

Термоактивационный анализ сверхпластической деформации Vt_2O_3 -керамики

© Н.Г. Зарипов

Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук,

450001 Уфа, Россия

E-mail: zaripov@anrb.ru

(Поступила в Редакцию 11 февраля 2000 г.)

Определены энергии активации для обычной горячей и сверхпластической деформаций Vt_2O_3 -керамики. Показано, что действие различных механизмов деформации приводит к значительным изменениям энергии активации пластического течения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-03-33077) и ФЦП "Интеграция" (проект № А0004).

Известно [1–3], что при переходе различных материалов в состояние сверхпластичности начинают действовать специфические механизмы деформации, которые обеспечивают достижение больших пластических деформаций без разрушения. Обычно действие того или иного механизма деформации определяется с использованием комплекса методик исследований: микроструктурные наблюдения, изучение деформационного рельефа и тонкой структуры материалов, ряд интегральных методик (например, по изменению кристаллографической текстуры). В некоторых случаях может быть весьма полезным термоактивационный анализ пластической деформации. Этот метод широко применяется для анализа пластической деформации керамических материалов [4–8], так как для них обычно затруднено проведение полного комплекса микроструктурных исследований, особенно тонкой структуры с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии. Поэтому экспериментальное определение энергии активации пластической деформации может позволить получить важную информацию об атомных механизмах и процессах, контролирующих процесс диффузии ионов в керамических материалах.

Однако в литературе отсутствует сопоставительный анализ определения действующих механизмов деформации каких-либо керамических материалов прямыми методами и из результатов термоактивационного анализа. Экспериментальное получение достаточно четкой корреляции между механизмами и энергией активации пластической деформации позволило бы во многих случаях ограничиться только анализом механических свойств для трактовки действующих механизмов деформации.

В данной работе представлены результаты определения кажущейся энергии активации для обычной горячей и сверхпластической деформаций Vt_2O_3 -керамики и их корреляция с экспериментально определенными механизмами деформации.

Ранее [9,10] было показано, что модельная Vt_2O_3 -керамика при определенных температурно-скоростных условиях показывает все признаки сверхпластического течения. Экспериментально определено, что доминирующим

механизмом деформации в условиях сверхпластичности является процесс зернограничного проскальзывания, вклад которого в общую деформацию составляет около 80% [9]. Действие такого специфического механизма деформации должно привести и к существенным изменениям в термоактивационных параметрах, однако к настоящему времени такие данные для этого материала в литературе отсутствуют.

1. Материалы и методики экспериментов

Образцы для исследований были получены из поликристаллического порошка Vt_2O_3 с размером частиц 10–100 μm горячим прессованием при температуре 650°C и давлении 500 МПа. Механические испытания проводились на сжатие при температурах 600, 625 и 650°C в диапазоне скоростей деформации 10^{-2} – 10^{-5} s^{-1} . Фазовый состав определяли методами дифференциально-термического анализа и методом рентгеноструктурного анализа в температурном интервале 20–800°C.

Определение кажущейся энергии активации проводили, исходя из анализа феноменологических уравнений сверхпластической деформации. Обычно скорость сверхпластической деформации $\dot{\epsilon}$ на установившейся стадии течения описывается известным уравнением [1–4]

$$\dot{\epsilon} = \frac{AD_0Gb}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \quad (1)$$

где σ — приложенное напряжение, G — модуль сдвига, D_0 — предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии, Q — кажущаяся энергия активации, b — вектор Бюргерса, d — размер зерна и A , p , n — постоянные безразмерные коэффициенты. Если допустить, что в достаточно узком температурном интервале модуль сдвига изменяется в очень ограниченных пределах и керамические материалы имеют стабильный размер зерен, то уравнение скорости деформации упрощается и имеет вид

$$\dot{\epsilon} = K\sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \quad (2)$$

где K — коэффициент, учитывающий постоянные параметры. Из этого уравнения для постоянной приложенной нагрузки (в случае ползучести) кажущуюся энергию активации можно определить как

$$Q = -kn\partial \ln \dot{\epsilon} / \partial (1/T). \quad (3)$$

В условиях активного нагружения для одинаковых скоростей деформации формула выглядит как

$$Q = -kn\partial \ln \sigma / \partial (1/T). \quad (4)$$

Таким образом, экспериментальное определение кажущейся энергии активации при некоторых допущениях, изложенных выше, можно проводить по следующей формуле:

$$Q = kn \ln \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \right) \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}. \quad (5)$$

2. Результаты экспериментов и их обсуждение

Микроструктура Bi_2O_3 -керамики в исходном горячепрессованном состоянии состоит из равноосных зерен со средним размером $8-10 \mu\text{m}$. После деформации в условиях сверхпластичности ($T = 650^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{s}^{-1}$) [9], где значение коэффициента скоростной чувствительности напряжения течения m достигает значения 0,4, даже после $\epsilon = 75\%$ зерна практически сохраняют свою равноосность, их размер существенно не меняется (рис. 1). Это позволяет принимать коэффициент $p = 1$ в уравнении (1) и описывать процесс деформации через уравнение (2).

Дифференциально-термический и высокотемпературный рентгенофазовый анализы показали, что при нагреве

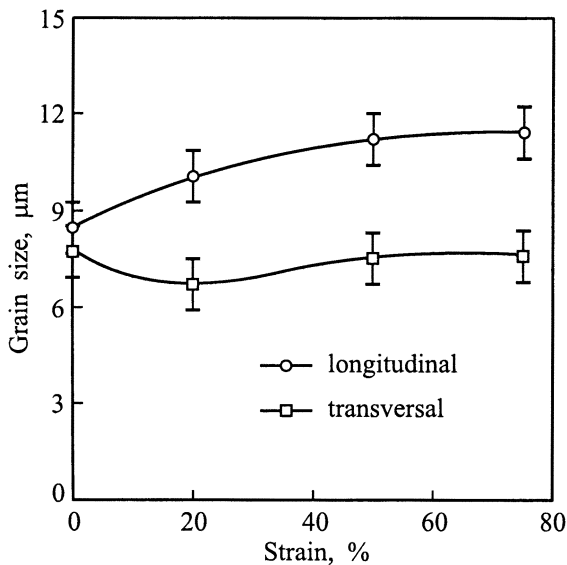


Рис. 1. Зависимость размера зерен Bi_2O_3 -керамики от степени деформации при сверхпластической деформации ($T = 650^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{s}^{-1}$).

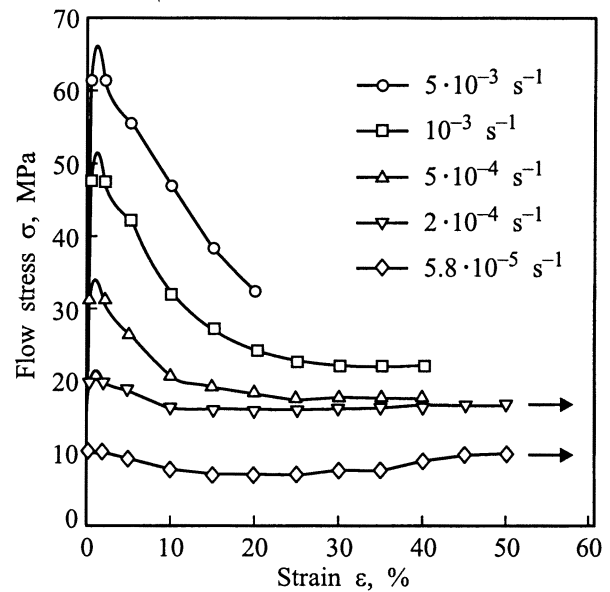


Рис. 2. Кривые напряжения–деформации Bi_2O_3 -керамики при различных скоростях деформации ($T = 650^\circ\text{C}$).

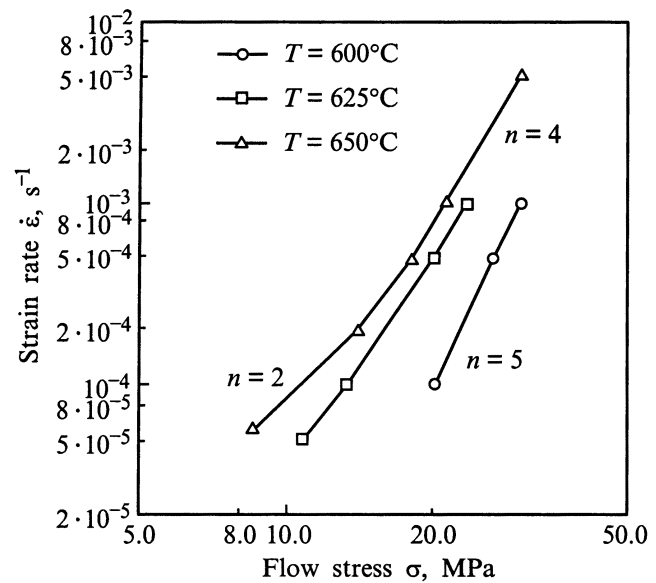


Рис. 3. Зависимость напряжения течения Bi_2O_3 -керамики от скорости деформации.

до температуры плавления и охлаждении Bi_2O_3 -керамика претерпевает несколько фазовых превращений, однако при нагреве и охлаждении в области температур $20-715^\circ\text{C}$ (ниже температуры плавления и температуры перехода $\alpha \rightarrow \delta$) имеется только однофазная область (низкотемпературная моноклинная α -модификация [9]). Таким образом, температурный интервал проведения экспериментов соответствует только одной области.

Зависимость напряжения течения от степени деформации (кривые $\sigma - \epsilon$) Bi_2O_3 -керамики при $T = 650^\circ\text{C}$ сильно зависит от скорости деформации. Как видно из рис. 2,

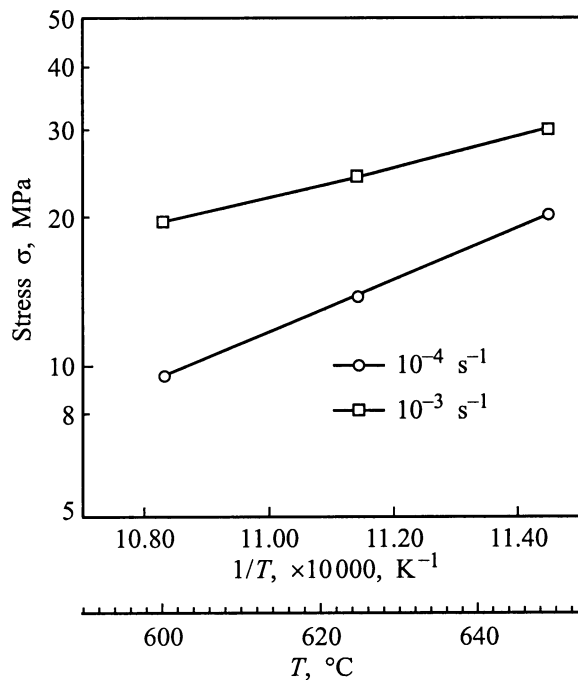


Рис. 4. Кривые $\ln \sigma - 1/T$ V_2O_3 -керамики при различных скоростях деформации.

пиковое напряжение течения уменьшается с уменьшением скорости деформации. При скоростях деформации выше 10^{-4} s^{-1} после достижения пика напряжения течения наблюдается резкое снижение напряжения течения, после чего наступает установившаяся стадия деформации, где напряжение течения практически не зависит от степени деформации. При скоростях деформации 10^{-4} s^{-1} и менее начальный пик напряжения течения исчезает, кривые $\sigma - \varepsilon$ имеют вид, характерный для сверхпластической деформации металлов и интерметаллидов [2,3]. В общем степень деформации $\varepsilon = 25 - 30\%$ практически для всех скоростей деформации можно принять как начало установившейся стадии и значения напряжения течения при этих степенях деформации использовать для определения энергии активации.

Скоростная зависимость напряжения течения на установившейся стадии деформации (после $\varepsilon = 30\%$) имеет различный характер в зависимости от температуры (рис. 3). Как видно, при температурах 600 и 625°C во всем исследованном интервале скоростей деформации показатель напряжения течения n практически постоянен и равен 4–5. С увеличением температуры до 650°C в интервале скоростей деформации $\dot{\varepsilon} = 5 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ коэффициент n уменьшается до 2.5 (т.е. коэффициент $m = 1/n$ увеличивается до 0.4), однако в интервале более высоких скоростей ($\dot{\varepsilon} = 10^{-3} - 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) его значение сохраняется также высоким ($n \cong 4$). Энергия активации Q , определенная из наклона кривых $\ln \sigma - 1/T$ (рис. 4), существенно различается для сверхпластической и горячей деформаций. Для сверхпластической деформации ее значение составляет 228 kJ/mol, для горячей деформации — 415 kJ/mol.

Различия в энергии активации могут быть связаны с различием механизмов, действующих в условиях обычной горячей и сверхпластической деформаций. При обычной горячей деформации (высокие скорости и/или низкие температуры) деформация главным образом происходит путем внутризеренного дислокационного скольжения. Об этом свидетельствуют микроструктурные исследования и изучение тонкой структуры керамики [10]. При таких скоростях деформации имеет место формирование субзеренной структуры и дислокационных стенок и происходит измельчение микроструктуры.

В условиях сверхпластической деформации основным механизмом деформации является зернограничное проскальзывание [1–3,9,10]. В этом случае даже после 75% деформации зерна сохраняют свою равноосность, размер зерен практически не меняется, происходит смещение предварительно нанесенных рисок на границах зерен, наблюдается небольшая плотность дислокаций.

Таким образом, большие различия между энергиями активации для обычной горячей и сверхпластической деформаций могут быть связаны с действием различных механизмов деформации в V_2O_3 -керамике. При наличии литературных данных о параметрах диффузии элементов можно достаточно надежно установить процессы, контролирующие процесс деформации.

Список литературы

- [1] М.В. Грабский. Структурная сверхпластичность металлов. Металлургия, М. (1975). 280 с.
- [2] О.А. Кайбышев. Сверхпластичность промышленных сплавов. Металлургия, М. (1984). 280 с.
- [3] О.А. Kaibyshev. Superplasticity of Alloys. Intermetallides and Ceramics. Springer, Berlin (1992). 254 p.
- [4] A.H. Chokshi. Mater. Sci. Technol. **7**, 7, 469 (1991).
- [5] P.C. Panda, R. Raj, P.E.D. Morgan. J. Amer. Ceram. Soc. **68**, 10, 522 (1985).
- [6] F. Wakai, S. Sakaguchi, Y. Matsuno. Adv. Ceram. Mater. **1**, 3, 259 (???)
- [7] K.R. Venkatachari, R.J. Raj. J. Amer. Ceram. Soc. **69**, 2, 135 (1986).
- [8] Y. Maehara, T.G. Langdon. J. Mater. Sci. **25**, 2275 (1990).
- [9] Н.Г. Зарипов, О.А. Кайбышев, О.М. Колногоров. ФТТ **33**, 8, 2114 (1993).
- [10] N.G. Zaripov, O.M. Kolnogorov, L.V. Petrova. Mater. Sci. Forum. **170–172**, 397 (1994).