

05

Влияние адсорбционно-активной среды на эффект квазимикропластической деформации

© Г.Г. Кочегаров

Институт геофизики СО РАН, Новосибирск
E-mail: teleshev@uiggm.nsc.ru

В окончательной редакции 29 октября 2002 г.

Рассмотрено влияние адсорбционно-активной среды (дистиллированной воды, химически нейтральной в нормальных условиях) на ранее обнаруженную и описанную как новое фундаментальное свойство твердых тел необратимую квазимикропластическую неупругость в области деформаций $\varepsilon \approx 10^{-6}$. Исследования, проведенные на цеолитном минерале (гейландите), показали, что адсорбционно-активная среда способствует более интенсивному протеканию квазимикропластической деформации и понижает ее энергетический барьер. При этом физический механизм квазимикропластической деформации под действием среды не изменяется и реализуется в виде единичных структурных релаксаций в области локализации точечных дефектов.

1. Введение. При изучении механических свойств твердых тел в диапазоне значений деформаций $\varepsilon \approx 10^{-6}$, традиционно относимом в литературе к упругой области, нами зарегистрированы в стандартных условиях остаточные (необратимые) деформации материалов [1,2]. Эти деформации, вследствие специфичности их проявления, названы квазимикропластической (КМП) деформацией твердых тел. КМП неупругость наблюдается не только у пластичных поли- и монокристаллов (например, у меди), но и у типично хрупких материалов, в частности у поли- и монокристаллов кварца [1], который относят в литературе к абсолютно хрупким материалам при комнатной температуре [3]. Специфичность проявления механизма КМП неупругости в области весьма малых деформаций материалов, резко различающихся по своим физико-механическим свойствам и природе, позволило отнести ее к фундаментальному свойству твердых тел [1]. В данной работе продолжены эти исследования и проведены эксперименты по установлению возможного

влияния физико-химического (адсорбционного) взаимодействия жидкой фазы с твердым телом на эффект КМП деформации.

Известно, что физико-химическое взаимодействие адсорбционно-активных сред может сильно изменять механические свойства кристаллов и аморфных тел разной природы (проявление эффекта Ребиндера) [4]. Изменение структурно-механических свойств материалов при их адсорбционном взаимодействии со средой под нагрузкой обусловлено увеличением подвижности дислокаций в твердом теле вследствие уменьшения его поверхностной энергии под влиянием среды [5]. Можно было ожидать, что снижение поверхностной энергии твердого тела будет способствовать и более интенсивному протеканию КМП деформации.

2. Методика исследования. Испытания проводились на цеолитном минерале Пашинского месторождения — гейландите. В качестве среды использовалась дистиллированная вода, химически нейтральная по отношению к твердым телам в стандартных условиях (атмосферное давление, температура 25°C), но являющаяся адсорбционно-активной средой для большинства материалов. Деформирование образца проводилось по методу „нагружение–разгрузка“ со ступенчатым возрастанием нагрузки и временем ее воздействия на образец в области $\varepsilon \approx 10^{-6}$, равным 1–2 s. Измерение деформации плоскопараллельной пластинки с линейными размерами $70 \times 5 \times 3$ mm проводилось оптико-механическим методом. Ошибка измерения в области деформаций $\varepsilon \approx 10^{-6}$ составляла $\pm 10\%$ (с увеличением деформации ошибка ее измерения при использованном методе уменьшается). У образца, находящегося под нагрузкой, измерялась общая деформация, а у разгруженного — остаточная (КМП деформация). Измерение деформации проводилось у образца, предварительно высушенного при 105°C („сухой“ образец), а также у образца разной степени насыщения (χ) водой. Признаков ползучести материала при проведении эксперимента не наблюдалось. Подробнее методика испытаний материала описана в [1].

3. Экспериментальные результаты и обсуждение. Влияние адсорбционно-активной среды на эффект КМП деформации показано на рисунке. Из рисунка видно, что насыщение образца цеолита дистиллированной водой приводит к более интенсивному протеканию в нем КМП деформации, чем в сухом образце. При этом увеличение степени насыщения образца водой с $\chi = 0.22$ wt.% до $\chi = 0.91$ wt.% приводит к повышению величины КМП деформации. Вместе с тем адсорбционно-

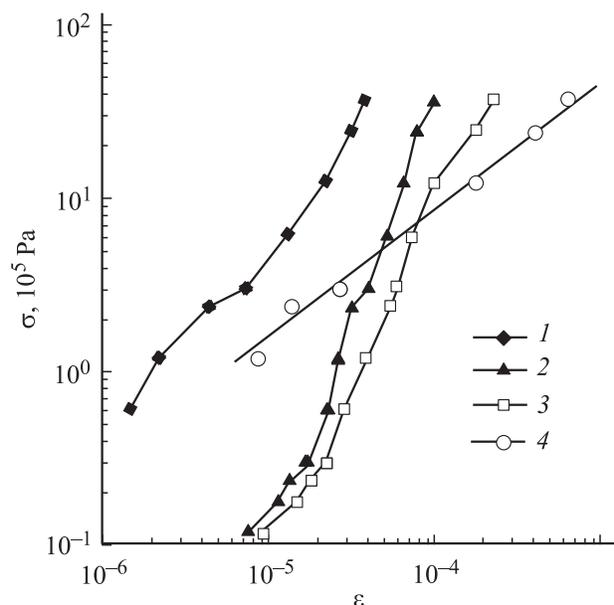


Диаграмма деформирования цеолита $\sigma(\varepsilon)$. Остаточная деформация: 1 — сухого образца, 2 — влажного образца ($\chi = 0.22$ wt.%), 3 — влажного образца ($\chi = 0.91$ wt.%). Упругая деформация 4 — влажного образца ($\chi = 0.91$ wt.%).

активная среда понижает уровень напряжений, при которых начинает проявляться КМП деформация: с $\sigma_d = 6.1 \cdot 10^4$ Pa для сухого образца до $\sigma_w = 1.2 \cdot 10^4$ Pa для образца, насыщенного водой. Экспериментальные результаты показывают также, что в начальной области деформирования влажного образца при напряжениях $\sigma < 1.2 \cdot 10^5$ Pa фиксируются только остаточные деформации без упругого компонента (см. рисунок, кривая 2), а упругие деформации в этом образце начинают регистрироваться при напряжениях $\sigma_e \geq 1.2 \cdot 10^5$ Pa, на порядок превышающих напряжения, при которых наблюдаются остаточные деформации (см. рисунок, зависимость 4).

Цеолиты имеют структуру, образованную из каркаса тетраэдров $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]$. Их каркас сходен с каркасом полевых шпатов, но более открыт: цеолиты обладают пористой структурой, пронизанной полостями

и каналами. Диаметр входа в поры составляет от 0.3 до 0.9 nm [6]. Благодаря этой особенности цеолиты обнаруживают способность к абсорбции молекул, в том числе и органических. На этой особенности основано применение цеолитов как молекулярных сит. Диаметр молекул воды, исходя из расстояния между ближайшими молекулами в структуре льда, можно принять равным 0.276 nm [7]. Вследствие этого цеолит может насыщаться молекулами воды практически по всему объему. При нагревании молекулы воды удаляются без разрушения связей каркаса.

КМП деформация материалов наблюдается при напряжениях, на два порядка меньших напряжения начала микропластического течения пластичных металлов (стартового напряжения движения дислокаций [8]) и на ~ 5 порядков меньших расчетной величины критического напряжения сдвига хрупких ковалентных кристаллов [1]. Оценка плотности энергии КМП деформации материалов показала, что ее величина на 8–10 порядков меньше, чем плотность энергии материала, подвергшегося пластическому течению. Эти данные позволили сделать вывод о том, что КМП деформация протекает по механизму единичных структурных релаксаций на субструктурном уровне, а энергия КМП деформации затрачивается в основном на смещение точечных дефектов (вакансий, атомов внедрения и замещения), находящихся в метастабильном состоянии и являющихся концентраторами напряжений, в более устойчивое структурное положение [2].

Характер механизма КМП деформации под влиянием адсорбционно-активной среды, по-видимому, не меняется. Это можно обосновать тем, что КМП деформация сухого образца проявляется при напряжении, в пять раз превышающем напряжение, при котором регистрируется КМП деформация у влажного образца ($\sigma_d \approx 5\sigma_w$). Следовательно, плотность энергии КМП деформации влажного образца меньше ее плотности энергии в сухом состоянии, что значительно снижает возможность перемещения дислокаций во влажном образце. Таким образом, становится очевидным, что адсорбционно-активная среда понижает энергетический барьер для единичных структурных релаксаций при КМП деформации.

4. Заключение. В адсорбционно-активной среде КМП деформация протекает более интенсивно, что проявляется как в повышении величины деформации в рассмотренном диапазоне напряжений, так и в снижении их уровня, при котором наблюдается деформация. Следовательно, влияние адсорбционно-активной среды (эффект Ребиндера) проявляется

уже на стадии субструктурных изменений в решетке материала, которые предшествуют смещению дислокаций при его деформировании.

Список литературы

- [1] *Кочегаров Г.Г.* // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 17. С. 29–35.
- [2] *Кочегаров Г.Г.* // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 11. С. 41–46.
- [3] *Stokes R.J.* // Fracture. N.Y.—London: Academic, 1972. V. 7. P. 157–165.
- [4] *Rehbinder P.A., Shchukin E.D.* // Progr. in Surface Sci. 1972. V. 3. Pt 2. P. 97–139.
- [5] *Кочегаров Г.Г.* // ДАН. 2001. Т. 376. № 3. С. 324–327.
- [6] *Краткая химическая энциклопедия* / Отв. ред. И.Л. Кнунянц. М.: Сов. энциклопедия, 1964. Т. 3. С. 280.
- [7] *Физический энциклопедический словарь* / Гл. ред. Б.А. Введенский. М.: Сов. энциклопедия, 1960. Т. 1. С. 289.
- [8] *Дударев Е.Ф.* Микропластическая деформация и предел текучести поликристаллов. Томск: Изд. Том. ун-та, 1988. 25 с.