

МЕХАНИЗМЫ ЗАЛЕЧИВАНИЯ ПОРИСТОСТИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

В.И.Бетехтин

*Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе РАН
194021 Санкт-Петербург, Политехническая 26.
Vladimir.Betekhtin@pop.ioffe.rssi.ru*

Рассмотрены некоторые аспекты залечивания пористости в твердых телах под действием повышенных температур и давлений. Делается вывод, что в кристаллических материалах в зависимости от вида залечивающих обработок реализуется либо вакансионный (трубчатая, зернограничная, объемная диффузия), либо дислокационный механизм. В аморфных материалах механизм залечивания связан с вязким массопереносом.

Повышение сплошности материалов за счет удаления свободного объема, связанного с врожденными (технологическими) или приобретенными в процессе нагружения (эксплуатации) микроскопическими трещинами и порами, является одним из перспективных путей улучшения физико-механических свойств. В связи с этим выяснение механизмов выноса из материала пустоты и уменьшения технологической пористости является одной из ключевых проблем в порошковой металлургии, проблеме получения керамик, аморфных сплавов и т.д. Не менее важное значение имеет изучение механизма залечивания деформационной пористости, возникающей в нагруженных материалах. А.Ф.Иоффе отмечал, что изучение процесса, обратного развитию деформационных трещин, т.е. процесса их «заживления», относится к одной из актуальных задач физики прочности.

Один из первых механизмов залечивания изолированной поры был предложен Я.И.Френкелем. Этот механизм для аморфных и кристаллических твердых тел связывался им с вязким течением, т.е. заплыванием поры веществом под влиянием лапласовского давления, обусловленного кривизной поверхности поры. Позднее Б.Я.Пинес выдвинул идею о том, что для кристаллических материалов пора растворяется по вакансионно, т.е. в основе её залечивания лежит диффузионный процесс.

Дальнейшие модельные эксперименты и их теоретический анализ показали, что в кристаллических материалах может реализоваться как диффузионный механизм растворения изолированной поры [1] так и механизм диффузионно-вязкого [2-5] или дислокационно-вязкого [2] течения. В [6] была развита теория коалиценции ансамбля пор. Для модельных ионных монокристаллов было установлено, что механизм залечивания поры под действием гидростатического давления является дислокационным и заключается в генерировании порой дислокационных петель, которые уносят часть её объема [7].

В работе ряда авторов (Лариков Л.Н., P.W.Davies, H.E.Evans, J.P.Dennison, В.М.Финкель, Г.П.Упит, Я.Е.Маникс, В.С.Гостомельский, В.А.Федоров и др.) выяснялись отдельные закономерности залечивания пористости под действием повышенных температур, давлений, внешних нагрузок.

В данном сообщении рассматриваются некоторые результаты исследования механизмов залечивания микроскопических трещин и пор. Эти результаты были получены в ФТИ им.А.Ф.Иоффе РАН [8, 9, 11 – 21].

Исследования проводили на поликристаллических металлах, аморфных сплавах, аморфно-кристаллических полимерах, керамических материалах (цемент) при залечивающих воздействиях повышенных температур и давлений (гидростатических, ударных, МГД, одноосного сжатия). Изменение параметров пористости контролировалось с помощью рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами, сканирующей и оптической микроскопии, прецизионного измерения плотности.

Металлы. Исследовали чистые поликристаллические металлы, которые деформировались в условиях ползучести или активного растяжения при умеренных температурах. В этом случае деформационная микропористость локализуется, в основном, в тонких (порядка десятка микрон) приповерхностных слоях [8]. Исследования показали, что приповерхностная микропористость отжигается при $T \approx (0.4 - 0.5) T_{пл}$ К, при этом энергия активации залечивания почти вдвое меньше энергии самодиффузии металлов и вблизи поверхности образуется беспористая зона. Анализ показал, что в данном случае реализуется вакансионное растворение пор с выносом вакансий по ядрам дислокаций на поверхность (трубочная диффузия) [8, 9].

Установлено, что при действии на отжигаемый образец растягивающего напряжения $\sigma \leq \sigma_s$ (где σ_s – предел текучести металла при температуре отжига) процесс залечивания приповерхностных микропор резко интенсифицируется; предположения о природе влияния внешней нагрузки на процесс трубочной диффузии высказаны в [8].

Поры, расположенные в объеме металлов (такие поры образуются, к примеру, в процессе высокотемпературной ползучести), залечиваются при $T \approx (0.65 - 0.9) T_{пл}$ с энергией самодиффузии [9, 10]. В тоже время, как было показано в [11] объемная зернограничная пористость залечивается при пластической деформации, которая развивается в условиях одноосного высокотемпературного сжатия, при этом энергия активации залечивания близка к энергии зернограничной диффузии, составляющей около 75 % от энергии активации объемной диффузии. Высказывается предположение, что в данном случае основным фактором, определяющим залечивание, является наблюдаемая экспериментально миграция границ зерен; вакансии, испущенные порами поглощаются на движущихся границах и стоками для них могут быть ступеньки зернограничных дислокаций с краевой ориентацией.

Объемная пористость эффективно залечивается при воздействии высокого гидростатического давления. Проведенные на поликристаллических металлах и сплавах исследования [12] полностью подтвердили сформулированный в [7] на основании модельных экспериментов вывод о дислокационном механизме залечивания. На рис. 1 показана характерная зависимость интегральной пористости от величины гидростатического давления при 18 °С. Видно, что залечивание пористости начинается при давлениях, превышающих некоторое пороговое, при этом эффект залечивания с ростом давления выполаживается. Промежуточный отжиг образцов, подвергнутых действию давления, восстанавливает исходное значение порогового

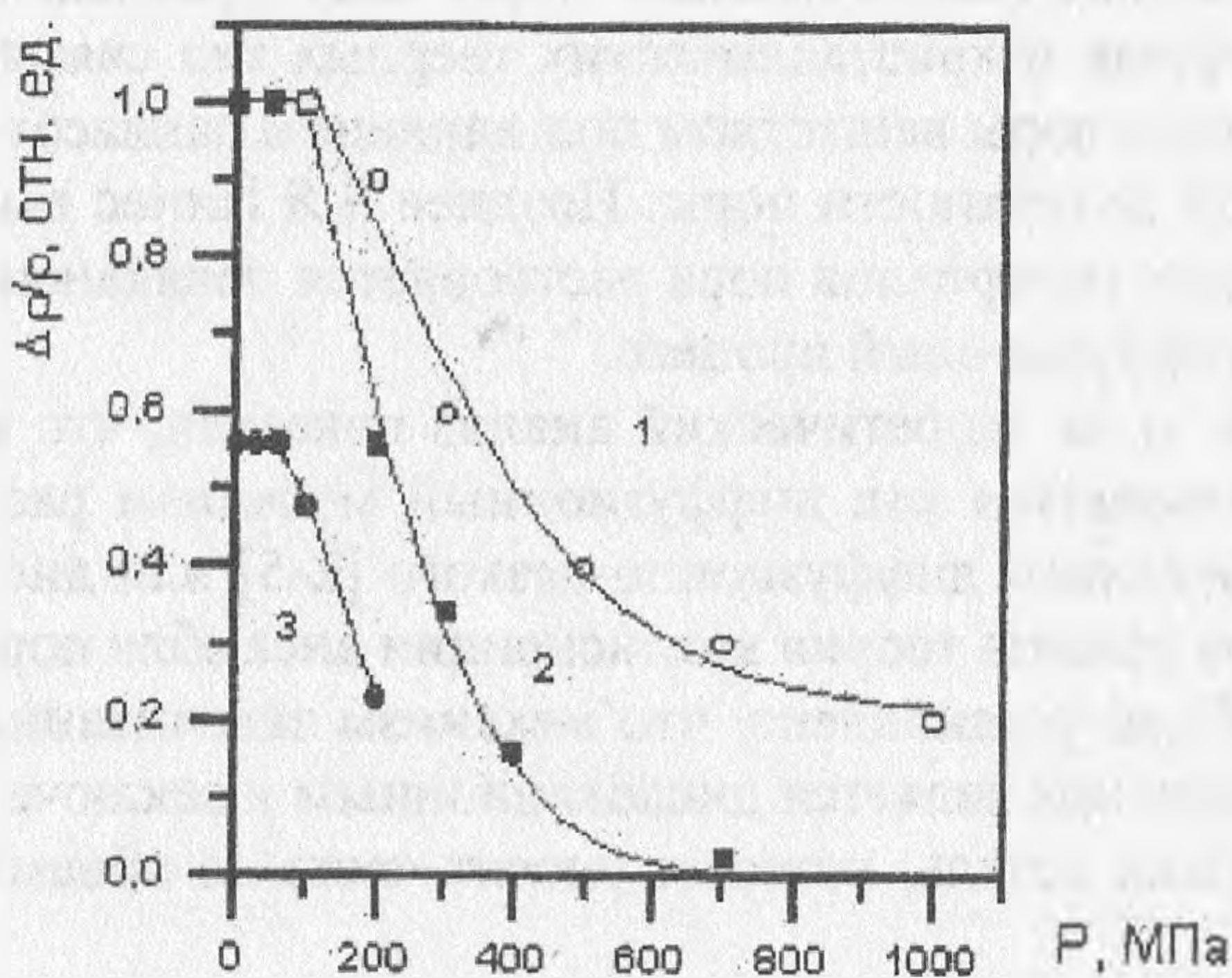


Рис. 1. Зависимость пористости от давления для меди (1) и алюминия (2, 3). Кривая 3 – после промежуточного давления (200 МПа) и отжига при 500 °С 2 часа.

давления, т.е. возвращает металлу способность залечиваться при меньших давлениях. Время выдержки под давлением от нескольких минут до нескольких десятков часов не влияет на величину пористости. При уменьшении времени действия давления до 10^{-5} с при той же, что и в случае статического давления амплитуде воздействия, величина пористости оказалась примерно одинаковой.

Установленные закономерности (пороговый характер залечивания; эффект выполаживания кривой залечивания с ростом давления; независимость степени залечивания от времени действия давления, начиная со времени 10^{-5} с; появление полос скольжения около залечивающихся пор и рост плотности дислокаций при наложении давления) [12] хорошо объясняются исходя из представления о дислокационном механизме залечивания, подтверждая полученные на модельных материалах данные и их анализ [7].

Действительно, согласно [7], вблизи пор под давлением возникают сдвиговые напряжения (т.е. появляется не гидростатическая компонента напряжений, обусловленная отличием формы поры от строго шарообразной), под действием которых закрепленные участки дислокаций с краевой ориентацией начинают работать как источники новых дислокаций. При напряжениях, больших некоторого критического (т.е. порогового давления), начинается формирование петли и смещение границы поры на величину вектора Бюргерса. Залечивание пор ведет к росту плотности дислокаций в плоскостях скольжения и одновременно к возникновению встречных напряжений, блокирующих источники дислокаций (эффект выполаживания кривых залечивания с ростом давления). В процессе промежуточного отжига образцов, подвергнутых действию давления, происходит отжиг испущенных порами дислокаций и снятие блокирующих напряжений, что возвращает металлу способность вновь залечиваться при меньших давлениях.

Дислокационный механизм залечивания пористости реализуется при импульсном МГД воздействии [13], а также при динамических давлениях [14]; некоторые особенности залечивания при указанных давлениях рассмотрены в [13, 14].

Установлено, что наиболее эффективно под действием давления залечиваются цепочки близко расположенных (или сливающихся) пор, а также вытянутые микротрещины.

Вообще, чем больше размер несплошности, тем она эффективнее залечивается. Отмеченные особенности обусловлены, очевидно, различием напряженного состояния около трещин и пор разных размеров и конфигураций (при повышенных температурах наиболее эффективно залечивается самая мелкая фракция пористости, для которой лапласовское давление максимально).

Рассмотренные выше данные относятся к случаю воздействия давления при комнатной температуре, при которой диффузионные процессы в металлах и сплавах «заморожены». Естественно, однако, ожидать, что с повышением температуры, при которой осуществляется воздействие давления, возможно включение вакансионного механизма залечивания. Косвенным подтверждением вышесказанному явились результаты изучения залечивания зернограничных пор в цинке под давлением при повышенных температурах; установлено, что с ростом температуры пороговый характер залечивания практически не выражен и наблюдается зависимость степени залечивания от времени действия давления [15].

Полимеры. В [16, 17] исследовалось влияние повышенных температур и давлений на залечивание деформационной пористости в аморфно-кристаллическом политетрафторэтилене (ПТФЭ) и полиэтилене высокой плотности (ПЭВП).

Термоактивационный анализ данных по влиянию на деформационную микропористость полимеров высокого давления показал, что механизм залечивания связан с вязким течением.

Характерная зависимость микропористости от давления для ПТФЭ показана на рис.2. видно, что уменьшение пористости начинается при давлениях, незначительно

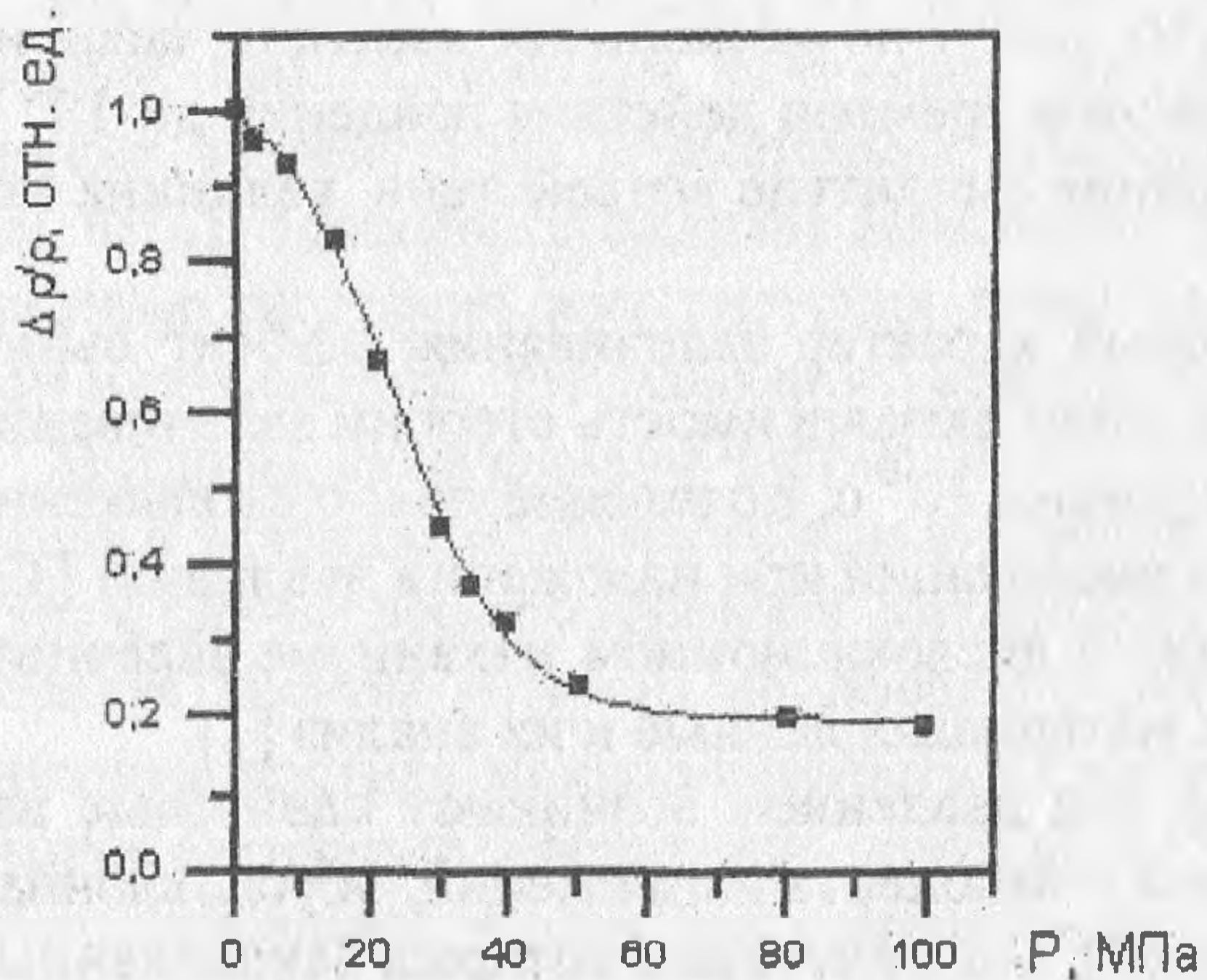


Рис. 2. Зависимость пористости от давления для аморфно-кристаллического полимера.

ласти температур (110–175) °С энергия активации залечивания $\approx 0,5$ eV, а при более высоких температурах $\approx 1,5$ eV.

Низкое значение энергии активации хорошо согласуется с энергией вязкого течения, в данном случае вязкого течения макромолекул в пору, например, за счет движения их отдельных сегментов. Увеличение энергии при более высоких температурах отжига обусловлено, очевидно, увеличением степени кооперативности движения, обеспечивающего массоперенос в поры. Дополнительный анализ позволил сделать вывод, что вязкое течение обусловлено, в основном, внутренними напряжениями, возникающими в процессе нагрева деформированных образцов.

Аморфные сплавы. Закономерности залечивания микропор (элементов избыточного свободного объема) в полученных сверхбыстрой закалкой аморфных сплавах $\text{Co}_{59}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{Ni}_{10}\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{61}\text{Co}_{20}\text{Si}_5\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ исследовались в [18, 19].

Обработка данных изохронно-изотермического отжига показала, что как и для полимеров, залечивание микропористости характеризуется двумя энергиями активации. При невысоких температурах ($< 250^\circ\text{C}$) величина энергии активации $\approx 0,5$ eV, а при более высоких температурах ≈ 1 eV. Полученные значения близки к энергии активации вязкого течения в аморфных сплавах, а повышение энергии с ростом температуры связано, очевидно, как и для полимеров, с увеличением кооперативности процесса и уменьшением свободного объема. Действующие силы залечивания микропористости в аморфных сплавах могут быть связаны как с внутренними напряжениями, так и с лапласовским давлением, обусловленным кривизной поверхности пор [19].

Закономерности влияния на микропористость аморфных сплавов гидростатического давления свидетельствуют о том, что механизм залечивания также связан с вязким массопереносом. Как видно из рис. 3 зависимость микропористости от давления не проявляет, как и в случае полимеров, пороговой характер. Кроме того с увеличением времени действия давления степень залечивания микропористости возрастает.

Керамики. Исследовались закономерности залечивания пористости одного из традиционных типов керамик – цемента различных марок и бетона. Использовались образцы естественного твердения (28 суток), которые в специальной защитной оболочке подвергались воздействию гидростатического давления до 1 ГПа. После естественного твердения цементный камень имеет высокую врожденную пористость (до 26%), при этом поры распределены в широком диапазоне размеров: от нескольких нанометров

превышающих атмосферное, т.е. зависимость пористости от давления носит практически беспороговый характер. Кроме того, степень залечивания существенно зависит от времени действия давления; с увеличением времени степень залечивания растет.

Как видно из рис. 2, наиболее интенсивное залечивание пор в растянутом ПТФЭ происходит в интервале давлений до ≈ 80 МПа и затем резко затормаживается, что, как показал анализ, может быть обусловлено уменьшением подвижности макромолекул из-за уменьшения свободного объема в полимере под действием давления.

Термоактивационный анализ данных по влиянию на пористость повышенных температур показал, что в об-

(концентрация пор такого размера $\approx 10^{25} \text{ м}^{-3}$) до десятка микрон [20]. На рис.4 показана зависимость пористости от величины давления для пор разных размеров. Видно, что эта зависимость носит характерный пороговый характер, при этом с увеличением размера пор резко увеличивается эффективность залечивания [21]. Время действия давления практически не влияет на степень залечивания. Обнаруженные особенности залечивающего воздействия давления характерны для кристаллических материалов, для которых реализуется дислокационный механизм. Напомним, что цемент содержит как относительно совершенные кристаллы, так и, в значительной степени, квазикристаллическую структуру (гель). Соображения о механизме залечивания гелевых пор приведены в [21].

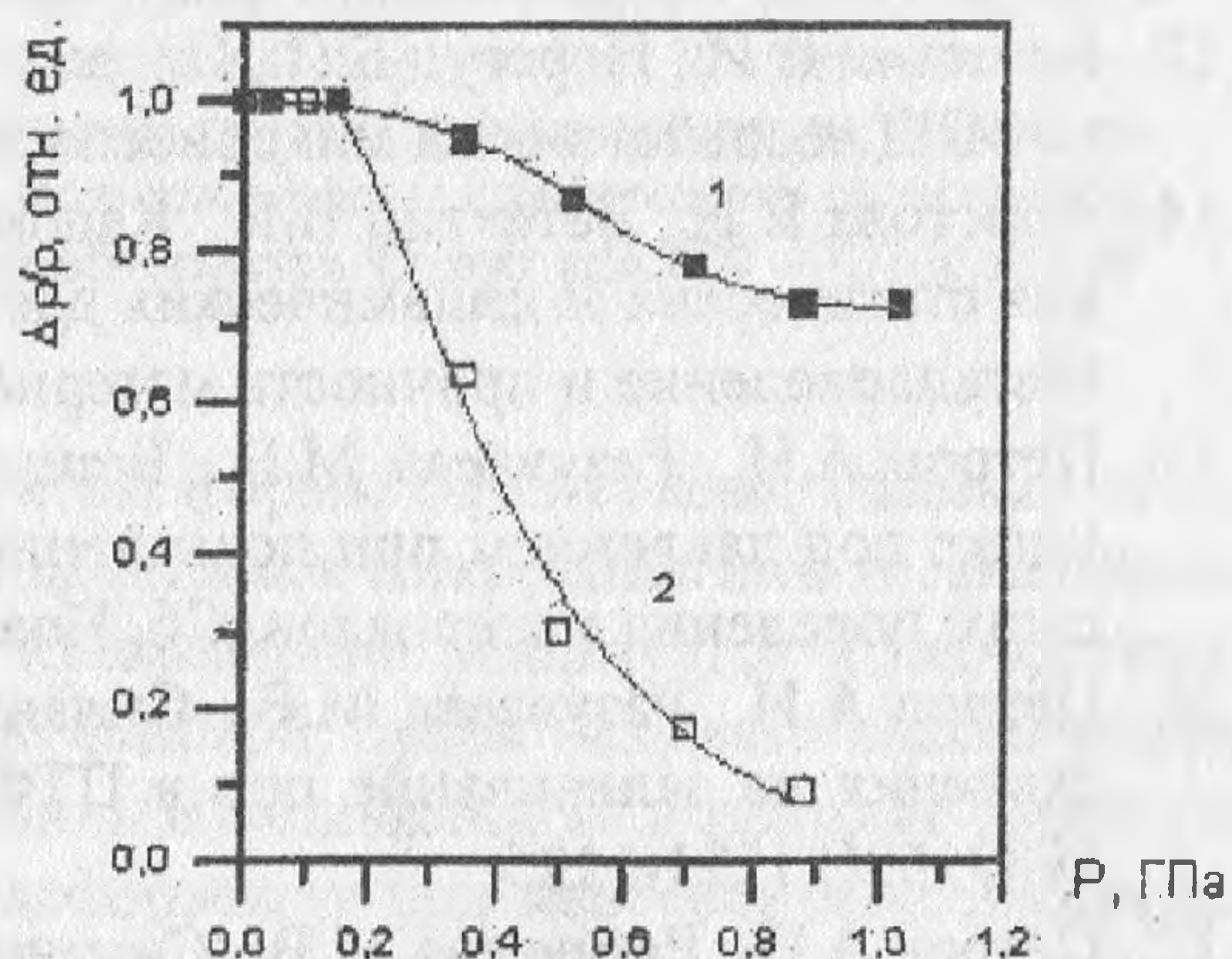
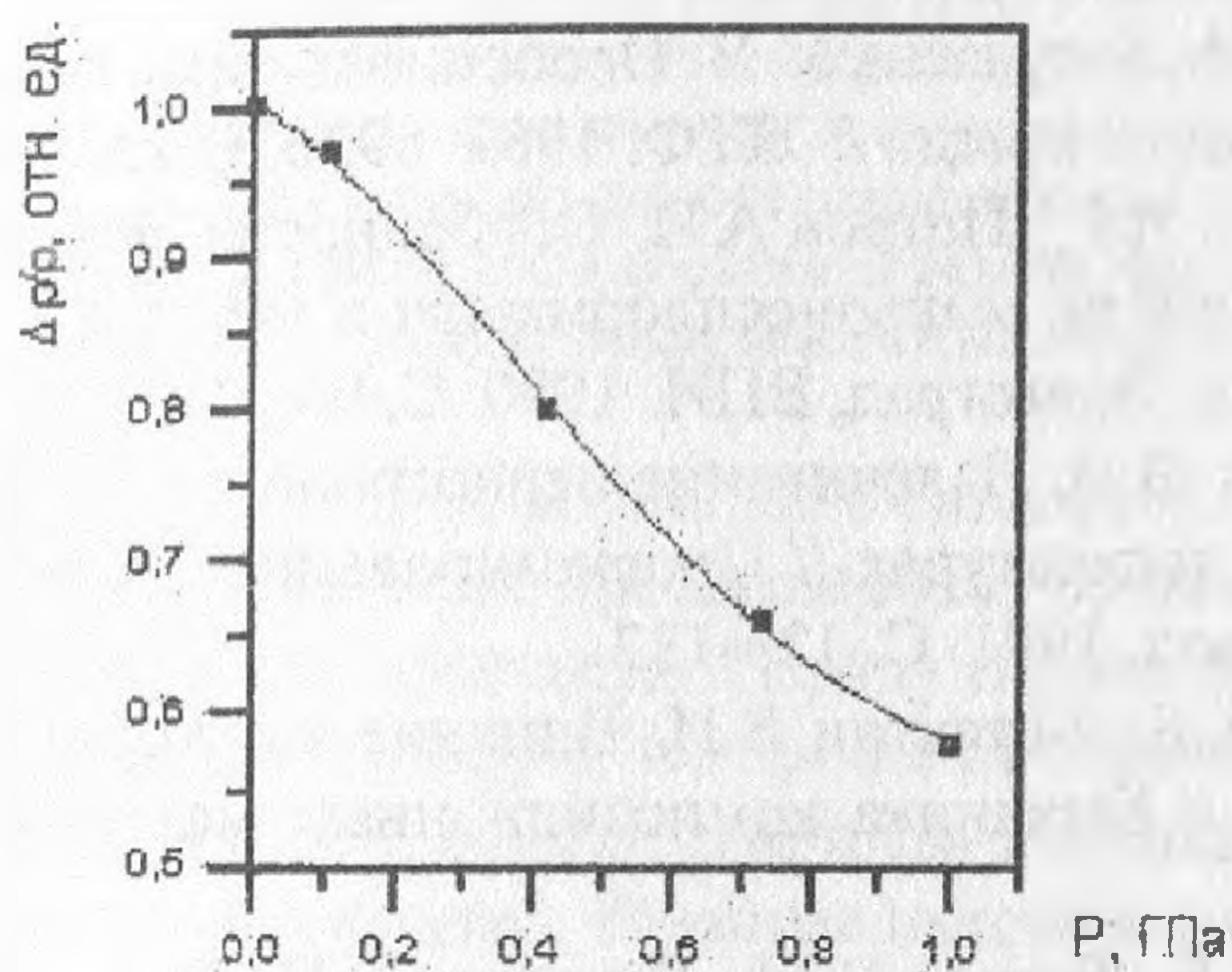


Рис.3. Зависимость пористости от давления для аморфного сплава.

Рис.4. Зависимость пористости от давления для цемента. 1 – для пор $\cong 6 \text{ нм}$; 2 – для пор $\cong 250 \text{ нм}$.

В заключение отметим, что при допороговых давлениях в цементном камне проходят структурные процессы, которые практически не влияют на интегральную пористость, но существенно меняют прочностные свойства. Анализ природы этих процессов приведен в [21].

Список литературы

1. Пинес Б.Я. Очерки по металлофизике. Харьков, 1961. 314 с.
2. Гегузин Я.Е. Макроскопические дефекты в металлах. М.: Металлургия, 1962. 252 с.
3. Гегузин Я.Е., Лифшиц И.М. О механизме и кинетике «залечивания» изолированной поры в кристаллическом теле // ФТТ. 1962. Т.4, вып.5. С. 1326-1333.
4. Herring C. Surface tension as a motivation for sintering // J. Applied Phys. 1950. Vol.22. P.437-441.
5. Nabarro F.R.N. Report of Conference of the Strength of Solids. London. 1948. 75 p.
6. Лифшиц И.М., Слезов В.В. О теории коалиценции твердых растворов // ФТТ. 1959. Т.1, № 9. С. 479 – 485.
7. Гегузин Я.Е., Кононенко В.Г. Дислокационный механизм изменения объема поры в монокристалле под влиянием всестороннего давления // ФТТ. 1973. Т.15. С. 355-3557.

8. Бетехтин В.И., Владимиров В.И., Петров А.И., Кадомцев А.Г. Микротрещины в приповерхностных слоях деформированных кристаллов // *Поверхность. Физика, химия, механика*. 1984. №7. С. 144 – 151.
9. Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехтин В.И. Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат, 1990. 373 с.
10. Evans A.G., Charles S.A. Strength Recovery by Diffusive Crack Healing // *Acta Met.* 1977. Vol. 25. P.917 – 919.
11. Бетехтин В.И., Петров А.И., Ажимуратов У.Н., Кадомцев А.Г., Разуваева М.В., Скленичка В. залечивание зернограничных пор при одноосном сжатии кристаллических материалов // *ФММ*. 1989. 68, 1. С.138-142.
12. Бетехтин В.И., Петров А.И., Кадомцев А.Г. и др. Влияние гидростатического давления на залечивание зернограничных микропор // *ФММ*. 1990. 5. С.175 – 180.
13. Бетехтин В.И., Перегуд Б.П., Петров А.И., Разуваева М.В. Особенности импульсного МГД воздействия на микронесплошности в меди // *ЖТФ*. 1989. 59, 6. С.136-139.
14. Аристова В.Н., Бетехтин В.И., Кадомцев А.Г., Петров А.И. Особенности воздействия статических и динамических давлений на микронесплошности в металлах. Сб. *Металловедение и прочность материалов*. Волгоград, ВПИ. 1990. С.49-54.
15. Петров А.И., Разуваева М.В., Бетехтин В.И. Залечивание зернограничных пор в цинке под давлением при повышенных температурах // *Прогнозирование механического поведения материалов*. Сб. Новгород. 1991. С. 129-132.
16. Петров А.И., Разуваева М.В., Синани А.Б., Бетехтин В.И. Влияние всестороннего давления на залечивание пор в ПТФЭ // *Механика композиционных материалов*. 1989. 6. С.1121-1125.
17. Петров А.И., Разуваева М.В., Синани А.Б., Егоров В.М., Бетехтин В.И. Отжиг растянутых аморфно-кристаллических полимеров с микронесплошностями // *Механика композиционных материалов*. 1990. 2. С.273-279.
18. Бетехтин В.И., Глезер А.М., Кадомцев А.Г., Кипяткова А.Ю. Избыточный свободный объем и механические свойства аморфных сплавов // *ФТТ*, 1998, т.40, №1, с.85-89.
19. Бетехтин В.И., Гюлиханданов Е.Л., Кадомцев А.Г., Кипяткова А.Ю., Толочко О.В. Влияние отжига на избыточный свободный объем и прочность аморфных сплавов // *ФТТ*. 2000. Принято к печати.
20. Бетехтин В.И., Кадомцев А.Г. и др. Концентрация микропор в цементном камне и их распределение по размерам // *Цемент*. 1989. 10. С.8 – 10.
21. Бетехтин В.И., Кадомцев А.Г. и др. Влияние гидростатического давления на пористость и прочностные свойства цементного камня // *Цемент*. 1991. 5 – 6 . С.16-20.