Доклады Академии Наук СССР
1952. Том LXXXVII, № 4

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Я. Е. ГЕГУЗИН, Л. О. МАРКОН и Б. Я. ПИНЕС

САМОДИФФУЗИЯ И ВЯЗКОЕ ТЕЧЕНИЕ (СПЕКАНИЕ И КРИП) У СПРЕССОВАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 3 X 1952)

1. С учетом наличия в кристаллической решетке твердых тел некоторого количества «вакансий» (узлов, не замещенных атомами) следует ожидать, что под действием приложенных внешних сил в таких телах должно иметь место диффузионное перемещение атомов (за исключением случая всестороннего растяжения или сжатия, когда тело является сплошным). Действительно, равновесная концентрация «вакансий» (поскольку они образуют слабый, т. е. идеальный раствор) вблизи границы тела, находящегося под давлением P, понижается на величину [1]

$$\Delta C = \frac{P\delta^3}{kT} C_0, \tag{1}$$

где δ — период решетки, C_0 — равновесная концентрация «вакансий» в отсутствие давления.

Если тело имеет, например, форму цилиндра радиуса R и длины L и к торцам его приложено растягивающее напряжение (отрицательное давление) P_2, а на боковые поверхности действует давление $P_1 \neq P_2$, то, согласно сказанному, в нем появится разность равновесных концентраций «вакансий» на торцах и на боковой поверхности:

$$C_2 - C_1 = \frac{P_2 - P_1}{kT} \delta^3 C_0, \tag{2}$$

а с ней и ток «вакансий», т. е. диффузионный ток атомов к торцам тела, величина которого, отнесенная к 1 см² поверхности торцов, за время t составит

$$Q = \frac{D'(C_2 - C_1)}{\delta^3 \lambda} t \frac{2\pi LR}{2\pi R^2} = D' \frac{C_2 - C_1}{\delta^3 \lambda} \frac{L}{R} t; \tag{3}$$

здесь D' — коэффициент самодиффузии «вакансий», связанный с коэффициентом самодиффузии атомов соотношением $D'C_0 = D$; λ — некоторый линейный размер, определяющий градиент концентраций $\frac{C_2 - C_1}{\lambda}$, и $\frac{1}{\delta^3} = N$ — число атомов в единице объема.

Скорость удлинения тела в результате диффузионного перемещения атомов:

$$\frac{1}{t} \frac{\Delta L}{L} = \frac{Q\delta^3}{t} \frac{1}{L} = \frac{D'C_0}{\lambda R} \frac{P_2 - P_1}{kT} \delta^3 = D\delta^3 \frac{(P_2 - P_1)}{kT\lambda R}. \tag{4}$$

Можно рассматривать указанное удлинение как вязкое течение и положить $\frac{1}{t}\frac{\Delta L}{L} = \frac{P_2 - P_1}{\eta}$. Для коэффициента вязкости η из (4) получаем

$$\frac{1}{\eta} = \frac{D\delta}{kT}\frac{\delta^2}{\lambda R}. \tag{5}$$

Формула вида (4) будет определять скорость «диффузионного крипа» (ползучести) и в неоднородном сплошном теле. При этом коэффициент текучести $1/\eta$ оказывается равным:

$$\frac{2}{\eta} \cong \frac{D\delta}{kT}\frac{\delta^2}{ab}, \tag{6}$$

где a и b — некоторые «характеристические» линейные размеры тела или его частей.

Аналогичная (5) формула для $1/\eta$ получается и при решении диффузионной задачи о «спекании» тела со сферическими порами радиуса a, где, как показывает расчет [2] (если рассматривать спекание как вязкое заплывание пор тела),

$$\frac{1}{\eta} \cong \frac{D\delta}{kT}\frac{\delta^2}{a^2}. \tag{6а}$$

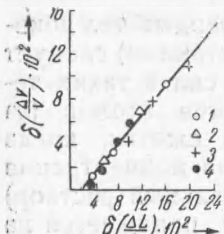

Рис. 1. *1* — Cu, 900°; *2* — Fe, 1100°; *3* — Cu, 18°; *4* — Fe, 18°

Справедливость формулы вида (5) или (6) для кристаллических тел при разных видах напряженного состояния вытекает из сопоставления дифференциальных уравнений вязкого течения с уравнением самодиффузии «вакансий». Последнее уравнение нужно писать в виде:

$$D'\nabla^2 C + M = 0 \tag{7}$$

или

$$\operatorname{div} \mathbf{q} + M = 0, \tag{7а}$$

где M — мощность (распределенного по всему объему) «источника» «вакансий» ($M \cong C_0 - C$); q — поток «вакансий»,

$$\mathbf{q} = D' \operatorname{grad} C. \tag{7б}$$

Из соображений размерности $M \sim D'\Delta C / L^2$ (L — линейный размер и в связи с формулой (1):

$$M \sim \frac{D\delta^3}{kTL^2}\Delta P = \frac{D\delta^3}{kTL^2}(P_0 - P). \tag{7в}$$

Если диффузия вакансий (т. е. атомов) приводит к течению тела, то скорость смещений определяется потоком частиц,

$$\mathbf{v} = \mathbf{u} = \mathbf{q}. \tag{8}$$

Применив к (7а) операцию grad, получаем с учетом (7б), (7в) и (8):

$$\nabla^2 \mathbf{q} + \operatorname{grad} M = \nabla^2 \mathbf{v} - \frac{D\delta^3}{kTL^2}\operatorname{grad} P = 0,$$

что совпадает с частным видом уравнений вязкого течения несжимаемого тела (уравнений Навье — Стокса):

$$\eta\nabla^2 \mathbf{v} - \operatorname{grad} P = 0$$

(при $\mathbf{v} = 0$ и когда скорости малы), если выполнено соотношение $1/\eta = D\delta^3 / kTL^2$.

Отметим, что Я. И. Френкель ([3]) предложил другую формулу для связи $1/\eta$ и D:

$$1/\eta = D\delta/kT. \tag{9}$$

2. Изложенное выше о «диффузионной ползучести» относится к случаю сплошных тел. Важной особенностью случая пористых тел является возможность осуществления «диффузионной ползучести» и при всестороннем внешнем давлении. Если внутренняя поверхность пор свободна от внешнего давления, в элементах тела, граничащих с порами, возникнут разности давлений, численно равные приложенному внешнему давлению $P_{\text{вн}}$. Поскольку на внутренние поверхности пор действует еще «лапласовское» отрицательное давление $P_{\text{л}} = \frac{\sigma}{\rho_1} + \frac{\sigma}{\rho_2} \cong \frac{2\sigma}{\rho}$, где ρ_1 и ρ_2 — радиусы кривизны элементов внутренней поверхности, то в присутствии «всестороннего» внешнего давления (приложенного лишь к внешней поверхности пористого образца) внутренние поверхности пор будут находиться под действием суммарного отрицательного давления $P_{\text{вн}} + P_{\text{л}} \cong P_{\text{вн}} + 2\sigma/\rho$, что приведет (при надлежащих температурах) к диффузионной ползучести и спеканию, причем усадка должна быть усилена в отношении $(1 + P_{\text{вн}}/P_{\text{л}})$ по сравнению со случаем $P_{\text{вн}} = 0$.

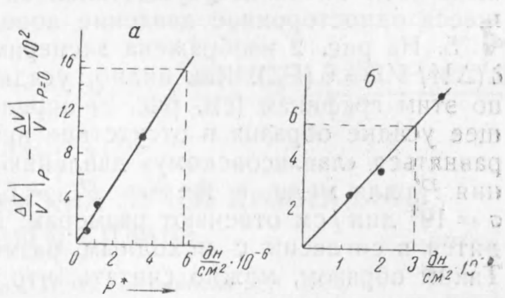

Рис. 2. *а* — для порошка меди, 900°; *б* — для порошка железа, 1100°

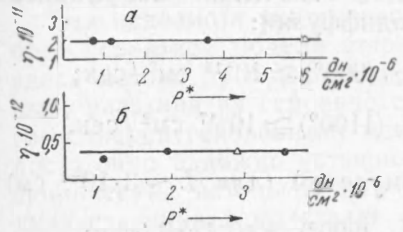

Рис. 3. • — внешнее давление, △ — лапласовское давление. *а* — медь, 900°; *б* — железо, 1100°

3. В излагаемых ниже опытах спекания под давлением образцы подвергались одностороннему сжатию. При этом за счет трения между торцами образца и щеками пресса фактически получалось и всестороннее сжатие, различное по величине в разных элементах тела (убывающее при удалении от торцов). Приложенное одностороннее давление P было эквивалентно некоторому «эффективному» всестороннему давлению P^*. Связь между P и P^* устанавливалась на основании следующих данных. Спеканию подвергались одновременно и совместно два одинаковых образца — один под давлением, другой без приложения давления. Измерялись изменения: 1) уменьшения объема $\delta\left(\frac{\Delta V}{V}\right) = \frac{\Delta V}{V}\Big|_P - \frac{\Delta V}{V}\Big|_{P=0}$ и 2) длины $\delta\left(\frac{\Delta L}{L}\right) = \frac{\Delta L}{L}\Big|_P - \frac{\Delta L}{L}\Big|_{P=0}$, вызванные приложением внешнего давления. Зависимость между $\delta(\Delta V/V)$ и $\delta(\Delta L/L)$ оказалась линейной, причем на одну и ту же прямую укладывались точки для образцов, спрессованных из порошков разных металлов (меди, железа) и спекавшихся при различных температурах, а также для образцов, сжимавшихся под прессом при комнатной температуре (см. рис. 1). Это свидетельствует о том, что количественная связь между $\delta(\Delta V/V)$ и $\delta(\Delta L/L)$, соответствующая отношению P^*/P, определяется «геометрией» образцов, а не физическими давлениями и «механизмом» уплотнения. Из рис. 1 следует, что $\delta(\Delta V/V) = \varepsilon\delta(\Delta L/L)$, причем $\varepsilon = 0{,}6$. Таким образом, приложен-

ному одностороннему давлению P было эквивалентно эффективное всестороннее $P^{*} = 0{,}6\,P$.

4. Подвергавшиеся спеканию образцы имели одинаковую цилиндрическую форму ($l = 4{,}2$ мм, $L = 7{,}5$ мм) и получались прессованием порошков в прессформе с двухсторонним приложением давления. Готовились образцы из порошка электролитической меди и порошка железа, восстановленного из окалины. Начальная пористость образцов была 40%. Спекание осуществлялось в атмосфере водорода. Прилагавшееся одностороннее давление доводилось до 6 кг/см².

5. На рис. 2 изображена экспериментально найденная зависимость $\delta(\Delta V / V) = \varphi(P_{\text{вн}})$. Как видно, усадка линейно зависит от $P_{\text{вн}}$. Если по этим графикам (см. рис. 2) определить значение P', соответствующее усадке образца в отсутствие внешнего давления, то оно должно равняться «лапласовскому» давлению $P \sim 2\sigma / a$. Получающиеся значения P' для меди и железа $P_{\text{Cu}} = 5{,}7$ кг/см²; $P_{\text{Fe}} = 2{,}9$ кг/см² при $\sigma = 10^3$ дин/см отвечают размерам пор $a \cong 2 - 5 \cdot 10^{-4}$ см, что находится в согласии с исходным размером порошков ($20 - 40 \cdot 10^{-4}$ см). Таким образом, можно считать, что эффект усадки от действия внешнего и «лапласовского» давления аддитивен. На рис. 3 приводится расчетное значение коэффициента вязкости $\left(\eta = \frac{P\prime}{(\Delta V / V)}\right)$ в зависимости от давления. Как видно, вязкость от давления практически не зависит.

6. При помощи экспериментально определенных величин η можно вычислить значения коэффициентов самодиффузии по формулам (6) и (9). По формуле Френкеля (9) получаются следующие значения коэффициентов самодиффузии:

$$D_{\text{Cu}}\,(900^\circ) \cong 10^{-16}\ \text{см}^2/\text{сек};$$

$$D_{\text{Fe}}\,(1100^\circ) \cong 10^{-17}\ \text{см}^2/\text{сек}.$$

По формуле (6) (для $L \sim 3 \cdot 10^{-4}$ см):

$$D_{\text{Cu}}\,(900^\circ) \cong 10^{-8}\ \text{см}^2/\text{сек};$$

$$D_{\text{Fe}}\,(1100^\circ) \cong 10^{-9}\ \text{см}^2/\text{сек}.$$

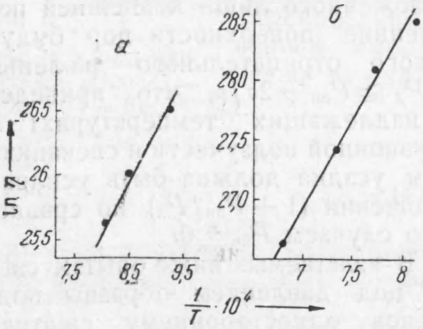

Рис. 4. *а* — для порошка меди; *б* — для порошка железа

Величины коэффициентов самодиффузии, определенные по (9), на 6—7 порядков занижены по сравнению с известными величинами коэффициентов самодиффузии даже для сплошных тел; величины, следующие из (6), на 1—2 порядка повышены по сравнению с «равновесными» значениями (для сплошных тел), что согласуется с ожидаемым понижением энергии активации самодиффузии, связанным с наличием искажений в решетке порошков.

7. Данные о температурной зависимости η, представленные на рис. 4, позволяют определить энергию активации для явления самодиффузии. Она оказалась по результатам наших опытов равной: для прессовок из железных образцов $Q_{\text{Fe}} = 36 \cdot 10^3$ кал/моль, для прессовок из медных образцов $Q_{\text{Cu}} = 12 \cdot 10^3$ кал/моль.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
18 I 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. Я. Пинес, ЖТФ, 16, 737 (1946). [2] Б. Я. Пинес, Уч. зап. Харьк. гос. ун-та, Тр. физ.-мат. фак., г. 3 (1952). [3] Я. И. Френкель, ЖЭТФ, 16, 29 (1946).