

На правах рукописи



Кадомцев Андрей Георгиевич

**СТРУКТУРНО-ДЕТЕРМИНИРОВАННЫЕ АНСАМБЛИ МИКРОПОР
И ПРОЧНОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург
2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Физико-техническом институте им.А.Ф.Иоффе РАН

Официальные оппоненты:

Доктор физико-математических наук,
член-корреспондент РАН,
ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей»

В.В.Рыбин

Доктор технических наук,
действительный член РААСН,
Петербургский Государственный
Университет Путей Сообщения

П.Г.Комохов

Доктор физико-математических наук,
ФТИ им.А.Ф.Иоффе

Б.И.Смирнов

Ведущая организация:

Санкт-Петербургский Государственный Университет

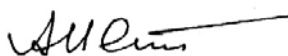
Защита состоится 16 апреля 2009 в 15 часов на заседании Диссертационного Совета Д 002.205.01 при Учреждении Российской академии наук Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН по адресу: 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФТИ им. А.Ф.Иоффе

Автореферат разослан < > _____ 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

кандидат физико-математических наук



А.А.Петров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Микропоры, которые являются характерными дефектами всех типов твердых тел – кристаллических, аморфных, аморфно-кристаллических, оказывают существенное влияние на их прочностные свойства. Это связано с тем, что наряду с другими дефектами, они являются концентраторами приложенных напряжений, снижая реальную прочность материалов. Оценка таких напряжений возможна лишь для простейших случаев, однако во многих современных материалах возникают очень сложные ансамбли микропор, имеющие широкое распределение по размерам и определенную структурную локализацию. Преобладающий в настоящее время подход к исследованию таких систем, заключающийся в использовании, по преимуществу, лишь интегральных характеристик пористости, не позволяет выявить физические механизмы разрушения. В связи с этим можно считать, что тема данной работы, в которой на основе детального исследования поровых ансамблей, учета их структурной локализации и реальной оценке возникающих напряжений будут выявлены механизмы разрушения пористых твердых тел разного типа, является вполне актуальной.

Научная новизна работы заключается в том, что:

- определенные в эксперименте сложные распределения микропор по размерам следует рассматривать, как совокупность достаточно фиксированных фракций, связанных с определенными элементами структуры материала или другим типом локализации, что и формирует понятия ансамбля микропор в твердом теле.
- любой, произвольно сложный ансамбль микропор в твердом теле можно описать отношением двух статистически усредненных параметров – среднего размера пор и среднего межпорового промежутка. Показано, что возможно выделить подсистему пор, которая в максимальной степени отвечает за разрушение твердого тела, и определить ее статистические параметры.
- предложенная модель возникновения перенапряжений в ансамбле микропор позволила показать, что разрушение хрупких и малопластичных твердых тел происходит при достижении на межпоровом промежутке напряжений, близких к теоретической прочности, причем, в зависимости от вида нагружения, это реализуется при средних или локальных значениях статистических параметров пористости.

Научная и практическая значимость

Результаты работы являются новыми и вносят существенный вклад в понимание роли коллективных эффектов в системе микропор в формировании комплекса прочностных свойств твердых телах разного строения и уровня пластичности.

Ряд результатов имеет определенную практическую значимость:

- созданы научные основы для практической разработки методов повышения механических свойств и ресурса долговечности для широкого круга конструкционных материалов за счет залечивания микропор

- разработан комплекс методов исследования пористости и способов обработки результатов, позволивший определить параметры пористости в широком круге кристаллических, аморфно-кристаллических и аморфных материалов

Цель работы заключалась в выявлении закономерностей эволюции ансамблей микропор и их влияния на прочностные свойства кристаллических, аморфных, аморфно-кристаллических и твердых тел

В соответствии с целью работы решались следующие задачи:

1. Определение параметров ансамблей микропор и их структурной детерминированности в разных типах твердых тел
2. Проведение направленного изменения параметров ансамблей микропор за счет термобарических воздействий и выяснение механизмов этих процессов
3. Выявление влияния параметров ансамблей микропор и их структурной детерминированности на прочность твердых тел.

Положения, выносимые на защиту:

- На основе экспериментально определенных параметров ансамблей микропор, имеющих различную природу, в твердых телах разного типа показано, что каждая подсистема (фракция) микропор связана с характерными элементами структуры материала.
- Впервые использован подход к созданию ансамблей микропор с разными параметрами в твердых телах за счет различных залечивающих воздействий. Установлены механизмы залечивания микропор при термобарических воздействиях на твердые тела разных типов, определены параметры ансамблей микропор после таких воздействий.
- На основании проведенного статистического анализа ансамблей микропор предложен простой параметр, характеризующий усредненные значения размеров пор и межпоровых промежутков. Проведенный анализ связи прочностных свойств с параметрами ансамблей микропор позволил выдвинуть и обосновать модель возникновения перенапряжений на межпоровых промежутках, объясняющую реальную прочность твердых тел с порами.
- С учетом особенностей структуры материала и способа испытания проведены оценки возникающих перенапряжений. Показано, что для хрупких и малопластичных материалов разрушение межпоровых перемычек происходит при напряжениях, близких к теоретической прочности. Для пластичных материалов предложена схема перераспределения возникающих перенапряжений, приводящая к чередованию зон с растягивающими и касательными напряжениями.
- Экспериментально установлена возможность многократного увеличения долговечности поликристаллических металлов под нагрузкой за счет периодического уменьшения их пористости.

Апробация работы

По материалам диссертации сделаны доклады на I Всесоюзном Симпозиуме «Механика и физика разрушения композиционных материалов» (Ужгород, 1988), Sborn. Predn. V Metalografice CSVTS, VUZ (Bratislava - Vysoke Tarty, 1989), Всесоюзных конференциях «Физика прочности и пластичности металлов и сплавов»

(XI – Куйбышев, 1986, XII – Куйбышев, 1989), VI Всесоюзной конференции Физика разрушения (Киев, 1989), Euromech 303 Influence of microstructure on the constitutive equations in solids (Moscow – Perm, 1993), Всесоюзных семинарах «Структура, свойства ультрадисперсных квазикристаллических и аморфных материалов» (V - Свердловск, 1990, VII – Екатеринбург, 1996), Российско-германской конференции «Пластическая и термическая обработка современных металлических материалов» (СПб, 1995), VII Международной конференции «Прогрессивные технологии и конструкции в строительстве» (СПб, 1995), VII конференции стран СНГ (Белгород, 1997), International workshop on new approaches to HI-Tech materials (St.Petersburg, 1997), Международных семинарах «Современные проблемы прочности» (I - Новгород, 1997 г., II - В.Новгород, 1998, III - Старая Русса, 1999, VI - Старая Русса, 2003), Intern. Symposium Hypothesis III (St-Petersburg, 1999), Международной научно-технической конференции «Пластическая, термическая обработка современных металлических материалов» (СПб, 1999), Third Intern. Workshop Proceeding of SPIEV (2000, USA), XXXVI Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (Витебск, Беларусь, 2000 г.), XXXVI Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (Киев, Украина, 2001г.), XL Всероссийской конференции «Актуальные проблемы прочности» (В.Новгород, 2002), 2-ой Всероссийской конференции «Дефектная структура и прочность кристаллов» (2002, Черноголовка), XV Международной конференции «Физика прочности и пластичности материалов» (Самара - Тольятти, 2003), XLVII Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (Витебск, Беларусь, 2004), XV Петербургских Чтениях по проблемам прочности (2005 г.), XVI Международной конференции «Физика прочности и пластичности материалов» (Самара, 2006), 3-ей Международной конференции «Бетон и железобетон в третьем тысячелетии» (С-Петербург, 2004), 45-ой Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (Белгород, 2006), 7-ой Международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы, технологии и их использование в технике» (С.-Петербург, 2006), XLVI Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (Витебск, 2007), III Международной школе «Физическое материаловедение» (Тольятти, 2007), The 2nd International Symposium “Physics and Mechanics of Large Plastic Strains” (St-Petersburg 2007), IV Международной школе-конференции «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений» (MPFP) (Тамбов 2007), 5 th International Conference on Materials structure & Micromechanics of fracture (2007, Brno, Czech Republic), XVII Петербургских Чтениях по проблемам прочности. (Санкт-Петербург, 2007), V Международной конференции «Прочность и разрушение материалов и конструкций» (Оренбург, 2008), Международной научной конференции «Перспективные материалы и технологии» (Витебск, Беларусь, 2008).

Публикации

Основное содержание работы изложено в 48 работах, опубликованных в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, а также трудах международных конференций. Перечень публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, трех разделов, разделенных на девять глав, заключения и списка литературы. Общий объем работы составляет 227 страниц, включая 103 рисунка и 9 таблиц. Библиографический список включает 291 наименование.

ВВЕДЕНИЕ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, приведены положения, выносимые на защиту, отмечена научная новизна и практическая ценность результатов работы, даны сведения об апробации работы, изложено ее краткое содержание по разделам.

РАЗДЕЛ 1

Ансамбли микропор в твердых телах и методические особенности их исследования

В трех главах этого раздела рассмотрены методические аспекты исследования пористости в разных классах твердых тел, результаты определения параметров поровых ансамблей в материалах, содержащих врожденную (технологическую) пористость, а также результаты исследования пористости, возникающей при деформации металлов.

Глава 1.1. Методические проблемы исследования пористости твердых тел

В первой главе раздела рассмотрены методические вопросы исследования пористости, в основном, для случаев, когда методика использована впервые или проведена ее существенная модернизация.

Рентгеновские методы исследования пористости в твердых телах. Для получения усредненной информации о параметрах микропористости в твердых телах в работе широко использовался метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами (МРР). Теоретические основы этого метода разработаны достаточно хорошо. Зная зависимость интенсивности рассеяния I от угла φ , можно определить размер H и концентрацию N рассеивающих неоднородностей $H = A \cdot \lambda \cdot \sqrt{\Delta \ln(I) / \Delta \varphi^2}$, $N = \frac{I_{\varphi=0} B H}{I_0 V^2}$, A и B – коэффициенты, зависящие от кол-

лимационных условий (подход Гинье), а используя инвариант Порода Q

($Q = \frac{1}{4 \cdot \pi^2} \int_0^\infty I(s) \cdot s^2 ds$, где s – вектор рассеяния), еще ряд их параметров. Однако до

сих пор сохраняется проблема интерпретации результатов измерений, т.е. идентификации типа неоднородностей электронной плотности. В связи с этим, в работе предложены и реализованы подходы к выделению тех компонентов рассеяния, которые связаны именно с микронесплошностями. Суть их заключается в использовании таких воздействий на материал, при которых изменяется только поровая составляющая дефектной структуры материала, а также выборе таких углов

рассеяния (весьма малых), при которых можно пренебречь, например, двойными Брегговскими отражениями (ДБО).

Применение метода протонного магнитного резонанса к исследованию пористости твердых тел. В работе впервые был применен для исследования микро- и нанокapиллярной пористости в силикатной керамике метод протонного магнитного резонанса (ПМР). Суть применения этого метода к исследованию микро и нано пористости заключается в двух физических эффектах – зависимости температуры плавления льда от радиуса кривизны поверхности и различии формы линий ПМР спектра жидкой воды и льда. Количество жидкой воды определяется, как $C_b = S_x / S$ (1), где S_x – площадь узкой компоненты спектра, а S – его полная площадь. Отогревая водонасыщенный образец с температуры жидкого азота и последовательно снимая линии ПМР спектра от жидкой воды и льда, можно получить распределение пор по размерам начиная с 2 – 3 нанометров.

Особенности исследования пористости микроскопическими методами. Основной объем информации о порах с размерами от долей микрометра и выше получается микроскопическими методами на шлифах. В связи с этим, первичная информация по существу относится не к порам, а к случайным сечениям пор плоскостью шлифа. Для получения трехмерных распределений пор по размерам необходима процедура трансформации экспериментально определяемых двухмерных распределений случайных сечений пор. В общем случае такая задача не имеет точного решения. В связи с этим в работе аналитически и методами численных расчетов определен тип распределений пор по размерам ($\frac{\Delta N}{\Delta D} = N(0) \cdot e^{-\gamma D}$), где N_0 и γ постоянные коэффициенты (2), для которых с достаточной точностью возможен такой переход (3), и определена процедура получения количественных параметров. Индекс «с» относится к параметрам сечений пор плоскостью.

$$\Phi(D) = \frac{\Delta N}{\Delta D} \approx \frac{1}{D_c} \cdot \frac{\Delta N_c}{\Delta D_c} \quad (3)$$

Помимо этого, предложены параметры поровых систем, которые определяются наиболее точно при использовании микроскопической информации со шлифов.

Глава 1.2. Ансамбли микропор в твердом теле (технологические микропоры)

Во второй главе раздела рассмотрены результаты исследования ансамблей микропор в материалах, в которых поры возникли за счет технологии их изготовления. Помимо этого определялась структурная локализация отдельных фракций поровых ансамблей.

Поры в карбид-кремниевой (SiC) керамике. Образцы из SiC керамики готовились методом спекания из порошка со средним размером порошинок 0.2-0.3 мкм по разным режимам. Во всех сериях образцов SiC керамики методами МРР, оптической и сканирующей микроскопии, дилатометрии было выявлено три характерных фракции пор. Как видно из рис.1 и табл.1 их средние размеры составляют 50-200 нм, 1-2 мкм и 20-30 мкм, а полная пористость P варьируется от ~1 до 10%.

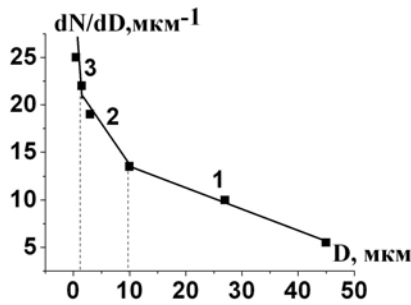


Рис. 1. Распределение пор по размерам в SiC керамике (SiC3)

Все образцы имеют четкую зеренную структуру, характерный размер зерна $\sim 2-4$ мкм. Анализ показал, что в SiC керамике формируется многоуровневая система пор, связанная с технологией изготовления материала. I уровень – это внутризеренные нанопоры, II уровень – поры, в основном, в тройных стыках зерен, III уровень – крупные поры между группами зерен. Среднее расстояние между зернограничными порами близко к размеру зерна.

Таблица 1. Параметры пористости образцов SiC керамики

Керамики	$P_1, \%$	$P_2, \%$	$P_3, \%$	$P = P_1 + P_2 + P_3, \%$	P дилатометрия, %
SiC1	0.3	0.5	0.28	1.1	0.9 ± 0.2
SiC2	1.4	0.7	0.26	2.4	1.8 ± 0.6
SiC3	2.0	0.8	0.20	3.0	2.4 ± 0.3
SiC4	0.6	3.7	0.19	4.5	5.0 ± 0.3
SiC5	4.9	5.3	0.11	10.3	10.0 ± 1.0

Поры в силикатной керамике. Керамики такого типа (силикатные) получают методом гидратации, т.е. за счет образования кристаллогидратов SiO_2 и CaO при взаимодействии их с водой. При этом возникает весьма значительная пористость в очень широком диапазоне размеров пор. Основными методами ее исследования были МРР, микроскопия, ртутная порометрия (РП) и ПМР. Помимо этого были применены существенно модернизированные способы обработки экспериментальных микроскопических данных для получения кривых распределений параметров пор по размерам. Анализ полученных результатов позволил определить диапазоны размеров микропор, где использованные методы наиболее эффективны (табл.2).

Таблица 2. Оптимальное использование методов исследования пористости в силикатной керамике

Методы	ПМР, нм	МРР, нм	РП, нм	РЭМ, мкм	Опт. микр., мкм
Диапазон размеров	2-20	10-200	50-500	0,1-5	3 и более

Сумма пористостей, определенных рентгеновскими и микроскопическими методами близка к значению, определенному методами дилатометрии. Распределение пор каждой фракции по размерам хорошо описывается экспоненциальной формулой типа (2) со своими значениями N_{0i} и γ_i

$$N(D_g) \approx N_{0i} \exp(-\gamma_i D_g). \quad (4)$$

На рис.2 приведена кривая дифференциального распределения пор по размерам в одном из исследованных типов керамики. С определенной долей условности можно выделить 3 их фракции: нано-, субмикро-, микропоры. Такая структура пористости наблюдается для всех образцов и согласуется с современными

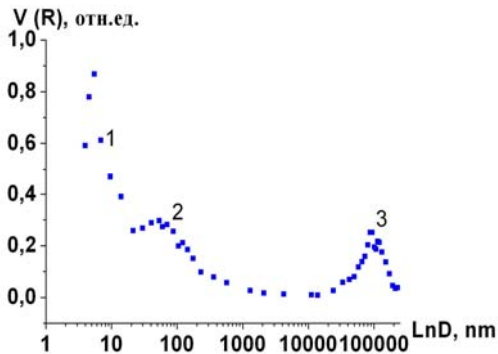


Рис. 2. Дифференциальное распределение фракционного объема пор по размерам в силикатной керамике.



Рис. 3. Характерная структура микрокристаллической части силикатной керамики.

представлениями о процессах, протекающих при гидратации. Проведенные структурные исследования и анализ литературы показал, что структура силикатной керамики очень сложная и многоуровневая. С некоторым упрощением ее можно представить в виде весьма дефектных кристаллитов в форме игл и пластин (Рис.3) с минимальным размером ~ 0.1 мкм и максимальным ~ 1 мкм, собранных в группы. Помимо этого имеются и довольно правильные кристаллы с размерами $\sim 5-10$ мкм.

Анализ показал, что нанопоры локализованы, преимущественно, внутри кристаллитов, а суб- и микропоры – между ними. Аргументами в пользу такого разделения стали как литературные данные, так и проведенные в работе расчеты.

Таким образом, и в этой керамике формируется многоуровневая поровая структура, связанная с технологией изготовления материала и сформировавшейся кристаллитной структурой. Существенно, что большая часть пор (и по концентрации и по объемной доле) – это нано и субмикропоры.

Происхождение всех пор связано с процессом гидратации исходного материала,

т.е. переходом свободной воды в состав кристаллогидратов $\text{SiO}+\text{CaO}+\text{H}_2\text{O}$.

Поры в металлических аморфных сплавах (АС). В соответствии с современными представлениями о структуре аморфного состояния, в быстрозакаленных АС помимо свободного объема, обеспечивающего само существование аморфного состояния, должен существовать и так называемый избыточный свободный объем (ИСО), характерные размеры его элементов могут составлять десятки нанометров. Несмотря на наличие отдельных наблюдений таких дефектов, систематические исследования их отсутствовали, что связано, в частности, и с методическими причинами.

В данной работе исследовалось 7 типов образцов АС, полученных методом спиннингования в виде лент толщиной 20-60 мкм. Использовались рентгеновские, микроскопические и дилатометрические методы исследования нано и микропористости.

Для получения усредненных параметров пор применен метод МРР.

С этой целью для каждого АС снимались индикатрисы рассеяния МРР в координатах $I\phi^2 - \phi^2$ (функция Порода) (Рис.4). Каждому максимуму соответствует определенная фракция рассеивающих неоднородностей электронной плотности.



Рис. 4. Функция Порода для аморфного сплава $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{20}\text{Si}_{19}\text{B}_{13}$

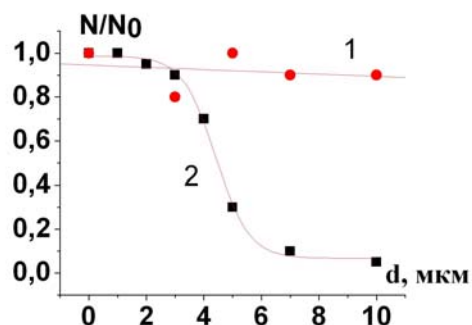


Рис. 5. Распределение по сечению ленты аморфного сплава $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{20}\text{Si}_{19}\text{B}_{13}$ нанопор “мелкой” (1) и “крупной” (2) фракций

Как показал анализ, для всех исследованных сплавов оказалось по 2 поровых компонента рассеяния с характерными размерами $\sim 20-40$ и $\sim 80-150$ нм и формой, близкой к вытянутому сфероиду, что подтверждается и прямыми электронно-микроскопическими наблюдениями.

Для объяснения такого бимодального распределения пор по размерам были проведены исследования характера их распределения по сечению ленты АС с помощью последовательного снятия поверхностных слоев с внешнего слоя ленты. Оказалось, что при последовательном убирании материала с внешней поверхности ленты происходит уменьшение интенсивности пика МРР, соответствующего крупной фракции нанопор. Обработка результатов измерений показала, что нанопоры распределены практически равномерно по объему материала, а микропоры локализованы в приповерхностном слое 2-4 мкм. Рис. 5.

Подобное пространственное распределение пор согласуется с теорией свободного объема в АС, так как именно у свободной поверхности реализуется наименьшая скорость охлаждения материала, что создает благоприятные условия для коагуляции элементов свободного объема и формирования более крупных пор.

Итак, установлено, что в лентах АС имеется достаточно высокая концентрация нанопор с объемной долей до $\Delta V/V \approx 1\%$, что согласуется и с дилатометрическими измерениями (табл.3).

Таблица 3. Параметры нанопор для нескольких типов аморфных сплавов

Аморфный сплав	«Крупные» нанопоры		«Мелкие» нанопоры		Суммарный объём $\Delta V/V, \%$
	$N \cdot 10^{17}, \text{M}^{-3}$	$D, \text{нм}$	$N \cdot 10^{20}, \text{M}^{-3}$	$D, \text{нм}$	
$\text{Fe}_{78} \text{Ni}_2 \text{Si}_8 \text{B}_{12}$	6.1	135	5.3	48	1.1
$\text{Fe}_5 \text{Co}_{59} \text{Ni}_{10} \text{Si}_{11} \text{B}_{15}$	4.8	142	4.9	40	1.0
$\text{Fe}_{56} \text{Co}_{24} \text{Si}_{15} \text{B}_{1.5}$	5.3	162	5.1	44	1.3

Спецификой этих материалов является гомогенная аморфная структура и неравномерное распределение по объему нанопор разных размерных фракций

Глава 1.3. Ансамбли микропор, возникающих при деформации металлов

В третьей главе раздела рассмотрены вопросы развития пор, возникающих при деформации материалов, конкретно, для случая высокотемпературной ползучести поликристаллических металлов.

Особенности исследования пористости, возникающей при высокотемпературной ползучести металлов. Учитывая то обстоятельство, что при высокотемпературной ползучести большая часть пор возникает на границах зерен, требуется использование особых параметров, которые бы количественно характеризовали такие ансамбли. Наиболее корректно, как показал анализ, определяются следующие параметры: интегральная величина пористости P , степень повреждения границ зерен порами $\Delta S/S$, отношение главных осей эллипсоида a/b , которым аппроксимируются поры, средний размер зерна H . С определенными ограничениями используются параметры: средний размер пор по осям a и b , доля поврежденных порами границ k и концентрация пор N .

Кинетика накопления пористости при высокотемпературной ползучести. Пористость в поликристаллах Cu, Ni и, частично, Zn создавалась за счет растяжения в режиме высокотемпературной ползучести (ВТП), когда реализуется зернограничная деформация материала. Такой способ деформирования был выбран по ряду причин:

- а) в этой области напряжений σ и температур T кинетические закономерности микроразрушения выявляются наиболее четко;
- б) исследования в этой области имеют практическое значение;
- в) поры в этой области напряжений σ и температур T уверенно регистрируются микроскопическими методами.

В исходном состоянии материал имеет четкую зеренную структуру, микроскопически наблюдаемые поры отсутствуют. При нагружении образцов на границах зерен появляются поры. Рис.6. Появление таких пор связано с действием известных дислокационных и дисклинационных механизмов зарождения микротрещин, а их рост – с процессом зернограничного проскальзывания, характерного для этих σ и T . Образующиеся поры имеют, как правило, форму эллипсоида. Рис. 7.

Как видно из распределений пор по размерам, наивероятнейшее значение параметра a/b близко к 2.5 (Cu), для Ni эта величина больше.

Большинство пор (70-90%) локализованы по границам зерен. С увеличением времени действия нагрузки происходит рост среднего размера пор, некоторое увеличение величины a/b и степени повреждения границ порами $\Delta S/S$ (ΔS – площадь пор в площади границ, S – площадь границ) (рис.8).

Максимальные значения поровых параметров при высокотемпературной ползучести. Характерной особенностью накопления пористости при деформации твердых тел, в частности и при ВТП, является то, что этот процесс завершается при достижении определенного для каждого материала и способа испыта-

ния уровня поврежденности материала трещинами и порами и разрушении материала.

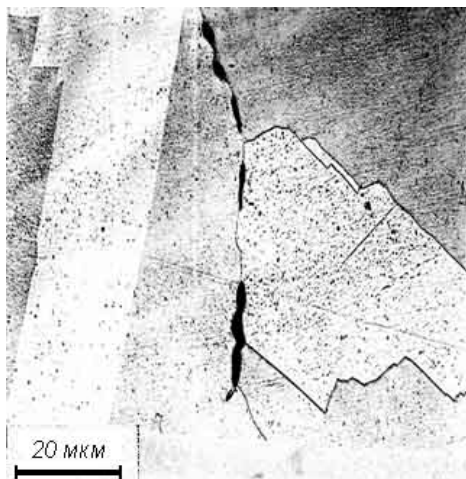


Рис. 6. Характерные поры в образцах Cu, испытанных в режиме высокотемпературной ползучести.

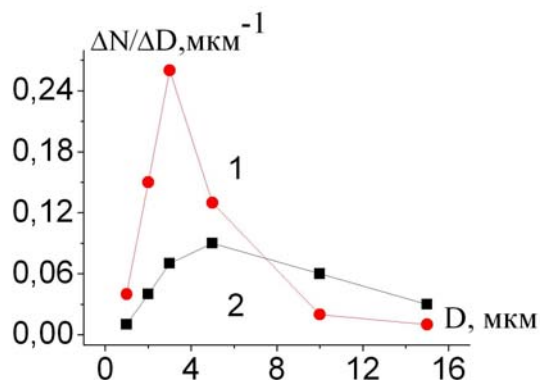


Рис. 7. Распределение пор в меди по размеру: по оси a (1) и b (2).

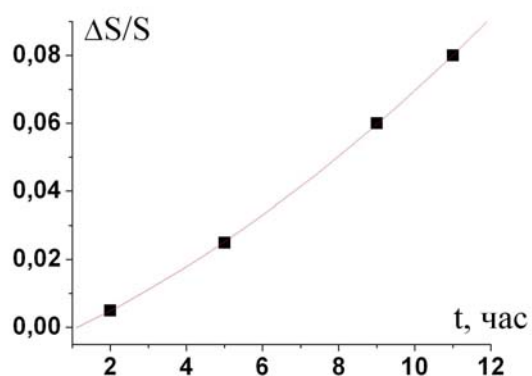


Рис. 8. Изменение в процессе ползучести ($\sigma = 12.5$ МПа, $T = 500^\circ\text{C}$, Cu) параметра $\Delta S/S$ (степень поврежденности границ зерен порами).

Такие уровни поврежденности выявлены для металлов, полимеров, горных пород и т.д., критическими параметрами часто считают величину полного объема пор и трещин, полную длину трещин, отношение расстояния между трещинами (порами) к их размеру. В случае зернограничной локализации пор (случай ВТП), таким критерием может быть степень повреждения границ порами - $\Delta S/S$

Видно, что для всех изученных материалов и режимов испытания эта величина является практически константой, близкой к 0.2 (табл.4.). Ниже, в разделе 3, мы вернемся к обсуждению этого вопроса.

Таблица 4. Диапазон температур и напряжений испытания металлов, где величина $(\Delta S/S)_{\max}$ постоянна

	σ , МПа	T , °C	$\Delta S/S$
Cu	5 – 20	500 – 600	0.15 – 0.2
Ni	10 – 20	600 – 800	0.14 – 0.17
Zn	3 – 10	250 – 350	0.14 – 0.2

Итак, накопление пор при ВТП завершается после разрушения материала при достижении определенного уровня поврежденности материала, причем эта вели-

чина характеризует ту подсистему пор, которая локализована по границам зерен. Внутриверенная подсистема пор не имеет определенного значения к моменту разрушения и таких пор много меньше (10-15%).

Таким образом, основным результатом рассмотренных в первом разделе данных является установление количественных параметров ансамблей микропор в разных классах твердых тел с учетом структурной локализации отдельных фракций этих ансамблей.

РАЗДЕЛ 2

Направленное изменение параметров ансамблей микропор в твердых телах

В трех главах раздела рассмотрен реализованный в работе подход к изменению параметров поровых ансамблей, общие закономерности изменения параметров поровых ансамблей под действием гидростатического давления, а также конкретные проявления этих закономерностей для разных материалов.

Глава 2.1. Общий подход к проблеме изменения параметров поровых ансамблей

В первой главе раздела проведен анализ проблемы изменения параметров поровых ансамблей, предложенный подход и простейший способ его реализации.

Анализ проблемы. Очевидно, что для корректного решения проблемы влияния пористости на прочностные свойства твердых тел, необходимо располагать набором образцов, в которых параметры пористости существенно различаются. Помимо этого, необходимо обеспечить постоянство остальных параметров структуры. Учитывая достаточно долгую историю этого вопроса, к настоящему времени сложился определенный подход к его решению. В его основе лежит изменение технологии изготовления интересующего материала или, что чаще, отдельных параметров технологии. При этом, как правило, происходит изменение других структурных характеристик, также оказывающих влияние на прочностные свойства.

В связи с этим, в данной работе предложен новый подход к созданию таких наборов образцов. Он заключается в воздействии на уже имеющиеся в материале поры с целью изменения их геометрии, в простейшем случае – размера.

Такие воздействия, которые называются регенерационными, восстановительными или залечивающими, способны в заметной степени уменьшить общую пористость твердых тел. Практически, такими воздействиями может быть повышенная температура, внешнее давление и их комбинации, что и было реализовано в данной работе.

Простейший случай изменения параметров ансамбля микропор (металлические аморфные сплавы). Теми же методами (МРР, микроскопия, дилатометрия) было проведено исследование процесса залечивания пор в 7 типах АС при отжиге.

На рис. 9 приведены полученные методом МРР кривые изменения среднего объема пор, как функции температуры T и времени отжига t .

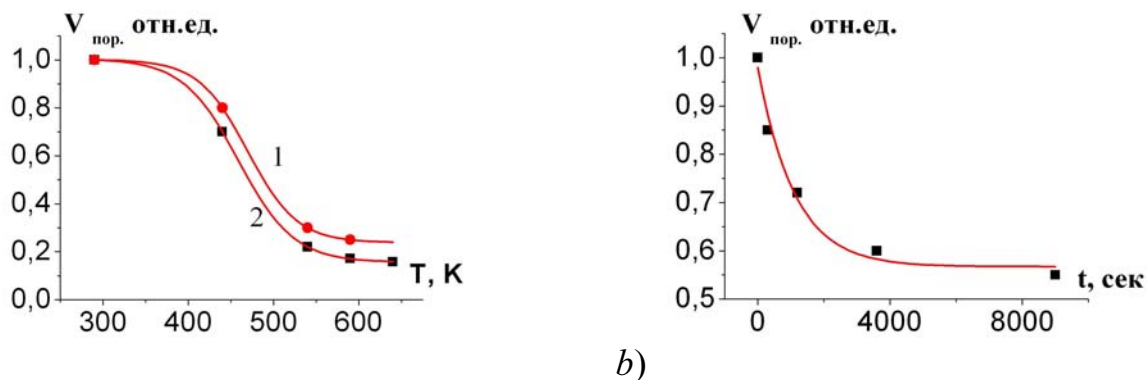


Рис. 9. Зависимости изменения среднего объема микропор в аморфных сплавах $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{24}\text{Si}_{15}\text{B}_{1.5}$ (1) и $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{20}\text{Si}_{19}\text{B}_{13}$ (2) как функция температуры (a) и времени отжига (b).

Учитывая, что функционально аналогичные зависимости получены при измерении плотности образцов при отжиге, можно утверждать о неизменности концентрации N микропор. Наличие сильной температурной и временной зависимости процесса залечивания позволяет предположить, что в его основе лежит процесс вязкого течения материала, который является характерным способом деформации для аморфного состояния при повышенных температурах T . В случае залечивания процесс затекания материала в пору происходит под действием внутренних напряжений (~ 100 МПа) и сил Лапласа (~ 10 МПа).

Оценка эффективной энергии активации обоих процессов (вязкого течения АС и залечивания микропор) практически одинакова, более того, совпадают ее значения в разных диапазонах температур (~ 0.5 и ~ 1.2 эВ). Существенно, что при отжиге происходит как уменьшение размеров нанопор, так и их сфероидизация.

Таким образом, при отжиге в АС изменение параметров ансамбля пор сводится к уменьшению их размера (до 2 раз) при сохранении концентрации и трансформации их в сферы. Используемые режимы отжига не повлияли на непоровые параметры структуры АС, рентгеновскими и микроскопическими методами показано, что материал остается аморфным. Максимальным использованным температурам и временам отжига соответствует начало поверхностной кристаллизации АС.

Глава 2.2. Влияние давления на параметры ансамблей микропор в твердых телах. Общий подход

Во второй главе раздела на примере влияния гидростатического давления на поры в металлах, испытанных в режиме высокотемпературной ползучести, рассмотрены общие закономерности этого процесса. Экспериментальные данные сравниваются с результатами аналитических расчетов и расчетов, сделанных методом конечных элементов.

Влияние давления на параметры микропор в поликристаллических металлах. Эксперимент. Общие закономерности изменения параметров таких ансамблей рассмотрены на примере поликристаллических металлов, в которых поры были созданы за счет высокотемпературных испытаний.

В качестве объекта исследования в данном случае использовались образцы Cu и Ni после ВТП. Залечивающее воздействие - давление до $P \approx 1.4$ ГПа, $T=18^\circ\text{C}$.

Сам механизм залечивания пор под давлением в кристаллических твердых телах хорошо известен – это образование на поверхности поры дислокационных петель и их скольжение под действием сдвигающих напряжений (Я.Гегузин).

Основной задачей данного исследования было выявление особенностей залечивания микропор разных размеров, формы и локализации относительно внешней поверхности, т.е. геометрических факторов. Тем самым обеспечивается исчерпывающее описание ансамблей пор, которые формируются после приложения разных давлений.

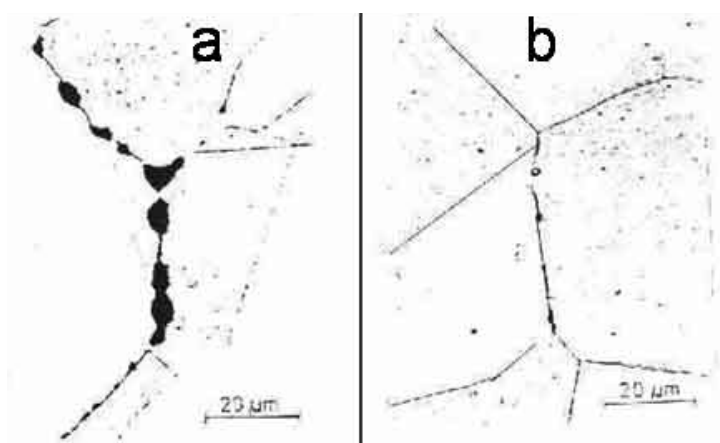


Рис. 10. Поры в меди. До (a) и после приложения гидростатического давления 1 ГПа (b).

Микроскопические исследования показали, что воздействие давления изменяет форму пор – они становятся более сплюснутыми. Рис.10.

Обработка результатов показала, что с ростом приложенного давления эксцентриситет пор увеличивается, т.е. уменьшение размера происходит преимущественно по оси b . Рис.11. Детальные исследования показали также, что более высокую способность к залечиванию имеют поры, расположенные в приповерхностном слое $h \approx (2-3)a$.

Обработка результатов показала, что с ростом приложенного давления эксцентриситет пор увеличивается, т.е. уменьшение размера происходит преимущественно по оси b . Рис.11. Детальные исследования показали также, что более высокую способность к залечиванию имеют поры, расположенные в приповерхностном слое $h \approx (2-3)a$.

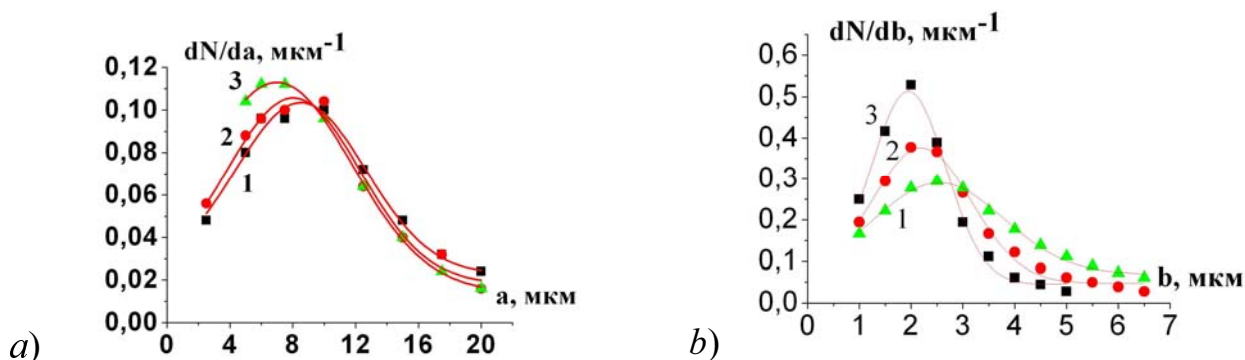


Рис. 11. Распределения пор по размеру в образцах меди по осям (a) и (b) после воздействия давления 0.7 (2) и 1.0 (3) ГПа

Обработка всех полученных данных была проведена в координатах $\Delta b/b - a/b$, где $\Delta b/b \approx \Delta V/V$ – относительное изменение объема поры, Рис.12.

Видно, что степень уменьшения объема поры в первую очередь зависит практически линейно от ее эксцентриситета a/b . Во-вторых, степень залечивания приповерхностных пор в 3-5 раз выше, чем объемных, т.е. $\Delta V/V \approx \Delta b/b \approx C_{1,2} \cdot a/b$, (5),

где $C_{1,2}$ – постоянные коэффициенты. C_1 соответствует объему материала, C_2 – приповерхностному слою и $C_2 \approx 3-5 C_1$.

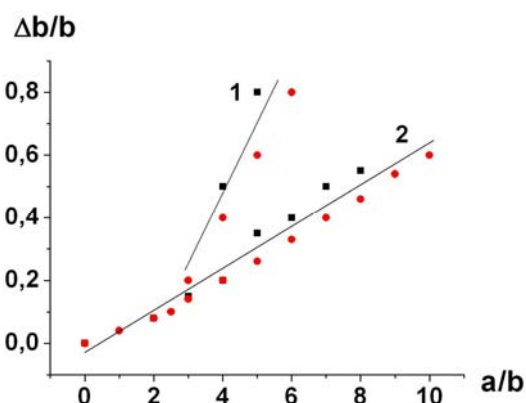


Рис. 12. Зависимость относительного изменения размера поры по оси b в приповерхностном слое (1) и в объеме (2) образца меди под давлением 1 ГПа от величины a/b . Расчет и эксперимент (точки).

Детальные микроскопические исследования показали, что приложение давлений до 1,5 ГПа не изменяет размер зерна и блочную структуру. В случае больших исходных пористостей наблюдается небольшое повышение плотности дислокаций вблизи частично залеченных пор.

Влияние давления на параметры микропор в твердых телах. Расчет. Для проверки универсальности этого явления и выяснения его причин было проведено

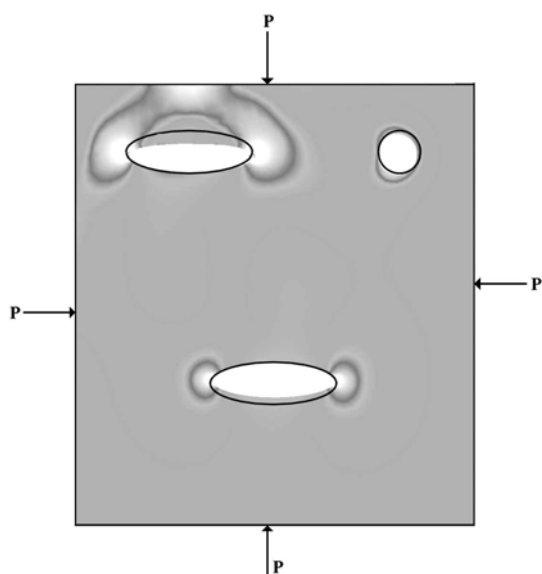


Рис. 13. Распределение полей напряжений и изменение контуров пор в модельном образце в условиях всестороннего сжатия. Расчет методом конечных элементов.

модельное исследование с использованием метода конечных элементов (МКЭ). Было установлено, что под давлением действительно более интенсивно залечиваются приповерхностные, а также более вытянутые поры. Рис.13.

Результаты расчетов и экспериментальные данные (точки) сведены вместе на рис.12. Видно, что результаты расчета, по сути, аналогичны экспериментальным данным, т.е. подтверждена универсальность полученных результатов.

Как показал анализ ситуации, оба эффекта, т.е. ускоренное залечивание пор с большими a/b (>2) и приповерхностных пор, связано с поведением полей напряжений вблизи пор. В рамках нелинейной теории упругости в работах Ю.М.Даля удалось ввести локальную пластичность в вершине эллиптической поры, а также учесть дополнительную пластичность вблизи приповерхностных пор. Показано, что уменьшение размера поры является (при фиксированном давлении) функцией всего двух параметров – отношения a/b и расстояния до внешней поверхности h . Закономерности уменьшения поры под давлением практически совпадают с определенными экспериментально и методом КЭ, и описываются формулой (5) со своими коэффициента-

ми C_1 и C_2 . Существенно, что их величины близки к определенным из рис.12 и $C_2 = 5C_1$, т.е. имеет место хорошее совпадение экспериментальных данных, результатов численных и аналитических расчетов.

Таким образом, основные особенности залечивания пор под давлением сводятся к следующему.

1. Концентрация пор не меняется
2. Степень залечивания не зависит от абсолютных размеров поры.
3. Степень залечивания практически линейно зависит от величины a/b исходной поры и увеличивается в процессе залечивания.
4. Приповерхностные поры залечиваются в 3-5 раз лучше, чем объемные той же формы.

Глава 2.3. Влияние давления на параметры микропор в твердых телах. Конкретные случаи

В третьей главе раздела на основе общего подхода к анализу влияния гидростатического давления на поры, рассмотрены конкретные случаи такого влияния для разных типов твердых тел.

Влияние давления на микропоры в металлических аморфных сплавах.
На нескольких типах АС было исследовано залечивание пор под действием давления до 1.4 ГПа при $T = 18^\circ\text{C}$.

На рис.14 приведены зависимости среднего объема микропор и микропор в АС как функция величины приложенного давления P . Аналогичные данные по изменению плотности свидетельствуют о постоянстве концентрации.

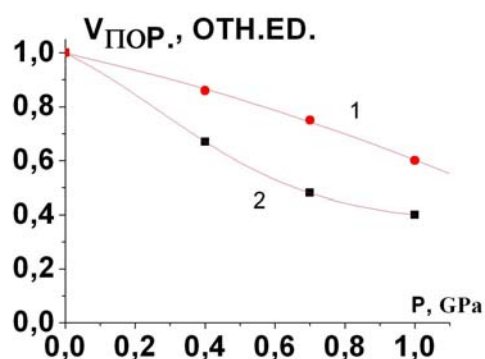


Рис. 14. Изменение среднего объема микропор в аморфном сплаве $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{24}\text{Si}_{15}\text{B}_{1.5}$ в зависимости от величины приложенного гидростатического давления. (1) – объемные микропоры и (2) – приповерхностные микропоры

Характерной особенностью полученных зависимостей является отсутствие четкого порога давления P , при котором начинается залечивание, и наличие слабой временной зависимости степени залечивания. Помимо этого, наблюдается более эффективная залечиваемость микропор второй фракции, которые, как было показано выше, локализованы в приповерхностном слое. После воздействия давления поры становятся менее равноосными – происходит их некоторое сплющивание вдоль малой оси эллипсоида.

Механизм залечивания должен быть связан с возможным механизмом пластической деформации материала при этих условиях. Единственным механизмом пластичности АС при комнатной температуре является механизм локализованного сдвига по наиболее разрыхленным направлениям в зоне максимальных сдвигающих напряжений. В связи с этим было выдвинуто предположение, что залечивание пор в АС происходит по такому ме-

ханизму под действием напряжений, формируемых у поры при действии давления.

Заметных изменений структуры при используемых давлениях не зафиксировано, наблюдается лишь небольшое изменение поверхностного рельефа, связанное, по-видимому, с залечиванием приповерхностных микропор.

Полученные результаты полностью подтверждают общие закономерности залечивания, полученные раньше, т.е.:

1. Неизменность концентрации нанопор
2. Увеличение величины a/b после залечивания.
3. Более эффективное залечивание приповерхностных микропор.

Влияние давления на микропоры в силикатной керамике. Образцы силикатной керамики подвергались давлению P до ≈ 1.4 ГПа и, используя описанный выше комплекс методов, определялись новые параметры пористости. В результате исследований впервые было показано, что давление способно существенно уменьшать полную пористость материала. Детальное исследование позволило получить распределение пор по размерам при ряде давлений P . Рис. 15.

Обработка этих зависимостей показала (рис.16), что степень залечивания для этого материала уже не является постоянной величиной для пор разных размеров. Она очень мала для мельчайших нанопор, увеличивается в области субмикропор и для микропор перестает зависеть от размера. На основании этого и приведенных выше данных о структуре силикатной керамики и локализации пор, предложена схема залечивания пор разных размеров в этом материале.

Нанопоры, расположенные внутри кристаллитов, залечиваются слабо. Это связано с низкой деформируемостью самих кристаллитов (ковалентные связи), а также с негидростатичностью напряженного состояния на них за счет их неупорядоченной упаковки.

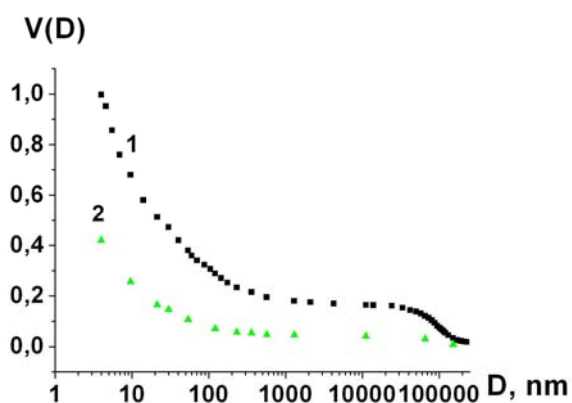


Рис. 15. Интегральные распределения пор по размерам в силикатной керамике. Исходное состояние (1), после воздействия гидростатического давления 1 ГПа (2).

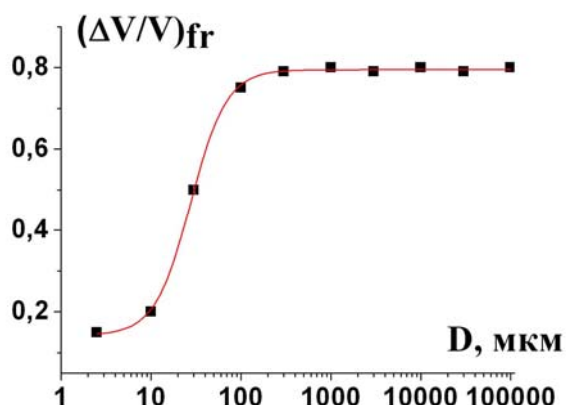


Рис. 16. Зависимость степени залечивания пор в силикатной керамике под действием гидростатического давления 1 ГПа в зависимости от их размера.

Предполагается, что залечивание межкристаллитных микропор происходит за счет сдвига кристаллитов друг относительно друга (между кристаллитами слабые связи). Естественно, эффективность залечивания будет зависеть от соотношения размеров поры и кристаллита – чем больше пора, тем эффективнее ее залечивание по такому механизму. Для самых крупных пор, с размерами больше максимального размера кристаллита, степень залечиваемости уже не зависит от их размера.

Таким образом, залечивание межкристаллитных пор в силикатной керамике происходит, преимущественно, за счет сдвига микрокристаллитов относительно друг друга. Степень залечивания внутрикристаллитных нанопор невелика, возможный механизм этого процесса, по-видимому, близок к реализуемому в АС.

Проведенный в работе анализ изменения структуры материала после воздействия давления показал, что такие важнейшие характеристики силикатной керамики, как степень кристалличности, степень гидратации, размер кристаллитов, не изменились.

Таким образом, главным результатом второго раздела является реализация предложенного подхода к формированию в материалах поровых ансамблей с разными параметрами, но близкими значениями других структурных характеристик.

РАЗДЕЛ 3

Пористость и прочностные свойства твердых тел

Третий раздел диссертации посвящен исследованию влияния ансамблей микропор на прочностные свойства твердых тел. В трех главах этого раздела рассмотрены, во-первых, модель формирования перенапряжений в ансамбле микропор, во-вторых, особенности влияния пор на прочность хрупких и малопластичных твердых тел и, в-третьих, их влияние на прочностные свойства и ползучесть пластичных материалов.

Глава 3.1. Статистика ансамбля микропор и модель формирования перенапряжений.

В первой главе этого раздела на основе эмпирического анализа связи прочностных свойств твердых тел с пористостью делается вывод о необходимости статистического анализа ансамбля микропор. Проведение такого анализа позволило выявить параметры ансамбля, которые характеризуют уровень перенапряжений в материале и, соответственно, его прочностные свойства.

Анализ поровых ансамблей и их эмпирическая связь с прочностью. Экспериментальной основой для такого анализа является набор значений механических характеристик (прочность, микротвердость, эффективный модуль упругости и т.д.) и соответствующие им значения параметров пористости для всех изученных материалов.

Традиционный подход к анализу подобных данных сводится к эмпирическому описанию полученных зависимостей, причем, практически используется только один параметр порового ансамбля – интегральный объем пор в единице объема

тела (пористость P) На рис.17 в виде графиков приведены данные такого типа о влиянии пористости на прочностные свойства некоторых изученных материалов.

Видно, что во всех случаях прочностные характеристики повышаются при уменьшении пористости, однако, вид полученных зависимостей не позволяет делать какие-то выводы о механизме этого влияния.

