

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Л. И. ГАЛЬПЕРИНА, Я. Е. ГЕГУЗИН, Б. Я. ПИНЕС и И. В. СМУШКОВ

**ИСКАЖЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ  
И СПЕКАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 14 XI 1952)

1. При обжиге тел, полученных прессованием металлических порошков, идут, наряду с собственно спеканием (усадкой), также другие процессы приближения системы к термодинамическому равновесию, например рекристаллизация и, что особенно существенно, снятие напряжений и разного рода искажений в кристаллической решетке. Эти процессы могут оказывать влияние на кинетику спекания, поскольку, например, искажения решетки изменяют коэффициент самодиффузий, которым существенно определяется спекание, представляющее эффект диффузионного крипа (под действием сил поверхностного натяжения) (7). Чтобы проследить за ходом процессов снятия напряжений и искажений в образцах из спрессованных металлических порошков, нами были использованы рентгенографические исследования образцов, прошедших разную термическую обработку, и измерения теплоемкости. Снятию искажений сопутствует выделение скрытой избыточной энергии тела, в связи с чем теплоемкость тела при этом процессе должна быть пониженной.

2. Измерение теплоемкости осуществлялось в высокотемпературном адиабатическом калориметре (1-3) при непрерывном нагревании образца, причем определялась не средняя, а истинная теплоемкость в каждой температурной точке. На рис. 1 представлены кривые температурной зависимости эффективной теплоемкости  $c = c(T)$  образцов меди (изготовленных из порошков двух сортов, имевших разный размер зерен) и образцов железа и никеля. Пунктирными линиями нанесены кривые  $c = c(T)$ , соответствующие равновесной теплоемкости. Данные об образцах, условиях измерения, а также значения полной выделившейся энергии и температуры минимума теплоемкости сведены в табл. 1.

Таблица 1

Объект	Средний размер порошинок в $\mu$	Пористость в %	Масса в г	Скорость нагрева в град/мин	Полная выделившаяся энергия в кал/г	$T_{\text{мин}}$ в $^{\circ}$
Медь . . . . .	100	20	19,31	2,0	6,25	350
Медь . . . . .	40—50	35	13,74	2,5	11,25	275
Никель . . . . .	10—20	15	16,91	2,8	14,00	550
Железо . . . . .	30	10	15,10	2,7	12,00	330

Наблюдаемое выделение избыточной энергии соответствует снятию напряжений второго рода (микронапряжений) и искажений решетки (напряжений третьего рода). Изменение энергии вследствие сокращения поверхности пор, как показывает простая оценка, пренебрежимо мало и не могло быть зарегистрировано при имевшейся точности определения  $c$  (3—4%).

3. Рентгенографическому исследованию подвергались цилиндрические образцы (диаметр  $d = 6,2$  мм,  $L = 2$  мм), спрессованные из по-

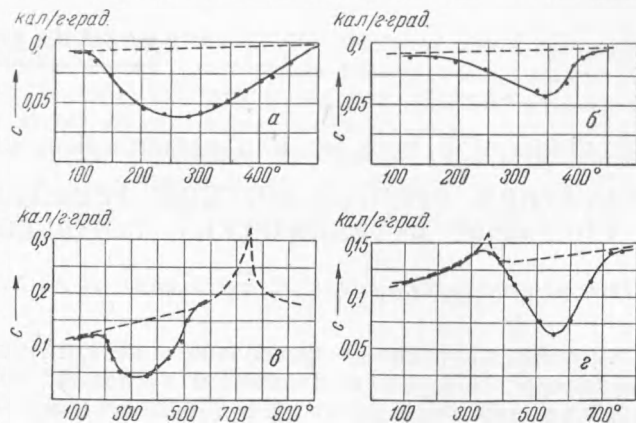


Рис. 1. *a* — медь мелкозернистая, *б* — медь крупнозернистая, *в* — железо, *г* — никель

рошка электролитической меди (40—50  $\mu$ ) и порошка никеля (10—20  $\mu$ ). Отжиг (спекание) образцов осуществлялся в токе водорода в микрокамере с медными стенками, имевшими столь малое тепловое сопротивление, что заданная температура образца устанавливалась за время  $t \approx 15$  сек после погружения камеры в изотермическую ванну. Такое устройство давало возможность осуществлять малые изотермические выдержки при отжиге. Рентгенографирование осуществлялось при помощи острофокусной трубки (4) по методу обратной съемки; фокусировались линии [331] и [420]. Были получены серии рентгенограмм от медных образцов, прошедших отжиг в течение различного времени при температурах 100, 150, 200, 250°, и от никелевых образцов, отжигавшихся при 400°.

В первом приближении в качестве меры величины микронапряжений (напряжений второго рода) принималась разность  $b = B - B_0$ , где  $B$  — полуширина линии [420]  $K_{\alpha}$ , определенная на половине максимума интенсивности;  $B_0$  — таким же образом определенная полуширина линии  $\gamma$  эталона. Когда дублет не был расщеплен (исходный образец), полуширине  $b$  считалось равным  $b = B - B_{\alpha_1} - B_{\alpha_2}$ , где  $B_{\alpha_1}$  и  $B_{\alpha_2}$  — полуширина линий  $K_{\alpha_1}$  и  $K_{\alpha_2}$  эталонного образца. Эталон для серии медных образцов был образец, отжигавшийся при температуре 400° (в серии никелевых образцов эталон получался отжигом при температуре 700°).

Найденные полуширины были использованы для оценки упругой энергии  $V$ , соответствующей микронапряжениям.

На рис. 2 изображена зависимость  $V$  от времени отжига при различных температурах для образцов меди. Исходное значение  $V_0 =$

\* По формуле  $V = \frac{3E}{2(1 + 2\nu)} \left( \frac{\Delta d}{d} \right)^2$ , где  $\left( \frac{\Delta d}{d} \right) = -\text{ctg} \frac{b}{4R}$ ; в нашем случае  $R = 46,6$  см.

$= 4,2 \cdot 10^{-2}$  кал/г по порядку величины такое же, как и по литературным данным для наклепанных образцов<sup>(5,6)</sup>.

4. Графики зависимости  $\ln \Delta b$  от  $\ln t$  (при  $T = \text{const}$ ) (рис. 3) и  $\ln \Delta b$  от  $1/T$  (при  $t = \text{const}$ ) (рис. 4), построенные по данным наших измерений, где  $\Delta b = b_0 - b_t$  — разность полуширин линий исходной ( $b_0$ ) и к моменту отжига  $t$  ( $b_t$ ), могут быть использованы для выяснения кинетики снятия микронапряжений.

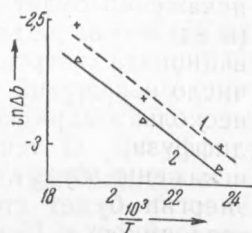
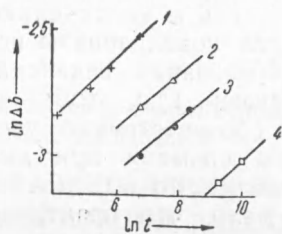
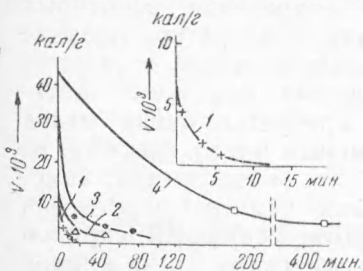


Рис. 2. 1 —  $T = 523^\circ$ , 2 —  $473^\circ$ , 3 —  $423^\circ$ , 4 —  $373^\circ$  Рис. 3. Обозначения кривых те же, что на рис. 2 Рис. 4. 1 — 900 сек., 2 — 360 сек.

Основываясь на прямолинейности графиков (рис. 3 и 4), можно записать:

$$\Delta b = c_1 t^\nu, \quad (1)$$

$$\Delta b = c_1 e^{-\alpha/T}, \quad (2)$$

т. е.

$$\Delta b \cong t^\beta e^{-\alpha/T}. \quad (3)$$

Соотношение (2) делает вероятным, что микронапряжения снимаются путем некоторого диффузионного процесса. В таком случае естественно считать  $\Delta b$  зависящим не раздельно от времени и температуры, а определяемым средней длиной пути самодиффузии  $x \sim \sqrt{Dt}$ :

$$\Delta b = \varphi(Dt). \quad (4)$$

Из (3) и (4)  $D \sim e^{-\alpha/\beta T}$ , что должно совпадать с известным выражением  $e^{-Q/RT}$ , где  $Q$  — энергия активации. Воспользовавшись графиками рис. 3 и 4, можно определить энергию активации процесса снятия микронапряжений:  $Q = R \frac{\alpha}{\beta}$ , где  $\alpha$  и  $\beta$  — тангенсы углов наклона на графиках рис. 3 и 4. Найденное так значение  $Q_k$  для случая прес-совок из медных порошков  $Q_k \text{ Cu} \cong 2 \cdot 10^4$  кал/моль, что близко к значению энергии активации для начальной стадии процесса диффузионного спекания<sup>(7)</sup> ( $Q \cong 1,2 \cdot 10^4$  кал/моль). Этот факт может рассматриваться как подтверждение исходного положения о механизме снятия микронапряжений.

5. Приведенные данные рентгенографических измерений (рис. 2) показывают, что микронапряжения (напряжения второго рода) практически не должны оказывать влияния на процесс собственно спекания (усадки), поскольку последний осуществляется при температурах, значительно превосходящих температуры, при которых полностью снимаются микронапряжения. Этот результат дополняется данными тепловых измерений, показывающих, что выделение подавляющей части скрытой энергии у порошковых прес-совок происходит при нагреве до температур, при которых не осуществляется основной эффект спекания. Таким образом, энергия остаточных искажений решетки, могущих влиять на кинетику спекания, мала по сравнению

с начальной энергией искажений. Полученный вывод не противоречит известному факту повышенной скорости спекания активных порошков (с искаженной решеткой). Найденное выше значение энергии активации диффузионного процесса снятия микронапряжений  $Q_k$  значительно меньше равновесного значения энергии активаций самодиффузии в сплошных телах ( $Q_p = 5,6 \cdot 10^4$  кал/г·моль).

Понижение энергии активации самодиффузии в образцах из спрессованных порошков является указанием на сохранение некоторых остаточных искажений в решетке до высоких температур. Наличие искажений будет приводить к увеличению числа вакансий в решетке (в элементах объема, где локализованы искажения, понижается активационная энергия образования вакансий). Требуется очень малое число искажений (например, 1%), чтобы увеличить число вакансий на несколько порядков и соответственно увеличить коэффициент самодиффузии. С течением времени при высоких температурах и эти искажения будут сниматься, но выделение соответствующей скрытой энергии будет столь мало, что практически не скажется на кривой теплоемкости. Наличие искажений в значительной части объема сказалось бы также в снижении активационных барьеров для перемещения вакансий. Данные наших измерений показывают, что этот эффект практически не должен иметь места.

Харьковский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступило  
18 I 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Sykes, Proc. Roy. Soc., A 148, 422 (1935). <sup>2</sup> П. Л. Грузин, Зав. лаб., № 11 (1938). <sup>3</sup> Я. Е. Гегузин, Б. Я. Пинес, ЖФХ, 25, 1428 (1950). <sup>4</sup> В. Д. Безверхий, Б. Я. Пинес, ЖТФ, 17, в. 12, 1341 (1947). <sup>5</sup> С. Д. Герцрикен, И. И. Дехтяр, ЖЭТФ, 8, 1365 (1938). <sup>6</sup> Ч. С. Барретт, Структура металлов, 1948. <sup>7</sup> Я. Е. Гегузин, Л. О. Маркон, Б. Я. Пинес, ДАН, 87, № 4 (1952).