0,1)$  с непрерывным ядром инъективен и его продолжение по непрерывности на  $L_\infty(0,1)$  тоже инъективно, то  $Q^{-1}$  регуляризуемо.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-Урал № 01-01-96426.

## Литература

1. Тихонов А.Н. О решении некорректно поставленных задач и методе регуляризации // Докл АН СССР. – 1963. – Т. 151. – № 3. – С. 501–504.
2. Тихонов А.Н. О регуляризации некорректно поставленных задач // Докл АН СССР. – 1963. – Т. 153. – № 1. – С. 49–52.
3. Винокуров В.А. О понятии регуляризуемости разрывных отображений // Журн. вычисл. матем. и матем. физ. – 1971. – Т. 11. – № 5. – С. 1097–2013.
4. Петунин Ю.И., Пличко А.Н. Теория характеристик подпространств и ее приложения. – Киев. Вища шк., 1980. – 216 с.
5. Менихес Л.Д. О регуляризуемости отображений, обратных к интегральным операторам // Докл. АН СССР. – 1978. – Т. 241. – № 2. – С. 282–285.
6. Менихес Л.Д. О регуляризуемости некоторых классов отображений, обратных к интегральным операторам // Матем. заметки. – 1999. – Т. 65. – № 2. – С. 222–229.

*Поступила в редакцию 10 апреля 2003 года*

## КОНЕЧНЫЕ 2-ГРУППЫ С ОТНОСИТЕЛЬНО БОЛЬШИМИ ЦЕНТРАЛИЗАТОРАМИ НЕИНВАРИАНТНЫХ ПОДГРУПП

*Н.Н. Аминева*

Исследуются конечные 2-группы, в которых для любой неинвариантной подгруппы  $H$  выполняется неравенство  $|N(H) : H \cdot C(H)| \leq 2$ .

В предлагаемой статье завершается начатое в работе [1] исследование конечных 2-групп, удовлетворяющих условию

(\*) для любой неинвариантной подгруппы  $H$  выполняется неравенство

$$|N(H) : H \cdot C(H)| \leq 2.$$

В работе [1] было получено описание строения такой группы  $G$  в случаях, когда  $G$  двуступенно нильпотентна или имеет циклический коммутант. Группа с коммутантом порядка 4, очевидно, удовлетворяет условию (\*). Целью данной работы является доказательство следующей теоремы.

**Теорема.** Пусть  $G$  – конечная 2-группа, удовлетворяющая условию (\*). Если степень нильпотентности группы  $G$  больше двух, то ее коммутант либо является циклической группой, либо имеет порядок 4.

Отметим, что условие (\*) переносится на подгруппы и фактор-группы. В дальнейшем всюду  $G$  – конечная 2-группа степени нильпотентности больше двух, удовлетворяющая условию (\*).

**Лемма 1.** Если среди неинвариантных максимальных абелевых подгрупп группы  $G$  есть четверная группа, то  $G$  является диэдральной или полудиэдральной группой.

**Доказательство.** В силу предложения 1.16 из [2]  $G$  является группой максимального класса, и остается заметить, что 2-группы максимального класса исчерпываются диэдральными, полудиэдральными и кватернионными группами (теорема 1.17 из [2]).

**Лемма 2.** Если группа  $G$  обладает абелевой максимальной подгруппой  $A$ , то  $G/Z(G)$  – диэдральная группа

**Доказательство.** Пусть  $A = \langle x \rangle$ ,  $x^2 \in A$ . Тогда  $C(x) = \langle x \rangle Z(G)$  – максимальная абелева подгруппа группы  $G$ . Так как степень нильпотентности группы  $G$  больше двух, то  $C(x)$  не инвариантна в  $G$ . В силу условия (\*)  $N(C(x))/Z(G)$  – четверная максимальная абелева подгруппа группы  $G/Z(G)$ . Из леммы 1 следует, что  $G/Z(G)$  диэдральная или полудиэдральная группа. Но фактор-группа по центру не может быть полудиэдральной группой.

**Доказательство теоремы.** Если все максимальные абелевы подгруппы группы  $G$  инвариантны в  $G$ , то для любых  $x, y \in G$  выполняется равенство  $[x, y, y] = 1$ , и в силу теоремы Леви (теорема III.6.5 из [5])  $G$  нильпотентна степени не выше двух. Поэтому группа  $G$  обладает неинвариантной максимальной абелевой подгруппой  $A$ . Так как  $|N(A) : A| = 2$ , то по [3,4] множество всех подгрупп группы  $G$ , содержащих  $A$ , образуют цепь

$$A = N_0 < N_1 \dots < N_{n-1} = M < N_n = G,$$

где  $N_{i+1} = N_G(N_i)$ ,  $|N_{i+1} : N_i| = 2$ ,  $M$  нильпотентна степени  $n$ , степень  $G$  больше  $n$ , при  $i < n$   $N_i = R_i \langle a \rangle$ , где  $R_i = Z(N_i) N'_{i+1}$ ,  $a^2 \in R_i$ ,  $C(a) = A$ ,  $R_i$  характеристична в  $N_{i+1}$  и  $R = R_{n-1}$  не зависит от выбора подгруппы  $A$ . В частности, последнее означает, что все неинвариантные максимальные абелевы подгруппы группы  $G$  имеют одинаковый порядок.

Покажем, что если  $Z(N_1) = Z(M)$ , что равносильно тому, что  $Z(N_1) \triangleleft G$  (предложение 1 из [3]), то либо  $G'$  является циклической группой, либо  $n = 2$  и  $G'$  – четверная группа.

В самом деле, в силу леммы 2,  $G/Z(M) = \langle \bar{x} \rangle \lambda \langle \bar{a} \rangle$  – диэдральная или полудиэдральная группа. Если  $Z(M) = Z(G)$ , то, очевидно,  $G'$  – циклическая группа. Пусть  $Z(M) > Z(G)$ . Так как  $|C(ax)| = |A|$ ,  $C(ax) \cap A = Z(G)$  и

$$C(ax)Z(M)/Z(M) \leq \langle \bar{x}^{|\bar{x}|/2} \rangle \times \langle \bar{ax} \rangle,$$

то

$$C(ax)Z(G)/Z(G) = \langle \tilde{x}^{|\tilde{x}|/2} \tilde{t} \rangle \times \langle \tilde{ax} \rangle$$

для некоторого  $t \in Z(M)$ . Поэтому

$$G/Z(G) = (\langle \tilde{x} \rangle \times \langle \tilde{t} \rangle) \langle \tilde{a} \rangle \text{ и } [a, x^{|\bar{x}|/2}] = [x, t].$$

Пусть  $b = [a, x] = x^{2l}r$  для некоторого  $r \in Z(M)$ . Если  $r \in C(x)$ , то  $[a, x^k] = b^k$  и из  $[x, t] = b^{|\bar{x}|/2}$  следует, что  $G' = \langle b \rangle$  – циклическая группа. Если же  $r \notin C(x)$ , то  $r \equiv t(Z(G))$ . Тогда

$$[a, x^2] = b \cdot b^x = b^2[t, x] \text{ и } [a, x^4] = b^4[t, x]^2 = b^4.$$

Отсюда следует, что если  $2^{n-1} = |\bar{x}|/2 > 2$ , т.е.  $n > 2$ , то  $[t, x] = b^{|\bar{x}|/2}$  и  $b^x = b[t, x] \in \langle b \rangle$ , т.е. и в этом случае  $G' = \langle b \rangle$  – циклическая группа.

Предположим теперь, что  $n = 2$  и  $G'$  не циклическая группа. Тогда, как показано выше,  $G/Z(G) = (\langle \bar{x} \rangle \times \langle \bar{t} \rangle) \langle \bar{a} \rangle$ ,  $[a, x^2] = [t, x]$  и  $G' = \langle [a, x] \rangle \times \langle [t, x] \rangle$  – четверная группа. Несложно показать, что в этом случае можно считать  $[a, x] = x^2t$  и  $a^2 = tz$  для некоторого  $z \in Z(G)$ .

Теперь индукцией по числу  $n$  покажем, что если  $n > 2$ , то  $G'$  является циклической группой. Пусть  $n = 3$ . Тогда  $G/R_1 = \langle \tilde{x} \rangle \lambda \langle \tilde{a} \rangle$  и  $M/Z(N_1) = \langle \bar{y} \rangle \lambda \langle \bar{a} \rangle$  являются группами диэдра порядка 8. Так как  $M/R_1 = \langle \tilde{x}^2 \rangle \lambda \langle \tilde{a} \rangle$ , то  $y = x^2r$  для некоторого  $r \in R_1$ .

Предположим, что  $M'$  не циклическая группа. Тогда  $M' = \langle [y, a] \rangle \times \langle [y, t] \rangle$  и  $[y, a] = y^2t$ . Так как  $M' \triangleleft G$ , то  $|G/C(M')| = 2$ . Если  $x \notin C(M')$ , то  $ax \in C(M')$  и из  $ay \in C(M')$  следует, что  $y^{-1}x \in C(M')$ . Заметим, что  $y^{-1}x = r^{-1}x^{-1}x^2 = r^{-1}x = xr_1$  для некоторого  $r_1 \in R_1$ . Поэтому  $xR_1 = y^{-1}xR_1$ . Кроме того,  $(y^{-1}x)^2 = xr_1xr_1 = x^2r_1^2[r_1, x] = x^2r_2$ , где  $r_2 \in R_1$ . Заменяя, если это необходимо,  $x$  на  $y^{-1}x$ , мы можем считать, что  $x \in C(M')$ . Так как  $y = x^2r$  и  $r \in R_1 = \langle y^2 \rangle Z(M)$ , то  $y = x^2y^{2l}z$ ,  $z \in Z(M)$ . Но тогда  $y \in C(M')$ , что невозможно.

Таким образом,  $M'$  является циклической группой. Пусть  $z$  – инволюция из  $M'$ ,

$\bar{G} = G / \langle z \rangle$ . Если  $\bar{G}'$  – циклическая группа, то и  $G'$  тоже циклический. Если же  $\bar{G}'$  не циклический, то  $G' = \langle u \rangle \times \langle v \rangle$ ,  $u^2 = v^4 = 1$  и  $\langle v \rangle = M'$ . Но тогда

$$v = [y, a] = [x^2, a] = [x, a]^x [x, a] = u^x u \in \langle u \rangle \times \langle v^2 \rangle,$$

что невозможно.

Предположим, теперь, что  $n > 3$ . В силу предположения индукции  $M'$  является циклической группой, и если  $z$  – инволюция из  $M'$ , то  $G' / \langle z \rangle = (G / \langle z \rangle)'$  тоже циклический. Но тогда и  $G'$  не может быть не циклическим.

### Литература

1. Аминева Н.Н., Антонов В.А. О конечных 2-группах с относительно большими централизаторами неинвариантных подгрупп // Междун. конф. «Алгебра и ее приложения»: Тезисы докладов. – Красноярск, 2002. – С. 5.
2. Горенштейн Д. Конечные простые группы. Введение в их классификацию. – М.: Мир, 1985.
3. Hethelyi L. Soft subgroups of p-groups // Ann. Univ. Sci. Budapest. Sect. Math. – 1984. – V.27. – P.81–85.
4. Hethelyi L. On subgroups of p-groups having soft subgroups // J.London. Math.Soc. – 1990. – V.41. – №3. – P. 425–437.
5. Huppert B. Endliche Gruppen, 1. – Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag. – 1967.

*Поступила в редакцию 17 апреля 2003 года*

# МАТРИЧНАЯ ЗАДАЧА АППРОКСИМАЦИИ ПАДЕ КАК КРАЕВАЯ ЗАДАЧА РИМАНА

В.М. Адуков

В работе дается новое определение аппроксимации Паде для матричного степенного ряда, основанное на аналогии с процедурой построения канонической функции краевой задачей Римана для вектора. Показано, что задача аппроксимации Паде становится после этого задачей факторизации Винера – Хопфа для блочно-треугольной матрицы-функции специального вида.

## 1. Введение

Матричные аппроксимации Паде представляют большой интерес в связи с многочисленными применениями. Эти применения в основном относятся к теоретической физике [1], особенно к ядерной физике и физике элементарных частиц [2]; в математической теории систем задача минимальной частичной реализации эквивалентна задаче построения матричных аппроксимаций Паде в бесконечно удаленной точке [3]; в численном анализе матричные аппроксимации Паде используются для ускорения медленно сходящихся векторных и матричных последовательностей [4–6].

Формальный перенос классического определения аппроксимаций Паде по Фробениусу и определения Бейкера на матричный случай не представляет труда и был проделан в ряде работ [2], [7–10]. Некоммутативность умножения особых проблем не доставляет и приводит лишь к необходимости различать правые и левые аппроксимации Паде.

Классическое определение (правой) матричной аппроксимации Паде является калькой определения скалярной аппроксимации Паде по Фробениусу и выглядит следующим образом.

Пусть  $a(z) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i z^i$ ,  $a_i \in \mathbf{C}^{p \times q}$ , – (формальный) степенной ряд с матричными коэффициентами. Здесь  $\mathbf{C}^{p \times q}$  – множество всех комплексных матриц размером  $p \times q$ .

*Правая матричная аппроксимация Паде* типа  $(n, m)$  для  $a(z)$  есть рациональная матрица-функция  $\pi_{n,m}^R(z) = P_{n,m}^R(z) Q_{n,m}^R(z)^{-1}$  такая, что матричные многочлены  $P_{n,m}^R(z)$ ,  $Q_{n,m}^R(z)$  размером  $p \times q$  и  $q \times q$ , соответственно, удовлетворяют следующим условиям:

1.  $\deg P_{n,m}^R(z) \leq n$ ,  $\deg Q_{n,m}^R(z) \leq m$ ;
2.  $\det Q_{n,m}^R(z) \neq 0$ ;
3.  $a(z) Q_{n,m}^R(z) - P_{n,m}^R(z) = O(z^{n+m+1})$ ,  $z \rightarrow 0$ .

Если дополнительно выполняется условие Бейкера

4.  $\det Q_{n,m}^R(0) \neq 0$ ,

то условие 3 может быть переписано в следующей эквивалентной форме:

- 3\*.  $a(z) - \pi_{n,m}^R(z) = O(z^{n+m+1})$ ,  $z \rightarrow 0$ .

Левая аппроксимация Паде  $\pi_{n,m}^L(z)$  определяется аналогичным образом.

Принципиальным отличием от скалярного случая является то, что для  $p \neq q$  классическая аппроксимация Паде (в смысле Фробениуса) не всегда существует, поскольку соответствующая однородная система для определения коэффициентов знаменателя  $Q_{n,m}(z)$  может не иметь ненулевого решения. Если правая и левая аппроксимации Паде типа  $(n, m)$  существуют, то, хотя многочлены  $P_{n,m}^R(z)$ ,  $Q_{n,m}^R(z)$  находятся, вообще говоря, неединственным образом, сами рациональные матрицы-функции  $\pi_{n,m}^R(z)$ ,  $\pi_{n,m}^L(z)$  единственны и совпадают.



Матричная аппроксимация Паде в смысле Бейкера может не существовать и в случае  $p = q$ . Необходимые и достаточные условия ее существования и единственности получены в работе [9] для квадратного и в [10, 11] для прямоугольного случаев.

В вышеприведенных работах при определении аппроксимации Паде использовалась только одна степень: степень матричного многочлена. Это означает, что все элементы числителя  $P_{n,m}(z)$  и знаменателя  $Q_{n,m}(z)$  рассматривались как скалярные многочлены одной и той же формальной степени  $n$  или  $m$ , соответственно. Другой крайний случай, когда все элементы этих матриц имеют индивидуальную степень, осуществляется в определении совместных аппроксимаций Паде (см., например, [12]) и в определении совместных приближений нескольких линейных форм [13].

Разумный компромисс между этими двумя крайними случаями был предложен в работе А. Бултхила и М. ван Барела [14], в которой предлагалось фиксировать степени строк (или столбцов) матричных многочленов  $P_{n,m}(z)$  и  $Q_{n,m}(z)$ . В ней подробно изучен матричный алгоритм Евклида для получения аппроксимаций Паде, расположенных на антидиагоналях таблицы Паде. Ранее этот алгоритм был предложен А. Антоласом [15]. Идея А. Бултхила и М. ван Барела использовать степени столбцов или строк  $Q_{n,m}(z)$ , причем выбирать их по возможности минимальным, будет применена и в этой работе.

Условие минимальности степени  $Q_{n,m}(z)$  в скалярном случае использовалось автором в работе [16]. При этом оказалось, что задача скалярной аппроксимации Паде является частным случаем краевой задачи Римана для вектора с треугольной матрицей второго порядка.

Отметим еще один немаловажный факт. Для скалярных аппроксимаций Паде добавление к классическому определению условия минимальности степени знаменателя  $Q_{n,m}(z)$  приводит к наиболее приемлемому определению, поскольку теперь аппроксимация Паде всегда существует, единственна, ее знаменатель определяется единственным образом с точностью до постоянного множителя. Ясно, что аппроксимация Паде в смысле нового определения является и классической. Кроме того, она автоматически удовлетворяет условию Бейкера, если только для аппроксимируемой функции существует аппроксимация Паде в смысле Бейкера. Такого хорошего определения в матричном случае пока нет.

В этой работе мы дадим более общее определение матричных аппроксимаций Паде, чем классическое. Возможно, что оно удовлетворяет всем вышеперечисленным условиям для хорошего определения. Пока это полностью не доказано. В нашем подходе матричные аппроксимации Паде определяются с помощью канонической системы решений некоторой задачи векторной аппроксимации, которая будет полным аналогом канонической системы краевой задачи Римана. Более того, формальная аналогия имеет на самом деле глубокие корни, поскольку далее мы покажем, что задача аппроксимации Паде является частным случаем краевой задачи Римана с матрицей блочно-треугольного вида (задачи факторизации Винера – Хопфа матриц-функций). Цель данной работы – получить этот результат.

Здесь мы не приводим никаких применений обнаруженной связи между аппроксимациями Паде и краевой задачей Римана. Отметим, однако, что метод, с помощью которого мы получим эту связь (метод существенных многочленов [17]), является одинаково эффективным как при явном построении факторизации Винера – Хопфа матриц-функций [18], так и при исследовании сходимости матричных [19] и скалярных [20] аппроксимаций Паде.

## 2. Задача векторной аппроксимации Паде и ее каноническая система

Если переписать условие 3 классического определения в виде

$$a(z)Q_{n,m}(z) = P_{n,m}(z) \pmod{z^{n+m}},$$

где равенство по модулю  $z^{n+m}$  означает совпадение коэффициентов при  $1, z, \dots, z^{n+m}$ , то специалист в области краевых задач для аналитических функций сразу обнаружит формальную аналогию с однородной краевой задачей Римана (см., например, [21]). Таким образом, задачу находимости

ния пары многочленов  $(P_{n,m}(z), Q_{n,m}(z))$  можно рассматривать как некий конечномерный аналог однородной векторной краевой задачи Римана.

Пользуясь этой формальной аналогией, начнем с определения следующей векторной задачи аппроксимации.

**Определение 1.** Пусть  $a(z) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i z^i$ ,  $a_i \in \mathbb{C}^{p \times q}$ , матричный степенной ряд и  $n, m$  – произвольные неотрицательные целые числа.

Задачей правой векторной аппроксимации типа  $(n, m)$  для  $a(z)$  назовем задачу отыскания пары векторных (столбцовых) многочленов  $P_{n,m}(z) \in \mathbb{C}^{p \times 1}[z]$  и  $Q_{n,m}(z) \in \mathbb{C}^{q \times 1}[z]$ ,  $Q_{n,m}(z) \neq 0$ , удовлетворяющих условиям

$$\deg P_{n,m}(z) \leq k, \quad \deg Q_{n,m}(z) \leq k - n + m$$

при некотором  $k$ ,  $n - m \leq k \leq n + m$ , и таких, что

$$a(z)Q_{n,m}(z) - P_{n,m}(z) = O(z^{n+m+1}), \quad z \rightarrow 0. \quad (1)$$

Число  $k$  будем называть порядком решения  $(P_{n,m}(z), Q_{n,m}(z))$  этой задачи.

Здесь, как обычно, мы считаем, что если степень многочлена отрицательна, то многочлен тождественно равен нулю. Ограничения, налагаемые на формальные степени векторных многочленов  $P_{n,m}(z)$ ,  $Q_{n,m}(z)$ , выбраны таким образом, чтобы при нахождении многочлена  $Q_{n,m}(z)$  для любого решения типа  $(n, m)$  использовалась одна и та же последовательность  $a_{n-m+1}^{n+m} = \{a_{n-m+1}, \dots, a_{n+m}\}$  коэффициентов ряда  $a(z)$ . Ясно, что для классической правой аппроксимации Паде каждая пара столбцов  $P_{n,m}^R(z)$ ,  $Q_{n,m}^R(z)$  образует решение порядка  $n$ .

Порядок решения этой аппроксимационной задачи является аналогом порядка на бесконечности решения однородной краевой задачи Римана [21]. Однако, в отличие от последней задачи, мы должны использовать формальные степени векторных многочленов  $P_{n,m}(z)$ ,  $Q_{n,m}(z)$ . Поэтому порядок не определяется однозначно: любое решение порядка  $k$  является также решением любого большего, чем  $k$ , порядка.

Задача векторной аппроксимации близка к задаче о совместном приближении нескольких линейных форм (в частности, к задаче о совместных аппроксимациях Паде) [13]. Но в нашем случае, как уже отмечалось, задаются верхние границы для степеней векторных многочленов  $P_{n,m}(z)$ ,  $Q_{n,m}(z)$ , а не для степеней каждого элемента этих многочленов, как в работе [13].

Сравнивая коэффициенты при  $z^{k+1}, z^{k+2}, \dots, z^{n+m}$  в левой и правой частях уравнения (1), легко проверить, что вектор-столбец  $(q_0, q_1, \dots, q_{k-n+m})^t$ , составленный из коэффициентов векторного многочлена  $Q_{n,m}(z) = q_0 + q_1 z + \dots + q_{k-n+m} z^{k-n+m}$ ,  $q_j \in \mathbb{C}^{q \times 1}$ , принадлежит ядру блочной теплицевой матрицы

$$T_{k+1}(a_{n-m+1}^{n+m}) = \begin{pmatrix} a_{k+1} & a_k & \dots & a_{n-m+1} \\ a_{k+2} & a_{k+1} & \dots & a_{n-m+2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n+m} & a_{n+m-1} & \dots & a_{2n-k} \end{pmatrix},$$

составленной из элементов последовательности  $a_{n-m+1}^{n+m}$ . Многочлен же  $P_{n,m}(z)$  легко восстанавливается по  $Q_{n,m}(z)$ . Так как при переходе от матрицы  $T_k(a_{n-m+1}^{n+m})$  к  $T_{k+1}(a_{n-m+1}^{n+m})$  число столбцов увеличивается, а число строк уменьшается на единицу, то, начиная с некоторого порядка  $k = \kappa_1$ , рассматриваемая векторная задача аппроксимации всегда будет иметь решение. В скалярном

случае рациональная дробь  $P_{n,m}(z)Q_{n,m}^{-1}(z)$ , соответствующая решению этого минимального порядка, и будет аппроксимацией Паде типа  $(n, m)$  в смысле нового определения [16].

В матричном случае, по аналогии со скалярным, мы построим для задачи (1) данного типа  $(n, m)$  систему решений минимально возможных порядков. Затем из первых  $q$  векторных решений составим матричные многочлены  $Q_{n,m}^R(z)$  и найдем по ним  $P_{n,m}^R(z)$ . Эта пара матричных многочленов и даст решение задачи матричной аппроксимации Паде. Для существования матричной рациональной дроби  $P_{n,m}^R(z)Q_{n,m}^R(z)^{-1}$  необходимо, чтобы выполнялось условие  $\det Q_{n,m}^R(z) \neq 0$ , т.е. чтобы первые  $q$  векторных решений были линейно независимы над полем рациональных функций  $C(z)$ . Ясно, что это условие эквивалентно отсутствию линейных зависимостей с полиномиальными коэффициентами между столбцами матрицы  $Q_{n,m}^R(z)$ . Однако при таком подходе к определению системы минимальных решений мы не можем получить больше, чем  $q$ , линейно независимых над  $C(z)$  решений. Как показывает уже скалярный случай [16] этого для наших целей недостаточно. В частности, связь между задачей аппроксимации Паде и краевой задачей Римана тогда не удалось бы установить.

Поэтому при определении канонической системы будем требовать отсутствия полиномиальных зависимостей с ограничениями на степени коэффициентов. Эти ограничения будут сформулированы в процессе построения системы минимальных решений. Так как мы будем рассматривать фиксированный тип  $(n, m)$ , для упрощения записи будем опускать индекс  $(n, m)$ .

После этих предварительных соображений приступим к построению вышеупомянутой системы минимальных решений. Как уже отмечалось, среди всех решений задачи правой векторной аппроксимации существуют решения минимального порядка  $\kappa_1$ . Выберем любое из этих решений и обозначим его  $(P_1(z), Q_1(z))$ . Среди всех решений задачи порядка  $k$ , для которых векторный многочлен  $Q(z)$  не представляется в виде  $q_1(z)Q_1(z)$ , где  $q_1(z)$  – скалярный многочлен от  $z$  степени не выше  $k - \kappa_1$ , выберем любое решение наименьшего порядка  $\kappa_2 \geq \kappa_1$  и обозначим его через  $(P_2(z), Q_2(z))$ . Продолжим этот процесс, выбирая среди решений задачи, для которых  $Q(z) \neq q_1(z)Q_1(z) + q_2(z)Q_2(z)$ , где  $q_j(z)$  – многочлен степени не выше  $k - \kappa_j$ , решение наименьшего порядка  $\kappa_3 \geq \kappa_2$  и т.д. Поскольку порядок  $k$  любого решения нашей задачи не превосходит  $n + m$ , то процесс закончится за конечное число  $r$  шагов. Любую систему решений  $(P_1(z), Q_1(z)), \dots, (P_r(z), Q_r(z))$ , полученную в результате этого процесса, будем называть *правой канонической системой решений типа  $(n, m)$*  для матричного степенного ряда  $a(z)$ . Порядки  $\kappa_1, \dots, \kappa_r$ , полученные в результате этого процесса, будем называть *правыми минимальными порядками* этой системы.

Легко заметить, что процесс определения правой канонической системы для задачи векторной аппроксимации моделирует построение канонической системы в теории векторной краевой задачи Римана [21]. Имеется также очевидная аналогия с процессом получения фундаментального ряда решений уравнения  $A(z)x(z) = 0$  для сингулярного пучка матриц  $A(z)$  (см., например, [22]).

### 3. Каноническая система, существенные многочлены и определение аппроксимаций Паде

Ясно, что каноническая система решений строится не единственным образом. Оказывается, однако, что любые две канонической системы имеют один и тот же набор минимальных порядков  $\kappa_1, \dots, \kappa_r$ , которые, таким образом, являются целочисленными инвариантами задачи (1). Для того, чтобы их вычислить и получить удобный алгоритм построения канонической системы, установим связь введенных выше понятий с индексами и существенными многочленами последовательности матричных коэффициентов  $\{a_{n-m+1}, \dots, a_{n+m}\}$ . Ниже мы покажем, что набор мини-

мальных порядков совпадают с индексами, а каноническая система состоит из правых существенных многочленов этой последовательности. Таким образом, условие минимальности, как и в скалярном случае, приводит естественным образом к появлению в задаче аппроксимаций Паде индексов и существенных многочленов.

Напомним коротко определение этих понятий (подробное изложение см., например, в [17]). Для матрицы  $A$  обозначим  $\ker_r A$  ее правое ядро и  $\ker_l A$  – левое ядро:

$$\ker_r A = \{x \mid Ax = 0\}, \quad \ker_l A = \{y \mid yA = 0\}.$$

Пусть  $A$  – блочная матрица с блоками из  $\mathbb{C}^{p \times q}$ , имеющая блочные размеры  $(n+1) \times (m+1)$ . Разобьем столбец  $R \in \ker_r A$  на  $m+1$  блоков размером  $q \times 1$ :

$$R = (r_0, r_1, \dots, r_m)^t$$

и определим для  $R$  производящий векторный многочлен  $R(z) = r_0 + r_1 z + \dots + r_m z^m$ . Аналогично, для строки из  $\ker_l A$  определим производящий многочлен по переменной  $z^{-1}$ .

Пусть  $a_M^N = \{a_M, \dots, a_N\}$  ( $M < N$ ) – конечная последовательность комплексных матриц размером  $p \times q$ . Через  $a_M^N(z)$  обозначим производящую функцию этой последовательности. Образует семейство блочных теплицевых матриц  $T_k(a_M^N) = \|a_{i-j}\|_{\substack{i=k, k+1, \dots, N \\ j=0, 1, \dots, k-M}}$ ,  $k = M, M+1, \dots, N$ , и

опишем структуру правых и левых ядер матриц  $T_k(a_M^N)$ . Для кратности, когда это не вызывает недоразумений, будем применять обозначение  $T_k$  вместо  $T_k(a_M^N)$ . Кроме того, удобнее использовать вместо пространств  $\ker_r T_k$ ,  $\ker_l T_k$  пространства производящих векторных многочленов  $N_k^R$  и  $N_k^L$  ( $M \leq k \leq N$ ), соответственно. Положим по определению  $N_{M+1}^R = 0$  и обозначим  $(N-M+2)q$ -мерное пространство всех векторных многочленов от  $z$  с коэффициентами из  $\mathbb{C}^{q \times 1}$  формальной степени  $N-M+1$  через  $N_{N+1}^R$ . Аналогично, положим  $N_{N+1}^L = 0$  и пусть  $N_{M-1}^L$  –  $(N-M+2)p$ -мерное пространство строчных многочленов от  $z^{-1}$  с коэффициентами из  $\mathbb{C}^{1 \times p}$  формальной степени  $N-M+1$ . Нетрудно показать, что  $N_k^R \subset N_{k+1}^R$  и  $N_{k+1}^L \subset N_k^L$ .

Пусть  $\alpha = \dim N_M^R$  и  $\omega = \dim N_N^L$ . Последовательность  $a_M^N$  называется *регулярной слева (справа)*, если  $\alpha = 0$  ( $\omega = 0$ ). Последовательность *регулярна*, если  $\alpha = \omega = 0$ . Число  $\alpha$  ( $\omega$ ) будем называть *левым (правым) дефектом* последовательности.

Обозначим через  $d_k^R$  ( $d_k^L$ ) размерность пространства  $N_k^R$  ( $N_k^L$ ). Пусть  $\Delta_k^R = d_k^R - d_{k-1}^R$  ( $M \leq k \leq N+1$ ),  $\Delta_k^L = d_k^L - d_{k+1}^L$  ( $M-1 \leq k \leq N$ ). Используя формулу Грассмана, нетрудно показать, что справедливы следующие неравенства:

$$\alpha = \Delta_M^R \leq \Delta_{M+1}^R \leq \dots \leq \Delta_N^R \leq \Delta_{N+1}^R = p + q - \omega,$$

$$p + q - \alpha = \Delta_{M-1}^L \geq \Delta_M^L \geq \dots \geq \Delta_{N-1}^L \geq \Delta_N^L = \omega.$$

Отсюда следует, что существует  $p + q - \alpha - \omega$  целых чисел  $\mu_{\alpha+1} \leq \dots \leq \mu_{p+q-\omega}$  таких, что

$$\begin{aligned} \Delta_M^R &= \dots = \Delta_{\mu_{\alpha+1}}^R = \alpha, \\ &\dots \\ \Delta_{\mu_{i+1}}^R &= \dots = \Delta_{\mu_{i+1}}^R = i, \\ &\dots \\ \Delta_{\mu_{p+q-\omega+1}}^R &= \dots = \Delta_{N+1}^R = p + q - \omega. \end{aligned} \tag{2}$$

Если  $i$ -я строка в этих соотношениях отсутствует, то считаем, что  $\mu_i = \mu_{i+1}$ . По определению положим  $\mu_1 = \dots = \mu_\alpha = M-1$ , если  $\alpha \neq 0$ , и  $\mu_{p+q-\omega+1} = \dots = \mu_{p+q} = N+1$ , если  $\omega \neq 0$ .

Числа  $\mu_1, \dots, \mu_{p+q}$  определенные в (1), будут называться *индексами* последовательности  $a_m^N$ . Так как  $\Delta_k^i = p + q - \Delta_{k+1}^R$ , то для  $\Delta_k^i$  справедливы соотношения подобные (2).

Можно показать (см. [17]), что  $N_k^R + zN_k^R$  – подпространство  $N_{k+1}^R$  и размерность  $h_{k+1}^R$  дополнения  $H_{k+1}^R$  этого подпространства равно  $\Delta_{k+1}^R - \Delta_k^R$ . Из (2) следует, что  $h_{k+1}^R \neq 0$  тогда и только тогда, когда  $k = \mu_j$  ( $j = \alpha + 1, \dots, p + q - \omega$ ). В этом случае  $h_{k+1}^R$  совпадает с кратностью  $k_j$  индекса  $\mu_j$ . Следовательно,

$$N_{k+1}^R = N_k^R + zN_k^R \quad (3)$$

для  $k \neq \mu_j$  и

$$N_{k+1}^R = (N_k^R + zN_k^R) \dot{+} H_{k+1}^R. \quad (4)$$

для  $k = \mu_j$ .

**Определение 2.** Если  $\alpha \neq 0$ , то любые многочлены  $R_1(z), \dots, R_\alpha(z)$ , образующие базис пространства  $N_m^R$  будут называться *правыми существенными многочленами последовательности*  $a_m^N$ , соответствующими индексу  $\mu_1 = \dots = \mu_\alpha$ .

Любые многочлены  $R_j(z), \dots, R_{j+k_j-1}(z)$ , образующие базис дополнения  $H_{\mu_j+1}^R$  называются *правыми существенными многочленами последовательности*, соответствующими индексу  $\mu_j$ ,  $\alpha + 1 \leq j \leq p + q - \omega$ .

Аналогичным образом

$$N_{k-1}^L = N_k^L + z^{-1}N_k^L$$

для  $k \neq \mu_j$  и

$$N_{k-1}^L = (N_k^L + z^{-1}N_k^L) \dot{+} H_{k-1}^L.$$

для  $k = \mu_j$ . Выбирая базисы пространств  $N_n^L$  (если  $\omega \neq 0$ ) и  $H_{\mu_j-1}^L$  ( $\alpha + 1 \leq j \leq p + q - \omega$ ), мы получаем набор векторных многочленов  $L_{\alpha+1}(z), \dots, L_{p+q}(z)$ , которые будут называться *левыми существенными многочленами* последовательности  $a_m^N$ .

Итак, для любой последовательности существует  $p + q - \omega$  правых существенных многочленов и  $p + q - \alpha$  левых существенных многочленов. В реальной вычислительной практике найти эти данные можно, используя стандартные средства линейной алгебры, основанные на сингулярном разложении матрицы.

Оказывается, что всегда можно пополнить системы  $R_1(z), \dots, R_{p+q-\omega}(z)$  и  $L_{\alpha+1}(z), \dots, L_{p+q}(z)$  до полных систем, состоящих из  $p + q$  многочленов. Кроме того, полные системы правых и левых существенных многочленов можно определенным образом согласовать между собой так, что, зная одну из систем многочленов, можно найти другую. Процедуры пополнения и согласования систем существенных многочленов подробно описаны в [17].

Теперь мы можем перейти к установлению связи между минимальными порядками и канонической системой для правой задачи векторной аппроксимации типа  $(n, m)$  и индексами и правыми существенными многочленами последовательности  $a_{n-m+1}^{n+m}$ .

**Теорема 1.** Пусть  $(P_1(z), Q_1(z)), \dots, (P_r(z), Q_r(z))$  – любая правая каноническая система типа  $(n, m)$  для степенного ряда  $a(z)$  и  $\kappa_1, \dots, \kappa_r$  – минимальные порядки для этой системы. Тогда  $r = p + q - \omega$  и числа  $\kappa_1, \dots, \kappa_{p+q-\omega}$  совпадают с индексами  $\mu_1, \dots, \mu_{p+q-\omega}$ , а многочлены

$Q_1(z), \dots, Q_{p+q-\omega}(z)$  являются правыми существенными многочленами последовательности  $a_{n-m+1}, \dots, a_{n+m}$ .

Наоборот, если  $R_1(z), \dots, R_{p+q-\omega}(z)$  – любые правые существенные многочлены этой последовательности, то справедливо представление

$$a(z)R_j(z) = P_j(z) + O(z^{n+m+1}), \quad j = 1, \dots, p + q - \omega,$$

где  $P_j(z)$  – векторный многочлен от  $z$  формальной степени  $\mu_j$ . При этом система  $(P_1(z), R_1(z)), \dots, (P_{p+q-\omega}(z), R_{p+q-\omega}(z))$  является правой канонической системой типа  $(n, m)$  для  $a(z)$ .

**Доказательство.** Пусть

$$\kappa_1 = \dots = \kappa_{r_1} < \kappa_{r_1+1} = \dots = \kappa_{r_2} < \dots < \kappa_{r_{i+1}} = \dots = \kappa_r$$

Из определения минимального порядка  $\kappa_1$  следует, что  $N_k^R = 0$  для  $k \leq \kappa_1$  и векторные многочлены  $Q_1(z), \dots, Q_{r_1}(z)$  образуют базис пространства  $N_{\kappa_1+1}^R$ . Это означает, что  $\kappa_1 = \dots = \kappa_{r_1} = \mu_1 = \dots = \mu_{r_1} < \mu_{r_1+1}$ , а  $Q_1(z), \dots, Q_{r_1}(z)$  являются правыми существенными многочленами, соответствующими индексу  $\mu_1$ .

Возьмем теперь любое  $k$ , удовлетворяющее неравенствам  $\kappa_{r_1} < k < \kappa_{r_2}$ . По определению минимального порядка  $\kappa_{r_1+1}$  любой многочлен  $R(z)$ , принадлежащий  $N_{k+1}^R$ , представляется в виде

$$R(z) = q_1(z)Q_1(z) + \dots + q_{r_1}(z)Q_{r_1}(z), \quad (5)$$

где  $q_j(z)$  – многочлен степени не выше  $k - \mu_1$ .

Поэтому

$$N_{k+1}^R = N_{k+1}^R + zN_{k+1}^R, \quad \kappa_{r_1} < k < \kappa_{r_2}.$$

Пространство  $N_{\kappa_{r_2}+1}^R$  содержит подпространство  $N_{\kappa_{r_2}}^R + zN_{\kappa_{r_2}}^R$ , и, кроме того, в нем существуют многочлены  $Q_{r_1+1}(z), \dots, Q_{r_2}(z)$ , которые не представляются в виде (5), т.е. являются линейно независимыми по модулю подпространства  $N_{\kappa_{r_2}}^R + zN_{\kappa_{r_2}}^R$ . Более того, очевидно, что  $r_2 - r_1$  – максимальное число векторов линейно независимых по модулю этого подпространства. Таким образом,

$$N_{\kappa_{r_2}+1}^R = N_{\kappa_{r_2}}^R + zN_{\kappa_{r_2}}^R + \text{span}\{Q_{r_1+1}, \dots, Q_{r_2}\}.$$

Учитывая структуру пространств  $N_k^R$  (см. соотношения (3), (4)), получаем

$$\kappa_{r_1+1} = \dots = \kappa_{r_2} = \mu_{r_1+1} = \dots = \mu_{r_2} < \mu_{r_2+1}.$$

Ясно, что  $Q_{r_1+1}(z), \dots, Q_{r_2}(z)$  являются при этом правыми существенными многочленами, соответствующими индексу  $\mu_{r_2}$ .

Продолжая этот процесс, получаем

$$\kappa_{i+1} = \dots = \kappa_r = \mu_{i+1} = \dots = \mu_r,$$

и многочлены  $Q_1(z), \dots, Q_r(z)$  являются правыми существенными многочленами, соответствующими индексам  $\mu_1, \dots, \mu_r$ . Если при этом  $r < p + q - \omega$ , то существует индекс  $\mu_{r+1} \geq \mu_r$ . Но тогда существовал бы многочлен  $Q_{r+1}(z) \in N_{\mu_{r+1}}$ , который не представлялся бы в виде  $q_1(z)Q_1(z) + \dots + q_r(z)Q_r(z)$ , где  $\deg q_j(z) \leq \mu_{r+1} - \mu_j$ . Поэтому каноническая система решений состояла бы из большего, чем  $r$ , числа решений, что невозможно. Условие  $r > p + q - \omega$  также невозможно, так как его выполнение привело бы к появлению существенного индекса

$\mu_{p+q-\omega+1} \neq n+m+1$ . Значит,  $r = p+q-\omega$  и первая часть теоремы доказана. Вторая часть теоремы доказывается аналогичными рассуждениями.

Отметим, что, так как  $\omega \leq p$ , число  $r$  решений в канонической системе всегда не меньше  $q$ .

Каноническая система обладает рядом свойств, вполне аналогичных свойствам канонической системы краевой задачи Римана для вектора (см. [21]). Для полноты приведем эти свойства. В данной работе мы использовать их не будем и потому доказательства опускаем.

**Свойство 1.** Пусть  $(P_1(z), Q_1(z)), \dots, (P_{p+q-\omega}(z), Q_{p+q-\omega}(z))$  – любая каноническая система типа  $(n, m)$  для степенного ряда  $a(z)$ . Тогда любое решение  $(P(z), Q(z))$  порядка  $k$  ( $\mu_i < k \leq \mu_{i+1}$ ) задачи векторной аппроксимации может быть представлено в виде

$$(P(z), Q(z)) = q_1(z)(P_1(z), Q_1(z)) + \dots + q_i(z)(P_i(z), Q_i(z)),$$

где  $q_j(z)$  – многочлен от  $z$  степени не выше  $k - \mu_j$ .

**Свойство 2.**

$$\text{rank} \begin{pmatrix} P_1(z) & \dots & P_{p+q-\omega}(z) \\ Q_1(z) & \dots & Q_{p+q-\omega}(z) \end{pmatrix} = p+q-\omega$$

для любого  $z \neq 0$ .

Очевидно, что в точке  $z = 0$  свойство 2 может не выполняться. Вместо него справедливо

**Свойство 3.**

$$\text{rank} \begin{pmatrix} A_1 & \dots & A_{p+q-\omega} \\ Q_1(0) & \dots & Q_{p+q-\omega}(0) \end{pmatrix} = p+q-\omega,$$

где вектор  $A_j$  находится из условия 3 определения 1:

$$a(z)Q_j(z) - P_j(z) = A_j z^{n+m+1} + \dots$$

Следующее свойство описывает поведение канонической системы на бесконечности.

**Свойство 4.** Ранг матрицы

$$\begin{pmatrix} z^{-\mu_1} P_1(z) & \dots & z^{-\mu_{p+q-\omega}} P_{p+q-\omega}(z) \\ z^{-\mu_1+n-m} Q_1(z) & \dots & z^{-\mu_{p+q-\omega}+n-m} Q_{p+q-\omega}(z) \end{pmatrix}$$

на бесконечности равен  $p+q-\omega$ .

Дадим теперь основное определение в данной работе – определение правых матричных аппроксимаций Паде.

**Определение 3.** Пусть  $(P_1(z), Q_1(z)), \dots, (P_q(z), Q_q(z))$  – первые  $q$  решений из произвольной правой канонической системы типа  $(n, m)$  для  $a(z)$ . Составим матричные многочлены:

$$P_{n,m}^R(z) = (P_1(z) \dots P_q(z)), \quad Q_{n,m}^R(z) = (Q_1(z) \dots Q_q(z)).$$

Если  $\det Q_{n,m}^R(z) \neq 0$ , то рациональная матрица-функция

$$\pi_{n,m}^R(z) = P_{n,m}^R(z) Q_{n,m}^R(z)^{-1} \quad (6)$$

называется правой аппроксимацией Паде типа  $(n, m)$  для  $a(z)$ .

В силу теоремы 1 знаменатель  $Q_{n,m}^R(z)$  правой аппроксимации Паде выражается через первые  $q$  правых существенных многочленов:

$$Q_{n,m}^R(z) = R_1(z) \equiv (R_1(z) \dots R_q(z)).$$

Поэтому правая аппроксимация Паде типа  $(n, m)$  существует тогда и только тогда, когда для последовательности  $a_{n-m+1}^{n+m}$  найдутся правые существенные многочлены, для которых  $\det R_1(z) \neq 0$ . По поводу существования таких многочленов можно высказать следующее предположение.

**Предположение.** Если  $\mu_q < \mu_{q+1}$ , то любые правые существенные многочлены  $R_1(z), \dots, R_q(z)$  линейно независимы над полем  $\mathbf{C}(z)$  и, следовательно, всегда  $\det R_1(z) \neq 0$ . Если же  $\mu_q = \mu_{q+1}$ , то правые существенные многочлены, соответствующие индексу  $\mu_q$ , можно пронумеровать таким образом, чтобы многочлены  $R_1(z), \dots, R_q(z)$  также были линейно независимы над полем  $\mathbf{C}(z)$ , и, значит, всегда правые существенные многочлены можно выбрать так, что  $\det R_1(z) \neq 0$

Очевидно, что это предположение справедливо при  $q = 1$ , т.е. для векторных (столбцовых) аппроксимаций Паде. Легко показать, что оно верно и при  $p = q = 2$ . Однако в полном объеме доказать данное предположение пока не удалось. В тех случаях, которые мы рассматривали в теории сходимости матричных аппроксимаций Паде [19], эта гипотеза также справедлива.

Опишем кратко процедуру определения левых аппроксимаций Паде. Задача левой векторной аппроксимации ставится аналогично задаче правой аппроксимации. В ней требуется отыскать пару строчных многочленов  $\tilde{P}_{n,m}(z) \in \mathbf{C}^{1 \times q}[z]$ ,  $\tilde{Q}_{n,m}(z) \in \mathbf{C}^{1 \times p}[z]$ , где  $\tilde{Q}_{n,m}(z) \neq 0$ , со следующими ограничениями на степени:

$$\deg \tilde{P}_{n,m}(z) \leq k, \deg \tilde{Q}_{n,m}(z) \leq k - n + m,$$

$n - m \leq k \leq n + m$ , такие, что

$$\tilde{Q}_{n,m}(z)a(z) - \tilde{P}_{n,m}(z) = O(z^{n+m+1}).$$

Число  $k$  будем называть порядком данного решения. Нетрудно проверить, что  $z^{-(k-n+m)} \tilde{Q}_{n,m}(z) \in N_{2n-k}^L(a_{n-m}^{n+m})$ . В частности, для решения порядка  $2n - k + 1$  имеем  $z^{-(n+m-k+1)} \tilde{Q}_{n,m}(z) \in N_{k-1}^L(a_{n-m}^{n+m})$ .

Левая каноническая система типа  $(n, m)$  для  $a(z)$  определяется аналогично правой. При этом левые минимальные порядки канонической системы совпадают с числами  $2n - \mu_{\alpha+1} + 1, \dots, 2n - \mu_{p+q} + 1$ , где  $\mu_{\alpha+1}, \dots, \mu_{p+q}$  – индексы последовательности  $a_{n-m}^{n+m}$ . Левая каноническая система строится с помощью левых существенных многочленов  $L_{\alpha+1}(z), \dots, L_{p+q}(z)$  этой последовательности. Свойства левой канонической системы аналогичны вышеприведенным свойствам правой системы.

С помощью левой канонической системы определяется левая аппроксимация Паде:

$$\pi_{n,m}^l(z) = Q_{n,m}^l(z)^{-1} P_{n,m}^l(z), \tag{7}$$

где знаменатель  $Q_{n,m}^l(z)$  левой аппроксимации Паде выражается через последние  $p$  левых существенных многочленов:

$$Q_{n,m}^l(z) = L_2^+(z) \equiv \begin{pmatrix} z^{n+m-\mu_{q+1}+1} L_{q+1}(z) \\ \vdots \\ z^{n+m-\mu_{p+q}+1} L_{p+q}(z) \end{pmatrix}.$$

Оказывается, что в отличие от классической матричной аппроксимации Паде правые и левые аппроксимации Паде в смысле определений (6), (7) могут существовать только одновременно. Для доказательства этого утверждения нам потребуется лемма. В ней множества  $\ker_R R_1$ ,  $\ker_L L_2$  рассматриваются как линейные пространства над полем рациональных дробей  $\mathbf{C}(z)$ , а системы правых и левых существенных многочленов выбираются согласованными (определение этого понятия см. в [17]).

**Лемма 1.** Пусть  $R(z)$ ,  $L(z)$  – матрицы согласованных существенных многочленов последовательности  $a_m^N$  и  $R_1(z)$ ,  $(L_2(z))$  – матрицы, составленные из первых (последних)  $q$  ( $p$ ) правых (левых) согласованных существенных многочленов.



Тогда справедливо равенство

$$\dim \ker_R R_1 = \dim \ker_L L_2.$$

**Доказательство.** Согласованность систем правых и левых существенных многочленов означает, что  $\beta_+(z)L^+(z) = I_p$  и  $R(z)L(z)^+ = 0$  для некоторого матричного многочлена  $\beta_+(z)$ . Здесь  $L^+(z) = z^{v+1}d^{-1}(z)L(z)$ ,  $d(z) = \text{diag}[z^{\mu_1}, \dots, z^{\mu_{p+q}}]$ .

Поэтому  $\text{rank } L^+ = p$  и столбцы  $[L^+]^1, \dots, [L^+]^p$  образуют базис  $\ker_R R$ . Пусть  $d = \dim \ker_R R_1$  и  $X_1, \dots, X_d$  – базис пространства  $\ker_R R_1$ . Здесь  $X_j$  – столбец, состоящий из  $q$  элементов кольца  $\mathbf{C}[z]$  многочленов над  $\mathbf{C}$ . Продолжим столбцы  $X_j$  нулевыми многочленами до столбцов  $\overline{X_j}$  длиной  $p+q$ . Ясно, что  $\overline{X_1}, \dots, \overline{X_d}$  линейно независимы и принадлежат  $\ker_R R$ . Разложим их по базису  $[L^+]^1, \dots, [L^+]^p$ , и из коэффициентов этого разложения построим строки  $Y_1, \dots, Y_d$  длиной  $p$  с элементами из  $\mathbf{C}(z)$ . Образовав из столбцов  $\overline{X_j}$  и строк  $Y_j$  матрицы  $\overline{X}$  и  $Y$ , имеем

$$\overline{X} = L^+ Y.$$

Отсюда следует, что  $\text{rank } Y = d$ , т.е. строки  $Y_1, \dots, Y_d$  линейно независимы. Кроме того, учитывая структуру матрицы  $\overline{X}$ , получаем

$$L_2^+ Y = 0,$$

т.е. строки  $Y_1, \dots, Y_d$  принадлежат пространству  $\ker_L L_2$ . Это означает, что  $d$  не превосходит  $\dim \ker_L L_2$ . Аналогично доказывается противоположное неравенство. Лемма доказана.

Изучим теперь вопросы существования, единственности введенных аппроксимаций Паде и их знаменателей и выясним, как они связаны с классическими аппроксимациями Паде. В следующей теореме, чтобы избежать громоздких формулировок, ограничимся рассмотрением только наиболее интересного случая, когда  $\mu_q < \mu_{q+1}$ .

**Теорема 2.** Пусть индексы последовательности  $a_{n-m+1}^{n+m}$  удовлетворяют условию  $\mu_q < \mu_{q+1}$ . Знаменатель  $Q_{n,m}^R(z)$  ( $Q_{n,m}^L(z)$ ) правой (левой) аппроксимации Паде типа  $(n, m)$  определяется единственным образом с точностью до умножения справа (слева) на унимодулярный матричный многочлен  $U(z)$  следующей структуры:

$$U(z) = \begin{pmatrix} U_1 & * & \dots & * \\ 0 & U_2 & \dots & * \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & U_s \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Здесь  $U_1, \dots, U_s$  – постоянные матрицы, порядки которых совпадают с кратностями индексов  $\mu_1, \dots, \mu_q$  ( $\mu_{q+1}, \dots, \mu_{p+q}$ ), а на местах, помеченных звездочкой, стоят скалярные многочлены степени не выше  $\mu_j - \mu_1$  ( $\mu_{q+j} - \mu_{q+1}$ ), если  $\mu_j - \mu_1 \geq 0$  ( $\mu_{q+j} - \mu_{q+1} \geq 0$ ), и 0 если  $\mu_j - \mu_1 < 0$  ( $\mu_{q+j} - \mu_{q+1} < 0$ ).

Правая и левая матричные аппроксимации Паде типа  $(n, m)$  существуют или не существуют одновременно и определяют одну и ту же единственную рациональную матрицу-функцию  $\pi_{n,m}^R(z) = \pi_{n,m}^L(z)$

Если существует аппроксимация Паде в смысле определения 3, то для существования правой (левой) классической аппроксимации Паде типа  $(n, m)$  необходимо и достаточно, чтобы для индекса  $\mu_q$  ( $\mu_{q+1}$ ) последовательности  $a_{n-m+1}^{n+m}$  было справедливо неравенство

$$\mu_q \leq n \quad (\mu_{q+1} \geq n+1).$$

Если это условие выполнено, то аппроксимация Паде в смысле определения (3) является классической

Правая (левая) матричная аппроксимация Паде в смысле определения Бейкера существует тогда и только тогда, когда  $\mu_q \leq n$  ( $\mu_{q+1} \geq n+1$ ) и, хотя бы для одного набора существенных многочленов, выполнялось условие

$$R_1(0)\text{-обратима} \quad (L_2^+(0)\text{-обратима}).$$

В этом случае аппроксимация Паде является аппроксимацией Паде – Бейкера.

**Доказательство.** Пусть для индексов последовательности  $a_{n-m+1}^{n+m}$  выполняется условие  $\mu_q < \mu_{q+1}$  и  $Q_{n,m}^R(z)$ ,  $\tilde{Q}_{n,m}^R(z)$  – любые два знаменателя аппроксимации Паде типа  $(n, m)$ , порожденные разными каноническими системами. Тогда, в силу теоремы 1,

$$Q_{n,m}^R(z) = (R_1(z) \dots R_q(z)), \quad \tilde{Q}_{n,m}^R(z) = (\tilde{R}_1(z) \dots \tilde{R}_q(z)),$$

где  $R_1(z), \dots, R_q(z)$ ;  $\tilde{R}_1(z), \dots, \tilde{R}_q(z)$  – различные системы первых  $q$  правых существенных многочленов последовательности  $a_{n-m+1}^{n+m}$ .

Учитывая условие  $\mu_q < \mu_{q+1}$ , из теоремы 3.1 работы [17] о структуре ядра блочной теплицевой матрицы, примененной к  $T_{\mu_{q+1}}$ , получаем

$$\tilde{R}_j(z) = \sum_{i=1}^q u_{ij}(z) R_i(z), \quad j = 1, \dots, q,$$

где  $u_{ij}(z)$  – скалярный многочлен степени не выше  $\mu_j - \mu_i$ , если  $\mu_j - \mu_i \geq 0$  и  $u_{ij}(z) \equiv 0$  для  $\mu_j - \mu_i < 0$ . В матричной форме эти соотношения можно переписать в виде

$$\tilde{Q}_{n,m}^R(z) = Q_{n,m}^R(z) U(z).$$

Очевидно, что  $U(z)$  – унимодулярный матричный многочлен, имеющий вид (8).

Предположим теперь, что существует, например, правая аппроксимация Паде типа  $(n, m)$  в смысле определения 3. Тогда найдутся правые существенные многочлены последовательности  $a_{n-m+1}^{n+m}$ , для которых  $\det R_1(z) \neq 0$ , т.е.  $\dim \ker R_1(z) = 0$  над полем  $\mathbb{C}(z)$ .

Если эти существенные многочлены входят в полную систему правых существенных многочленов, то для согласованных левых существенных многочленов по лемме 1 выполняется условие  $\det L_2(z) \neq 0$ . Это означает, что в данном случае существует левая аппроксимация Паде типа  $(n, m)$ .

Предположим теперь, что система правых существенных многочленов не полна, т.е.  $\omega \neq 0$  и  $p > q$ . Но тогда можно выбрать полную систему левых существенных многочленов (см. [17, §5]). Пусть  $\tilde{R}(z)$  – матрица согласованных с ними правых существенных многочленов. В силу условия  $\mu_q < \mu_{q+1}$  справедливо равенство  $R_1(z) = \tilde{R}_1(z) U(z)$ , где  $U(z)$  – матрица-функция вида (8). Поэтому  $\det \tilde{R}_1(z) \neq 0$ , и осталось снова применить лемму 1. Существование левой аппроксимации Паде доказано.

Докажем, что рациональные функции  $\pi_{n,m}^R(z)$  и  $\pi_{n,m}^L(z)$  совпадают. Из определения аппроксимаций Паде следует, что

$$Q_{n,m}^L(z) P_{n,m}^R(z) - P_{n,m}^L(z) Q_{n,m}^R(z) = O(z^{n+m+1}). \quad (9)$$

Оценим степень произвольного элемента этой матрицы. В силу условия  $\mu_q < \mu_{q+1}$  для  $l = 1, \dots, p$ ,  $j = 1, \dots, q$  имеем

$$\begin{aligned} \deg [Q_{n,m}^l(z)P_{n,m}^r(z)]_y &= \\ &= \deg [Q_{n,m}^l(z)]_i + \deg [P_{n,m}^r(z)]_j^j \leq n+m+1 - (\mu_{q+i} - \mu_j) \leq n+m. \end{aligned}$$

Эта же оценка справедлива и для  $[P_{n,m}^l(z)Q_{n,m}^r(z)]_y$ . Условие (9) тогда означает, что

$$Q_{n,m}^l(z)P_{n,m}^r(z) - P_{n,m}^l(z)Q_{n,m}^r(z) = 0,$$

т.е.  $\pi_{n,m}^r(z) = \pi_{n,m}^l(z)$ .

Предположим, что существует правая аппроксимация Паде в смысле определения ? и выполняется условие  $\mu_q \leq n$ . Тогда  $\deg [Q_{n,m}(z)]^j \leq \mu_j - n + m \leq m$  для  $j=1, \dots, q$ . Это означает, что данная аппроксимация Паде является классической. Наоборот, пусть существует классическая аппроксимация Паде типа  $(n, m)$  и  $n \in [\mu_i, \mu_{i+1})$  для некоторого  $i$ ,  $1 \leq i \leq p+q$ . Если  $n < \mu_q$ , то  $i < q$  и базис  $N_{n+1}^R$  состоит из

$$\left\{ R_j(z), zR_j(z), \dots, z^{n-\mu_j} R_j(z) \right\}_{j=1}^i.$$

Следовательно, для  $k$ -го столбца матрицы  $Q_{n,m}^R(z)$  выполняется

$$\left[ Q_{n,m}^R(z) \right]^k = q_{1k}(z)R_1(z) + \dots + q_{ik}(z)R_i(z),$$

$k=1, \dots, q$ . Здесь  $q_{jk}(z)$  – скалярный многочлен от  $z$  и  $\deg q_{jk}(z) \leq n - \mu_j$ . В матричной форме эти соотношения можно переписать в виде

$$Q_{n,m}^R(z) = (R_1(z) \dots R_i(z))Q(z).$$

Первый множитель имеет размеры  $q \times i$ , а  $Q(z)$  –  $i \times q$ . Так как  $i < q$ , то по формуле Бине – Коши получаем  $\det Q_{n,m}^R(z) \equiv 0$ . Таким образом, если  $n < \mu_q$ , то правая классическая аппроксимация Паде типа  $(n, m)$  не существует. Аналогично проверяется условие существования левой классической аппроксимации Паде.

Утверждения теоремы относительно аппроксимации Паде в смысле Бейкера проверяются теперь очевидным образом.

#### 4. Матричные аппроксимации Паде и задача факторизации Винера – Хопфа

Мы определили (правую) аппроксимацию Паде типа  $(n, m)$  с помощью (правой) канонической системы типа  $(n, m)$  для задачи векторной аппроксимации. В свою очередь, правая каноническая система совпадает с системой правых существенных многочленов  $R_1(z), \dots, R_{p+q-\omega}(z)$  последовательности  $a_{n-m+1}^{n+m}$  (теорема 1). Как показано в [17], задача нахождения индексов и существенных многочленов  $a_{n-m+1}^{n+m}$  эквивалентна задаче факторизации Винера – Хопфа блочно-треугольной матрицы-функции

$$A_{nm}(t) = \begin{pmatrix} t^{n-m} I_q & 0 \\ a_{n-m+1}^{n+m}(t) & t^{n+m+1} I_p \end{pmatrix}.$$

Поэтому задача нахождения канонической системы для аппроксимаций Паде типа  $(n, m)$  также равносильна задаче факторизации для  $A_{nm}(t)$ . Определение факторизации Винера – Хопфа матриц-функций см., например, [23]. Известно, что знание канонической системы для краевой задачи Римана для вектора, позволяет построить факторизацию Винера – Хопфа для ее матричного коэффициента, и наоборот.

Более естественно связать аппроксимации Паде с задачей факторизации для матрицы-функции  $A(t)$ , в определении которой используется не отрезок  $a_{n-m+1}^{n+m}(z)$  ряда  $a(z)$ , а сам этот ряд:

$$A(t) = \begin{pmatrix} t^{n-m} I_q & 0 \\ a(t) & t^{n+m+1} I_p \end{pmatrix}.$$

Пусть  $a(z) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i z^i$ ,  $a_i \in \mathbb{C}^{p \times q}$ , – матричный степенной ряд, сходящийся в некоторой окрестности точки  $z = 0$ . Пусть  $\Gamma$  – любой простой замкнутый контур, лежащий в этой окрестности. Таким образом, матрица-функция  $a(z)$  является аналитической во внутренней области  $D_+$ , ограниченной контуром  $\Gamma$ , и непрерывной на  $D_+ \cup \Gamma$ .

Для того, чтобы не усложнять формулировку теоремы, ограничимся рассмотрением только случая, когда для последовательности  $a_{n-m+1}^{n+m}$  правый дефект  $\omega$  равен нулю. В этой ситуации для ряда  $a(z)$  существует полная правая каноническая система типа  $(n, m)$ .

**Теорема 3.** *Предположим, что для матричного степенного ряда  $a(z)$  существует полная правая каноническая система  $(P_1(z), Q_1(z)), \dots, (P_{p+q}(z), Q_{p+q}(z))$  типа  $(n, m)$ . Пусть  $\mu_1, \dots, \mu_{p+q}$  – правые минимальные индексы этой системы*

*Тогда  $\mu_1, \dots, \mu_{p+q}$  являются правыми факторизационными индексами матрицы-функции  $A(t)$ , и ее правая факторизация Винера – Хопфа относительно контура  $\Gamma$  строится по формулам*

$$A(t) = A_-(t)d(t)A_+(t), t \in \Gamma,$$

где

$$A_-(t) = \begin{pmatrix} t^{n-m-\mu_1} Q_1(t) & \dots & t^{n-m-\mu_{p+q}} Q_{p+q}(t) \\ t^{-\mu_1} P_1(t) & \dots & t^{-\mu_{p+q}} P_{p+q}(t) \end{pmatrix}, \quad (10)$$

$$A_+^{-1}(t) = \begin{pmatrix} Q_1(t) & \dots & Q_{p+q}(t) \\ -O_1(t) & \dots & -O_{p+q}(t) \end{pmatrix},$$

$$d(t) = \text{diag} [t^{\mu_1}, \dots, t^{\mu_{p+q}}].$$

Здесь  $O_j(t)$  – аналитическая вектор-функция, которая единственным образом определяется разложением

$$a(z)Q_j(z) - P_j(z) = z^{n+m+1}O_j(z), \quad j = 1, \dots, p+q.$$

Наоборот, если для факторизационных индексов матрицы-функции  $A(t)$  выполняется условие  $\mu_{p+q} \leq n+m$  и

$$A(t) = A_-(t)d(t)A_+(t), t \in \Gamma,$$

– любая правая факторизация Винера – Хопфа  $A(t)$ , то, разбив множитель  $A_-(t)$  на блоки размером  $q \times (p+q)$  и  $p \times (p+q)$ :

$$A_-(t) = \begin{pmatrix} A_1^-(t) \\ A_2^-(t) \end{pmatrix}$$

и составив многочлены  $Q_j(z) = z^{\mu_j - n + m} [A_1^-(z)]^j$ ,  $j = 1, \dots, p+q$ , и построив по ним многочлены  $P_j(z)$ , получим полную правую каноническую систему  $(P_1(z), Q_1(z)), \dots, (P_{p+q}(z), Q_{p+q}(z))$  типа  $(n, m)$  для  $a(z)$

**Доказательство.** Доказательство этой теоремы можно провести по той же схеме, что доказательство теорем 5.1 и 5.2 из [17]. Однако проще свести задачу факторизации  $A(t)$  к факторизации  $A_{nm}(t)$  и применить вышеуказанные теоремы. Для этого представим матрицу-функцию  $a(z)$  в виде

$$a(z) = a_0^{n-m}(z) + a_{n-m+1}^{n+m}(z) + a_{n+m+1}^\infty(z),$$

где  $a_i^k(z) = \sum_{j=i}^k a_j z^j$ . Тогда

$$A(t) = \begin{pmatrix} I_q & 0 \\ t^{-(n-m)} a_0^{n-m}(t) & I_p \end{pmatrix} A_{nm}(t) \begin{pmatrix} I_q & 0 \\ t^{-(n+m+1)} a_{n+m+1}^\infty(t) & I_p \end{pmatrix}. \quad (11)$$

Так как  $\deg a_0^{n-m}(t) \leq n-m$  и  $t^{-(n+m+1)} a_{n+m+1}^\infty(t)$  – аналитическая в  $D_+$  и непрерывная на  $D_+ \cup \Gamma$  матрица-функция, то крайние множители в этом представлении являются факторизационными. По теореме 5.1 [17]

$$A_{nm}(t) = A_{nm}^-(t) d(t) A_{nm}^+(t), \quad t \in \Gamma,$$

где

$$A_{nm}^-(t) = \begin{pmatrix} R_-(t) \\ \alpha_-(t) \end{pmatrix}, \quad (A_{nm}^+)^{-1}(t) = \begin{pmatrix} R(t) \\ \beta_+(t) \end{pmatrix},$$

$$R(t) = (R_1(t) \dots R_{p+q}(t)), \quad R_-(t) = t^{n-m} R(t) d^{-1}(t),$$

а матричные многочлены  $\alpha_-(t)$  от  $t^{-1}$  и  $\beta_+(t)$  от  $t$  единственным образом находятся из разложения

$$a_{n-m+1}^{n+m}(t) R(t) = \alpha_-(t) d(t) - t^{n+m+1} \beta_+(t). \quad (12)$$

Возьмем в качестве правых существенных многочленов многочлены  $Q_1(t), \dots, Q_{p+q}(t)$  из правой канонической системы (см. теорему 1). Тогда

$$A(t) = A_-(t) d(t) A_+(t), \quad t \in \Gamma,$$

где

$$A_-(t) = \begin{pmatrix} I_q & 0 \\ t^{-(n-m)} a_0^{n-m}(t) & I_p \end{pmatrix} A_{nm}^-(t) = \begin{pmatrix} t^{n-m} R(t) \\ a_0^{n-m}(t) R(t) + \alpha_-(t) d(t) \end{pmatrix} d^{-1}(t)$$

и

$$A_+^{-1}(t) = \begin{pmatrix} I_q & 0 \\ -t^{-(n+m+1)} a_{n+m+1}^\infty(t) & I_p \end{pmatrix} (A_{nm}^+)^{-1}(t) = \begin{pmatrix} R(t) \\ \beta_+(t) - t^{n+m+1} a_{n+m+1}^\infty(t) R(t) \end{pmatrix}.$$

Из разложения (12) следует, что

$$a(t) R(t) = P(t) - t^{n+m+1} O(t),$$

где обозначено

$$P(t) = a_0^{n-m}(t) R(t) + \alpha_-(t) d(t), \quad O(t) = -\beta_+(t) + t^{n+m+1} a_{n+m+1}^\infty(t) R(t).$$

Очевидно, что  $P(t)$  – матричный многочлен от  $t$ , причем  $\deg[P(t)]^j \leq \mu_j$ , а  $O(t)$  – аналитическая в  $D_+$  и непрерывная на  $D_+ \cup \Gamma$  матрица-функция. Поскольку  $[R(t)]^j = Q_j(t)$ , то  $[P(t)]^j = P_j(t)$  и

$$a(t) Q_j(t) - P_j(t) = t^{n+m+1} O_j(t),$$

где  $O_j(t) = [O(t)]^j$ ,  $j = 1, \dots, p+q$ . Значит, факторы  $A_\pm(t)$  действительно имеют вид (10). Первая часть теоремы доказана.

Пусть теперь для факторизационных индексов матрицы-функции  $A(t)$  выполняется условие  $\mu_{p+q} \leq n+m$ , т.е. для последовательности  $a_{n-m+1}^{n+m}$  правый дефект  $\omega$  равен нулю. Пусть

$$A(t) = A_-(t) d(t) A_+(t), \quad t \in \Gamma,$$

– любая правая факторизация Винера – Холфа  $A(t)$ .

Тогда из уравнения (11) получаем, что матрица-функция  $A_{nm}(t)$  допускает факторизацию Винера – Хопфа

$$A_{nm}(t) = A_{nm}^-(t)d(t)A_{nm}^+(t), \quad t \in \Gamma,$$

где

$$A_{nm}^-(t) = \begin{pmatrix} I_q & 0 \\ -t^{-(n-m)}a_0^{n-m}(t) & I_p \end{pmatrix} A_-(t).$$

Разобьем множитель  $A_-(t)$  на блоки размером  $q \times (p+q)$  и  $p \times (p+q)$ :

$$A_-(t) = \begin{pmatrix} A_1^-(t) \\ A_2^-(t) \end{pmatrix}.$$

Тогда

$$A_{nm}^-(t) = \begin{pmatrix} A_1^-(t) \\ -t^{-(n-m)}a_0^{n-m}A_1^-(t) + A_2^-(t) \end{pmatrix}.$$

По теореме 5.2 [17] столбцовые многочлены  $Q_j(z) = z^{\mu_j - n + m} [A_1^-(z)]^j$ ,  $j = 1, \dots, p+q$ , являются правыми существенными многочленами последовательности  $a_{n-m+1}^{n+m}$ . Восстановив по многочленам  $Q_j(z)$  многочлены  $P_j(z)$ , получим правую каноническую систему типа  $(n, m)$  для  $a(z)$ .

Случай, когда дефект  $\omega \neq 0$  и  $p \leq q$ , рассматривается аналогично, если правую каноническую систему пополнить с помощью процедуры пополнения системы правых существенных многочленов. Если же  $p > q$ , то начинать нужно с левой канонической системы, для которой существует аналог теоремы 3. После этого правая каноническая система получается с помощью процедуры согласования.

Итак, мы установили важный факт: *проблема построения канонической системы решений для задачи аппроксимации Паде является частным случаем задачи факторизации Винера – Хопфа (краевой задачи Римана)*. В скалярном случае наши построения приводят к результатам работы [16].

### Литература

1. Baker G.A., Jr., Gammel J.L. (eds.) The Padé Approximant in Theoretical Physics. – New York: Academic Press, 1970.
2. Bessis D., Graves-Morris P.R.(eds) Topics in the Theory of Padé Approximants, Inst. of Phys., Bristol, 1973. – P. 19–44.
3. Калман Р., Фалб П., Арбиб М. Очерки по математической теории систем. – М.: Мир, 1971. – 400 с.
4. Wynn P. Acceleration techniques for iterated vector and matrix problems// Math. Comp. – 1962. – V. 16. – P. 301–322.
5. Бейкер Дж., мл., Грейвс-Моррис П. Аппроксимации Паде. – М.: Мир, 1986. – 502 с.
6. Xu Guo-liang, Zhuang Guo-zhong. Square matrix Padé approximation and convergence acceleration// J. Comput. Math. – 1993. – V. 11. – № 3. – P. 225–235.
7. Draux D. The Padé approximants in a non-commutative algebra and their applications, Lecture Notes in Mathematics 1071, Padé Approximation and Its Applications, Springer-Verlag, 1984.
8. Labahn G., Cabay S. Matrix Padé fraction and their computation// SIAM J. Comput. – 1989. – V. 18. – № 4. – P. 639–657.
9. Xu Guo-liang. Existence and uniqueness of matrix Padé approximants// J. Compt. Math. – 1990. – V.8. – № 1. – P. 65–74.
10. Xu Guo-liang, Bultheel A. Matrix Padé approximation: Definition and properties// Linear Algebra Appl. – 1990. – V. 137/138. – P. 67–137.

11. Xu Guo-liang, Li Jiakai. Generalized matrix Padé approximants// *Approx. Theory Appl.* – 1989. – V. 5. – № 4. – P. 47–60.
12. Никишин Е.М., Сорокин В.Н. Рациональные аппроксимации и ортогональность. М. –: Наука, 1988. – 256 с.
13. Сорокин В.Н. О совместном приближении нескольких линейных форм// *Вестник МГУ. Сер. 1, Математика, механика.* – 1983. – №1. – С. 44–47.
14. Bultheel A., Van Barel M. A matrix euclidean algorithm and the matrix minimal Padé approximation problem// *Continued Fractions and Padé approximants* (C. Brezinski, ed.), – 1990. – P. 11–51.
15. Antoulas A. C. On recursiveness and related topics in linear systems// *IEEE Trans. Automat. Control.* – 1986. – V. AC-31(12). – P. 1121–1135.
- 16 Адуков В. М. Задача аппроксимаций Паде как краевая задача Римана // *Весці НАН Беларусі, сер. фізіка-матэматыч. навук*, прынята к печати.
- 17 Adukov V.M. Generalized inversion of block Toeplitz matrices// *Linear Algebra Appl.* – 1998. – V. 274. – P. 85–124.
18. Адуков В.М. Факторизация Винера – Хопфа мероморфных матриц-функций// *Алгебра и анализ.* – 1992. – Т. 4. – Вып. 1. – С. 54–74.
19. Adukov V.M. The essential polynomial approach to convergence of matrix Padé approximants// *Contemporary Math.* – 2001. – V. 280. – P. 71–87.
20. Adukov V.M. The uniform convergence of subsequences of the last intermediate row of the Padé table// *J. Approx. Theory.* – 2003. – V. 122. – № 2 – P. 160 – 207.
21. Векуа Н.П. Системы сингулярных интегральных уравнений. – М.: Наука, 1970. – 380 с.
22. Гантмахер Ф.Р. Теория матриц. – М.: ГИТТЛ, 1953. – 492 с.
23. Гохберг И.Ц. Задача факторизации в нормированных кольцах, функции от изометрических и симметрических операторов и сингулярные интегральные уравнения// *Успехи матем. наук.* – 1964. – Т. 19. – Вып. 1. – С. 71–124.

*Поступила в редакцию 21 апреля 2003 года*

# КЛАССОВЫЕ КОЛЬЦА ХАРАКТЕРОВ ГРУПП ЯНКО

*Е.Ш. Сабирзянова*

В работе описаны группы центральных единиц целочисленных групповых колец спорадических групп Янко. Все исходные данные берутся из таблиц характеров, содержащихся в системе GAP.

В работе [1] было введено понятие классового кольца характера группы и была показана важность изучения таких колец для нахождения центральных единиц целочисленных групповых колец. Спорадические группы занимают особое положение в конечных группах [3] и поэтому важно и интересно изучение классовых колец характеров таких групп. Будем использовать подходы и основные обозначения из [1], а информацию о характерах и их нумерацию возьмем из [2].

Для начала рассмотрим наиболее простой случай – группу  $J_2$ .

**Теорема А1.** *Классовым кольцом неприводимого характера для группы  $J_2$  является одно из следующих колец:  $\mathbf{Z}$ ;  $\mathbf{Z}+2^43^3\omega\mathbf{Z}$ ;  $\mathbf{Z}+2^53\omega\mathbf{Z}$ ;  $\mathbf{Z}+2^43^2\omega\mathbf{Z}$ ;  $\mathbf{Z}+2^5\omega\mathbf{Z}$ ;  $\mathbf{Z}+3^2\omega\mathbf{Z}$ , где  $\omega = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$ .*

**Доказательство.** Поскольку множества значений алгебраически сопряженных характеров совпадают, то ограничимся  $\chi_j \in \text{Irr}(J_2, \text{alc})$ . Каждому характеру  $\chi_j$  сопоставим строку чисел

$\left\{ \frac{\chi_j(x_i) \cdot |x_i^G|}{\deg \chi_j}, x_i \in X(J_2) \right\}$ , каждое из которых является целым алгебраическим и где  $X(J_2)$  –

система представителей классов сопряженности группы. Согласно замечанию 2 из [1] данные элементы порождают классовое кольцо характера  $\chi_j$ .

$\chi_2 \rightarrow (2^43^2A; 2^43^2A^*; 2^53^3E; 2^53^3E^*; 2^43^35G; 2^43^35G^*; -2^53^35G; -2^53^35G^*) = 2^43^3(-\omega+1; \omega; 2\omega+2; -2\omega+4; 5\omega-5; -5\omega; -10\omega+10; 10\omega)$ , то есть данному характеру соответствует кольцо  $\mathbf{Z}+2^43^3\omega\mathbf{Z}$ .

$\chi_4 \rightarrow (2^53B; 2^53B^*; 2^63^2F; 2^63^2F^*; 2^53^25G; 2^53^25G^*; -2^73 \cdot 5G; -2^73 \cdot 5G^*) = 2^53(\omega+3; -\omega+4; -12\omega+12; 12\omega; 15\omega-15; -15\omega; 20\omega; -20\omega+20)$ , и получаем кольцо  $\mathbf{Z}+2^53\omega\mathbf{Z}$ .

$\chi_8 \rightarrow (2^43^2C/5; 2^43^2C^*/5; -2^43^3G; -2^43^3G^*; 2^63^2G; 2^63^2G^*) = 2^43^2(-\omega+1; \omega; -3\omega+3; 3\omega; 4\omega-4; -4\omega)$ , и поэтому данному характеру соответствует кольцо  $\mathbf{Z}+2^43^2\omega\mathbf{Z}$ .

$\chi_{14} \rightarrow (2^5A/3; 2^5A^*/3; 2^6E; 2^6E^*; 2^55G; 2^55G^*; 2^65G; 2^65G^*) = 2^5(-\omega+1; \omega; 2\omega+2; -2\omega+4; 5\omega-5; -5\omega; 10\omega-10; -10\omega)$ , то есть получили кольцо  $\mathbf{Z}+2^5\omega\mathbf{Z}$ .

$\chi_{16} \rightarrow (3^2D; 3^2D^*; -2 \cdot 3^3F; -2 \cdot 3^3F^*; -2^23^25G^*; -2^23^25G) = 3^2(4\omega-3; -4\omega+1; 12\omega-12; -12\omega; 20\omega; -20\omega+20)$ , и получаем кольцо  $\mathbf{Z}+3^2\omega\mathbf{Z}$ . Для остальных характеров в силу сопряженности классовое кольцо будет совпадать с одним из вышеперечисленных либо это просто  $\mathbf{Z}$ . Что и требовалось доказать.

**Теорема В1.** *Для классового кольца  $K$  характера обозначим через  $U(K)$  его группу единиц. Тогда для группы  $J_2$  имеем:*

$$U(\mathbf{Z}+2^53\omega\mathbf{Z}) = \langle -1 \rangle \times \langle \omega^{24} \rangle;$$

$$U(\mathbf{Z}+2^43^2\omega\mathbf{Z}) = \langle -1 \rangle \times \langle \omega^{12} \rangle;$$

$$U(\mathbf{Z}+2^5\omega\mathbf{Z}) = \langle -1 \rangle \times \langle \omega^{24} \rangle;$$

$$U(\mathbf{Z}+2^43^3\omega\mathbf{Z}) = \langle -1 \rangle \times \langle \omega^{36} \rangle;$$

$$U(\mathbf{Z}+3^2\omega\mathbf{Z}) = \langle -1 \rangle \times \langle \omega^{12} \rangle.$$

**Доказательство.** Известно, что  $\omega^k = f_{k-1} + f_k \omega$ . Если  $\omega^t = a + 2^5b\omega$  и  $\omega^p = c + 3d\omega$ , то  $\omega^k = m + 2^5n\omega$ , где  $k = \text{НОК}(t, p)$ . Поэтому для доказательства первого утверждения ищем числа Фибоначчи, сравнимые с нулем по модулю  $2^5$  и 3. Непосредственное вычисление дает следующее:  $f_{24} \equiv 0 \pmod{2^5}$  и  $f_4 \equiv 0 \pmod{3}$ . Значит  $k = \text{НОК}(24, 4) = 24$ .

Другие утверждения получаются аналогично. Что и требовалось доказать.



**Теорема А2.** Классовым кольцом неприводимого характера для группы  $J_1$  является одно из следующих колец:  $Z$ ;  $Z+11\cdot 19\omega Z$ ;  $Z+2^2 19\omega Z$ ;  $Z+2^2 11\omega Z$ ;  $Z+7\cdot 11\cdot C\cdot Z+7\cdot 11\cdot E\cdot Z$ , где  $C = \varepsilon(19) + \varepsilon(19)^7 + \varepsilon(19)^8 + \varepsilon(19)^{11} + \varepsilon(19)^{12} + \varepsilon(19)^{18}$ ,  $E = \varepsilon(19)^2 + \varepsilon(19)^3 + \varepsilon(19)^5 + \varepsilon(19)^{14} + \varepsilon(19)^{16} + \varepsilon(19)^{17}$ .

Доказывается аналогично теореме А1.

**Теорема В2.** Для группы  $J_1$  выполняется:

$$U(Z+11\cdot 19\omega Z) = \langle -1 \rangle \times \langle \omega^{90} \rangle;$$

$$U(Z+2^2 19\omega Z) = \langle -1 \rangle \times \langle \omega^{18} \rangle;$$

$$U(Z+2^2 11\omega Z) = \langle -1 \rangle \times \langle \omega^{30} \rangle;$$

$$U(Z+7\cdot 11\cdot C\cdot Z+7\cdot 11\cdot E\cdot Z) = \langle -1 \rangle \times \langle (2+C)^{30} \rangle \times \langle (2+E)^{30} \rangle.$$

**Доказательство.** Первые три утверждения доказываются аналогично теореме В1, а последнее получается анализом степеней чисел  $2+C$  и  $2+E$ , которые являются фундаментальными единицами соответствующего поля характера.

И, наконец, разберем случай группы  $J_3$ .

**Теорема А3.** Классовым кольцом характеров для группы  $J_3$  является одно из следующих колец:  $Z$ ;  $Z+2^6 3^4 \omega Z$ ;  $Z+2^5 3^3 \omega Z$ ;  $Z+2^6 19 \sqrt{17} Z$ ;  $Z + \sqrt{-19} \cdot 2^6 3^5 Z$ ;  $Z+3\cdot 17\cdot 19C\cdot Z+3\cdot 17\cdot 19D\cdot Z$ , где  $C = -\varepsilon(9)^2 + \varepsilon(9)^4 + \varepsilon(9)^5 - \varepsilon(9)^7$ ,  $D = 2\varepsilon(9)^2 + \varepsilon(9)^4 + \varepsilon(9)^5 + 2\varepsilon(9)^7$ .

Доказывается аналогично теореме А1.

**Теорема В3.** Для группы  $J_3$  выполняется:

$$U(Z+2^6 3^4 \omega Z) = \langle -1 \rangle \times \langle \omega^{432} \rangle;$$

$$U(Z+2^5 3^3 \omega Z) = \langle -1 \rangle \times \langle \omega^{72} \rangle;$$

$$U(Z + \sqrt{-19} \cdot 2^6 3^5 Z) = \langle -1 \rangle;$$

$$U(Z+2^6 19 \cdot \sqrt{17} Z) = \langle -1 \rangle \times \langle (33+8\sqrt{17})^{72} \rangle;$$

$$U(Z+3\cdot 17\cdot 19C\cdot Z+3\cdot 17\cdot 19D\cdot Z) = \langle -1 \rangle \times \langle (2-C-D)^{24} \rangle \times \langle (-1-C-2D)^{24} \rangle.$$

**Доказательство.** Первые два утверждения доказываются аналогично теореме В1, в третьем утверждении тривиальность имеет место, так как кольцо получено присоединением  $\sqrt{-d}$ , где  $d$  – натуральное число, а последние утверждения получаются путем анализа степеней фундаментальных единиц аналогично теореме В2.

### Литература

1. Алеев, Р. Ж. Центральные элементы целочисленных групповых колец. // *Алгебра и логика*. – Т. 39. – № 5. – С. 513–525.
2. Schönert, Martin et al. GAP – Groups, Algorithms, and Programming/ M. Schönert; Lehrstuhl D für Mathematik, Rheinisch Westfälische Technische Hochschule. – 6-th ed.– Aachen, Germany, 1997.
3. Горенштейн Д. Конечные простые группы: Введение в их классификацию/ Д. Горенштейн; Под ред. А.И. Кострикина. – М.: Мир, 1985.

Поступила в редакцию 2 апреля 2003 года

# ОБ ОПТИМАЛЬНОСТИ ПО ПОРЯДКУ МЕТОДА НЕВЯЗКИ НА НЕКОТОРЫХ КЛАССАХ РАВНОМЕРНОЙ РЕГУЛЯРИЗАЦИИ

В.П. Танана, Н.М. Япарова

В статье исследуется оптимальность по порядку метода невязки для специального класса решений операторных уравнений в гильбертовых пространствах.

## Постановка задачи

Пусть  $A$  – инъективный линейный ограниченный оператор, отображающий гильбертово пространство  $H$  в  $H$ . Рассмотрим операторное уравнение

$$Au = f, \quad u, f \in H. \quad (1)$$

Предположим, что при  $f=f_0$  существует точное решение  $u_0$  уравнения (1), но вместо  $f_0$  известны некоторые приближения  $f_\delta \in H$  и уровень погрешности  $\delta > 0$  такие, что  $\|f_\delta - f_0\| < \delta$ . Требуется по  $(f_\delta, \delta)$  построить приближенное решение  $u_\delta$  уравнения (1), наиболее близкое к точному

**Определение.** Методом решения поставленной задачи будем называть семейство непрерывных на  $H$  отображений  $\{T_\delta : 0 < \delta \leq \delta_0\}$  с областью определения  $D(T_\delta) = H$  и областью значений  $R(T_\delta) \subset H$ , для которых существует множество  $M \subset H$  такое, что для любого  $u_0 \in M$  при  $f_\delta \in H$  и  $\|f_\delta - Au_0\| \leq \delta$  выполнено

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \|u_0 - T_\delta f_\delta\| = 0. \quad (2)$$

Пусть  $M_1 \subset M$ . Следуя [5], [6] с.114, определим на  $M_1$  модуль непрерывности  $w(\tau, M_1)$  обратного оператора  $A^{-1}$  в нуле:

$$w(\tau, r) = \sup_u \{\|u\| : u \in M_1, \|Au\| \leq \tau\}.$$

**Определение.** Множество  $M_1$  будем называть классом равномерной регуляризации для уравнения (1), если

$$\lim_{\tau \rightarrow +0} w(\tau, M_1) = 0. \quad (3)$$

Пусть  $M_1$  – класс равномерной регуляризации для уравнения (1). Определим количественную характеристику точности  $\Delta(T_\delta)$  метода из семейства  $\{T_\delta : 0 < \delta \leq \delta_0\}$  на этом классе

$$\Delta(T_\delta) = \sup_{u_0 \in M_1} \sup_{f_\delta \in H} \{\|u_0 - T_\delta f_\delta\| : \|f_\delta - Au_0\| \leq \delta\}. \quad (4)$$

**Определение.** Метод  $T_{opt}$  называют оптимальным на классе  $M_1$ , если выполнено:

$$\Delta(T_{opt}) = \inf\{\Delta(T_\delta) : T_\delta \in \{T_\delta : 0 < \delta \leq \delta_0\}\}. \quad (5)$$

**Лемма 1.** Для любого метода  $\{T_\delta : 0 < \delta \leq \delta_0\}$  справедлива оценка [7]

$$\Delta(T_\delta) \geq w(\delta, M_1). \quad (6)$$

**Определение.** Метод  $\bar{T}_\delta \in \{T_\delta : 0 < \delta \leq \delta_0\}$  назовем оптимальным по порядку на классе равномерной регуляризации  $M_1$ , если существует величина  $l_1$  такая, что при  $\delta \rightarrow 0$ ,  $0 < \delta \leq \delta_0$  выполнено

$$\Delta(\bar{T}_\delta) \leq l_1 w(\delta, M_1). \quad (7)$$

## Метод невязки

Метод невязки, следуя [1],[2], заключается в сведении задачи приближенного решения уравнения (1) к вариационной задаче

$$\inf \left\{ \|u\| : u \in H, \|Au - f_\delta\| \leq b\sqrt{\delta} \right\} \quad b \geq 1. \quad (8)$$

В работе [2] доказано существование и единственность решения задачи (8), которое обозначается через  $u_\delta$ , а в [3], что при выполнении условия

$$\|f_\delta\| > b\sqrt{\delta}, \quad (9)$$

приближенное решение примет вид:

$$u_\delta(\alpha) = (A^*A + \alpha(\delta)E)^{-1} A^* f_\delta, \quad (10)$$

где  $\alpha(\delta)$  - положительный параметр, удовлетворяющий уравнению

$$\|A(A^*A + \alpha(\delta)E)^{-1} A^* f_\delta - f_\delta\| = b\sqrt{\delta}. \quad (11)$$

Далее алгоритм, который ставит исходным данным  $(f_\delta, \delta)$  в соответствие решение  $u_\delta$  вариационной задачи (8) обозначим через  $\hat{T}_\delta$  и определим формулой:

$$\hat{T}_\delta f_\delta = \begin{cases} u_\delta, & \|f_\delta\| > b\sqrt{\delta}, \\ 0, & \|f_\delta\| \leq b\sqrt{\delta}. \end{cases} \quad (12)$$

### Оценка погрешности метода $\hat{T}_\delta$

Пусть  $B$  - линейный ограниченный оператор. Предполагается, что для  $f=f_0$  точное решение  $u_0$  принадлежит некоторому классу  $M_r = B\bar{S}_r$ , где  $\bar{S}_r = \{v: v \in H, \|v\| < r\}$ ,  $\sqrt{B^*B} = g([A^*A]^{1/2})$  и при  $\sigma \rightarrow 0$  выполнено

$$g(\sigma) \sim \ln^{-q} \frac{1}{\sigma}, \quad q > 0, \quad (13)$$

где  $\sigma \in Sp(\sqrt{A^*A})$ . Предположим, что  $Sp(\sqrt{A^*A})$  совпадает с отрезком  $[0, \|A\|]$ , и существуют положительные числа  $q, a, l_2, l_3$  такие, что для  $\sigma \in [0, \|A\|]$  при  $a > \|A\|$  выполнено

$$l_2 \ln^{-q} \frac{a}{\sigma} \leq g(\sigma) \leq l_3 \ln^{-q} \frac{a}{\sigma}. \quad (14)$$

При выполнении этих условий класс  $M_r$  будет классом равномерной регуляризации. Определим на  $M_r$  модуль непрерывности  $w_1(\tau, M_r)$  обратного оператора  $A^{-1}$ :

$$w_1(\tau, r) = \sup_u \{\|u_1 - u_2\| : u_1, u_2 \in M_r, \|Au_1 - Au_2\| \leq \tau\}.$$

Для вычисления  $w_1(\tau, M_r)$  в [5] использован соответствующий модуль непрерывности в нуле  $w(\tau, r)$ . Сформулируем некоторые известные свойства функции  $w(\tau, r)$  [10, с.12]:

**Лемма 2.** Пусть  $A$  - линейный оператор, тогда  $w_1(\tau, r) = w(\tau, 2r)$ .

**Лемма 3.** Функция  $w(\tau, r)$  непрерывна и не убывает по  $\tau$  и  $r$ , и она строго возрастает при условии, что  $\tau \leq \|AB\|r$ , [9, с.145].

Используя результаты [6, с. 147], и (14), можем записать, что

$$l_2 r \ln^{-q} \frac{ar}{\tau} \leq w(\tau, r) \leq 2l_3 r \left(\frac{3}{2}\right)^q \ln^{-q} \frac{ar}{\tau}. \quad (15)$$

Пусть  $\alpha(\delta)$  удовлетворяет уравнению (11). Оценим уклонение приближенного решения  $u_\delta(\alpha)$  от точного на классе  $M_r$ . Для этого рассмотрим следующие величины:  $\|R_\alpha\|$  и

$$\Delta_1(\alpha) = \sup \{\|u_0 - R_\alpha Au_0\| : u_0 \in M_r\}, \quad (16)$$

где  $R_\alpha = (A^*A + \alpha E)^{-1} A^*$ . Следуя [11, с. 133] получим следующее равенство:

$$\|R_\alpha\| = \frac{1}{2\sqrt{\alpha}}. \quad (17)$$

**Лемма 4.** Пусть  $a > 1$ , тогда существуют числа  $l_4$  и  $l_5$  такие, что при достаточно малых значениях  $\alpha$

$$l_4 \ln^{-q} \frac{1}{\alpha} \leq \Delta_1(\alpha) \leq l_5 \ln^{-q} \frac{1}{\alpha}. \quad (18)$$

**Доказательство.** Из формул (10), (15), (18) следует, что

$$l_2^2 r^2 \sup_{\sigma \in (0, \|A\|]} \left[ \left( \frac{\alpha}{\alpha + \sigma^2} \right)^2 \ln^{-2q} \frac{\alpha}{\sigma} \right] \leq \Delta_1^2(\alpha) \leq l_3^2 r^2 \sup_{\sigma \in (0, \|A\|]} \left[ \left( \frac{\alpha}{\alpha + \sigma^2} \right)^2 \ln^{-2q} \frac{\alpha}{\sigma} \right]. \quad (19)$$

Сначала получим оценку снизу. Для этого рассмотрим значения  $\sigma_* = \sqrt{\alpha}$ . Учитывая формулу (19), получим, что тогда

$$\Delta_1(\alpha) \geq l_3 r \frac{\alpha}{\alpha + \sigma_*^2} \ln^{-q} \frac{\alpha}{\sigma_*}. \quad (20)$$

при значениях  $\alpha$  таких, что  $\alpha \leq \frac{1}{a^2}$ , следует, что

$$\frac{\alpha}{\alpha + \sigma_*^2} \ln^{-q} \frac{\alpha}{\sigma_*} \geq \frac{1}{2\alpha} \ln^{-q} \frac{1}{\alpha}, \quad (21)$$

а из (20), (21) при  $\alpha \leq \frac{1}{a^2}$  получим, что

$$\frac{l_2}{2} r \ln^{-q} \frac{1}{\alpha} \leq \Delta_1(\alpha). \quad (22)$$

Теперь перейдем к оценке сверху. Введем функцию

$$y(\sigma) = \begin{cases} \frac{\alpha}{\alpha + \sigma^2} \ln^{-q} \frac{\alpha}{\sigma}, & \sigma > 0, \\ 0, & \sigma = 0 \end{cases}, \quad (23)$$

которая непрерывна и неотрицательна на  $[0, \|A\|]$ . Тогда существует  $\hat{\sigma}(\alpha)$ , на котором функция  $y(\sigma)$  достигает наибольшего значения.

Предположим, что  $y(\sigma)$  достигает наибольшего значения в точке локального максимума  $\hat{\sigma}(\alpha)$ . Оценим значение  $y(\sigma)$  в точке  $\hat{\sigma}(\alpha)$ . Заметим, что при любом  $\sigma \in (0, \|A\|)$  эта функция является дифференцируемой, тогда при  $\sigma = \hat{\sigma}(\alpha)$  должно выполняться:

$$\frac{2\hat{\sigma}}{\alpha + \hat{\sigma}^2} = \frac{q}{\hat{\sigma} \ln \frac{\alpha}{\sigma}}.$$

Вторая производная от функции  $y(\sigma)$  в точке  $\hat{\sigma}(\alpha)$  имеет вид

$$y''(\hat{\sigma}) = \frac{4y}{(\alpha + \hat{\sigma}^2)^2} (\hat{\sigma}^2 - \alpha).$$

и при любом  $\sigma > \sqrt{\alpha}$  она положительна, следовательно, точка максимума должна удовлетворять условию

$$\begin{cases} \hat{\sigma} \leq \sqrt{\alpha} \\ \frac{2\hat{\sigma}}{\alpha + \hat{\sigma}^2} = \frac{q}{\hat{\sigma} \ln \frac{\alpha}{\sigma}} \end{cases}.$$

Но при любом  $\sigma \leq \sqrt{\alpha}$  и  $a > 1$ , имеем  $\frac{a}{\sigma} > \frac{1}{\sigma} \geq \frac{1}{\sqrt{\alpha}}$ , следовательно,  $\ln \frac{a}{\sigma} > \ln \frac{1}{\sqrt{\alpha}} = \frac{1}{2} \ln \frac{1}{\alpha}$ .

Отсюда имеем, что  $\ln^{-q} \frac{a}{\hat{\sigma}} < 2^q \ln^{-q} \frac{1}{\alpha}$ . А так как  $\frac{\alpha}{\alpha + \sigma^2} < \frac{\alpha}{\alpha} = 1$  при любом значении  $\sigma$ , то имеет место следующая оценка при  $\sigma \leq \sqrt{\alpha}$

$$l_3 r \frac{\alpha}{\alpha + \bar{\sigma}^2} \ln^{-q} \frac{a}{\bar{\sigma}} \leq 2^q l_3 \ln^{-q} \frac{1}{\alpha}. \quad (24)$$

Предположим, что функция  $y(\sigma)$  достигает своего наибольшего значения либо при  $\sigma \rightarrow 0$ , либо при  $\sigma = \|A\|$ . Но при  $\sigma \rightarrow 0$  функция  $y(\sigma) = 0$ . Остается исследовать случай, когда  $\bar{\sigma} = \|A\|$ . Для этого рассмотрим величину

$$\frac{\frac{\alpha}{\alpha + \bar{\sigma}^2} \ln^{-q} \frac{a}{\bar{\sigma}}}{\ln^{-q} \frac{1}{\alpha}} = \frac{\alpha \ln^q \frac{1}{\alpha}}{(\alpha + \bar{\sigma}^2) \ln^q \frac{a}{\bar{\sigma}}} = \frac{\alpha \ln^q \frac{1}{\alpha}}{(\alpha + \|A\|^2) \ln^q \frac{a}{\|A\|}}. \quad (25)$$

Покажем, что это - ограниченная величина. Из того, что  $\alpha \rightarrow 0$  следует, что найдется число  $K$ , такое, что

$$(\alpha + \|A\|^2) \ln^{-q} \frac{a}{\|A\|} = K. \quad (26)$$

Отсюда при  $\alpha \rightarrow 0$  имеем

$$\frac{\alpha \ln^q \frac{1}{\alpha}}{(\alpha + \|A\|^2) \ln^q \frac{a}{\|A\|}} \rightarrow 0, \quad (27)$$

Таким образом, из (27) следует, что существует число  $l_5$ , такое, что

$$\frac{\alpha}{\alpha + \bar{\sigma}^2} \ln^{-q} \frac{a}{\bar{\sigma}} \leq l_5 \ln^{-q} \frac{1}{\alpha}. \quad (28)$$

Из (19), (22), (24), (28) следует утверждение леммы.

На основании этой леммы получен следующий результат.

**Теорема 1.** Пусть  $a \geq 1$ ,  $r \geq 1$ ,  $\delta \leq \delta_1$ ,  $\bar{\alpha} = \delta$ . Пусть метод  $R_\delta = (A^* A + \delta E)^{-1} A^*$ , тогда метод  $R_\delta$  оптимален по порядку на классе  $M_r$ .

**Доказательство.** Пусть  $u_0 \in M_r$ . Пусть  $\Delta_1(\alpha)$  определена формулой (16), а  $u_\delta(\alpha)$  формулой (10), тогда

$$\|u_\delta(\alpha) - u_0\| \leq \Delta_1(\alpha) + \|R_\alpha\| \delta. \quad (29)$$

Из леммы 4 и формул (17), (29) следует, что

$$\|u_\delta(\alpha) - u_0\| \leq l_3 r \ln^{-q} \frac{1}{\alpha} + \frac{\delta}{2\sqrt{\alpha}}. \quad (30)$$

Пусть  $\bar{\alpha} = \delta$  и существует  $\delta_0 \geq \delta > 0$  тогда из (30) и свойств логарифма получим, что при  $\delta \rightarrow 0$  выполнено

$$\|u_\delta(\alpha) - u_0\| \leq \left( l_5 + \frac{1}{2} \right) r \ln^{-q} \frac{1}{\alpha}. \quad (31)$$

Если  $a \geq 1$ ,  $r \geq 1$ , то из (31) будет следовать существование  $\delta_1 \leq \delta_0$  такого, что при  $\delta \leq \delta_1$

$$\|u_\delta(\alpha) - u_0\| \leq 2^q \left( l_5 + \frac{1}{2} \right) r \ln^{-q} \frac{ar}{\delta},$$

а отсюда формул (15), (30) и леммы 1 будет следовать оптимальность по порядку метода  $R_\delta$ , т.е. утверждение леммы.

Пусть  $\bar{\alpha} = \delta$ . Перейдем к оценке невязки  $\|Au_\delta(\bar{\alpha}) - f_\delta\|$  приближенного решения  $u_\delta(\bar{\alpha})$ , заданного формулой (10). Покажем, что при таком выборе параметра регуляризации невязка будет удовлетворять неравенству (8).

**Лемма 5.** Для любого значения  $\alpha > 0$  при  $\delta < 1$  выполняется соотношение:

$$\|AR_{\bar{\alpha}} f_0 - AR_{\bar{\alpha}} f_\delta\| \leq \delta. \quad (32)$$

**Доказательство.** Имеет место следующая оценка

$$\|AR_{\bar{\alpha}}f_0 - AR_{\bar{\alpha}}f_{\delta}\| \leq \|A(A^*A + \alpha E)^{-1}A^*\|\delta. \quad (33)$$

Так как  $A^*A$  и  $(A^*A + \alpha E)^{-1}$  - ограниченные, самосопряженные, положительные операторы, то на основании результатов, доказанных в [10 с. 39], имеем, что

$$\|A(A^*A + \alpha E)^{-1}A^*\| = \|AA^*(A^*A + \alpha E)^{-1}\| = \sup_{\sigma \in [0, \|A\|]} \frac{\sigma^2}{\sigma^2 + \alpha} \leq 1.$$

Отсюда получаем утверждение леммы.

**Лемма 6.** Пусть  $a > 1$ ,  $u_0 \in M_r$ . Тогда существует число  $l_6 > 0$  такое, что при достаточно малых значениях  $\alpha$  выполнено

$$\|AR_{\bar{\alpha}}f_0 - f_0\| \leq l_6 r \sqrt{\alpha} \ln^{-q} \frac{1}{\alpha}. \quad (34)$$

**Доказательство.** Подставим  $Au_0 = f_0$  в левую часть неравенства(34), получим

$$\|AR_{\bar{\alpha}}f_0 - f_0\| = \alpha \|A(A^*A + \alpha E)^{-1}u_0\|. \quad (35)$$

Из того, что  $u_0 = Bv_0$ , где  $\|v_0\| \leq r$ , имеем

$$\alpha \|A(A^*A + \alpha E)^{-1}u_0\| = \alpha \|A(A^*A + \alpha E)^{-1}Bv_0\|. \quad (36)$$

На основании результатов, сформулированных в [7] с.39 (лемма(1)), следует, что

$$\alpha \|A(A^*A + \alpha E)^{-1}Bv_0\| = \alpha \|AA^*(A^*A + \alpha E)^{-1}Bv_0\|.$$

Используя то, что  $\sqrt{B^*B} = g(\sqrt{A^*A})$  и то, что для  $\forall \sigma \in Sp(\sqrt{A^*A})$  выполнено неравенство (14), получим

$$\|AR_{\bar{\alpha}}f_0 - f_0\| \leq l_3 \alpha r \sup_{\sigma \in [0, \|A\|]} \frac{\sigma \ln^{-q} \frac{a}{\sigma}}{\alpha + \sigma^2}. \quad (37)$$

Оценим правую часть неравенства. Из непрерывности на отрезке  $[0, \|A\|]$  функции

$$\frac{\sigma}{\alpha} y(\sigma) = \frac{\sigma \ln^{-q} \frac{a}{\sigma}}{\alpha + \sigma^2}, \quad (38)$$

где  $y(\sigma)$  определена формулой (23), следует, что существует значение  $\bar{\sigma}(\alpha)$ , в котором эта функция достигает своего наибольшего значения. Проводя рассуждения, аналогичные доказательству леммы 4, и используя оценки (24), (28) получаем, что для функции, определенной формулой (38) существует число  $l_6$  такое, что

$$\sup_{\sigma \in [0, \|A\|]} \frac{\sigma \ln^{-q} \frac{a}{\sigma}}{\alpha + \sigma^2} \leq l_6 \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \ln^{-q} \frac{1}{\alpha}.$$

Отсюда и (37) следует утверждение леммы.

**Лемма 7.** Пусть  $a > 1$ ,  $u_0 \in M_r$ ,  $\bar{\alpha}(\delta) = \delta$ , тогда при достаточно малых значениях  $\delta < 1$  выполнено

$$\|Au_{\delta}(\bar{\alpha}) - f_{\delta}\| \leq 3\sqrt{\delta}.$$

**Доказательство.** Для невязки имеет место следующая оценка

$$\|Au_{\delta}(\bar{\alpha}) - f_{\delta}\| \leq \delta + \|AR_{\bar{\alpha}}f_0 - f_0\| + \|AR_{\bar{\alpha}}f_0 - AR_{\bar{\alpha}}f_{\delta}\|. \quad (39)$$

Оценим второе слагаемое в правой части неравенства. Из леммы 6 при  $\bar{\alpha}(\delta) = \delta$  имеем, что

$$\|AR_{\bar{\alpha}}f_0 - f_0\| \leq l_6 r \sqrt{\delta} \ln^{-q} \frac{1}{\delta}.$$

Так как при  $\delta \rightarrow 0$  величина  $\ln^{-q} \frac{1}{\delta} \rightarrow 0$ , то найдется значение  $\delta_0$  такое, что для любого  $\delta \leq \delta_0$  будет выполнено

$$\ln^{-q} \frac{1}{\delta} < \frac{l_6}{r}.$$

Таким образом,

$$\|AR_{\alpha} f_0 - f_0\| \leq \sqrt{\delta}.$$

Отсюда, леммы 5 и неравенства (39) следует, что при  $\delta < 1$

$$\|Au_{\delta}(\bar{\alpha}) - f_{\delta}\| \leq 3\sqrt{\delta}. \quad (40)$$

Из результатов доказанной леммы следует, что в формуле (11) следует положить  $b=3$ .

**Лемма 8.** Пусть множество значений для операторов  $A$  и  $A^*$  всюду плотно в  $H$ , элемент  $u_{\delta}(\alpha)$  определен формулой (10). Тогда невязка  $\|Au_{\delta}(\alpha) - f_{\delta}\|$  строго возрастает по  $\alpha$ .

**Доказательство.** Из леммы 1, приведенной в [9], следует, что при выполнении вышеуказанных условий для оператора  $A$  существует полярное разложение

$$A = Q\sqrt{A^*A}, \quad (41)$$

где  $Q$  – унитарный оператор. Так как для унитарного оператора выполнено  $Q^* = Q^{-1}$ , то, подставив в невязку представление (41), получим, что

$$\|Au_{\delta}(\alpha) - f_{\delta}\|^2 = \alpha \|A^*A + \alpha E\|^{-1} Q^{-1} f_{\delta}\|^2. \quad (42)$$

Используем семейство  $\{E_{\sigma}, \sigma \in [0, \|A\|]\}$  – разложение единицы, порожденное оператором  $\sqrt{A^*A}$ , тогда в невязке получим, что

$$\|Au_{\delta}(\alpha) - f_{\delta}\|^2 = \int_0^{\|A\|} \left( \frac{\alpha}{\alpha + \sigma^2} \right)^2 d(E_{\sigma} Q^{-1} f_{\delta}, Q^{-1} f_{\delta}). \quad (43)$$

Так как производная по  $\left[ \left( \frac{\alpha}{\alpha + \sigma^2} \right)^2 \right]'$  при  $\sigma \neq 0$  положительна, то из формулы (43) следует

строгое возрастание по  $\alpha$  невязки  $\|Au_{\delta}(\alpha) - f_{\delta}\|$ .

**Лемма 9.** Пусть значения параметра  $\hat{\alpha}(\delta)$  определены формулой (11),  $\bar{\alpha}(\delta) = \delta$ , тогда справедливо соотношение

$$\bar{\alpha}(\delta) \leq \hat{\alpha}(\delta).$$

**Доказательство.** Так как из (10) и (40) следует, что  $\|Au_{\delta}(\hat{\alpha}) - f_{\delta}\| = 9\delta$ , а  $\|Au_{\delta}(\bar{\alpha}) - f_{\delta}\| \leq 9\delta$ , то из леммы 8 следует выполнение утверждения данной леммы.

**Лемма 10.** Пусть  $u_0 \in M_r$ , а  $\|f_{\delta}\| > 3\sqrt{\delta}$ , тогда существует число  $l_7 > 0$  такое, что

$$\|u_{\delta}(\hat{\alpha}) - u_0\| \leq l_7 w(\delta, r).$$

**Доказательство.** Обозначим  $R_{\hat{\alpha}} f_0 = u_0(\hat{\alpha})$ . Из (10) следует, что

$$\|Au_{\delta}(\hat{\alpha}) - Au_0(\hat{\alpha})\|^2 \leq \delta^2 \|A(A^*A + \hat{\alpha}E)^{-1} A^*\|^2. \quad (44)$$

Из результатов, сформулированных в [7, с. 39] следует, что

$$\|A(A^*A + \hat{\alpha}E)^{-1} A^*\|^2 = \|AA^*(A^*A + \hat{\alpha}E)^{-1}\|^2, \quad (45)$$

а для правой части (45) выполнено

$$\|AA^*(A^*A + \hat{\alpha}E)^{-1}\|^2 \leq \sup_{\sigma \in [0, \|A\|]} \left( \frac{\sigma^2}{\alpha + \sigma^2} \right)^2 \leq 1. \quad (46)$$

Таким образом, из (45), (46) следует, что для левой части (44) выполнено

$$\|Au_{\delta}(\hat{\alpha}) - Au_0(\hat{\alpha})\|^2 \leq \delta^2. \quad (47)$$

Перейдем к оценке  $\|u_{\delta}(\hat{\alpha}) - u_0\|$ . Если в (11) величина  $b=3$ , то получим, что

$$\|Au_{\delta}(\hat{\alpha}) - f_{\delta}\| = 3\sqrt{\delta}. \quad (48)$$

Из (47) и (48) имеем, что

$$\|Au_0(\hat{\alpha}) - f_\delta\| \leq 4\sqrt{\delta}. \quad (49)$$

Отсюда получаем, что

$$\|Au_0(\hat{\alpha}) - Au_0\| \leq 5\sqrt{\delta}. \quad (50)$$

Оценим норму элемента  $v_0(\hat{\alpha})$ , где  $Bv_0(\hat{\alpha}) = u_0(\hat{\alpha})$ .

$$\|v_0(\hat{\alpha})\|^2 \leq \frac{l_3^2 \|A\|}{l_2^2} \int_0^1 \left( \frac{\alpha}{\alpha + \sigma^2} \right)^2 d(E_\sigma v_0, v_0), \quad (51)$$

где  $\{E_\sigma, \sigma \in [0, \|A\|]\}$  - разложение единицы, порожденное оператором  $\sqrt{A^*A}$ . Из (51) следует, что

$$\|v_0(\hat{\alpha})\| \leq \frac{l_3}{l_2} r, \quad (52)$$

А из (50), (52) и леммы 2 следует, что

$$\|u_\delta(\hat{\alpha}) - u_0\| \leq w \left( 5\sqrt{\delta}, \frac{2l_3}{l_2} r \right). \quad (53)$$

Из (17) и (29) имеем:

$$\|u_\delta(\hat{\alpha}) - u_0(\hat{\alpha})\| \leq \frac{\delta}{2\sqrt{\hat{\alpha}}}. \quad (54)$$

На основании леммы 9 и формулы (54) получим

$$\|u_\delta(\hat{\alpha}) - u_0(\hat{\alpha})\| \leq \sqrt{\delta}. \quad (55)$$

Из формул (15), (17), (53) и леммы 3 вытекает, что при достаточно малых значениях  $\delta$

$$\|u_\delta(\hat{\alpha}) - u_0\| \leq 2l_3 3^q \left( 5 + \frac{2l_3}{l_2} \right) r \ln^{-q} \frac{ar}{\delta} \leq l_3 3^{q+1} \left( 5 + \frac{2l_3}{l_2} \right) r \ln^{-q} \frac{ar}{\delta}. \quad (56)$$

Отсюда и из формулы (15) следует утверждение леммы.

**Теорема 2.** Метод  $\hat{T}_\delta$  оптимален по порядку на классе  $M_r$ .

Доказательство следует из лемм 3, 10, формулы (15). Случай, когда  $\|f_\delta\| \leq 3\sqrt{\delta}$  очевиден.

*Работа поддержана грантом РФФИ №01-01-00300.*

### Литература

1. Иванов В.К. О приближенном решении операторных уравнений первого рода // *Журн. вычислит. мат. и мат. физ.* – 1966. – Т. 6. – № 6. – С.1089–1094
2. Васин В.В., Танана В.П. Приближенное решение операторных уравнений первого рода // *Мат. записки Уральск. ун-та.* – 1968. – Т. 6. – № 2. – С. 27–37.
3. Васин В.В. О связи некоторых вариационных методов приближенного решения некорректных задач // *Мат. заметки.* – 1970. – Т. 7. – № 3. – С. 265–272.
4. Танана В.П. О классификации некорректно поставленных задач и оптимальных методах их решения // *Изв. вузов. Математика.* – 1977. – № 11. – С. 106–112.
5. Иванов В.К., Королюк Т.И. Об оценке погрешности при решении некорректных задач // *Журн. вычислит. мат. и мат. физ.* – 1969. – Т. 9. – № 1. – С. 30–41.
6. Иванов В.К., Васин В.В., Танана В.П. Теория линейных некорректных задач и её приложения. – М.: Наука, 1978.
7. Танана В.П. Методы решения операторных уравнений. –М.: Наука, 1981.
8. Танана В.П., Рекант М.А., Янченко С.И. Оптимизация методов решения операторных уравнений // Свердловск: Изд-во Уральск. ун-та, 1987.
9. Менихес Л.Д., Танана В.П. Конечномерная аппроксимация в методе М.М. Лаврентьева. // *Сиб. ЖВМ.* – 1998. – Т. 1. – № 1. – С. 59–66.

*Поступила в редакцию 10 апреля 2003 года*



## ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТОВ ЭНЕРГИИ СМЕШЕНИЯ СПЛАВОВ ЗАМЕЩЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ЛМТО

*М.М. Ялалов. А.А. Мирзоев*

**В работе рассматриваются основные проблемы, возникающие при расчете электронной структуры, магнитных свойств и энергетических характеристик металлических сплавов методом ТВ-LMTO-ASA. Расчет выполнен на примере сплавов системы  $Fe_{1-x}Cr_x$ .**

В теории конденсированного состояния существует много проблем, которые можно разрешить только с помощью прямых вычислений. Но эти вычисления очень трудоемки, и поэтому в абсолютном большинстве случаев решение задачи перекладывается на вычислительные машины. Но даже машина имеет ограниченный объем памяти и конечное время выполнения программ, поэтому алгоритмы оптимизируются или запускаются с такими параметрами, при которых компьютеру не потребуются больших ресурсов. Зачастую это ведет к ухудшению точности расчета, и задача расчетчика заключается в оптимальном подборе таких параметров расчета, таких алгоритмов вычисления, при которых необходимая точность будет достигнута с приемлемыми затратами машинных ресурсов.

Для расчета электронной структуры веществ из первых принципов уже создано и опробовано большое количество методов. Среди них можно выделить такие, как метод когерентного потенциала, высокоэффективные линейные зонные методы (метод линейных «маффин-тин» орбиталей (LMTO), метод ячеек, метод присоединенных плоских волн (APW), метод гриновских функций Корринги, Кона и Ростокера (KKR), метод ортогонализированных плоских волн (OPW), метод линейных комбинаций атомных орбиталей (LКАО) и другие, а также различные их комбинации в представлении сильной связи (ТВ), в приближении атомных сфер (ASA) и т. д.), кластерные методы расчета электронной и атомной структур в прямом пространстве (например, метод рекурсии Хайдока) [1]. Здесь рассмотрим один из самых быстрых и нетребовательных методов расчета электронной структуры веществ – метод ЛМТО, а точнее, его программную реализацию ТВ-LMTO-ASA, версия 4.7, созданную в институте Макса Планка под руководством Оле Крога Андерсена, на примере расчета сплавов системы железо–хром при различных значениях концентрации хрома в твердом растворе замещения.

Метод линеаризованных «маффин-тин» орбиталей (LMTO) [2, 3] является зонным первопринципным методом расчета электронной структуры упорядоченных веществ (кристаллов), хотя может применяться и для расчета неупорядоченных веществ, для чего используют метод суперячейки. Его модификация, использующая представление сильной связи и приближение атомных сфер, лучше всего работает в применении к веществам с плотноупакованной решеткой (ОЦК, ГЦК и другие). Этот метод с успехом используется в физике конденсированного состояния уже много лет.

### **Параметры расчета**

Метод ТВ-LMTO-ASA был применен к расчету электронной структуры и магнитных свойств сплавов системы  $Fe_{1-x}Cr_x$ , где  $x$  – атомная концентрация хрома в твердом растворе замещения железа. Для моделирования различных концентраций была выбрана суперячейка из 16 атомов железа в правильной ОЦК-решетке, некоторые из которых случайным образом заменялись на атомы хрома. Таким образом, проводилось моделирование сплавов с содержанием хрома от 0 до 100 ат. % с шагом 6,25% (всего 17 точек). При расчете чистых компонентов использовалась элементарная ячейка, содержащая 1 атом. Малые значения концентрации хрома, не достижимые в ячейке

из 16 атомов (1,85% и 3,7%), рассчитаны в ячейке из 54 атомов. Была рассмотрена зависимость полной энергии системы и энергии смешения сплава, которая рассчитывалась по следующей схеме. Для начала вычисляется энергия связи сплава (*cohesive energy*):

$$E_{coh} = E_{tot} - x \cdot E_{free}^{Fe} - (1-x) \cdot E_{free}^{Cr}, \quad (1)$$

где  $E_{free}^{Fe}$  и  $E_{free}^{Cr}$  – энергии одного свободного атома соответствующего химического элемента.

Они определяются при проведении расчета, в котором радиус «маффин-тин» сфер принимается равным 30 радиусам Бора. Энергию связи можно представить как сумму двух энергий: механической смеси двух веществ, которая представляет собой просто линейный переход от энергии формирования чистого железа до энергии чистого хрома, и той самой энергии смешения, в которую дают вклад упорядочение, магнетизм, образование химических связей и так далее. Таким образом, вычитая из энергии формирования линейную составляющую (с условием, что энергия смешения чистых элементов равна нулю), мы получаем энергию смешения сплава при каждом значении концентрации хрома. Полная энергия системы железо–хром (на один атом) измеряется величинами порядка нескольких тысяч ридбергов, а энергия смешения, которая нас интересует, – величинами порядка нескольких миллиридбергов, но метод расчета построен таким образом, что при вычитании погрешности, связанные с методом расчета основных составляющих (энергии электронов нижних оболочек, например), компенсируются, и мы получаем достаточно точные значения.

Ниже проводится подробный разбор основных трудностей, с которыми мы столкнулись в процессе вычисления электронной структуры рассматриваемых сплавов.

### Релаксация решетки

Расчеты показали, что изменение постоянной решетки сплава имеет эффект, не значительный для полной энергии, но существенно искажающий энергию смешения. Полная энергия имеет порядок нескольких тысяч ридбергов, линейно изменяется с ростом концентрации хрома и слабо реагирует на небольшие (~1%) изменения параметра решетки. Совсем другое поведение демонстрирует энергия смешения. Первоначально расчет этой величины был проведен при значении параметра решетки, равном 2,868 Å (экспериментальное значение параметра решетки железа). Полученные в таком расчете значения оказались сильно отличающимися от данных других исследователей [4, 5]. После приведения постоянных решетки при каждом значении концентрации в соответствие с экспериментальными значениями (почти линейная зависимость от 5,4153 а.е.

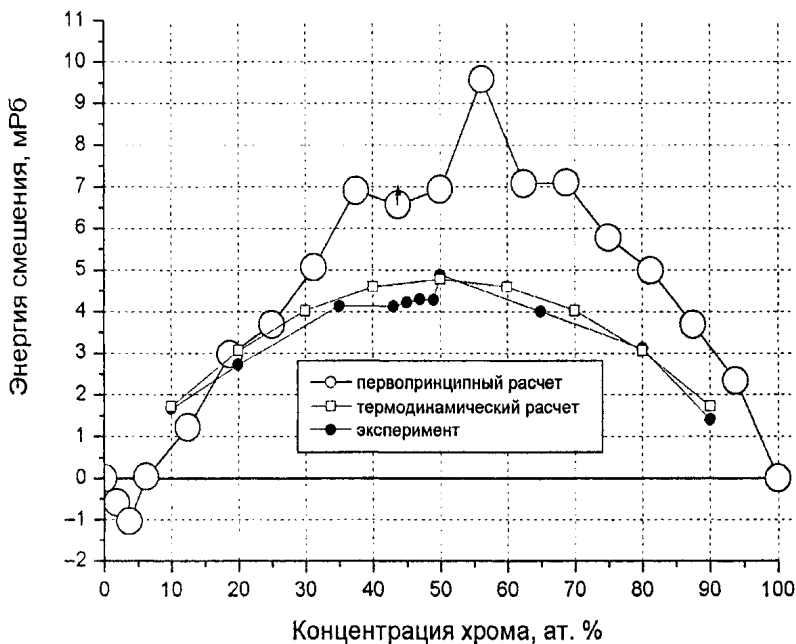


Рис. 1. Энергия смешения твердого раствора замещения Fe–Cr в зависимости от атомной концентрации хрома

для чистого железа до 5,4498 а.е. для чистого хрома) были получены значения, приведенные на рис.1. Рассчитанная концентрационная зависимость энергии смешения находится в достаточно хорошем согласии с имеющимися литературными данными. Значения магнитных моментов при этом не претерпели значительных изменений.

После этого была проверена также гипотеза о возможном влиянии пространственных сдвигов атомов вокруг положений равновесия (узлов решетки ОЦК). Эти сдвиги могут происходить, например, в результате несимметричности потенциала, действующего на различные атомы суперячейки (на атом железа могут действовать как атомы железа, так и

атомы хрома). Проверка производилась в двух вариантах: в первом при концентрации 43,75% один из атомов железа был сдвинут в случайном направлении примерно на 0,1 а.е. для проверки реакции системы на деформацию упорядоченной структуры. Произошло повышение энергии смешения на 0,46 мРб/атом, что показано на рис. 1 стрелкой, оно не является значащим для наших расчетов. Второй случай был смоделирован при 6,25% (1 атом Cr, 15 атомов Fe), где восемь атомов железа, составлявших две первые координационные сферы атома хрома были сдвинуты сначала от него, потом к нему примерно на 0,01 а.е. Изменение энергии не превысило 0,37 мРб. Изменение является в обоих случаях положительным, хотя и не симметричным, что указывает на возможность отклонений атомов от положения равновесия. Но это отклонение не превышает 0,01 а.е. Изменения магнитных моментов были таковы, что при данной точности расчета не были заметны.

Отсюда видно, что естественные деформации, вызываемые примесями элемента, который имеет почти такую же кристаллическую структуру, что и основной, не оказывают большого эффекта даже на такие точные величины, как энергия смешения.

Параметр решетки в реальном сплаве формируется под воздействием некоего реального потенциала, действующего на атомы. В расчетах используется лишь приближение этого потенциала и вполне естественным является отличие параметра решетки, формирующегося под воздействием расчетного потенциала, от реального. Поэтому было принято решение рассчитать для некоторых значений концентрации равновесный параметр решетки. В результате для энергии смешения получился график, изображенный на рис. 2.

Для суперячейки из 54 атомов, при использовании которой можно было бы рассчитать точки в 1,85% и 3,7%, расчеты на определение равновесного параметра решетки еще не проводились. Для чистых веществ равновесный параметр решетки тоже был найден.

Видно, что энергия смешения сплава изменилась в некоторых точках в несколько раз, а согласование с экспериментом стало намного лучше. Это указывает на то, что отличие по энергии расчетного потенциала от реального является эффектом порядка величины энергии смешения, но не оказывает влияния на качественные особенности зависимости энергии смешения от химической структуры сплава.

Однако ниже приведена табл. 1, в которой показаны изменения среднего магнитного момента на один атом системы.

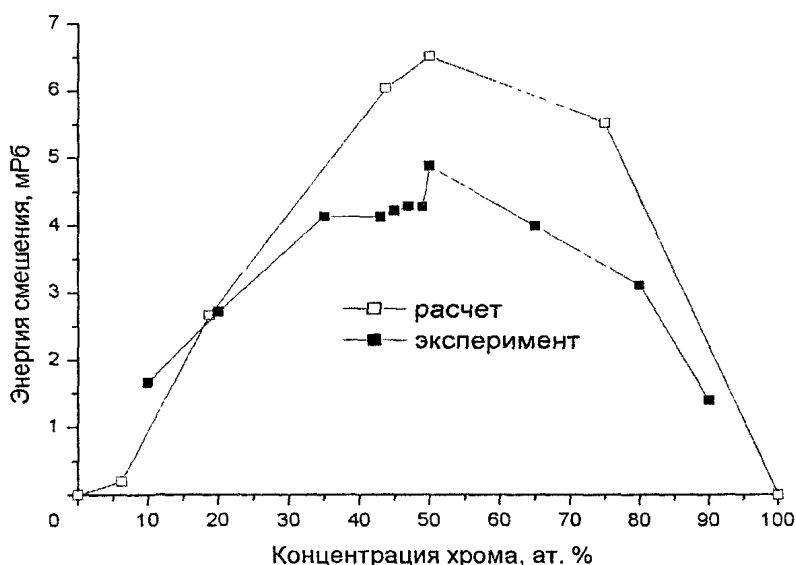


Рис. 2. Энергия смешения при равновесных параметрах решетки

Изменение среднего магнитного момента при изменении параметра решетки

Таблица 1

Концентрация хрома, ат. %	Средний магнитный момент, $\mu_B$	
	экспериментальный параметр решетки	равновесный параметр решетки
6,25	-2,03934278	-1,94698540
18,75	-1,64185136	-1,60116198
43,75	-1,13343510	-1,08911481
50	-1,01040671	-0,97052720
75	-0,49364792	-0,46552988

Как видно из табл. 1, изменение параметра решетки понижает магнитный момент на один атом системы в среднем на 4%. В отличие от других факторов, приводящих к погрешности рас-

чета, разница между равновесным параметром решетки и реальным представляет собой фактор одинакового порядка как для среднего магнитного момента, так и для такой малой величины, как энергия смещения. Поэтому его полезно учитывать при расчетах электронной структуры и магнитных свойств любых сплавов.

### Тип используемого потенциала

Для того, чтобы корректно рассчитать энергию смещения, необходимо, чтобы параметры чистых веществ находились в согласии с экспериментальными значениями. Однако в случае представления чистого хрома ферромагнетиком магнитный момент на атомах отсутствовал. Тогда в качестве начальных условий расчета были взяты два типа атомов (Cr1 и Cr2), которые были расставлены в суперячейке из 16 атомов таким образом, чтобы моделировать две вложенные друг в друга кубические подрешетки хрома с противоположным направлением магнитного момента. Расчет был произведен в антиферромагнитном режиме работы программного пакета.

Рассчитанный магнитный момент на один атом оказался меньше экспериментального значения ( $0,6 \mu_B$ ) примерно в два раза. Было сделано предположение, что в случае антиферромагнетизма обменно-корреляционный потенциал Барта–Хедина неправильно описывает взаимодействие между атомами. Пакет TB-LMTO-ASA предоставляет возможность использовать четыре различных потенциала – Барта–Хедина, Педью–Вонга, Лангрета–Мела–Ху и Воско–Уилка–Назэйра (Barth–Hedin, Perdew–Wang, Langreth–Mehl–Hu, Vosko–Wilk–Nusair). При рассмотрении каждого из них оказалось, что только последний (VWN) дает экспериментальное значение магнитного момента на экспериментальном значении постоянной решетки. При этом было замечено, что учет нелокальных магнитных поправок (Педью–Вонг и Лангрет–Мел–Ху) завышает магнитный момент ( $0,8 \mu_B$  и  $0,9 \mu_B$  соответственно).

Таким образом, можно заключить, что потенциал VWN лучше учитывает антиферромагнитные явления, чем потенциал Барта–Хедина. Обменно-корреляционные потенциалы Педью–Вонга и Лангрета–Мела–Ху реагируют на антиферромагнитное расположение магнитных моментов соседних атомов, но нелокальные магнитные поправки несколько завышают различие между электронными плотностями соответствующих спинов.

### Статистический анализ результатов

Формируя образец для расчета сплава при определенной концентрации, мы учитываем только одно случайное расположение атомов хрома из всех возможных. Для того, чтобы оценить влияние на конечные результаты топологической неупорядоченности атомов, для значения концентрации 12,5% был проведен расчет всех возможных положений двух атомов хрома в суперячейке из 16 атомов (4 варианта). Разброс значений энергии смещения составил около  $0,4$  мРб, что не является существенным для рассматривавшихся явлений. Разброс значений магнитных моментов в отношении к их значениям составил около  $10^{-4}$  (не более 0,01%). Из этого был сделан вывод о том, что для остальных значений концентрации подобные расчеты проводить не имеет смысла.

Тем не менее, был отмечен характер зависимости полной энергии сплава от расстояния между этими атомами хрома. Он представляет собой кривую, с большой точностью аппроксимируемую параболой. Положение минимума позволяет говорить о среднем расстоянии, на котором находятся атомы хрома в сплаве  $Fe_{14}Cr_2$ . Нет сомнений, что для других значений концентрации можно провести такой же анализ.

### Разбиение обратной ячейки

В процессе вычислений была замечена следующая особенность метода – при изменении количества точек, на которые разбивалась ячейка в обратном пространстве расчет чистого железа сходил к двум стабильным вариантам – магнитному ( $\mu = 2,24 \mu_B$ ,  $E_{tot} = -2542,0094$  Рб) и немагнитному ( $\mu = 0$ ,  $E_{tot} = -2541,9847$  Рб). Расчет проводился для суперячейки из 1, 2 и 16 атомов, результаты представлены в табл. 2.

Разница в энергии между немагнитными вариантами, приведенными в табл. 2, составила  $0,05$  мРб, между магнитными – менее  $0,01$  мРб. Видно, что при любом количестве атомов в су-

перячейке количество  $k$ -точек можно было повысить до такого уровня, при котором достигался магнитный вариант.

Так как энергии, соответствующие вариантам, различаются примерно на 25 мРб, законным кажется вопрос о точности расчета энергии смешения для различных значений концентрации хрома. Были произведены вычисления для значения

концентрации 6,25 ат. % (1 атом хрома, 15 атомов железа). Разница энергий смешения для двух вариантов точности ( $12 \times 12 \times 12$  и  $48 \times 48 \times 48$ ) составила 0,34 мРб. Таким образом, этот фактор был сочтен несущественным и для остальных значений концентрации.

Стоит отметить, что при расчете зависимости энергии смешения от концентрации хрома в качестве энергий чистых веществ использовались точные (магнитные) варианты.

### Выводы

На примере системы Fe–Cr показано, что в рамках метода ЛМТО возможен расчет энергии смешения и магнитных моментов неупорядоченных сплавов замещения 3d-переходных металлов. Обнаружено, что точность используемого метода достаточна для получения энергии смешения с количественной точностью. Однако указанная величина весьма чувствительна к величине параметра решетки, а также к виду используемого обменно-корреляционного потенциала и плотности сетки интегрирования в обратном  $k$ -пространстве. Таким образом для надежного определения энергии смешения сплава необходимы знание точного значения параметра решетки и тщательный выбор параметров, используемых при расчете.

### Литература

1. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. – М.: Мир, 1979. – 423 с.
2. Andersen O.K., Jepsen O. Explicit, First-Principles Tight-Binding Theory // Phys. Rev. Lett., 53. – 1984. – С. 2571–2574.
3. Tank R.W., Arcangeli C. An Introduction to the Third-Generation LMTO Method // Phys. stat. sol. (b), 217. – 2000. – С. 89.
4. Herper H.C., Hoffman E., Entel P. Ab initio study of iron and Cr/Fe (001) // Theoretical Low-Temperature Physics – Duisburg, Gerhard Merkatior University.
5. Moroni E.G., Jarlborg T. Electronic structure, ordering effects, phase stability, and magnetism in  $Fe_{1-x}Cr_x$  systems // Phys. Rev. B, 47. – 1993. – С. 3255–3267.

Поступила в редакцию 21 апреля 2003 года

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ЖИДКОГО ЦЕЗИЯ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР МЕТОДОМ РЕКУРСИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПАРАМЕТРИЗАЦИИ АНДЕРСЕНА

А.Н. Соболев, А.А. Мирзоев

В работе предложено усовершенствование методики расчета электропроводности жидких металлов и сплавов методом рекурсии. Расчет выполнен для кластера жидкого цезия для 9 различных температур. Проведено сравнение полученных результатов с экспериментом.

## Введение

В кристаллических металлах вычисление электронной структуры упрощается из-за периодичности атомной структуры (то есть периодичности атомных потенциалов). В случае же веществ, не обладающих трансляционной симметрией, к которым относятся неупорядоченные сплавы, стекла, а также расплавы и растворы, расчеты электронной структуры с использованием зонной теории становятся практически невыполнимыми. С другой стороны, успешное развитие химии твердого тела, основанное на представлении о локальном характере межатомных взаимодействий, показывает, что свойства вещества в основном определяются лишь взаимодействием атомов с соседями нескольких ближайших координационных сфер. В связи с этим в последнее время для расчетов электронной структуры неупорядоченных веществ исследователи все чаще обращаются к использованию метода сильной связи, основное достоинство которого состоит в локальности описания и применимости к системам с любым типом беспорядка, включая жидкие металлы и сплавы. Трудности метода заключаются в необходимости иметь небольшой, но полный базисный ряд функций, которые были бы одновременно весьма локализованными. Обычно при расчете матрицы гамильтониана  $H_{ij}$  оставляют только двухцентровые члены и трактуют эти интегралы как подгоночные параметры, в силу чего метод долгое время рассматривался как полупирический. Однако в последнее время взгляд на возможности метода был пересмотрен. В большой степени это связано с возможностью построения удобного набора базисных функций на основе идей, развитых в методе линейных маффин-тин орбиталей (ЛМТО) О.К. Андерсона [1].

Представление гамильтониана в методе сильной связи приводит к очень разреженной матрице  $H_{ij}$  (большое количество матричных элементов равно нулю), поскольку, если приближение сильной связи справедливо, то орбиталь на данном узле взаимодействует только с ближайшими соседями. Это обстоятельство позволяет сформулировать быстрый и удобный алгоритм диагонализации и нахождения локальной и полной плотностей электронных состояний неупорядоченных систем, развитый Р. Хэйдоком и получивший название метода рекурсии [2]. Метод рекурсии оказался одним из наиболее удачных методов моделирования неупорядоченных материалов и широко используется для расчета электронных и фононных спектров жидких металлов [3,4]. Настоящая работа посвящена применению метода рекурсии к расчету электропроводности жидкого цезия в широком диапазоне температур по формуле Кубо – Гринвуда [5,6]. Основная проблема, возникающая при этом, – сложность точного определения собственного вектора гамильтониана для собственного значения, равного энергии Ферми данной системы. Решение данной проблемы было предложено Крамером и Вейром в 1978 году [7]. Эти авторы предложили для нахождения собственного вектора использовать процедуру фильтрации.

Однако сходимость метода для фильтрующего оператора, предложенного в работе [7], очень слабая (для достаточной точности необходимо, по крайней мере,  $3 \cdot 10^5$  итераций), поэтому такая процедура требует большого количества машинных ресурсов. В данной работе предлагается усовершенствование метода фильтрации, существенно снижающее объем вычислительных затрат.

В первой части работы дается формальное описание используемых методов, во второй части приводятся полученные результаты и их обсуждение.

**Используемые методы**

**Метод рекурсии.** Метод рекурсии позволяет численно определить диагональный элемент функции Грина  $G_0(E)$  и затем вычислить локальную плотность состояний по формуле

$$n(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_0(E + i\varepsilon). \quad (1)$$

Основная идея метода состоит в том, что для заданного в виде матрицы  $n$ -го порядка гамильтониана  $H$  строится ортогональный базис, в котором он имеет тридиагональную форму в виде матрицы Якоби:

$$H = \begin{pmatrix} a_0 & b_1 & 0 & 0 & \dots \\ b_1 & a_1 & b_2 & 0 & \ddots \\ 0 & b_2 & a_2 & b_3 & \ddots \\ 0 & 0 & b_3 & a_3 & \ddots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Для тридиагонализации гамильтониана используется следующая процедура. Вначале в качестве исходного вектора берется орбиталь на выбранном узле в базисе сильной связи, для которого нужно вычислить плотность состояний. Если обозначить через  $u_0$   $n$ -мерный вектор начального приближения, то остальные векторы находятся по рекуррентным формулам:

$$b_0^2 = \langle u_0 | u_0 \rangle, \quad a_n = \frac{\langle u_n | H | u_n \rangle}{\langle u_n | u_n \rangle}, \quad (3)$$

$$u_{n+1} = (H - a_n)u_n - b_n u_{n-1}, \quad b_{n+1}^2 = \frac{\langle u_{n+1} | u_{n+1} \rangle}{\langle u_n | u_n \rangle}.$$

Здесь коэффициенты  $a_n$  и  $b_n$  имеют смысл вероятностей:  $a_n$  – вероятность для электрона остаться на месте при действии гамильтониана,  $b_n$  – вероятность перейти на какую-либо из других орбиталей. В нашей работе используется приближение сильной связи. Это значит, что электрон в результате действия гамильтониана может перейти только на атомы из ближайшего окружения. Действие второй и последующих сфер соседей пренебрежимо мало.

Исходный вектор  $u_0$  состоит из нулей, кроме одного элемента, равного 1, который соответствует выбранному узлу. Тогда

$$G_{00}(E) = \langle u_0 | (E - H)^{-1} | u_0 \rangle = b_0^2 / (E - a_0 - b_1^2 / \{E - a_1 - b_2^2 / [E - a_2 - \dots - b_{N-1}^2 / (E - a_{N-1} - b_N^2 t(E)) \dots]\}), \quad (4)$$

где  $G_{00}(E)$  – нулевой диагональный элемент функции Грина, а функция  $t(E)$  называется терминатором и служит для обрывания бесконечной цепной дроби на определенном уровне, который называется уровнем рекурсии.

**Расчет электросопротивления.** Согласно формуле Кубо – Гринвуда [5, 6], диагональные элементы тензора проводимости при нулевой температуре в представлении собственных функций выглядят следующим образом:

$$\sigma_{jj} = \frac{e^2 \hbar}{\Omega_a} \sum_{m,n} |\langle E_m | v_j | E_n \rangle|^2 \delta(E_m - E_F) \delta(E_n - E_F), \quad (5)$$

где  $\Omega_a$  – объем образца,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $E_F$  – энергия Ферми и  $v_j$  –  $j$ -й компонент оператора скорости.

Представив  $\delta$ -функцию в виде мнимой части функции Грина и используя выражение

$$\sum_m \delta(E - E_m) \langle E_m | f(E) | E_m \rangle = g(E) \{f(E)\}_{E_m=E}, \quad (6)$$

где  $\{ \}_{E_m=E}$  означает среднее по собственным векторам с энергией  $E$ ,  $g(E)$  – плотность состояний в энергии  $E$ , уравнение (5) может быть записано в следующей физически прозрачной форме:

$$\sigma_{jj} = \frac{e^2}{\Omega_a} n(E_F) D(E_F). \quad (7)$$

Здесь  $\Omega_a$  – объем атома,  $n(E_F)$  – плотность состояний на атом,  $D(E_F)$  – функция перескока

$$D(E_F) = -\hbar \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \text{Im} \{ \langle E_m | v_j G(E_F + i\varepsilon) v_j | E_m \rangle \}_{E_m = E_F}. \quad (8)$$

$D(E_F)$  может быть численно вычислена как проекция средней локальной плотности состояний на состояния  $v_j | E_m \rangle$ , и мы можем посчитать этот множитель, используя метод рекурсии. Собственные векторы  $| E_m \rangle$  вычисляются с использованием техники фильтрации, описанной ниже. Оператор скорости вычисляется по соотношению:

$$v_j = \frac{[H, x^j]^t}{\hbar}. \quad (9)$$

Получение собственных векторов  $|v\rangle$  с достаточной точностью методом фильтрации – часть вычисления, требующая наибольшего времени.

### Процедура фильтрации

В работе [2] в качестве фильтрующего оператора предлагался оператор

$$\hat{D} = -\frac{(\hat{H} - a)(\hat{H} - b)}{\Delta^2}, \quad (10)$$

где  $a$  и  $b$  – точки, в интервале между которыми находится  $E_F$ ;  $\Delta = a - b$  – величина интервала между  $a$  и  $b$ ;  $E_F$  – энергия Ферми.

Точки  $a$  и  $b$  необходимо выбрать симметрично относительно  $E_F$ . Тогда действие этого оператора на состояние в пространстве энергий сведется к умножению коэффициентов разложения вектора состояния по собственным векторам гамильтониана на значения функции

$$y = -\frac{(x - a)(x - b)}{\Delta^2} \quad (11)$$

в точках  $x$ , равных энергии собственных функций. Через некоторое количество итераций вес собственной функции, отвечающей энергии Ферми, в получающемся состоянии вырастет больше веса какого-либо другого собственного состояния. Нормируя это состояние, можно добиться того, что вес искомой собственной функции будет оставаться неизменным, в то время как веса остальных собственных функций будут ничтожно малы.

Как уже отмечалось, сходимость такого метода очень медленна (при  $\Delta = a - b = 20$  эВ для достаточной точности необходимо по крайней мере  $3 \cdot 10^5$  итераций), такая процедура требует большого количества машинных ресурсов. В данной работе предлагается метод нахождения собственного вектора с заданной энергией, не требующий вычислительных затрат. Он основан на непостоянности точек  $a$  и  $b$ , а также введении так называемого «машинного нуля» –  $\varepsilon \neq 0$ , ограничивающего снизу квадрат каждой компоненты вектора состояния.

Алгоритм нашего метода достаточно прост. Предлагается критерий сходимости:

$\delta = |(H - E_{Fermi})\psi|^2$  – квадрат модуля вектора отклонения состояния от собственного на энергии Ферми. Очевидно, что при  $\psi$ , равному искомому собственному вектору,  $\delta = 0$ . Также очевидно, что эффективность фильтрации будет наиболее высокой, если ветви параболы фильтрующего оператора (рис. 1) пересекают ось энергии как можно ближе к границам зоны возможных значений энергий системы (то есть как можно ближе к дну зоны проводимости и энергии Ферми). Этого можно добиться, если вместо постоянства величин  $a$  и  $b$ , как было в [2], корректировать их положение соответствующим образом. Для этого на каждой второй итерации производится проверка на сходимость по критерию  $\delta < \delta_0$ , где  $\delta_0$  есть  $\delta$ , рассчитанная за две итерации до этого. Для выбора наиболее оптимальных параметров сужения выполнены вычисления с различной скоростью сужения; были получены результаты, которые демонстрируют, что наилучшая сходимость достигается при симметричном движении точек  $a$  и  $b$  к энергии Ферми на 0,1 эВ при  $\delta < \delta_0$ , и движении точек  $a$  и  $b$  от энергии Ферми на 0,3 эВ при  $\delta > \delta_0$ . Кроме того, в последнем случае вектор состояния принимается равным вектору, записанному за две

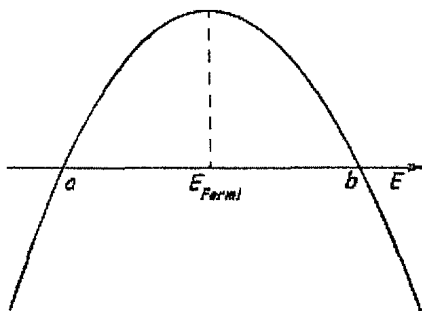


Рис. 1. Вид оператора фильтрации в пространстве энергий

итерации.



итерации до этого. Таким образом,  $\Delta$  в операторе фильтрации по крайней мере на 0,2 эВ больше, чем разница между наибольшим и наименьшим собственными значениями разложения вектора состояния по собственным функциям гамильтониана, что обеспечивает хорошую сходимость процедуры фильтрации.

Для уменьшения машинного времени, требуемого для фильтрации, и упрощения самих вычислений вводится еще один параметр –  $\varepsilon$ , так называемый «машинный ноль». При достижении квадратом компоненты вектора состояния значения  $\varepsilon$  обнуляем эту компоненту. Очевидно, что чем больше  $\varepsilon$ , тем меньше необходимо шагов для полной фильтрации. Но, обнулив хотя бы одну компоненту вектора состояния с ненулевым числом ближайших соседей, мы уже не можем с помощью данной процедуры получить точный собственный вектор, но только вектор, близкий к собственному, поэтому данный параметр принимается достаточно большим ( $\varepsilon = 10^{-4}$ ) только на ранних этапах фильтрации. Кроме того, вычисления показывают, что значение  $\delta = 10^{-3}$  достаточно для получения довольно точных результатов.

### Полученные результаты

В данной работе проведен расчет электропроводности расплавов цезия для температур 323, 573, 773, 973, 1073, 1173, 1373, 1673 К. Список координат атомов структурных моделей жидкого цезия (1000 частиц) в широком интервале температур был получен построением структурных моделей обратным методом Монте-Карло (ОМК) [8] и был любезно предоставлен нам проф. Д.К. Белашенко. Для построения матрицы гамильтониана в методе сильной связи использовалась предложенная в [9] экспоненциальная интерполяционная формула для интегралов перескока между орбиталями соседних узлов как функция расстояния между ними. Для определения параметров интерполяционной формулы использовались интегралы перескока для ОЦК- и ГЦК-решеток цезия, полученные методом ЛМТО в работе [10]. Была проведена аппроксимация этих значений функцией

$$V_{\alpha\beta}(R_{ij}) = V_{\alpha\beta}^0 + A \cdot e^{-R_0 \frac{R_{ij}}{R_{WZ}}}, \quad (12)$$

где  $V_{\alpha\beta}(R_{ij})$  – интеграл перескока между орбиталями  $\alpha$  и  $\beta$  атомов  $i$  и  $j$ , зависящий от расстояния между этими атомами;  $V_{\alpha\beta}^0$ ,  $A$ ,  $R_0$  – параметры аппроксиманты;  $R_{WZ}$  – радиус Вигнера – Зейтса для расчетного кластера. Значения параметров приведены в таблице.

Таблица

Параметры аппроксимации точек, полученных Андерсеном, экспонентой

Параметр	Значение	Абс. погрешность
$V_{\alpha\beta}^0$	0	0
$A$	122,88933	$\pm 128,35254$
$R_0$	-4,67957	$\pm 0,57253$

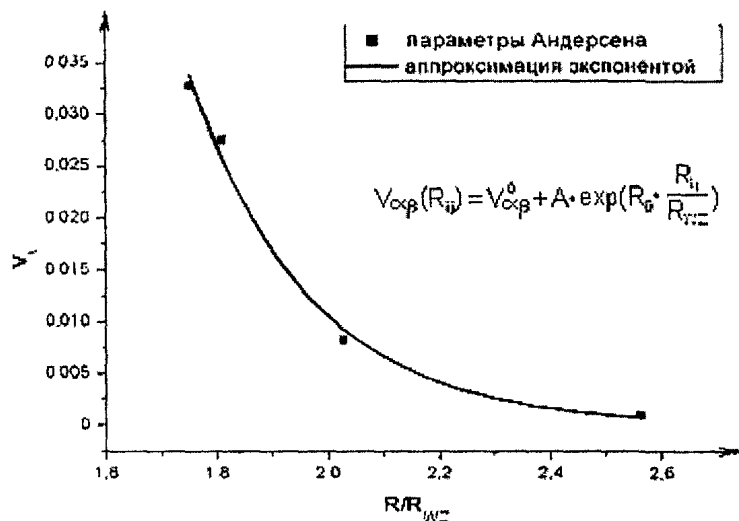


Рис. 2. Интегралы перескока по Андерсену

Нами проведен расчет локальной плотности  $s$ -состояний, усредненной по 20 атомам кластера, и электропроводности для каждой из 9 температурных точек при различных коэффициентах параметризации гамильтониана. Для этого была построена сетка из различных пар параметров, и для каждой пары параметров рассчитывалась электропроводность. Собственный вектор для расчета последней находили путем 1000 итераций действия оператора фильтрации на произвольное состояние. Результаты расчета электропроводности представлены на рис. 3.

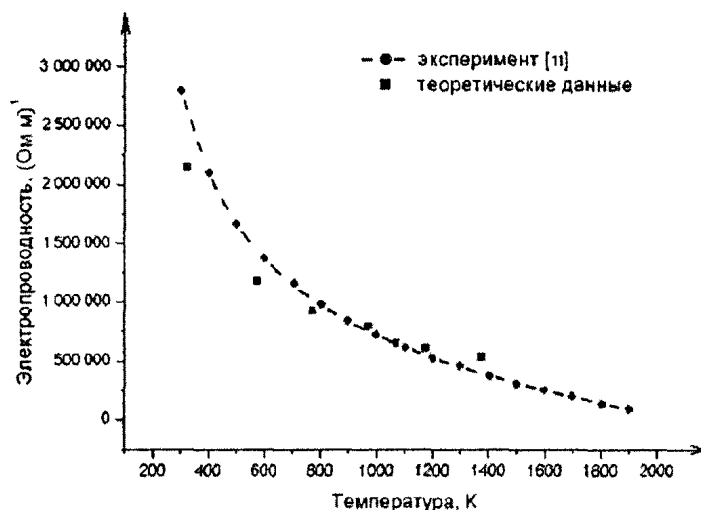


Рис. 3. Зависимость электропроводности от температуры

Расчет проводился при указанных выше условиях: параметрах сужения +0,1/-0,3 эВ, экспоненциальной параметризации гамильтониана. Результаты записывались при достижении  $\delta$  значения  $\delta = 10^{-3}$ . Результаты, полученные для двух последних точек, 1673 и 1923 К (они не показаны на рисунке) некорректны с физической точки зрения для всех рассчитанных параметров гамильтониана, что объясняется неприменимостью метода для очень высоких температур.

### Выводы

Из рис. 3 видно, что полученная теоретическая зависимость вполне соответствует экспериментально полученной кривой, повторяет ее качественно и не намного отходит от нее в количественном отношении. Отклонения от экспериментальной кривой, по-видимому, можно объяснить просто неточностью метода либо ограничениями, связанными с применимостью параметризации функции гамильтониана экспонентой, но величина погрешности метода окупается его быстротой.

Таким образом, как оказалось из полученных результатов, такая параметризация гамильтониана себя оправдывает, то есть при ней получают результаты, сравнимые с экспериментом.

### Литература

1. Tank R.W., Arcangeli C. An Introduction to the Third-Generation LMTO Method // Phys. stat. sol. 2000, **217**, p. 89.
2. Haydock R. The Recursive Solution of the Schrödinger Equation // Solid St. Phys., 1980, **35**, p. 215.
3. Дунаевский С.М., Розова М.Н., Кленкова Н.А. Электронная структура графитовых нанотрубок // Физика твердого тела. – 1997. – т. 39. – № 6. – С. 1118.
4. Мирзоев А.А., Гельчинский Б.Р., Бушуев А.С. Некоторые возможности метода рекурсии для изучения электронных и фононных спектров конденсированных сред // Высокотемпературные расплавы. – 1996. – № 1. – С. 17.
5. Kubo R., J. Phys. Soc. Jpn., 1957, **12**, p. 570.
6. Greenwood D.A., Proc. Phys. Soc. London, 1958, **71**, p. 585.
7. Kramer B. and Weaire D., J. Phys. C: Solid State Phys., 1978, **11**, p. L5.
8. Белащенко Д.М. Самосогласованность формы парной корреляционной функции плотных неупорядоченных систем // Металлы, – 1988. – № 4. – С. 172–174.
9. Anderson O.K., Pawlowska Z., Jepsen O. Illustration of linear muffin tin orbital tight-binding representation: compact orbitals and charge density in Si // Phys.Rev. B, 1986, **34**, № 8. – P. 5253.
10. Andersen O.K., Jepsen O. et al. in Highlights of Condensed Matter Theory, ed. by F. Bassani, F. Fumi, M.P. Tosi. – North-Holland, NY, 1985.
11. Каган Д.Н. и др. Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок. – М.: Наука, 1988. – 268 с.

Поступила в редакцию 26 апреля 2003 года

# ПРИМЕНЕНИЕ ПАРАМЕТРИЗОВАННОГО МТ-ГАМИЛЬТониАНА ДЛЯ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ РАСПЛАВОВ

*А.Г. Воронцов, А.А. Мурзоев*

В работе предложена параметризация гамильтониана методом ЛМТО, позволяющая производить расчеты кластеров из нескольких тысяч атомов. Были проведены расчеты электронной структуры расплава Cs при всех температурах существования жидкой фазы для суперячейки методом ЛМТО и для кластера с 1000 атомов методом ЛМТО-рекурсии с параметризованным гамильтонианом. Отмечается хорошее согласие электронных структур, полученных в этих двух методах.

Одной из наиболее актуальных проблем современной физики является изучение внутренней структуры и свойств неупорядоченных систем. В то время как атомная и электронная структуры кристаллов довольно хорошо изучены, строение систем с неупорядоченным расположением частиц до сих пор является одной из интереснейших задач. Наиболее сложно изучение конденсированных систем, содержащих топологический беспорядок (жидкости, аморфные вещества). Неупорядоченное расположение атомов приводит к тому, что не удается просто находить атомную и электронные структуры и аналитически находить свойства подобных веществ.

На сегодняшний день для теоретического исследования структуры веществ приходится прибегать к помощи приближенных методов вычислений. Наиболее строгие из них получили названия первопринципных методов. Они позволяют, используя минимальное количество обоснованных приближений, переходить от уравнения Шредингера к уравнениям, которые могут быть решены численно для систем, содержащих около сотни частиц. Это – методы, вычисляющие одновременно атомную и электронные подсистемы: первопринципная молекулярная динамика и молекулярная динамика Кара – Париннелло. К сожалению, кластеры, содержащие порядка сотни атомов, не позволяют сделать заключения о макроскопических наблюдаемых в эксперименте свойствах веществ. Поэтому существует потребность в развитии других, более сильных, но обоснованных приближений.

Один из путей – это разбить задачу на две: сначала нахождение атомной структуры, соответствующей экспериментальным данным; затем расчет электронной структуры и получение свойств. Модели атомной структуры получают методами молекулярной динамики (МД) или обратного Монте-Карло (ОМК), специально созданными для топологически неупорядоченных систем. В то же время методы расчета электронной структуры в подавляющем большинстве направлены на работу с кристаллами, и остро стоит задача применения и поиска оптимального использования широко известных методов расчета электронной структуры кристаллов к неупорядоченным веществам.

В данной работе проведен полностью самосогласованный расчет электронной структуры расплава Cs для всего диапазона температур существования жидкой фазы Cs методом ЛМТО для суперячейки (СЯ) из 50 атомов. Полученные параметры самосогласованного ЛМТО-гамильтониана были проанализированы и составлена интерполяционная формула, с помощью которой проведено вычисление электронной структуры модели, содержащей 1000 атомов методом прямого пространства ЛМТО-рекурсии. Сравнение плотности электронных состояний для суперячейки и кластера в 1000 атомов показало их хорошее совпадение.

## **Построение атомной структуры**

Модели структуры, содержащие 1000 атомов, были построены методом ОКМ [1] для всех температур существования жидкой фазы цезия на основе данных дифракционного эксперимента [2]. В предыдущей работе [1] были детально описаны параметры полученных моделей и проведено сравнение структур, полученных методами ОКМ и МД с восстановленным парным потенциалом взаимодействия. Отметим, что параметры моделей, полученных двумя различными методами, имели незначительные различия, наиболее заметные в области низких температур.

Метод ЛМТО, расчет СЯ

Мы использовали метод суперячейки, представляющий структуру расплава как кластер из нескольких десятков атомов с периодическими граничными условиями. Для этого из кластера с 1000 атомами выбиралась суперячейка состоящая из 50 атомов, для которой при помощи метода ЛМТО [3] находилась электронная структура. Метод ЛМТО позволяет получить локальную электронную структуру и парциальные плотности состояний для отдельных атомов. На рис. 1 представлены плотности электронных состояний Cs для нескольких температур от 323 до 1923 К. (Температура плавления Cs – 301 К, критическая температура – 2050 К). Детальное описание вычислений и результаты для расчета СЯ Cs методом ЛМТО представлены в нашей предыдущей работе [4].

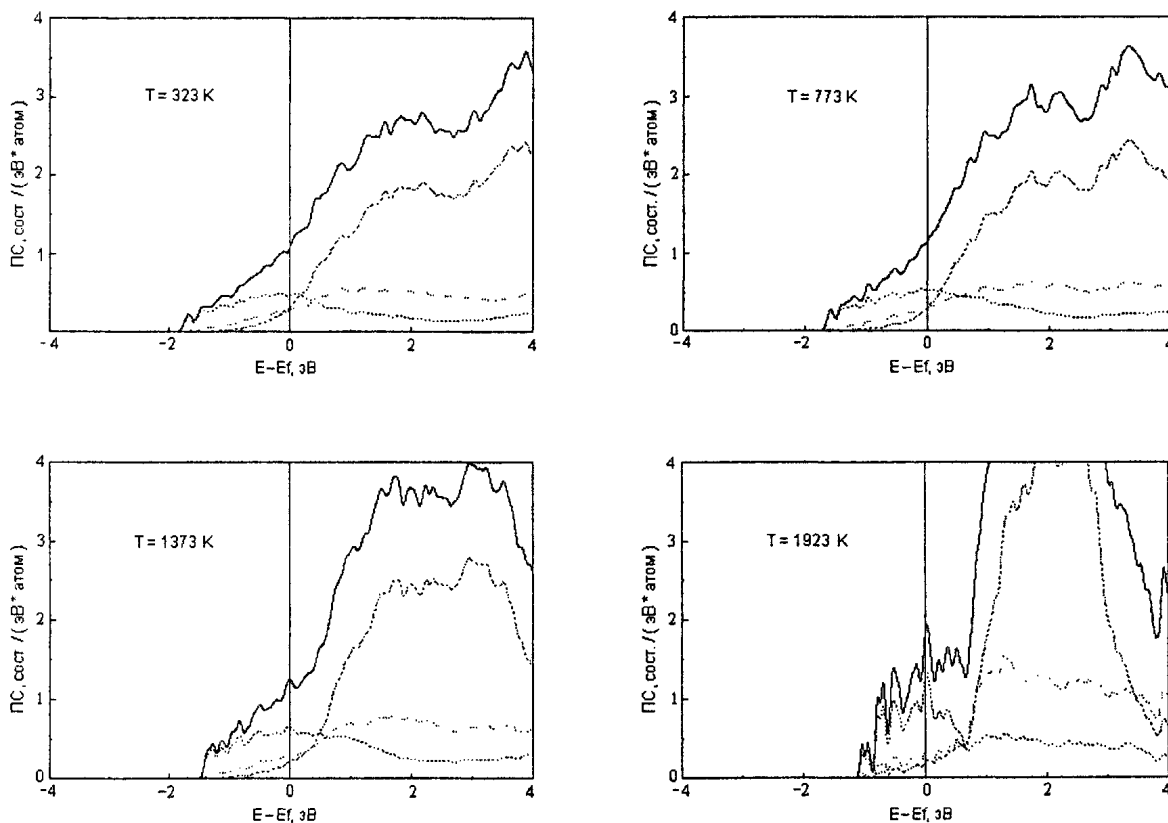


Рис. 1. Плотности электронных состояний расплава Cs, полученные в методе суперячейки, для температур 323 К, 773 К, 1373 К, 1923 К. Сплошная линия – полная плотность состояний, пунктирная линия – s-состояния, штриховая линия – p-состояния, штрих-пунктирная линия – d-состояния

Потенциальные параметры

В методе ЛМТО гамильтониан с точностью до первого порядка по энергии можно записать как:

$$h_{iL,jL'} = (C_{iL} - E_{v_{iL}})\delta_{ij}\delta_{LL'} + (\Delta_{iL})^{1/2} S_{iL,jL'}^\alpha (\Delta_{jL'})^{1/2}, \tag{1}$$

где  $C_{iL}, E_{v_{iL}}, \Delta_{iL}$  – потенциальные параметры, а  $S_{iL,jL'}^\alpha$  – структурные константы.

Одним из достоинств метода является то, что гамильтониан системы состоит из двух различных частей. Структурные константы вычисляются один раз и содержат зависимость гамильтониана от геометрического расположения атомов, а потенциальные параметры описывают форму МТ-потенциала у каждого атома и находятся самосогласованно при решении уравнения Шредингера. Для получения короткодействующего гамильтониана используют экранированные структурные константы:

$$S^\alpha = \alpha^{-1} [(1 - \alpha S^0)^{-1} - 1] = \alpha^{-1} (\alpha^{-1} - S^0)^{-1} \alpha^{-1} - \alpha^{-1}, \tag{2}$$

где  $\alpha$  – параметр, а  $S^0$  – матрица канонических структурных констант [5].

Для топологически неупорядоченных систем можно точно найти структурно зависимую часть гамильтониана и воспользоваться приближением для потенциальной части. Это приближе-

ние существенно лучше имеющихся способов расчета электронной структуры жидкости, так как в нем точно учитывается локальное окружение каждого атома, а также учитывается реальная форма потенциала.

Для построения МТ-потенциала расплава Cs с использованием приближения атомных сфер необходимо использование атомных радиусов различного размера, поэтому после полного самосогласования гамильтониана в методе суперячейки была изучена статистика зависимости самосогласованных потенциальных параметров атомов Cs и пустых сфер от радиуса МТ-сферы. Результаты зависимостей потенциальных параметров Cs для s-, p- и d-индексов приведены на рис. 2.

Можно отметить, что самосогласованные потенциальные параметры практически не зависят от структуры и могут быть хорошо аппроксимированы формулой, содержащей единственный параметр – радиус МТ-сферы. Только в области очень малых (менее 4,5 а.е.) и очень больших (более 9 а.е.) радиусов наблюдается отклонение от плавной зависимости.

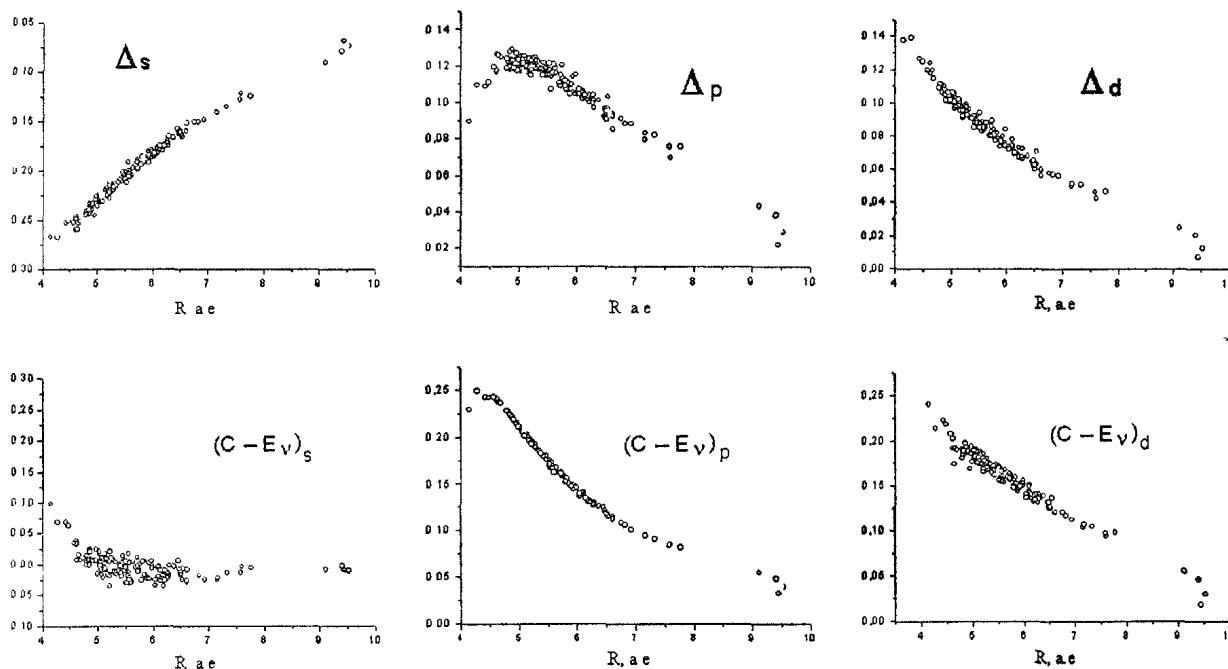


Рис 2. Зависимость потенциальных параметров для атомной сферы Cs при самосогласованном расчете ЛМТО от радиуса МТ-сфер

### Параметризация гамильтониана для кластера из 1000 атомов.

По результатам анализа графиков на рис. 2 построены численные формулы, аппроксимирующие зависимости потенциальных параметров от радиусов МТ-сфер. Для каждого волнового числа подбирались коэффициенты  $a, b$  и  $c$  такие, что кривая

$$y(x) = a \cdot e^{bx+cx^2} \quad (3)$$

наиболее точно описывала имеющийся массив точек. Данные коэффициенты использовались для восстановления потенциальных параметров и построения гамильтонианов для атомных моделей расплава Cs, содержащих 1000 атомов при различных температурах (323 К, 573 К, 773 К, 973 К, 1073 К, 1173 К, 1373 К, 1673 К, 1923 К). Экранированные структурные константы (2) были найдены обращением матрицы  $S^0$  для каждого атома в модели расплава.

### Электронная структура расплава Cs с параметризованным гамильтонианом

Плотности состояний для кластеров из 1000 атомов находились в прямом пространстве методом рекурсии. Метод рекурсии [6] развивался как эффективное приложение для решения уравнения на собственные значения для матриц гамильтониана, имеющих разреженную форму. В этом методе осуществляется переход к базису, в котором гамильтониан имеет трехдиагональную форму:

$$\vec{H} = \begin{bmatrix} a_0 & b_1 & 0 & 0 & \cdot & 0 & 0 \\ b_1 & a_1 & b_1 & 0 & \cdot & 0 & 0 \\ 0 & b_1 & a_2 & b_1 & \cdot & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b_1 & a_3 & \cdot & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & a_{n-1} & b_n \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & b_n & a_n \end{bmatrix} \quad (4)$$

Это соответствует последовательному учету взаимодействия начального атома с все более и более удаленными атомами окружения. Метод рекурсии находит локальные проекции плотности электронных состояний

$$n(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{1}{E - a_0 - \frac{b_1^2}{E - a_1 - \frac{b_2^2}{E - a_2 - \dots}}} \quad (5)$$

и другие локальные свойства веществ. Среди его преимуществ можно отметить прозрачность и простоту его использования. Кроме того, данный метод использует только матричное умножение, поэтому он может быть использован для систем, содержащих большое число атомов.

Методом рекурсии были вычислены плотности состояний для расплава Cs при различных температурах. Результаты для некоторых температур приведены на рис. 3.

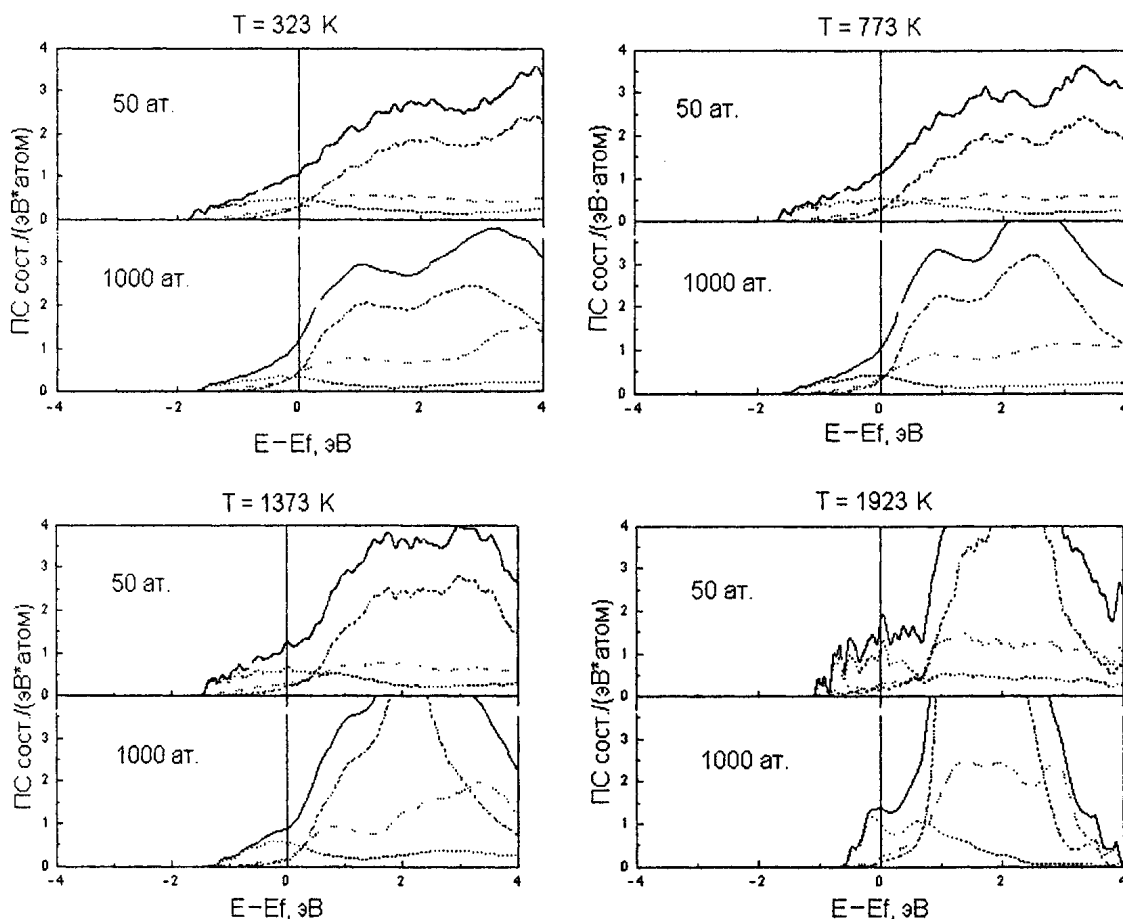


Рис. 3. Плотности электронных состояний расплава Cs, полученные с параметризованным гамильтонианом в методе рекурсии (1000 ат.) и в методе суперячейки (50 ат.) для температур 323, 773, 1373 и 1923 К. Сплошная линия – полная плотность состояний, пунктир – s-состояния, штриховая линия – p-состояния, штрих-пунктирная линия – d-состояния

Можно отметить хорошее согласование данных для параметризованного гамильтониана и самосогласованного гамильтониана (рис. 3). Точно передаются ширина зон и их форма. Сущест-

венное отличие есть только при очень высоких температурах (около 1923 К), где сильная разреженность структуры приводит к существенной ошибке при замене реального на МТ-потенциал.

### Заключение

В данной работе предложен новый метод расчета электронной структуры топологически неупорядоченных рыхлых систем, позволяющий эффективно находить электронную структуру для систем, содержащих около тысячи атомов. Он основан на параметризации зависимости потенциальных параметров ЛМТО-гамильтониана для систем со значительными флуктуациями локальной плотности. Показано, что можно эффективно параметризовать ЛМТО-гамильтониан для неупорядоченной системы. На примере расплава Cs проведено сравнение самосогласованных расчетов методом ЛМТО для суперячейки, содержащей 50 атомов Cs, с методом ЛМТО-рекурсии для кластера, состоящего из 1000 атомов. Сравнение плотности электронных состояний для суперячейки и кластера в 1000 атомов показало их хорошее согласие.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-02-96443).*

### Литература

1. Winter R., Hensel F., Bodensteiner T., Glaser W. The static structure factor of Cesium over the whole liquid range up to the critical point// Ber. Bunsenges. Phys. Chem. –1987. – В. 91. –S. 1327.
2. Gelchinski B.R., Mirzoev A.A., Belaschenko D.K., Winter R. Use of the Voronoi polyhedra method for analyzing short-range-order of liquid cesium and its reproducibility in reverse Monte-Carlo modeling // J. Non-cryst. Solids. –1990. –V. 250–252. – P. 40.
3. Skriver H. L. LMTO Method. – New-York: Springer-Verlag, 1984. – 281 p.
4. Воронцов А.Г., Мирзоев А.А., Гельчинский Б.Р. Изучение электронной структуры жидкого цезия в широком температурном диапазоне методом ЛМТО // Расплавы. –2002. – № 3. – С. 33–40.
5. Andersen O.K., Jepsen O., Glotzel D. Canonical description of the band structures of metals. – Tipografia Compositori Bologna, 1985. P. 59–176.
6. Haydock R. The recursive solution of the Shrodinger equation // Solid State Physics. –1980. – V.35. – P. 215–293.

*Поступила в редакцию 27 апреля 2003 года*

# ТЕОРИЯ КРУТИЛЬНОГО ВИСКОЗИМЕТРА, ЗАПОЛНЕННОГО ДВУМЯ НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ ПРОВОДЯЩИМИ ЖИДКОСТЯМИ И ПОМЕЩЕННОГО В МАГНИТНОЕ ПОЛЕ

*В.П. Бескачко, А.М. Сомов*

В связи с экспериментами по изучению явлений расслоения в металлических расплавах найдено решение задачи о крутильном вискозиметре, заполненном двумя несмешивающимися проводящими жидкостями и помещенном в однородное статическое магнитное поле осевого направления.

## Введение

Многие жидкие металлические сплавы существуют в виде истинного раствора только при высоких температурах и испытывают расслоение на две несмешивающиеся жидкости при охлаждении. В экспериментах с крутильным вискозиметром удается наблюдать ход процессов расслоения по наблюдениям за температурной и временной зависимостью параметров колебаний – периода и декремента затухания. Последний обычно наиболее чувствителен к состоянию жидкости. Критическая температура, ниже которой раствор распадается на две фазы, фиксируется как температура, при которой нарушается монотонное поведение параметров колебаний по мере охлаждения гомогенного раствора. Сам процесс разделения фаз, как показывают эксперименты, может быть весьма длительным и часто требует времени, намного превышающего время одного цикла крутильных колебаний (порядка 10 минут). В ходе процесса расслоения декремент затухания колебаний изменяется во времени нерегулярным образом до тех пор, пока не завершится разделение фаз. Начиная с этого момента, вискозиметр оказывается заполненным двумя жидкостями, отличающимися по своим физико-химическим свойствам – вязкости, плотности и электропроводности. В этой ситуации самое большее, что можно попытаться сделать для интерпретации опытных данных в рамках существующих теорий, – оценить «эффективную» вязкость и, возможно, «эффективную» плотность неоднородного расплава, если пользоваться классической теорией [1], или (с помощью теории [2,3]) – вязкость каждой из фаз, если известны их плотности и объемы. Объемы прозрачных фаз можно определить по положению межфазной границы. В случае высокотемпературных расплавов сделать это непосредственно весьма затруднительно. Таким образом, в настоящее время отсутствует методика оценки свойств сосуществующих фаз в рамках метода крутильных колебаний. Выходом из положения была бы возможность наблюдения для данного состояния расплава не единственного набора параметров колебаний (декремента и периода), а некоторой их серии, возникающей, например, вследствие изменения одного или нескольких параметров установки. Такая процедура, однако, вряд ли осуществима практически. Другим вариантом может быть «протяжка» по некоторому внешнему полю. В работах [4–6] нами было показано, что таковым может быть внешнее магнитное поле, способное в случае жидких металлов существенно изменить наблюдаемые параметры колебаний уже при сравнительно небольших (легко достигаемых) значениях его индукции. Поэтому представляет интерес обобщить результаты, полученные в [4–6], на случай, когда вискозиметр заполнен двумя несмешивающимися проводящими жидкостями, возникающими, например, вследствие расслоения расплава.

## Математическая формулировка задачи

Пусть вертикальный цилиндрический сосуд (тигель) из немагнитного диэлектрика с внутренним радиусом  $R$  и моментом инерции  $K$  заполнен двумя несмешивающимися проводящими жидкостями и, будучи подвешен на упругой нити, совершает затухающие крутильные колебания вокруг собственной оси в однородном статическом магнитном поле с индукцией  $B_0$  осевого направления. Все величины, относящиеся к нижней (более плотной) жидкости обозначим индексом «1», а к верхней – индексом «2». Тогда величины  $v_i$ ,  $\rho_i$ ,  $\sigma_i$  и  $h_i$  ( $i=1,2$ ) будут означать соответственно кинематическую вязкость, плотность, электропроводность и толщину слоя  $i$ -й жидкости.



Пусть известны также период  $\tau_0$  и логарифмический декремент затухания  $\delta_0$  пустого цилиндра. Задача состоит в предсказании периода  $\tau$  и декремента затухания  $\delta$  колебаний цилиндра, заполненного указанным способом.

В присутствии магнитного поля движение проводящей жидкости в цилиндре будет описываться уравнениями магнитной гидродинамики. С целью их упрощения воспользуемся указанной в [1] оценкой магнитного числа Рейнольдса  $Re_m = \mu_0 \sigma UL$ , где  $U$  – характерная скорость потока,  $L$  – характерный пространственный масштаб течения,  $\mu_0$  – магнитная постоянная. Для металлических расплавов ( $\sigma \sim (1...10) \cdot 10^6$  (Ом·м)<sup>-1</sup>) и типичных условий вискозиметрических экспериментов ( $R \sim 10^{-2}$  м,  $\tau \sim 5$  с) оказывается, что  $Re_m \sim 2,5 \times (10^{-4}...10^{-5})$ . Малость магнитного числа Рейнольдса позволяет пренебречь индуцированным магнитным полем в сравнении с внешним (см. например [2]), и в случае, когда последнее оказывается статическим, записать следующую систему уравнений:

$$\frac{\partial \hat{V}_i}{\partial \hat{t}} + (\hat{V}_i \nabla) \hat{V}_i = -\frac{1}{\rho_i} \nabla p_i + \nu_i \Delta \hat{V}_i + \frac{1}{\rho_i} [\mathbf{j}_i \mathbf{B}_0], \quad (1)$$

$$\Delta \hat{\Phi}_i = \mathbf{B}_0 \text{rot} \hat{V}_i, \quad (2)$$

которая, будучи дополнена материальным уравнением (закон Ома)

$$\mathbf{j}_i = \sigma_i (-\nabla \hat{\Phi}_i + [\hat{V}_i, \mathbf{B}_0]), \quad (3)$$

представляет собой замкнутую систему для отыскания полей скоростей  $\hat{V}_i$  и электрических потенциалов  $\hat{\Phi}_i$  в каждой из жидкостей. В этих формулах  $\mathbf{j}_i$  и  $p_i$  означают плотность электрического тока и давление соответственно. Крышка сверху указывает, что помеченная величина является размерной и этим отличается от одноименных безразмерных величин, вводимых ниже. Исключая из (1) с помощью (3) плотность тока  $\mathbf{j}_i$ , уравнения движения запишем в виде

$$\frac{\partial \hat{V}_i}{\partial \hat{t}} + (\hat{V}_i \nabla) \hat{V}_i = -\frac{1}{\rho_i} \nabla p_i + \nu_i \Delta \hat{V}_i - \frac{\sigma_i}{\rho_i} [\nabla \hat{\Phi}_i \mathbf{B}_0] + \frac{\sigma_i}{\rho_i} [[\hat{V}_i \mathbf{B}_0] \mathbf{B}_0], \quad (4)$$

$$\Delta \hat{\Phi}_i = \mathbf{B}_0 \text{rot} \hat{V}_i. \quad (5)$$

Выберем цилиндрическую систему координат, начало которой поместим на дне цилиндра, а ось  $z$  направим вдоль его геометрической оси. При решении задачи будем использовать те же приближения, что и в [1, 2]:

1) амплитуда колебаний мала настолько, что единственной существенной компонентой скоростей жидкостей будет азимутальная  $\hat{V}_{i\varphi}(\hat{r}, \hat{z}, \hat{t})$ ;

2) течение аксиально симметрично;

3) рассматривается установившийся режим затухающих колебаний.

Использование приближений 1 и 2 позволяет записать уравнения (4) и (5) в следующем виде:

$$\frac{\partial \hat{V}_{i\varphi}}{\partial \hat{t}} = \nu_i \left\{ \frac{1}{\hat{r}} \frac{\partial}{\partial \hat{r}} \left( \hat{r} \frac{\partial \hat{V}_{i\varphi}}{\partial \hat{r}} \right) + \frac{\partial^2 \hat{V}_{i\varphi}}{\partial \hat{z}^2} - \frac{\hat{V}_{i\varphi}}{\hat{r}^2} \right\} + \frac{\sigma_i}{\rho_i} \left( B_0 \frac{\partial \hat{\Phi}_i}{\partial \hat{r}} - B_0^2 \hat{V}_{i\varphi} \right), \quad (6)$$

$$\frac{1}{\hat{r}} \frac{\partial}{\partial \hat{r}} \left( \hat{r} \frac{\partial \hat{\Phi}_i}{\partial \hat{r}} \right) + \frac{\partial^2 \hat{\Phi}_i}{\partial \hat{z}^2} = B_0 \left( \frac{\hat{V}_{i\varphi}}{\hat{r}} + \frac{\partial \hat{V}_{i\varphi}}{\partial \hat{r}} \right). \quad (7)$$

Введем теперь безразмерные величины и параметры:

$$t = \hat{t}/\tau, \quad z = \hat{z}/h_1, \quad r = \hat{r}/R, \quad \gamma = h_1/R, \quad \varepsilon = h_2/h_1,$$

$$Re_i = \frac{R^2}{\tau \nu_i}, \quad Ha_i = B_0 R \sqrt{\frac{\sigma_i}{\rho_i \nu_i}}, \quad V_{i\varphi} = \hat{V}_{i\varphi}/\Omega_0 R, \quad \Phi_i = \frac{\hat{\Phi}_i}{B_0 R^2 \Omega_0}, \quad \Omega = \hat{\Omega}/\Omega_0, \quad (8)$$

где  $\Omega$  – амплитуда угловой скорости цилиндра, а  $\Omega_0$  – ее начальное значение. Обозначим также  $V_{i\varphi} \equiv V_i$ , поскольку другими компонентами поля скорости мы пренебрегли. В этих переменных уравнения (6) и (7) примут вид:

$$\operatorname{Re}_i \frac{\partial V_i}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial V_i}{\partial r} \right) + \frac{1}{\gamma^2} \frac{\partial^2 V_i}{\partial z^2} - \frac{V_i}{r^2} + Ha_i^2 \left( \frac{\partial \Phi_i}{\partial r} - \hat{V}_i \right), \quad (9)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \Phi_i}{\partial r} \right) + \frac{1}{\gamma^2} \frac{\partial^2 \Phi_i}{\partial z^2} = \frac{V_i}{r} + \frac{\partial V_i}{\partial r}. \quad (10)$$

Учтем теперь, что в режиме установившихся затухающих колебаний должно быть:

$$V_i(r, z, t) = v_i(r, z) e^{-\alpha t},$$

$$\Omega(t) = \Omega_0 e^{-\alpha t},$$

$$\Phi_i(r, z, t) = \psi_i(r, z) e^{-\alpha t},$$

где  $\alpha = \delta + 2\pi i$  – безразмерная комплексная частота колебаний. Подставляя эти выражения в (9), (10), для уравнений движения получаем окончательно:

$$-\alpha \operatorname{Re}_i v_i = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial v_i}{\partial r} \right) + \frac{1}{\gamma^2} \frac{\partial^2 v_i}{\partial z^2} - \frac{v_i}{r^2} + Ha_i^2 \left( \frac{\partial \psi_i}{\partial r} - v_i \right), \quad (11)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \psi_i}{\partial r} \right) + \frac{1}{\gamma^2} \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial z^2} = \left( \frac{v_i}{r} + \frac{\partial v_i}{\partial r} \right). \quad (12)$$

Запишем теперь граничные условия для  $v_{i\varphi}$  и  $\psi_i$ :

$$v_i(1, z) = 1, \quad v_i(r, 0) = r, \quad v_1(r, 1) = v_2(r, 1), \quad (13, 14, 15)$$

$$\frac{\partial v_2}{\partial z} \Big|_{z=1+\varepsilon} = 0, \quad \eta_1 \frac{\partial v_1}{\partial z} \Big|_{z=1} = \eta_2 \frac{\partial v_2}{\partial z} \Big|_{z=1}, \quad \frac{\partial \psi_i}{\partial r} \Big|_{r=1} = 1, \quad (16, 17, 18)$$

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0, \quad \frac{\partial \psi_2}{\partial z} \Big|_{z=1+\varepsilon} = 0, \quad \sigma_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial z} \Big|_{z=1} = \sigma_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial z} \Big|_{z=1}, \quad (19, 20, 21)$$

$$\psi_1 \Big|_{z=1} = \psi_2 \Big|_{z=1}. \quad (22)$$

Они означают: (13, 14) – условия прилипания вязкой жидкости к твердым стенкам сосуда, (15) – отсутствие скольжения между жидкостями на межфазной границе, (16) – отсутствие сдвиговых напряжений на свободной границе второй жидкости, (17) – равенство этих напряжений на межфазной границе, (18)–(20) – отсутствие электрического тока через твердые границы и свободную поверхность верхней жидкости, (21) – отсутствие электрического заряда на межфазной границе, (22) – непрерывность электрического потенциала на ней.

### Расчет полей скорости и потенциала

Решение краевой задачи (11)–(22) будем разыскивать в виде

$$v_i = \frac{J_1(k_i r)}{J_1(k_i)} + \chi_i(r, z), \quad \psi_i = -\frac{1}{k_i} \frac{J_0(k_i r)}{J_1(k_i)} + \xi_i(r, z), \quad (23)$$

где  $J_i$  – бесселева функция первого рода  $i$ -го порядка, а параметр  $k_i$  пока не определен. Подставляя (23) в (11), будем иметь

$$-\left\{ \left( \alpha \operatorname{Re}_i - \frac{1}{r^2} \right) \frac{J_1(k_i r)}{J_1(k_i)} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial J_1(k_i r)}{\partial r} \frac{1}{J_1(k_i)} \right) \right\} = \alpha \operatorname{Re}_i \chi_i + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \chi_i}{\partial r} \right) + \frac{1}{\gamma^2} \frac{\partial^2 \chi_i}{\partial z^2} - \frac{1}{r^2} \chi_i + Ha_i^2 \left( \frac{\partial \xi_i}{\partial r} - \chi_i \right). \quad (24)$$

Выражение в левой части этого равенства будет равно нулю, если положить  $k_i^2 = \alpha \operatorname{Re}_i$ . Тогда для функций  $\chi_i$  и  $\xi_i$  получим уравнение

$$\alpha \operatorname{Re}_i \chi_i + \frac{\partial^2 \chi_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \chi_i}{\partial r} + \frac{1}{\gamma^2} \frac{\partial^2 \chi_i}{\partial z^2} - \frac{1}{r^2} \chi_i - Ha_i^2 \left( \chi_i - \frac{\partial \xi_i}{\partial r} \right) = 0. \quad (25)$$

Аналогично подстановка (23) в (12) приводит к уравнению

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \xi_i}{\partial r} \right) + \frac{1}{\gamma^2} \frac{\partial^2 \xi_i}{\partial z^2} = \frac{1}{r} \chi_i + \frac{\partial \chi_i}{\partial r}. \quad (26)$$

Заметим, что условия (13) и (18) теперь примут вид

$$\chi_i|_{r=1} = 0, \quad \left. \frac{\partial \xi_i}{\partial r} \right|_{r=1} = 0.$$

Они будут удовлетворены, если положить:

$$\chi_i(r, z) = \sum_{n=1}^{\infty} U_m(z) J_1(\gamma_n r), \quad \xi_i(r, z) = \sum_{n=1}^{\infty} T_m(z) J_0(\gamma_n r), \quad (27)$$

где  $\gamma_n$  –  $n$ -й корень уравнения  $J_1(x) = 0$ .

Подставляя теперь (27) в уравнения (25) и (26) и учитывая, что функции  $J_1(\gamma_n r)$  ортогональны друг другу при различных  $n$ , получаем, что функции  $U_m(z)$  и  $T_m(z)$  должны удовлетворять уравнениям:

$$\frac{\partial^2 U_m(z)}{\partial z^2} + \gamma^2 (\alpha \operatorname{Re}_i - \gamma_n^2 - Ha_i^2) U_m(z) - \gamma^2 \gamma_n Ha_i^2 T_m(z) = 0, \quad (28)$$

$$\frac{\partial^2 T_m(z)}{\partial z^2} - \gamma^2 \gamma_n^2 T_m(z) = \gamma^2 \gamma_n U_m(z). \quad (29)$$

Исключая из (28)  $U_m(z)$  с помощью (29), находим замкнутое уравнение для  $T_m(z)$ :

$$\frac{\partial^4 T_m}{\partial z^4} + \gamma^2 (\alpha \operatorname{Re}_i - 2\gamma_n^2 - Ha_i^2) \frac{\partial^2 T_m}{\partial z^2} - \gamma^4 \gamma_n^2 (\alpha \operatorname{Re}_i - \gamma_n^2) T_m = 0$$

или

$$\frac{\partial^4 T_m}{\partial z^4} + \kappa_m \frac{\partial^2 T_m}{\partial z^2} + \Delta_m T_m = 0, \quad (30)$$

где мы положили:

$$\kappa_m = \gamma^2 (\alpha \operatorname{Re}_i - 2\gamma_n^2 - Ha_i^2),$$

$$\Delta_m = \gamma_n^2 \gamma^4 (\gamma_n^2 - \alpha \operatorname{Re}_i).$$

Характеристическое уравнение для (30) имеет вид

$$\lambda_m^4 + \kappa_m \lambda_m^2 + \Delta_m = 0,$$

а его решения есть

$$(\lambda_m)_{1,2,3,4} = \pm \sqrt{-\frac{\kappa_m}{2} \pm \sqrt{\frac{\kappa_m^2}{4} - \Delta_m}}.$$

Если обозначить

$$\lambda_m^{\pm} = \sqrt{-\frac{\kappa_m}{2} \pm \sqrt{\frac{\kappa_m^2}{4} - \Delta_m}},$$

тогда общее решение уравнения (30) для  $i = 1, 2$  можно записать так:

$$T_{1n} = a_{1n} \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^+(1-z)] + b_{1n} \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^+(1-z)] + c_{1n} \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^-(1-z)] + d_{1n} \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^-(1-z)], \quad (31)$$

$$T_{2n} = a_{2n} \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^+(1+\varepsilon-z)] + b_{2n} \operatorname{ch}[\lambda_{2n}^+(1+\varepsilon-z)] + c_{2n} \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^-(1+\varepsilon-z)] + d_{2n} \operatorname{ch}[\lambda_{2n}^-(1+\varepsilon-z)]. \quad (32)$$

Подставляя  $T_m$  в (29), легко находим также:

$$U_{1n} = \frac{1}{\gamma_n} \left( \left( \frac{\lambda_{1n}^+}{\gamma} \right)^2 - \gamma_n^2 \right) (a_{1n} \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^+(1-z)] + b_{1n} \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^+(1-z)]) + \frac{1}{\gamma_n} \left( \left( \frac{\lambda_{1n}^-}{\gamma} \right)^2 - \gamma_n^2 \right) (c_{1n} \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^-(1-z)] + d_{1n} \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^-(1-z)]), \quad (33)$$

$$U_{2n} = \frac{1}{\gamma_n} \left( \left( \frac{\lambda_{2n}^+}{\gamma} \right)^2 - \gamma_n^2 \right) (a_{2n} \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^+(1+\varepsilon-z)] + b_{2n} \operatorname{ch}[\lambda_{2n}^+(1+\varepsilon-z)]) + \frac{1}{\gamma_n} \left( \left( \frac{\lambda_{2n}^-}{\gamma} \right)^2 - \gamma_n^2 \right) (c_{2n} \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^-(1+\varepsilon-z)] + d_{2n} \operatorname{ch}[\lambda_{2n}^-(1+\varepsilon-z)]). \quad (34)$$

В соотношениях (31)–(34)  $a_m, b_m, c_m, d_m$  ( $i=1,2$ ) – коэффициенты, которые пока не определены. Для их отыскания вернемся к оставшимся граничным условиям. Условие (14) теперь означает, что

$$\sum_{n=1}^{\infty} J_1(\gamma_n r) U_{1n}(0) = r - \frac{J_1(k_1 r)}{J_1(k_1)}.$$

К величинам  $U_{1n}(0)$  можно относиться как к коэффициентам разложения правой части рассматриваемого уравнения в ряд по функциям Бесселя. Тогда из теории рядов Фурье–Бесселя следует, что

$$U_{1n}(0) = \frac{1}{\|J_1(\gamma_n r)\|^2} \int_0^1 r \left( r - \frac{J_1(k_1 r)}{J_1(k_1)} \right) J_1(\gamma_n r) dr = -\frac{2\kappa_1^2}{J_0(\gamma_n) \gamma_n (\kappa_1^2 - \gamma_n^2)} \equiv \theta_n. \quad (35)$$

Аналогично условия (15) и (22) теперь записываются как

$$\frac{J_1(k_1 r)}{J_1(k_1)} - \frac{J_1(k_2 r)}{J_1(k_2)} = \sum_{n=1}^{\infty} J_1(\gamma_n r) \{U_{2n}(1) - U_{1n}(1)\},$$

$$\frac{1}{k_2} \frac{J_0(k_2 r)}{J_1(k_2)} - \frac{1}{k_1} \frac{J_0(k_1 r)}{J_1(k_1)} = \sum_{n=1}^{\infty} J_0(\gamma_n r) \{T_{2n}(1) - T_{1n}(1)\},$$

где последнее уравнение можно привести к виду

$$\frac{J_1(k_2 r)}{J_1(k_2)} - \frac{J_1(k_1 r)}{J_1(k_1)} = \sum_{n=1}^{\infty} \gamma_n J_1(\gamma_n r) \{T_{2n}(1) - T_{1n}(1)\},$$

если воспользоваться тем, что

$$\frac{d}{dx} J_0(x) = -J_1(x).$$

Тогда:

$$U_{2n}(1) - U_{1n}(1) = \frac{2\gamma_n}{J_0(\gamma_n)} \frac{\kappa_2^2 - \kappa_1^2}{(\kappa_2^2 - \gamma_n^2)(\kappa_1^2 - \gamma_n^2)} \equiv \xi_n, \quad (36)$$

$$T_{2n}(1) - T_{1n}(1) = \frac{2}{J_0(\gamma_n)} \frac{\kappa_1^2 - \kappa_2^2}{(\kappa_1^2 - \gamma_n^2)(\kappa_2^2 - \gamma_n^2)} = -\frac{\xi_n}{\gamma_n}. \quad (37)$$

Остальные граничные условия для функций  $U_m(z)$  и  $T_m(z)$  получаются более непосредственно:

$$\left. \frac{dU_{2n}}{dz} \right|_{z=1+\varepsilon} = 0, \quad \eta_1 \left. \frac{dU_{1n}}{dz} \right|_{z=1} = \eta_2 \left. \frac{dU_{2n}}{dz} \right|_{z=1}, \quad \left. \frac{dT_{1n}}{dz} \right|_{z=0} = 0, \quad (38, 39, 40)$$

$$\left. \frac{dT_{2n}}{dz} \right|_{z=1+\varepsilon} = 0, \quad \sigma_1 \left. \frac{dT_{1n}}{dz} \right|_{z=1} = \sigma_2 \left. \frac{dT_{2n}}{dz} \right|_{z=1}. \quad (41, 42)$$

Подставляя общее решение (31)–(34) в граничные условия (35)–(42), получаем полную систему уравнений для отыскания  $a_m, b_m, c_m, d_m$  ( $i=1, 2$ ):

$$\left( \left( \frac{\lambda_{1n}^+}{\gamma} \right)^2 - \gamma_n^2 \right) (a_{1n} \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^+] + b_{1n} \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^+]) + \left( \left( \frac{\lambda_{1n}^-}{\gamma} \right)^2 - \gamma_n^2 \right) (c_{1n} \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^-] + d_{1n} \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^-]) = \gamma_n \theta_n, \quad (43)$$

$$\left( \left( \frac{\lambda_{2n}^+}{\gamma} \right)^2 - \gamma_n^2 \right) (a_{2n} \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^+ \varepsilon] + b_{2n} \operatorname{ch}[\lambda_{2n}^+ \varepsilon]) + \left( \left( \frac{\lambda_{2n}^-}{\gamma} \right)^2 - \gamma_n^2 \right) (c_{2n} \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^- \varepsilon] + d_{2n} \operatorname{ch}[\lambda_{2n}^- \varepsilon]) - \left( \left( \frac{\lambda_{1n}^+}{\gamma} \right)^2 - \gamma_n^2 \right) b_{1n} - \left( \left( \frac{\lambda_{1n}^-}{\gamma} \right)^2 - \gamma_n^2 \right) d_{1n} = \gamma_n \xi_n, \quad (44)$$

$$\lambda_{2n}^+ \left( \left( \frac{\lambda_{2n}^+}{\gamma} \right)^2 - \gamma_n^2 \right) a_{2n} + \lambda_{2n}^- \left( \left( \frac{\lambda_{2n}^-}{\gamma} \right)^2 - \gamma_n^2 \right) c_{2n} = 0, \quad (45)$$

$$\begin{aligned} \eta_1 (\lambda_{1n}^+ \left( \left( \frac{\lambda_{1n}^+}{\gamma} \right)^2 - \gamma_n^2 \right) a_{1n} + \lambda_{1n}^- \left( \left( \frac{\lambda_{1n}^-}{\gamma} \right)^2 - \gamma_n^2 \right) c_{1n}) = \\ = \eta_2 (\lambda_{2n}^+ \left( \left( \frac{\lambda_{2n}^+}{\gamma} \right)^2 - \gamma_n^2 \right) (a_{2n} \operatorname{ch}[\lambda_{2n}^+ \varepsilon] + b_{2n} \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^+ \varepsilon]) + \end{aligned} \quad (46)$$

$$+ \lambda_{2n}^- \left( \left( \frac{\lambda_{2n}^-}{\gamma} \right)^2 - \gamma_n^2 \right) (c_{2n} \operatorname{ch}[\lambda_{2n}^- \varepsilon] + d_{2n} \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^- \varepsilon])),$$

$$\lambda_{1n}^+ (a_{1n} \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^+] + b_{1n} \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^+]) + \lambda_{1n}^- (c_{1n} \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^-] + d_{1n} \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^-]) = 0, \quad (47)$$

$$\lambda_{2n}^+ a_{2n} + \lambda_{2n}^- c_{2n} = 0, \quad (48)$$

$$\sigma_1 (\lambda_{1n}^+ a_{1n} + \lambda_{1n}^- c_{1n}) = \sigma_2 (\lambda_{2n}^+ (a_{2n} \operatorname{ch}[\lambda_{2n}^+ \varepsilon] + b_{2n} \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^+ \varepsilon]) + \lambda_{2n}^- (c_{2n} \operatorname{ch}[\lambda_{2n}^- \varepsilon] + d_{2n} \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^- \varepsilon])), \quad (49)$$

$$a_{2n} \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^+ \varepsilon] + b_{2n} \operatorname{ch}[\lambda_{2n}^+ \varepsilon] + c_{2n} \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^- \varepsilon] + d_{2n} \operatorname{ch}[\lambda_{2n}^- \varepsilon] - b_{1n} - d_{1n} = -\frac{\xi_n}{\gamma_n}. \quad (50)$$

Из (45), (48) следует, что

$$a_{2n} = c_{2n} = 0. \quad (51)$$

Если обозначить:

$$\mathcal{G}_{1n}^+ = \left( \left( \frac{\lambda_{1n}^+}{\gamma} \right)^2 - \gamma_n^2 \right), \quad \mathcal{G}_{1n}^- = \left( \left( \frac{\lambda_{1n}^-}{\gamma} \right)^2 - \gamma_n^2 \right),$$

$$\mathcal{G}_{2n}^+ = \left( \left( \frac{\lambda_{2n}^+}{\gamma} \right)^2 - \gamma_n^2 \right), \quad \mathcal{G}_{2n}^- = \left( \left( \frac{\lambda_{2n}^-}{\gamma} \right)^2 - \gamma_n^2 \right),$$

то с учетом (51) система уравнений для оставшихся коэффициентов примет вид:

$$\mathcal{G}_{1n}^+ (a_{1n} \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^+] + b_{1n} \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^+]) + \mathcal{G}_{1n}^- (c_{1n} \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^-] + d_{1n} \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^-]) = \gamma_n \theta_n, \quad (52)$$

$$\mathcal{G}_{2n}^+ b_{2n} \operatorname{ch}[\lambda_{2n}^+ \varepsilon] + \mathcal{G}_{2n}^- d_{2n} \operatorname{ch}[\lambda_{2n}^- \varepsilon] - \mathcal{G}_{2n}^+ b_{1n} - \mathcal{G}_{2n}^- d_{1n} = \gamma_n \xi_n, \quad (53)$$

$$\eta_1 (\lambda_{1n}^+ \mathcal{G}_{1n}^+ a_{1n} + \lambda_{1n}^- \mathcal{G}_{1n}^- c_{1n}) = \eta_2 (\lambda_{2n}^+ \mathcal{G}_{2n}^+ b_{2n} \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^+ \varepsilon] + \lambda_{2n}^- \mathcal{G}_{2n}^- d_{2n} \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^- \varepsilon]), \quad (54)$$

$$\lambda_{1n}^+ (a_{1n} \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^+] + b_{1n} \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^+]) + \lambda_{1n}^- (c_{1n} \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^-] + d_{1n} \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^-]) = 0, \quad (55)$$

$$\sigma_1 (\lambda_{1n}^+ a_{1n} + \lambda_{1n}^- c_{1n}) = \sigma_2 (\lambda_{2n}^+ b_{2n} \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^+ \varepsilon] + \lambda_{2n}^- d_{2n} \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^- \varepsilon]), \quad (56)$$

$$b_{2n} \operatorname{ch}[\lambda_{2n}^+ \varepsilon] + d_{2n} \operatorname{ch}[\lambda_{2n}^- \varepsilon] - b_{1n} - d_{1n} = -\frac{\xi_n}{\gamma_n}. \quad (57)$$

Из уравнений (53) и (57) следует, что

$$d_{1n} = \frac{-\gamma_n \xi_n - \mathcal{G}_{1n}^+ \frac{\xi_n}{\gamma_n} + b_{2n} \operatorname{ch}[\lambda_{2n}^+ \varepsilon] (\mathcal{G}_{2n}^+ - \mathcal{G}_{1n}^+) + d_{2n} \operatorname{ch}[\lambda_{2n}^- \varepsilon] (\mathcal{G}_{2n}^- - \mathcal{G}_{1n}^+)}{(\mathcal{G}_{1n}^- - \mathcal{G}_{1n}^+)}, \quad (58)$$

$$b_{1n} = \frac{\gamma_n \xi_n + \mathcal{G}_{1n}^- \frac{\xi_n}{\gamma_n} - b_{2n} \operatorname{ch}[\lambda_{2n}^+ \varepsilon] (\mathcal{G}_{2n}^+ - \mathcal{G}_{1n}^-) - d_{2n} \operatorname{ch}[\lambda_{2n}^- \varepsilon] (\mathcal{G}_{2n}^- - \mathcal{G}_{1n}^-)}{(\mathcal{G}_{1n}^- - \mathcal{G}_{1n}^+)}, \quad (59)$$

а из (54) и (56) –

$$c_{1n} = \frac{b_{2n} \lambda_{2n}^+ \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^+ \varepsilon] \left( \frac{\eta_2}{\eta_1} \mathcal{G}_{2n}^+ - \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \mathcal{G}_{1n}^+ \right) + d_{2n} \lambda_{2n}^- \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^- \varepsilon] \left( \frac{\eta_2}{\eta_1} \mathcal{G}_{2n}^- - \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \mathcal{G}_{1n}^+ \right)}{\lambda_{1n}^- (\mathcal{G}_{1n}^- - \mathcal{G}_{1n}^+)}, \quad (60)$$

$$a_{1n} = \frac{-b_{2n} \lambda_{2n}^+ \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^+ \varepsilon] \left( \frac{\eta_2}{\eta_1} \mathcal{G}_{2n}^+ - \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \mathcal{G}_{1n}^- \right) - d_{2n} \lambda_{2n}^- \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^- \varepsilon] \left( \frac{\eta_2}{\eta_1} \mathcal{G}_{2n}^- - \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \mathcal{G}_{1n}^- \right)}{\lambda_{1n}^+ (\mathcal{G}_{1n}^- - \mathcal{G}_{1n}^+)}. \quad (61)$$

Равенства (58)–(61) означают, что коэффициенты  $a_{1n}$ ,  $b_{1n}$ ,  $c_{1n}$ ,  $d_{1n}$  будут вполне определены, если удастся найти коэффициенты  $b_{2n}$  и  $d_{2n}$ . Подставляя (58)–(61) в оставшиеся два уравнения системы (52)–(57), то есть в уравнения (52) и (55), получаем замкнутую систему из двух уравнений для интересующих нас неизвестных. Ее решение есть

$$b_{2n} = \frac{B_{2n}}{\Delta}, \quad d_{2n} = \frac{D_{2n}}{\Delta}. \quad (62)$$

Явные выражения для  $B_{2n}$ ,  $D_{2n}$  и  $\Delta$  приведены в Приложении. Соотношениями (23), (27), (31)–(34), (51), (58)–(62) решение краевой задачи (11)–(22) определено полностью.

### Вискозиметрические уравнения

Зная поле скорости жидкости, нетрудно вычислить момент вязких сил, действующих на цилиндр. Сила, действующая на единицу площади поверхности твердого тела со стороны вязкой жидкости [7]

$$P_i = -\sigma_{ik} n_k = p n_i - \sigma'_{ik} n_k, \quad (63)$$

где  $\vec{n}$  – единичный вектор нормали к поверхности (внешний к поверхности жидкости),  $\sigma'_{ik}$  – вязкий тензор напряжений.

На единицу внутренней боковой поверхности тигля действует сила, направленная по касательной к поверхности и равная согласно (63),

$$P_\varphi = -\sigma'_{r\varphi} = \eta \left( \frac{\partial \hat{V}_\varphi}{\partial \hat{r}} - \frac{\hat{V}_\varphi}{\hat{r}} \right) \Big|_{\hat{r}=R} = \eta \Omega_0 e^{-\alpha t} \left( \frac{\partial v_\varphi}{\partial r} - \frac{v_\varphi}{r} \right) \Big|_{r=1}.$$

Тогда моменты сил трения  $M'_1$  и  $M'_2$ , действующие на боковую поверхность тигля со стороны жидкостей 1 и 2, будут:

$$M'_1 = -2\pi\eta_1 R^3 \gamma \Omega_0 e^{-\alpha t} \int_0^1 \left( \frac{\partial v_{1\varphi}}{\partial r} - \frac{v_{1\varphi}}{r} \right) \Big|_{r=1} dz,$$

$$M'_2 = -2\pi\eta_2 R^3 \gamma \Omega_0 e^{-\alpha t} \int_1^{1+\varepsilon} \left( \frac{\partial v_{2\varphi}}{\partial r} - \frac{v_{2\varphi}}{r} \right) \Big|_{r=1} dz.$$

Согласно (63) на единицу площади дна тигля действует касательная сила

$$P_\varphi = \sigma'_{\varphi z} = \eta_1 \Omega_0 \frac{R}{h_1} e^{-\alpha t} \left( \frac{\partial v_{1\varphi}}{\partial z} \right) \Big|_{z=0}.$$

Тогда полный момент сил трения, действующих на дно,

$$M''_1 = 2\pi\eta_1 R^3 \Omega_0 \frac{1}{\gamma} e^{-\alpha t} \int_0^1 r^2 \left( \frac{\partial v_{1\varphi}}{\partial z} \right) \Big|_{z=0} dr.$$

Таким образом, суммарный момент сил трения, действующий на внутреннюю поверхность цилиндра со стороны его жидкого заполнения, можно представить как

$$M = -2\pi\eta_1 R^3 \gamma \Omega_0 e^{-\alpha t} \{M_1 + M_2 + M_3\}, \quad (64)$$

где

$$M_1 = \int_0^1 \left( \frac{\partial v_1}{\partial r} - \frac{v_1}{r} \right) \Big|_{r=1} dz, \quad M_2 = \frac{\eta_2}{\eta_1} \int_1^{1+\varepsilon} \left( \frac{\partial v_2}{\partial r} - \frac{v_2}{r} \right) \Big|_{r=1} dz, \quad M_3 = -\frac{1}{\gamma^2} \int_0^1 r^2 \left( \frac{\partial v_1}{\partial z} \right) \Big|_{z=0} dr.$$

Вычисления с помощью полученного в предыдущем разделе поля скоростей приводят к следующим результатам:

$$M_1 = -k_1 \frac{J_2(k_1)}{J_1(k_1)} + \sum_{n=1}^{\infty} J_0(\gamma_n) \left\{ \frac{g_{1n}^+}{\lambda_{1n}^+} (a_{1n} (ch[\lambda_{1n}^+] - 1) + b_{1n} sh[\lambda_{1n}^+]) + \frac{g_{1n}^-}{\lambda_{1n}^-} (c_{1n} (ch[\lambda_{1n}^-] - 1) + d_{1n} sh[\lambda_{1n}^-]) \right\}, \quad (65)$$

$$M_2 = -\frac{\eta_2}{\eta_1} k_2 \frac{J_2(k_2)}{J_1(k_2)} \varepsilon + \frac{\eta_2}{\eta_1} \sum_{n=1}^{\infty} J_0(\gamma_n) \left\{ \frac{\mathcal{G}_{2n}^+}{\lambda_{2n}^+} b_{2n} \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^+ \varepsilon] + \frac{\mathcal{G}_{2n}^-}{\lambda_{2n}^-} d_{2n} \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^- \varepsilon] \right\}, \quad (66)$$

$$M_3 = \frac{1}{\gamma^2 \gamma_n^2} \sum_{n=1}^{\infty} J_2(\gamma_n) \{ \lambda_{1n}^+ \mathcal{G}_{1n}^+ (a_{1n} \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^+] + b_{1n} \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^+]) + \lambda_{1n}^- \mathcal{G}_{1n}^- (c_{1n} \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^-] + d_{1n} \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^-]) \}. \quad (67)$$

После вычисления момента вязких сил все оставшиеся рассуждения вполне аналогичны выполненным в классической работе [1]. Именно, если ввести так называемую функцию трения

$$L = \frac{M}{\Omega(t)} = -2\pi\eta_1 R^3 \gamma \{M_1 + M_2 + M_3\}, \quad (68)$$

то параметры колебаний заполненного тигля оказываются связанными с ней посредством следующих соотношений (вискозиметрических уравнений):

$$\frac{L'}{K} = p \cdot \left( 1 + \frac{p_o^2 + q_o^2}{p^2 + q^2} \right) - 2p_o, \quad (69)$$

$$\frac{L''}{K} = q \cdot \left( 1 - \frac{p_o^2 + q_o^2}{p^2 + q^2} \right). \quad (70)$$

Здесь  $L'$  и  $L''$  – действительная и мнимая части функции (68),  $p = \delta/\tau$  – коэффициент затухания колебаний,  $q = 2\pi/\tau$  – их циклическая частота; величины  $p_o$  и  $q_o$  имеют тот же смысл, что и  $p$  и  $q$ , но относятся к колебаниям пустого тигля.

Соотношения (68)–(70) полностью решают поставленную в работе задачу.

В заключение рассмотрим некоторые частные случаи.

1. Пусть толщина слоя верхней жидкости  $\varepsilon$  бесконечно мала. В этом пределе получаем

$$L = -2\pi\eta_1 R^3 \gamma \left\{ -k_1 \frac{J_2(k_1)}{J_1(k_1)} + 2k_1^4 \sum_{n=1}^{\infty} \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^-] \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^+] \frac{(\lambda_{1n}^{-2} - \lambda_{1n}^{+2})}{(\lambda_{1n}^- \mathcal{G}_{1n}^+ \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^-] \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^+] - \lambda_{1n}^+ \mathcal{G}_{1n}^- \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^-] \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^+]) (k_1^2 - \gamma_n^2) \lambda_{1n}^- \lambda_{1n}^+} \right\}.$$

Это выражение полностью совпадает с таковым, полученным в [4] для случая вискозиметра, заполненного однородной проводящей жидкостью и помещенного в магнитное поле.

2. Пусть  $B_0 \rightarrow 0$  или  $\sigma_i \rightarrow 0$ . Тогда получаем:

$$\begin{aligned} Na_i &= 0, & \lambda_{in}^+ &= \gamma\gamma_n, & \lambda_{in}^- &= \gamma\sqrt{\gamma_n^2 - \alpha \operatorname{Re}_i}, & (i = 1, 2) \\ \mathcal{G}_{1n}^+ &= 0, & \mathcal{G}_{2n}^+ &= 0, & \mathcal{G}_{1n}^- &= -\alpha \operatorname{Re}_1, & \mathcal{G}_{2n}^- &= -\alpha \operatorname{Re}_2. \end{aligned}$$

Функция трения примет вид

$$L = -2\pi\eta_1 R^3 \gamma \{M_1 + M_2 + M_3\},$$

где теперь:

$$M_1 = -k_1 \frac{J_2(k_1)}{J_1(k_1)} + \sum_{n=1}^{\infty} J_0(\gamma_n) \left( C_{1n} \frac{\operatorname{ch}[\lambda_{1n}^-] - 1}{\lambda_{1n}^-} + D_{1n} \frac{\operatorname{sh}[\lambda_{1n}^-]}{\lambda_{1n}^-} \right),$$

$$M_2 = -\frac{\eta_2}{\eta_1} k_2 \frac{J_2(k_2)}{J_1(k_2)} \varepsilon + \frac{\eta_2}{\eta_1} \sum_{n=1}^{\infty} J_0(\gamma_n) D_{2n} \frac{\operatorname{sh}[\lambda_{2n}^- \varepsilon]}{\lambda_{2n}^-},$$

$$M_3 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_2(\gamma_n) \lambda_{1n}^-}{\gamma^2 \gamma_n^2} (C_{1n} \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^-] + D_{1n} \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^-]),$$

$$D_{1n} = \gamma_n \left( -\xi_n + \frac{(\theta_n + \xi_n \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^-])}{\left( \frac{\lambda_{2n}^-}{\lambda_{1n}^-} \frac{\eta_2}{\eta_1} \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^- \varepsilon] \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^-] + \operatorname{ch}[\lambda_{2n}^- \varepsilon] \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^-] \right)} \right) \operatorname{ch}[\lambda_{2n}^- \varepsilon],$$

$$C_{1n} = \frac{\lambda_{2n}^- \eta_2}{\lambda_{1n}^- \eta_1} \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^- \varepsilon] \frac{\gamma_n (\theta_n + \xi_n \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^-])}{\left( \frac{\lambda_{2n}^- \eta_2}{\lambda_{1n}^- \eta_1} \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^- \varepsilon] \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^-] + \operatorname{ch}[\lambda_{2n}^- \varepsilon] \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^-] \right)},$$

$$D_{2n} = \frac{\gamma_n (\theta_n + \xi_n \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^-])}{\frac{\lambda_{2n}^- \eta_2}{\lambda_{1n}^- \eta_1} \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^- \varepsilon] \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^-] + \operatorname{ch}[\lambda_{2n}^- \varepsilon] \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^-]}.$$

Этот результат совпадает с найденным в [2] для вискозиметра, заполненного двумя несмешивающимися жидкостями.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ-Урал (№ 01-01-96424).*

#### Литература

1. Швидковский Е.Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. – М.: ГИТТЛ, 1955. – 206 с.
2. Бескачко В.П., Вяткин Г.П., Писарев Н.М., Щека А.И. Влияние поверхностных пленок на результаты измерения вязкости по методу Швидковского. 1. Теория // Расплавы. – 1990. – № 6. – С. 3–8.
3. Бескачко В.П., Вяткин Г.П., Писарев Н.М., Щека А.И. Влияние поверхностных пленок на результаты измерения вязкости по методу Швидковского. 2. Численные эксперименты // Расплавы. – 1990. – № 6. – С. 9–16.
4. Бескачко В.П., Вяткин Г.П., Писарев Н.М., Хисматулин М.Б. Крутильные колебания цилиндра, заполненного проводящей жидкостью в осевом магнитном поле // Расплавы. – 1991. – № 5. – С. 31–38.
5. Бескачко В.П., Вяткин Г.П., Писарев Н.М., Хисматулин М.Б. Теория крутильного вискозиметра, помещенного в осевое магнитное поле // Магнитная гидродинамика. – 1992. – № 2. – С. 65–70.
6. Бескачко В.П., Хисматулин М.Б. Крутильный вискозиметр в осевом магнитном поле: эксперимент // Магнитная гидродинамика. – 1993. – № 1. – С. 117–122.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. – М.: Наука, 1986. – 736 с.

*Поступила в редакцию 25 апреля 2003 года*



$$\begin{aligned}
B_{2n} = & \lambda_{1n}^+ \lambda_{1n}^- \gamma_n \theta_n (\mathcal{G}_{1n}^- - \mathcal{G}_{1n}^+) \left\{ -\lambda_{2n}^- \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^- \varepsilon] \left( \frac{\eta_2}{\eta_1} \mathcal{G}_{2n}^- - \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \mathcal{G}_{1n}^- \right) \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^+] + \right. \\
& + \lambda_{2n}^- \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^- \varepsilon] \left( \frac{\eta_2}{\eta_1} \mathcal{G}_{2n}^- - \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \mathcal{G}_{1n}^+ \right) \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^-] - \\
& - \lambda_{1n}^+ \operatorname{ch}[\lambda_{2n}^- \varepsilon] (\mathcal{G}_{2n}^- - \mathcal{G}_{1n}^-) \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^+] + \lambda_{1n}^- \operatorname{ch}[\lambda_{2n}^- \varepsilon] (\mathcal{G}_{2n}^- - \mathcal{G}_{1n}^+) \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^-] \left. \right\} + \\
& + \lambda_{1n}^+ \xi_n \left\{ \gamma_n + \mathcal{G}_{1n}^- \frac{1}{\gamma_n} \right\} \cdot \left\{ \lambda_{2n}^- \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^- \varepsilon] \left( \frac{\eta_2}{\eta_1} \mathcal{G}_{2n}^- - \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \mathcal{G}_{1n}^- \right) \lambda_{1n}^- \mathcal{G}_{1n}^+ + \right. \\
& + \lambda_{2n}^- \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^- \varepsilon] \left( \frac{\eta_2}{\eta_1} \mathcal{G}_{2n}^- - \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \mathcal{G}_{1n}^+ \right) (\lambda_{1n}^+ \mathcal{G}_{1n}^- \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^-] \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^+] - \lambda_{1n}^- \mathcal{G}_{1n}^+ \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^-] \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^+]) + \\
& + \lambda_{1n}^- \operatorname{ch}[\lambda_{2n}^- \varepsilon] (\mathcal{G}_{2n}^- - \mathcal{G}_{1n}^+) (\lambda_{1n}^+ \mathcal{G}_{1n}^- \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^-] \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^+] - \lambda_{1n}^- \mathcal{G}_{1n}^+ \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^-] \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^+]) \left. \right\} + \\
& + \lambda_{1n}^- \xi_n \left\{ \gamma_n + \mathcal{G}_{1n}^+ \frac{1}{\gamma_n} \right\} \cdot \left\{ \lambda_{2n}^- \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^- \varepsilon] \left( \frac{\eta_2}{\eta_1} \mathcal{G}_{2n}^- - \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \mathcal{G}_{1n}^+ \right) \lambda_{1n}^+ \mathcal{G}_{1n}^- + \right. \\
& + \lambda_{2n}^- \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^- \varepsilon] \left( \frac{\eta_2}{\eta_1} \mathcal{G}_{2n}^- - \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \mathcal{G}_{1n}^- \right) (\lambda_{1n}^- \mathcal{G}_{1n}^+ \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^+] \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^-] - \lambda_{1n}^+ \mathcal{G}_{1n}^- \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^+] \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^-]) + \\
& + \lambda_{1n}^+ \operatorname{ch}[\lambda_{2n}^- \varepsilon] (\mathcal{G}_{2n}^- - \mathcal{G}_{1n}^-) (\lambda_{1n}^- \mathcal{G}_{1n}^+ \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^+] \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^-] - \lambda_{1n}^+ \mathcal{G}_{1n}^- \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^+] \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^-]) \left. \right\} \\
D_{2n} = & -\lambda_{1n}^+ \lambda_{1n}^- \gamma_n \theta_n (\mathcal{G}_{1n}^- - \mathcal{G}_{1n}^+) \left\{ -\lambda_{2n}^+ \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^+ \varepsilon] \left( \frac{\eta_2}{\eta_1} \mathcal{G}_{2n}^+ - \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \mathcal{G}_{1n}^- \right) \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^+] + \right. \\
& + \lambda_{2n}^+ \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^+ \varepsilon] \left( \frac{\eta_2}{\eta_1} \mathcal{G}_{2n}^+ - \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \mathcal{G}_{1n}^+ \right) \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^-] - \\
& - \lambda_{1n}^+ \operatorname{ch}[\lambda_{2n}^+ \varepsilon] (\mathcal{G}_{2n}^+ - \mathcal{G}_{1n}^-) \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^+] + \lambda_{1n}^- \operatorname{ch}[\lambda_{2n}^+ \varepsilon] (\mathcal{G}_{2n}^+ - \mathcal{G}_{1n}^+) \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^-] \left. \right\} - \\
& - \lambda_{1n}^+ \xi_n \left\{ \gamma_n + \mathcal{G}_{1n}^- \frac{1}{\gamma_n} \right\} \cdot \left\{ \lambda_{2n}^+ \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^+ \varepsilon] \left( \frac{\eta_2}{\eta_1} \mathcal{G}_{2n}^+ - \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \mathcal{G}_{1n}^- \right) \lambda_{1n}^- \mathcal{G}_{1n}^+ + \right. \\
& + \lambda_{2n}^+ \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^+ \varepsilon] \left( \frac{\eta_2}{\eta_1} \mathcal{G}_{2n}^+ - \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \mathcal{G}_{1n}^+ \right) (\lambda_{1n}^+ \mathcal{G}_{1n}^- \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^-] \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^+] - \lambda_{1n}^- \mathcal{G}_{1n}^+ \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^-] \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^+]) + \\
& + \lambda_{1n}^- \operatorname{ch}[\lambda_{2n}^+ \varepsilon] (\mathcal{G}_{2n}^+ - \mathcal{G}_{1n}^+) (\lambda_{1n}^+ \mathcal{G}_{1n}^- \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^-] \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^+] - \lambda_{1n}^- \mathcal{G}_{1n}^+ \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^-] \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^+]) \left. \right\} - \\
& - \lambda_{1n}^- \xi_n \left\{ \gamma_n + \mathcal{G}_{1n}^+ \frac{1}{\gamma_n} \right\} \cdot \left\{ \lambda_{2n}^+ \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^+ \varepsilon] \left( \frac{\eta_2}{\eta_1} \mathcal{G}_{2n}^+ - \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \mathcal{G}_{1n}^+ \right) \lambda_{1n}^+ \mathcal{G}_{1n}^- + \right. \\
& + \lambda_{2n}^+ \operatorname{sh}[\lambda_{2n}^+ \varepsilon] \left( \frac{\eta_2}{\eta_1} \mathcal{G}_{2n}^+ - \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \mathcal{G}_{1n}^- \right) (\lambda_{1n}^- \mathcal{G}_{1n}^+ \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^+] \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^-] - \lambda_{1n}^+ \mathcal{G}_{1n}^- \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^+] \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^-]) + \\
& + \lambda_{1n}^+ \operatorname{ch}[\lambda_{2n}^+ \varepsilon] (\mathcal{G}_{2n}^+ - \mathcal{G}_{1n}^-) (\lambda_{1n}^- \mathcal{G}_{1n}^+ \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^+] \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^-] - \lambda_{1n}^+ \mathcal{G}_{1n}^- \operatorname{sh}[\lambda_{1n}^+] \operatorname{ch}[\lambda_{1n}^-]) \left. \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta = & \lambda_{2n}^+ sh[\lambda_{2n}^+ \varepsilon] \lambda_{2n}^- sh[\lambda_{2n}^- \varepsilon] (\lambda_{1n}^+ \mathcal{G}_{1n}^- sh[\lambda_{1n}^-] ch[\lambda_{1n}^+] - \lambda_{1n}^- \mathcal{G}_{1n}^+ ch[\lambda_{1n}^-] sh[\lambda_{1n}^+]) \frac{\sigma_2 \eta_2}{\sigma_1 \eta_1} (\mathcal{G}_{1n}^+ - \mathcal{G}_{1n}^-) (\mathcal{G}_{2n}^- - \mathcal{G}_{2n}^+) + \\
 & + \lambda_{1n}^+ ch[\lambda_{2n}^+ \varepsilon] \lambda_{1n}^- ch[\lambda_{2n}^- \varepsilon] (\lambda_{1n}^+ \mathcal{G}_{1n}^- ch[\lambda_{1n}^-] sh[\lambda_{1n}^+] - \lambda_{1n}^- \mathcal{G}_{1n}^+ sh[\lambda_{1n}^-] ch[\lambda_{1n}^+]) (\mathcal{G}_{1n}^+ - \mathcal{G}_{1n}^-) (\mathcal{G}_{2n}^- - \mathcal{G}_{2n}^+) + \\
 & + \lambda_{2n}^+ sh[\lambda_{2n}^+ \varepsilon] ch[\lambda_{2n}^- \varepsilon] \lambda_{1n}^- \left( \frac{\eta_2}{\eta_1} \mathcal{G}_{2n}^+ - \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \mathcal{G}_{1n}^- \right) \left\{ -(\mathcal{G}_{2n}^- - \mathcal{G}_{1n}^-) \lambda_{1n}^+ \mathcal{G}_{1n}^+ + \right. \\
 & + (\mathcal{G}_{2n}^- - \mathcal{G}_{1n}^+) (\lambda_{1n}^+ \mathcal{G}_{1n}^- ch[\lambda_{1n}^-] ch[\lambda_{1n}^+] - \lambda_{1n}^- \mathcal{G}_{1n}^+ sh[\lambda_{1n}^-] sh[\lambda_{1n}^+]) \left. \right\} + \\
 & + \lambda_{2n}^+ sh[\lambda_{2n}^+ \varepsilon] ch[\lambda_{2n}^- \varepsilon] \lambda_{1n}^+ \left( \frac{\eta_2}{\eta_1} \mathcal{G}_{2n}^+ - \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \mathcal{G}_{1n}^+ \right) \left\{ -(\mathcal{G}_{2n}^- - \mathcal{G}_{1n}^+) \lambda_{1n}^- \mathcal{G}_{1n}^- + \right. \\
 & + (\mathcal{G}_{2n}^- - \mathcal{G}_{1n}^-) (\lambda_{1n}^- \mathcal{G}_{1n}^+ ch[\lambda_{1n}^+] ch[\lambda_{1n}^-] - \lambda_{1n}^+ \mathcal{G}_{1n}^- sh[\lambda_{1n}^+] sh[\lambda_{1n}^-]) \left. \right\} + \\
 & + \lambda_{2n}^- sh[\lambda_{2n}^- \varepsilon] ch[\lambda_{2n}^+ \varepsilon] \lambda_{1n}^+ (\mathcal{G}_{2n}^+ - \mathcal{G}_{1n}^-) \left\{ \left( \frac{\eta_2}{\eta_1} \mathcal{G}_{2n}^- - \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \mathcal{G}_{1n}^- \right) \lambda_{1n}^- \mathcal{G}_{1n}^+ + \right. \\
 & + \left. \left( \frac{\eta_2}{\eta_1} \mathcal{G}_{2n}^- - \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \mathcal{G}_{1n}^+ \right) (\lambda_{1n}^+ \mathcal{G}_{1n}^- sh[\lambda_{1n}^-] sh[\lambda_{1n}^+] - \lambda_{1n}^- \mathcal{G}_{1n}^+ ch[\lambda_{1n}^-] ch[\lambda_{1n}^+]) \right\} + \\
 & + \lambda_{2n}^- sh[\lambda_{2n}^- \varepsilon] ch[\lambda_{2n}^+ \varepsilon] \lambda_{1n}^- (\mathcal{G}_{2n}^+ - \mathcal{G}_{1n}^+) \left\{ \left( \frac{\eta_2}{\eta_1} \mathcal{G}_{2n}^- - \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \mathcal{G}_{1n}^+ \right) \lambda_{1n}^+ \mathcal{G}_{1n}^- + \right. \\
 & + \left. \left( \frac{\eta_2}{\eta_1} \mathcal{G}_{2n}^- - \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \mathcal{G}_{1n}^- \right) (\lambda_{1n}^- \mathcal{G}_{1n}^+ sh[\lambda_{1n}^+] sh[\lambda_{1n}^-] - \lambda_{1n}^+ \mathcal{G}_{1n}^- ch[\lambda_{1n}^+] ch[\lambda_{1n}^-]) \right\}
 \end{aligned}$$

## ПРЕВРАЩЕНИЕ В ЦИРКОНИИ ПРИ УСКОРЕННОМ ОХЛАЖДЕНИИ

Д.А. Мирзаев, В.М. Счастливец, В.Г. Ульянов, К.Ю. Окишев,  
И.Л. Яковлева, Т.И. Табатчикова, В.М. Умова

Изучено влияние скорости охлаждения в диапазоне от 100 до  $5 \cdot 10^5$  К/с на температуру начала ОЦК→ГПУ полиморфного превращения в цирконии. Показано, что в цирконии, как и во многих других полиморфных металлах (Ti, Fe), имеются три кинетических ступени превращения, отличающиеся температурой начала (800; 640 и 520 °С), структурой (массивная или корзиночная, дислокационный мартенсит и двойникованный мартенсит) и микротвёрдостью. Такая ступенчатость может быть объяснена на основе теории кинетических ступеней фазовых превращений А.Л. Ройтбурда.

Цирконий является основой большой группы сплавов, упрочняемых при термической обработке, базирующейся на полиморфном  $\beta \rightarrow \alpha$  переходе. Высокотемпературная  $\beta$ -фаза имеет объемно-центрированную кубическую решетку, тогда как низкотемпературная  $\alpha$ -фаза – гексагональную плотноупакованную решетку с отношением параметров  $c/a = 1,593$  немного меньшим, чем 1,633 для идеальной упаковки. В равновесных условиях температура полиморфного  $\beta \rightarrow \alpha$  превращения составляет 862 °С [1].

Поскольку охлаждение в ходе термической обработки происходит с различными скоростями, то возникает естественный вопрос о влиянии скорости охлаждения на температуру  $\beta \rightarrow \alpha$  превращения и структуру кристаллов  $\alpha$ -фазы, тем более, что наше исследование аналогичного превращения в титане [2] выявило существование нескольких кинетико-морфологических ступеней превращения. Ранние исследования закалки циркония были ограничены скоростями охлаждения до 5000 К/с. В табл. 1 представлены результаты измерения  $T_n^{\beta \rightarrow \alpha}$  в цирконии по данным нескольких работ.

Таблица 1

Температура  $\beta \rightarrow \alpha$  превращения в чистом цирконии

Температура и время выдержки	Среда $\beta$ -отжига	Тип термопары	Способ присоединения термопары	Температурная остановка		Источник
				малая скорость (~100 К/с)	большая скорость (~3000 К/с)	
Не указана; 5...10 с	Гелий	Хромель-алюмель	Приваривали спай-«сэндвич»	~860	~850	[3]
1000°C; больше 45 с	Гелий	Pt-Pt/Rh	Проволочки приваривали к разным сторонам образца	~845	~790	[4]
990°C; 30...60 с	Вакуум 0,5 мкторр	Хромель-алюмель	Приваривали спай-«сэндвич»	~840	~820	[5]
900...940°C; 5 мин	Вакуум 0,5 мкторр	Хромель-алюмель	Проволочки приваривали к разным сторонам образца	~860	~780	[6]
1000°C; 10 с	Вакуум	Хромель-алюмель	Раздельная приварка на расстоянии 1 мм	~860	~800	Данная работа

Влияние скорости охлаждения на температуру превращения отмечают все авторы, но темп снижения этой температуры при возрастании скорости охлаждения оказался неодинаковым. Существует мнение [7], что на результаты измерения влияют содержания водорода и кислорода, а также метод приварки регистрирующих температуру термопар. Когда термопарные провода приварены раздельно, то тепловая инерция термопары уменьшается, а измеряемые температуры фиксируются выше, чем при использовании приваренного спая («сэндвича»).

В отношении характера полиморфного  $\beta \rightarrow \alpha$  перехода в чистом цирконии, как и в титане, нет единого мнения. По-видимому, здесь тоже возможны два механизма превращения: нормальный и мартенситный. Р.И. Гарбер с сотрудниками показали [8], что при медленном охлаждении из  $\beta$ -области в очищенном цирконии образуются равноосные зерна  $\alpha$ -фазы. Нормальный механизм превращения наряду со спиральным механизмом бокового роста отмечен этими же авторами в работе [9]. При быстром охлаждении  $\beta \rightarrow \alpha$  превращение носит сдвиговый характер, причем ориентационная связь решеток исходной и образующейся фаз выражается соотношениями Бургерса [10–12].

Отметим, что сдвиговое превращение у циркония технической чистоты наблюдалось при всех, в том числе очень малых, скоростях охлаждения [11, 12]. Напротив, в цирконии с очень низкой концентрацией кислорода (0,03%), по данным [4], игольчатая структура не проявилась даже при ускоренном охлаждении. Кристаллы  $\alpha$ -циркония имели вид равноосных зерен.

При закалке циркониевых сплавов, как и в сплавах титана, наблюдаются метастабильные фазы  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  $\omega$  и остаточная  $\beta$ -фаза [13]. Наиболее важная для настоящего исследования  $\alpha'$ -фаза образуется при закалке из  $\beta$ -области в малолегированных сплавах и представляет собой пересыщенный твердый раствор легирующего элемента в ГПУ решетке циркония. Габитусная плоскость кристаллов мартенсита –  $\{334\}_\beta$ .

Структура  $\alpha'$ -фазы в циркониевых сплавах может быть двух типов: с увеличением содержания легирующих элементов происходит постепенный переход от структуры массивного (реечного) мартенсита, содержащей дислокации, к структуре, состоящей из двойникованных мартенситных пластин [13]. В работах [14, 15] со сплавами Zr + (1...2) ат. %Cr + (0,1...0,16) ат. %Fe установлены два плато температур превращения. Это дает некоторые основания считать, что при закалке чистого циркония возможны изменения морфологии.

Итак, целью исследования являлось выяснение, зависит ли температура  $\beta \rightarrow \alpha$  превращения и морфология  $\alpha$ -кристаллов от скорости охлаждения при непрерывном изменении последней в интервале от 100 до  $3 \cdot 10^5$  К/с.

### Материал и методика исследования

Изготовление образцов. Материалом исследования являлся цирконий, изготовленный ионным методом и переплавленный в установке электронно-лучевого нагрева. Слиточки металла разрезали на пластины толщиной 2 мм и прокатывали в ленту толщиной 0,3 мм с промежуточными отжигами в вакууме. Окончательный отжиг после прокатки проводился в вакууме ( $3 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст.) при температуре 1000 °С с в течение 10 мин с последующим охлаждением в кварцевой трубке после откачки печи. Из полученной ленты были вырезаны образцы прямоугольной формы длиной 20 мм и шириной 6 мм, которые механически утоняли до толщины 0,15 мм.

Установка для охлаждения. Установка для высокоскоростного охлаждения представляла собой вакуумный пост, где под стеклянным колпаком помещались нагревательное устройство, питающееся переменным током, и сопло, направляющее на образец охлаждающую струю. Для впуска охлаждающей смеси в вакуумную схему был использован электрогидроклапан (ЭГК). К управляющему механизму ЭГК подводили давление, а к выходному клапану была приварена камера, в которую заливали, в зависимости от требуемой скорости охлаждения, спирт, дистиллированную воду, раствор соли в воде, или наполняли объем камеры газом. К этой камере подводили давление от баллона с аргоном и регулировали его редуктором в пределах от 1 до 25 атм.

Охлаждение струей жидкости имеет значительное преимущество в отношении интенсивности теплоотвода перед спокойным охлаждением, что обусловлено, главным образом, устранением стадии пленочного кипения при струйном охлаждении. Благодаря этому коэффициент внешней теплоотдачи увеличивается в 10...70 раз. Заметим, что определенному составу охлаждающей жидкости соответствует свой интервал скоростей охлаждения. Струя аргона, подаваемая на образец толщиной 0,14 мм под давлением от 5 до 25 атм., охлаждает его со скоростями от  $5 \cdot 10^3$  до  $16 \cdot 10^3$  К/с. Этот интервал скоростей охлаждения в его верхней части перекрывается с интервалом, достигаемым при охлаждении в спирте ( $15 \cdot 10^3$ ... $150 \cdot 10^3$  К/с). Еще более высокие скорости охлаждения достигаются при охлаждении водой, и еще более высокие – при охлаждении 10%-ным раствором NaCl в воде. Например, охлаждение водой под давлением 15 атм дает скорость охлаждения  $200 \cdot 10^3$  К/с, а охлаждение 10%-ным раствором NaCl в воде, подаваемым под давлением 22 атм, дает скорость охлаждения  $470 \cdot 10^3$  К/с.

**Методика эксперимента.** Образец устанавливался в зажимах электронагревателя; к образцу приваривались отдельно на расстоянии примерно 1 мм расплющенные провода диаметром 0,06 мм хромель-алюмелевой термопары, которая присоединялась к схеме с включившимся в нее шлейфовым осциллографом Н-102.

Образец быстро нагревался электротоком до температуры 1000 °С, выдерживался при этой температуре около 10 с, после чего нагрев отключали, и одновременно включали схему ЭГК, выплескивающей на образец струю газа или жидкости. В этот же момент осциллограф Н-102 подключался к схеме и на фотопленке в нем происходила запись температуры образца в зависимости от времени. Температура превращения определялась как точка перегиба на термической кривой, обусловленного тепловым эффектом фазового перехода. Инерционность установки была вымерена раньше [2] по смещению точки Кюри железа, положение которой не должно зависеть от скорости охлаждения.

При скоростях охлаждения  $\sim 300 \cdot 10^3$  К/с смещение точки Кюри составляло около 40 °С. Соответствующие поправки были внесены в экспериментальные данные. Случайная ошибка, оцененная как среднее квадратичное отклонение от среднего для 40 измерений, составляла  $\pm 10$  °С.

Металлографические исследования ставили целью анализ структуры и морфологии  $\alpha$ -фазы циркония. Для приготовления шлифов циркония использована механическая полировка с применением алмазной пасты. Для выявления структуры шлифы протравливали в реактиве: 20 мл HF, 20 мл HNO<sub>3</sub>, 20 мл H<sub>2</sub>O.

Измерение микротвердости охлажденных образцов проводили на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 г.

Рентгеновский фазовый анализ закаленных образцов проводился на дифрактометре ДРОН-2 в кобальтовом излучении при скорости вращения образца 0,5 град/с с записью кривых интенсивности на диаграммную ленту потенциометра. Фазовый анализ проводили сопоставлением межплоскостных расстояний, рассчитанных по дифрактограмме, со стандартными табличными данными.

### Результаты исследования и их обсуждение

Влияние скорости охлаждения на температуру начала полиморфного ОЦК→ГПУ превращения в цирконии показано на рис. 1. График этой зависимости разделен на три участка, причем оба нижних выражаются горизонтальными отрезками. Можно сказать, что у циркония наблюдается несколько температурных ступеней  $\beta \rightarrow \alpha$  превращения, подобно тому, как это обнаружено ранее для железа [16] и титана [2].

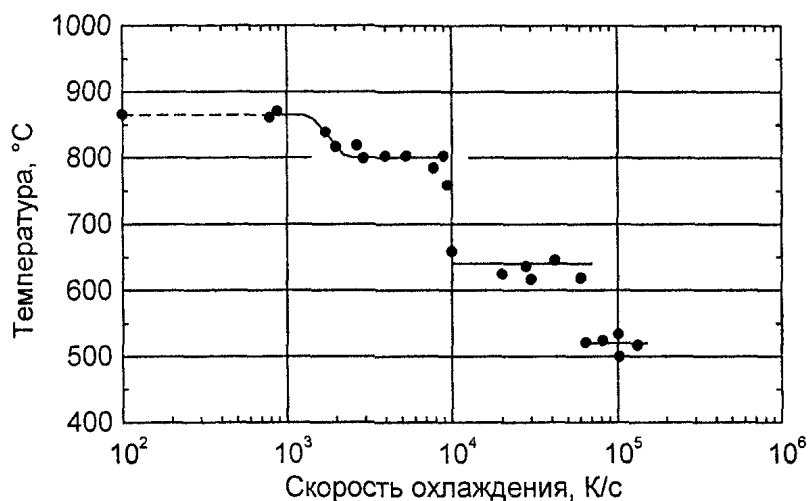


Рис. 1. Зависимость температуры начала  $\beta \rightarrow \alpha$  превращения в цирконии от скорости охлаждения

Первая ступень у циркония, как и у титана, имеет наклонный, ниспадающий участок температуры превращения, который при использовании логарифмического масштаба для скорости охлаждения оказывается на рис. 1 сильно сжатым. При скорости охлаждения, приблизительно равной  $4 \cdot 10^3$  К/с, ниспадающий участок переходит в горизонтальный (плато) и заканчивается при скорости охлаждения порядка  $10^4$  К/с. Эту скорость можно считать критической, то есть скоро-

стью, при которой подавляется первая ступень превращения.. Заметим, что несколько экспериментальных точек, расположенных ниже 800°C, свидетельствуют, вероятно, о том, что спуск вниз по температуре со ступени I на ступень II является хотя и крутым, но не дискретным.

При скоростях охлаждения, превышающих  $10^4$  К/с, температура превращения опускается до 640 °С. Начинается реализация второй ступени превращения, но сама температура превращения от скорости не зависит. Графически это отражается горизонталью, то есть плато температур. На термограммах охлаждения образцов для этой ступени часто обнаруживаются два перегиба. Если нанести точки повторного перегиба на график, то они оказываются расположенными на одной горизонтали под вторым плато. На этой же горизонтали располагаются и точки температур  $\beta \rightarrow \alpha$  превращения для скоростей превращения, превышающих  $V_{кр} = 60 \cdot 10^3$  К/с. Следовательно, вторая и третья ступени довольно сильно перекрываются по скоростям охлаждения. Для титана  $V_{кр} = 75 \cdot 10^3$  К/с.

Положение третьего плато по шкале температур для циркония 520 °С, для титана – 560 °С.

Следует отметить, что несколько экспериментальных точек для  $T_n^{\beta \rightarrow \alpha}$  расположены при 430 °С. Возможно, что у циркония имеется еще одна низкотемпературная ступень перехода. Но она фиксируется в основном по вторым перегибам термических кривых, тогда как первые соответствуют температуре 520 °С (ступень III). Мы полагаем, что для надежного выявления нижней ступени нужны дополнительные исследования. Соответственно далее мы не будем учитывать эту ступень.

Из теории фазовых превращений [17] известно, что чем больше скорость зарождения фазы и больше скорость роста ее зародышей, тем больше должна быть скорость охлаждения для подавления этих процессов при переохлаждении материнской фазы. Поэтому можно считать, что объемная скорость превращения увеличивается при переходе от одной ступени к другой (I→II→III). Поскольку третью ступень, как будто, переохладить не удастся, то можно принять, что  $\beta \rightarrow \alpha$  превращение на этой ступени является атермическим, в то время, как для верхних ступеней оно должно быть классифицировано как быстрая изотермическая реакция, то есть как превращение, для реализации которого необходимо время.

Ниже будут рассмотрены морфологии  $\alpha$ -фазы, возникающие у этих металлов. Отметим только, что превращение по третьей и второй ступени, а также по первой ступени при скоростях охлаждения, больших 0,1 К/с, создает мартенситоподобную структуру. В этом смысле можно сказать, что у циркония имеются три мартенситные точки. Существует очень большое сходство во влиянии скорости охлаждения на  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращение в железе с влиянием ее на  $\beta \rightarrow \alpha$  превращение в цирконии и титане. Несмотря на различия атомной структуры ее изменение при полиморфном переходе в железе, титане и цирконии обладает целым рядом сходных черт (табл. 2).

Таблица 2

Некоторые физические свойства титана, циркония и железа [18]

Металл	Ti	Zr	Fe
Параметры кристаллической решетки, Å	$\alpha$ (ГПУ) $a = 2,9564; c = 4,6933$ $\beta$ (ОЦК) $a = 3,3132$	$\alpha$ (ГПУ) $a = 3,2377; c = 5,1581$ $\beta$ (ОЦК) $a = 3,6163$	$\alpha$ (ОЦК) $a = 2,8664$ $\gamma$ (ГЦК) $a = 3,6468$
Температура полиморфного превращения, °С	882	862	911
Объемный эффект превращения, %	-0,17	-0,60	1
Модуль нормальной упругости, ГПа	112	84	210

Прежде всего, эти металлы имеют близкие температуры превращения в равновесных условиях (вблизи 900 °С), во-вторых, наблюдается однотипное изменение этой температуры при увеличении скорости охлаждения, которое сводится к появлению трех (цирконий и титан) или четырех (железо) кинетических ступеней, лежащих при довольно близких температурах. Напомним, что для

железа первая ступень располагается при 820 °С, вторая – при 720 °С, третья – при 540 °С, четвертая – при 420 °С. Напрашивается вывод, что температуры ступеней в этих металлах в значительной мере определяются положением равновесных температур превращения. Иначе трудно понять, почему у этих металлов, имеющих совершенно разные объемные эффекты превращения, разные модули упругости, различные атомные механизмы превращения, должны быть близкими температуры ступеней. Пока трудно предложить строгое объяснение не только расположению ступеней по шкале температур, но и даже указать причины появления такой ступенчатости. В литературе обсуждаются две точки зрения. В работах [16, 19] высказано предположение о том, что появление ступенчатости в сплавах железа связано с зарождением на дефектах разной мощности. Поскольку с понижением температуры критический размер зародыша уменьшается, то центрами зарождения могут быть все более мелкие структурные дефекты. Если бы эта гипотеза была справедлива, то, несомненно, выявилось бы влияние модуля сдвига на понижение температуры. Однако из данных табл. 2 видно, что цирконий имеет по сравнению с железом модуль упругости в два с половиной раза меньший, но это почти не повлияло на положение температуры превращения.

Следовательно, роль модуля упругости, а значит, и упругой энергии дефекта, на котором происходит зарождение, оказывается несущественной. Другой теорией [20, 21] предполагается, что появление кинетических ступеней связано с различным механизмом релаксации упругих напряжений вблизи идеально когерентного зародыша. Представим себе, что зародыш  $\alpha$ -фазы сопрягается с матрицей по плоскостям с близкой атомной структурой. Однако если атомные объемы фаз неодинаковы, то возникнут упругие напряжения, которые будут увеличиваться по мере роста зародыша. Это соответствие характеризуется очень малой величиной поверхностного натяжения и большим уровнем внутренней упругой энергии. Чтобы понизить внутреннюю упругую энергию при когерентном зарождении, необходимо внутреннее скольжение, которое должно уменьшить упругие напряжения. Однако при этом на поверхности возникнут кольца межфазных дислокаций, обусловленных этим скольжением. Происходит своеобразная перекачка упругой энергии в поверхностную. Ройтбурд [20] предполагает, что внутренняя добавочная деформация может происходить скольжением по одной или нескольким системам либо двойникованием. Все эти варианты различаются величиной межфазного натяжения и упругой энергии. Чем больше степень релаксации напряжений, тем больше барьер зарождения и больше величина термической активации, которая должна этот барьер преодолеть. Поэтому в соответствии с этой теорией первая ступень должна представлять собой случай полной релаксации, когда пластическая деформация столь велика, что когерентность сопряжения полностью нарушается. Неупорядоченный рост может быть легко подавлен при увеличении темпа охлаждения, поскольку энергия активации движения некогерентной границы велика и достигает энергии активации самодиффузии. Следующая кинетическая ступень должна быть связана с внутренним скольжением по одной или нескольким системам, третья ступень – с двойникованием совместно со скольжением или без него.

Эта теория объясняет ступенчатость полиморфных превращений, но предполагает, что морфология низкотемпературной фазы должна изменяться от ступени к ступени, поскольку меняется характер внутренней деформации. В железе и его сплавах в то же время не обнаруживается резкого изменения морфологии  $\alpha$ -фазы при переходе от второй ступени к четвертой. Можно сделать вывод, что ни одна из существующих теорий не дает строгого объяснения всех закономерностей. Необходимо дополнительное накопление экспериментальных данных, которые бы позволили более четко выяснить роль внутренних дефектов и релаксаций в формировании продуктов превращения на разных ступенях.

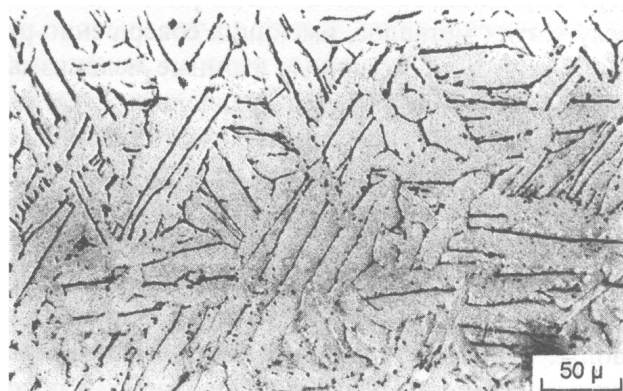
Структура  $\alpha$ -циркония. В работе [8] показано, что при очень малых скоростях охлаждения в цирконии наблюдается неупорядоченный рост  $\alpha$ -фазы. Такие очень малые скорости охлаждения для циркония в нашей работе не изучались. Микроструктура, приведённая на рис. 2а, относится к скорости охлаждения 1 К/с. Она напоминает структуру массивного, неупорядоченного роста. Однако в сплошных полях заметны параллельные полосы, свидетельствующие о том, что рост этих полей  $\alpha$ -циркония шёл последовательным образованием рейкообразных кристаллов, но границы между ними проявились нерезко. Структура другого образца (рис. 2б), охлаждённого с такой же скоростью, представлена короткими рейкообразными кристаллами, имеющими по крайней мере шесть различных ориентировок. Заметна тенденция к образованию пакетов из 3...7 рек. Некоторые рейки явно переплетены. Видимо, эту структуру всё же можно охарактеризовать



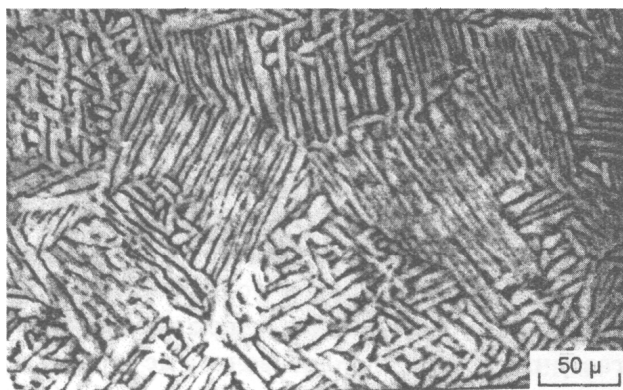
как структуру «корзиночного плетения», часто встречающуюся в сплавах циркония и титана [13]. Микротвёрдость  $\alpha$ -циркония, охлаждённого со скоростью 1 К/с, составляет 1300 МПа.



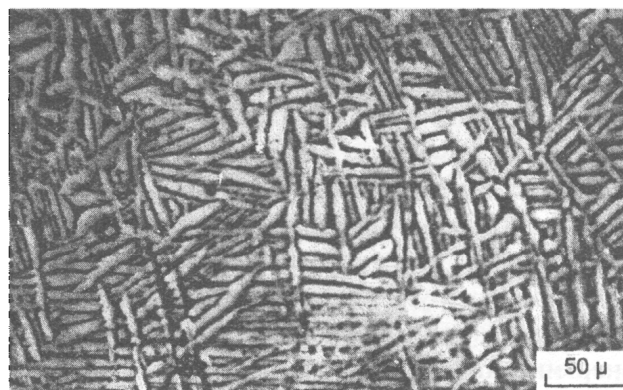
а)



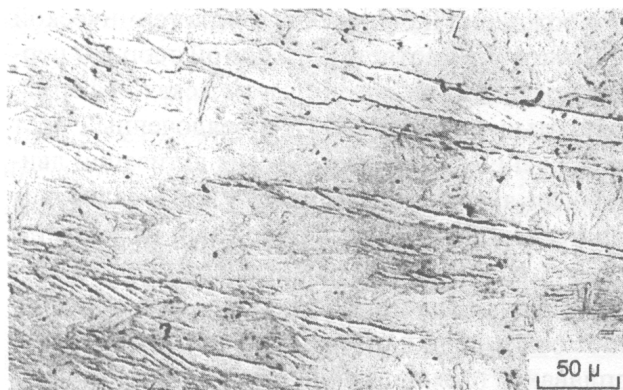
б)



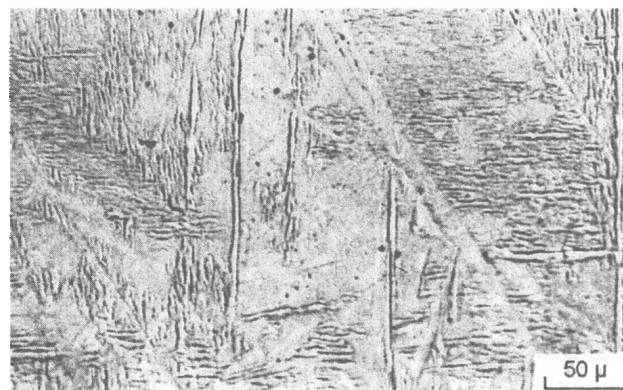
в)



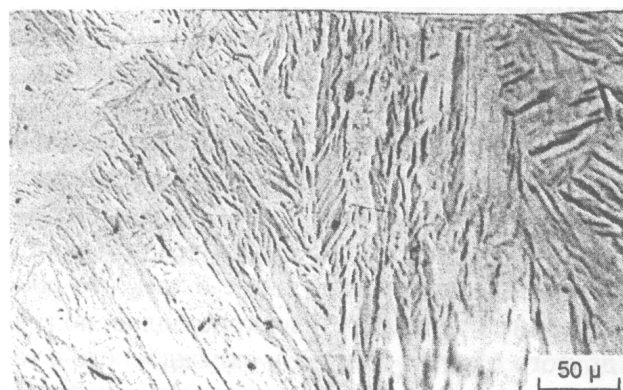
г)



д)



е)



ж)



з)

Рис. 2. Микроструктура циркония после охлаждения с различными скоростями: а), б) 1 К/с; в), г) 1000 К/с; д), е)  $18 \cdot 10^3$  К/с; ж)  $70 \cdot 10^3$  К/с; з)  $130 \cdot 10^3$  К/с



Отчётливо выраженная «корзиночная» структура наблюдалась при скоростях охлаждения от 100 до  $10^4$  К/с, относящихся к ступени I. При увеличении скорости охлаждения рейки становятся тоньше (рис. 2в), и проявляется тенденция к образованию пакетов параллельных реек (рис. 2г). Микротвёрдость составляет 1900 МПа. До конца первой ступени структура  $\alpha$ -циркония не изменяется, а при скоростях охлаждения, превышающих  $V_{кр}^1$ , когда температура превращения понижается до 650 °С, возникает новый тип кристаллов – длинные пластины мартенсита (рис. 2д, е), рассекающие  $\beta$ -зерно на полосы, а между ними возникают более мелкие пластины, заполняющие пространство между крупными. При скоростях охлаждения менее  $40 \cdot 10^3$  К/с большие пластины не имеют двойников. Можно говорить о дислокационном  $\alpha$ -мартенсите. Но при охлаждении из  $\beta$ -области со скоростями выше  $50 \cdot 10^3$  К/с на кристаллах появляются поперечные полосы, свидетельствующие о двойниковании. Кристаллы  $\alpha$ -циркония, образующиеся на третьей ступени, содержат двойники (рис. 2ж), а иногда пакеты коротких параллельных двойниково связанных кристаллов (рис. 2з), описанные в [13]. Микротвёрдость такой структуры достигает 3000 МПа.

Кривая зависимости микротвёрдости циркония от скорости охлаждения (рис. 3) показывает, что переход от первой ступени ко второй даёт резкое увеличение микротвёрдости, в то время как переходы от второй к третьей ступеням не вызывает скачкообразного повышения микротвёрдости, что, вероятно, связано с перекрытием ступеней и образованием смешанных структур циркония.

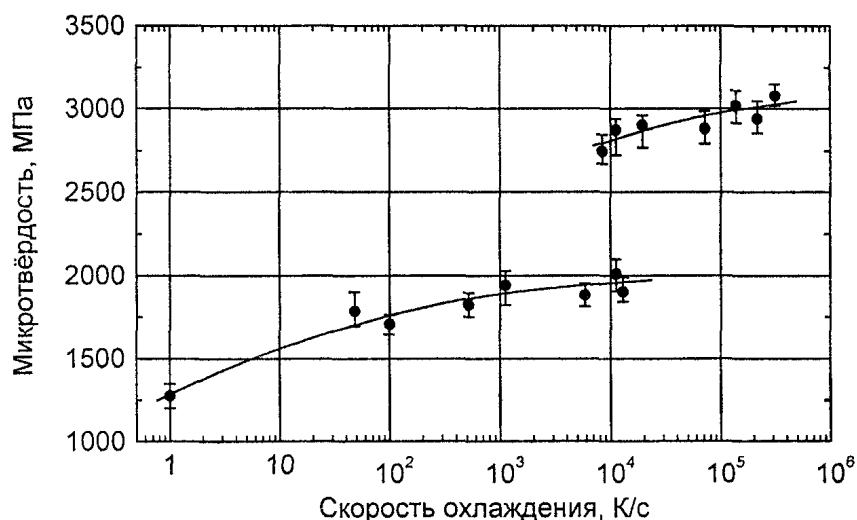


Рис. 3. Зависимость микротвёрдости циркония от скорости охлаждения

Вся совокупность экспериментальных результатов данного исследования, по-видимому, может быть объяснена теорией А.Л. Ройтбурда, которая показывает, что температурная область превращения должна делиться на ряд участков (ступеней), различающихся по степени релаксации, а поэтому по скорости превращения и морфологии. И все же нельзя пока исключить иные причины ступенчатости (например, зарождение на разных дефектах и их ансамблях, релаксационные процессы, обусловленные примесями, вакансиями и т.д.). Изменение морфологии в этих вариантах может оказаться следствием понижения температуры, но не будет выступать в роли спускового механизма зарождения.

### Выводы

1. Превращение  $\beta \rightarrow \alpha$  в цирконии имеет три различающихся по температуре и морфологии кристаллов  $\alpha$ -циркония кинетические ступени превращения.

2. Удовлетворительное, но качественное объяснение экспериментальных результатов даёт теория кинетической ступенчатости А.Л. Ройтбурда.

Электронно-микроскопическое исследование выполнено в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 01-02-16872 и НШ-778.2003.3.

Литература

1. Дуглас Д. *Металловедение циркония*. – М.: Атомиздат, 1975. – 360 с.
2. Мирзаев Д.А., Ульянов В.Г., Штейнберг М.М., Протопопов В.А. Структурно-кинетические ступени  $\beta \rightarrow \alpha$  превращения в титане // *Физика металлов и металловедение*. – 1981. – Т. 51. – Вып. 1. – С. 115–122.
3. Duwez P. Effect of Rate of Cooling on the  $\alpha$ - $\beta$  Transformation in Titanium and Titanium Alloys // *Trans. Met. Soc. AIME*. – 1951. – V. 191. – P. 765–771.
4. Hayes E.E., Kaufman A.R. Observations on the Alpha-Beta Transformation in Zirconium // *Zirconium and Zirconium Alloys: Trans. ASM*, 1953. – P. 241.
5. McMullen A.G., Parr J.G. Transformations in Zr-Nb Alloys // *Can. Met. Quart.* – 1965. – № 4. – P. 117.
6. Steward D., Hatt B.A., Roberts J.A. Speed Thermal Analyses of Zr-Nb Alloys // *Brit. J. Appl. Phys.* – 1965. – V. 16. – № 8. – P. 1081–1088.
7. Higgins G.T., Bank E.E., Steward D. The Martensite Start Temperature in Dilute Zirconium–Niobium Alloys // *Brit. J. Appl. Phys.* – 1966. – V. 17. – P. 283–285.
8. Гарбер Р.И., Харитоновна Ж.Ф., Ажажа В.М., Выюгов П.Н., Великодная О.А. Влияние многократного  $\alpha \leftrightarrow \beta$  превращения на микроструктуру циркония // *Физика металлов и металловедение*. – 1973. – Т. 36. – Вып. 4. – С. 870–873.
9. Гарбер Р.И., Харитоновна Ж.Ф. Исследование фазовых превращений по данным о поглощении энергии упругих колебаний // *Аналитические возможности метода внутреннего трения*. – М.: Наука, 1973. – С. 129–136.
10. Gaunt P., Christian J.W. The Crystallography of the Alpha-Beta Transformation in Zirconium and Two Titanium-Molybdenum Alloys // *Acta Met.* – 1959. – V. 7. – P. 534.
11. Комар А.П., Шредник В.Н. Изучение аллотропического превращения  $\alpha \leftrightarrow \beta$  Zr при помощи электронного проектора // *ЖЭТФ*. – 1957. – Т. 32. – № 1. – С. 184.
12. Langeron J.P., Lehr P. Étude de la transformation allotropique  $\alpha \leftrightarrow \beta$  du zirconium // *Mém. scient. Rev. métallurgie*. – 1958. – V. 56. – № 3. – P. 307–315.
13. Добромыслов А.В., Талуц Н.И. Структура циркония и его сплавов. – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 228 с.
14. Slattery G.F. The Effect of Cooling on the Beta-Alpha Transformation in Zr-2 at. %Cr-0.16 at. %Fe Alloys // *J. Less-Common Metals*. – 1968. – V. 16. – № 2. – P. 91–101.
15. Rumball W.M. Massive and Martensitic Transformation in a Zr-1.25 wt. %Cr-0.1 wt. %Fe Alloys // *J. Less-Common Metals*. – 1974. – V. 38. – № 2–3. – P. 233–237.
16. Мирзаев Д.А., Морозов О.П., Штейнберг М.М. О связи  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращений в железе и его сплавах // *Физика металлов и металловедение*. – 1973. – Т. 36. – Вып. 3. – С. 560–567.
17. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Часть 1. Термодинамика и общая кинетика. – М.: Мир, 1978. – 808 с.
18. *Металловедение и термическая обработка стали: Справочник*. / Под ред. М.Л. Бернштейна и А.Г. Рахштадта. – М.: Metallurgizdat, 1961. – Т. 1. – 752 с.
19. Морозов О.П., Мирзаев Д.А., Штейнберг М.М. О некоторых закономерностях превращения в железе при охлаждении с высокими скоростями // *Физика металлов и металловедение*. – 1971. – Т. 32. – Вып. 6. – С. 1290–1296.
20. Ройтбурд А.Л., Сафонов Э.В., Шалимова А.В. О структурно-кинетических типах полиморфных превращений // *Проблемы металловедения и физики металлов: Сб. науч. тр. № 3*. – М.: Металлургия, 1976. – С. 316–318.
21. Roitburd A.L., Kurdjumov G.V. The Nature of Martensitic Transformation // *Mat. Sci. Eng.* – 1979. – V. 39. – P. 141–167.

Поступила в редакцию 5 апреля 2003 года

## ПОРЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКЕ ЦЕМЕНТИТА И ПОЛОЖЕНИЕ АТОМОВ УГЛЕРОДА

Д.А. Мирзаев, К.Ю. Окишев, В.М. Счастливец, И.Л. Яковлева

Рассмотрены типы пор в кристаллической решётке цементита  $Fe_3C$  и позиции, которые могут занимать в ней атомы углерода при неизменной железной подрешётке. С этой точки зрения проанализированы имеющиеся экспериментальные данные об изменении ближайшего окружения атомов в цементите перлита при отжиге.

Цементит  $Fe_3C$  является одной из фазовых составляющих в железоуглеродистых сплавах. Благодаря своей высокой твёрдости он служит основной упрочняющей фазой в сталях и белых чугунах. Существует ряд форм выделения цементита в микроструктуре. В частности, он входит в состав перлита – пластинчатого эвтектоида (феррит + цементит), образующегося при охлаждении практически во всех сплавах.

В литературе считаются хорошо установленными следующие данные о кристаллической структуре цементита  $Fe_3C$ . Он имеет орторомбическую решётку с параметрами  $a = 4,524$ ;  $b = 5,088$ ;  $c = 6,741$  Å [1] и принадлежит к пространственной группе  $Pnma$ . В элементарную ячейку входят 12 атомов железа и 4 атома углерода. Атомы железа занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции:

$G$  (general):

$$\begin{aligned} & \pm [[x, y, z]]; \\ & \pm [[1/2-x, 1/2+y, z]]; \\ & \pm [[x, y, 1/2-z]]; \\ & \pm [[1/2-x, 1/2+y, 1/2-z]] \end{aligned} \quad (1)$$

и  $S$  (special):

$$\begin{aligned} & \pm [[u, v, 1/4]]; \\ & \pm [[1/2-u, 1/2+v, 1/4]] \end{aligned} \quad (2)$$

где параметры  $x = 0,333$ ;  $y = 0,175$ ;  $z = 0,065$ ;  $u = -0,167$ ;  $v = 0,040$  [2].

Ещё в 1940 г. Липсоном и Петчем [3] было отмечено из кристаллогеометрических соображений, что атомы углерода в цементите могут размещаться либо в октаэдрических, либо в призматических порах подрешётки железа с координатами соответственно

$$\begin{aligned} & [[0, 0, 0]]; \\ & [[1/2, 1/2, 0]]; \\ & [[0, 0, 1/2]]; \\ & [[1/2, 1/2, 1/2]] \end{aligned} \quad (3)$$

и

$$\begin{aligned} & \pm [[r, s, 1/4]]; \\ & \pm [[1/2-r, 1/2+s, 1/4]] \end{aligned} \quad (4)$$

где  $r = 0,43$ ;  $s = -0,13$  [2].

Рентгеноструктурный метод не позволяет определять положение лёгких атомов в веществах, состоящих по преимуществу из тяжёлых атомов, поэтому экспериментальному разрешению вопрос о расположении углерода в то время не поддавался. Однако и с развитием новых методов (электронографии, дифракции нейтронов) ситуация не прояснилась, поскольку результаты различных исследователей противоречили друг другу (см., например, [4] и [5]).

В последние годы появились интересные данные о возможности изменения ближнего порядка и окружения атомов в цементите. Так, в работах [6, 7] методами ЯГР спектроскопии и рентгеноструктурного анализа были получены результаты, которые можно трактовать как доказательство изменения ближайшего окружения атомов железа в кристаллической структуре цементита в углеродистых сталях при длительном отжиге ниже температуры фазового равновесия аустенит / (феррит + цементит). Было высказано предположение, что эти изменения обусловлены перерас-

пределением атомов углерода в решётке цементита при неизменном положении в ней атомов железа, образующих своеобразный жёсткий каркас. Позднее в работе [8] методом протяжённых тонких спектров энергетических потерь электронов (EELFS) было показано, что число атомов железа в ближайшем окружении атомов углерода в решётке цементита также изменяется. Этот результат хорошо согласуется с данными ЯГР исследований структуры цементита [7]. В связи с этим возникла необходимость вновь рассмотреть вопрос о положении атомов углерода в решётке цементита и выяснить, возможно ли в принципе перераспределение атомов углерода в цементите при неизменной (или почти неизменной) подрешётке железных атомов.

Сразу подчеркнём, что в данном исследовании положение атомов железа считается неизменным, хотя существующее уширение дифракционных максимумов цементита [9] свидетельствует о возможности небольшого искажения железной подрешётки.

Если принять «призматический» вариант расположения атомов углерода, то структура цементита представляется в виде совокупности трёхгранных призм, образующих слои, параллельные плоскости (001). На рис. 1 показана проекция одного такого слоя на плоскости (100) и (001). Видно, что слой состоит из чередующихся в шахматном порядке призм двух типов. Призмы первого типа (например, призма, образованная атомами 4–5–6–7–8–9 на рис. 1) являются практически прямыми, и в центре каждой такой призмы на расстоянии  $1,99...2,04 \text{ \AA}$  от образующих её атомов железа<sup>1</sup> находится атом углерода с координатами (4). Эти расстояния очень близки к сумме атомных радиусов углерода и железа:  $0,77 + 1,24 = 2,01 \text{ \AA}$  [10], поэтому расположение углерода в «нормальных» призматических порах кажется наиболее вероятным. У призм второго типа (например, 1–2–3–4–5–6 на рис. 1) боковые рёбра наклонены к основанию под углом  $57^\circ$ , поэтому радиус<sup>2</sup> этих призматических пор меньше (всего  $1,62 \text{ \AA}$ ), и атома углерода, как полагают, внутри них нет. За центры этих пор мы принимаем точки, равноудалённые от образующих пору атомов железа (в приведённом выше примере – от атомов 3, 4, 5 и 6); это точки с координатами (3) при  $r = -0,449, s = 0,238$ . Призматические поры первого типа мы будем называть «нормальными», а второго типа – «искажёнными».

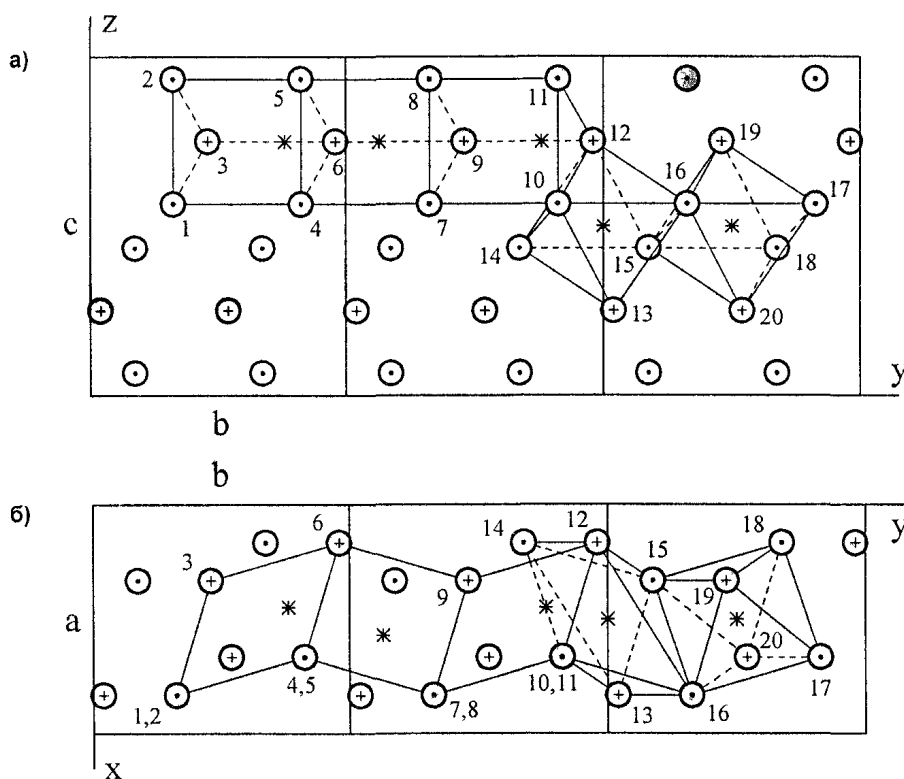


Рис. 1. Проекция железной подрешётки цементита на плоскости: а – (100), б – (001). Точками и крестиками в середине обозначены атомы соответственно в G- и S-позициях. Зачернённые атомы принадлежат верхнему слою призм. Звёздочками показаны центры пор

<sup>1</sup> Здесь и далее расстояния указываются между центрами атомов.

<sup>2</sup> Под радиусом поры подразумевается радиус вписанной в эту пору сферы, касающейся окружающих атомов железа

Слои призм отделены друг от друга промежутками. В этих промежутках находятся поры другого типа – октаэдрические. Эти поры также бывают двух видов. «Нормальные» поры (например, 15–16–17–18–19–20 на рис. 1) представляют собой близкие к правильным октаэдры, расстояние между центрами поры (точка с координатами (3)) и образующих её атомов железа составляет 1,80...1,87 Å. Именно в этих порах могут размещаться атомы углерода при «октаэдрическом» варианте их расположения. Октаэдрические поры второго типа (например, 10–14–15–16–12–13 на рис. 1) представляют собой искажённые октаэдры, и их радиус составляет всего лишь 1,25 Å; за центры «искажённых» октаэдрических пор мы принимаем точки с координатами

$$\begin{aligned} & [[ 1/2, 0, 0 ]]; \\ & [[ 0, 1/2, 0 ]]; \\ & [[ 1/2, 0, 1/2 ]]; \\ & [[ 0, 1/2, 1/2 ]]. \end{aligned} \quad (5)$$

Отметим, что малый радиус «искажённой» октаэдрической поры определяют лишь два атома железа из шести (атомы 10 и 15 для призмы 10–14–15–16–12–13 на рис. 1; см. также табл. 3), а остальные четыре находятся на расстояниях 2,27...2,28 Å от центра поры. Поэтому расположение в ней атома углерода не только вполне возможно – разумеется, за счёт локальных искажений железной подрешётки, – но может оказаться даже более выгодным, чем в «нормальной» октаэдрической поре, где все шесть атомов железа находятся на расстоянии 1,80...1,87 Å, также заметно меньшем, чем 1,99...2,04 Å для «нормальных» призматических пор<sup>3</sup>. Подобным же образом атомы углерода размещаются в «тесных» октаэдрических, а не в «просторных» тетраэдрических порах ОЦК решётки α-железа, потому что радиус первых ограничивается только двумя атомами из шести.

Каждая «нормальная» призматическая или октаэдрическая пора граничит с несколькими другими порами (табл. 1 и 2), поэтому в принципе можно допустить возможность перехода атомов из «нормальных» призматических пор в поры других типов. В табл. 3 и 4 показано изменение ближайшего окружения атомов железа и углерода при таких переходах.

Таблица 1

Поры, с которыми граничит «нормальная» призматическая пора

Тип поры	Количество		Общий элемент	Расстояние между центрами пор, Å
«Нормальная» призматическая	4	2	Ребро	3,021
		2	Вершина	3,854
«Искажённая» призматическая	4	3	Грань	1,951; 2,277; 3,262
		1	Ребро	2,442
«Нормальная» октаэдрическая	8	4	Ребро	2,547; 2,657
		4	Вершина	3,151; 3,635
«Искажённая» октаэдрическая	8	2	Грань	1,838
		6	Вершина	3,189; 3,611; 4,110

Таблица 2

Поры, с которыми граничит «нормальная» октаэдрическая пора

Тип поры	Количество		Общий элемент	Расстояние между центрами пор, Å
«Нормальная» октаэдрическая	4	2	Грань	2,262
		2	Ребро	2,544
«Искажённая» октаэдрическая	2	2	Вершина	3,371
«Нормальная» призматическая	6	2	Грань	1,838
		2	Ребро	5,168
		2	Вершина	4,580
«Искажённая» призматическая	10	2	Ребро	2,088
		8	Вершина	2,957; 3,291; 4,769; 5,188

<sup>3</sup> Как отмечалось, сумма атомных радиусов углерода и железа равна 0,77 + 1,24 = 2,01 Å. Однако В.К. Григорович и Е.Н. Шефтель [10] указывают, что радиус углерода 0,77 Å относится к ковалентной связи, а в случае образования иона C<sup>4+</sup> радиус должен составлять около 0,55 Å. Тогда расстояние углерод–железо будет составлять 1,24 + 0,55 = 1,79 Å.

Атомы железа в окружении атомов углерода, находящихся в порах различного типа (при  $R \leq 3,5 \text{ \AA}$ )

Тип поры	Количество атомов, их тип ( $G$ или $S$ ) и расстояния до них, $\text{\AA}$	Тип поры	Количество атомов, их тип ( $G$ или $S$ ) и расстояния до них в $\text{\AA}$
«Нормальная» призматическая	2( $G$ ) 1,989	«Нормальная» октаэдрическая	2( $G$ ) 1,804
	1( $S$ ) 1,992		2( $S$ ) 1,858
	1( $S$ ) 2,018		2( $G$ ) 1,870
	2( $G$ ) 2,039		2( $G$ )* 3,177
	2( $G$ )* 2,390		2( $S$ )* 3,254
	1( $S$ )* 2,836		2( $G$ )* 3,415
«Искажённая» призматическая	2( $G$ ) 1,622	«Искажённая» октаэдрическая	2( $G$ ) 1,247
	1( $S$ ) 1,624		2( $S$ ) 2,270
	1( $S$ ) 1,626		2( $G$ ) 2,279
	2( $G$ )* 2,516		2( $S$ )* 2,981
	2( $G$ )* 3,033		2( $G$ )* 3,156
	2( $G$ )* 3,085		2( $S$ )* 3,311
	1( $S$ )* 3,401		2( $S$ )* 3,462
		2( $G$ )* 3,469	

\* Эти атомы не входят в состав поры

Таблица 4

Атомы углерода (при различных вариантах их расположения), находящиеся в ближайшем окружении атомов железа (при  $R \leq 3,5 \text{ \AA}$ )

Тип пор, в которых находятся атомы углерода	Тип атомов железа	Количество атомов углерода и расстояния до них, $\text{\AA}$	
«Нормальные» призматические	$G$	3	1,989; 2,039; 2,390
	$S$	3	1,992; 2,018; 2,836
«Искажённые» призматические	$G$	4	1,622; 2,516; 3,033; 3,085
	$S$	3	1,624; 1,626; 3,401
«Нормальные» октаэдрические	$G$	5	1,804; 1,870; 3,177; 3,415; 3,450
	$S$	4	1,858 (2); 3,254 (2)
«Искажённые» октаэдрические	$G$	4	1,247; 2,279; 3,156; 3,469
	$S$	8	2,270 (2); 2,981 (2); 3,311 (2); 3,462 (2)

Обычная дифракционная техника не позволяла оценить характер соседства атомов в решётке цементита. Однако различные современные экспериментальные методы делают такие оценки возможными. Например, в работе [8] подобные измерения были проведены методом EELFS для цементита углеродистой стали, содержащей 1,53 %C, в двух состояниях: непосредственно после низкотемпературного (500 °C) перлитного превращения («свежий» цементит; режим 1) и после дополнительного 20-часового отжига при 700 °C (режим 2). Необходимо отметить, что в работе [8] получены данные о ближайшем окружении атомов углерода, тогда как данные ЯГР спектроскопии [7] описывают ближайшее окружение атомов железа.

На рис. 2 воспроизведены экспериментальные графики функции радиального распределения (ФРРА) атомов железа, полученные при применении Фурье-преобразования к осциллирующим частям экспериментальных EELFS-спектров [8]. Видно, что структура ФРРА цементита после отжига существенно изменяется по сравнению со «свежим» цементитом.

В обоих случаях первый максимум ФРРА расположен при  $R = 2,00 \dots 2,05 \text{ \AA}$ , что соответствует расположению атомов углерода в «нормальных» призматических порах. Для варианта их расположения в «нормальных» октаэдрических порах теоретическая величина  $R$  должна быть существенно меньше (1,80...1,87  $\text{\AA}$ ). Положение второго максимума при  $R = 2,65 \dots 2,70 \text{ \AA}$  тоже лучше всего объясняется расположением атомов углерода в «нормальных» призматических порах (2 атома на расстоянии 2,39  $\text{\AA}$  и 1 атом на расстоянии 2,84  $\text{\AA}$ ). Положение обоих максимумов было

практически одинаковым как для режима 1, так и для режима 2. Однако высота и форма максимумов после отжига значительно изменялись, что говорит об изменении распределения атомов железа в ближайшем окружении атомов углерода.

Чтобы получить более достоверную информацию о характере этого изменения, в работах [11, 12] был применён более корректный, чем Фурье-преобразование, метод обработки экспериментальных EELFS-спектров – метод регулярных алгоритмов Тихонова. На рис. 3, взятом из работы [12], приведены парные корреляционные функции (ПКФ) C–Fe, полученные методом регулярных алгоритмов, для цементита стали, обработанной по режимам 1 и 2. В табл. 5 положения максимумов ПКФ сопоставляются с расчётными для случая размещения атомов углерода в порах различного типа.

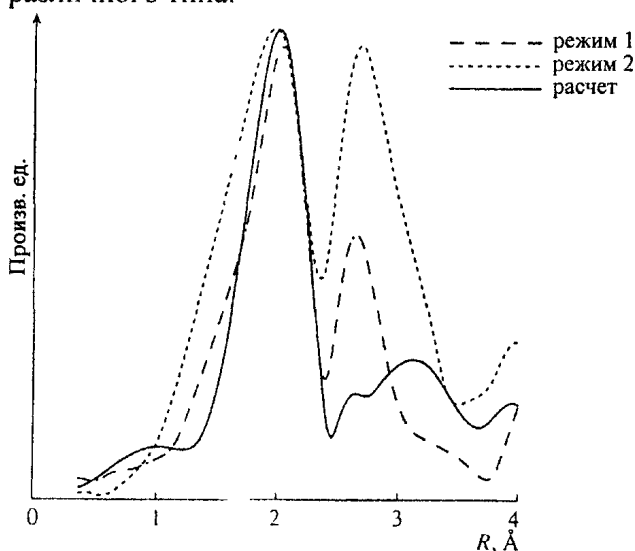


Рис. 2. Фурье-образы выделенных из экспериментальных спектров за K-краем углерода осциллирующих частей в сравнении с Фурье-образом расчётной осциллирующей части, полученной для K-края углерода в решётке Fe<sub>3</sub>C согласно симметрии пространственной группы Pnma (рисунок взят из работы [8])

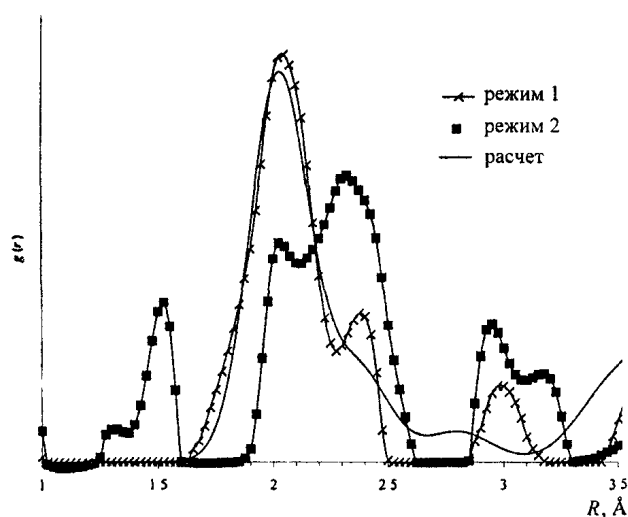


Рис. 3. Парная корреляционная функция C–Fe, полученная решением обратной задачи методом регуляризации по Тихонову для экспериментальных осциллирующих частей EELFS спектров за K-краем углерода для цементита в сравнении с кристаллографической ПКФ (рисунок взят из работы [12])

Экспериментальные положения максимумов ПКФ [12]  
 по шкале расстояний углерод–железо в сравнении с расчётом

Таблица 5

Экспериментальные значения R, Å	Расчётные значения R (в Å) при размещении атомов углерода			
	в «нормальных» порах		в «искажённых» порах	
	призматических	октаэдрических	призматических	октаэдрических
Режим 1				
2,05	1,99...2,04	1,80...1,87	–	–
2,38	2,39	–	2,52	2,27...2,28
3,00	2,84	3,18	3,03...3,09	2,98
Режим 2				
1,29	–	–	–	1,25
1,50	–	–	1,62...1,63	–
2,03	1,99...2,04	1,80...1,87	–	–
2,32	2,39	–	2,52	2,27...2,28
2,95	2,84	–	3,03	2,98
3,17	–	3,18	3,09	3,16

Для «свежего» цементита первые два максимума ПКФ располагаются при R = 2,03 и 2,38 Å. Это почти точно совпадает с расчётным положением атомов железа на расстояниях 1,99...2,04 и 2,39 Å от центра «нормальной» призматической поры. Следующий максимум при R = 3,00 Å

также может быть описан при расположении атомов углерода в «нормальных» призматических порах, но также (и притом более точно) и в «искажённых» призматических либо октаэдрических.

Однако для дополнительно отожжённого цементита ПКФ значительно изменяется. Появляются дополнительные максимумы при  $R = 1,29; 1,50$  и  $3,17 \text{ \AA}$ , а ранее существовавшие максимумы смещаются в положения  $R = 2,00; 2,32$  и  $2,95 \text{ \AA}$ , причём второй из них становится более интенсивным, чем первый. Это говорит о том, что после отжига уже не все атомы углерода располагаются в «нормальных» призматических порах. Часть из них перемещается, по-видимому, в «искажённые» призматические поры (что объясняет положение максимума при  $R = 1,50 \text{ \AA}$ ), а возможно, и в «искажённые» октаэдрические. В этом случае должны также возникать более слабые максимумы соответственно при  $R = 2,52$  и  $2,28 \text{ \AA}$  (см. табл. 3 и 5), но их интенсивность должна быть невелика, а положение близко к положению самого высокого максимума при  $R = 2,32 \text{ \AA}$ , поэтому они, скорее всего, сливаются с этим максимумом. Вероятно, именно то, что указанный максимум является фактически суперпозицией трёх максимумов, и обеспечивает его более высокую интенсивность по сравнению с максимумом при  $R = 2,00 \text{ \AA}$ . Об этом свидетельствует также и заметно уширенный и неправильный профиль максимума при  $R = 2,32 \text{ \AA}$ .

Относительно самых «ближних» ( $R = 1,29$  и  $1,50 \text{ \AA}$ ) и самых «дальних» ( $R = 2,95$  и  $3,17 \text{ \AA}$ ) максимумов можно заметить, что их положение определяется менее точно из-за неизбежно накапливающихся при преобразованиях ошибок. Кроме того, «дальние» максимумы малоинформативны, поскольку количество атомов железа быстро увеличивается с ростом  $R$ , так что объяснить картину ПКФ при  $R > 3 \text{ \AA}$  можно фактически при любых предположениях относительно позиций атомов углерода.

Гипотеза о расположении атомов углерода в «искажённых» порах встречает естественное возражение, что радиус этих пор заметно меньше суммы радиусов атомов углерода и железа. Разумеется, размещение атомов углерода в таких порах возможно лишь за счёт упругих смещений атомов железа. Однако эти смещения могут оказаться не слишком велики, поскольку радиус атома углерода зависит от степени его ионизации и может оказаться меньше  $0,77 \text{ \AA}$ ; тогда расстояние углерод–железо может оказаться близким к  $1,62 \text{ \AA}$ . Что же касается «искажённых» октаэдрических пор, радиус которых всего  $1,25 \text{ \AA}$ , то он определяется лишь двумя атомами железа из шести, составляющих пору. Поэтому атом углерода, попав в «искажённую» октаэдрическую пору, «раздвинет» лишь эти два атома, а остальные атомы железа (расстояние до которых превышает  $2,2 \text{ \AA}$ ) при этом практически не должны испытать смещения.

В целом как из работ [6–8, 12], так и из приведённых данных складывается впечатление, что атомы углерода в решётке цементита могут занимать различные позиции, и при термической обработке вероятность заполнения этих позиций может меняться. Так, в случае длительного отжига при  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , после которого структура цементита должна становиться более равновесной, атомы углерода занимают в ней большее число мест. Процесс перехода углерода из пор одного типа (например, «нормальных» призматических) в поры других типов должен приводить к росту энтропии и поэтому, возможно, к уменьшению свободной энергии цементита.

Безусловно, экспериментальные результаты и их трактовка ещё нуждаются в дополнительной проверке и уточнении. Можно надеяться, что получение более точных и полных данных о ближнем порядке в цементите методами ЯГР, EELFS и др. позволит решить вопрос о действительном расположении атомов углерода в решётке цементита.

Авторы благодарят Ю.В. Раца и А.Н. Маратканову за предоставленные экспериментальные результаты (рис. 2 и 3).

*Работа поддержана грантами РФФИ 00-15-97419, p2001урчел-02-09, НШ-778.2003.3 и грантом 01-02-02 фонда ОАО «ММК», ИТЦ «Аусферр» и ФНиО «Интелс».*

### Литература

1. Эндриус К., Дайсон Д., Киоун С. Электронограммы и их интерпретация. – М.: Мир, 1971. – 256 с.
2. Andrews K.W. Tabulation of Interplanar Spacing of Cementite  $\text{Fe}_3\text{C}$  // Acta Cryst. – 1963. – V. 16. – № 1. – P. 68.
3. Lipson H., Petch N. The Crystal Structure of Cementite,  $\text{Fe}_3\text{C}$  // J. Iron Steel Inst. – 1940. – V. 142. – № 2. – P. 95–106.



4. Лященко Б.Г., Сорокин Л.М. Определение положения углерода в цементите нейтронографическим методом // Кристаллография. – 1963. – Т. 8. – Вып. 3. – С. 382–387.
5. Гардин А.И. Изучение кристаллического строения цементита с помощью электроннографического анализа // Доклады АН СССР. – 1962. – Т. 146. – Вып. 5. – С. 1068.
6. Счастливец В.М., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л. и др. Эволюция структуры цементита в углеродистой стали. 1. Дифракционные данные // Физика металлов и металловедение. – 1997. – Т. 84. – Вып. 3. – С. 61–70.
7. Счастливец В.М., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л. и др. Эволюция структуры цементита в углеродистой стали. 2. Данные ЯГР спектроскопии // Физика металлов и металловедение. – 1997. – Т. 84. – Вып. 5. – С. 150–156.
8. Маратканова А.Н., Рац Ю.В., Сурнин Д.В. и др. Влияние термической обработки на локальную атомную структуру цементита  $Fe_3C$  в стали // Физика металлов и металловедение. – 2000. – Т. 89. – Вып. 6. – С. 76–81.
9. Окишев К.Ю., Мирзаев Д.А., Счастливец В.М., Яковлева И.Л. Изучение структурных особенностей цементита в перлите по уширению дифракционных максимумов // Физика металлов и металловедение. – 1998. – Т. 85. – Вып. 2. – С. 145–152.
10. Григорович В.К., Шефтель Е.Н. Дисперсионное упрочнение тугоплавких металлов. – М.: Наука, 1980. – 304 с.
11. Маратканова А.Н., Хуанг Я.Ю., Рац Ю.В., Сурнин Д.В. Применение EELFS-спектроскопии к исследованию локальной атомной структуры материалов, содержащих углерод // Физика металлов и металловедение. – 2002. – Т. 94. – Вып. 6. – С. 79–87.
12. Maratkanova A.N., Ruts Yu.V., Valeev R.G. New Approach to Studying Local Atomic Structure of Binary Systems with Light Elements // Abstracts of the 19th Int. Conf. on X-ray and Inner-shell Processes X2002, Rome, Italy, 24-28 June 2002. – P. 78.

*Поступила в редакцию 15 апреля 2003 года*

# ДИФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ПЛАНАРНЫХ ДЕФЕКТОВ В ПЛОТНОУПАКОВАННЫХ МАРТЕНСИТНЫХ СТРУКТУРАХ С ОРТОРОМБИЧЕСКИМИ И МОНОКЛИННЫМИ ИСКАЖЕНИЯМИ

С.В. Рущиц, Д.А. Мирзаев

Разработана теория дифракции излучения на плотноупакованных структурах с орторомбическими и моноклинными искажениями, содержащих дефекты упаковки. На примере мартенситных структур, образующихся из упорядоченной ОЦК-фазы, показано существенное влияние моноклинных искажений и характера распределения дефектов упаковки в кристалле на дифракционную картину.

Важными «уликами», раскрывающими истинный механизм формирования мартенситных плотноупакованных фаз, являются дефекты упаковки (ДУ), образующиеся в ходе сдвиговых превращений. Периодически возникая в исходной структуре, ДУ либо непосредственно участвуют в перестройке решетки, либо обеспечивают инвариантность плоскости габитуса двух фаз. Кроме того, образование случайных (хаотических) ДУ – один из механизмов аккомодации мартенситных кристаллов к окружающей матрице.

Наиболее полную и достоверную информацию о структуре мартенситных фаз получают при совместном использовании просвечивающей электронной микроскопии и дифракционных методов исследования. Успех последних методов зависит от того, насколько адекватно модель дефектного кристалла, заложенная в уравнения дифракции, отражает реальную мартенситную структуру. Ограниченные возможности теории дифракции в ее традиционной формулировке [1] требуют разработки новых подходов к расчету теоретических дифракционных картин кристаллов с планарными дефектами.

Ранее нами получены решения дифракционной задачи для трех важнейших моделей, первая из которых предполагает случайный характер взаимного расположения ДУ в кристалле [2], вторая – упорядоченное (коррелированное) расположение ДУ [3,4], а третья описывает гетерофазные пластинчатые структуры [5].

В работах [2–5] теория дифракции сформулирована для кристаллов, строго подчиняющихся принципу плотной упаковки. Однако существует многочисленная группа структур, которые мы продолжаем называть плотноупакованными, хотя их атомная координация отличается (и порой значительно) от координации атомов в идеальных плотноупакованных структурах. В первую очередь речь идет о мартенситных фазах сплавов меди, золота, серебра, никеля, образующихся из ОЦК-фазы, упорядоченной по типу B2, DO<sub>3</sub> или L2<sub>1</sub>. В силу различия атомных радиусов компонентов упорядоченным мартенситным структурам свойственны как искажения самого плотноупакованного слоя, так и отклонения в способе укладки плотноупакованных слоев. В большинстве перечисленных сплавов, обладающих эффектом памяти формы, наблюдается высокая концентрация дефектов упаковки.

Ниже результаты работ [2–5] распространены на случай подобных искаженных плотноупакованных структур.

**Кристаллическая структура плотноупакованных фаз.** Идеальные плотноупакованные структуры состоят из атомных слоев, в которых атомы занимают узлы правильных треугольников. Плотноупакованные слои (ПС) уложены так, что атомы следующего слоя располагаются над тригональными пустотами, образованными ато-

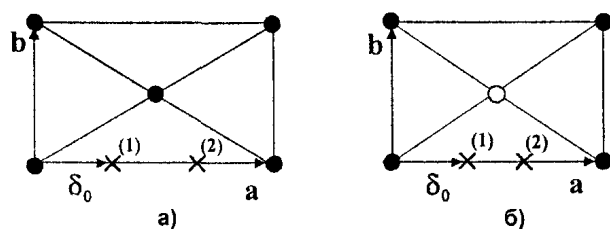


Рис. 1. Атомная укладка плотноупакованного слоя в идеальной (а) и искаженной (б) плотноупакованных структурах.  $x^{(1)}$ ,  $x^{(2)}$  – проекции атома верхнего слоя 1-го и 2-го типов, соответственно

мами предыдущего слоя. Два типа пустот определяют два возможных способа расположения верхнего слоя над нижним слоем (рис. 1а). В результате такой укладки каждый последующий атомный слой смещен относительно предыдущего слоя либо на вектор  $\delta_0 = \mathbf{a}/3$  (слои  $\pi^+$ ), либо на неэквивалентный ему вектор  $-\delta_0$  (слои  $\pi^-$ ).

Наиболее просто представить последовательность укладки ПС в той или иной структуре, изображая расположение атомов в плоскости, проходящей через вектор  $\delta_0$  и нормаль к ПС. Примеры таких построений приведены на рис. 2а, б, в. Знаками + и - отмечены соответственно слои  $\pi^+$  и  $\pi^-$ .

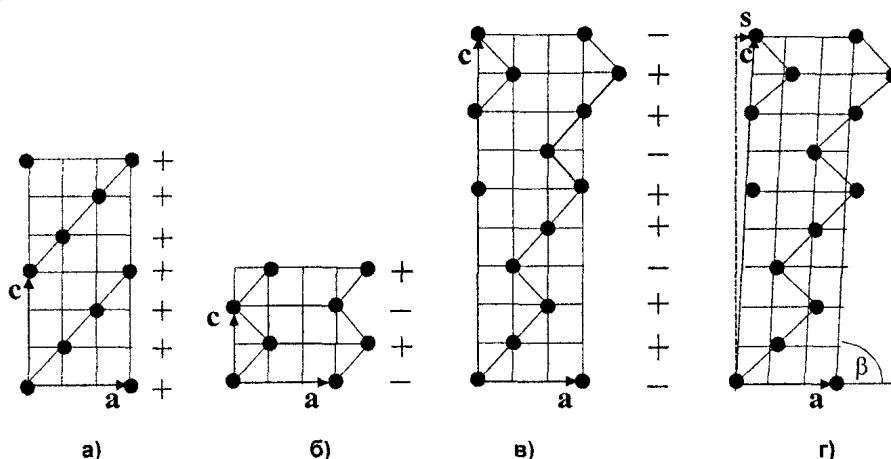


Рис. 2. Укладка атомных слоев идеальных (а, б, в) и искаженной (г) плотноупакованных структур: а) 3R (ГЦК)-структура с символом Жданова (10)<sub>3</sub>; б) 2H (ГПУ)-структура с символом Жданова (11); в) 9R-структура с символом Жданова (21)<sub>3</sub>; г)  $\beta_2'$  (9M)-мартенсит

Структура, в которой после  $a$  слоев  $\pi^+$  следует  $\bar{b}$  слоев  $\pi^-$  и т.д., обозначается символом Жданова  $(\bar{a}\bar{b}c... \bar{r})_\mu$ . Из разности между общим числом слоев  $\pi^+$  ( $N^+$ ) и  $\pi^-$  ( $N^-$ ) в символе Жданова структуры следует гексагональный ( $N^+ - N^- = 3n$ ) или ромбоэдрический ( $N^+ - N^- \neq 3n$ ) тип ее пространственной решетки. Сумма  $T = N^+ + N^-$  определяет период укладки ПС вдоль кратчайшей трансляции. Подстрочный индекс  $\mu = 3$  в символах Жданова ромбоэдрических структур указывает, что их слойность  $T_h = T\mu$  (период укладки слоев вдоль нормали к плотноупакованным слоям) в три раза больше периода укладки ПС вдоль кратчайшей трансляции.

В упорядоченных фазах плотноупакованные слои более не имеют вид атомной сетки, составленной из правильных треугольников (рис. 1б). Ряды из однородных атомов в силу различия радиусов компонентов сближаются так, что один из углов треугольной сетки становится больше  $60^\circ$ , обуславливая орторомбические искажения  $b/a > 0,577$ . Изменяется и относительное смещение соседних слоев. Вектор  $\delta_0$  в общем случае превосходит величину  $a/3$  и может быть представлен в виде

$$\delta_0 = \frac{\mathbf{a}}{3}(1 + \varepsilon). \tag{1}$$

Типичные значения величины  $\varepsilon$ , рассчитанные из опубликованных параметров элементарных ячеек ряда сплавов с эффектом памяти формы, приведены в табл. 1.

В результате искажений  $\varepsilon$  образующиеся из упорядоченной ОЦК-фазы мартенситные структуры с неравным числом слоев  $\pi^+$  и  $\pi^-$  на периоде укладки, в общем случае оказываются моноклинными (рис. 2г), так что их ось  $c$  отклоняется от нормали к ПС на вектор

$$\mathbf{s} = \frac{\mathbf{a}}{3}(N^+ - N^-)\varepsilon\mu. \tag{2}$$

и составляет с плоскостью плотноупакованного слоя угол  $\beta$ , меньший  $90^\circ$ :

$$\sin(90^\circ - \beta) = a(N^+ - N^-)\varepsilon\mu/3c. \tag{3}$$

В гексагональных структурах с одинаковым числом слоев  $\pi^+$  и  $\pi^-$  отклонение оси  $c$  от нормали к ПС отсутствует, однако симметрия решетки также изменяется. В частности,  $\gamma'_2$  (2H)-мартенсит в сплавах Au–Cd с высоким значением  $\varepsilon$  относится к структурному типу В19. В кратких обозначениях Рамследа таких структур будем использовать их прежний символ H, тогда как структуры с моноклинными искажениями будем обозначать символом M.

Таблица 1

Величина искажений  $\varepsilon$  в мартенситных структурах, образованных из упорядоченной ОЦК-фазы

Система сплавов	Исходная структура	Мартенситная структура	Величина $\varepsilon$
Cu–Al	DO <sub>3</sub>	18R ( $2\bar{1}$ ) <sub>3</sub>	0–0,05
Cu–Zn	B2	9M ( $2\bar{1}$ ) <sub>3</sub>	0,08–0,114
Au–Cd	B2	2H ( $1\bar{1}$ )	0,125
Ag–Cd	B2	2H ( $1\bar{1}$ )	0,144
Ni–Al	B2	7M ( $5\bar{2}$ )	0,24–0,264
Ni–Mn–Ga	L2 <sub>1</sub>	7M, 10M ( $5\bar{5}$ )	0,24

Искажения, обусловленные упорядочением, существенно влияют на вид обратных решеток плотноупакованных структур. Плоская сетка обратной решетки, содержащая вектора  $a^*$  и  $b^*$  в силу орторомбических искажений  $b/a$  растягивается вдоль вектора  $a^*$ , обуславливая на дифрактограммах расщепление отражений типа  $11l - 20l$  для гексагональных и  $11\bar{l} - 20l$  для ромбоэдрических структур.

Число узлов обратной решетки на ее периоде вдоль вектора  $c^*$ , перпендикулярного плоскости ПС, как в идеальных, так и в искаженных структурах определяется периодом укладки  $T$  соответствующей структуры. Однако искажения  $\varepsilon$  кардинально изменяют соотношения интенсивностей рефлексов (рис. 3). Кроме того, на узловых рядах с индексами  $H_1 = 3n$  появляются узлы, отсутствующие в идеальных плотноупакованных структурах.

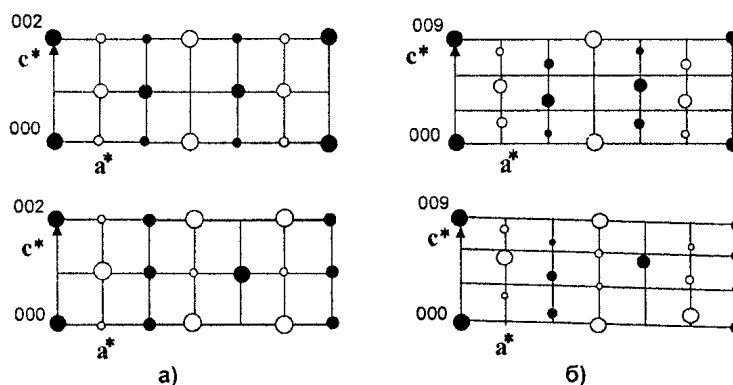


Рис. 3. Сечения обратных решеток структур 2H (а) и 9R (б), образованных из В2-фазы. Черными и светлыми точками обозначены структурные и сверхструктурные узлы, соответственно

Дефекты упаковки по базисным плоскостям вызывают уширение и смещение узлов обратной решетки вдоль ее вектора  $c^*$ , перпендикулярного плоскости дефектов. Задача теории дифракции – рассчитать распределение интенсивности рассеянного излучения на периоде обратного пространства и выявить признаки, позволяющие определить из экспериментальных дифракционных картин тип и концентрацию ДУ, присутствующих в исследуемом материале.

**Модель деформационных дефектов упаковки.** Эта простейшая модель рассматривает ДУ, возникающие в совершенной структуре в результате прохождения по ПС частичных дислокаций Шокли. Считается, что распределение ДУ в кристалле носит случайный характер.

Частичная дислокация Шокли вызывает дополнительный сдвиг верхней части кристалла как целого на вектор

$$\delta_1 = \mathbf{a}_1 - 2\delta_0 = \frac{\mathbf{a}_1}{3}(1 - 2\varepsilon) \quad (4)$$

при скольжении в слоях  $\pi^+$  и на вектор  $-\delta_0$  при скольжении в слоях  $\pi^-$  (см. рис. 1). Таким образом, возникающий ДУ изменяет тип того (и только того) слоя, в котором он образуется, сохраняя прежними типы остальных слоев над плоскостью дефекта.

Запишем выражение для структурного фактора кристалла, состоящего из одинаковых атомных слоев с рассеивающей способностью  $f_c$ :

$$S(\mathbf{q}) = f_c \sum_m \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m]. \quad (5)$$

Здесь  $\mathbf{q} = h_1\mathbf{a}^* + h_2\mathbf{b}^* + h_3\mathbf{c}^*$  – дифракционный вектор;  $\mathbf{R}_m = m \cdot \mathbf{d}_0 + \mathbf{r}_m$  – радиус-вектор ПС с номером  $m$ ;  $\mathbf{d}_0 = (\mathbf{c} - \mathbf{s})/T_h$  – вектор, нормальный к ПС и равный по модулю межслоевому расстоянию;  $\mathbf{r}_m$  – тангенциальное смещение  $m$ -го слоя относительно начального слоя.

Умножая (5) на комплексно-сопряженную величину и проводя стандартное усреднение по парам слоев с одинаковой разностью  $n$  номеров, получаем исходное выражение для расчета интенсивности рассеяния вдоль вектора обратной решетки  $\mathbf{c}^*$ :

$$I(\xi) = C \sum_n y_n \exp[i(\xi - \xi^0)n], \quad (6)$$

$$y_n = \langle \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_{m+n} - \mathbf{r}_m)] \rangle.$$

Здесь  $C = \delta(h_1 - H_1)\delta(h_2 - H_2)|f_{c1}|^2$  – квадрат модуля структурного фактора плотноупакованного слоя, отличающийся от нуля при целых значениях переменных  $h_1$  и  $h_2$ ;  $\xi = \mathbf{q} \cdot \mathbf{c}/T_h = 2\pi h_3/T_h$  – переменная обратного пространства вдоль вектора  $\mathbf{c}^*$ ; величина

$$\xi^0 = \mathbf{q} \cdot \mathbf{s}/T_h = 2\pi H_1(N^+ - N^-)\varepsilon/3T \quad (7)$$

учитывает смещение начала отсчета по шкале  $\xi$ , связанное с наклоном оси  $\mathbf{a}^*$  в структурах с моноклинными искажениями (см. рис. 3). Заметим, что вне зависимости от выбранного базиса, период обратного пространства по шкале переменной  $\xi$  составляет  $2\pi$ .

Для расчета усредненной экспоненты в (6), следуя работе [2], представим относительный сдвиг слоев с номерами  $(m+n)$  и  $m$  в виде суммы относительных смещений  $\Delta_k$  соседних слоев и, учитывая случайных характер распределения ДУ, запишем

$$y_n = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^T \langle \exp[i\mathbf{q} \cdot \Delta_{i+1}] \rangle \langle \exp[i\mathbf{q} \cdot \Delta_{i+2}] \rangle \cdots \langle \exp[i\mathbf{q} \cdot \Delta_{i+n}] \rangle. \quad (8)$$

Введем вероятность  $\alpha$  появления дефектов упаковки и фазовые сдвиги

$$\varphi_0 = \mathbf{q} \cdot \delta_0 = \frac{2\pi H_1}{3}(1 + \varepsilon), \quad \varphi_1 = \mathbf{q} \cdot \delta_1 = \frac{2\pi H_1}{3}(1 - 2\varepsilon). \quad (9)$$

Тогда усредненный фазовый сдвиг волн, рассеянных соседними слоями, относящимися в совершенной структуре к типу  $\pi^+$  и  $\pi^-$  соответственно, определяется следующими выражениями:

$$\langle \exp[i\mathbf{q} \cdot \Delta_{i+k}] \rangle = \exp[i\varphi_0](1 - \alpha + \alpha \exp[i\varphi_1]) = \omega_+, \quad (10)$$

$$\langle \exp[i\mathbf{q} \cdot \Delta_{i+k}] \rangle = \exp[-i\varphi_0](1 - \alpha + \alpha \exp[-i\varphi_1]) = \omega_-.$$

Последовательность сомножителей  $\omega_+$  и  $\omega_-$  в выражении (8) должна совпадать с порядком чередования слоев  $\pi^+$  и  $\pi^-$  в совершенной структуре. Для обеспечения этого условия введем циклическую матрицу  $\mathbf{Q}$  порядка  $T$  с элементами  $\omega_+$  и  $\omega_-$ , расположенными в строгом соответствии с порядком чередования слоев  $\pi^+$  и  $\pi^-$  в символе Жданова. Например, структуре  $9R$  с символом Жданова  $(21)_3$  соответствует матрица

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} 0 & \omega_+ & 0 \\ 0 & 0 & \omega_+ \\ \omega_- & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (11)$$

Легко видеть, что  $y_n$  находится как след произведения матриц  $(\mathbf{F})_{i,j} = 1/T$  и  $\mathbf{Q}^n$ :

$$y_n = \text{tr}(\mathbf{FQ}^n). \quad (12)$$

Подставим (12) в (6) и, используя матричное равенство  $\sum_{n=0}^{\infty} \mathbf{A}^n = (\mathbf{I} - \mathbf{A})^{-1}$  ( $\mathbf{I}$  – единичная матрица), приходим к окончательному выражению для интенсивности дифракции, справедливому для произвольной плотноупакованной структуры с известным символом Жданова:

$$I(\xi) = C \left[ 2 \text{Re} \left( \text{tr} \left( \mathbf{F} (\mathbf{I} - \mathbf{Q} \exp[i(\xi - \xi^0)]) \right)^{-1} \right) - 1 \right]. \quad (13)$$

Для расчета распределения интенсивности дифракции по (13) достаточно записать матрицу  $\mathbf{Q}$  рассматриваемой структуры, задать величину искажений  $\varepsilon$  и концентрацию  $\alpha$  хаотических ДУ.

Полезно преобразовать выражение (13) к виду, допускающему получение аналитических оценок величины смещения и уширения дифракционных максимумов. С этой целью диагоналируем матрицу  $\mathbf{Q}$ :  $(\mathbf{S}^{-1}\mathbf{Q}\mathbf{S})_{ij} = \delta_{ij}\lambda_j$ . Здесь  $\lambda_j$  – корни ее характеристического полинома:

$$\lambda_j = \left( \omega_+^{N^+} \omega_-^{N^-} \right)^{\frac{1}{T}} \exp \left( \frac{2\pi i}{T} j \right). \quad (14)$$

Тогда

$$y_n = \text{tr}(\mathbf{FQ}^n) = \text{tr}((\mathbf{S}^{-1}\mathbf{F}\mathbf{S})(\mathbf{S}^{-1}\mathbf{Q}\mathbf{S})^n) = \sum_{k=0}^{T-1} b_k \lambda_k^n, \quad (15)$$

а неизвестные коэффициенты  $b_k = (\mathbf{S}^{-1}\mathbf{F}\mathbf{S})_{kk}$  находим из первых  $T$  уравнений (15):

$$b_k = \frac{1}{T} \sum_{n=0}^{T-1} \frac{\text{tr}(\mathbf{FQ}^n)}{\lambda_k^n}. \quad (16)$$

Не останавливаясь подробно на расчете коэффициентов  $b_k$ , укажем, что они являются действительными величинами, а их сумма равна единице [2].

Подставляя (15) в (6) и суммируя по  $n$ , получаем выражение для интенсивности дифракции в удобном для анализа виде:

$$I(\xi) = C \sum_{k=1}^T \left( b_k \frac{1 - \sigma^2}{1 - 2\sigma \cos \left[ \xi - \xi^0 + (\varphi_0 + \gamma)(N^+ - N^-)/T + 2\pi k/T \right] + \sigma^2} \right). \quad (17)$$

Здесь введены обозначения:

$$\sigma = \left[ 1 - 4\alpha(1 - \alpha) \sin^2(\varphi_1/2) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (18)$$

$$\gamma = \text{arctg} \left[ \frac{\alpha \sin(\varphi_1)}{1 - \alpha(1 - \cos(\varphi_1))} \right].$$

Выражения (13) и (17), полученные с учетом возможных моноклинных искажений плотноупакованных структур, при условии  $\varepsilon = 0$  совпадают с результатом нашей работы [2].

Из (17) следует, что в бездефектных кристаллах ( $\sigma = 1$ ,  $\gamma = 0$ ) на периоде обратного пространства располагаются  $T$  дифракционных максимумов в позициях

$$\xi_k = 2\pi - \frac{2\pi}{T} k - \varphi_0 \frac{N^+ - N^-}{T}. \quad (19)$$

Интенсивность максимумов определяется величиной коэффициентов  $b_k$ , являющихся квадратами модуля структурных факторов соответствующих узлов обратной решетки. Таким образом, выражения (19) и (16) – простой и формализованный способ построения обратных решеток плотноупакованных структур.

При малой концентрации ДУ ( $\alpha < 0,1$ ) узлы обратной решетки, подверженные влиянию ДУ ( $\varphi_1 \neq 2\pi n$ ), смещаются из своих идеальных позиций на величину

$$\Delta\xi = -\gamma \frac{N^+ - N^-}{T} \approx -\frac{N^+ - N^-}{T} \alpha \sin(\varphi_1) \quad (20)$$

и приобретают по шкале переменной  $\xi$  интегральную ширину

$$B = 2\pi \frac{1 - \sigma}{1 + \sigma} \approx 2\pi \alpha \sin^2(\varphi_1 / 2). \quad (21)$$

Важно отметить, что в идеальных плотноупакованных структурах (в силу кратности фазового сдвига  $\varphi_1$  величине  $2\pi/3$ ) рефлексы на всех узловых рядах с индексами  $H_1 = 3n \pm 1$  имеют одинаковую величину уширения, а их смещение отличается только знаком. В соответствии с (9) искажения  $\varepsilon$  изменяют фазовый сдвиг  $\varphi_1$ . В результате величина уширения и смещения рефлексов в искаженных структурах существенно зависит как от величины искажений  $\varepsilon$ , так и от индекса  $H_1$  узлового ряда (табл. 2).

Таблица 2

Значения  $\sin^2(\varphi_1 / 2)$ , определяющие величину уширения отражений

$\varepsilon$	$\varphi_1 / H_1$	$H_1 = 1$	$H_1 = 2$	$H_1 = 3$	$H_1 = 4$
0	$2\pi/3$	0,75	0,75	0	0,75
0,125	$\pi/2$	0,50	1	0,50	0
0,25	$\pi/3$	0,25	0,75	1	0,75

Значения  $-\sin(\varphi_1)$ , определяющие величину и направление смещения отражений

$\varepsilon$	$\varphi_1 / H_1$	$H_1 = 1$	$H_1 = 2$	$H_1 = 3$	$H_1 = 4$
0	$2\pi/3$	-0,87	0,87	0	-0,87
0,125	$\pi/2$	-1	0	1	0
0,25	$\pi/3$	-0,87	-0,87	0	0,87

Так, в структурах с величиной искажений, близкой к значению  $\varepsilon = 0,125$  (сплавы меди и золота), различие в уширении рефлексов с индексами  $H_1 = 1$  и  $H_1 = 2$  достигает двух раз, а в сплавах никеля ( $\varepsilon = 0,25$ ) – трех раз. Смещение рефлексов на узловом ряду  $H_1 = 2$  с ростом величины  $\varepsilon$  падает до нуля при значении  $\varepsilon = 0,125$ , а, затем меняет знак по сравнению с неискаженными структурами.

Таким образом, возникающая в искаженных плотноупакованных структурах сильная зависимость уширения и смещения отражений от индекса  $H_1$  узлового ряда – дополнительный признак присутствия хаотических ДУ в исследуемом материале. Игнорирование этой зависимости в традиционных методах анализа дифракционных картин – источник ошибок в интерпретации экспериментальных данных.

При выводе выражений (13) и (17) мы считали, что ДУ возникают в слоях  $\pi^+$  и  $\pi^-$  с одинаковой вероятностью. В мартенситных структурах это условие может нарушаться в двух случаях:

- 1) если превращение инициируется внешними напряжениями;
- 2) если ДУ осуществляют сдвиг при инвариантной решетке образующейся структуры.

В частности, из феноменологической теории мартенситного превращения [6] следует, что для обеспечения инвариантной плоскости габитуса при ОЦК→9R превращении в медных сплавах требуется дополнительный сдвиг в направлении вектора **a** на рис. 2. По этой причине ДУ должны образовываться исключительно в слоях  $\pi^+$ , так как их вектор сдвига в слоях  $\pi^-$  направлен в противоположную сторону, а два других создают энергетически неблагоприятные антифазные границы.

Для того, чтобы учесть эту особенность, в наших расчетах достаточно положить  $\alpha = 0$  в выражении (10), определяющем усредненный фазовый сдвиг  $\omega_-$ . Легко видеть, что выражения (13) и (17) для интенсивности рассеяния остаются в силе. Однако теперь коэффициенты  $b_k$  в (17) ока-

зываются комплексными величинами, обуславливая слабую асимметрию профилей интенсивности рефлексов. При малых концентрациях ДУ этим обстоятельством можно пренебречь и получить следующие оценки смещения и интегральной ширины отражений:

$$\Delta\xi \approx -\frac{N^+}{T}\alpha \sin(\varphi_1) = -\alpha_0 \sin(\varphi_1),$$

$$B = 2\pi \frac{N^+}{T}\alpha \sin^2(\varphi_1/2) = 2\pi\alpha_0 \sin(\varphi_1).$$
(22)

Здесь  $\alpha$  – концентрация ДУ в слоях  $\pi^+$ ;  $\alpha_0 = \alpha/T$  – средняя концентрация ДУ в кристалле (отношение общего числа ДУ к числу ПС).

Если образование ДУ допускается исключительно в слоях  $\pi^-$ , в выражениях (22) вместо величины  $N^+$  следует подставить число слоев  $N^-$  и изменить знак смещения рефлексов.

Сравнивая выражения (20), (21) с выражениями (22), убеждаемся, что по измерениям величин смещения и уширения отражений оказывается возможным определить как общую концентрацию хаотических ДУ, так и подрешетку ПС, в которой они образуются.

**Модель, учитывающая корреляцию в расположении сдвигов упаковки.** Образование плотноупакованных мартенситных фаз непосредственно связано с возникновением периодических сдвигов ПС в исходной решетке. В частности, изменение последовательности +++++ плотноупакованных слоев на последовательность +-+-+- при ГЦК  $\rightarrow$  ГПУ превращении эквивалентно появлению регулярных ДУ в каждом втором слое исходной ГЦК-структуры. Аналогичным образом, формирование 9R-мартенсита с последовательностью ПС +-+--+ в медных сплавах трактуют как результат однородного сдвига в направлении вектора  $-\mathbf{a}$  исходной ОЦК-структуры (см. рис. 2), создающего последовательность слоев  $\pi^+$ , и дополнительных сдвигов в каждом третьем слое, образующих слои  $\pi^-$ . Формально дополнительные сдвиги эквивалентны появлению регулярных ДУ в гипотетической ГЦК-структуре.

Строго говоря, в базисе мартенситных фаз регулярные дефекты упаковки дефектами не являются, так как создают естественную для данной структуры последовательность ПС. Дефектами с этой точки зрения являются ошибки в регулярном расположении ДУ. Во избежание двусмысленности будем далее называть сдвиги, формирующие слои  $\pi^-$ , сдвигами упаковки (СУ), понимая под планарными дефектами те конфигурации сдвигов упаковки (КСУ), которые нарушают идеальную периодичность образующейся мартенситной структуры.

Помимо деформационных ДУ, рассмотренных в предыдущем разделе, при формировании мартенситных кристаллов в результате ошибок роста или неправильной стыковки соседних пластин-зародышей могут образовываться конфигурации СУ, которые невозможно получить деформацией совершенной мартенситной структуры. Такие планарные дефекты, эквивалентные удалению одного или нескольких слоев, либо добавлению «лишних» слоев в совершенную мартенситную структуру, будем называть неконсервативными дефектами.

Дифракционное изучение подобного рода ошибок в укладке ПС требует учета в уравнениях дифракции корреляции в расположении сдвигов упаковки, осуществляющих процесс перестройки решетки. Применительно к случаю идеальных плотноупакованных структур такая задача решена нами в работах [3,4]. Для переноса полученных результатов на искаженные плотноупакованные структуры переопределим в соответствии с (9) фазовые сдвиги слоев  $\pi^+$ ,  $\pi^-$  и учтем смещение (7) начала отсчета по шкале переменной  $\xi$  обратного пространства, обусловленное величиной  $\varepsilon$ .

Используя обозначения, введенные в предыдущем разделе, запишем структурный фактор кристалла в следующем виде:

$$S(\xi) = f_c \sum_m \exp[i[(\xi' + \varphi_0)m + k_m \varphi_1]].$$
(23)

Здесь  $\xi' = \xi - \xi^0$ ;  $k_m$  – число СУ (число слоев  $\pi^-$ ) на отрезке  $[0, m]$ .

Следуя [7], разобьем сумму (23) на интервалы, ограниченные соседними СУ с номерами  $k$  и  $k+1$  и координатами  $m_k$  и  $m_{k+1}$ . Между соседними СУ функция  $\exp(ik_m \varphi_1)$  имеет постоянное



значение, что позволяет просуммировать ряд (23) в пределах каждого интервала и получить следующее выражение для интенсивности дифрагированного излучения:

$$I(\xi) = \frac{f_s \sin^2(\varphi_1/2)}{\sin^2[(\xi' + \varphi_0)/2]} \left[ \sum_{p=-\infty}^{\infty} \exp[i\varphi_1 p] \langle \exp[i(\xi' + \varphi)t_p] \rangle \right]. \quad (24)$$

В (24)  $f_s$  – плотность СУ (доля слоев  $\pi^-$ ),  $t_p$  – число слоев между двумя СУ с разностью номеров, равной  $p$ .

Усредненная экспонента

$$y_p = \langle \exp[i(\xi' + \varphi_0)t_p] \rangle = \sum_{t=p}^{\infty} P_p^t \exp[i(\xi' + \varphi_0)t] \quad (25)$$

определяется через вероятности  $P_p^t$  того, что в произвольной последовательности СУ расстояние между первым и  $(p+1)$ -м СУ равно  $t$  слоям. Очевидно, что для нахождения  $P_p^t$  требуется рассмотреть сложную цепь Маркова, описываемую вероятностями перехода  $p_{ij}$  от  $i$ -й конфигурации СУ к следующей  $j$ -й конфигурации:

$$P_p^t = \sum_{i,k,n,j} f_i p_{ik} p_{kl} \dots p_{mn} p_{nj}. \quad (26)$$

Введем матрицу переходных вероятностей  $(\mathbf{P})_{ij} = p_{ij}$  и вспомогательные матрицы:  $(\mathbf{S})_{ij} = \exp[i(\xi' + \varphi_0)j_1] \cdot \exp[i\varphi_1] \cdot \delta_{ij}$  ( $j_1$  – число слоев между двумя последними сдвигами в  $j$ -й конфигурации);  $\mathbf{Q} = \mathbf{P} \cdot \mathbf{S}$  и матрицу  $(\mathbf{F})_{ij} = f_j$ , элементами которой служат относительные доли соответствующих конфигураций СУ, определяемые решением системы уравнений:

$$\sum_i f_i P_{ij} = f_j. \quad (27)$$

Тогда, выразив усредненную экспоненту в виде следа произведения введенных матриц

$$y_p = \text{tr}[\mathbf{FQ}^p], \quad (28)$$

приходим к искомому выражению для расчета интенсивности дифракции:

$$I(\xi) = \frac{f_s \sin^2(\varphi_1/2)}{\sin^2[(\xi' + \varphi_0)/2]} \left[ 2 \text{Re} \left[ \text{tr}[\mathbf{F}(\mathbf{I} - \mathbf{Q})^{-1}] \right] - 1 \right]. \quad (29)$$

Плотность сдвигов упаковки  $f_s = 1/M$  в (29) определяется как величина, обратная среднему расстоянию между соседними СУ.

Для расчета интенсивности дифракции по (29) требуется лишь задать элементы матрицы  $\mathbf{P}$ , исходя из рассматриваемой модели дефектного кристалла. Легко построить алгоритм, по которому дальнейшие вычисления, включая расчет относительных долей  $f_j$  соответствующих конфигураций СУ, среднего расстояния между СУ, общей плотности сдвигов, происходят автоматически и завершаются построением графика распределения интенсивности рассеяния в обратном пространстве.

В простейшем случае корреляции в расположении соседних сдвигов упаковки вероятность появления СУ в некотором слое зависит только от расстояния  $j$  между ним и предыдущим СУ:  $p_{ij} = p_j = f_j$ . Соответственно матрицы  $\mathbf{P}$  и  $\mathbf{Q} = \mathbf{PS}$  будут состоять из одинаковых строк. Эквивалентными преобразованиями, не изменяющими след матриц, легко избавиться от всех одинаковых строк, кроме одной. В результате (29) сводится к выражению

$$I(\xi) = \frac{f_s \sin^2(\varphi_1/2)}{\sin^2[(\xi' + \varphi_0)/2]} \left[ 2 \text{Re} \left( \frac{1}{1 - A \exp[i\varphi_1]} \right) - 1 \right], \quad (30)$$

где сумма элементов строки матрицы  $\mathbf{Q}$

$$A = \sum_{j=1}^{\infty} p_j \exp[i(\xi' + \varphi_0)j] \quad (31)$$

представляет собой характеристическую функцию случайной величины  $j$ . В данном случае расчет интенсивности дифракции сводится к заданию закона распределения расстояний  $j$  между ближайшими сдвигами упаковки.

Модель, учитывающая корреляцию в расположении только соседних СУ, фактически предполагает, что дефектные КСУ (в данном случае – пары соседних сдвигов упаковки на расстояниях, «неправильных» для рассматриваемой структуры) распределены в кристалле случайным образом. Тем не менее, такая модель в качестве первого приближения применима для описания структур, формирующихся за счет регулярных *одиночных* сдвигов, располагающихся через *одинаковое* число слоев. Например, при формировании структуры с символом Жданова ( $T-1, \bar{1}$ ) сдвиги упаковки во время мартенситного превращения должны возникать через каждые  $T$  слоев исходной (или гипотетической) ГЦК-фазы. Задавая характеристическую функцию в виде ряда (31), содержащего всего несколько элементов  $p_j$ , и варьируя значения этих элементов, легко проанализировать влияние той или иной «неправильной» конфигурации СУ на смещение и уширение отражений образующихся фаз.

Будем считать, что, помимо правильных конфигураций СУ, возникают с малой вероятностью  $p_h$  дефектные КСУ<sub>h</sub> с расстоянием между соседними сдвигами упаковки, равным  $h$  слоям. Тогда

$$A = (1 - p_h) \exp(i(\xi' + \varphi_0)T) + p_h \exp(i(\xi' + \varphi_0)h). \quad (32)$$

Используя характеристическую функцию (32), получаем выражение для интенсивности дифракции, подобное по своему виду выражению (17):

$$I(\xi) = \frac{f_s \sin^2(\varphi_1/2)}{\sin^2((\xi' + \varphi_0)/2)} \frac{1 - \sigma^2}{1 - 2\sigma \cos[(\xi' + \varphi_0)T + \varphi_1 + \gamma] + \sigma^2}, \quad (33)$$

где

$$\begin{aligned} \sigma &\approx 1 - 2p_h \sin^2[(\xi' + \varphi_0)(h - T)/2], \\ \gamma &= p_h \sin[(\xi' + \varphi_0)(h - T)]. \end{aligned} \quad (34)$$

Величины  $\sigma$  и  $\gamma$  в (34) зависят от переменной обратного пространства  $\xi$ . При небольшом смещении отражений этой зависимостью можно пренебречь, полагая в (34) и в первом сомножителе (33)  $\xi = \xi_k$ , где  $\xi_k$  – идеальная позиция  $k$ -го узла обратной решетки. Тогда справедливы следующие оценки величины смещения  $\Delta\xi$  и интегральной ширины  $B$   $k$ -го дифракционного максимума, подобные выражениям (20) и (21), полученным в модели ДУ деформационного типа:

$$\Delta\xi_k \approx -\frac{p_h}{T} \sin(\varphi'_1), \quad (35)$$

$$B_k \approx 2\pi \frac{p_h}{T} \sin^2(\varphi'_1/2).$$

Отношение  $p_h/T$  в (35) имеет смысл концентрации планарных дефектов (отношение числа КСУ<sub>h</sub> к общему числу ПС), а в качестве фазового сдвига  $\varphi'_1$  в (37) выступает величина, в общем случае зависящая от индекса  $H_3$  рефлекса:

$$\varphi'_1 = (\xi'_k + \varphi_0)(h - T) = \left[ \frac{2\pi H_3}{T_h} + \frac{2\pi H_1}{3} \left( 1 + \frac{2\varepsilon}{T} \right) \right] (h - T). \quad (36)$$

Выражение (36) имеет простую физическую интерпретацию. Учтем, что согласно определениям, введенным в предыдущем разделе,  $\xi' = \mathbf{d}_0 \cdot \mathbf{q}$ ,  $\varphi_0 = \delta_0 \cdot \mathbf{q}$ . Тогда фазовый сдвиг  $\varphi_1$  можно

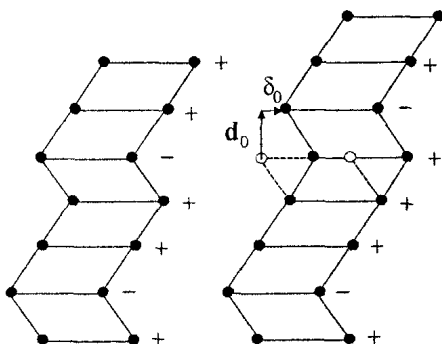


Рис. 4. КСУ<sub>h</sub> в структуре 9R

записать в виде  $\varphi'_1 = \delta'_1 \cdot \mathbf{q}_k$ , где  $\delta'_1 = (\mathbf{d}_0 + \delta_0)(h - T)$  является вектором дополнительного смещения, которое приобретает совершенная часть кристалла в результате образования КСУ<sub>h</sub> (рис. 4).

Таким образом, в первом приближении неконсервативные ДУ можно рассматривать как планарные дефекты с вектором сдвига  $\delta'_1$ , имеющим как касательную, так и нормальную к плоскости ПС компоненту.

Хотя оценки (35) справедливы только в случае малой объемной доли планарных дефектов, когда их «внутренняя» структура не оказывает влияния на дифракционную

картину, из проведенного анализа следует общий вывод, выходящий за рамки рассматриваемого приближения. В отличие от консервативных (деформационных) дефектов, неконсервативные дефекты, возникающие в процессе формирования мартенситной структуры, обуславливают неодинаковое (зависящее от индекса  $H_3$ ) уширение и смещение рефлексов, находящихся на одном узловом ряду, перпендикулярном плоскости ПС.

**Планарные дефекты упаковки в 9R и 9M-мартенсите медных сплавов.** В качестве примера используем полученные теоретические результаты для анализа экспериментальных дифракционных картин  $\beta'_1$ - и  $\beta'_2$ -мартенсита, образующегося из DO<sub>3</sub>- и B2-фаз в сплавах Cu–Al и Cu–Zn соответственно.

Решетка 9R (21)<sub>3</sub>  $\beta'_2$ -мартенсита в сплавах Cu–Zn является моноклинной (см. табл. 1). В сплавах Cu–Al  $\beta'_1$ -мартенсит с тем же символом Жданова (21)<sub>3</sub> имеет идеальное (или почти идеальное) соотношение осей. Отметим, что в силу особенностей атомного упорядочения  $\beta'_1$ -мартенсит обычно обозначают как 18R. Однако его обратная решетка отличается от обратной решетки структуры 9R только дополнительными рядами сверхструктурных рефлексов. Рассматривая далее структурные узловые ряды, будем обозначать  $\beta'_1$ - и  $\beta'_2$ -мартенсит символами 9R и 9M соответственно.

Наиболее детальное дифракционное исследование указанных мартенситных структур выполнено в работах [8] и [9]. Для расчета теоретических дифракционных картин использовался традиционный метод [1]. Модель работы [8] предполагает, что регулярное (в каждом третьем слое) расположение сдвигов упаковки в 9R-мартенсите нарушается появлением с вероятностью  $\beta$  лишних слоев с гексагональной укладкой (в нашей терминологии – появлением СУ, расположенных на расстоянии  $j = 2$  слоя) и с вероятностью  $\alpha$  лишних слоев с кубической укладкой (СУ на расстояниях более трех слоев). Три узла, находящиеся на периоде обратной решетки 9R-мартенсита (см. рис. 3) обозначены в [8] буквами S (сильный), M (средний) и W (слабый). На узловых рядах с индексами  $H_1 = 3n - 1$  им соответствуют точки  $\xi_M = 40^\circ$  ( $H_3 = 1$ ),  $\xi_S = 160^\circ$  ( $H_3 = 4$ ),  $\xi_W = 280^\circ$  ( $H_3 = 7$ ). На основании численных расчетов показано, что гексагональные прослойки смещают узлы обратной решетки так, что угловое расстояние  $\lambda_1$  между узлами M и S становится больше  $120^\circ$ , а расстояние  $\lambda_2$  между узлами S и W – меньше  $120^\circ$ . Кубические прослойки смещают узлы обратной решетки в противоположном направлении.

Экспериментальные измерения расстояний  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  использовали в работах [8, 9] и в целом ряде других работ для определения концентрации дефектов упаковки в исследуемых сплавах.

Легко убедиться, что модель [8] является частным случаем нашей модели, учитывающей корреляцию в расположении только соседних сдвигов упаковки. Два параметра модели  $\alpha$  и  $\beta$  задают геометрический закон убывания вероятности  $p_j$  с ростом расстояния  $j$  между соседними СУ:  $p_2 = \beta$ ,  $p_j = (1 - \beta)(1 - \alpha)^{j-3}$ , ( $j \geq 3$ ). Вычислив по (31) характеристическую функцию этого распределения и подставив ее в (30), приходим к выражению для интенсивности дифракции, приведенному в [8].

Получим аналитические оценки смещения рефлексов, обусловленного ДУ неконсервативного типа. Учтем следующие «дефектные» конфигурации сдвигов упаковки:

1) КСУ<sub>1</sub> представляет собой пару СУ на расстоянии в один слой друг от друга ( $- + + \boxed{-} + + -$ ) и эквивалентен внедрению одного лишнего слоя  $\pi^-$  (иначе его можно трактовать как двухслойный двойник ГЦК-структуры);

2) КСУ<sub>2</sub> образован сдвигами упаковки на расстоянии в два слоя ( $- + + \boxed{- + -} + + -$ ) и эквивалентен внедрению двух слоев гексагонального типа;

3) КСУ<sub>4</sub> ( $- + + \boxed{- + + -} + + -$ ) приводит к образованию одного лишнего слоя с кубической укладкой (или к образованию трехслойного участка ГЦК-структуры);

4) КСУ<sub>5</sub> ( $- + + \boxed{- + + + -} + + -$ ) соответствует образованию четырехслойного участка с кубической укладкой. Кубические КСУ с более высокими значениями  $h$  уже при их малой концен-

трации дают собственные отражения ГЦК-фазы и слабо влияют на положения рефлексов 9R-структуры.

Величина фазового сдвига (36), обусловленного КСУ<sub>h</sub>, определяется разностью (h-T). Период укладки T структуры 9R равен 3. Соответственно, фазовые сдвиги КСУ<sub>1</sub> и КСУ<sub>5</sub> с одинаковым модулем |h-T|=2, а также, КСУ<sub>2</sub> и КСУ<sub>4</sub> (|h-T|=1) отличаются только знаком. По этой причине указанные группы КСУ одинаково влияют на ширину рефлексов, но смещают их в противоположных направлениях.

В табл. 3 приведены значения величин, определяющих величины размытия и смещения рефлексов двух представителей рассматриваемых групп КСУ. Расчет выполнен для узловых рядов H<sub>1</sub>=1, H<sub>1</sub>=2 и значений ε (0 и 0,114), характерных для мартенсита медных сплавов. Изменения расстояний λ<sub>1</sub> и λ<sub>2</sub> как функций вероятностей p<sub>h</sub> появления КСУ представлены в табл. 4.

Из данных таблиц следует, что КСУ, увеличивающие плотность сдвигов упаковки (h < T), приводят к росту расстояния λ<sub>1</sub>, уменьшая расстояние λ<sub>2</sub>, тогда как КСУ, уменьшающие плотность СУ (h > T), оказывают обратный эффект. Искажения ε существенно влияют как на расстояние λ<sub>1</sub> (КСУ с |h-T|=2), так и на расстояние λ<sub>2</sub> (КСУ с |h-T|=1). Отметим также изменение ширины сильных рефлексов (S) с ростом величины ε. Тем не менее, влияние искажений ε на величины смещения и уширения рефлексов не столь значительно, как в случае деформационных ДУ, что связано с присутствием дополнительного слагаемого 2πH<sub>3</sub>/T<sub>h</sub> в выражении (36) для фазового сдвига, обусловленного неконсервативными ДУ. Однако это влияние возрастает с ростом индекса H<sub>2</sub> узлового ряда и ростом величины (h-T), характеризующей тип КСУ. Так, в случае КСУ<sub>1</sub> величина Δλ<sub>1</sub> на узловых рядах H<sub>1</sub>=1 и H<sub>1</sub>=2 отличается почти в два раза.

Таблица 3

Значения -sin(φ'), определяющие величину и направление смещения отражений

Тип ДУ	ε	H <sub>1</sub> = 1			H <sub>1</sub> = 2		
		W	S	M	M	S	W
КСУ <sub>1</sub>	0	0,64	-0,98	0,34	-0,34	0,98	-0,64
	0,114	0,85	-0,89	0,03	-0,83	0,89	-0,06
КСУ <sub>2</sub>	0	-0,34	-0,64	0,98	-0,98	0,64	0,34
	0,114	-0,49	-0,51	1,00	-0,88	0,85	0,03

Значения sin<sup>2</sup>(φ'/2), определяющие величину уширения отражений

Тип ДУ	ε	H <sub>1</sub> = 1			H <sub>1</sub> = 2		
		W	S	M	M	S	W
КСУ <sub>1</sub>	0	0,12	0,41	0,97	0,97	0,41	0,12
	0,114	0,24	0,26	1	0,78	0,72	0
КСУ <sub>2</sub>	0	0,97	0,12	0,41	0,41	0,12	0,97
	0,114	0,94	0,07	0,49	0,26	0,24	1,00

Таблица 4

Изменение угловых расстояний Δλ<sub>1</sub> и Δλ<sub>2</sub>

Тип ДУ	ε	H <sub>1</sub> = 1		H <sub>1</sub> = 2	
		Δλ <sub>1</sub>	Δλ <sub>2</sub>	Δλ <sub>1</sub>	Δλ <sub>2</sub>
КСУ <sub>1</sub>	0	+25p <sub>1</sub>	-31p <sub>1</sub>	+25p <sub>1</sub>	-31p <sub>1</sub>
	0,114	+18p <sub>1</sub>	-33p <sub>1</sub>	+33p <sub>1</sub>	-18p <sub>1</sub>
КСУ <sub>2</sub>	0	+31p <sub>2</sub>	-6p <sub>2</sub>	+31p <sub>2</sub>	-6p <sub>2</sub>
	0,114	+29p <sub>2</sub>	0	+33p <sub>2</sub>	-16p <sub>2</sub>

Отмеченные особенности, а также возможное влияние на дифракционную картину корреляции во взаимном расположении ДУ, не учтенные в работах [8, 9], являются весомым поводом для пересмотра результатов этих широко цитируемых работ.

**Планарные дефекты в  $\beta_1$ -мартенсите сплава Cu-24,8%Al.** В работе [8] на снимках электронной дифракции 9R-мартенсита обнаружено значительное смещение рефлексов, указывающее на преобладание в структуре дефектов гексагонального типа ( $\lambda_1 > 120^\circ$ ). Однако в подавляющем большинстве кристаллов мартенсита расстояние  $\lambda_2$  также превышало  $120^\circ$ , что, по мнению авторов [8], свидетельствовало о наличии в структуре и кубических прослоек. Подбором параметров  $\alpha$  и  $\beta$  в [8] обеспечили наблюдаемые значения  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  для всех исследованных кристаллов. Доли  $f_j$  сдвигов упаковки на расстояниях в  $j$  слоев, а также плотность СУ  $f_S$ , рассчитанные из полученных значений  $\alpha$  и  $\beta$ , приведены в табл. 5. Обращает на себя внимание большой разброс параметров и чрезвычайно высокая степень дефектности подавляющей части кристаллов мартенсита. Так, доля  $f_3$  правильных для 9R-структуры конфигураций СУ в ряде кристаллов оказалась по оценкам [8] меньше 0,5. В то же время общая плотность сдвигов  $f_S$  во всех случаях практически одинакова и превышает величину 1/3, соответствующую совершенной структуре. Полученное среднее значение  $f_S$  совпало с теоретической плотностью сдвигов 0,355, необходимой по феноменологической теории мартенситных превращений [6] для обеспечения инвариантной плоскости габитуса мартенситных кристаллов в сплавах системы Cu-Al.

Таблица 5

Параметры дефектной структуры 9R-мартенсита сплава Cu-24,8%Al

N	$\lambda_1$	$\lambda_2$	По данным [8]					По нашим данным [4]			
			$f_2$	$f_3$	$f_4$	$f_{>4}$	$f_S$	$f_2$	$f_3$	$f_{>3}$	$f_S$
1	124,4	119,5	0,19	0,75	0,05	0,01	0,34	0,12	0,88	—	0,35
2	127,3	120,8	0,33	0,54	0,11	0,02	0,35	0,19	0,81	—	0,36
3	130,3	124,8	0,40	0,45	0,12	0,03	0,35	0,25	0,75	—	0,36

Однако авторы [8] отметили серьезное несоответствие между их расчетами и экспериментальными наблюдениями. В ряде случаев подобранные значения  $\alpha$  и  $\beta$  были настолько велики, что на теоретических профилях интенсивности слабый рефлекс W испытывал столь сильное размытие, что практически сливался с фоном, тогда как на фотографиях электронной дифракции рефлексы W четко проявлялись.

Это несоответствие удается снять, используя модель с иной статистикой распределения ДУ в кристалле (корреляция, дальностью в два сдвига) [4]. В качестве отправной точки для построения модели дефектного кристалла будем использовать матрицу

$$P = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & p_{22} & p_{23} \\ 0 & p_{32} & p_{33} \end{pmatrix}. \quad (37)$$

Элементы матрицы имеют следующий смысл:  $p_{33}$  – вероятность появления после правильной для 9R-структуры конфигурации СУ следующего СУ также на расстоянии в три слоя от предыдущего;  $p_{32}$  – вероятность появления после правильной конфигурации следующего СУ на расстоянии в два слоя (КСУ<sub>2</sub> гексагонального типа) и т.д. Высокая вероятность  $p_{22}$  означает, что КСУ<sub>2</sub>, следуя друг за другом, образуют протяженные участки ГПУ-структуры. Наоборот, условию  $p_{23} \rightarrow 1$  соответствуют дефекты, располагающиеся изолированно друг от друга. Наконец, в случае  $p_{22} = p_{32}$ ,  $p_{23} = p_{33}$  возвращаемся к модели случайных неконсервативных дефектов.

Примеры расчетов с использованием матрицы (37) по выражению (29) приведены на рис. 5. Профили интенсивности рассчитаны для кристаллов с одинаковой долей гексагональных КСУ<sub>2</sub> ( $f_2 = 0,2$ ) и плотностью сдвигов  $f_S = 0,356$ . Принято типичное для сплавов Cu-Al значение  $\varepsilon = 0$ .

На первом графике (рис. 5а), отвечающем случайному распределению КСУ<sub>2</sub> ( $p_{22} = p_{23}$ ) (модель [8]), рефлексы симметрично уширены и смещены из правильных позиций так, что  $\lambda_1 > 120^\circ$ ,  $\lambda_2 < 120^\circ$ . Увеличение вероятности  $p_{22}$  по сравнению с вероятностью  $p_{32}$  при неизменных долях конфигураций  $f_2$  и  $f_3$  (тенденция к расположению КСУ<sub>2</sub> группами) приводит к ослаблению влияния дефектов на положения рефлексов: оба расстояния  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  падают.

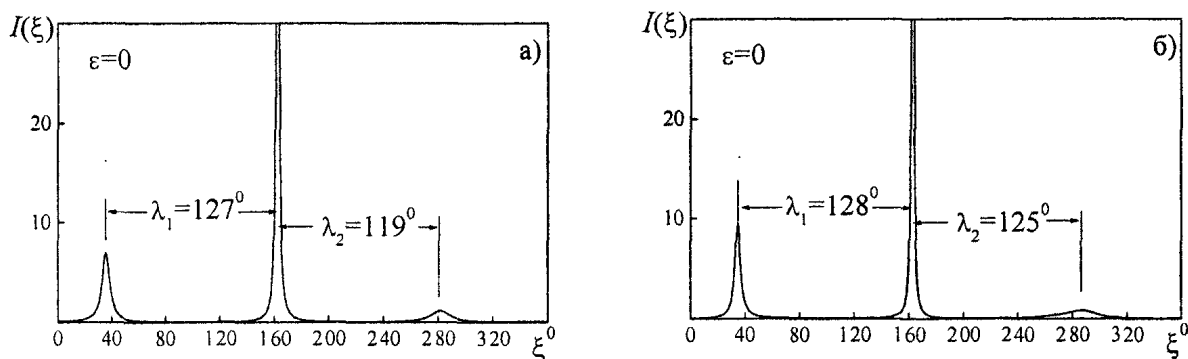


Рис. 5. Влияние на дифракционную картину КСУ<sub>2</sub> гексагонального типа:  
 а) случайное распределение ( $p_{22} = p_{32} = 0,2$ ); б) тенденция к изолированному  
 расположению ( $p_{22} = 0; p_{32} = 0,25$ )

Уменьшение вероятности  $p_{22}$  (тенденция к изолированному или более равномерному распределению КСУ) мало влияет на угловое расстояние  $\lambda_1$  и резко увеличивает расстояние  $\lambda_2$ , так, что теперь  $\lambda_1 > 120^\circ$ ,  $\lambda_2 > 120^\circ$  (рис. 5б) в полном соответствии с наблюдениями [8]. Подчеркнем, что слабый рефлекс W, испытывая асимметричное размытие, остается отчетливо видимым. Уменьшение вероятности  $p_{22}$  (тенденция к изолированному или более равномерному распределению КСУ) мало влияет на угловое расстояние  $\lambda_1$  и резко увеличивает расстояние  $\lambda_2$ , так, что теперь  $\lambda_1 > 120^\circ$ ,  $\lambda_2 > 120^\circ$  (рис. 5б) в полном соответствии с наблюдениями [8]. Подчеркнем, что слабый рефлекс W, испытывая асимметричное размытие, остается отчетливо видимым.

Введение в матрицу дополнительных элементов  $p_{34} \rightarrow 0$  и  $p_{43} = 1$  позволили в [4] обеспечить наблюдаемые значения  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  для всех случаев, рассмотренных в [8], устранив аномально высокое размытие рефлексов. Разброс значений долей  $f_j$  и общая степень дефектности кристаллов мартенсита по нашим оценкам оказываются значительно ниже, чем по данным [8] (см. табл. 5). Так, доля  $f_3$  конфигураций, отвечающих за формирование структуры 9R, во всех кристаллах мартенсита превышает величину 0,74. Плотность сдвигов  $f_s$  остается на прежнем уровне, соответствующем прогнозам кристаллографических расчетов.

Таким образом, в  $\beta'_1$ -мартенсите сплава Cu–12,3%Al кубических прослоек нет (или почти нет), а деформация при инвариантной плоскости осуществляется за счет образования КСУ<sub>2</sub> гексагонального типа, имеющих тенденцию к изолированному расположению в кристаллах мартенсита.

**Планарные дефекты в  $\beta'_2$ -мартенсите сплава Cu–38,6%Zn.** По данным [9] в указанном сплаве системы Cu–Zn наблюдается прямо противоположная картина смещения узлов обратной решетки  $\beta'_2$ -мартенсита. Расстояние  $\lambda_1$  между рефлексами M и S в обратном пространстве оказывается меньше  $120^\circ$  по шкале переменной  $\xi$ . В рамках модели [8] такое смещение обеспечивают прослойки с кубической укладкой («лишние» для структуры 9R слои  $\pi^+$ ). Используя методику, апробированную на сплаве Cu–Al, и полностью игнорируя моноклинные искажения  $\beta'_2$ -мартенсита в рассматриваемом сплаве, в работе [9] получили для разных кристаллов мартенсита существенно отличающиеся значения параметра  $\alpha$  и долей  $f_j$  дефектных конфигураций СУ (табл. 6). Общая плотность сдвигов ( $f_s$ ) в отличие от случая  $\beta'_1$ -мартенсита сплава Cu–12,3%Al

также имела разброс значений, оставаясь во всех случаях меньше величины 1/3, соответствующей совершенной структуре.

Таблица 6

Параметры дефектной структуры 9M-мартенсита сплава Cu-38,6%Zn

№	$\lambda_1$	По данным [9]				По нашим данным			
		$f_3$	$f_4$	$f_{1-4}$	$f_s$	$f_1$	$f_3$	$f_4$	$f_s$
1	115,2	0,87	0,11	0,02	0,32	0,11	0,74	0,15	0,341
2	104,8	0,63	0,24	0,13	0,28	0,18	0,53	0,29	0,341

Полученные значения  $f_s$  казались вполне разумными, так как совпадали с ранними кристаллографическими расчетами сдвига при инвариантной решетке в сплавах Cu-Zn. Позднее автор работы [9] повторил эти расчеты, корректным образом учтя моноклинные искажения решетки  $\beta'_2$ -мартенсита [6]. Оказалось, что и в сплавах Cu-Zn плотность сдвигов упаковки для обеспечения инвариантной плоскости габитуса также должна превышать 1/3 и составлять величину, близкую к 0,34. Возникло явное противоречие экспериментальных оценок  $f_s$  по методике [9] и выводов феноменологической теории мартенситных превращений. Устранить его в рамках модели [9] не удается.

Попытаемся разрешить указанное противоречие в рамках нашего подхода. Последующие расчеты выполнены для  $\beta'_2$ -мартенсита сплава Cu-38,6%Zn с величиной искажений  $\epsilon = 0,08$ . Параметры дефектной структуры подбирались так, чтобы обеспечить наблюдаемую на узлом ряду  $H_1 = 2$  величину  $\lambda_1 \approx 105^\circ$  для кристалла № 2 в табл. 6 (расстояния  $\lambda_2$  в [9] не измерялись).

Прежде всего, выясним характер влияние на дифракционную картину различных типов кубических КСУ при их случайном распределении в кристалле. В случае убывания вероятностей  $p_j$  с ростом  $j$  по геометрическому закону распределение интенсивности дифракции в обратном пространстве подобно рассчитанному в [9] (рис. 6а). Попытки увеличить доли КСУ с  $h > 4$  приводят к расхождению расчетных спектров с экспериментальными наблюдениями. КСУ<sub>5</sub>, не уширяя рефлекс W (см. табл. 6), резко увеличивает его интенсивность. КСУ<sub>6</sub> деформационного типа устраняет наблюдаемое различие в ширине рефлексов. Таким образом, основным дефектом в структуре  $\beta'_2$ -мартенсита является КСУ<sub>4</sub>. Интересно отметить, что увеличение доли КСУ<sub>4</sub> приводит к слабому расщеплению рефлекса W (рис. 6б).

Выясним далее влияние на дифракционную картину взаимного расположения КСУ<sub>4</sub>, используя матрицу

$$P = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & p_{33} & p_{34} \\ 0 & 0 & p_{34} & p_{44} \end{pmatrix}. \tag{38}$$

В случае повышения вероятности  $p_{44}$  возрастает доля конфигураций ПС  $-++++-+-$ , соответствующих структуре  $(3\bar{1})_3$ . Два узла ее обратной решетки находятся вблизи рефлекса W (в позициях, близких к  $240^\circ$  и  $310^\circ$ ), что приводит к расщеплению рефлекса на три компоненты (рис. 6в).

Если КСУ<sub>4</sub> имеют тенденцию к изолированному расположению в кристалле (растет вероятность  $p_{43}$ ), усиливается слабо видимое на рис. 6б расщепление рефлекса W на два рефлекса с равными или почти равными расстояниями  $\lambda_1$  и  $\lambda_3$  (рис. 6г), что связано с повышением доли конфигураций ПС  $-+ + \boxed{-+++} -+-$ , соответствующих структуре  $(2\bar{1}3\bar{1})_3$ . Подобное расщепление рефлексов W действительно наблюдалось в работе [9] на ряде снимков электронной дифракции, но было приписано явлению двойной дифракции.

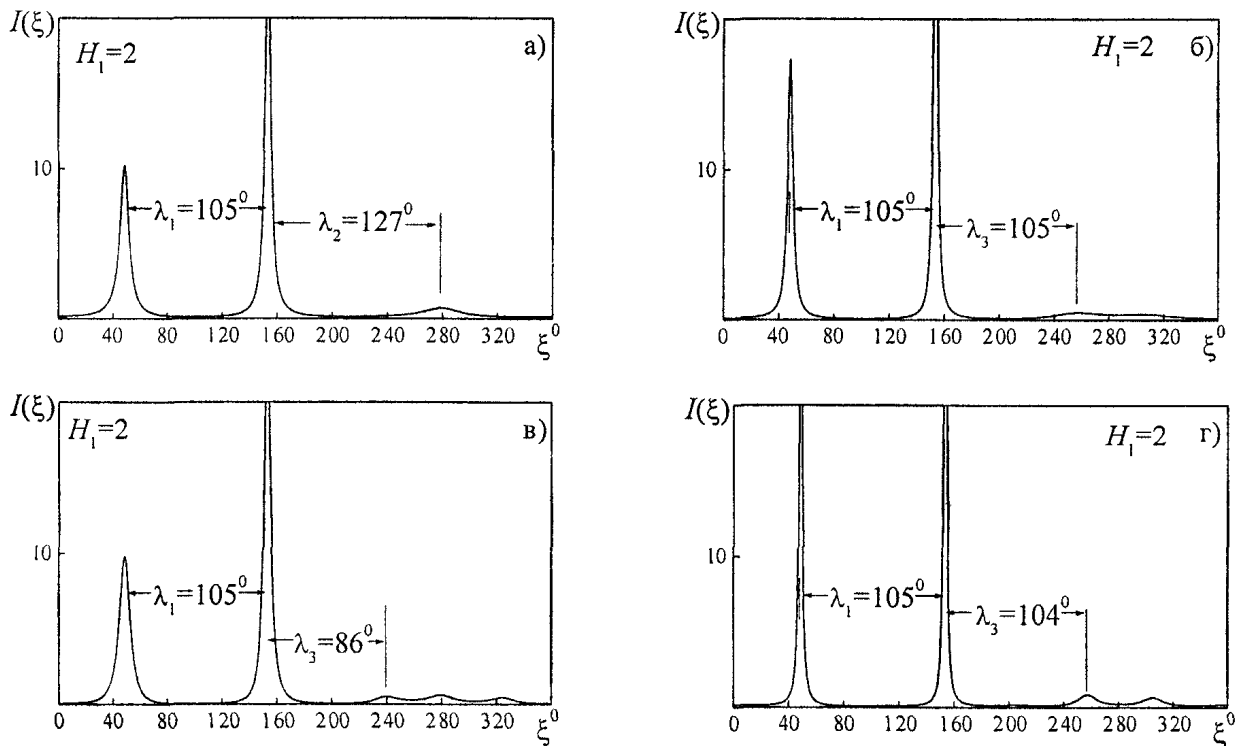


Рис. 6 Влияние на дифракционную картину КСУ<sub>4</sub> кубического типа:  
 а) случайное распределение ( $p_3 = 0,63; p_4 = 0,28; p_5 = 0,09; f_s = 0,289$ );  
 б) случайное распределение ( $p_3 = 0,57; p_4 = 0,43; f_s = 0,292$ );  
 в) тенденция к расположению группами ( $p_{33} = 0,68, p_{43} = 0,4, f_s = 0,29$ )  
 г) тенденция к изолированному расположению ( $p_{33} = 0,45; p_{43} = 0,7; f_s = 0,291$ );

Результаты расчетов, приведенные на рис. 6, показывают, что расстояние  $\lambda_1$  слабо зависит от характера взаимного расположения КСУ<sub>4</sub> и определяется плотностью сдвигов упаковки  $f_s$  ( $f_s = 0,289...0,292$ ), близкой во всех представленных на рис. 6 случаях. Однако величина  $f_s < 1/3$  (как и в работе [9]) не согласуется с представлениями, согласно которым ДУ являются носителями сдвига при инвариантной решетке  $\beta_2^1$ -мартенсита сплава Cu-38,6%Zn.

Очевидно, высокая доля КСУ<sub>4</sub> (лишних одиночных слоев  $\pi^+$ ) связана с близостью указанного сплава к области устойчивости ГЦК-фазы. Отсюда следует, что роль носителей сдвига при инвариантной решетке должны выполнять иные дефекты, повышающие плотность сдвигов упаковки (число слоев  $\pi^-$ ). Такими дефектами могут быть, в частности, КСУ<sub>1</sub>, (одиночные слои  $\pi^-$ ). Можно ожидать, что при совместном присутствии КСУ этих двух типов удастся обеспечить плотность сдвигов  $f_s > 1/3$  и одновременно величину расстояния  $\lambda_1 < 120^\circ$ .

Для проверки этого предположения введем в матрицу **P** элементы  $p_{11}$  и  $p_{13}$ , полагая, что КСУ<sub>1</sub> могут располагаться группами, либо изолированно внутри пластин структуры 9M:

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} p_{11} & 0 & p_{13} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ p_{31} & 0 & p_{33} & p_{34} \\ 0 & 0 & p_{43} & p_{44} \end{pmatrix}. \tag{39}$$

Расчеты распределений интенсивности дифракции показали, что при расположении КСУ<sub>1</sub> группами с образованием тонких прослоек ГЦК-структуры двойниковой ориентировки удастся обеспечить требуемые для кристалла № 2 значения  $f_s = 0,341$  и  $\lambda_1 = 105^\circ$  (рис. 7а). Доли различных конфигураций СУ указаны в табл. 6.



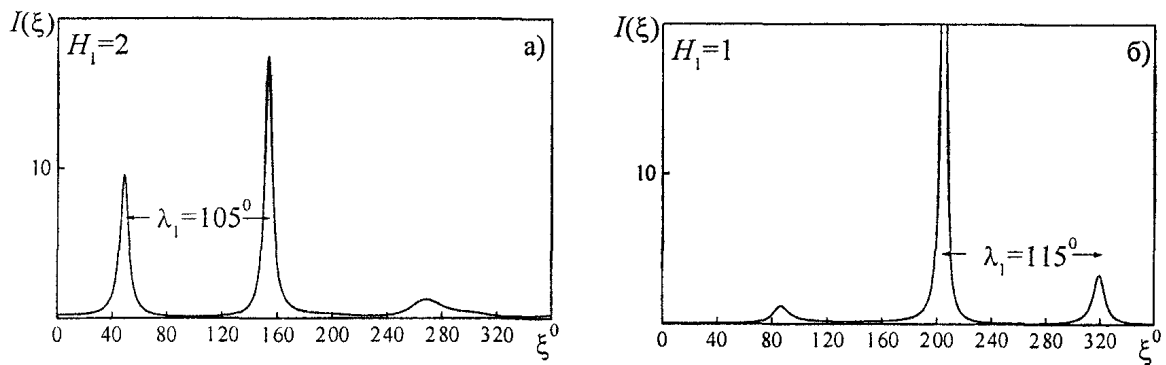


Рис. 7. Моделирование дифракционной картины- мартенсита сплава Cu-38,6%Zn :  
 а) кристалл № 2 ( $p_{11} = 0,55; p_{33} = 0,46; p_{34} = 0,39; p_{43} = 0,7; f_S = 0,341$ );  
 б) кристалл № 1 ( $p_{11} = 0,56; p_{33} = 0,79; p_{34} = 0,14; p_{43} = 0,7; f_S = 0,341$ )

Аналогичным образом можно подобрать параметры дефектной структуры кристалла №1, обеспечивающие значения  $f_s = 0,341$  и измеренное на узловом ряду  $H_1 = 1$  расстояние  $\lambda_1 = 115^\circ$  (рис 7б).

Отметим, что подобранные параметры дефектных структур далеко не единственно возможные. Для их однозначного определения требуются точные измерения положения рефлексов и величины уширения. Тем не менее, выполненные расчеты позволяют утверждать, что в процессе формирования мартенситной структуры в рассматриваемом сплаве системы Cu-Zn помимо сдвигов упаковки, располагающихся через три слоя друг от друга, происходят сдвиги на расстояниях в четыре и, с малой вероятностью, в пять и более слоев. Такие КСУ представляют собой одно-двухслойные прослойки ГЦК-структуры. Деформация при инвариантной решетке осуществляется образованием в процессе роста мартенситного кристалла двойниковых КСУ<sub>1</sub>, состоящих из одного или нескольких слоев  $\pi^-$ .

**Дефекты упаковки в поликристаллических объектах.** Большая часть дифракционных исследований мартенситных структур проводится на поликристаллических объектах. Поэтому, важно выяснить, каким образом разные типы ДУ влияют на дифракционный спектр поликристаллов.

Для расчета интенсивности, регистрируемой под некоторым углом  $2\vartheta$ , связанным с модулем дифракционного вектора соотношением  $q = 2 \sin(\vartheta) / \lambda$ , необходимо проинтегрировать «монокристалльную» функцию интенсивности по сфере радиусом  $q$ . Показано [2], что в случае малой концентрации ДУ выражения типа (17) и (33) для профиля  $k$ -го рефлекса по шкале углов  $2\vartheta$  можно представить в виде ряда:

$$I_k(2\vartheta) = G(\vartheta) b_k \sum_m \sigma_k^{|\chi^m|} \exp[i(\chi \Delta \xi_k + 2\pi h'_3) m]. \quad (40)$$

Здесь  $G(\vartheta)$  – плавная функция угла отражения, включающая поляризационный фактор; новая переменная  $h'_3$  обратного пространства вдоль вектора  $\mathbf{g}$  связана с углом отражения соотношением

$$\Delta(2\vartheta) = 2 \operatorname{tg}(\vartheta) \Delta h'_3. \quad (41)$$

Величина

$$\chi = \left( \frac{d_{hkl}}{d_0} \right) \cos(\omega)$$

отражает зависимость угловой ширины рефлекса от угла  $\omega$  между направлением размытия (вектором  $\mathbf{c}^*$ ) и дифракционным вектором  $\mathbf{q} \approx \mathbf{g}$ :

$$\cos(\omega) = \frac{\mathbf{g} \cdot \mathbf{c}^*}{g c^*} = \left( \frac{d_{H_1 H_2 H_3}}{d_0} \right) \left( \frac{H_3}{T_h} - \frac{(K_1 - K_2) \varepsilon \mu H_1}{3T} \right). \quad (42)$$

Для модельных расчетов дифракционных спектров поликристаллов будем считать, что, помимо структурных факторов, на узлы обратной решетки действуют инструментальные факторы уширения. Примем, что инструментальная функция уширения имеет вид функции Коши. Тогда

угловой профиль рефлекса находится введением под знак суммы в (40) множителя  $c_m = \exp(-|m|/M)$  и суммированием ряда (40):

$$I_k(2\vartheta) = Gb_k \frac{1 - (\sigma'_k)^2}{1 - 2(\sigma'_k) \cos[\chi \Delta \xi_k + 2\pi h'] + (\sigma'_k)^2}. \quad (43)$$

Здесь  $\sigma'_k = \sigma_k^{|x|} \exp[-1/M]$ ;  $M$  – инструментальный параметр.

Из (43) следует, что рефлекс смещен по шкале углов отражения из своего правильного положения на величину

$$\Delta(2\vartheta) \approx \frac{\operatorname{tg}(\vartheta)}{\pi} J_{H_1 H_2 H_3} f, \quad (44)$$

где  $f$  – концентрация ДУ, равная  $\alpha$  в модели хаотических деформационных ДУ (ХДУ) и  $p_h/T$  в модели неконсервативных ДУ.

Зависимость величины смещения рефлекса по шкале углов  $2\vartheta$  от его индексов определяет фактор смещения отражений:

$$J_{H_1 H_2 H_3}^{XIV} = - \left( \frac{d_{H_1 H_2 H_3}}{d_0} \right) \frac{(N^+ - N^-)}{T} \cos(\omega) \sin(\varphi_1), \quad (45)$$

$$J_{H_1 H_2 H_3}^{KCV} = - \left( \frac{d_{H_1 H_2 H_3}}{d_0} \right) \cos(\omega) \sin(\varphi_1).$$

Интегральная ширина рефлекса складывается из двух частей:

$$B(2\vartheta) \approx \frac{\lambda G_{H_1 H_2 H_3}}{d_0 \cos(\vartheta)} f + \beta(2\vartheta). \quad (46)$$

Слагаемое  $\beta(2\vartheta) = M \operatorname{tg}(\vartheta)$  – вклад в уширение инструментальных факторов. Первое слагаемое – уширение рефлексов, обусловленное дефектами упаковки, пропорциональное концентрации ДУ и фактору уширения

$$G_{H_1 H_2 H_3} = |\cos(\omega)| \sin^2(\varphi_1/2). \quad (47)$$

Для расчета профиля интенсивности поликристалла остается найти суперпозицию профилей (43) всех рефлексов, входящих в одно семейство с одинаковыми по модулю векторами  $g$ .

В качестве примера приведем результаты моделирования дифракционных спектров  $\beta'_1$ - и  $\beta'_2$ -мартенсита медных сплавов. В табл. 7 представлены факторы уширения  $G_{hkl}$  и смещения  $J_{hkl}$  первых отражений структур 9R и 9M, а на рис. 8 – теоретические дифракционные спектры поликристаллов рассматриваемых структур. Использованы параметры решеток, типичные для сплавов системы Cu–Al ( $a = 0,4496$  нм,  $b = 0,2596$  нм,  $c = 1,916$  нм,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\varepsilon = 0$ ) и Cu–Zn ( $a = 0,4412$  нм,  $b = 0,2678$  нм,  $c = 1,919$  нм,  $\beta = 88,5^\circ$ ,  $\varepsilon = 0,114$ ). Инструментальный параметр  $M=60$  подобран так, чтобы угловая ширина отражения 009 в медном излучении соответствовала данным эксперимента. Расчет выполнен для бездефектных структур и структур, содержащих планарные дефекты разных типов. (Вероятность образования деформационных ДУ в слоях  $\pi^+$  и  $\pi^-$  полагалась одинаковой).

Рассчитанный дифракционный спектр совершенной структуры 9R представлен на рис. 8а. Хаотические деформационные ДУ уширяют все отражения за исключением отражения 009, неподверженного влиянию ДУ (рис. 8б). Фактор  $G_{hkl}$  плавно возрастает с ростом угла отражения  $2\vartheta$ , а изменение фактора смещения  $J_{hkl}$  носит знакопеременный характер. Из сравнения спектров совершенного и дефектного поликристаллов видно, что в результате уширения, обусловленного ХДУ, высота отражений  $11\bar{4}$  и  $115$  резко падает по сравнению с высотой отражения 009. Это обстоятельство является еще одним признаком присутствия ХДУ в исследуемой структуре.

Неконсервативные дефекты значительно слабее ХДУ уширяют сильные отражения  $11\bar{4}$  и  $115$ , так что их присутствие в первую очередь проявляется в размытии слабых рефлексов, в частности, рефлекса  $112$  (рис. 8в).

Факторы уширения и смещения отражений поликристаллов структуры 9R

$hkl$	ХДУ		КСУ <sub>2</sub>		КСУ <sub>4</sub>	
	$G_{hkl}$	$J_{hkl}$	$G_{hkl}$	$J_{hkl}$	$G_{hkl}$	$J_{hkl}$
$11\bar{1}$	0,09	0,04	0,05	-0,12	0,05	0,12
112	0,17	-0,07	0,22	-0,08	0,22	0,08
009	0	0	0	0	0	0
$11\bar{4}$	0,32	0,12	0,05	0,26	0,05	-0,26
115	0,38	-0,13	0,06	-0,30	0,06	0,30

Факторы уширения и смещения отражений поликристаллов структуры 9M

$hkl$	ХДУ		КСУ <sub>2</sub>		КСУ <sub>4</sub>	
	$G_{hkl}$	$J_{hkl}$	$G_{hkl}$	$J_{hkl}$	$G_{hkl}$	$J_{hkl}$
$11\bar{1}$	0,07	0,05	0,06	-0,13	0,06	0,13
112	0,12	-0,08	0,23	-0,12	0,23	0,12
201	0,09	0	0,03	-0,10	0,03	0,10
009	0	0	0	0	0	0
$11\bar{4}$	0,23	0,14	0,03	0,21	0,03	-0,21
204	0,40	0,01	0,10	0,34	0,10	-0,34
115	0,26	-0,16	0,04	-0,25	0,04	0,25
$20\bar{5}$	0,51	-0,01	0,12	-0,37	0,12	0,37

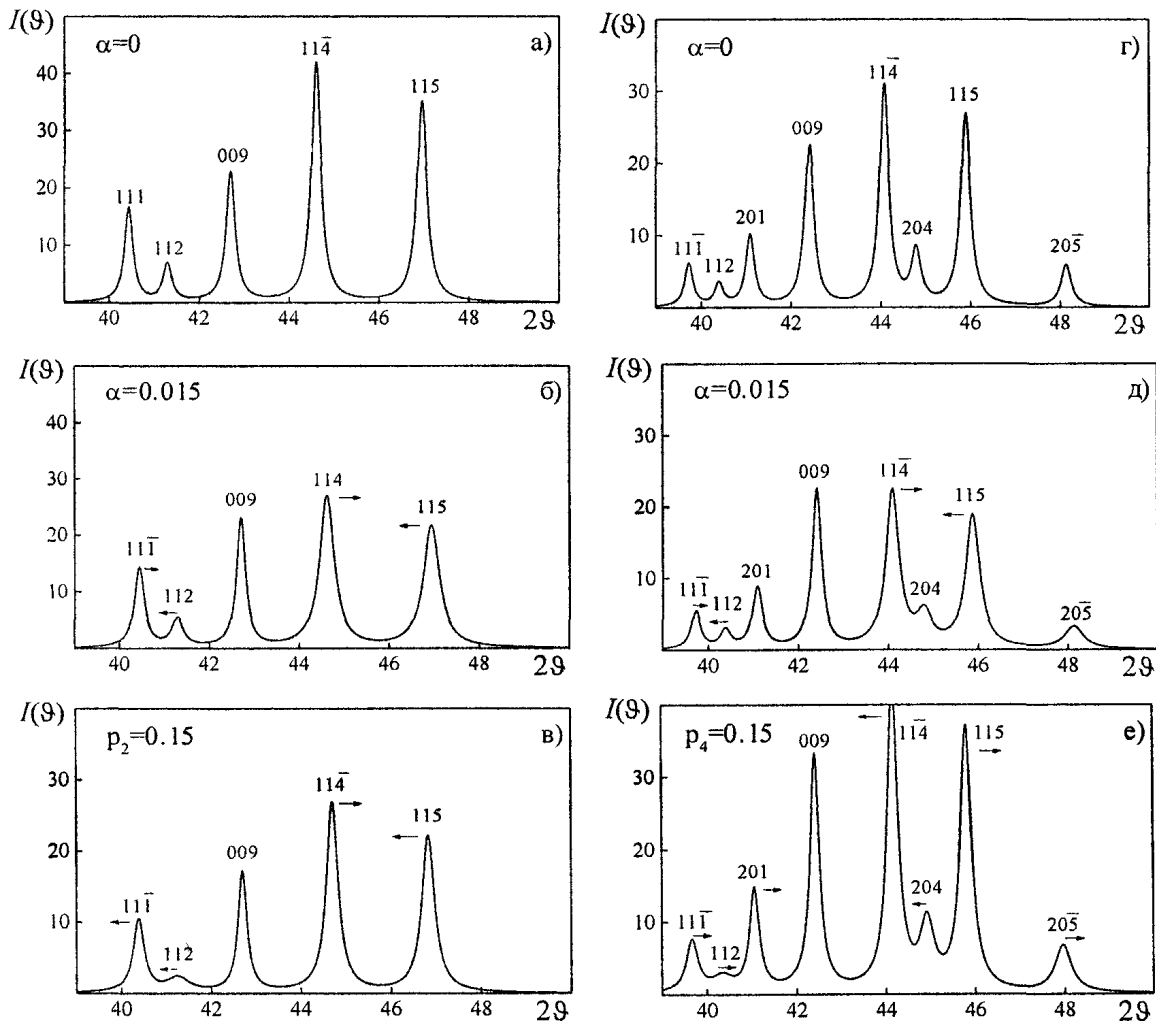


Рис. 8. Теоретические дифракционные спектры поликристаллов структур 9R (а, в) и 9M (г, е). Стрелками указаны направления смещения отражений

Орторомбические искажения структуры 9M приводят к расщеплению отражений типа  $11\bar{1}$  на дублеты  $11\bar{1} - 20l$  (рис. 8г). Более высокий фактор уширения компонент  $20l$  – причина анизотропии уширения отражений дефектной структуры 9M. Сильные по интенсивности отражения  $11\bar{4}$  и  $115$  структуры 9M слабо уширяются за счет деформационных ДУ и, в особенности, неконсервативных ДУ, что создает впечатление более высокой степени совершенства структуры 9M по сравнению со структурой 9R (рис. 8д, е). Тем не менее, присутствие ДУ проявляется по компонентам  $20l$  с высокими факторами уширения.

Как следует из табл. 7, неконсервативные ДУ обуславливают более высокие по сравнению с деформационными ДУ факторы смещения основных отражений структур 9R и 9M. Различие в направлении смещения отражений дефектами разных типов совместно с особенностями анизотропии уширения отражений, позволяет однозначно установить тип дефектов, преобладающих в структуре.

В заключение подчеркнем, что рассмотренные нами структуры 9R и 9M – лишь примеры, иллюстрирующие возможности применения полученных теоретических результатов для дифракционного исследования многочисленной группы мартенситных и иных фаз с орторомбическими и моноклинными искажениями.

*Работа поддержана грантами p2001урчел-02-09 и НШ-778 2003 3*

### Литература

1. Kakinoki J., Komura Y. Diffraction by a one-dimensionally disordered crystal // Acta Crystallogr. – 1965. – V. 19. – № 1. – P. 137–147.
2. Рушиц С.В., Мирзаев Д.А. Общее решение задачи о дифракции рентгеновских лучей на плотноупакованных кристаллах с хаотическими дефектами упаковки типа вычитания // Кристаллография. – 1979. – Т. 24. – № 6. – С. 1142–1149.
3. Мирзаев Д.А., Рушиц С.В. Дифракция рентгеновских лучей на кристаллах с дефектами упаковки // Кристаллография. – 1976. – Т. 21. – № 4. – С. 670–677.
4. Рушиц С.В., Мирзаев Д.А., Ильичев В.Л. Дифракционное изучение сдвиговых превращений в плотноупакованных структурах. 1. Модель упорядочения дефектов упаковки // ФММ. – 2002. – Т. 93. – № 1. – С. 74–82.
5. Рушиц С.В., Мирзаев Д.А., Ильичев В.Л. Дифракционное изучение сдвиговых превращений в плотноупакованных структурах. 2. Модель гетерофазных структур. // Там же. – С. 83–89.
6. Kajiwara S. Theoretical Analysis of the Crystallography of the Martensitic Transformation of BCC to 9R Close-Packed Structure // Trans. Japan Inst. Metals. – 1976. – V. 17. – № 7. – P. 435–446.
7. Ландау Л.Д. Рассеяние рентгеновских лучей кристаллами с переменной структурой. // ЖЭТФ. – 1937. – Т. 7 – № 11. – С. 1227–1231.
8. Nishiyama Z., Kakinoki J., Kajiwara S. Stacking faults in the martensite of Cu – Al alloy // J. Phys. Soc. Jap. – 1965. – V. 20. – № 7. – P. 1192–1211.
9. Kajiwara S. Stacking Disorder in Martensite of Cu–Zn Alloy // J. Phys. Soc. Jap. – 1971. – V. 30. – № 3. – P. 768–774.

*Поступила в редакцию 15 мая 2003 г.*

# ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ТЕЧЕНИЯ В КРУТИЛЬНО-КОЛЕБАТЕЛЬНОМ ВИСКОЗИМЕТРЕ

*И.В. Елюхина*

Исследуется линейная устойчивость осесимметричного течения ньютоновской жидкости в вискозиметре Швидковского Е.Г., совершающем колебания в регулярном режиме.

Вискозиметрические данные, получаемые разными авторами при использовании крутильно-колебательного метода Швидковского Е.Г. [1], являются достаточно противоречивыми [2]. Причиной их внутренней несогласованности в методическом плане могут служить принятые в традиционной вискозиметрической методике положения: *регулярность режима* крутильных колебаний, условие *отсутствия турбулентности*, *ньютоновский реологический тип* среды и др., которые носят только оценочный характер и не адекватны в некоторых ситуациях.

Ранее были изучены возможности наблюдения слабоупругих свойств жидких сред (см., например, [3]) и исследован переходный режим крутильных колебаний, когда начальное распределение скоростей оказывает влияние на движение среды [4]. В настоящей работе обсуждается проблема устойчивости течения в крутильно-колебательном вискозиметре, которая представляет интерес также с позиций формирования вторичных вихревых структур и анализа влияния де- и стабилизирующих факторов.

Рассмотрим осесимметричное движение несжимаемой *ньютоновской среды* в цилиндре радиусом  $R$ , совершающем крутильные колебания малой амплитуды в *регулярном режиме* с периодом  $\tau$ . В цилиндрической системе координат  $\varphi, r, z$  состояние среды описывается составляющими скорости  $U_\varphi, U_r, U_z$  и давлением  $P$ .

Линеаризованная система уравнений Навье – Стокса и неразрывности после введения *возмущенного распределения* скоростей  $U_\varphi, U_r, U_z$  в виде суммы основного течения  $V_\varphi^0$  и накладываемых на него бесконечно малых нестационарных возмущений  $V_\varphi, V_r, V_z$ , учета уравнений невозмущенного движения [1] и пренебрежения малыми второго порядка записывается как:

$$\frac{\partial V_r}{\partial t} = 2 \frac{V_\varphi^0 V_\varphi}{r} - \frac{V_\varphi^0}{r} \frac{\partial V_r}{\partial \varphi} + \nu \left[ \frac{\partial^2 V_r}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 V_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V_r}{\partial r} - \frac{V_r}{r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 V_r}{\partial \varphi^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial V_\varphi}{\partial \varphi} \right] - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial r}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial V_z}{\partial t} = - \frac{V_\varphi^0}{r} \frac{\partial V_z}{\partial \varphi} + \nu \left[ \frac{\partial^2 V_z}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 V_z}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V_z}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 V_z}{\partial \varphi^2} \right] - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial z}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial V_\varphi}{\partial t} = - \frac{V_\varphi^0}{r} \frac{\partial V_\varphi}{\partial \varphi} - V_r \left[ \frac{\partial V_\varphi^0}{\partial r} + \frac{V_\varphi^0}{r} \right] + \nu \left[ \frac{\partial^2 V_\varphi}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 V_\varphi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V_\varphi}{\partial r} - \frac{V_\varphi}{r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 V_\varphi}{\partial \varphi^2} + \frac{2}{r^2} \frac{\partial V_r}{\partial \varphi} \right] - \frac{1}{\rho r} \frac{\partial P}{\partial \varphi}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial r V_r}{\partial r} + \frac{\partial r V_z}{\partial z} + \frac{\partial V_\varphi}{\partial \varphi} = 0. \quad (4)$$

Слагаемые в (1)–(3), связанные с профилем скорости основного течения  $V_\varphi^0$ , усредним по первой четверти периода:

$$v_\varphi(r) = \frac{4}{\tau} \int_0^{\tau/4} V_\varphi^0(r, t) dt, \quad (5)$$

где  $V_\varphi^0(r, t)$  определено в приближении длинного цилиндра [1]:

$$V_\varphi^0(r, t) = \exp(-kt) [iq \alpha_0 R J_1(\beta r / R) / J_1(\beta)], \quad (6)$$

где  $\beta = R\sqrt{k/v}$ ,  $k = iq$ ,  $q = 2\pi/\tau$  – циклическая частота колебаний,  $i = \sqrt{-1}$ ,  $v$  – вязкость,  $t$  – время,  $\rho$  – плотность,  $\alpha_0$  – начальное угловое смещение,  $J_1$  – функция Бесселя первого рода первого порядка.

Безразмерные переменные введем с помощью соотношений

$$T = qt, \quad \xi = r/d, \quad \eta = z/d, \quad d = \sqrt{v/q}, \quad \xi_0 = R/d, \\ \overline{u_{\varphi,r,z}} = \frac{V_{\varphi,r,z}}{u_0}, \quad \overline{P} = \frac{P}{\rho u_0^2}, \quad s = \frac{k}{q}, \quad \text{Re} = \frac{u_0 d}{v}, \quad u_0 = \alpha_0 \xi_0 dq, \quad (7)$$

где  $\text{Re}$  – число Рейнольдса, определенное по толщине пограничного слоя  $d$ ,  $u_0$  – начальная амплитуда линейной скорости частиц жидкости у поверхности цилиндра.

Решения для возмущений будем разыскивать в виде гармонического колебания

$$\{\overline{u_r}, \overline{u_z}, \overline{u_\varphi}, \overline{P}\} = \text{Real} \left\{ \overline{u_1}(\xi), \overline{u_2}(\xi), \overline{u_3}(\xi), -i\overline{W}(\xi) / (\alpha \text{Re}) \right\} \exp[i\alpha(\eta - CT) + im\varphi], \quad (8)$$

где  $\overline{u_1}(\xi), \overline{u_2}(\xi), \overline{u_3}(\xi), \overline{W}(\xi)$  – комплекснозначные амплитуды,  $\alpha \notin (0, \infty)$ ,  $m = 0, 1, 2, \dots$  – осевое и азимутальное волновые числа соответственно,  $C = X + iY$  – комплексная фазовая скорость волны,  $X$  – действительная фазовая скорость,  $Y < 0$  ( $Y > 0$ ) – декремент затухания (инкремент нарастания) возмущения.

Понижая порядок системы (1)–(4) до шести путем подстановки уравнения неразрывности (4) в первое уравнение Навье – Стокса (1) и учитывая (7), (8), получим следующие уравнения для амплитуд:

$$\overline{u_1}(-i\alpha C + \alpha^2 + \frac{v_\varphi}{\xi} \text{Re} im + \frac{m^2}{\xi^2}) = 2 \frac{v_\varphi}{\xi} \text{Re} \overline{u_3} + \frac{i}{\alpha} \overline{W}' - i\alpha \overline{u_2}' - \frac{im}{\xi} \overline{u_3}' - \frac{im}{\xi^2} \overline{u_3}; \quad (9)$$

$$\overline{u_2}(-i\alpha C + \alpha^2 + \frac{v_\varphi}{\xi} \text{Re} im + \frac{m^2}{\xi^2}) = -\overline{W} + \overline{u_2}' + \frac{1}{\xi} \overline{u_2}'; \quad (10)$$

$$\overline{u_3}(-i\alpha C + \alpha^2 + \frac{1}{\xi^2} + \frac{v_\varphi}{\xi} \text{Re} im + \frac{m^2}{\xi^2}) = -\frac{m}{\alpha \xi} \overline{W} - v_{\varphi r} \text{Re} \overline{u_1} + \overline{u_3}' + \frac{1}{\xi} \overline{u_3}' + \frac{2}{\xi^2} \overline{u_1} im; \quad (11)$$

$$\xi \overline{u_1}' + \overline{u_1} + i\xi \alpha \overline{u_2} + im \overline{u_3} = 0; \quad (12)$$

$$\overline{u_j}(0) = \overline{u_j}(\xi_0) = 0; \quad j = 1, 2, 3, \quad (13)$$

где

$$v_\varphi = \frac{1 - e^{-\pi s/2}}{\pi s} \frac{2iJ_1(\sqrt{s}\xi)}{J_1(\sqrt{s}\xi_0)}, \quad v_{\varphi r} = \frac{1 - e^{-\pi s/2}}{\pi s} \frac{2i\sqrt{s}J_0(\sqrt{s}\xi)}{J_1(\sqrt{s}\xi_0)}, \quad (14)$$

штрихами обозначено дифференцирование по  $\xi$ .

Собственные значения (параметры  $\alpha$ ,  $\text{Re}$  или  $C$  при двух других известных) определялись с использованием метода дифференциальной прогонки (см., например, [5]) путем решения характеристического уравнения при  $\xi = \xi_c$ :

$$F = \det(\mathbf{A}^- - \mathbf{A}^+) = 0, \quad (15)$$

где  $\xi_c$  – координата точки стыковки, выбираемая из условия максимума характеристической функции на  $\xi \in [0, \xi_0]$  при заданных параметрах системы. В (15)  $3 \times 3$  матрица  $\mathbf{A}(\xi)$  определяется из решения системы

$$\mathbf{A}' = \mathbf{G} - \mathbf{A}\mathbf{E} + (\mathbf{K} - \mathbf{A}\mathbf{D})\mathbf{A}, \quad (16)$$

где  $\mathbf{G}, \mathbf{E}, \mathbf{K}, \mathbf{D}$  находятся из (9–12) и уравнений

$$\mathbf{V}_1' = \mathbf{K}\mathbf{V}_1 + \mathbf{G}\mathbf{V}_2, \\ \mathbf{V}_2' = \mathbf{D}\mathbf{V}_1 + \mathbf{E}\mathbf{V}_2; \quad (17)$$

векторы  $\mathbf{V}_1$  и  $\mathbf{V}_2$  выбраны как  $\mathbf{V}_1 = \{\overline{u_1}, \overline{u_2}, \overline{u_3}\}$ ,  $\mathbf{V}_2 = \{\overline{u_2}', \overline{u_3}', \overline{W}\}$ . Здесь при  $\xi \in [0, \xi_0]$

$$V_1(\xi) = A(\xi)V_2(\xi), \quad (18)$$

и с учетом (13)

$$A(0) = 0, \quad A(\xi_0) = 0. \quad (19)$$

Решение задачи Коши для системы прогоночных уравнений (16, 19) реализовывалось методом Рунге – Кутты четвертого порядка точности с контрольным членом Егорова, индексы  $^+$  и  $^-$  в (15) указывают на направление интегрирования: прямая  $\xi = 0 \dots \xi_c$  и обратная  $\xi = \xi_0 \dots \xi_c$  прогонка.

Некоторые результаты, полученные на основе проведенного линейного анализа устойчивости, проиллюстрированы на рис. 1: кривые нейтральной устойчивости для азимутальных спектральных мод  $m = 0, 1$  и  $2$ , и на рис. 2: зависимость критического числа Рейнольдса от условий эксперимента (т.е. параметра  $\xi_0$ ). Показано, что при условиях реальных экспериментов ( $\alpha_0 \ll 27$ ) турбулентность не возникает. Результаты служат основой при исследовании устойчивости течения неньютоновских сред в крутильно-колебательном вискозиметре Швидковского Е.Г.

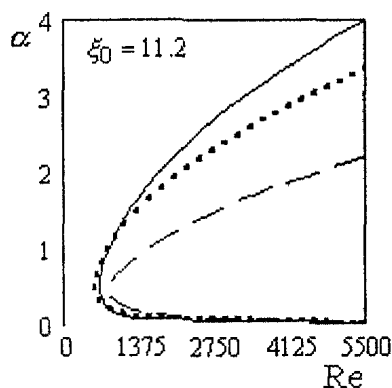


Рис. 1. Нейтральные кривые  
--- -  $m = 0$ , ..... -  $m = 1$ ,  
— -  $m = 2$

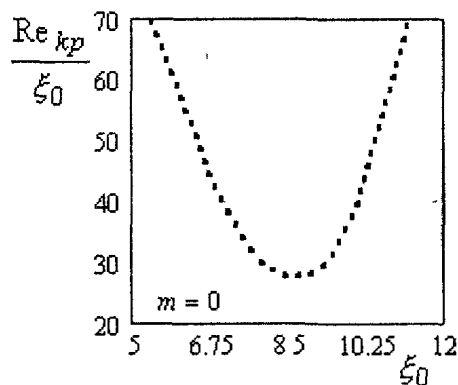


Рис. 2. Зависимость  $\alpha_{kp} = \frac{Re_{kp}}{\xi_0}$  от  $\xi_0$

Работа выполнена при поддержке Минобразования РФ и правительства Челябинской области (грант 2003 г. для молодых ученых вузов Челябинской области).

#### Литература

1. Швидковский Е.Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. – М.: ГИТТЛ, 1955. – 206 с.
2. Островский О.И., Григорян В.А. О структурных превращениях в металлических расплавах // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1985. – № 5. – С. 1–12.
3. Елюхина И.В. К вопросу наблюдаемости упругих свойств жидких сред в вискозиметрическом эксперименте по Швидковскому Е.Г. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». Выпуск 1. – Челябинск. – 2001. – № 7 (07) – С. 77–81.
4. Елюхина И.В. О нерегулярном режиме крутильных колебаний в вискозиметре Швидковского Е.Г. // Там же – С. 82–84.
5. Гольдшик М.А., Штерн В.Н. Гидродинамическая устойчивость и турбулентность. – Новосибирск: Наука, 1977. – 366 с.

Поступила в редакцию 10 апреля 2003 г.

# НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ КРУТИЛЬНО-КОЛЕБАТЕЛЬНОГО МЕТОДА ШВИДКОВСКОГО Е.Г.: ИДЕНТИФИКАЦИЯ РЕОЛОГИЧЕСКОЙ ПРИНАДЛЕЖНОСТИ СРЕДЫ

*И.В. Елюхина, Г.П. Вяткин, В.П. Бескачко*

В работе сделана попытка оценить эффекты, возникающие в крутильно-колебательном вискозиметре при его заполнении неньютоновской средой. Задача решена в приближении длинного цилиндра для жидкостей, реологические свойства которых описываются моделями Бингама, Оствальда–Вейля и Балкли–Гершеля.

## **Введение**

*Крутильно-колебательный метод* [1] широко используется в вискозиметрической практике с момента его обоснования Швидковским Е.Г. для ньютоновской жидкости до настоящего времени и получил значительное усовершенствование в аппаратном отношении. Теоретическая база метода позднее была развита в [2, 3] на случай неоднородных жидкостей и учета магнитогиродинамических эффектов, ограничиваясь, однако, по-прежнему ньютоновским поведением среды. Возможности метода в изучении *неньютоновских жидкостей* практически не исследованы. Единственным исключением служит работа [4], где обсуждается измерение вязкоупругих свойств, причем главное внимание уделяется режиму вынужденных высокочастотных колебаний, тогда как в вискозиметре Швидковского реализуется случай свободных затухающих колебаний низкой частоты ( $\sim 10^{-1} \dots 10^1$  Гц).

Для *крутильно-колебательного метода* характерно изменение во времени приращений напряжений и деформаций, что делает возможным обнаружение упругих свойств жидких сред, а уменьшение во времени амплитуды скорости сдвига позволяет выявить свойства текучих систем с переменным отношением «напряжение – скорость сдвига». К тому же, в режиме затухающих колебаний можно реализовать как малые скорости деформаций, так и предельно малые полные деформации. Все это позволяет сделать *наблюдаемыми* отдельные *неньютоновские эффекты* у жидкостей, обычно считающихся ньютоновскими.

В методе Швидковского Е.Г. вывод о реологической принадлежности среды делается на основе измерений параметров колебаний, которые могут быть выполнены с высокой точностью, *недоступной* для наблюдаемых параметров в *других методиках*, что дает возможность предположить обнаружение новых классов сред *со слабо выраженными неньютоновскими свойствами* и позволяет решить *фундаментальную задачу о реологической принадлежности* рассматриваемого класса жидкостей.

Заметим, наконец, что ошибочная интерпретация реологической принадлежности среды может приводить к *противоречиям в экспериментальных данных*, вопрос о причинах которых, в частности, в металлических расплавах, является открытым и представляет собой предмет интенсивных дискуссий (см., например, [5]).

## **Математическая формулировка задачи**

Пусть цилиндрический сосуд с внутренним радиусом  $R$  и моментом инерции  $K$  подвешен вдоль своей оси на упругой нити и совершает вокруг этой оси крутильные колебания с периодом  $\tau_0$  и декрементом затухания колебаний  $\delta_0$ . При заполнении цилиндра жидкостью, во-первых, вследствие увлечения ее движущимися ускоренно стенками цилиндра возрастает эффективный момент инерции подвесной системы и увеличивается *период колебаний*  $\tau$ :  $\tau > \tau_0$ , а во-вторых, растет скорость затухания колебаний, т.е. декремент затухания  $\delta$ :  $\delta > \delta_0$ , вследствие дополнительной диссипации механической энергии системы, обусловленной вязким трением между подвигаемыми сдвигу слоями жидкости. Влияние каждой из этих причин на движение цилиндра определяется полем скорости течения, возбуждаемого в жидкости стенками цилиндра. *Задача*



заключается в предсказании закона колебаний  $\alpha = \alpha(t)$ , т.е. зависимости от времени  $t$  углового смещения  $\alpha$  цилиндра, заполненного исследуемой жидкостью с массой  $M$ , и является сопряженной: движение сосуда непосредственно связано с возбуждаемым им движением жидкости.

Характер течения жидкости при прочих равных условиях зависит от ее реологического типа, который определяется *реологическим уравнением состояния*, представляющим собой математическую формулировку предположений, касающихся механического поведения среды. Так, для несжимаемых ньютоновских сред достаточно указать два *реологических параметра*: кинематическую вязкость  $\nu$  и плотность  $\rho$ , а для неньютоновских к ним добавляются, например, динамическая жесткость  $G$  (вязкоупругая жидкость), предел текучести  $\sigma_0$  (вязкопластическая жидкость), показатель  $m$  и постоянная  $K_\nu$  степенного закона (псевдопластичные и дилатантные жидкости).

Вискозиметрические методики по измерению свойств *ньютоновских сред* и возможности наблюдения слабоупругих свойств *линейных вязкоупругих жидкостей* были обсуждены ранее (см., например, [1–4, 6, 7]). Вискозиметр, заполненный такими средами, после завершения переходного процесса совершает *регулярные изосинхронные колебания*, характеризующиеся единственным набором параметров: периодом  $\tau$  и декрементом затухания  $\delta$ . Если реологическое уравнение состояния включает пластические или нелинейно-вязкие составляющие, то возможно нарушение подобного асимптотического поведения колебаний. Изучение качественных особенностей колебательных процессов, возникающих при заполнении вискозиметра *вязкопластичными и нелинейно-вязкими средами*, является *целью* настоящей работы и здесь будет проведено на примере моделей *Бингама* (вязкопластичные среды), *Оствальда – Вейля* (среды, подчиняющиеся степенному реологическому закону: *псевдопластичные* ( $0 < m < 1$ ) и *дилатантные* ( $m > 1$ )) и модели, представляющей комбинацию этих типов – *модели Балкли – Гершеля* (нелинейные вязкопластичные среды).

Точное решение рассматриваемой задачи отсутствует даже в простейшем случае ньютоновской жидкости ввиду нелинейности уравнений ее движения, пространственного и нестационарного характера течения. Известные (см., например, [1, 8]) аналитические решения найдены с использованием ряда приближений, главными из которых являются:

1) рассматривается регулярный режим затухающих колебаний (в предположении, что он существует);

2) скольжение между жидкостью и внутренней поверхностью цилиндра отсутствует;

3) амплитуды колебаний малы, что в свою очередь позволяет допустить:

3.1) единственной существенной компонентой поля скорости является азимутальная,

3.2) течение жидкости в цилиндре осесимметричное.

В неньютоновском случае задача еще более усложняется, не оставляя надежд на точное решение. По этой причине на данном этапе исследований мы также ограничимся рассмотрением идеализированной ситуации, полагая справедливыми приближения 2, 3, и, кроме того, будем считать цилиндр достаточно длинным, так что течениями, возбуждаемыми вблизи его торцовых поверхностей можно пренебречь. Последние, как известно, составляют дополнительные проблемы в решении задачи, поскольку являются источником вторичных (радиальных и осевых) течений.

При сделанных предположениях *математическую модель вискозиметрических экспериментов* по изучению неньютоновских свойств в цилиндрической системе координат можно представить в виде:

1) *уравнение движения жидкости*

$$\rho \frac{\partial V}{\partial t} = \frac{\partial \sigma_{r\varphi}}{\partial r} + \frac{2\sigma_{r\varphi}}{r}, \quad (1)$$

где  $V$  – азимутальная компонента скорости,  $\sigma_{r\varphi}$  –  $r\varphi$ -ая компонента тензора напряжений  $\sigma$ ;

2) *уравнение движения цилиндра*

$$\frac{\partial^2 \alpha}{\partial t^2} + \frac{2\delta_0}{\tau_0} \frac{\partial \alpha}{\partial t} + \left( \frac{2\pi}{\tau_0} \right)^2 \alpha = \frac{P}{K}, \quad (2)$$

где  $P$  – момент сил, приложенных к цилиндру со стороны жидкости,  $P = -2M\rho^{-1}\sigma_{r\varphi}|_{r=R}$ ; величины  $P$ ,  $K$  и  $M$  отнесены к единице длины цилиндра;

3) начально-краевые условия для (1, 2):

$$V(r,0) = 0, \quad V(R,t) = R \frac{d\alpha}{dt}, \quad V(0,t) = 0, \quad \alpha(0) = \alpha_0, \quad \left. \frac{d\alpha}{dt} \right|_{t=0} = 0; \quad (3)$$

4) реологическое уравнение состояния, устанавливающее соответствие между тензором напряжений  $\sigma$  и тензором скоростей деформации  $\mathbf{D}$ :

4.1) модель Бингама [9]

$$\sigma_{r\varphi} = \begin{cases} \left( \eta + \frac{\sigma_0}{D} \right) D_{r\varphi} & \text{при } \sigma \geq \sigma_0, \\ D_{r\varphi} = 0 & \text{при } \sigma < \sigma_0, \end{cases} \quad (4)$$

4.2) модель Оствальда – Вейля [10]

$$\sigma_{r\varphi} = K_v D^{m-1} D_{r\varphi}, \quad (5)$$

4.3) модель Балкли – Гершеля [9]

$$\sigma_{r\varphi} = \begin{cases} \left( K_v D^{m-1} + \frac{\sigma_0}{D} \right) D_{r\varphi} & \text{при } \sigma \geq \sigma_0, \\ D_{r\varphi} = 0 & \text{при } \sigma < \sigma_0. \end{cases} \quad (6)$$

В (4)–(6)  $\eta = \nu\rho$  – динамическая вязкость,  $D_{r\varphi}$  –  $r\varphi$ -ая компонента  $\mathbf{D}$ ,  $\sigma$  и  $D$  – вторые инварианты  $\sigma$  и  $\mathbf{D}$ ,  $D = |D_{r\varphi}|$ ,  $\sigma = |\sigma_{r\varphi}|$ ,  $D_{r\varphi} = \frac{dV}{dr} - \frac{V}{r}$ . Заметим, что для ньютоновской среды

$$\sigma_{r\varphi} = \eta D_{r\varphi}. \quad (7)$$

### Метод решения

#### Бингамовские жидкости

Численно трудно промоделировать поведение «идеальной» Бингамовской модели и на практике удобно использовать модель *bi-viscosity*, где движение нетекучей компоненты рассматривается как движение ньютоновской среды, вязкость которой намного превосходит вязкость текучей компоненты:

$$\sigma_{r\varphi} = \nu\rho D_{r\varphi}, \quad v = \begin{cases} v_0 + \frac{\sigma_0}{D\rho} & \text{при } D \geq \frac{\sigma_0}{\rho(v_r - v_0)}, \\ v_r = k_r v_0 & \text{при } D < \frac{\sigma_0}{\rho(v_r - v_0)}, \end{cases} \quad (8)$$

где  $v_0$  – пластическая вязкость,  $v_r$  – ньютоновская вязкость, значение которой выбирается по крайней мере на порядок выше, чем  $v_0$ , и обычно  $k_r = 10^2$ ; в настоящих расчетах для лучшего соответствия модели (8) истинному вязкопластичному поведению значение модельного коэффициента  $k_r$  принималось равным  $k_r = 10^3$ .

После введения безразмерных переменных

$$U = \frac{V}{dq_0}, \quad T = q_0 t, \quad A = \frac{MR^2}{2K}, \quad \xi_0 = R/d, \quad \xi = r/d, \quad Bm = \frac{\sigma_0}{v_0 \rho q_0}, \quad \bar{D} = D/q_0, \quad (9)$$

где  $d = \sqrt{v_0/q_0}$  – толщина пограничного слоя,  $q_0 = 2\pi/\tau_0$  – циклическая частота колебаний пустого тигля,  $Bm$  – число Бингама,  $A$  – отношение моментов инерции «замороженной» жидкости в тигле и пустой подвесной системы, система уравнений (1–3, 8) имеет следующий вид:

при  $\bar{D} < Bm/(k_r - 1)$

$$\frac{\partial U}{\partial T} = k_r \left( \frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial U}{\partial \xi} - \frac{U}{\xi^2} \right), \quad (10)$$

$$\frac{\partial^2 \alpha}{\partial T^2} + \frac{\partial \alpha}{\partial T} \frac{\delta_0}{\pi} + \alpha = - \frac{4Ak_r}{\xi_0^2} \left( \frac{\partial U}{\partial \xi} - \frac{U}{\xi} \right) \Big|_{\xi=\xi_0}, \quad (11)$$

при  $\bar{D} \geq Bm/(k_r - 1)$

$$\frac{\partial U}{\partial T} = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial U}{\partial \xi} - \frac{U}{\xi^2} \right) + \frac{2Bm}{\rho \xi} \operatorname{sign} \left( \frac{\partial U}{\partial \xi} - \frac{U}{\xi} \right), \quad (12)$$

$$\frac{\partial^2 \alpha}{\partial T^2} + \frac{\partial \alpha}{\partial T} \frac{\delta_0}{\pi} + \alpha = - \frac{4A}{\xi_0^2} \left( \frac{\partial U}{\partial \xi} - \frac{U}{\xi} \right) \Big|_{\xi=\xi_0} - \frac{4ABm}{\xi_0^2} \operatorname{sign} \left( \frac{\partial U}{\partial \xi} - \frac{U}{\xi} \right) \Big|_{\xi=\xi_0}; \quad (13)$$

$$U(\xi, 0) = 0, \quad U(\xi_0, T) = \frac{d\alpha}{dT} \xi_0, \quad U(0, T) = 0, \quad \alpha(0) = \alpha_0, \quad \frac{d\alpha}{dT} \Big|_{T=0} = 0. \quad (14)$$

Для решения системы дифференциальных уравнений (10)–(14) используем *метод прямых*. На промежутке  $x \in [0, \xi_0]$  выберем эквидистантную сетку узловых точек:  $x_j = jh$ ,  $h = \xi_0/n$ ,  $j = 1, 2, \dots, (n-1)$ ,  $x_0 = 0$ ,  $x_k = \xi_0$ . Обозначим приближенные решения в этих точках как  $u_j \sim U(x_j, T)$  и аппроксимируем производные по координате  $x$  трехточечными разностными формулами. Тогда при  $D_j < Bm/(k_r - 1)$  для системы (10), (11), (14) получаем:

$$\begin{aligned} \frac{du_1}{dt} &= k_r \left[ \frac{1}{h^2} (u_2 - 2u_1 + u_0) + \frac{1}{2hx_1} (u_2 - u_0) - \frac{u_1}{x_1^2} \right], \quad u_0 = 0; \\ \frac{du_j}{dt} &= k_r \left[ \frac{1}{h^2} (u_{j+1} - 2u_j + u_{j-1}) + \frac{1}{2hx_j} (u_{j+1} - u_{j-1}) - \frac{u_j}{x_j^2} \right]; \\ \frac{du_{n-1}}{dt} &= k_r \left[ \frac{1}{h^2} (u_k - 2u_{n-1} + u_{n-2}) + \frac{1}{2hx_{n-1}} (u_k - u_{n-2}) - \frac{u_{n-1}}{x_{n-1}^2} \right], \quad u_k = \xi_0 u_{n+1}; \\ \frac{du_n}{dt} &= u_{n+1}; \\ \frac{du_{n+1}}{dt} &= \bar{P} - u_n - \frac{\delta_0}{\pi} u_{n+1}, \quad \bar{P} = - \frac{4k_r A}{\xi_0^2} \left( \frac{u_k - u_{n-1}}{h} - \frac{u_k}{\xi_0} \right); \\ t = 0: \quad u_n &= \alpha_0 = 6^\circ \cong 0,1047 \text{ рад}, \quad u_j = 0, \quad (j = 1, 2, \dots, (n-2), (n-1), (n+1)), \end{aligned} \quad (15)$$

где

$$D_j = \left| \frac{(u_{j+1} - u_{j-1})}{2h} - \frac{u_j}{x_j} \right|, \quad j = 1, 2, \dots, (n-1).$$

Для системы (12)–(14) (при  $D_j \geq Bm/(k_r - 1)$ ) преобразования проводятся аналогично, например, последнее уравнение в (15) будет иметь вид

$$\frac{du_{n+1}}{dt} = \bar{P} - u_n - \frac{\delta_0}{\pi} u_{n+1}, \quad \bar{P} = - \frac{4A}{\xi_0^2} \left[ \left( \frac{u_k - u_{n-1}}{h} - \frac{u_k}{\xi_0} \right) + Bm \cdot \operatorname{sign} \left( \frac{u_k - u_{n-1}}{h} - \frac{u_k}{\xi_0} \right) \right]. \quad (16)$$

Полученная система обыкновенных дифференциальных уравнений (15), (16) интегрировалась методом Рунге – Кутты четвертого порядка с контролем точности и автоматическим выбором шага по времени.

### Нелинейно-вязкие жидкости

Путем введения безразмерных параметров (9) и положив, кроме того,  $b = cq_0^{m-1}$ , где  $c = K_v / (v_0 \rho)$ ,  $v_0$  – номинальная вязкость, систему (1)–(3), (5) можно представить как

$$\frac{\partial U}{\partial T} = b \left| \frac{\partial U}{\partial \xi} - \frac{U}{\xi} \right|^{m-1} \left[ \frac{2}{\xi} \left( \frac{\partial U}{\partial \xi} - \frac{U}{\xi} \right) + m \left( \frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2} - \frac{1}{\xi} \frac{\partial U}{\partial \xi} + \frac{U}{\xi^2} \right) \right],$$

$$\frac{\partial^2 \alpha}{\partial T^2} + \frac{\partial \alpha}{\partial T} \frac{\delta_0}{\pi} + \alpha = - \frac{4Ab}{\xi_0^2} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial \xi} - \frac{U}{\xi} \right) \left| \frac{\partial U}{\partial \xi} - \frac{U}{\xi} \right|^{m-1} \right]_{\xi=\xi_0} \quad (17)$$

с начально-краевыми условиями (14).

Численная реализация процесса решения проводится аналогично описанному для вязкопластичной среды. При расчетах с  $m < 1$  необходимо вводить адаптивную неравномерную сетку вблизи оси цилиндра или использовать аппроксимацию

$$v = \begin{cases} K_v D^{m-1} & \text{при } D \geq D_0, \\ K_v D_0^{m-1} & \text{при } D < D_0, \end{cases} \quad (18)$$

где  $D_0$  – пороговое значение  $D$ , которое можно принять  $\sim 10^{-6} \dots 10^{-5}$ .

### Результаты и обсуждение

В дальнейшем под *периодом колебаний* будем понимать величину  $\tau = 2\Delta T_\tau$ , где  $\Delta T_\tau$  – разность между двумя соседними моментами времени, когда угловое смещение  $\alpha$  обращается в нуль, а *декремент затухания* определим как  $\delta = 2 \ln \left| \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \right|$ , где  $\alpha_1, \alpha_2$  – соседние экстремальные значения  $\alpha$  ( $|\alpha_1| > |\alpha_2|$ ). Напомним, что для вискозиметра, заполненного ньютоновской жидкостью и находящегося в режиме установившихся затухающих колебаний, величины  $\tau$  и  $\delta$  есть константы, не зависящие от номера колебаний.

Используемые ниже для сравнения результаты, отвечающие ньютоновской жидкости, рассчитаны по моделям (10)–(14) и (17) при  $m = 1$  и  $Bm = 0$  и соответствуют результатам, полученным с помощью точного решения, приведенного в [1].

### Бингамовская жидкость

На рис. 1 показано поведение периода и декремента затухания колебаний как функций номера  $N$  колебания в зависимости от различных чисел Бингама  $Bm$ . Здесь  $\tau_{\text{ньют}}$  и  $\delta_{\text{ньют}}$  – период и декремент затухания при  $Bm = 0$ , а  $\tau_{\text{тв}}$  – период колебаний вискозиметра, полностью заполненного твердым ядром. По мере затухания колебаний, т.е. роста  $N$ , область, где сдвиговые напряжения превосходят предел текучести  $\sigma_0$ , будет распространяться от оси цилиндра к его стенкам. Когда твердое ядро заполнит весь объем, эффективный момент инерции системы достигнет своего наибольшего значения, равного сумме моментов инерции «замороженной» жидкости  $K_{\text{жс}}$  и  $K$ , а вместе с ним наибольшим станет и период, так как  $\tau \sim (K + K_{\text{жс}})^{1/2}$ . В этом состоянии  $\delta$  должен стать минимальным и совпадающим с  $\delta_0$  ввиду отсутствия диссипации механической энергии вследствие вязкого трения. Эти качественные соображения целиком подтверждаются в расчетах.

Зависимость  $\tau = \tau(N)$  (рис. 1а) является монотонно возрастающей и тем быстрее достигает значения  $\tau_{\text{тв}}$ , чем больше  $Bm$ , а  $\delta = \delta(N)$  (рис. 1б) сначала растет до некоторого значения  $\delta_m$ , а затем сравнительно быстро падает до  $\delta \cong \delta_0$ . При уменьшении числа  $Bm$  кривая  $\delta = \delta(N)$  смещается к оси ординат и становится монотонно убывающей. Заметим, что при малых  $Bm$ , когда колебания затухают быстрее, чем достигается максимум  $\delta_m$ , поведение  $\delta(N)$  и  $\tau(N)/\tau_0$  сходно с характерным для псевдопластичных сред (см. рис. 3 и пояснения к нему).

Число колебаний  $N_{\text{тв}}$ , которое успевает совершиться прежде, чем пластическое ядро заполнит весь объем, можно определить как  $\delta(N_{\text{тв}}) \cong \delta_0$  или  $\tau(N_{\text{тв}}) \cong \tau_{\text{тв}}$ . При фиксированном  $\xi_0$  число  $N_{\text{тв}}$  зависит от находящегося в распоряжении экспериментатора отношения  $A = MR^2/(2K)$  (рис. 2 для  $\xi_0 = 12$ ,  $Bm = 1$ ) и наоборот, что позволяет сделать приближенную

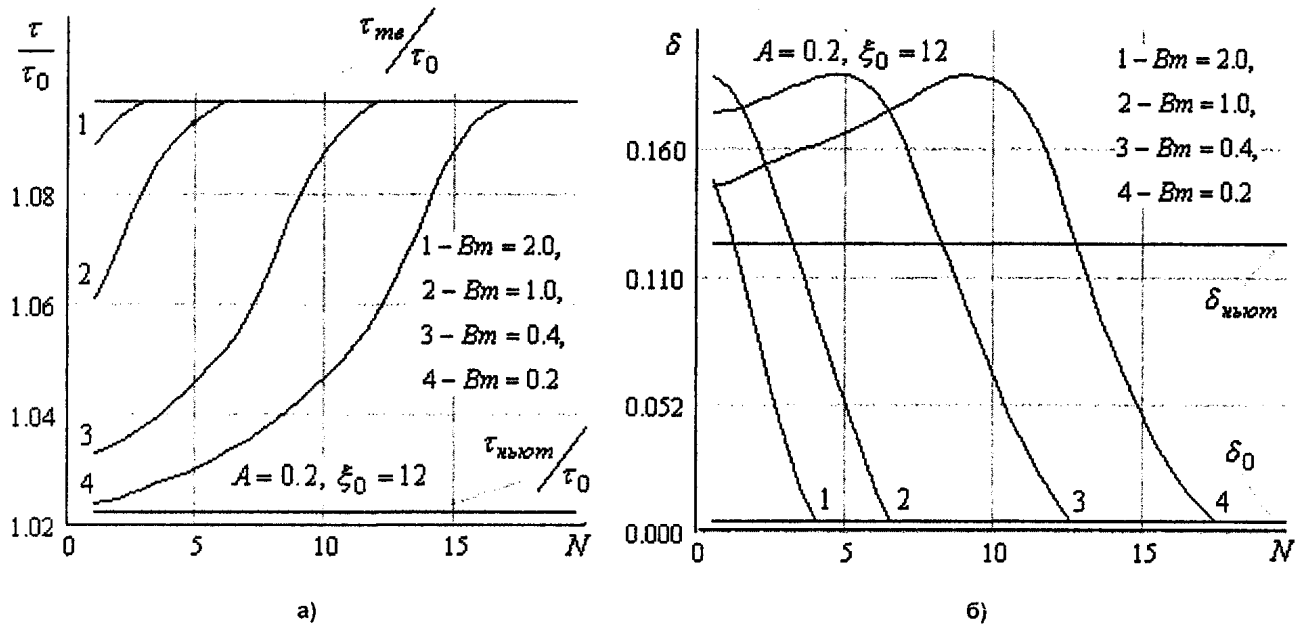


Рис. 1. Зависимость периода (а) и декремента (б) затухания колебаний

оценку значения числа  $Bm$ . Число  $N_{me}$  растет с уменьшением  $A$ , период  $\tau_{ньют}$  и декремент  $\delta_m$  падают с ростом  $\xi_0$  и уменьшением  $A$ , и соответствующим образом изменяются  $\tau_{me}/\tau_{ньют}$  (рис. 2) и  $(\delta_m - \delta_0)$ . Это дает возможность изменять условия наблюдаемости и идентифицируемости пластических свойств путем варьирования временного интервала изменения параметров колебаний и их чувствительности к числу Бингама.

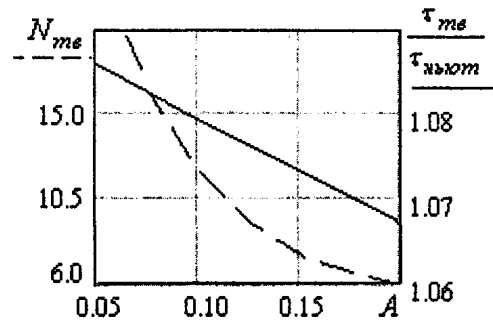


Рис. 2. Зависимости от  $A$   
 $N_{me}$  и  $\tau_{me}/\tau_{ньют}$

### Нелинейно-вязкие жидкости

В режиме затухающих колебаний амплитудное значение скорости сдвига со временем уменьшается, и для дилатантных жидкостей кажущаяся вязкость

$K_v \left| \frac{\partial V}{\partial r} - \frac{V}{r} \right|^{m-1}$  падает, а для псевдопластических – растет. Напомним, что в ньютоновском случае период колебаний  $\tau$  уменьшается при уменьшении вязкости  $\nu$ , т.е. росте  $\xi_0$  при фиксированных  $R$  и  $q_0$ , а поведение декремента  $\delta$  зависит от величины  $\xi_0$ : при  $\xi_0 > \xi_0|_{\delta_{max}}$  с ростом  $\xi_0$  декремент уменьшается, а при  $\xi_0 < \xi_0|_{\delta_{max}}$  – растет, где  $\xi_0|_{\delta_{max}} \cong 4,2$  [1]. Эти закономерности качественно подтверждаются и в случае нелинейно-вязких сред, что проиллюстрировано на рис. 3, 4. Здесь

$$\xi_{0NV} = \left( \sqrt{b\tilde{D}^{m-1}} \right)^{-1} \cdot \xi_0, \quad \tilde{D} = \left| \frac{\partial U}{\partial \xi} - \frac{U}{\xi} \right|_{\xi=\xi_0}, \quad (19)$$

где  $\tilde{D}$  определено при амплитудном значении  $\alpha$ , а  $\xi_0$  отвечает номинальной величине вязкости. В общем случае  $\tilde{D}$  находится как интегральная характеристика по полупериоду, и ввиду того, что четко уловить границу  $\xi_{0NV}|_{\delta_{max}}$  для нелинейно-вязких сред нельзя, она колеблется в небольших пределах в зависимости от  $\xi_0, b, A$  и  $m$ . Отметим также, что для ньютоновских сред при больших значениях  $\xi_0$  с ростом  $\xi_0$  период уменьшается слабее, чем декремент, что для нелинейно-вязких сред можно проследить на рис. 3: выход на асимптотический режим, характери-

зубмый неизменными во времени значениями  $\tau$  и  $\delta$ , происходит быстрее по периоду (рис. 3а), чем по декременту (рис. 3б). Для жидкостей со степенным реологическим законом характерны высокие значения  $\xi_{0NV}$ , и в этом случае период в процессе колебаний практически не изменяется. Рис. 3, 4 построены для  $m \geq 1$ , а при  $m < 1$  зависимости периода и декремента отображаются практически симметрично относительно прямой, соответствующей ньютоновской среде с  $m = 1$  (зависимость  $\delta = \delta(N)$  с учетом  $\xi_{0NV}$ ).

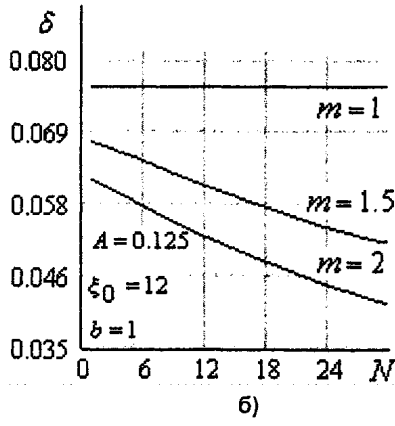
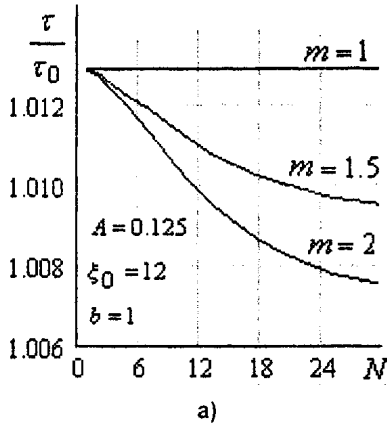


Рис. 3. Зависимость периода (а) и декремента (б) затухания колебаний от их номера для сред Оствальда–Вейля

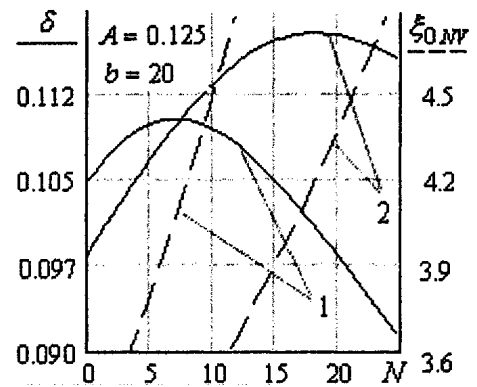


Рис. 4. Зависимость  $\delta = \delta(\xi_{0NV})$

1)  $\xi_0 = 6, m = 2$ ; 2)  $\xi_0 = 8, m = 1.5$

Если в области малых скоростей сдвига наблюдается нелинейность кривой вязкопластичного течения, то для учета нелинейного фактора в (4) можно использовать модель Балкли–Гершеля (6), представляющую собой комбинацию моделей Бингама (4) и Оствальда–Вейля (5). В этом случае темпы роста периода и изменения декремента во времени для вязкопластичных сред соответственно изменяются (рис. 5).

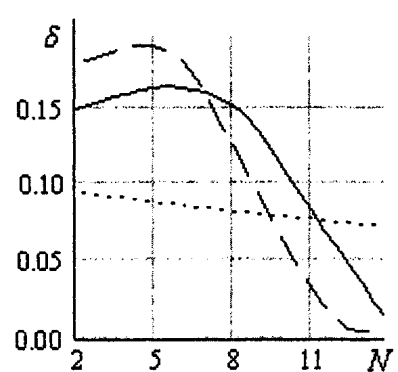
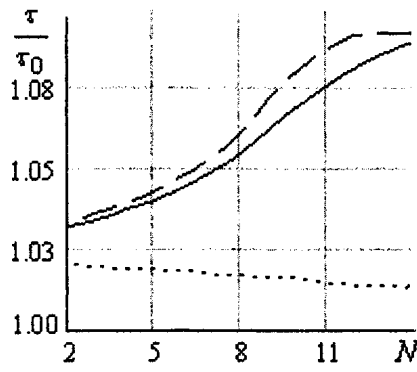


Рис. 5. Зависимость периода и декремента затухания колебаний от их номера для моделей:

Бингама — — —, Оствальда–Вейля ..... , Балкли–Гершеля —  
 $A = 0.2, \xi_0 = 12, m = 2, Bm = 0.4$

**Заключение**

Таким образом, в настоящей работе:

1) показано, что при заполнении крутильно-колебательного вискозиметра вязкопластичными и нелинейно-вязкими неньютоновскими средами в общем случае нарушаются свойства процесса колебаний, справедливые для ньютоновских и линейных вязкоупругих жидкостей:

1.1) колебания становятся неизосинхронными – период является функцией номера колебаний до момента, пока не исчезнет текущая компонента, в случае бингамовских сред или асимптотически стремится к некоторому пределу для нелинейно-вязких сред (напомним, что последняя ситуация возможна и для вязкопластичных сред при малых числа Бингама),

1.2) декремент затухания также изменяется в процессе колебаний на всем временном интервале, где среда обладает свойством текучести, и может иметь схожий характер для бингамовских и нелинейно-вязких сред;

2) полученные результаты демонстрируют возможность экспериментальной идентификации реологической принадлежности жидкости:

2.1) отличительным свойством в бингамовском случае является установление после исчезновения текучей фазы режима «твердотельных» колебаний, характеризуемых единственными значениями  $\tau_{тв}$  и  $\delta_{тв}$ ,

2.2) для нелинейно-вязких жидкостей со степенным реологическим законом режим колебаний с единственными значениями  $\tau$  и  $\delta$  устанавливается не за конечное число колебаний, а лишь асимптотически, а их принадлежность к дилатантным или псевдопластическим средам можно выявить по характеру зависимостей  $\tau = \tau(N)$  и  $\delta = \delta(N)$ .

Полученные в приближении бесконечно длинного цилиндра оценки для изменения параметров колебаний в зависимости от реологического типа среды показывают, что эти изменения могут существенно превосходить точность измерений. Последнее позволяет надеяться на наблюдаемость эффектов, связанных с неньютоновским поведением сред, и в натуральных экспериментах.

*Работа выполнена при поддержке Минобразования РФ и Правительства Челябинской области (грант 2003 г. для молодых ученых вузов Челябинской области).*

### Литература

1. Швидковский Е.Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. – М.: ГИТТЛ, 1955. – 206 с.
2. Бескачко В.П., Вяткин Г.П., Писарев Н.М., Хисматулин М.Б. Теория крутильного вискозиметра, помещенного в осевое магнитное поле // Магнитная гидродинамика. – 1992. – № 2. – С. 65–70.
3. Бескачко В.П., Хисматулин М.Б., Щека А.И. Теория крутильного вискозиметра, заполненного стратифицированной жидкостью // Физико-химические основы металлургических процессов. – Челябинск: ЧГТУ, 1992. – С. 47–52.
4. Kleiman R.N. Analysis of the oscillating-cup viscometer for the measurement of viscoelastic properties // Phys. Rev., 1987. – Vol. 35, № 1. – P. 261–275.
5. Островский О.И., Григорян В.А. О структурных превращениях в металлических расплавах // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1985. – № 5. – С. 1–12.
6. Елюхина И.В. Планирование оптимального эксперимента по одновременному определению вязкости и плотности ньютоновской среды // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». Вып. 1. – Челябинск, 2001. – № 7 (07) – С.71–76.
7. Елюхина И.В. К вопросу наблюдаемости упругих свойств жидких сред в вискозиметрическом эксперименте по Швидковскому Е.Г. // Там же – С.77–81.
8. Kestin J., Newell G.F. Theory of oscillating type viscometers: the oscillating cup. Part I. // J. Appl. Math. Phys., ZAMP, 1957. – V. 8. – P.433–449.
9. Balmforth N.J., Craster R.V. A consistent thin-layer theory for Bingham plastics // J. Non-Newtonian Fluid Mech., 1999. – № 84. – P.65–81.
10. Fang P., Manglik R.M., Jog M.A. Characteristics of laminar viscous shear-thinning fluid flows in eccentric annular channels // J. Non-Newtonian Fluid Mech., 1999. – № 84. – P. 1–17.

*Поступила в редакцию 15 апреля 2003 г.*

## ОКИСЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА НА ВОЗДУХЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 520–600 °С (ТОНКИЕ ПЛЕНКИ)

А.Г. Рябухин, Ю.Н. Тепляков

Показано, что до температуры Шадрона (575 °С) окисление железа на воздухе происходит с диффузионным контролем ( $n = 2$ ), при температуре Шадрона с кинетическим (химическим), а выше 575 °С – с диффузионно-кинетическим контролем ( $n > 2$ ).

Окислению железа и его сплавов посвящено большое количество исследований. Однако до сих пор в области кинетики и термодинамики начальных процессов газовой коррозии железа в литературе приводятся противоречащие друг другу сведения и обобщения. Это связано со многими причинами.

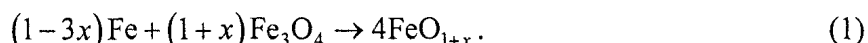
Во-первых, железо претерпевает ряд превращений. При 769 °С (точка Кюри) происходит переход ферромагнетик–парамагнетик, при 917 °С – переход  $\alpha - \gamma$  (изменение структуры ОЦК на ГЦК). При этих переходах изменяются не только магнитные и структурные свойства, но и химическая активность железа, что ведет к изменению кинетических и термодинамических закономерностей взаимодействий [1, 2].

Во-вторых, железо образует в определенных условиях устойчивые оксиды [3, 4]. В исследуемой области температур интерес представляют магнетит  $Fe_3O_4$  и вюстит  $FeO_x$ .

Магнетит  $Fe_3O_4$  существует в кристаллографических формах: нормальной  $Fe^2 [Fe_2^{3+}O_4]$  и обращенной  $Fe^3 [Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4]$ . Вторая форма возникает при температурах, больших 125 °К, то есть при обычных температурах именно эта форма шпинели является устойчивой [5]. Обращенная шпинель  $Fe_3O_4$  обладает высокими магнитными и электрическими свойствами.

Вюстит  $FeO_x$  существует в широкой области гомогенности, то есть коэффициент  $x$  является функцией температуры и парциального давления кислорода. В соответствии с диаграммой состояния железо-кислород [3, 4] при стандартной и более высоких температурах устойчивым в атмосфере воздуха является вюстит  $FeO_{0,947}$ . При более высоких парциальных давлениях кислорода могут образоваться стехиометрический монооксид  $FeO$  и оксиды, более богатые кислородом ( $FeO_{1,22}$ ). Совершенно естественно, что термодинамические характеристики этих соединений должны различаться.

Образование вюстита (нестехиометрический оксид железа), по мнению авторов [3], протекает по эвтектоидной реакции



Это валовое уравнение априори утверждает, что подрешетка железа регулярно упорядочена, а подрешетка кислорода содержит избыток атомов кислорода. Избыточные атомы кислорода, вероятно, располагаются в междоузлиях (октаэдрических пустотах). Это уравнение справедливо при  $x \geq 0$ . При  $x = 0$  получаем уравнение образования стехиометрического  $FeO$ .

Достоверно установлено, что при температуре Шадрона (575 °С) в атмосфере воздуха в результате эвтектоидного превращения образуется вюстит состава  $FeO_{0,947}$ . Такой состав продукта отвечает уравнению:





Это уравнение справедливо при  $0 < x < 1$ . При  $x = 1$  получаем образование стехиометрического  $\text{FeO}$ . В случае образования вюстита  $\text{FeO}_{0,947}$  регулярное упорядочение отвечает кислородной подрешетке (аналогичное наблюдается в случае шпинелей и перовскитов [6, 7]). Подрешетка железа обладает соответствующим количеством вакансий.

Исходя из диаграммы состояния железо-кислород образование  $\text{FeO}_{1+x}$  может происходить при  $t > 575^\circ\text{C}$  и повышенном (по сравнению с воздухом) парциальном давлении кислорода.

Стехиометрический монооксид железа  $\text{FeO}$  может быть получен в специальных условиях. Он метастабилен и при температурах ниже  $480^\circ\text{C}$  диспропорционирует с образованием  $\text{Fe}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [3]. Кинетика реакции и ее механизм могут быть изучены рентгенографически [8].

В табл. 1 приведены термодинамические характеристики нестехиометрических оксидов  $\text{FeO}_{0,947}$  и  $\text{FeO}_{1,056}$  [9].

Термические константы двух оксидов железа [9]

Таблица 1

Состав	$-\Delta_f H^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$-\Delta_f G^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$S^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$C_p^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
$\text{FeO}_{0,947}$	265,266 ±1,674	244,199	57,572 ±0,418	48,116 ±0,418
$\text{FeO}_{1,056}$	280,119 ±1,757	257,872	60,794 ±0,418	50,794 ±0,418

Соотношение железа и кислорода в этих оксидах одинаково, и кристаллизуются они в одинаковой структуре  $\text{NaCl}$ , но все термические характеристики принципиально различны.

Электропроводность оксидов железа увеличивается с ростом температуры, то есть эти оксиды обладают полупроводимостью, носители заряда могут быть определены с помощью эффекта Холла.

При исследовании кинетики процессов газовой коррозии, как правило, используется весовой (гравиметрический) метод. Однако он может достоверно использоваться при достаточно больших толщинах пленок, когда изменение массы становится существенно больше погрешности ее измерения. Кроме того, коэффициенты термического расширения железа и его оксидов существенно различаются, что может привести к разрыву сплошности покрытия, его отслаиванию и так далее. Этого недостатка лишены тонкие пленки благодаря эластичности.

Анализ диаграммы состояния железо-кислород в атмосфере воздуха и свойств оксидов позволяет выбрать для исследованной области температур  $520\dots 600^\circ\text{C}$  интерференционный метод определения толщины оксидных пленок.

Температура начала устойчивого образования вюстита  $\text{FeO}_{0,947}$  (точка Шадрона,  $575^\circ\text{C}$ ) делит на три температурные области кинетические и термодинамические зависимости. Для каждой области характерна своя форма кинетической зависимости: до  $575^\circ\text{C}$  – квадратичная парабола ( $n = 2$ ), при  $575 \pm 0,2^\circ\text{C}$  – линейная ( $n = 1$ ), после  $575^\circ\text{C}$  – парабола ( $n \geq 2$  и увеличивается с ростом температуры). Именно поэтому представляет интерес детальное изучение окисления железа при температурах ниже и выше  $575^\circ\text{C}$  при образовании тонких оксидных пленок, то есть в начальных периодах формирования продуктов газовой коррозии в атмосфере воздуха.

### Методика исследований

Исследования проводились при каждой заданной температуре на трех цилиндрических образцах диаметром 6,3 мм и высотой 8 мм. Торцы образцов полировались и обезжиривались. Окисление проводилось в цилиндрической прозрачной кварцевой печи с бифилярной намоткой спирали. Температура регулировалась РИФ-101 с точностью  $\pm 0,2^\circ\text{C}$  и контролировалась термопарой ХА. Тарировка термопары проводилась по температуре кипения серы (хч), равной  $444,6^\circ\text{C}$ , и температуре плавления серебра (99,99 %), равной  $961,4^\circ\text{C}$ . Время появления цветов побежалости определялось двухстрелочным секундомером СД-51М с точностью  $\pm 0,1$  с. В пределах 30 с инструментальное отклонение секундомера нулевое.

Толщина оксидной пленки фиксировалась по появлению цветов побежалости (интерференционная картина) в соответствии с рекомендациями работы [10]. Эта методика определения толщины пленки подтверждается различными независимыми методами.

Таблица 2

Взаимосвязь толщины оксидной пленки  $h$  на железе и ее цветности

$h \cdot 10^6$ , см	4,60	5,20	5,80	6,30	6,80	7,20
$-\ln h \cdot 10^{-6}$	12,28945	12,16685	12,05765	11,97496	11,89859	11,84143
Цвет	Соломенный	Красновато-желтый	Красновато-коричневый	Пурпурный	Фиолетовый	Синий

### Результаты

Измерения проведены инж. Гусевой С. В.

#### 1. Окисление железа при температурах 520...570 °С

В этой области температур в атмосфере воздуха устойчивым на поверхности железа является обращенный магнетит  $\text{Fe}^3[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4]$ . Следовательно, лимитирующей стадией коррозии (окисления) железа является диффузия кислорода через пленку магнетита.

В этом случае кинетическая зависимость (толщина продуктов окисления  $h$  – время  $\tau$ ) вытекает из первого закона Фика [11, 12]:

$$h^2 = k\tau; \quad (3)$$

$$\ln h = \frac{1}{2} \ln k + \frac{1}{2} \ln \tau. \quad (4)$$

В общем виде

$$h^n = k\tau, \quad (5)$$

$n$  – показатель степени;  $k$  – коэффициент диффузии.

В табл. 3 приведены исходные экспериментальные данные с шагом по температуре  $10 \pm 0,2$  °С.

Таблица 3

Время  $\tau$  появления интерференционных цветов побежалости, определяющих толщину пленок  $h$  (температура 520...570 °С)

$t$ , °С	$\tau$ , с					
520	13,7	17,5	21,8	25,7	29,9	33,6
530	12,6	16,1	20,0	23,6	27,5	30,8
540	11,6	14,8	18,4	21,7	25,3	28,3
550	10,7	13,7	17,0	20,1	23,4	26,2
560	9,9	12,6	15,7	18,5	21,5	24,1
570	9,1	11,6	14,4	17,0	19,8	22,2

На рис. 1 приведены графики экспериментальных данных (табл. 1) в координатах:  $\ln h \cdot 10^{-6}$  –  $\ln \tau$ . Изотермы параллельны, их тангенсы угла наклона  $\frac{1}{n} = 0,4998 \pm 0,0002$ . Таким образом,  $n = 2,0008 \pm 0,0008$ , что согласуется с моделью чисто диффузионного контроля. Из данных рис. 1 следует, что температура эвтектоидного образования вюститита  $\text{Fe}_{0,947}\text{O}$  больше 570 °С.

Таким образом, кроме экспериментального подтверждения чисто диффузионного торможения процесса окисления железа в этих условиях, стало возможным определение коэффициента диффузии кислорода через магнетит. Эта величина ранее не была известной. Уравнение (4) позволяет рассчитать коэффициенты диффузии  $D$ , так как  $k = D$ . При расчетах принят доверительный интервал по времени  $\Delta\tau = \pm 0,2$  с, что соответствует величинам  $\Delta \ln D = \pm 0,0001$ . Результаты расчетов приведены в табл. 4.

Коэффициент диффузии является экспоненциальной функцией энергии активации диффузии  $\Delta E$  и температуры  $T$ :

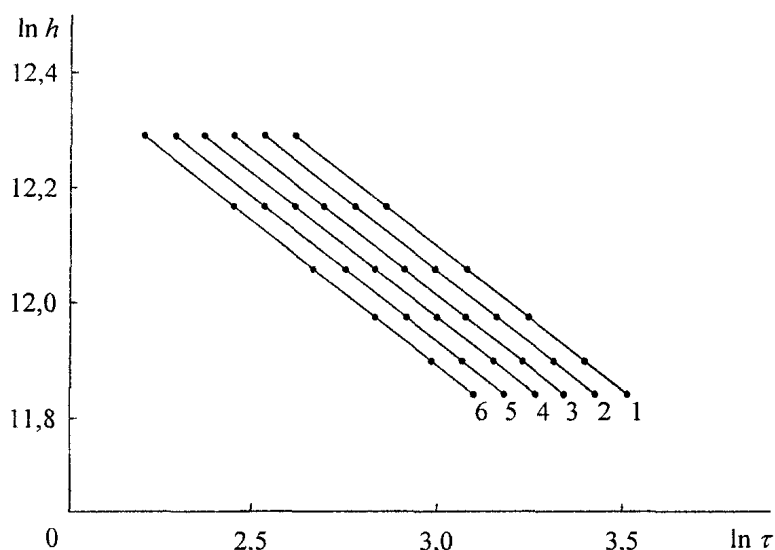


Рис. 1. Логарифмическая метаморфоза кинетической зависимости при температурах: 1–520; 2–530; 3–540; 4–550; 5–560; 6–570 °С

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right), \quad (6)$$

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{\Delta E_0}{RT},$$

тангенс угла наклона которой равен  $\frac{\Delta E_0}{RT}$ , а отрезок, отсекаемый на оси абсцисс равен  $\ln D_0$ ;  $R = 8,31441$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> – универсальная газовая постоянная.

На рис. 2 эти экспериментальные данные представлены в аррениусовских координатах. Опытные данные ложатся на прямую.

Из данных табл. 4 по уравнению (6) получаем:

$$\ln D_{00} = -19,92845 \pm 0,00222;$$

$$\text{и } \frac{\Delta E_0}{R} = -5,7784 \pm 0,0155.$$

Таблица 4

Зависимость коэффициента диффузии  $D$  от температуры  $T$ 

$t, ^\circ\text{C}$	520	530	540	550	560	570
$\frac{10^3}{T}, \text{K}^{-1}$	1,26103	1,24533	1,23001	1,21507	1,20078	1,18624
$D \cdot 10^9$	1,5153	1,6595	1,8131	1,9763	2,1505	2,3362
$-\ln D \cdot 10^{-9}$	27,21501	27,12314	27,03476	26,94805	26,86430	26,78279

Таким образом

$$D_{00} = (2,2141 \pm 0,0050) \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}; \Delta E_0 = -48,044 \pm 0,129 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

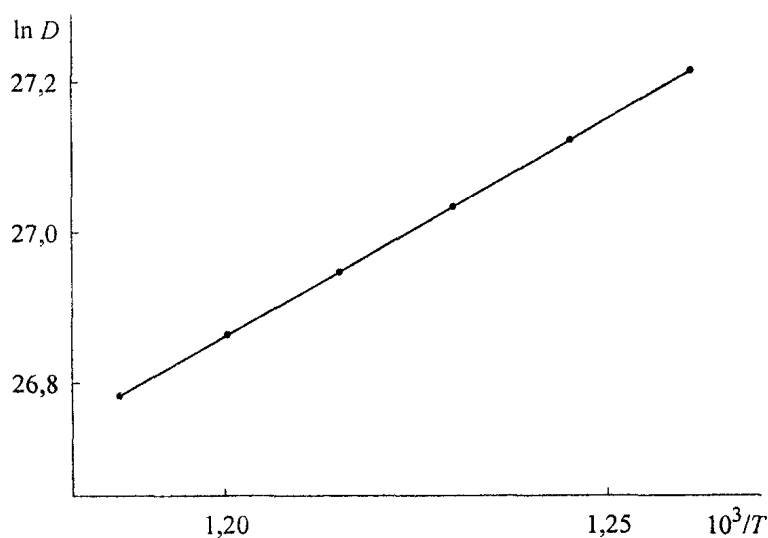


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии от температуры в аррениусовских координатах

При расчетах принят доверительный интервал  $\Delta t = \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

В соответствии с теорией абсолютных скоростей реакций [13] с учетом постоянно тонкой структуры  $\alpha$  [14]

$$D_{00} = \left(\frac{4\alpha}{\pi m_0}\right)^2 \left(\frac{\alpha}{m_0} \cdot \frac{V}{N}\right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{3kT_0}{2h}\right) = 2,2006 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}, \quad (7)$$

где  $\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc} = 0,00729735$  – постоянная тонкой структуры (константа электромагнитного взаимодействия);  $m_0 = 15,9994$  – относительная атомная масса кислорода;

$V = 2,446524 \cdot 10^4$  см<sup>3</sup> · моль<sup>-1</sup> – молярный объем;  
 $N = 6,022045 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> – число Авогадро;  
 $k = 1,380662 \cdot 10^{-23}$  Дж · К<sup>-1</sup> – постоянная Больцмана;  
 $h = 6,626176 \cdot 10^{-34}$  Дж · с – постоянная Планка;  
 $e = 4,803242 \cdot 10^{-10}$  СГСЭ – элементарный заряд;  
 $c = 2,997925 \cdot 10^{10}$  см · с<sup>-1</sup> – скорость света.

После подстановки констант в уравнение (7) получаем  $D_{\text{од}}$ , отличающееся от экспериментального на 0,61 %, что можно считать отличным результатом.

Изменение энтропии для нашего случая согласно [13] рассчитывается по уравнению

$$\Delta S_{\text{о}} = -\frac{1}{q} R \left( \frac{2\pi m_{\text{о}} e k T_{\text{о}}}{h} \right)^2, \quad \text{Дж} \cdot \text{моль} \cdot \text{К}^{-1}, \quad (8)$$

где  $q = 2k + 1$  – мультиплетность ( $k = 2$  – число неспаренных электронов в атоме кислорода).

После подстановки констант  $\Delta S_{\text{о}} = -116,628$  Дж · моль<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>.

При адсорбции и неразрывно связанной с ней диффузией двухатомные газовые молекулы диссоциируют на атомы [13]. В [18] приведены стандартные энтропии молекулярного и атомарного кислорода  $205,035 \pm 0,005$  и  $160,946 \pm 0,196$  Дж · моль<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>.

Отсюда

$$\Delta S_{\text{о}} = 205,035 - 2 \cdot 160,946 = -116,857 \pm 0,201 \quad \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \quad (9)$$

Эти величины хорошо согласуются между собой: средняя величина  $\Delta S_{\text{о}} = -116,743 \pm 0,115$  Дж · моль<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>. Полученные данные позволяют рассчитывать стандартное изменение энтальпии диффузии:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{о}} = \Delta G_{\text{о}} + T \Delta S_{\text{о}} &= -48,044 - 0,29815 \cdot 116,743 = \\ &= -82,851 \pm 0,073 \quad \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned} \quad (10)$$

Таким образом, кинетические исследования позволили определить основные термические константы диффузии кислорода через пленку Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

## 2. Окисление железа при температуре 575±0,2 °С

Из литературных данных следует, что эвтектидный распад монооксида железа происходит при температурах 570...580 °С [3]. Поэтому исследования в данном диапазоне температур представляют особый интерес, так как позволяют решить кардинальный вопрос – диффузия или кинетика. В предшествующем разделе показано, что при  $t = 570$  °С процесс окисления происходит с чисто диффузионным ограничением. Таким образом, нижний температурный предел образования вюстита составляет 575±0,2 °С.

В табл. 5 приведены экспериментальные данные взаимосвязи толщины оксидной пленки  $h$  и времени появления интерференционных цветовых изменений  $\tau$ .

Таблица 5

Толщина оксидной пленки  $h$  и время ее появления  $\tau$  (575±0,2 °С)

$h \cdot 10^8$ , см	460	520	580	630	680	720
$\tau$ , с	4,4	7,3	10,2	12,6	15,1	17,0

Экспериментальные данные табл. 5 хорошо описываются линейным уравнением, что видно из рис. 3.

$$h = h_0 + k_2 \tau, \quad (11)$$

где  $h_0 = (369,52 \pm 0,0007) \cdot 10^{-8}$  см – толщина пленки при  $\tau = 0$ ;

$k_2 = (2,0614 \pm 0,0050) \cdot 10^{-7}$  см · с<sup>-1</sup> – экспериментальная константа скорости реакции.

$$k_0 = k_\infty \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right), \quad (12)$$

где  $k_\infty$  – константа скорости реакции при  $T \rightarrow \infty$ ;  $\Delta E$  – энергия активации процесса (химической реакции, диффузии, электропроводности и так далее).  $\Delta E$  в общепринятой интерпретации – энергия активации.

В работе [16] показано, что  $\Delta E$  – свободная энергия Гиббса. После логарифмирования уравнения (12) получим

$$\ln k_0 = \ln k_\infty - \frac{\Delta E}{RT} \quad (13)$$

В соответствии с теорией абсолютных скоростей реакции [13] в случае гетерогенной химической реакции

$$k_\infty = \frac{1}{3}(2\pi e)^2 \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{kT_0}{h}, \quad \text{см} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (14)$$

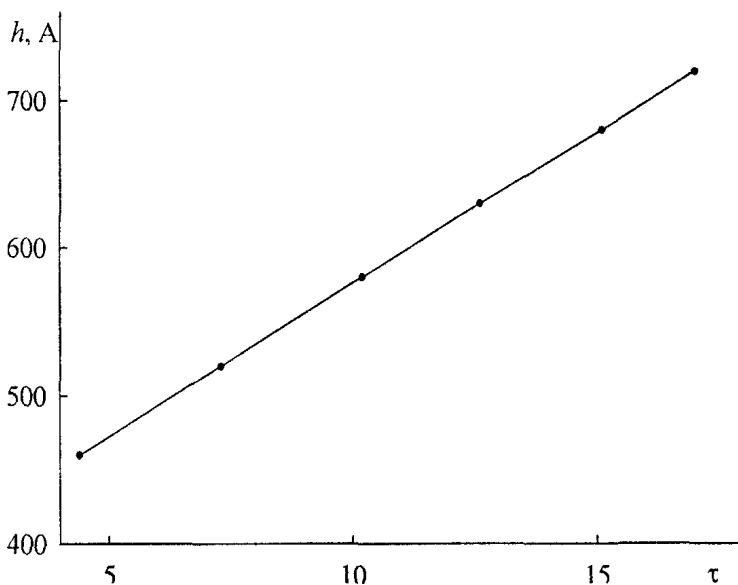


Рис. 3. Зависимость толщины оксидной пленки  $h \cdot 10^{-8}$  от времени  $\tau$  при  $t = 575 \pm 0,2$  °С

где  $e = 2,718282$  – основание натуральных логарифмов;  
 $T = 848$  К ( $575$  °С).

После подстановки постоянных получим:

$$k_\infty = 2,2133 \cdot 10^8 \quad \text{см} \cdot \text{с}^{-1};$$

$$\ln k_\infty = 19,21517;$$

$$\frac{\Delta E}{RT} = -15,39471 - 19,21517 =$$

$$= -34,60988. \quad (15)$$

Отсюда

$$\Delta E = -224,021 \pm 0,340 \quad \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

то есть совпадает с

$$\Delta_f G^\circ(\text{Fe}_{0,947}\text{O}, 298) = -244,199 \pm 2,092 \quad \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

[9]. Это позволяет рассчитать стандартную энтальпию образования вюститита. В работе [15] приведены свойства

$P$ -потенциала и способы внутреннего и внешнего согласований термических констант:

$$P = \Delta_f S - S; \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f S(\text{Fe}_{0,947}\text{O}) &= -0,947S^\circ(\text{Fe}, \text{к}) - \frac{1}{2}S^\circ(\text{O}_2, \text{г}) + S^\circ(\text{Fe}_{0,947}\text{O}) = \\ &= -0,947 \cdot 27,154 - \frac{1}{2} \cdot 205,035 + 57,572 = -70,661 \quad \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned} \quad (17)$$

Численные значения энтропий взяты в работе [18]:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{Fe}_{0,947}\text{O}) &= -0,947G^\circ(\text{Fe}_{0,947}\text{O}, \text{к}) + T\Delta_f S^\circ(\text{Fe}_{0,947}\text{O}, \text{к}) = \\ &= -244,021 - 0,29815 \cdot 70,661 = -265,089 \pm 0,229 \quad \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}; \end{aligned}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{Fe}_{0,947}\text{O}) = -265,266 \pm 1,674 \quad \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \quad [9].$$

Согласие расчетных и табличных величин хорошее. Однако предпочтение следует отдавать результатам, полученным из кинетических данных. Во-первых, термические константы имеют малые доверительные интервалы и, во-вторых, они внутренне и внешне согласованы.

## 3. Окисление железа при температуре 580...600 °С

Выше температуры Шадрона (575 °С) на поверхности железа образуется пленка  $\text{FeO}_{0,947}$ , сверху которой имеется оксид  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [3]. Таким образом, при температурах выше 575 °С на поверхности железа устойчиво существует, по крайней мере, двухслойная пленка. Граница раздела  $\text{Fe} - \text{FeO}_{0,947} - \text{Fe}_3\text{O}_4$ , является двухслойной и, конечно, в этом случае рост пленки оксидов лимитируется диффузионно-кинетическим режимом. Хорошо известно, что при подобном торможении процесса в изотермических условиях показатель степени в уравнении толщины пленки  $h$  от времени  $n \geq 2$ .

В табл. 6 представлены результаты изменения толщины пленки  $h$  при окислении железа в атмосфере воздуха в области температур 580...600 °С с шагом 5 °С.

На рис. 4 эти экспериментальные данные приведены в виде изотерм в логарифмических координатах  $\ln h - \ln \tau$ . Опытные точки хорошо укладываются на прямые в форме веера.

Из уравнений изотерм в табл. 6 находим численные значения  $k$  и  $n$ . Эти величины приведены в табл. 7. Зависимость показателя степени  $n$  от температуры описывается соотношением

$$n = n_0 + bT = -29,17826 + 3,652 \cdot 10^{-2} T. \quad (18)$$

Это согласуется с результатами [19]. В нашем случае  $k$  является коэффициентом диффузии при диффузионно-кинетическом контроле  $D_{0-k}$ .

Таблица 6

Время  $\tau$  появления интерференционных цветов побежалости, определяющих толщину пленок  $h$  (температура 580...600 °С)

$t, ^\circ\text{C}$ $T, \text{K}$	$\frac{\tau, \text{с}}{\ln \tau}$					
580	4,9	6,3	7,8	9,1	10,6	11,9
853	1,5892	1,8405	2,0541	2,2083	2,3609	2,4765
585	4,0	5,3	6,7	7,9	9,1	10,6
585	1,3863	1,6677	1,9021	2,0669	2,2083	2,3609
590	3,1	4,2	5,4	6,5	7,8	8,9
863	1,1314	1,4351	1,6864	1,8718	2,0541	2,1861
595	2,3	3,2	4,1	5,1	6,2	7,1
868	0,8329	1,1632	1,4110	1,6292	1,8245	1,9601
600	1,6	2,2	3,0	3,8	4,6	3,4
873	0,4700	0,7885	1,0986	1,3350	1,5261	1,6864
$h \cdot 10^6, \text{ см}$	4,60	5,20	5,80	6,30	6,80	7,20
$-\ln h \cdot 10^{-6}$	12,28945	12,16685	12,05765	11,97496	11,89859	11,84143

Таблица 7

Зависимости коэффициента диффузии  $D_{0-k}$  и показателя степени  $n$  от температуры окисления

$t, ^\circ\text{C}$	580	585	590	595	600
$10^3 / T, \text{K}^{-1}$	1,17213	1,16530	1,15855	1,15187	1,14528
$-\ln D_{0-k}$	13,10165	12,94035	12,78093	12,62317	12,46754
$D_{0-k} \cdot 10^6$	2,04186	2,39926	2,81393	3,29478	3,84961
$1/n$	0,50909	0,46579	0,42928	0,39807	0,37110
$n$	1,9643	2,1469	2,3295	2,5121	2,6997

Коэффициент диффузии является экспоненциальной функцией энергии активации диффузии и температуры:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{RT}\right). \quad (19)$$

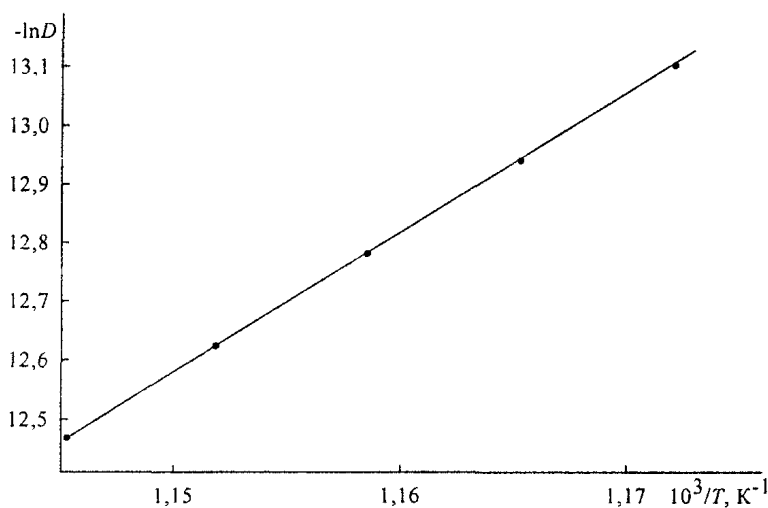


Рис. 4. Логарифмическая метаморфоза уравнения (17) с использованием данных табл. 6

$\Delta E_{o-x} = -196,361 \pm 0,043$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Согласно теории абсолютных скоростей реакций [13]

$$D_o = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^2 \cdot \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{3}{2} \pi^2 \frac{kT}{h} = 2,1470 \cdot 10^6 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}. \quad (21)$$

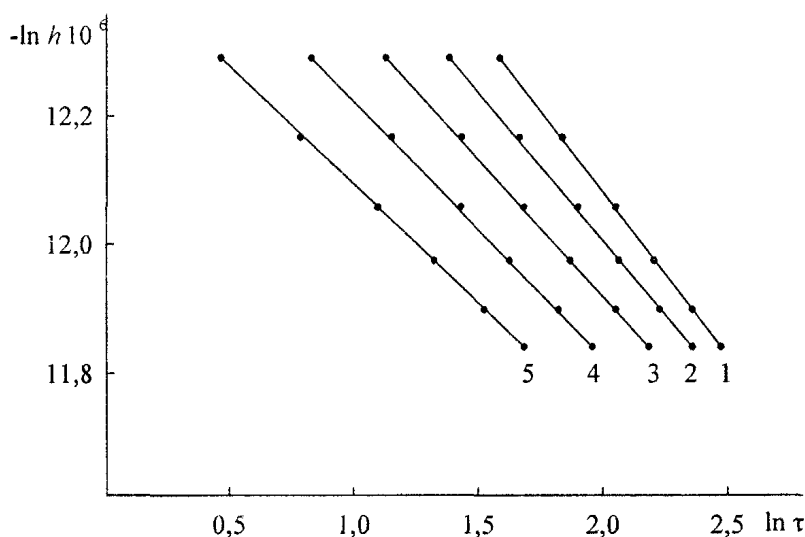


Рис. 5. Зависимость коэффициента диффузии от температуры в аррениусовских координатах

$$\Delta S_{o-x} = \frac{R}{q} \ln \frac{kT_o}{h} = 49,090 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}; \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{o-x} &= \Delta G_{o-x} + T_o \Delta S_{o-x} = -196,359 + 0,29815 \cdot 49,090 = \\ &= -196,361 + 14,636 = -181,725 \pm 0,043 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned} \quad (23)$$

Таким образом, из зависимости толщины двухслойной пленки от времени окисления в изотермических условиях при температурах 580...600 °С определены параметры кинетического уравнения  $\ln D$  и  $n$ . Из линейной температурной зависимости  $n$  рассчитаны параметры уравнения, а из экспоненциальной  $D$  – энергия активации процесса диффузии  $E_o$  и  $D_o$ . Использование уравнений (22) и (23) позволяет определить изменение энтальпии исследованного процесса.

В аррениусовских координатах это уравнение прямой:

$$\ln D = \ln D_o - \frac{\Delta E_o}{RT}. \quad (20)$$

Экспериментальные данные позволяют по уравнению (20) определить  $D_o$  и  $\Delta E_o$ . На рис. 5 в координатах  $\ln D_{o-x} - 10^3/T$  представлены данные табл. 7.

Опытные точки хорошо укладываются на прямую

$$\ln D_{o-x} = 14,58054 \pm 0,00002,$$

$$D_{o-x} = 2,1491 \cdot 10^6,$$

$$\frac{\Delta E_{o-x}}{R} = -23,6170 \pm 0,005,$$

Это согласуется с нашими экспериментами.

Окисление железа в атмосфере воздуха в этой области температур происходит через двухслойную пленку  $\text{FeO}_{0,947} - \text{Fe}_3\text{O}_4$ . При этом продолжается эвтектоидное превращение с образованием вюстита.

В литературе [11] отмечается, что соотношение толщин вюстита и магнетита остается примерно постоянным. Можно предположить, что в наших условиях транспорт кислорода осуществляется по принципу «домино» или по эстафетному механизму. Согласно работе [13]:

## 4. Расчеты с использованием кинетических данных

В табл. 8 систематизированы экспериментальные и расчетные данные. Результаты разделены по принципу контрольного механизма. Экспериментальные величины расположены в первой строке, рассчитанные – во второй.

Таблица 8

Кинетические и термодинамические характеристики процессов окисления железа [пленки  $(4,6+7,2) \cdot 10^8$ , см]

№ п/п	Механизм, контроль температура, °С	$-\Delta H$	$-\Delta G(\Delta E)$	$\Delta S$	$D_0$
1	Диффузия, диффузионный 520...570		48,044±0,129	-116,857±0,201	$2,214 \cdot 10^{-9}$
		82,851±0,073		-116,628±0,124	$2,201 \cdot 10^{-9}$
2	Химический, кинетический 575	265,089±0,229	244,02±0,340	-70,661±0,131	
				-70,661±0,143	
3	Диффузионно-кинетический, диффузионно-кинетический 580...600	181,725±0,043	196,361±0,064		$2,149 \cdot 10^6$
		182,667±0,101		49,090±0,124	$2,147 \cdot 10^6$

Из данных табл. 9 следует удовлетворительное согласие между экспериментально-расчетными величинами и величинами, полученными как разности между химическими и диффузионными константами.

Очевидно, что в нашем случае суммы диффузионных и диффузионно-кинетических констант будут равны термическим постоянным образования  $Fe_{0,947}O$ .

Таблица 9

Сравнение экспериментально-расчетных и разностных между химическим и диффузионным механизмами термических констант диффузионно-кинетического механизма

№ п/п		$-\Delta H$	$-\Delta G(\Delta E)$	$\Delta S$
1	Экспериментально-расчетные константы	181,725±0,043	195,977±0,193	49,090±0,124
2	Разности констант химического и диффузионного процессов	182,238±0,362	196,361±0,064	46,196±0,267

Таблица 10

Расчет термических констант образования вюстита  $Fe_{0,947}O$

№ п/п		$-\Delta H$	$-\Delta G$	$\Delta S$
1	Диффузионный контроль	82,851±0,073	48,044±0,129	-116,743±0,201
2	Диффузионно-кинетический контроль	181,725±0,043	49,361±0,064	49,089±0,359
3	Константы образования $FeO_{0,947}$ (эксп.)	265,089±0,229	244,021±0,340	-70,661±0,131
4	Константы образования $FeO_{0,947}$ (расч.)	264,576±0,116	244,405±0,193	-67,654±,560
5	Константы образования $FeO_{0,947}$ [9]	265,286±1,674	244,199±1,799	-70,659±0,126



Сравнение данных строк 3–5 табл. 10 показывает их вполне удовлетворительное согласие. Таким образом, по известным или определенным термическим константам двух процессов могут быть определены константы для третьего.

### Заключение

1. Изучены процессы окисления железа в области температур 520...600 °С.
2. Установлено, что до  $t = 570$  °С процесс коррозии определяется чисто диффузионным контролем с показателем степени  $n = 2$ .
3. Уточнена точка Шадрона, которая составляет  $575 \pm 0,2$  °С. В этом случае скорость процесса определяется термическими константами образования вюстита  $\text{FeO}_{0,947}$ .
4. Выше точки Шадрона скорость процесса лимитируется диффузионно-кинетическим режимом с показателем степени  $n \geq 2$ , возрастающим с повышением температуры.
5. Предложен метод определения термических констант образования оксида железа  $\text{FeO}_{0,947}$  из кинетических исследований оксидирования железа в области температур 520...600 °С.
6. Предложена методика определения термических констант одного из трех последовательных термических процессов по табличным данным или экспериментальным измерениям для двух других. Для проверки предложенной методики проводятся исследования окисления меди и никеля в атмосфере воздуха при соответствующих температурах.

### Литература

1. Рябухин А.Г., Тепляков Ю.Н., Кожаева А.А. Окисление железа в районе точки аллотропического перехода  $\alpha(\beta) - \gamma$  // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2001. – Вып. 1. – С. 31–33.
2. Рябухин А.Г., Тепляков Ю.Н., Пушкарева Т.А. Окисление железа в районе точки Шадрона // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2001. – Вып. 1. – С. 34–37.
3. Лыкасов А.А., Карел К., Мень А.Н. и др. Физико-химические свойства вюстита и его растворов // Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. – 229 с.
4. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – С. 423.
5. Рябухин А.Г. Нормальные и обращенные шпинели. // Труды конференции «Современные проблемы электрометаллургии». – Челябинск: ЮУрГУ, 2001. – С. 55–58.
6. Рябухин А.Г. Оксид-шпинели типа 2–4 // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2002. – Вып. 1(14). – С. 26–28.
7. Рябухин А.Г. Перовскиты (типа 2–4) // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2002. – Вып. 2(15). – С. 28–31.
8. Тепляков Ю.Н., Рябухин А.Г. Диспропорционирование вюстита // Сб. тр. Всерос. конф. «Химия твердого тела и новые материалы». – Екатеринбург, 1996. – Т. II. – С. 113.
9. Термические константы веществ: Справ. изд-е. В 10 т. / Под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР. – Т. VI, VII. – 1974.
10. Эванс Ю.Р. Коррозия и защита металлов. – М.: Машгиз, 1962. – 719 с.
11. Жук Н.П. Коррозия и защита металлов. – М.: Металлургия, 1968. – С. 31.
12. Эванс Ю.Р. Коррозия и защита металлов. – М.: Машгиз, 1962. – С. 51.
13. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций / Пер. с англ. – М.: ИИЛ, 1948. – 583 с.
14. Рябухин А.Г. Effective ionic radii. Ч 1: Высокотемпературные расплавы // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – Челябинск: ЧГТУ. – 1996. – № 1. – С. 33–38.
15. Рябухин А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов. – Челябинск: ЮУрГУ, 2000. – 115 с.
16. Рябухин А.Г. Электрохимическая термодинамика и кинетика. – Челябинск: ЮУрГУ, 2001. – 91 с.
17. Рябухин А.Г. Р-потенциал // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – Челябинск, 1999. – Вып. 3. – С. 25–17.
18. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справ. изд-е. в 4 т. / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1978. – Т. I. – 495 с.
19. Тепляков Ю.Н. Паротермическое оксидирование малоуглеродистых сталей. – Челябинск: ЧГТУ, 1989. – 173 с.

Поступила в редакцию 20 апреля 2003 г.

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРОМИТА ЖЕЛЕЗА

*А.В. Сенин, Г.Г. Михайлов, И.Ю. Пашкеев, О.В. Кузнецова*

В работе выполнен термодинамический анализ карботермического восстановления хромита железа  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  с использованием программного комплекса «АСТРА-4». Результаты расчета подтверждены экспериментальными данными гравиметрического анализа, результатами рентгеноспектрального микроанализа металлических продуктов восстановления и использованы для обоснования разрабатываемого авторами варианта «газофазно-твердофазного» механизма карботермического восстановления термодинамически прочных оксидов.

Хром и железо являются основными восстанавливаемыми компонентами хромовых руд, они входят в состав минерала хромита, имеющего сложный состав и часто представляемого упрощенной формулой  $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ . Термодинамический анализ восстановления железа и хрома для условий выплавки феррохрома проводился многократно различными исследователями. Анализ подвергались отдельные уравнения химических реакций восстановления оксидов до металла или карбида определенного состава, рассчитывались термодинамические температуры начала реакций. На основании этой информации делались выводы о термодинамической вероятности реализации той или иной последовательности восстановления.

В настоящее время появились новые «инструменты» термодинамического анализа (программные комплексы совместно с базами данных), которые позволяют анализировать совокупность конкурирующих реакций в многокомпонентных и многофазных системах. С другой стороны, совершенствуются представления о механизме карботермического восстановления, что требует термодинамической проверки и обоснования новых взглядов.

В нашей работе для термодинамического анализа карботермического восстановления модельного вещества – хромита железа, – в рамках представлений о «газофазно-твердофазном» механизме восстановления применен программный комплекс «АСТРА» (Автоматизированная Система Термодинамических РАСчетов) [1].

## Основные представления о механизме карботермического восстановления

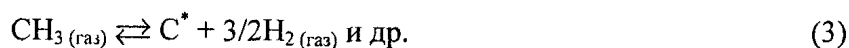
В настоящее время единой модели механизма карботермического восстановления термодинамически прочных оксидов нет, существуют несколько частных моделей, которые в зависимости от типа оксида (термодинамически прочный или нет) и конкретной ситуации описывают процесс карботермического восстановления или его отдельные стадии. Перечислим некоторые модели:

- контактная схема. Взаимодействие происходит в точках контакта твердых фаз – оксида и углеродсодержащего материала [2–4];
- диссоциативная схема. Восстановление осуществляется в результате диссоциации оксида металла с последующим взаимодействием газообразного кислорода с углеродом [2–4];
- двухстадийная схема (адсорбционно-автокаталитическая). В настоящее время считается наиболее разработанной. Основным восстанавливающим агентом считается монооксид углерода CO. Роль твердого углерода сводится к регенерации CO по реакции газификации [2–4];
- оксид-сублимационная схема. Восстановление осуществляется через этап возгонки оксида металла с последующей конденсацией (адсорбцией) паров оксида на поверхности твердого углерода, где и происходит восстановление [5];
- газокарбидная схема. Предполагается, что восстановление идет за счет переноса углерода к оксиду металла газообразными карбидами восстанавливаемого металла [6];
- электрохимическая схема. Как составная часть рассматривается во многих сложных схемах восстановления [2, 3, 5, 7]. Обычно схема применяется для описания диффузии катионов металла, анионов кислорода и электронов в кристаллической решетке оксида, когда восстановитель (газообразный или твердый) не может проникнуть внутрь оксидной частицы, а только контакти-

рует с ее поверхностью. В последнее время интенсивно разрабатывается вариант схемы, в котором электрохимический механизм восстановления распространяется на весь кусок руды, состоящий из смеси зерен восстанавливаемых минералов и прослоек вмещающей породы [8];

– схема восстановления неустойчивыми газовыми частицами [9, 10]. В данной схеме основная роль отводится неустойчивым газообразным углеродсодержащим молекулам, в частности – субоксиду  $C_3O_2$ , который распадается на монооксид углерода и атомарный углерод  $C$ . Последний выделяется на поверхности твердого оксида и является его непосредственным восстановителем.

В рамках данной работы не обсуждаются достоинства и ограничения моделей. Мы придерживаемся мнения, что восстановление кусковых хромовых руд твердыми углеродсодержащими материалами (графитом, коксом, углем) осуществляется по смешанному «газофазно-твердофазному» механизму. Непосредственным восстановителем оксидов являются атомы углерода, которые доставляются к поверхности зерен хромита по трещинам в зернах и по порам вмещающей породы газообразными углеродсодержащими молекулами. Переносчиками углерода, а также самостоятельными восстановителями, могут быть неустойчивые молекулы и радикалы, например  $C_3O_2$ ,  $CH_4$ ,  $CH_3$ ,  $CH_2$ ,  $CH$  и др., которые в результате многократного повторения актов распада и соединения



доставляют химически активные атомы углерода  $C^*$  вглубь куска руды. Роль газовой фазы в процессах восстановления и возможность существования активных газообразных молекул неоднократно обсуждались [10–19].

Восстановление оксидов углеродом, доставленным на поверхность зерен хромита, осуществляется, на наш взгляд, на поверхности зерна за счет диффузии катионов и анионов в решетке хромита по направлению к поверхности зерна, т.е. является твердофазным и имеет электрическую (или электрохимическую) природу. Более спорными являются вопросы о скорости и направлении перемещения ионов, о последовательности и о месте выделения металлов в зерне хромита.

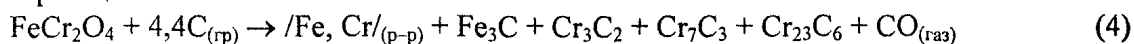
### Методика термодинамического анализа

Термодинамический анализ проводили с использованием программного комплекса «АСТРА-4». Методика расчетов карботермического восстановления заключалась в следующем. Исходный состав системы (шихту) задавали в соответствии с реакциями восстановления. Общее давление задавали неизменным  $P = 1$  атм, что соответствует условиям рудотермического процесса в открытой печи. В качестве переменного параметра задавали температуру  $T$  и рассчитывали равновесные составы, начиная с температуры  $600$  °С с шагом по  $25$  или  $10$  °С. Такая последовательность расчета равновесных состояний соответствует постепенному нагреву шихты в рудовосстановительной печи. Рассмотрены два варианта расчетов восстановления оксидов: до индивидуальных карбидов и металлического раствора; до раствора металлов и карбидов.

Термодинамические характеристики раствора металлов и карбидов описывали в рамках модели идеального раствора продуктов взаимодействия (ИРПВ) [20]. В модели ИРПВ в качестве компонентов раствора выбирают как простые вещества (например, Fe, Cr, C), так и соединения, образуемые данными элементами (например,  $Fe_3C$ ,  $Cr_3C_2$ ,  $Cr_7C_3$ ,  $Cr_{23}C_6$ ), причем термодинамические свойства индивидуальных веществ сохраняются и в растворе. Практика термодинамического моделирования на растворах Fe–Si–C, имеющих сильное взаимодействие между компонентами, показала, что модель ИРПВ адекватно описывает экспериментальные зависимости активностей от элементного состава раствора.

### Восстановление $FeCr_2O_4$ до карбидов и металлического раствора

Данный вариант расчета соответствует восстановлению избыточным (на 10 %) количеством углерода по сравнению со стехиометрически необходимым. Результаты расчета восстановления в соответствии со схемой реакции



приведены на рис. 1.

При температурах до 800 °С основными устойчивыми конденсированными веществами в системе являются хромит  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (82,3 мас.%) и графит (17,6 мас.%). При нагреве более 800 °С создаются термодинамические условия для восстановления железа из хромита, что проявляется в уменьшении количества хромита от 82,3 мас.% до нуля при 1010 °С и появлению железа, связанного в карбид  $\text{Fe}_3\text{C}$  (до 25 мас.% в конденсированной фазе). В качестве одного из продуктов восстановления железа из хромита  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  появляется индивидуальный оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (до 62,3 мас.% в системе). Интенсивное восстановление хрома из оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  начинается с температуры  $\approx 1100$  °С, что проявляется в уменьшении количества  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и, параллельно, в увеличении количества карбидов хрома. Завершается восстановление оксидов к температуре 1500 °С, когда всё железо и хром извлечены из оксидов, и количество конденсированных оксидов уменьшается до нуля.

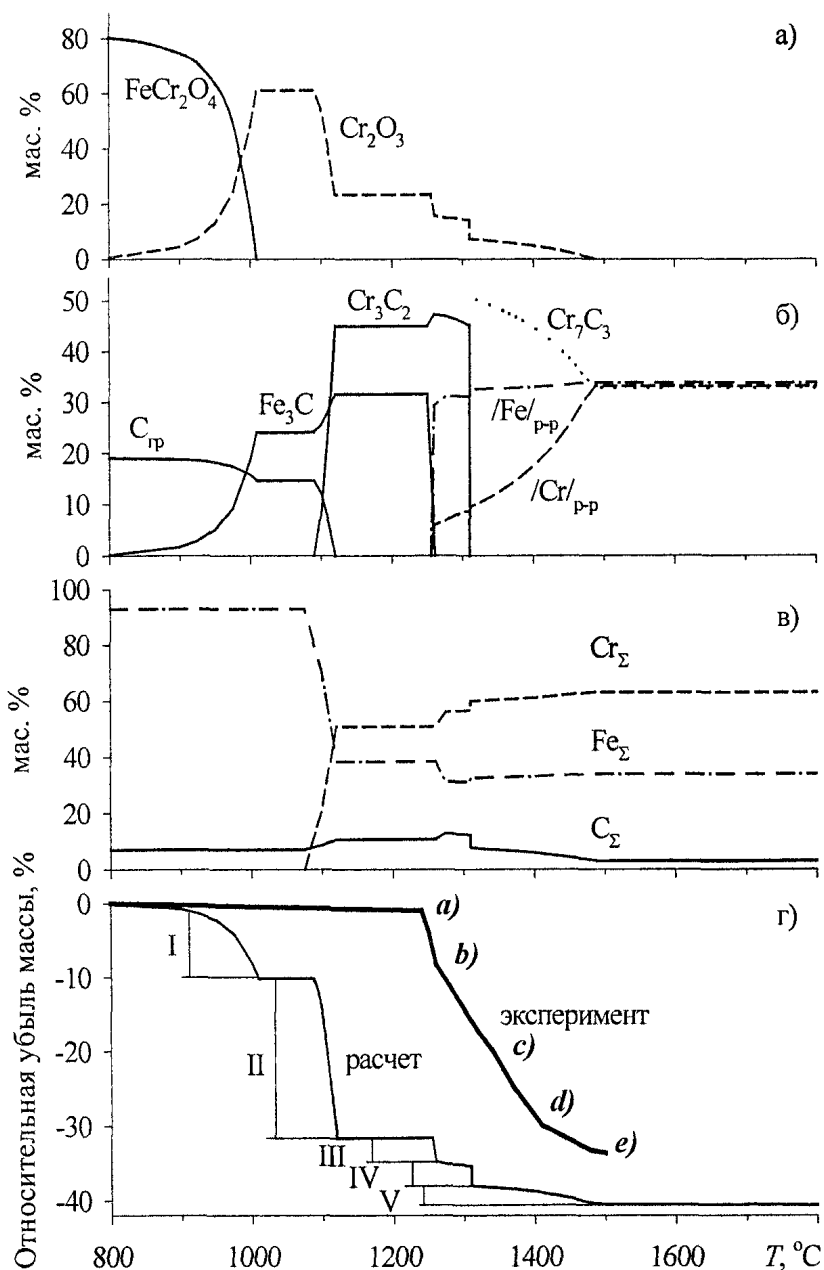
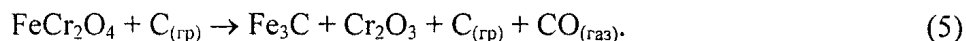


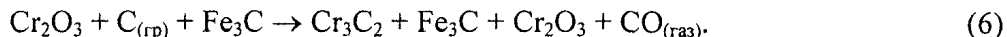
Рис. 1. Продукты восстановления хромита железа графитом в зависимости от температуры: а) изменение количества оксидов; б) изменение количества графита, карбидов, железо-хромового раствора; в) изменение состава металлического продукта восстановления; г) относительная убыль массы конденсированных веществ

Рассмотренные этапы восстановления хромита отражаются на кривой уменьшения массы в виде «спусков» и горизонтальных участков, которые можно связать со следующей последовательностью восстановления.

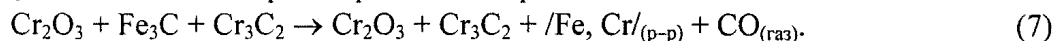
**Этап I** (800...1010 °С). Восстановление железа из хромита  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  с образованием карбида  $\text{Fe}_3\text{C}$ :



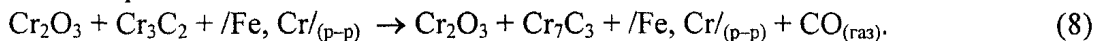
**Этап II** (1090...1120 °С). Начало восстановления хрома из оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  графитом с образованием карбида хрома  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Количество молей  $\text{Fe}_3\text{C}$  остается неизменным:



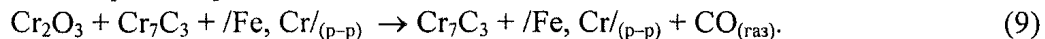
**Этап III** (1260...1270 °С). Продолжение восстановления хрома из его оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , восстановитель – углерод карбида железа  $\text{Fe}_3\text{C}$ , который исчезает полностью, продукты восстановления – карбид хрома  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и металлический раствор железа и хрома:



**Этап IV** (1310 °С). Продолжение восстановления хрома из его оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , восстановитель – углерод, высвобождающийся в результате распада карбида  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и образования обедненного углеродом карбида  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Продукты восстановления – карбид хрома  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  и хром в металлический раствор железа и хрома:



**Этап V** (1310...1500 °С). Завершение восстановления хрома в металлический раствор из его оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  углеродом карбида хрома  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ :



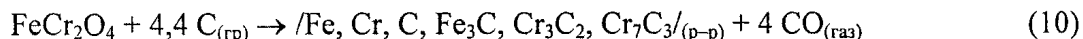
При 10 %-ном избытке углерода в шихте низкоуглеродистый карбид  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  не образуется. Продукт восстановления состоит, в среднем, из 34 мас.% Fe и 33 мас.% Cr в виде металлического раствора, и 33 мас.% карбида хрома  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Валовый состав сплава по элементам, мас.-%: 63,1 Cr; 33,9 Fe; 3,0 C.

На рис. 1г вместе с расчетными результатами нанесены экспериментальные данные об изменении массы конденсированных веществ по ходу восстановления синтетического хромита железа  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  графитом ГЛ-1 при нагреве до 1500 °С со скоростью 15 град/мин в атмосфере аргона и монооксида углерода (реагенты брали в виде порошков фракции менее 80 мкм). Кинетическая температура начала интенсивного восстановления соответствует достижению состояния собственной электрической проводимости в хромите железа и составляет 1230...1250 °С. Данная температура превышает расчетные термодинамические температуры начала восстановления и железа, и хрома, поэтому следовало бы ожидать одновременного восстановления железа и хрома из хромита. Однако характер зависимости уменьшения массы соответствует расчетному: явно выражена двухступенчатость, соответствующая последовательному восстановлению железа (участок *ab*), затем хрома (участок *bcde*). По мере повышения температуры до 1500 °С восстановление хрома замедляется, что может быть связано с последовательным образованием карбидов хрома (участки *bc*, *cd*, *de*) и затруднением восстановления, как это и следует из результатов термодинамического расчета.

Аналогичная последовательность образования карбидов и металлического раствора в качестве продуктов карботермического восстановления хромитовых руд установлена экспериментально методом рентгеноструктурного анализа в работе [21].

### Восстановление $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ до металлов и карбидов, образующих идеальный раствор продуктов взаимодействия (ИРПВ)

Результаты расчета восстановления в соответствии со схемой реакции



приведены на рис. 2. В расчете принято, что жидкий углеродистый феррохром уже может существовать при температурах выше 1400 °С [22], поэтому результаты расчета представлены в комбинированной форме. До 1400 °С учитывается образование индивидуальных карбидов, после 1400 °С – образование жидкого ИРПВ.

Образование ИРПВ практически не влияет на валовое соотношение между железом, хромом и углеродом в феррохроме (см. рис. 2в). Однако резко изменяется состав продуктов восстановле-

ния – в расплаве ИРПВ, наряду с атомарными железом, хромом и углеродом, появляются группировки, отвечающие по составу карбидам  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  (см. рис. 2б). В результате химического взаимодействия между компонентами раствора углерод дополнительно «закрепляется» в расплаве, его термодинамическая активность уменьшается. По этой причине восстановление остатков оксида хрома углеродом металлического расплава затрудняется, и верхняя температурная граница завершения восстановления сдвигается до  $1600^\circ\text{C}$ , т.е. на  $100^\circ\text{C}$  дальше, чем при расчете восстановления с образованием индивидуальных карбидов.

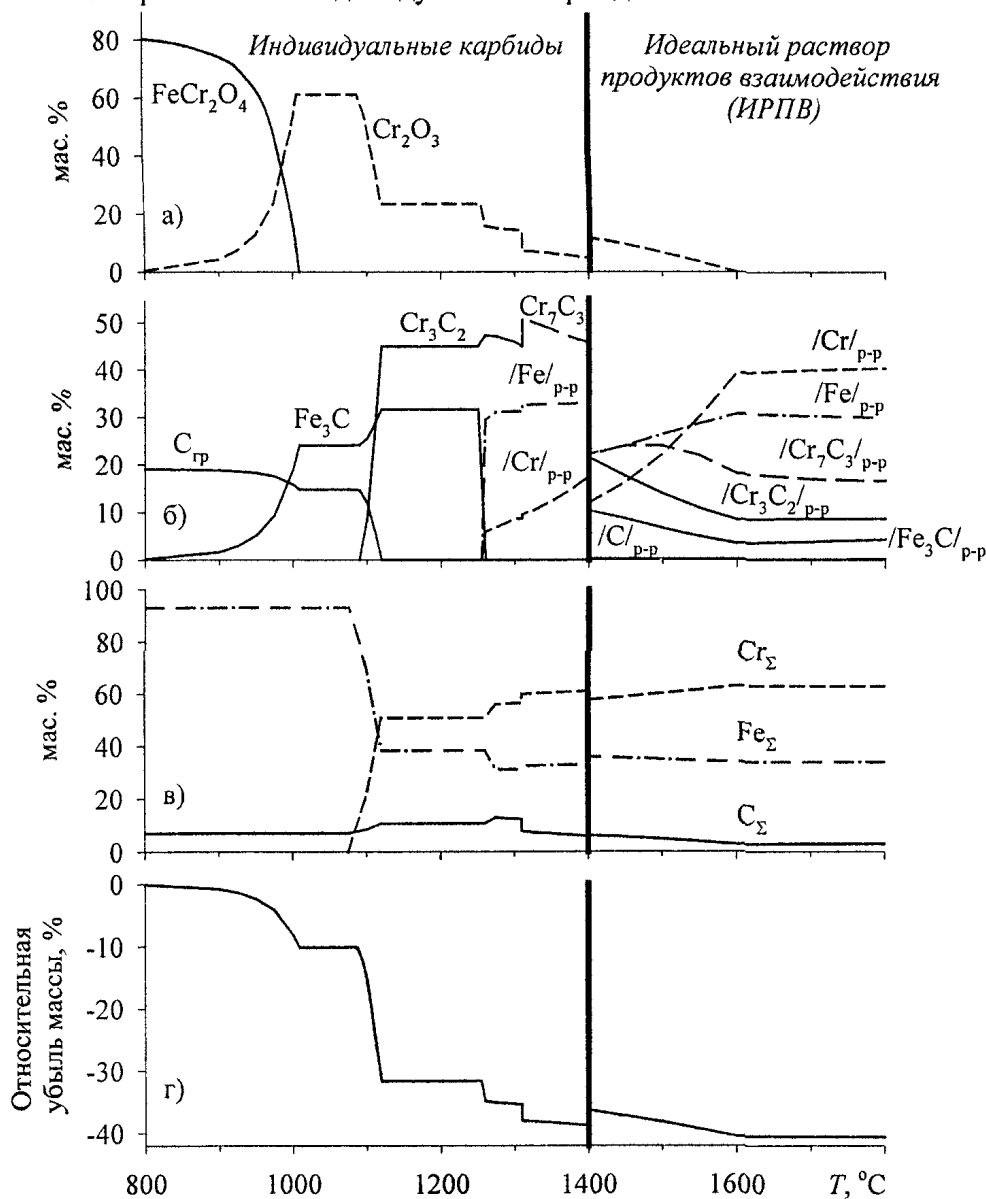


Рис. 2. Продукты восстановления хромита железа графитом в зависимости от температуры (с учетом образования ИРПВ): а) изменение количества оксидов; б) изменение количества графита, карбидов, железо-хромового раствора и состава ИРПВ; в) изменение состава металлического продукта восстановления; г) относительная убыль массы конденсированных веществ

### Восстановление $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ увеличивающимися количествами восстановителя

Рассмотренная выше последовательность восстановления железа и хрома соответствует условиям стехиометрического или немного большего соотношения оксидов и углеродистого восстановителя. Иная картина наблюдается в случае восстановления хромитов меньшими (по сравнению со стехиометрически необходимым) количествами углерода.

Газофазный этап восстановления предполагает, что вглубь пористого куска руды восстанавливающий агент – углерод, – доставляется по механизму транспортных реакций углеродсодержащими газообразными молекулами. По мере проникновения вглубь куска руды газообразные

молекулы распадаются с высвобождением углерода, который и восстанавливает металлы из оксидов. Наибольшая концентрация газовых молекул наблюдается в поверхностных слоях куска руды, далее, вглубь куска, в соответствии с законами диффузии, концентрация молекул уменьшается. Очевидно, что аналогичная закономерность будет характерна и для углерода  $C^*$  – по мере продвижения вглубь куска руды его количество будет уменьшаться.

В связи с рассматриваемым механизмом представляет практический интерес проанализировать с термодинамических позиций последовательность восстановления хромитов в условиях «диффузионного» распределения углерода по глубине куска руды – от нулевых значений в центре куска до стехиометрических количеств и избытка углерода на поверхности.

На рис. 3 приведены результаты расчета восстановления хромита железа увеличивающимся количеством графита при 1500 °С в соответствии со схемой реакции (учитывается образование ИРПВ):

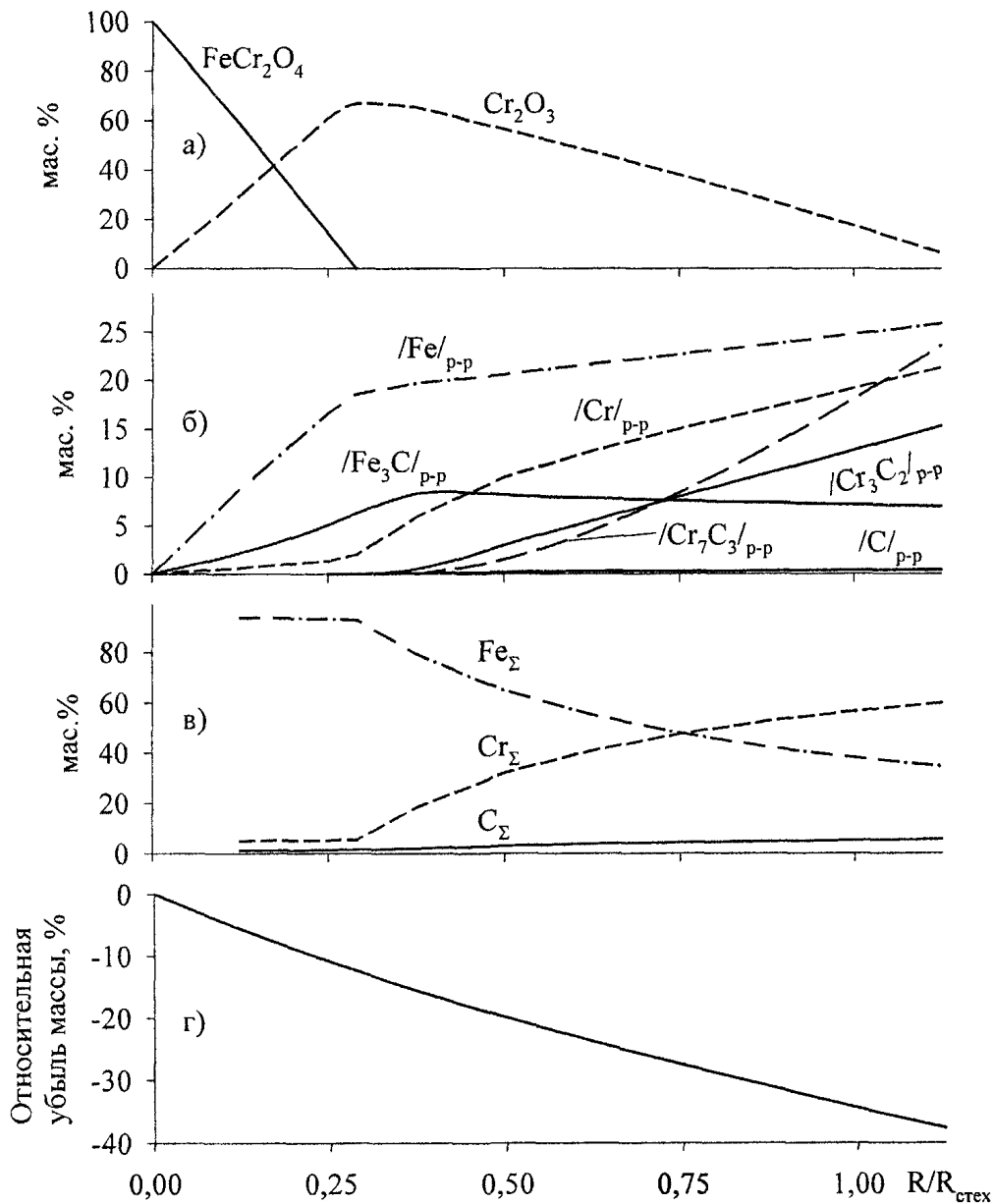
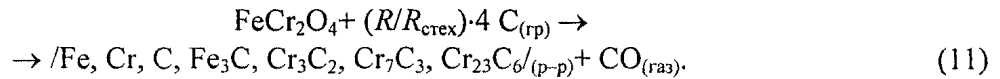


Рис. 3. Продукты восстановления хромита железа увеличивающимся количеством графита при температуре 1500 °С (с учетом образования ИРПВ):  
а) изменение количества оксидов; б) изменение состава ИРПВ;  
в) изменение состава металлического продукта восстановления;  
г) относительная убыль массы конденсированных веществ

Последовательность, тип, количество продуктов при восстановлении нарастающими количествами восстановителя резко отличаются от восстановления стехиометрическим количеством графита.

При малых расходах восстановителя ( $R/R_{\text{стех}} = 0 \dots 0,50$ ), в условиях недостатка углерода, в качестве продуктов восстановления сразу образуются и металлическое железо с хромом, и карбид железа  $\text{Fe}_3\text{C}$ , причем карбида образуется в 3...5 раз меньше, чем металлов (см. рис. 3). При стехиометрическом же расходе углерода и постепенном нагреве шихты сначала образуются исключительно карбиды ( $\text{Fe}_3\text{C}$  с  $900^\circ\text{C}$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_2$  с  $1100^\circ\text{C}$ ), а металлические железо и хром появляются после  $1250^\circ\text{C}$  (см. рис. 1). При увеличении расхода восстановителя  $R/R_{\text{стех}}$  свыше 0,5 начинают образовываться карбиды хрома, их доля непрерывно растет и достигает наибольших значений при стехиометрическом и избыточном количестве восстановителя.

Расчеты показывают, что продукты восстановления должны отличаться и по суммарному содержанию углерода. При восстановлении стехиометрическим количеством графита первые же порции феррохрома содержат более 8 мас.% С. При восстановлении нарастающими количествами восстановителя содержание углерода в металле увеличивается от 1,2 до 5,6 мас.% С при расходах  $R/R_{\text{стех}}$  от 0,125 до 1,125. Таким образом, первые капли восстановленного металла в глубине куска руды должны быть хромистым низкоуглеродистым чугуном. По мере приближения к поверхности куска металл должен обогащаться хромом и углеродом, а на поверхности должны присутствовать капли углеродистого феррохрома.

Результаты термодинамического расчета находят качественное подтверждение в экспериментах по карботермическому восстановлению кусковых хромовых руд. Основной минеральной составляющей исследованной руды Волчьегогорского месторождения является хромит, содержащий повышенное количество железа (табл. 1), что сближает его по составу с модельным хромитом железа  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  в расчетах.

Куски руды в виде параллелепипедов  $5 \times 5 \times 10$  мм помещали в корундовый тигель и равномерно засыпали графитом со всех сторон. Далее осуществляли нагрев тигля в печи дериватографа Q-1500D до температуры  $1500^\circ\text{C}$  со скоростями нагрева от 3,75 до 15 град/мин. После охлаждения образцы разрезали, делали поперечный шлиф и изучали состав продуктов методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на анализаторе «Самеса MS-46». В табл. 2 приведен

Таблица 1  
Химический состав руды и хромита Волчьегогорского месторождения (Уфалейский массив)

Образец	Содержание компонента, мас.%								
	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}_{(\text{общ})}$		$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	п.п.п.	Сумма
Руда	26,90	13,77		23,44	10,41	17,48	0,1	7,00	99,10
Хромит	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	п.п.п.	Сумма
	57,32	16,77	12,34	9,05	4,52	не.обн.	не.обн.	—	100,0

Таблица 2  
Химический состав металлических выделений в кусковом образце руды Волчьегогорского месторождения (Уфалейский массив) по результатам РСМА

Расстояние от поверхности, мкм	Состав металла, мас.%				
	Fe	Cr	Si	Сумма	С (по разности)
200...50	96,6	1,6	0	98,75	1,25
	82,4	14,3	0,12	96,90	3,10
	79,6	16,8	0	96,37	3,63
50...10	65,2	30,4	0,04	95,61	4,39
	52,0	40,4	0	92,98	7,02
	41,5	52,4	0	94,05	5,95
10...0	29,8	63,7	0,10	93,69	6,31
	33,1	60,0	0,06	93,35	6,65
	37,8	54,6	0	92,79	7,21



состав некоторых однородных по структуре капель металла (размер капель 2...10 мкм), находящихся на различном расстоянии от поверхности куска, контактировавшей с графитом. Образец руды имел мелкопористую структуру, что обеспечивало равномерную фронтальную диффузию газообразных молекул восстановителя внутрь куска руды.

Из результатов анализа следует, что несмотря на искажающее влияние кинетических особенностей реального процесса восстановления проявляется тенденция, установленная при термодинамическом моделировании: в центральных зонах, в условиях недостатка восстановителя, преимущественно формируются металлические выделения, обогащенные железом. По мере приближения к поверхности куска и увеличения количества восстановителя металл обогащается хромом. Аналогичную картину наблюдал Кадарметов Х.Н. [23] в кусках частично восстановленной руды Кемпирсайского месторождения.

Суммарное содержание примесных элементов (Mn, Ti, Ni, и др.) в металлических выделениях не превышает десятых долей процента, поэтому невязку состава до 100 мас.% (см. табл. 2) можно отнести на углерод. Факт наличия больших количеств углерода в металлических выделениях в глубинных слоях куска руды, не имеющих непосредственного контакта с твердым углеродсодержащим восстановителем, кажется необычным. Однако данный факт объясняется в рамках предложенной выше модели «газофазно-твердофазного» восстановления – углерод доставляется внутрь куска руды газовыми углеродсодержащими молекулами по порам и трещинам. В работе Жакибекова Т.Б. и Такенова Т.Д. [24] изучалась структура кусков хромитовой руды Южно-Кемпирсайского месторождения, извлеченных из различных горизонтов рудотермической электропечи, выплавлявшей феррохром марки ФХ800 (ГОСТ 4757-79), и методом рентгеноспектрального микроанализа – состав металлических капель продуктов восстановления. В результате «...исследование глубинных участков реликтов хромитовых руд, недоступных непосредственному взаимодействию с углеродом кокса, выявило наличие значительного количества металлических корольков, расположенных преимущественно в трещинах между зернами хромшпинелида... Анализ выявил практически полное восстановление оксидов железа и частичное восстановление оксидов хрома. Лазерным микроанализатором ЛМА-10 определена концентрация углерода и серы в корольках металла (соответственно 5,43 и 0,011 %)». Таким образом, наличие углерода в металлических корольках является экспериментальным подтверждением возможности газофазной доставки углерода внутрь кусков хромовых руд. Содержание углерода в металлических выделениях, вычисленное по разности (см. табл. 2), соответствует диффузионному распределению восстановителя по глубине куска руды: в поверхностных слоях концентрация углерода наибольшая (6...7 мас.%); по мере удаления от поверхности снижается количество углерода, доставляемого внутрь куска, соответственно уменьшается и его концентрация в металлических выделениях – до 4...6, затем до 1...3 мас.%.

### Литература

1. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN) / Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин, Л.А. Маршук, Н.И. Ильиных. – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 230 с.
2. Гельд П.В., Есин О.А. Процессы высокотемпературного восстановления. – М.: Metallurgizdat, 1957. – 646 с.
3. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. – Свердловск: Metallurgizdat, 1962. – Ч. 1. – 671 с.
4. Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов. – М.: Metallurgiya, 1956. – 515 с.
5. Взаимодействие окислов металлов с углеродом / В.П. Елютин, Ю.А. Павлов, В.П. Поляков, С.Б. Шеболдаев. – М.: Metallurgiya, 1976. – 360 с.
6. Львов Б.В. О механизме и кинетике карботермического восстановления оксидов // Известия вузов. Черная металлургия. – 1986. – № 1. – С. 4–9.
7. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. – М.: ИЛ, 1961. – Т. 1. – 412 с.; – М.: ИЛ, 1963. – Т. 2. – 275 с.
8. Роцин В.Е., Роцин А.В., Мальков Н.В. Электрохимический механизм пирометаллургического восстановления вкрапленных хромитовых руд // Электротехнология. – 2000. – № 6. – С. 38–44.

9. Швейкин Г.П. Особенности механизма восстановления окислов тугоплавких металлов углеродом // Физико-химические основы и механизм реакций в твердых телах. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1976. – С. 172–188.
10. Исследование газообразных продуктов реакций восстановления оксидов переходных металлов углеродом / В.Д. Любимов, Г.П. Швейкин, Ю.Д. Афонин, Т.А. Тимощук, В.Н. Шалагинов, М.В. Калачева, С.И. Алямовский // Известия АН СССР. Металлы. – 1984. – № 2. – С. 57–66.
11. Водопьянов А.Г., Кожевников Г.Н., Баранов С.В. Взаимодействие тугоплавких оксидов металлов с углеродом // Успехи химии. – 1988. – Вып. 9. – Т. LVII. – С. 1419–1439.
12. Топорищев Г.А. и др. О механизме углетермического восстановления окиси хрома / Г.А. Топорищев, В.С. Волков, В.М. Гетманчук // Восстановительные процессы в производстве ферросплавов. – М.: Наука, 1977. – С. 132–135.
13. Metallurgia будущего / В.В. Дигонский, С.В. Дигонский, А.В. Дигонский, Н.А. Дубинин. – Новосибирск: ВО «Наука». Сибирская издательская фирма, 1993. – 128 с.
14. Пути интенсификации процесса производства углеродистого феррохрома / А.И. Строганов, В.М. Гетманчук, М.А. Рысс, А.П. Бушуев // Сборник трудов Челябинского электрометаллургического комбината. – Челябинск: Южно-Уральское книжное издательство, 1968. – С. 3–9.
15. Влияние добавки гидроокисей металлов на кинетику взаимодействия кварца с графитом / В.Г. Мизин, Г.А. Кошкин, Г.В. Серов, С.И. Гусев // Восстановительные процессы в производстве ферросплавов. – М.: Наука, 1977. – С. 151–155.
16. Поляков И.И., Кравченко В.А., Жердев И.Т. Экспериментальное исследование эффективности подачи парогазовой смеси в полые электроды ферросплавной электропечи // Повышение качества и эффективности производства ферросплавов: Тезисы докладов Всесоюзн. совещания. – М.: Черметинформация, 1979. – С. 101–102.
17. Цветков Ю.В., Панфилов С.А. Низкотемпературная плазма в процессах восстановления. – М.: Наука, 1980. – 360 с.
18. Kitamura I., Shibata K., Takeda K. In-Flight Reduction of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  by Ar –  $\text{H}_2$  and Ar –  $\text{CH}_4$  Plasma // ISIJ International. – 1993. – V. 33. – № 11. – P. 1150–1158.
19. Чернобровин В.П., Пашкеев И.Ю., Шмыга В.Б., Михайлов Г.Г., Сенин А.В., Герасимова Н.В. Интенсификация карботермического восстановления хромитов // Ферросплавы: Теория и технология производства: Юбилейный сб. научн. трудов. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001. – С. 58–72.
20. Моисеев Г.К., Вяткин Г.П. Термодинамическое моделирование в неорганических системах. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 1999. – 256 с.
21. Фазовые и вещественные превращения при углеродотермическом восстановлении ведущих элементов хромовой руды / С.М. Григорьев, А.С. Москаленко, М.С. Карпунина, О.В. Марков // Известия вузов. Черная металлургия. – 2000. – № 3. – С. 29–31.
22. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: Справ. изд. / Под ред. О.А. Банных, М.Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1986. – 440 с.
23. Кадарметов Х.Н. Восстановление окислов железа и хрома по глубине куска хромовой руды // Известия АН СССР. Металлы. – 1975. – № 6. – С. 94–99.
24. Жакибеков Т.Б., Такенов Т.Д. Роль газофазного восстановления при электротермии высокоуглеродистого феррохрома // Проблемы научно-технического прогресса электротермии неорганических материалов: Тезисы докладов республ. научн.-техн. конференции. – Днепропетровск: ДМетИ, 1989. – С. 57.

*Поступила в редакцию 25 апреля 2003 г.*

# ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ИОННЫХ РАСТВОРОВ КОЖЕУРОВА К ТРЕХКОМПОНЕНТНЫМ РАСТВОРАМ НА ОСНОВЕ ВЮСТИТА

А.А. Лыкасов

Предложен субрегулярный вариант теории ионных растворов Кожеурова, который позволяет описать термодинамические свойства твердых растворов на основе нестехиометрического монооксида железа (вюститных растворов).

Для определения концентрационной зависимости свободной энергии вюститного раствора используется квазихимическое приближение теории ионных регулярных растворов, предложенной В.А. Кожеуровым [1]. Принимается, что основной причиной отклонения свойств реальных растворов от законов совершенных растворов является неаддитивность энергии. Она обусловлена, главным образом, различием в характере связи разных катионов с анионом кислорода и учитывается влиянием состава катионного окружения на энергию связи выбранного катиона с анионом кислорода. В отличие от работ Кожеурова учитывается дефектность раствора и используется другой вид концентрационной зависимости энергии смещения вюstitа с растворяемым в нем оксидом.

Структурными единицами раствора считаются простейшие ионы. Анионы кислорода образуют бездефектную решетку гранцентрированного куба, в октаэдрических позициях которого располагаются катионы. Часть октаэдрических мест вакантна. Вакансии влияют на состав катионного слоя и, таким образом, на энергию катион-анион-катионных связей, а также изменяют число катион-катионных связей в растворе и их энергию взаимодействия.

Состав любой достаточно малой области раствора считается равным составу раствора в целом, т.е. конфигурационная энтропия раствора определяется числом способов, которыми могут быть размещены катионы среди анионов кислорода. При этом полагается, что ионы железа в растворе неразличимы [2]. Таким образом, в явном виде ближний порядок в расположении катионов игнорируется, однако опосредствованно он учитывается подбором таких значений энергетических параметров, которые обеспечивают адекватность теории и опыта.

Неразличимость ионов железа в растворе является следствием виртуального электронного обмена между разновалентными ионами железа. По механизму, предложенному Михайловым и Кожеуровым [3], электронный обмен возможен через 2р-зону кислорода и, таким образом, в нем участвуют не только ближайшие атомы железа. В этом случае энергия обмена должна быть пропорциональна числам атомов  $Fe^{+2}$  и  $Fe^{+3}$ , т.е. произведению ионных долей  $Fe^{+2}$  и  $Fe^{+3}$  в смеси атомов железа.

Возможность электронного обмена между разновалентными ионами железа в многокомпонентных растворах, содержащих вюстит, подтверждается исследованиями электрических свойств твердых растворов на основе вюstitа [3]. Электронный обмен между разновалентными ионами одного и того же элемента в нестехиометрических соединениях является одним из основных факторов, стабилизирующих дефектную структуру таких соединений.

С позиций изложенных представлений энергия раствора, образованного из вюstitа и оксида  $Me_mO_n$ , складывается из энергии взаимодействия катионов с анионами ( $E_a$ ) и энергии взаимодействия катионов ( $E_k$ ). Будем считать, что система состоит из ионов железа со средним зарядом  $z$ , катионов  $Me^{+2n}$  и анионов кислорода. Вюстит получен из  $n_1$  молей FeO и  $n_2$  молей  $Fe_2O_3$ , так что средний заряд ионов железа

$$z = 2 + x'_2, \quad (1)$$

где  $x'_2 = \frac{2n_2}{n_1 + 2n_2}$  – ионная доля трехвалентного железа в бинарной системе FeO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Оксид

$Me_mO_n$  в системе содержится в количестве  $n_3$  молей.

Энергия  $E_a$  зависит от взаимного влияния ионов железа и ионов  $Me$  на энергию их связи с анионами кислорода и в расчете на 1 моль катионов

$$E_c = (x_1 + x_2)E_1^z + x_3E_3^z + (x_1 + x_2)x_3Q_{13}^z. \quad (2)$$

Здесь  $E_1^z$  – молярная энергия связи ионов железа с кислородом в чистом вюстите;  $E_3'$  – молярная энергия связи ионов  $Me^+$  и кислорода в чистом оксиде  $Me_mO_n$ ;  $Q_{13}^z$  – энергия смешения  $Me_mO_n$  со смесью оксидов железа данного состава в расчете на 1 моль;  $x_i$  – катионная доля  $i$ -го катиона в растворе (индекс "1" относится к  $Fe^{+2}$ , "2" – к  $Fe^{+3}$ , "3" – к  $Me^{+2n/m}$ ).

Для бинарной системы FeO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$$E_1^z = x_1'E_1' + x_2'E_2' + x_1'x_2'Q_{12}, \quad (3)$$

где  $E_1'$  – энергия связи железа и кислорода в FeO;  $E_2'$  – энергия связи железа и кислорода в гипотетическом (со структурой NaCl) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в расчете на 1 моль катионов;  $Q_{12}$  – энергия смешения этих оксидов.

Подставляя значение  $E$  из формулы (3) в уравнение (2), получаем

$$E = xE_1' + xE_2' + xE_3' + (x+x)Q + \frac{xx}{x+x}Q. \quad (4)$$

Энергия смешения  $Q_{13}^z$  зависит от среднего заряда ионов железа  $z$ , т.е. от соотношения ионов  $Fe^{+2}$  и  $Fe^{+3}$  в растворе. В работах Кожеурова при описании свойств расплавов, содержащих оксиды железа, было принято, что  $Q_{13}^z$  является аддитивной функцией энергий смешения оксидов FeO и  $Me_mO_n$  ( $Q_{13}$ ) и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $Me_mO_n$  ( $Q_{23}$ ). Использование этого приближения для твердых растворов оказалось неудовлетворительным, и мы учли отклонение от аддитивности в форме следующего уравнения:

$$Q_{13}^z = b_0 + b_2(x_2')^2 = b_0 + b_2\left(\frac{x_2}{x_1+x_2}\right)^2. \quad (5)$$

Энергия катион-катионного взаимодействия  $E_k$  определяется числом пар ближайших катионных соседей и может быть выражена формулой

$$E_k = \frac{(x_1+x_2)^2}{x_1+\frac{3}{2}x_2+\frac{n}{m}x_3}E_{11} + \frac{x_3^2}{x_1+\frac{3}{2}x_2+\frac{n}{m}x_3}E_{22} + \frac{x_3(x_1+x_2)}{x_1+\frac{3}{2}x_2+\frac{n}{m}x_3}E_{12}, \quad (6)$$

где  $E_{11}$  – энергия взаимодействия атомов железа;  $E_{22}$  – энергия взаимодействия атомов  $Me$ ;  $E_{12}$  – энергия взаимодействия атомов железа и  $Me$ .

Объединяя соотношения (4) и (6), получаем уравнение для энергии раствора, образованного из вюстита и  $Me_mO_n$  и содержащего 1 моль катионов, которое, если состав раствора выражать формулой  $Fe_{1-c}Me_cO_{1+x}$ , где

$$x_1 = 1 - 2x + 2\frac{c}{m}(2n - 3m); x_2 = 2\left(x - \frac{n-m}{m}c\right); x_3 = c, \quad (7)$$

принимает вид

$$\begin{aligned} E = & \left[ (1-2x) + \frac{c}{m}(2n-3m) \right] E_1 + 2\left(x - \frac{n-m}{m}c\right) E_2 + \frac{c}{m} E_3 + \\ & + \frac{2}{1-c} \left[ (1-2x) + \frac{c}{m}(2n-3m) \right] \left(x - \frac{n-m}{m}c\right) Q_{12} + c(1-c)b_0 + \frac{4c}{1-c} \left(x - \frac{n-m}{m}c\right)^2 b_2 + \\ & + \left[ \frac{(1-c)^2}{1+x} - (1-c) \right] E_{11} + \left[ \frac{c^2}{1+x} - \frac{m}{n}c \right] E_{22} + \frac{2c(1-c)}{1+x} E_{12}. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$  – энергии 1 моля чистых FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $Me_mO_n$ .

Конфигурационная энтропия такого раствора равна числу способов размещения катионов железа и  $Me^{+2n/m}$  в  $(1+x)$  октаэдрических позициях подрешетки кислорода, среди которых "х" мест остаются вакантными:

$$\Delta S = R[(1+x)\ln(1+x) - c\ln c - (1-c)\ln(1-c) - x\ln x]. \quad (9)$$

Свободная энергия раствора  $Fe_{1-c}Me_cO_{1+x}$

$$G \cong F = E - TS = E - T \left\{ \left[ 1 - 2x + \frac{c}{m}(2n-3m) \right] S_1 + \left( x - \frac{n-m}{m}c \right) S_2 + \frac{c}{m} S_3 \right\} - T\Delta S. \quad (10)$$

Зная свободную энергию и ее производные  $\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_c$  и  $\left(\frac{\partial G}{\partial c}\right)_x$ , нетрудно рассчитать активности FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Me<sub>m</sub>O<sub>n</sub> в вюститном растворе, используя следующие соотношения:

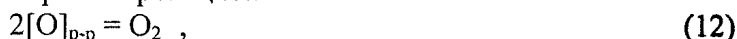
$$G = \left[1 - 2x + \frac{c}{m}(2n - 3m)\right] \mu_{\text{FeO}} + 2 \left(x - \frac{n-m}{m}c\right) \mu_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + \frac{c}{m} \mu_{\text{Me}_n\text{O}_m}; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_c = -2\mu_{\text{FeO}} + \mu_{\text{Fe}_2\text{O}_3};$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial c}\right)_x = \frac{2n-3m}{m} \mu_{\text{FeO}} - \frac{n-m}{m} \mu_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + \frac{1}{m} \mu_{\text{Me}_n\text{O}_m}; \quad a_i = \exp(\mu_i - \mu_i^{cm})/RT,$$
(11)

где  $\mu$  – химический потенциал *i*-го компонента в стандартном состоянии.

Применимость формулы (10) для описания термодинамических свойств трехкомпонентных вюститных растворов проверяли по опытной зависимости равновесного давления кислорода  $P_{\text{O}_2}$  от состава раствора.

Если взаимодействие раствора с газом выразить реакцией



то из условия равновесия следует

$$\ln p_{\text{O}_2} = (2\mu_{\text{O}} - \mu_{\text{O}_2}^0)/RT. \quad (13)$$

Здесь  $\mu_{\text{O}}$  – химический потенциал кислорода в растворе. Его можно определить из соотношения

$$\mu_{\text{O}} = \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_c, \quad (14)$$

выражая состав раствора формулой Fe<sub>1-c</sub>Me<sub>c</sub>O<sub>1+x</sub>.

Дифференцируя уравнение (10) по *x* и подставляя значение производной  $\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_c$  в условие (13), получаем

$$\lg p_{\text{O}_2} = \left[7,096 - \frac{24800}{T}\right] + 2 \lg \frac{x}{1+x} + \frac{(c+x)(2-c+x)}{(1+x)^2} \left[60,594 - \frac{119430}{T}\right] -$$

$$\frac{2c^2}{(1+x)^2} \frac{E_{22}}{2,3RT} - \frac{4c(1-c)}{(1+x)^2} \frac{E_{12}}{2,3RT} - \frac{(2x+c)}{2(1-c)} \left[68,89 - \frac{170350}{T}\right] + \frac{8c(2x+c)}{1-c} \frac{b_2}{2,3RT}. \quad (15)$$

За стандартное состояние выбран бесконечно разбавленный раствор кислорода в FeO.

Значение параметров теории для исследованных нами растворов приведены в таблице.

Таблица

Параметры  $Q_{ij} = -A/T + B$ , Дж/моль уравнения

Me <sub>m</sub> O <sub>n</sub>	2E <sub>22</sub> /2,3RT		4E <sub>12</sub> /2,3RT		16b <sub>2</sub> /2,3RT		b <sub>0</sub> /2,3RT	
	A	B	A	B	A	B	A	B
MgO	109940	48,21	252320	127,59	194780	96,35	-11280	-8,915
CaO*	191510	123,36	220500	107,68	-31060	-59,475	54,539-80680/T+ +2,028·10 <sup>7</sup> /T <sup>2</sup>	
TiO <sub>2</sub>	367020	139,715	482890	262,866	611220	392,6	-60915	-62,342
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	576860	326,823	317530	158,313	319980	149,04	145578	88,374
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	119430	60,594	255986	122,472	-476794	-269,578	-107373	-83,184
MnO	128290	62,346	238890	118,354	181720	84,907	4167	2,059
CoO	119345	56,039	238335	118,575	165677	75,935	703,187	-0,494
NiO для 1273K	-33,091		-66,437		-64,752			
ZnO	117470	53,979	227428	109,356	191230	80,220	3410	2,465
Na <sub>2</sub> O	61234	-27,592	142800	62,864	437098	246,0	-45481	7,596
Li <sub>2</sub> O	202214	143,56	110200	35,624	306768	198,736	107378	88,239
Cu <sub>2</sub> O	249340	108,36	7770760	8788,0	1456192	1702,08	12	0,01

$$* - (2\mu_{\text{O}}^{cm} - \mu_{\text{O}_2}^0)/2,3RT = 7,257 - 24990/T.$$

На рис. 1–8 иллюстрируется применимость этой модели для описания зависимости равновесного давления кислорода от состава вюститного раствора [3, 4]. Результаты расчета по формуле (15) представлены сплошными линиями. Опытные данные получены в лабораториях кафедры физической химии ЮУрГУ, и автор выражает искреннюю благодарность сотрудникам кафедры, принимавшим участие в этой работе.

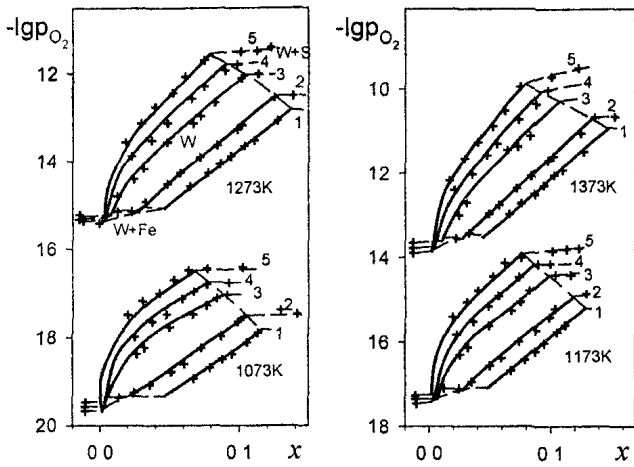


Рис 1 Зависимость равновесного давления кислорода (атм) от состава магнезиовюстита  $Fe_{1-x}Mg_xO_{1-x}$  с 1 – 0, 2 – 0,1; 3 – 0,3; 4 – 0,4; 5 – 0,496; W – магнезиовюстит; S – магнезиоферрит

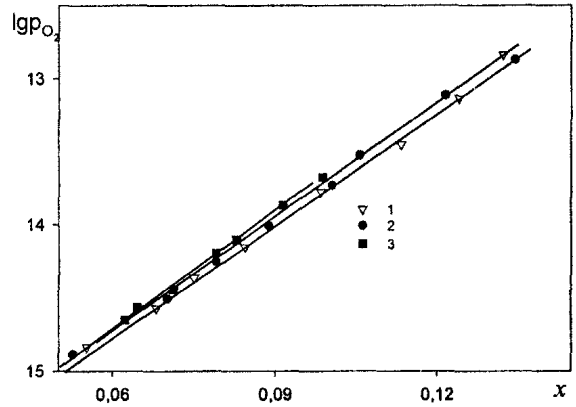


Рис. 2. Зависимость равновесного давления кислорода (атм) от состава кальциовюстита с: 1 – 0,01; 2 – 0,03; 3 – 0,05

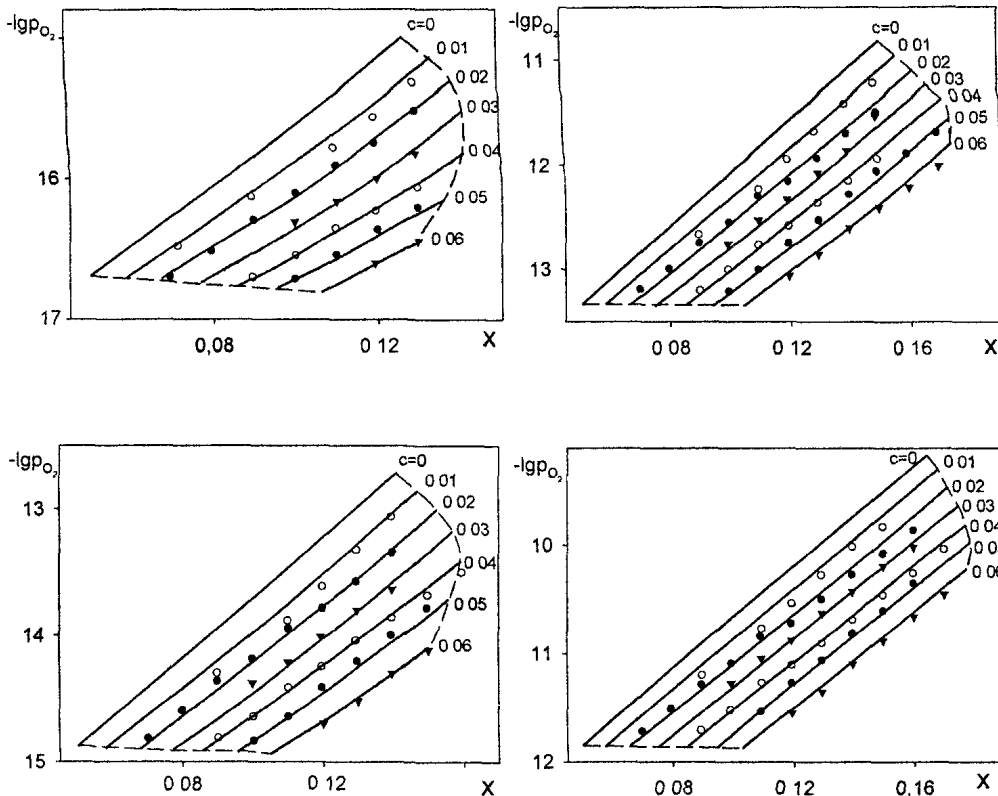


Рис. 3. Зависимость равновесного давления кислорода (атм) от состава титанзамещенного вюстита

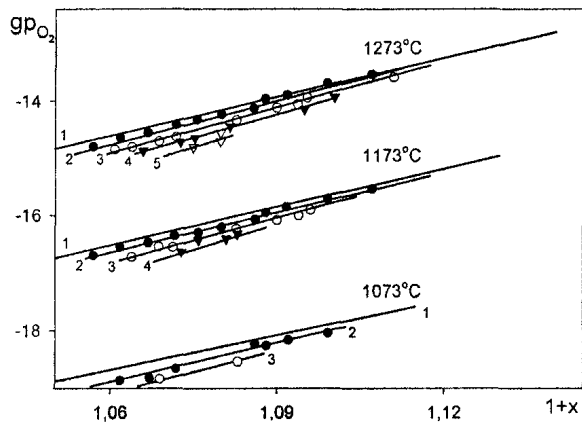


Рис. 4. Зависимость равновесного давления кислорода (атм) от состава ванадийзамещенного вюстита

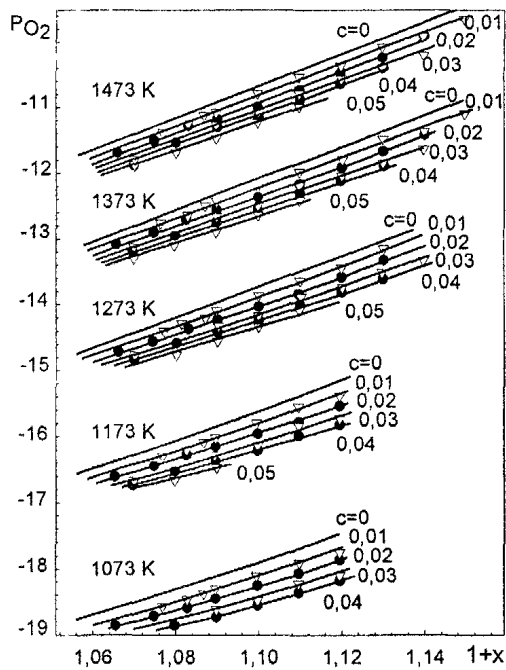


Рис. 5. Зависимость равновесного давления кислорода (атм) от состава хромзамещенного вюстита

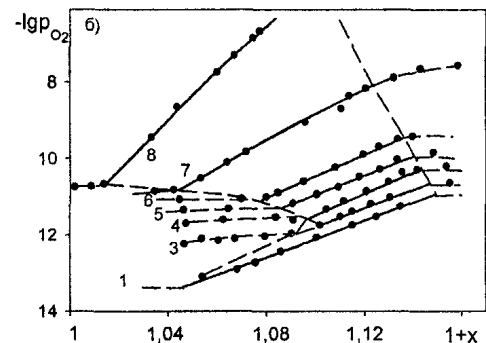
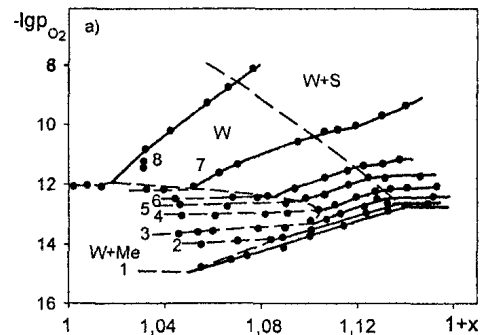


Рис. 6. Зависимость равновесного давления кислорода (атм) от состава кобальтовюстита при 1273К (а) и 1373К (б) с: 1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,103; 4 – 0,2; 5 – 0,3; 6 – 0,394; 7 – 0,593; 8 – 0,801; W – кобальтовюстит; S – кобальтоферрит; Me – феррокобальт

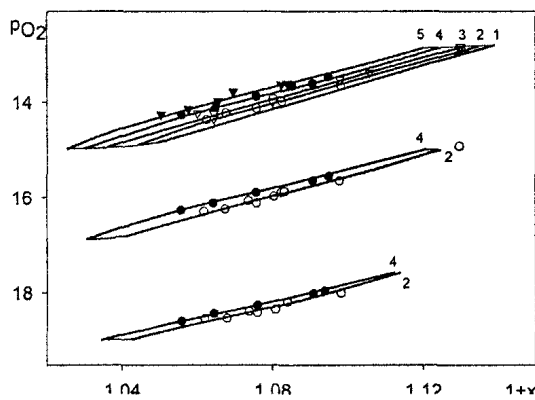


Рис. 7. Зависимость равновесного давления кислорода (атм) от состава цинкзамещенного вюстита с: 1 – 0; 2 – 0,06; 3 – 0,1; 4 – 0,15; 5 – 0,2

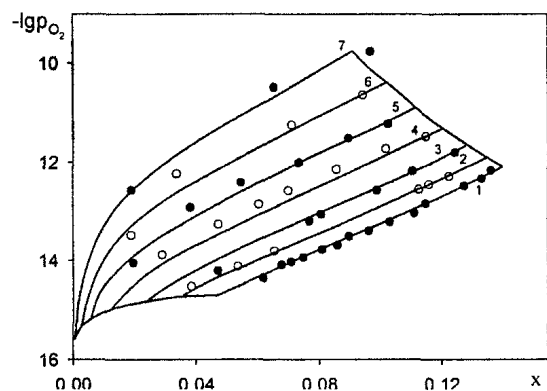


Рис. 8. Зависимость равновесного давления кислорода (атм) от состава марганцовюстита с: 1 – 0; 2 – 0,092; 3 – 0,182; 4 – 0,287; 5 – 0,393; 6 – 0,497; 7 – 0,601

### Литература

1. Кожеуров В.А. Термодинамика металлургических шлаков. – Свердловск: Metallurgizdat, 1955. – 163 с.
2. Кожеуров В.А. О неразличимости ионов железа в трехкомпонентных расплавах // Физико-химические основы производства стали. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – С. 232–237.
3. Лыкасов А.А., Карел К., Мень А.Н. и др. Физико-химические свойства вюстита и его растворов. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. – 230 с.
4. Лыкасов А.А. Термодинамика вюститных растворов: Дис. ... докт. хим. наук. – Челябинск: ЧГУ, 1991.

*Поступила в редакцию 25 апреля 2003 г.*



## ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ Fe–Ti–O ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 1223, 1473 и 1573 К

*А.А. Лыкасов, А.В. Голлай, В.М. Лопатко, М.В. Судариков*

На основании имеющихся в литературе данных построены и описаны изотермические сечения диаграммы состояния системы Fe–Ti–O при температурах 1223, 1473 и 1573 К.

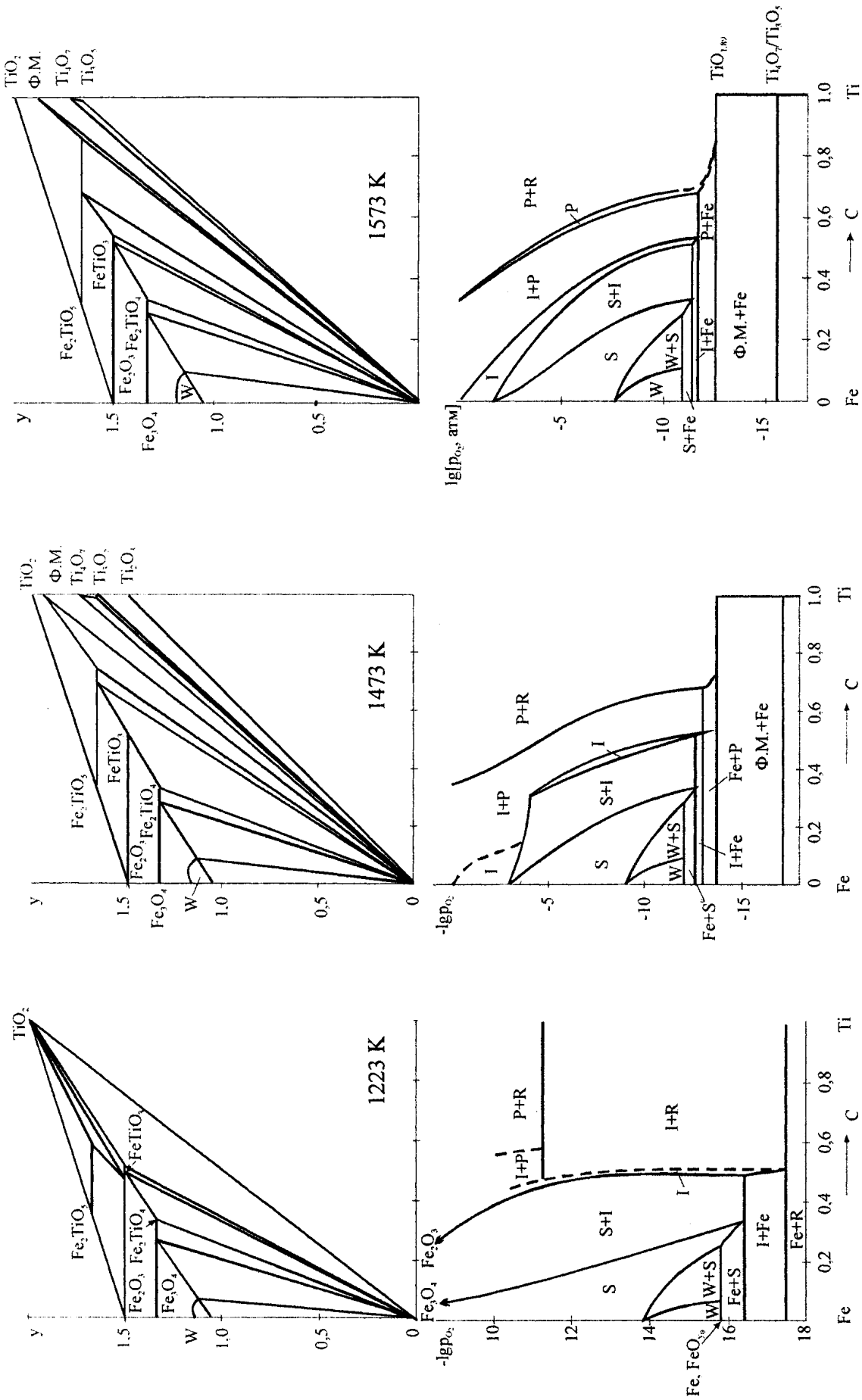
Вещества системы Fe–Ti–O представляют исключительный интерес для производства металлического титана и его соединений. Диаграмма состояния этой системы до сих пор не построена из-за недостатка информации по фазовым равновесиям, особенно для областей с высоким содержанием кислорода, а также в условиях существования металла с высоким содержанием титана. Наиболее подробно исследованы моновариантные равновесия с участием железа. Эти данные обобщены нами в работе [1]. В работах [2, 3] приведена подробная информация о термодинамических свойствах твердого раствора титана в вюстите и условиях равновесия вюститного раствора с сопряженными фазами. Обстоятельные исследования равновесий с участием шпинельного раствора, ильменита, орторомбической фазы, рутила выполнены в работах [4–11].

В настоящей работе на основании имеющейся информации построены изотермические сечения диаграммы состояния системы Fe–Ti–O при температурах 1223, 1473 и 1573 К. Состав системы выражен формулой  $Fe_{1-c}Ti_cO_y$ . Изотермические сечения диаграммы содержат сведения о фазовом составе системы (верхняя часть диаграммы в координатах  $y-c$ ) и условиях стабильности веществ и равновесий в кислородсодержащей газовой среде (нижняя часть диаграммы в координатах  $\lg p_{O_2} - c$ ). Давление кислорода выражено в атмосферах.

В системе Fe–Ti–O в интервале температур 1100–1600 К кроме двойных соединений систем Fe–O, Ti–O и Fe–Ti существуют следующие тройные соединения:  $Fe_2TiO_4$  (ульвошпинель),  $FeTiO_3$  (ильменит) и  $Fe_2TiO_5$  (ферропсевдобрукит). При температуре  $1387 \pm 35$  К образуется вещество состава  $FeTi_2O_5$ . Но является ли оно химическим соединением или раствором  $Ti_3O_5$  в ферропсевдобруките до сих пор не установлено.

Химические соединения этой системы при температурах 1000–1600 К образуют ряд твердых растворов. Неограниченно растворяются друг в друге  $Fe_3O_4$  (магнетит) и ульвошпинель, а также  $Fe_2O_3$  (гематит) и ильменит. Раствор  $Fe_3O_4$  и  $Fe_2TiO_4$  имеет структуру шпинели (шпинельный раствор, S), а раствор  $Fe_2O_3$  и  $FeTiO_3$  – структуру типа корунда (корундовая фаза, I). Ограниченные растворы образуются на основе вюстита ( $FeO_y$ ) (вюститная фаза, W) и ферропсевдобрукита (псевдобрукитная фаза, P). Растворимость оксидов железа в оксидах титана невелика. Особенностью данной системы является то, что все перечисленные оксидные фазы в определенных условиях могут находиться в равновесии с практически чистым железом.

Вюститная фаза имеет переменный состав по кислороду. Причем, чем выше содержание титана, тем больше отклонения состава раствора от стехиометрического ( $FeTiO$ ), т.е. титан стабилизирует вюститный раствор с высокой степенью окисленности. В присутствии титана отклонения от стехиометрии выше, чем у чистого вюстита. Насыщенная кислородом вюститная фаза находится в равновесии со шпинельным раствором. В условиях трехфазного равновесия вюститная фаза имеет максимальное содержание титана. Оно достаточно велико: при температуре 1073 К в вюстите растворяется до 5,5 мол.% Ti, а при 1573 К – 10,6 мол.% Ti. Шпинельная фаза, как и вюститная, имеет переменный состав по кислороду, но величина ее области гомогенности до сих пор точно не установлена. При низких содержаниях кислорода, в условиях равновесия с вюститной или металлической фазами, ее состав может быть выражен формулой  $Fe_{3-z}Ti_zO_4$ . С высококислородной стороны ее состав точно не установлен: по одним данным с увеличением концентрации титана в растворе область гомогенности шпинельной фазы существенно увеличивается по сравнению с областью гомогенности магнетита, по другим – не превышает области гомогенности магнетита при любых содержаниях титана. С вюститной фазой шпинельный раствор сопряжен до



Изотермические сечения диаграммы состояния системы Fe-Ti-O при температурах 1223, 1473 и 1573 К  
 W – твердый раствор титана в вюстите; S – шпинельный раствор; I – твердый раствор FeTiO<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
 P – орторомбическая фаза; R – рутил

состава  $\text{Fe}_{2,256}\text{Ti}_{0,744}\text{O}_4$  при 1073 К или  $\text{Fe}_{2,152}\text{Ti}_{0,848}\text{O}_4$  при 1573 К, который отличается от состава ульвошпинели  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ .

Корундовая фаза имеет состав, близкий к  $(\text{Fe}, \text{Ti})\text{O}_3$ . Фаза, насыщенная кислородом, в интервале температур 1100–1387 К находится в равновесии с псевдобрукитной фазой (P) или рутилом, а при  $T > 1387$  К – только с P-фазой. Предельное содержание титана в корундовой фазе при  $T > 1250$  К несколько превышает его содержание в ильмените, т.е. на основе ильменита образуется раствор и с меньшей, и с большей концентрацией титана. Растворимость  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  в ферропсевдобруките зависит от температуры. При температуре 1073 К она составляет ~30 мол.%, а при 1387 К – 50 мол.%, т.е. при 1387 К образуется раствор состава  $\text{FeTi}_2\text{O}_5$ . В интервале температур 1100–1387 К раствор предельного состава находится в равновесии с рутилом и корундовой фазой (I). При температуре 1187 К в равновесии находятся четыре фазы: I+P+R+Fe. При более высоких температурах оно заменяется равновесиями P+I+Fe и P+R+Fe.

*Работа выполнена по гранту Минобразования РФ.*

### Литература

1. Лыкасов А.А., Судариков М.В., Лопатко В.М. Условия равновесия фаз системы Fe – Ti – O в интервале температуры 1100 – 1600 К // Вестник ЮУрГУ. Metallургия. Вып. 2. – 2002. – № 2 (11). – С 20–21.
2. Лыкасов А.А. Система Fe – Ti – O. Твердый раствор  $\text{TiO}_2$  в вюстите // Известия Челябинского научного центра. – 2002. – Вып. 2 (15). – С. 32–35.
3. Лыкасов А.А. Система Fe – Ti – O. Активности компонентов и свободная энергия образования твердого раствора  $\text{TiO}_2$  в вюстите // Известия Челябинского научного центра. – 2002 г. – № 2 (15). – С. 36–39.
4. Webster A.H., Bright N.F.H. The system iron-titanium-oxygen at 1200 °C and oxygen partial pressures between 1 atm and  $2 \cdot 10^{-14}$  atm // J. Am. Ceram. Soc. – 1966. – V. 44. – P. 110–116.
5. Taylor L.A., Williams R.J., McCallie R.H. Stability relations of ilmenite and ulvospinel in the Fe–Ti–O system and application of these data to lunar mineral assemblages // Earth and Planetary Science Letters. – 1972. – V.16. – P. 282–288.
6. Grey I.E., Reid A.F., Jones D.G. Reactions sequences in the reduction of ilmenite: 4–interpretation in terms of the Fe–Ti–O and Fe–Mn–Ti–O phase diagrams // Trans. Mining and Met. – 1974. – V. C83, – № 6. – P. 105–111.
7. Sticher I., Schmalzried H. Geometrische Darstellung thermodynamischer Zustandsgrößen in ternären System –Titan-Sauerstoff in Temperaturbereich zwischen 1300 and 1600 °C // Arch. Eisenhutbenw. – 1976. – V.47. – № 5. – P. 261–266.
8. Ender A., Hofmann R., Staper L., Dhupia G., Woermann E. Die Stabilität von Pseudobrookitmischkristallen // Fortschritte des Mineralogie. – 1980. – V.58. – №1. – P. 26–28.
9. Anovitz L.M., Treiman A.H., Essene E.J. u.a. The heat-capacity of ilmenite and phase equilibria on the system Fe–Ti–O. // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1985. – V.49. – P. 2027–2040.
10. Eriksson G., Pelton A.D. Measurement and Thermodynamic Evaluation of Phase Equilibria in the Fe–Ti–O System. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1996. – № 11. – P. 1839–1849.
11. Itoh Saboshi. Phase Equilibria in the Titanium-Iron-Oxygen System in the Temperature Range of 1173 to 1373 K. // ISTJ International. – 1999. – V.39. – №11. – P. 1107–1115.

*Поступила в редакцию 25 апреля 2003 г.*

# БЕЗДИСПЕРСИОННЫЙ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА ПРИ ПОМОЩИ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ

П.М. Косьянов

В работе приведены результаты исследований бездисперсионного рентгенорадиометрического метода анализа элементного состава вещества сложного химического состава при помощи дополнительного поглотителя из вещества анализируемой пробы. Для полного учета матричного эффекта в каждом отдельном случае рассчитывается оптимальная поверхностная плотность дополнительного поглотителя и выбирается спектральная область рассеянного первичного излучения.

В работах [1–4] приведены результаты исследования способа учета матричного эффекта при рентгенофлуоресцентном анализе (РФА) с использованием дополнительного поглотителя из вещества анализируемой пробы, помещаемого между образцом и детектором излучений (рис. 1), и регистрацией некогерентно рассеянного пробой первичного излучения прошедшего через дополнительный поглотитель.

В качестве аналитического параметра берется отношение интенсивности аналитической линии определяемого элемента в прямом измерении (без поглотителя) к интенсивности некогерентно рассеянного пробой первичного излучения прошедшего через дополнительный поглотитель.

Для бездисперсионных видов РФА, в которых используются сцинтилляционные детекторы и пропорциональные счётчики, непосредственное использование данного способа проблематично, так как возникает трудность разрешения аналитических линий различных элементов и некогерентно рассеянного первичного излучения.

В данной работе показан путь решения указанной проблемы путём выбора для каждого конкретного случая оптимальной спектральной области рассеянного первичного излучения.

Экспериментальную оценку возможностей способа проводили на искусственных смесях (см. таблицу) с помощью сцинтилляционного спектрометра с источником гамма-излучения Se-75.

На рис. 2 а и б показаны спектры излучений проб 1 и 3 серии I, иллюстрирующие влияние матричного эффекта на интенсивность К-серии излучения вольфрама, снятые соответственно на кремний-литиевом и сцинтилляционном детекторах.

На рис. 3 показаны значения этих же интенсивностей проб серии I, пронормированных к интенсивности прошедшего через поглотитель излучения  $I_3$  в зависимости от спектральной области. Регистрацию проводили при поверхностной плотности поглотителя  $d = 2 \text{ г/см}^2$ , изменяя уровень дискриминации  $E_g$  с 20 кэВ с шагом 2 кэВ при ширине окна спектрометра, равной энергетическому интервалу  $\Delta E = 40 \text{ кэВ}$ .

Зависимости, представленные на рис. 3, имеют общую точку пересечения при уровне дискриминации  $E_g = 70 \text{ кэВ}$ , являющейся в данном случае нижней границей спектральной области с шириной  $\Delta E = 40 \text{ кэВ}$ . Энергетический интервал от 70 кэВ до 110 кэВ являлся в данном случае той оптимальной спектральной областью, при которой учет матричного эффекта в пробах 1, 2 и 3 серии I происходил полностью.

Зависимость аналитического параметра от содержания вольфрама в пробах серии I – III (табл. 1) при оптимальной спектральной области от 70 кэВ до 110 кэВ, является линейной и прак-

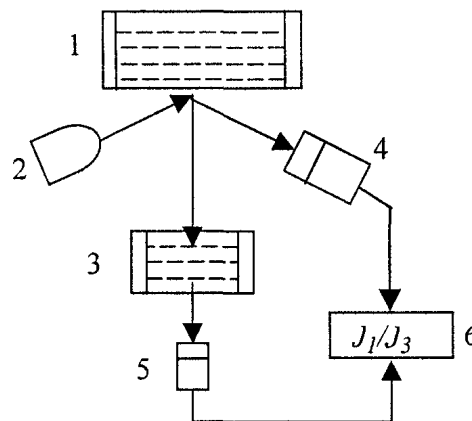


Рис. 1. Схема измерений с использованием дополнительного поглотителя: 1 – образец, 2 – источник излучения, 3 – поглотитель из анализируемого вещества, 4, 5 – детекторы излучения, 6 – блок регистрации

тически не зависит от эффективного атомного номера и соответственно от массового коэффициента поглощения наполнителя пробы, что показано на рис. 4.

Таблица

Серия	Номер пробы	Содержание, % по массе			Эффективный атомный номер наполнителя
		Определяемый элемент	Наполнитель		
			W	Mo	
I	1	8	—	92,0	9,9
	2	8	7,5	84,5	12,1
	3	8	15,0	77,0	14,6
II	1	15	—	85,0	9,2
	2	15	7,5	77,5	11,5
	3	15	15,0	70,0	13,9
III	1	25	—	75,0	8,1
	2	25	7,5	67,5	10,4
	3	25	15,0	60,0	12,8

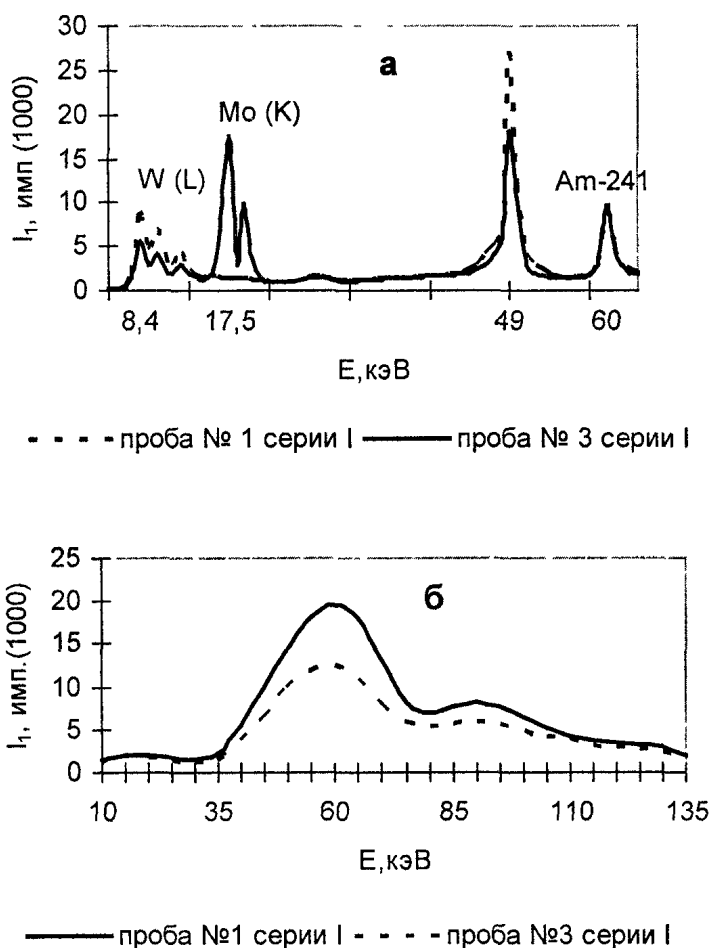


Рис. 2. Спектр излучения синтетических проб, снятый на кремний литиевом (а) и сцинтилляционном (б) детекторах

Данные, представленные на рис. 4, показывают, что найденная спектральная область действительно явилась оптимальной для всего исследуемого диапазона содержания вольфрама в котором практически полностью устранен эффект матрицы.

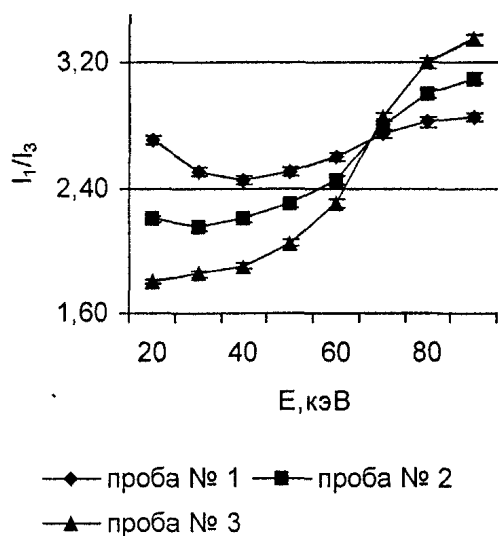


Рис. 3. Зависимость аналитического параметра  $I_1/I_3$  от спектральной области излучения  $I_3$

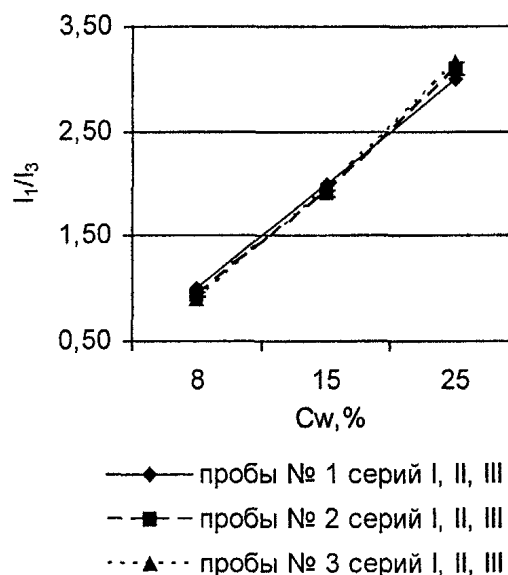


Рис. 4. Зависимость аналитического параметра от содержания вольфрама в пробах с различным эффективным атомным номером наполнителя

Использование вспомогательного поглотителя при анализе систем, характеризующихся условием  $m_a/m_m > 1$ , позволяет одновременно с устранением влияния матричного эффекта, повысить коэффициент чувствительности рентгенорадиометрического определения, что показано на рис. 5, где приведены зависимости аналитических сигналов от содержания вольфрама в пробах 1 серии I, II и III, измеренных предлагаемым способом при  $d = 2 \text{ г/см}^2$  и спектральной области 70 – 110 кэВ и традиционным способом стандарта-фона, когда в качестве стандарта использовано рассеяное излучение этой же спектральной области в прямом измерении (без дополнительного поглотителя). Значения аналитических сигналов, отложенных по оси ординат нормированы относительно показания пробы, не содержащей определяемого элемента.

Выигрыш в чувствительности при использовании вспомогательного поглотителя, в данном случае в 2 раза, объясняется тем, что приращение интенсивности рентгеновской флуоресценции при увеличении содержания определяемого элемента, находящегося в более легком наполнителе, дополняется уменьшением интенсивности излучения, проходящего через поглотитель. Аналогичные исследования проведены для систем с  $m_a/m_m < 1$ .

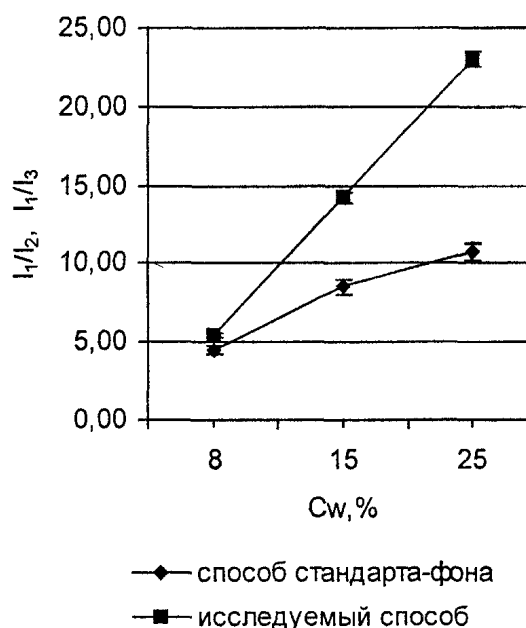


Рис. 5. Зависимость нормированных значений аналитического параметра от содержания вольфрама

Повышение точности анализа по предлагаемому способу подтверждено экспериментально на искусственных растворах, содержащих молибден и вольфрам: установлено, что изменение содержания вольфрама от 0 до 20 г/л не оказывает практического влияния на результаты определения молибдена.

#### Литература

1. А. с. 171482 СССР / Майер В.А., Нахабцев В.С. // Бюллетень «Открытия. Изобретения» – 1965. – № 11.
2. Мамиконян С.В. Аппаратура и методы флуоресцентного рентгенорадиометрического анализа – М.: Атомиздат, 1976.
3. А. с. 1040389 СССР / Ким А. Ч., Фариков Э.Н. // Бюллетень «Открытия. Изобретения» – 1983. – № 33.
4. Патент 4242 29/11/1995 СССР / Косьянов П.М., Ким А.Ч. // Бюллетень «Новости науки». – Ташкент, 1997. – №1.
5. Косьянов П.М. Исследование и разработка способа учета матричного эффекта при рентгенофлуоресцентном анализе вещества в продуктах вольфрамового и молибденового производства: Дисс. канд. техн. наук. – Ташкент, 1997.
6. Косьянов П.М. Учет матричного эффекта при рентгенофлуоресцентном анализе // Контроль. Диагностика. – М.: Машиностроение. – №7. – 2001. – С. 8–10.

*Поступила в редакцию 3 апреля 2003 г.*

**ВЕСТНИК  
ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

**№ 6 (22) 2003**

**Серия  
«МАТЕМАТИКА, ФИЗИКА, ХИМИЯ»  
Выпуск 3**

**Издательство Южно-Уральского государственного университета**

---

ИД № 00200 от 28.09.99. Подписано в печать 28.08.2003. Формат 60×84 1/8. Печать трафаретная.  
Усл. печ. л. 17,20. Уч.-изд. л. 16,44. Тираж 210 экз. Заказ 638/135.

---

Группа МЭНП Издательства. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.