

УДК 669: 544

МОДЕЛЬ ДИФФУЗИОННОЙ АННИГИЛЯЦИИ ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ПОР В ПРОЦЕССЕ ГОРЯЧЕГО ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ

© 2025 г. А. И. Епишин^a, *, Д. С. Лисовенко^b, **, М. И. Алымов^a

^aИнститут структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мержанова РАН, Черноголовка, Россия

^bИнститут проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва, Россия

*E-mail: a.epishin2021@gmail.com, **e-mail: lisovenk@ipmnet.ru

Поступила в редакцию 01.08.2024 г.

После доработки 07.08.2024 г.

Принята к публикации 08.08.2024 г.

Предложена диффузионная модель растворения газонаполненных сферических пор в твердом теле в процессе горячего изостатического прессования (ГИПа). Полагается, что при нагружении твердого тела внешним давлением поверхность пор испускает вакансии, в результате чего поры сокращаются в размере. Рассматриваются два специальных случая: поры с постоянным количеством нерастворимого газа и поры с газом, диффузионно растворяющимся в окружающем пору материале. В первом случае повышающееся внутреннее давление газа в поре сначала замедляет процесс сокращения поры и в итоге его полностью останавливает, когда внутреннее давление газа в поре становится равным сумме внешнеприложенного давления ГИПа и лапласова давления, обусловленного поверхностным натяжением поры. Во втором случае внутреннее давление газа в поре быстро понижается вследствие растворения газа в окружающем пору материале и поэтому сжатие поры не останавливается. При достижении субмикронного размера сжатие поры резко ускоряется под действием возрастающего лапласова давления и в итоге пора аннигилирует.

Ключевые слова: газонаполненные поры, горячее изостатическое прессование, диффузия, вакансии, монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов

DOI: 10.31857/S1026351925010071, EDN: TADOIQ

1. Введение. В большинстве технологий производство материалов и изделий из них сопровождается образованием пористости, которая является крайне нежелательным структурным дефектом. Поры инициируют разрушение, поскольку при нагружении у их поверхности происходит концентрация напряжений. Особенно опасна пористость в условиях циклического усталостного нагружения, когда реверсивные пластические деформации

приводят к локальному накоплению пластического повреждения материала, его охрупчиванию, зарождению усталостных трещин и последующему разрушению. Высокая пористость характерна для материалов и изделий, получаемых методом порошковой металлургии [1, 2], в том числе при использовании таких современных технологий как селективное лазерное плавление SLM (Selective Laser Melting) [3] и электронно-лучевое плавление EBM (Electron Beam Melting) [4]. Но даже в тех случаях, когда используемая технология обеспечивает низкий уровень пористости, она может быть очень опасна. Например, лопатки авиационных газотурбинных двигателей (турбины высокого давления горячего тракта) направленно кристаллизуют из никелевых жаропрочных сплавов в виде монокристаллов, которые содержат микропоры с объемным содержанием $\approx 0.2\%$ [5]. Однако эта низкая микропористость многократно снижает усталостную прочность монокристаллических лопаток [6–8], и поэтому должна быть залечена.

Для снижения уровня пористости в изделиях их подвергают горячему изостатическому прессованию ГИП (англ. HIP – Hot Isostatic Pressing), однако результат этой технологической обработки существенным образом зависит от газосодержания внутри пор. Если в порах имеется газ, то при их сжатии давление газа согласно закону Бойля–Мариотта повышается, что замедляет или полностью останавливает процесс аннигиляции пор. Кроме того, сжатие газонаполненной поры ГИПом может вызывать реверсивный ее рост при последующей выдержке материала при высоких температурах, как, например, наблюдали в титановом сплаве Ti-6Al-4V [9]. Коллеги из Кембриджского университета полагают [10], что в монокристаллах никелевых жаропрочных сплавов поры, закрытые ГИПом, могут снова открыться в условиях высокотемпературной ползучести, что спровоцирует разрушение. Следует отметить, что газонаполненные несплошности являются значительно более опасными структурными дефектами, чем вакуумные, как это следует из критерия разрушения твердых тел с газонаполненными дефектами, предложенного в работе [11].

Для обеспечения полного и необратимого закрытия пор при ГИПе параметры этого технологического процесса (температура T , давление p_e , длительность t) должны быть тщательно оптимизированы. Для физически обоснованной оптимизации этих параметров требуются развитие адекватных физических и математических моделей, объясняющих механизм аннигиляции пор при ГИПе и описывающих кинетику этого процесса. В настоящее время предложено два основных механизма аннигиляции изолированных пор при ГИПе: механизм закрытия пор путем пластической деформации [7, 8, 12–16] и механизм диффузионного растворения пор [13, 16–20]. Целью настоящей работы было дальнейшее развитие диффузионной модели [19], в которой полагается, что при нагружении твердого тела внешним давлением поверхность пор испускает вакансии, в результате чего поры сокращаются в размере. В модифицированной модели полагается, что поры не вакуумные как в [19], а содержат газ. При этом рассматриваются два специальных случая: поры с постоянным количеством нерастворимого газа и поры с газом, диффузионно растворяющимся в окружающем пору материале. Предполагается,

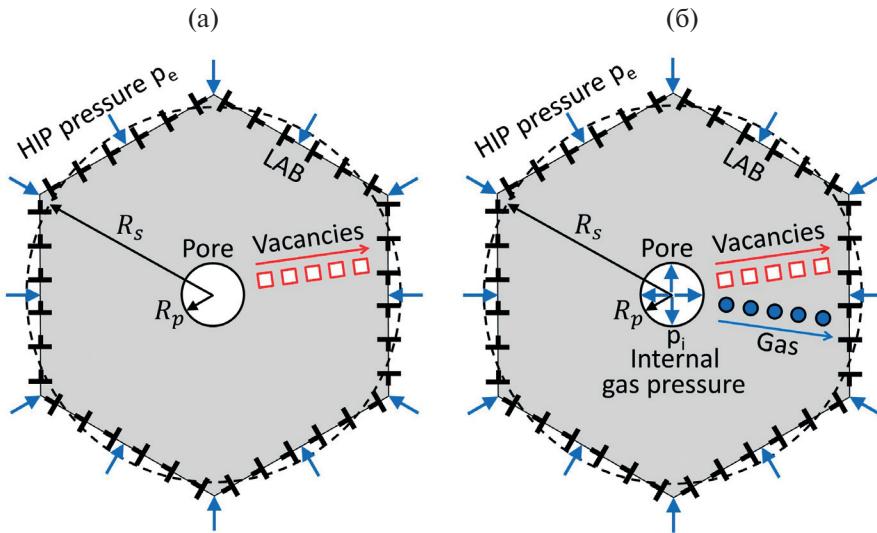


Рис. 1. Вакансационная модель растворения газонаполненных пор при ГИПе: субзерно радиусом R_s с центральной сферической порой радиусом R_p , ограниченное малоугловой границей МУГ (LAB), состоящей из краевых дислокаций. На субзерно действует давление ГИПа p_e , газ в поре находится под давлением p_i . Ваканси и атомы газа диффундируют от поры к МУГ. (а) Вакуумная пора. (б) Пора, содержащая газ.

что предложенные модели могут быть полезны для предсказания кинетики аннигиляции пор в процессе ГИПа.

2. Моделирование аннигиляции газонаполненных пор при ГИПе. Развивающаяся ниже модель растворения газонаполненных пор в процессе ГИПа является дальнейшим развитием вакансационной модели [19], первоначально предложенной для монокристаллов никелевых жаропрочных сплавов. В этой модели полагается, что вакуумная пора, расположенная в центре субзерна, растворяется путем эмиссии вакансий, которые диффундируют от поры к малоугловой границе (МУГ, англ. LAB = Low Angle Boundary) субзерна и конденсируясь там на краях экстраплоскостей краевых дислокаций уменьшают объем субзерна, см. рис. 1а. Следует при этом отметить, что предложенная модель также справедлива и для поликристаллической структуры, где зерна разделены большими угловыми границами. Движущая сила диффузии вакансий обусловлена разностью давления ГИПа p_e и давления внутри поры p_i , $\Delta p = p_e - p_i$. В [19] полагается, что поры являются вакуумными, т.е. $p_i = 0$, тогда как в настоящей работе полагается, что в порах имеется газ и $p_i \neq 0$, см. рис. 1б. Будем ниже считать, что рассматриваемый материал является металлом, при этом рассмотрим два специальных случая. Первый – когда пора содержит постоянное количество нерастворимого в металле газа. Второй – когда молекулы газа диссоциируют на поверхности металла на атомы и затем диффундируют в металл. В этом случае вакансационное растворение поры сопровождается растворением содержащегося в поре газа в окружающем ее металле. При описании растворения газа в металле, аналогично [13], будет использоваться закон Сивертса.

2.1. Кинетика вакансационного растворения поры, содержащей постоянное количество газа. Термодинамическая движущая сила вакансационного растворения пор вызвана следующими причинами. Вследствие внутреннего давления внутри поры p_i и поверхностного натяжения поры γ_M (индекс M означает металл) равновесная концентрация вакансий у поры c_p^v отличается от таковой в объеме металла c_0^v :

$$c_p^v = c_0^v \exp\left(\frac{-p_i + 2\gamma_M / R_p}{kT} V_{at}\right) \approx c_0^v \left(1 + \frac{-p_i + 2\gamma_M / R_p}{kT} V_{at}\right), \quad (2.1)$$

где R_p – радиус поры, V_{at} – объем атома металла, k – постоянная Больцмана и T – абсолютная температура в градусах Кельвина. Отсюда и далее $[c^v]$ = число вакансий/ м^3 .

Вследствие внешнего давления ГИПа p_e равновесная концентрация вакансий у МУГ субзерна равна

$$c_s^v = c_0^v \exp\left(\frac{-p_e V_{at}}{kT}\right) \approx c_0^v \left(1 - \frac{p_e V_{at}}{kT}\right). \quad (2.2)$$

Здесь индекс s означает *subgrain Surface*.

В связи с тем, что решение рассматриваемой нестационарной задачи громоздко для упрощения математических выкладок предположим, что радиальное распределение концентрации вакансий $c^v(r, t)$ имеет квазистационарный вид, как это следует из 2-го закона Фика

$$D^v \Delta c^v(r, t) = 0, \quad (2.3)$$

где D^v – коэффициент диффузии вакансий.

В сферических координатах уравнение (2.3) имеет вид:

$$\Delta c^v(r, t) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial c^v(r, t)}{\partial r} \right] = 0. \quad (2.4)$$

Его решение

$$c^v(r, t) = \frac{A(t)}{r} + B(t). \quad (2.5)$$

Для простоты записи далее временную переменную t в большинстве случаев будем опускать. Где A и B – постоянные интегрирования, определяемые граничными условиями:

$$c_p^v = c^v(R_p), \quad (2.6)$$

$$c_s^v = c^v(R_s), \quad (2.7)$$

Здесь c_p^v и c_s^v – соответственно концентрации вакансий у поверхности поры и МУГ, R_p и R_s – соответственно радиусы поры и субзерна.

Подставляя граничные условия (2.6), (2.7) в (2.5), получаем радиальное распределение концентрации вакансий:

$$c^v(r) = c_p^v + \left(c_s^v - c_p^v \right) \frac{R_s}{R_s - R_p} \left(1 - \frac{R_p}{r} \right), \quad (2.8)$$

и соответствующий концентрационный градиент:

$$\nabla c^v(r) = \frac{\partial c^v(r)}{\partial r} = \frac{c_s^v - c_p^v}{R_s - R_p} \frac{R_s R_p}{r^2}. \quad (2.9)$$

Концентрационный градиент у поверхности поры равен:

$$\nabla c^v(R_p) = \frac{c_s^v - c_p^v}{R_s - R_p} \frac{R_s}{R_p}. \quad (2.10)$$

Согласно 1-ому закону Фика плотность потока вакансий у поверхности поры определяется соотношением:

$$j_v = -D_v^M \nabla c^v(R_p), \quad (2.11)$$

где D_v^M – коэффициент диффузии вакансий в металле.

Из (2.10), (2.11) следует:

$$j_v = -D_v^M \frac{c_s^v - c_p^v}{R_s - R_p} \frac{R_s}{R_p}. \quad (2.12)$$

Уравнение (2.12) есть известное решение LeClaire для диффузионного потока между двумя концентрическими свободными поверхностями с равномерным распределением концентраций вакансий, соответственно c_p^v и c_s^v , в пределах каждой поверхности.

Вакационный поток (2.12) уменьшает объем поры со скоростью

$$\frac{dV_p}{dt} = -V_{at} j_v 4\pi R_p^2. \quad (2.13)$$

Коэффициент диффузии вакансий D_v^M и коэффициент самодиффузии атомов металла D_M^M связаны следующим соотношением:

$$D_v^M = D_M^M / \xi V_{at} c_0^v. \quad (2.14)$$

Подставляя (2.12), (2.14) в (2.13) и учитывая, что объем сферической поры равен $V_p = 4\pi R_p^3/3$, получаем уравнение для скорости уменьшения радиуса поры:

$$\frac{dR_p}{dt} = \frac{D_M^M}{\xi} \frac{c_s^v - c_p^v}{c_0^v} \frac{R_s}{R_p(R_s - R_p)}. \quad (2.15)$$

После подстановки разности концентраций $c_s^v - c_p^v$ из (2.1), (2.2), и учитывая закон Бойля–Мариотта $p_i R_p^3 = p_{i,0} R_{p,0}^3$ получаем дифференциальное уравнение 1-го порядка, описывающее кинетику уменьшения радиуса поры R_p во времени:

$$\frac{dR_p}{dt} = \frac{D_M^M V_{at}}{\xi k T} \left(-p_e - \frac{2\gamma_M}{R_p} + p_{i,0} \frac{R_{p,0}^3}{R_p^3} \right) \frac{R_s}{R_p(R_s - R_p)}. \quad (2.16)$$

Здесь $R_{p,0}$ и $p_{i,0}$ – соответственно начальные радиус поры и давление в поре.

В случае низкой объемной доли пор f_p радиус субзерна R_s уменьшается в процессе ГИПа незначительно, но если f_p велико, то изменение радиуса субзерна следует учесть исходя из условия постоянства объема металла в субзерне:

$$\frac{4}{3}\pi(R_s^3 - R_p^3) = \frac{4}{3}\pi(R_{s,0}^3 - R_{p,0}^3), \quad (2.17)$$

где $R_{s,0}$ – начальный радиус субзерна. Откуда следует:

$$R_s = (R_{s,0}^3 - R_{p,0}^3 + R_p^3)^{1/3}. \quad (2.18)$$

Далее будем рассматривать лишь частный случай низкой объемной доли пор, характерный для монокристаллов никелевых жаропрочных сплавов и полагать, что $R_s = R_{s,0}$. Например, при полной аннигиляции пор объемной долей $f_p = 0.2\%$, относительное уменьшение радиуса субзерна R_s составляет $\approx 0.07\%$.

В никеле и никелевых жаропрочных сплавах величина поверхностной энергии γ_{Ni} невелика, $\sim 2 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ [22, 23], и поэтому Лапласово давление $p_L = 2\gamma_{Ni}/R_p$, действующее на пору, значительно лишь при малых величинах R_p . При таком значении γ_{Ni} гиперболическая зависимость $p_L = f(R_p)$ резко идет вверх при достижении критического радиуса $R_p^* \sim 0.5 \text{ мкм}$. В процессе ГИПа никелевых жаропрочных сплавов с вакуумными порами поры медленно сокращаются в размере под действием внешнего давления, но по достижении размера, близкого к критическому R_p^* , быстро схлопываются под действием поверхностного натяжения. Поэтому в работах [19, 20] при оценке общего времени закрытия вакуумных пор последней быстрой фазой, а следовательно, и членом $2\gamma_{Ni}/p_i$, пренебрегали.

Сделав подобное допущение в уравнении (2.17), покажем, что в этом случае оно имеет аналитическое решение. Полагая $2\gamma_{Ni}/p_i$, уравнение (2.16) принимает вид:

$$\frac{dR_p}{dt} = \frac{D_M^M V_{at}}{\xi k T} \left(-p_e + p_{i,0} \frac{R_{p,0}^3}{R_p^3} \right) \frac{R_s}{R_p(R_s - R_p)}. \quad (2.19)$$

После преобразований получаем:

$$\frac{1}{R_s} \frac{R_p(R_p - R_s)}{1 - \frac{p_{i,0}}{p_e} \frac{R_{p,0}^3}{R_p^3}} dR_p = \frac{D_M^M V_{at} p_e}{\xi k T} dt \quad (2.20)$$

или

$$\frac{1}{R_s} \frac{R_p^5 - R_s R_p^4}{R_p^3 - \frac{p_{i,0}}{p_e} R_{p,0}^3} dR_p = \frac{D_M^M V_{at} p_e}{\xi k T} dt. \quad (2.21)$$

Вводя обозначения

$$Z^3 = \frac{p_{i,0}}{p_e} R_{p,0}^3, \quad (2.22)$$

$$K = \frac{D_M^M V_{at} p_e}{\xi k T}, \quad (2.23)$$

формула (2.21) принимает вид:

$$\frac{1}{R_s} \frac{R_p^5 - R_s R_p^4}{R_p^3 - Z^3} dR_p = K dt. \quad (2.24)$$

Чтобы получить аналитическое выражение для времени сокращения радиуса пор с $R_{p,0}$ до R_p (2.24) нужно проинтегрировать

$$t = \frac{1}{K} [J(R_p) - J(R_{p,0})], \quad (2.25)$$

где

$$J(R_p) = \frac{1}{R_s} \int \frac{R_p^5 - R_s R_p^4}{R_p^3 - Z^3} dR_p. \quad (2.26)$$

Интегрируя (2.26), получаем:

$$\begin{aligned} J(R_p) &= \frac{1}{3R_s} \left[R_p^3 + Z^3 \ln(R_p^3 - Z^3) \right] - \frac{R_p^2}{2} + \\ &+ \frac{Z^2}{6} \ln \frac{R_p^2 + ZR_p + Z^2}{(R_p - Z)^2} - \frac{Z^2}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2R_p + Z}{Z\sqrt{3}}. \end{aligned} \quad (2.27)$$

См. Двайт [24], формулы (168.51) и (168.41), а также (169.11). Таким образом, формулы (2.25) и (2.27) определяют аналитическую функцию $t=f(R_p)$.

При $p_{i,0}=0$ решение (2.25) и (2.27) принимает вид:

$$t = \frac{1}{K} \left(\frac{R_p^3 - R_{p,0}^3}{3R_s} - \frac{R_p^2 - R_{p,0}^2}{2} \right) = \frac{R_p^2 - R_{p,0}^2}{2K} \left[2 \frac{R_p^2 + R_p R_{p,0} + R_{p,0}^2}{3R_s(R_p + R_{p,0})} - 1 \right]. \quad (2.28)$$

Из второго выражения в (2.28) видно, что в случае низкой объемной доли пор, когда $R_p \ll R_s$, первый член в квадратных скобках много меньше единицы и поэтому (2.28) можно записать в виде:

$$R_p^2 = R_{p,0}^2 - 2Kt. \quad (2.29)$$

Это решение совпадает с таковым полученным ранее в [19] для вакуумных пор с низкой объемной долей.

Проведем численные вычисления для монокристаллического никелево-жаропрочного сплава CMSX-4 [25], широко используемого в западных

странах для литья лопаток авиационных газотурбинных двигателей и стационарных энергетических газовых турбин.

В настоящее время отсутствуют достоверные данные о содержании газа в порах монокристаллов никелевых жаропрочных сплавов. Этот вопрос обсуждался на 3-ем Международном Европейском Симпозиуме Eurosупераллоев. Однако в ходе дискуссии консенсуса достичь не удалось: ряд участников, аргументируя тем, что производство монокристаллических лопаток является вакуумной технологией, утверждали, что газа в порах нет, другие же утверждали, что в порах имеется некоторое количество газа. В качестве косвенных аргументов в пользу второго утверждения могут служить следующие факты. В работе [20] методом высокоразрешающей компьютерной томографии было обнаружено, что в процессе промышленного ГИПа большие поры сокращаются в размере, но полностью не аннигилируют. Было предположено, что причиной неполной аннигиляции пор может быть наличие в них газа. В работе [26] после неполного цикла ГИПа были обнаружены большие поры, окруженные мелкими порами-сателлитами, соединенными каналами с большими порой. Было предположено, что такая конфигурация пор может быть следствием сжатия газонаполненной поры неправильной формы, образовавшейся в процессе направленной кристаллизации в межосном пространстве, куда сегрегируют атомы примесей.

При проведении расчетов будем исходить из тех же предположений, что и в [26]. В этой работе полагалось, что азот и кислород, имеющиеся в сплаве CMSX-4 согласно сертификату производителя, соответственно в концентрациях $2 \cdot 10^{-4}$ мас. %, полностью сконцентрированы в порах. Согласно [26] в этом предельном случае парциальные давления азота и кислорода в порах соответственно равны 8 и 7 МПа, а их суммарное давление – 15 МПа.

При проведении вычислений использовали следующие исходные данные. Режим ГИПа промышленно используемый американской фирмой Howmet Alcoa для монокристаллических лопаток из сплава CMSX-4: температура $T=1288$ °C, давление $p_e=103$ МПа.

Согласно результатам высокоразрешающей компьютерной томографии [20] типичный размер пор в полностью термообработанном сплаве CMSX-4 составляет $R_{p,0}=5$ мкм (диаметр $D_{p,0}=10$ мкм), а объемная доля пор – $f_{p,0}=0.21$ об. %. Из соотношения $f_{p,0}=(R_{p,0}/R_s)^3$ получаем радиус субзерна $R_s=39$ мкм.

Коэффициент самодиффузии никеля измеряли в работе [27]

$$D_{\text{Ni}}^{\text{Ni}} = \exp \left[\frac{(-287000 - 69.8 \cdot T), \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}}{RT} \right], \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}, \quad (2.30)$$

где T – абсолютная температура в Кельвинах, $R=8.314$ Дж·моль⁻¹К⁻¹ – универсальная газовая постоянная. Из (2.30) следует, что при температуре ГИПа $T=1288$ °C $D_{\text{Ni}}^{\text{Ni}}(1288$ °C) = $5.54 \cdot 10^{-14}$ (м²·с⁻¹). Корреляционный фактор ГЦК кристаллов ξ , как отмечалось выше, равен 0.781 [21]. Постоянная Больцмана $k=1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹.

Средний атомный объем в сплаве CMSX-4 рассчитывали с учетом температурной зависимости линейного термического расширения этого сплава, измеренной в [28]

$$\varepsilon_T(T) = b + cT + d \cdot \exp(eT), \quad (2.31)$$

где T – температура в градусах Цельсия. Параметры уравнения (2.32) равны: $b = -7.75 \cdot 10^{-4}$, $c = 1.11 \cdot 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $d = 3.38 \cdot 10^{-4}$ и $e = 2.54 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Средний атомный объем в сплаве CMSX-4 при температуре T равен

$$V_{at}(T) = V_{at}(20 \text{ }^{\circ}\text{C}) \cdot [1 + \varepsilon_T(T)]^3, \quad (2.32)$$

где $V_{at}(20 \text{ }^{\circ}\text{C}) = a^3/4$ – атомный объем при комнатной температуре. Здесь a – параметр элементарной ячейки сплава CMSX-4 при $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, равный $0.3592 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ [29], и 4 – число атомов в элементарной ячейке ГЦК решетки.

Расчеты проводились для разных величин давления в поре, от гипотетически максимального 15 МПа до 0 МПа (вакуум). Основная часть вычислений была сделана с использованием дифференциального уравнения (2.16), которое решали методом Эйлера. Для сравнения выборочно использовалось аналитическое решение (2.25) и (2.27). При этом сначала рассчитывался текущий радиус поры $R_p(t)$, а затем исходя из величины $R_p(t)$ текущее давление газа в поре $p_i(t) = p_{i,0} R_{p,0}^3 / R_p^3(t)$. Результаты расчетов представлены на рис. 2.

На рис. 2а представлены графики зависимости диаметра поры D_p от времени ГИПа t для разных величин начального давления в поре $p_{i,0}$. Видно, что вакуумные поры с $p_{i,0} = 0$ постоянно уменьшаются в размере и полностью аннигилируют после ≈ 44 мин ГИПа. При этом кривая $D_p = f(t)$, рассчитанная с использованием аналитического решения (2.25) и (2.27), (штриховая черная линия) практически совпадает с кривой $D_p = f(t)$, рассчитанной путем решения дифференциального уравнения (2.16) (сплошная жирная желтая линия). Удовлетворительное совпадение для кривых, рассчитанных разными методами, наблюдается также при $p_{i,0} = 15$ МПа.

Для газонаполненных пор кривые $D_p = f(t)$ имеют другой вид. На первой стадии ГИПа поры сокращаются в размере, но потом скорость их сокращения замедляется и процесс сжатия останавливается по достижении некоторого минимального размера $D_{p,\min}$, определяемого величиной начального давления в поре $p_{i,0}$: чем выше $p_{i,0}$ тем больше $D_{p,\min}$. Из уравнения (2.16) следует, что сокращение поры прекращается, когда сумма внешнего давления p_e и лапласова давления $p_L = 4\gamma_{\text{Ni}}/D_p$, сжимающих пору, уравновешивается противодействующим им внутренним давлением газа в поре p_i , т.е. выполняется условие:

$$\Delta p = p_e + p_L - p_i = p_e + 4\gamma_{\text{Ni}}/D_p - p_{i,0} D_{p,0}^3/D_p^3 = 0. \quad (2.33)$$

Решение уравнения (2.33) можно записать в виде:

$$p_{i,0} = f(D_{p,\min}) = \frac{p_e D_{p,\min}^3 + 4\gamma_{\text{Ni}} D_{p,\min}^2}{D_{p,0}^3}. \quad (2.34)$$

График зависимости $D_{p,\min} = f(p_{i,0})$, рассчитанный с использованием (2.34), представлен на рис. 2в. Видно, что при $p_{i,0}$ равном 15 МПа пора с исходным диаметром 10 мкм сжимается до предельного диаметра ≈ 5 мкм, а для того чтобы сжать такую пору до субмикронного размера $p_{i,0}$ должно быть менее 100 кПа, см. вставку на рис. 2в.

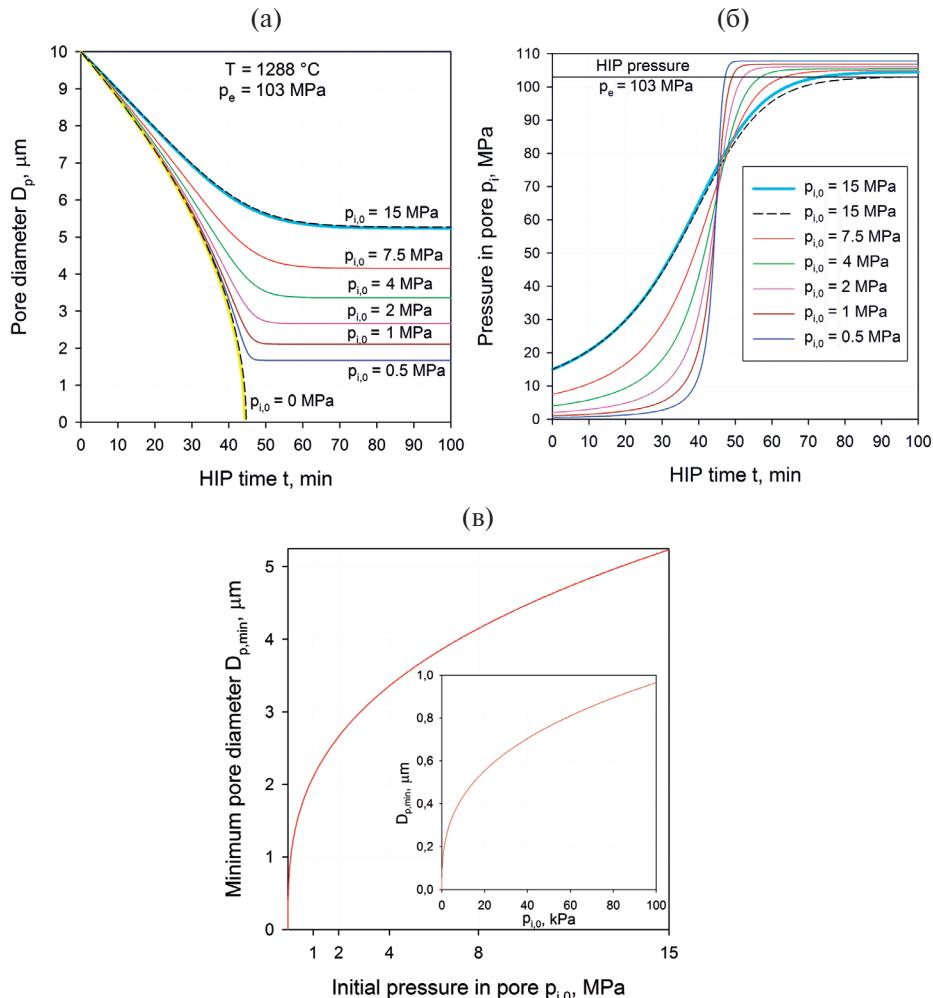


Рис. 2. Изменение диаметра поры D_p (а) и давления внутри поры p_i (б) в процессе ГИПа ($T = 1288^\circ\text{C}$, $p_e = 103 \text{ MPa}$) при различном исходном давлении газа внутри поры $p_{i,0}$ в никелевом сплаве. Исходный диаметр поры – 10 мкм. Цветные сплошные линии – численное решение дифференциального уравнения (2.16), черные штриховые – аналитическое решение (2.25) и (2.27). (в) Зависимость предельного диаметра $D_{p,\min}$ поры от $p_{i,0}$.

На рис. 2б показано как давление внутри поры p_i изменяется в процессе ГИПа. Видно, что p_i повышается, достигая предельной величины $p_{i,\max}$, которая определяется уравнением равновесия:

$$p_{i,\max} = p_e + p_L = p_e + 4\gamma_{Ni}/D_{p,\min}. \quad (2.35)$$

Из (2.35) следует, что $p_{i,\max}$ превышает p_e на величину лапласова давления, которое тем больше, чем меньше $D_{p,\min}$, т.е. чем меньше исходное давление в поре $p_{i,0}$.

На рис. 2б черная штриховая кривая $p_i = f(t)$, рассчитанная аналитически для $p_{i,0} = 15$ МПа, близка к таковой, жирной голубой кривой, рассчитанной путем решения дифференциального уравнения (2.16). Однако на аналитической кривой $p_{i,\max} = p_e$ поскольку в аналитическом решении пренебрегается лапласовым давлением p_L .

3. Диффузионная аннигиляция газонаполненной поры, сопровождающаяся растворением газа в металле. При сокращении газонаполненной поры, сопровождающейся растворением газа в металле, уменьшение ее размера происходит, как и в предыдущем случае, за счет испускания вакансий поверхностью поры. Поэтому кинетика уменьшения радиуса поры R_p во времени также описывается уравнением (2.16). Однако в рассматриваемом случае давление газа в поре p_i ниже, чем это следует из закона Бойля–Мариотта и поэтому в уравнении (2.16) нужно подставить текущее значение p_i , величина которого, обусловлена как сжатием поры, так и растворением содержащегося в поре газа:

$$\frac{dR_p}{dt} = \frac{D_M^M V_{at}}{\xi k T} \left(-p_e - \frac{2\gamma_M}{R_p} + p_i \right) \frac{R_s}{R_p(R_s - R_p)}. \quad (3.1)$$

Понижение давления в поре p_i происходит путем диффузионного оттока газа от поры, который подчиняется тем же законам, что и диффузия вакансий, см. уравнения (2.3)–(2.12) выше. Поэтому уравнение для плотности потока газа из поры j_g имеет такой же вид, как и (2.12):

$$j_g = -D_g^M \frac{c_s^g - c_p^g}{R_s - R_p} \frac{R_s}{R_p}, \quad (3.2)$$

где D_g^M – коэффициент диффузии газа в металле, c_p^g и c_s^g – концентрации газа у поры и МУГ в $\text{г}/\text{м}^3$.

Согласно закону Сивертса концентрация газа в металле у поверхности поры равна:

$$c_p^g(p_i) = c^g(p_{atm}) \sqrt{\frac{p_i}{p_{atm}}}, \quad (3.3)$$

где p_i – давление газа в поре, а p_{atm} – давление газа, например, атмосферное p_{atm} , при котором измерялась его растворимость в металле $c^g(p_{atm})$.

Величину концентрации газа c_s^g у МУГ на краю субзерна рассчитывали, учитывая накопление исходящего из пор газа в металле, см. формулу (4.9) в приложении.

При растворении газа в окружающем пору металле поток газа из поры j_g^g уменьшает массу количества газа в поре m_p^g со скоростью

$$\frac{dm_p^g}{dt} = -j_g 4\pi R_p^2. \quad (3.4)$$

Подставляя выражение (3.2) для j_g в (3.4), получаем:

$$\frac{dm_p^g}{dt} = 4\pi D_g^M \frac{c_s^g - c_p^g}{R_s - R_p} R_s R_p. \quad (3.5)$$

Согласно уравнению состояния идеального газа масса газа в поре объемом V_p равна:

$$m_p^g = \mu^g \frac{p_i V_p}{RT} = \frac{4\pi}{3} \frac{\mu^g}{RT} R_p^3 p_i, \quad (3.6)$$

где μ^g — молярная масса газа.

Подставляя (3.6) в (3.5), дифференцируя и учитывая (3.3), получаем дифференциальное уравнение 1-го порядка, описывающее кинетику изменения давления газа в поре p_i во времени:

$$\frac{dp_i}{dt} = 3 \frac{RTD_g^M}{\mu_g} \left(c_s^g - c^g(p_{atm}) \sqrt{\frac{p_i}{p_{atm}}} \right) \frac{R_s}{R_p^2(R_s - R_p)} - 3 \frac{p_i}{R_p} \frac{dR_p}{dt}. \quad (3.7)$$

В правой части полученного уравнения первый отрицательный член ($c_s^g - c_p^g < 0$) описывает понижение давления в поре вследствие растворения газа в металле, тогда как второй положительный член ($dR_p/dt < 0$) описывает повышение давления в поре вследствие уменьшения ее размеров.

Уравнения (3.1) и (3.7) образуют систему 2-х дифференциальных уравнений 1-го порядка, которые определяют кинетику сокращения газонаполненной поры, которая испускает вакансии и атомы газа в процессе ГИПа:

$$dR_p/dt = f(R_p, p_i), \quad (3.8)$$

$$dp_i/dt = f(R_p, dR_p/dt, p_i). \quad (3.9)$$

Сокращение радиуса поры R_p за счет испускания вакансий описывается уравнением (3.8), тогда изменение давление газа в поре p_i , которое препятствует сокращению поры, описывается уравнением (3.9).

В случае наличия в поре смеси n газов, p_i в уравнении (3.8) должно быть равно сумме парциальных давлений всех газов $p_i = p_{i,1} + p_{i,2} + \dots + p_{i,n}$, а для описания кинетики измерения парциальных давлений для каждого газа отдельно должно быть записано уравнение типа (3.9):

$$dp_{i,1}/dt = f(R_p, dR_p/dt, p_{i,1}),$$

$$dp_{i,2}/dt = f(R_p, dR_p/dt, p_{i,2}),$$

...

$$dp_{i,n}/dt = f(R_p, dR_p/dt, p_{i,n}).$$

Анализ кинетики сокращения размера пор с растворяющимся газом проводили так же, как и ранее для сплава CMSX-4, и использовали те же исходные данные. Расчет проводили раздельно для двух газов с помощью метода Рунге–Кутта: азота и кислорода, которые присутствуют как примеси в сплаве CMSX-4 согласно сертификату фирмы изготовителя. Для проверки полученных данных методом Рунге–Кутты система дифференциальных уравнений (3.1) и (3.7) решалась численно в Maple.

При расчете использовали следующие характеристики этих газов. Согласно [26], в случае, если имеющиеся в сплаве CMSX-4 азот и кислород полностью сконцентрированы в порах, их парциальные давления в порах соответственно

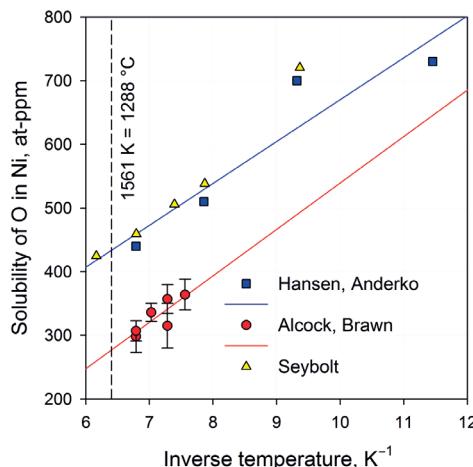


Рис. 3. Температурная зависимость растворимости О в твердом Ni. Данные Seybolt получены оцифровкой графика на рис. 6 из [33].

равны 8 и 7 МПа. Для упрощения сравнения результатов расчета будем полагать, что исходные давления каждого из этих газов в поре равны 7.5 МПа. Результаты для азота и кислорода будут сравниваться с результатами, полученными ранее для нерастворимого в металле газа (аргона) того же исходного давления 7.5 МПа.

Как известно, молекулярные веса μ^g : азота – 28 г/моль, кислорода – 32 г/моль.

Экспериментальные данные о растворимости газов в твердых металлах весьма противоречивы и демонстрируют большой разброс. Согласно [30], данные по растворимости азота в твердом никеле изменяются в пределах от $5 \cdot 10^{-6}$ ат. [31] до $2 \cdot 10^{-5}$ ат. [32] в интервале температур 800–1200 °С. В настоящих расчетах для температуры ГИПа 1288 °С будет использоваться величина $c^N(p_{atm}) = 2 \cdot 10^{-5}$ ат. = 37.5 г/м³ при $p_{atm} = 0.1$ МПа. Концентрацию в г/м³ рассчитывали как $c_{at} A^g / V_{at}$, где A^g – ат. масса газа и V_{at} – средний ат. объем в сплаве, см. (2.32).

Растворимость кислорода в твердом никеле исследовали в разных работах. Согласно результатам работы [33], температурная зависимость растворения кислорода в никеле положительная, $dc^O/dT > 0$, тогда как согласно [34–36] эта зависимость обратная, $dc^O/dT < 0$, см. рис. 3. Поскольку в большинстве справочной литературы приводится обратная зависимость $dc^O = f(T)$, то исходя из данных [34–36] примем $c^O(p_{atm}) = 3.5 \cdot 10^{-4}$ ат. = 750 г/м³. Из приведенных данных следует, что растворимость кислорода в никеле более чем на порядок выше, чем азота.

Согласно [37] коэффициент диффузии азота в никеле определяется зависимостью:

$$D_N^{Ni} = 4.6 \cdot 10^{-5} \exp\left(-\frac{1.3 \text{ эВ}}{kT}\right), \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}, \quad (3.10)$$

где $k = 8.617 \cdot 10^{-5}$ эВ · К⁻¹. Из (3.10) следует $D_N^{Ni}(1288 \text{ } ^\circ\text{C}) = 2.92 \cdot 10^{-9}$, м² · с⁻¹.

Согласно [38] коэффициент диффузии азота в никелевом сплаве Ni20Cr2Ti равен

$$D_N^{Ni-alloy} = 4.7 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{125\,720 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}}{RT}\right), \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}. \quad (3.11)$$

Из (3.11) следует $D_N^{Ni-alloy}(1288 \text{ }^\circ\text{C}) = 2.90 \cdot 10^{-10}, \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Таким образом, диффузия азота в никелевом сплаве на порядок медленнее, чем в чистом никеле.

Коэффициент диффузии кислорода в никеле измеряли в работе [33]:

$$D_0^{Ni} = 4.9 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{164\,000 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}}{RT}\right), \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}. \quad (3.12)$$

Из (3.12) следует: $D_0^{Ni}(1288 \text{ }^\circ\text{C}) = 1.58 \cdot 10^{-11}, \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Диффузия кислорода в никеле на два порядка медленнее, чем азота в никеле, и на порядок медленнее, чем азота в никелевом сплаве.

Результаты расчетов представлены на рис. 4. Из рис. 4а видно, что давление газа в порах очень быстро понижается вследствие быстрого растворения газа в металле. Для азота в никеле время растворения составляет всего 0.25 с, для азота в сплаве Ni20Cr2Ti и кислорода в никеле – около 2.5 с. Такая быстрая скорость растворения этих газов обусловлена высокими величинами их коэффициентов диффузии в никеле и его сплавах при температуре ГИПа 1288 °C. Полученный результат согласуется с длинной диффузии этих

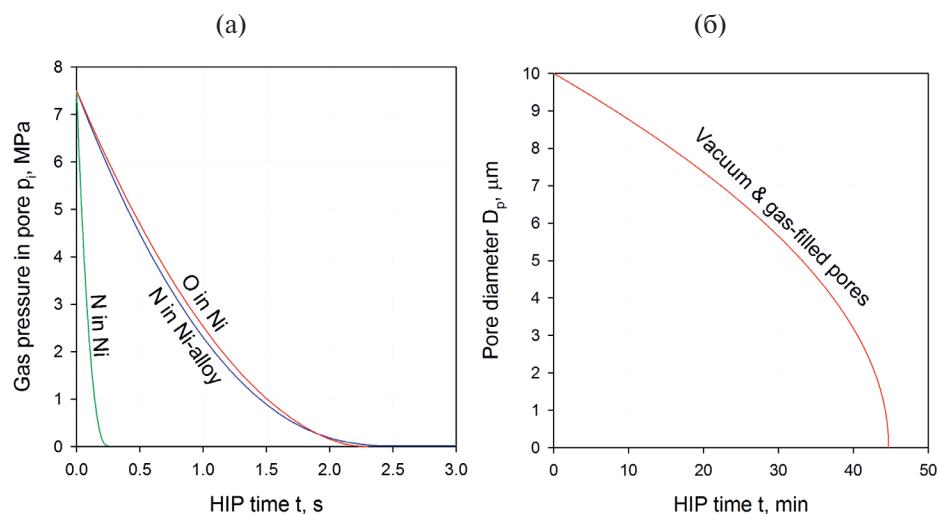


Рис. 4. Кинетика эволюции вакуумных пор и пор с растворимыми в никеле газами (N и O) в процессе ГИПа при температуре $T = 1288 \text{ }^\circ\text{C}$ и внешнем давлении $p_e = 103 \text{ МПа}$. Расчет с учетом растворения газа (кислород, азот) в окружающем пору металле. (а) Изменение давления газа в порах. (б) Изменение размера пор. Начальный диаметр пор – 10 мкм, начальное давление газа в газонаполненных порах – 7.5 МПа.

газов, следующей из решения задачи о диффузии в полуограниченную область $L^g = 2(D^g t)^{1/2}$. Подставляя в эту формулу численные значения D^g и полученных времен растворения t получаем $L_{Ni}^N(t=0.25 \text{ с}) = 23.5 \text{ мкм}$, $L_{Ni20CrTi}^N(t=2.5 \text{ с}) = 53.9 \text{ мкм}$ и $L_{Ni}^O(t=2.5 \text{ с}) = 12.6 \text{ мкм}$, что по порядку величины соответствует средней длине диффузии при полном равномерном заполнении металлической оболочки газом, равной $L_{av}^g = 0.75(R_s^4 - R_p^4)/(R_s^3 - R_p^3) - R_p = 22.3 \text{ мкм}$. Вследствие быстрого растворения азота и кислорода в никеле и его сплавах при температуре ГИПа 1288 °C присутствие этих газов в порах не оказывают существенного влияния на кинетику аннигиляции пор и поэтому кривые сжатия $D_p = f(t)$ этих и вакуумных пор практически совпадают, см. рис. 4б.

4. Приложение. Расчет c_s^g из условия постоянства количества газа в системе пора и металл.

Согласно (2.8) распределение газа в металле субзерна имеет следующий вид:

$$c^g(r) = c_p^g + (c_s^g - c_p^g) \frac{R_s}{R_s - R_p} \left(1 - \frac{R_p}{r}\right). \quad (4.1)$$

Средняя концентрация газа в металле субзерна равна:

$$\bar{c}^g = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi(R_s^3 - R_p^3)} \int_{R_p}^{R_s} c^g(r) 4\pi r^2 dr. \quad (4.2)$$

Подставляя (4.1) в (4.2), интегрируя и преобразовывая, получаем

$$c_s^g = \frac{2\bar{c}^g(R_s^3 - R_p^3) - c_p^g R_p(R_s^2 + R_s R_p - 2R_p^2)}{R_s(2R_s^2 - R_s R_p - R_p^2)}. \quad (4.3)$$

Масса газа в металле субзерна равна

$$m_M^g = \bar{c}^g \frac{4}{3}\pi(R_s^3 - R_p^3). \quad (4.4)$$

Из (4.4) следует:

$$\bar{c}^g = \frac{m_M^g}{\frac{4}{3}\pi(R_s^3 - R_p^3)}. \quad (4.5)$$

Подставляя (4.5) в (4.3), получаем:

$$c_s^g = \frac{\frac{3}{2\pi}m_M^g - c_p^g R_p(R_s^2 + R_s R_p - 2R_p^2)}{R_s(2R_s^2 - R_s R_p - R_p^2)}. \quad (4.6)$$

Массу газа в металле можно рассчитать, если известны массовая концентрация газа c_{wt}^g в материале и плотность материала ρ , например из сертификата фирмы производителя.

Масса газа в материале равна:

$$m^g = c_{wt}^g \rho \frac{4}{3} \pi R_s^3. \quad (4.7)$$

Текущую массу газа в металле получаем путем вычитания из m^g текущую массу газа в поре, определяемую соотношением (3.6):

$$m_M^g = c_{wt}^g \rho \frac{4\pi}{3} R_s^3 - \frac{4\pi}{3} \frac{\mu^g}{RT} R_p^3 p_i = \frac{4\pi}{3} \left(c_{wt}^g \rho R_s^3 - \frac{\mu^g}{RT} R_p^3 p_i \right). \quad (4.8)$$

Подставляя (4.8) в (4.6), окончательно получаем:

$$c_s^g = \frac{2 \left(c_{wt}^g \rho R_s^3 - \frac{\mu^g}{RT} R_p^3 p_i \right) - c_p^g R_p \left(R_s^2 + R_s R_p - 2R_p^2 \right)}{R_s (2R_s^2 - R_s R_p - R_p^2)}. \quad (4.9)$$

Никелевые жаропрочные сплавы, производимые американской фирмой Cannon-Muskegon (торговая марка CMSX), содержат азот и кислород, каждый в концентрации $c_{wt}^g = 2 \cdot 10^{-4}$ мас. %. Плотность сплава CMSX-4 при температуре T равна:

$$\rho(T) = \rho(20^\circ C) \cdot [1 + \varepsilon_T(T)]^{-3}, \quad (4.10)$$

где $\rho(20^\circ C) = 8.7$ г/см³ – плотность при комнатной температуре и $\varepsilon_T(T)$ – температурная зависимость термического расширения сплава, определяемая уравнением (2.31).

5. Выводы. Усовершенствована модель вакансационной аннигиляции сферических пор в монокристаллическом или поликристаллическом твердом теле в процессе его горячего изостатического прессования (ГИПа). В то время как предшествующая модель рассматривала только вакуумные поры, новая модифицированная модель рассматривает поры, содержащие газ. Рассматриваются два специальных случая: поры с постоянным количеством нерастворимого газа и поры с газом, диффузионно растворяющимся в окружающем пору материале.

В качестве примера с использованием модифицированной модели построены графики зависимостей кинетики аннигиляции пор в процессе ГИПа монокристаллического никелевого жаропрочного сплава CMSX-4. Показано, что в случае нерастворимого газа повышающееся внутреннее давление газа в поре сначала замедляет процесс сокращения поры и в итоге его полностью останавливает, когда давление внутреннее давление газа в поре становится равным сумме внешнеприложенного давления ГИПа и лапласова давления, обусловленного поверхностным натяжением поры. Если же газ растворяется в металле, то его давление в поре быстро понижается и поэтому сжатие поры не останавливается. При достижении субмикронного размера сжатие поры резко ускоряется под действием возрастающего лапласова давления и в итоге пора аннигилирует.

Полученные уравнения могут быть использованы для моделирования аннигиляции изолированных пор и в других материалах и изделиях из них, например, получаемых методами аддитивных технологий.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-19-00126).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Альмов М.И., Шустов В.С., Касимцев А.В., Жигунов В.В., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А. Синтез нанопорошков карбида титана и изготовление пористых материалов на их основе // Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6. № 1–2. С. 122–127.
2. Гнедовец А.Г., Зеленский В.А., Анкудинов А.Б., Альмов М.И. Высокопористый никель с иерархической структурой, синтезированный в процессе спекания-испарения металлического нанопорошка и порообразователя // ДАН. 2019. Т. 484. № 4. С. 64–67.
<https://doi.org/10.31857/S0869-56524844436-440>
3. Jeon T.J., Hwang T.W., Yun, H.J. et al. Control of porosity in parts produced by a direct laser melting process // Appl. Sci. 2018. V. 8. P. 2573.
<https://doi.org/10.3390/app8122573>
4. Galarraga H., Lados D.A., Dehoff R.R. et al. Effects of the microstructure and porosity on properties of Ti-6Al-4V ELI alloy fabricated by electron beam melting (EBM) // Additive Manufacturing. 2016. V. 10. P. 47–57.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2016.02.003>
5. Епшин А.И., Альмов М.И. Определение объемной доли микропористости в монокристаллах никелевых жаропрочных сплавов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 11. С. 32–40.
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-II-32-40>
6. Fullagar K.P.L., Broomfield R.W., Hulands M. et al. Aero engine test experience with CMSX-4® alloy single-crystal turbine blades // J. Eng. Gas Turbines Power. 1996. V. 118. P. 380–388.
<https://doi.org/10.1115/1.2816600>
7. Epishin A., Fedelich B., Link T. et al. Pore annihilation in a single-crystal nickel-base superalloy during hot isostatic pressing: Experiment and modelling // Mater. Sci. Eng. A. 2013. V. 586. P. 342–349.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.08.034>
8. Epishin A.I., Link T., Fedelich B. et al. Hot isostatic pressing of single-crystal nickel-base superalloys: Mechanism of pore closure and effect on mechanical properties // MATEC Web of Conf. 2014. V. 14. P. 08003.
<https://doi.org/10.1051/matecconf/20141408003>
9. Kosonen T., Kakko K., Raitanen N. Evaluation of pore re-opening after HIP in LPBF Ti-6Al-4V // Powder Metallurgy. 2021. V. 64. № 5. P. 425–433.
<https://doi.org/10.1080/00325899.2021.1928997>
10. Reed R.C., Cox D.C., Rae C.M.F. Damage accumulation during creep deformation of a single crystal superalloy at 1150°C // Mater. Sci. Eng. A. 2007. V. 448. № 1–2. P. 88–96.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.11.101>
11. Морозов Е.М., Альмов М.И. Разрушающее давление в микродефектах консолидированных материалов // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2021. Т. 501. № 1. С. 56–58.
<https://doi.org/10.31857/S2686953521060091>

12. Sofronis P., McMeeking R.M. Creep of power-law material containing spherical voids // J. Appl. Mech. V. 59. № 2S. P. S88–S95.
<https://doi.org/10.1115/1.2899512>
13. Левинский Ю.В. Поведение замкнутых пор на заключительной стадии спекания // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2008. № 4. С. 36–55.
14. Prasad M.R.G., Gao S., Vajragupta N., Hartmaier A. Influence of trapped gas on pore healing under hot isostatic pressing in nickel-base superalloys // Crystals. 2020. V. 10. P. 1147.
<https://doi.org/10.3390/cryst10121147>
15. Ruffini A., Bouar Y. Le, Finel A., Epishin A.I. et.al. Dislocations interacting with a pore in an elastically anisotropic single crystal nickel-base superalloy during hot isostatic pressing // Comp. Mater.s Sci. 2022. V. 204. P. 111118.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.111118>
16. Feldmann T., Fedelich B., Epishin A. Simulation of hot isostatic pressing in a single-crystal ni base superalloy with the theory of continuously distributed dislocations combined with vacancy diffusion // Adv. Eng. Mater. 2022. V. 24. № 6. P. 2101341.
<https://doi.org/10.1002/adem.202101341>
17. Sakai T., Iwata M. On the final stage in pressure sintering process // Jpn. J. Appl. Phys. 1976. V. 15. № 3. P. 537–542.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.15.537>
18. Wang H., Li Z. Diffusive shrinkage of a void within a grain of a stressed polycrystal // J. Mech. Phys. Solids. 2003. V. 51. № 5. P. 961–976.
[https://doi.org/10.1016/S0022-5096\(02\)00039-X](https://doi.org/10.1016/S0022-5096(02)00039-X)
19. Епшин А.И., Бокштейн Б.С., Светлов И.Л. и др. Вакансационная модель аннигиляции пор в процессе горячего изостатического прессования монокристаллов никелевых жаропрочных сплавов // Материаловедение. 2017. № 5. С. 3–12.
20. Epishin A., Camin B., Hansen L. et. al. Refinement and experimental validation of a vacancy model of pore annihilation in single-crystal nickel-base superalloys during hot isostatic pressing // Adv. Engineering Mater. 2020. V. 23. № 7. P. 2100211.
<https://doi.org/10.2139/ssrn.3751560>
21. Compaan K., Haven Y. Correlation factors for diffusion in solids // Trans. Faraday Soc. 1956. V. 52. P. 786–801.
<http://doi.org/10.1039/TF9565200786>
22. Brillo J., Egry I. Surface tension of nickel, copper, iron and their binary alloys // J. Mater. Sci. 2004. V. 40. P. 2213–2216.
<https://doi.org/10.1007/s10853-005-1935-6>
23. Saaremaa E. The surface tension of solid nickel. University of British Columbia, 1957, 72 p. <https://doi.org/10.14288/1.0081208>
24. Дайт Г.Б. Таблицы интегралов и другие математические формулы. М.: Наука, 1973. 228 с.
25. Harris K., Erickson G.L., Sikkenga S.L. et.al. Development of two rhenium-containing superalloys for single- crystal blade and directionally solidified vane applications in advanced turbine engines // JMEP. 1993. V. 2. № 4. P. 481–487.
<https://doi.org/10.1007/BF02661730>
26. Epishin A.I., Nolze G., Alymov M.I. Pore morphology in single crystals of a nickel-based superalloy after hot isostatic pressing // Metall. Mater. Trans. A. 2023. V. 54. № 1. P. 371–379.
<https://doi.org/10.1007/s11661-022-06893-x>

27. Engström A., Ågren J. Assessment of diffusional mobilities in face-centered cubic Ni-Cr-Al alloys // Z. Metallkd. 1996. V. 87. № 2. P. 92–97.
<https://doi.org/10.1515/ijmr-1996-870205>
28. Epishin A.I., Lisovenko D.S. Comparison of isothermal and adiabatic elasticity characteristics of the single crystal nickel-based superalloy CMSX-4 in the temperature range between room temperature and 1300 °C // Mech. Solids. 2023. V. 58. № 5. P. 1587–1598.
<https://doi.org/10.3103/S0025654423601301>
29. Brückner U., Epishin A., Link T. Local X-ray diffraction analysis of the structure of dendrites in single-crystal nickel-base superalloys // Acta Mater. 1997. V. 45. № 12. P. 5223–5231.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00163-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00163-8)
30. Krupp U., Christ H.-J. Internal nitridation of nickel-base alloys. Part I. Behavior of binary and ternary alloys of the Ni-Cr-Al-Ti system // Oxidation of Metals. 1999. V. 52. P. 277–298.
<https://doi.org/10.1023/A:1018843612011>
31. Wriedt H.A., Gonzalez O.D. The solubility of nitrogen in solid iron-nickel alloys near 1000 °C // Trans. AIME. 1961. V. 221. № 3. P. 532–535.
32. Fromm E., Gebhardt E. Gase und Kohlenstoff in Metallen. Berlin: Springer-Verlag, 1976. 748 p.
33. Park, J.-W., Altstetter, C.J. The diffusion and solubility of oxygen in solid nickel // Metall. Trans. A. 1987. V. 18. P. 43–50.
<https://doi.org/10.1007/BF02646220>
34. Alcock C.B., Brown P.B. Physicochemical factors in the dissolution of thoria in solid nickel // Metal Science Journal. 1969. V. 3. № 1. P. 116–120.
<https://doi.org/10.1179/msc.1969.3.1.116>
35. Seybolt A.U. Dissertation, Yale University, New Haven, CT, 1936.
36. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 1, 2. М.: Металлургиздат, 1962. 1488 с.
37. David M., Prillieux A., Monceau D., Connétable D. First-principles study of the insertion and diffusion of interstitial atoms (H, C, N and O) in nickel // J. Alloys Compd. 2020. 822. P. 153555.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153555>
38. Krupp U., Christ H.-J. Internal nitridation of nickel-base alloys. Part II. Behavior of quaternary Ni-Cr-Al-Ti alloys and computer-based description // Oxidation of Metals. 1999. V. 52. P. 299–320. <https://doi.org/10.1023/A:1018895628849>

A MODEL OF DIFFUSION ANNIHILATION OF GAS-FILLED SPHERICAL PORES DURING HOT ISOSTATIC PRESSING

A. I. Epishin^a, *, D. S. Lisovenko^b, **, M. I. Alymov^a

^a*Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the RAS,
Chernogolovka, Russia*

^b*Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of the RAS, Moscow, Russia*

*E-mail: a.epishin2021@gmail.com, **e-mail: lisovenk@ipmnet.ru

Absrtact – A diffusion model of dissolution of gas-filled spherical pores in a solid during hot isostatic pressing (HIP) is proposed. It is assumed that the pore surface emits vacancies when a solid is loaded with external pressure, as a result of which the pores shrink in size. Two specific cases are considered: pores with a constant amount of insoluble gas and pores with a gas diffusively dissolving in the material surrounding the pore. In the first case, the increasing internal pressure of the gas in the pore first slows down the process of pore contraction and finally stops it completely when the internal pressure of the gas in the pore becomes equal to the sum of the externally applied HIP pressure and the Laplace pressure due to the pore surface tension. In the second case, the internal gas pressure in the pore decreases rapidly due to the dissolution of the gas in the material surrounding the pore and therefore pore contraction does not stop. When the pore reaches a sub-micron size, the pore contraction is quickly accelerated due to the increasing Laplace pressure and finally the pore annihilates.

Keywords: gas-filled pores, hot isostatic pressing, diffusion, vacancies, single crystals of nickel-based superalloys

REFERENCES

1. Alymov M.I., Shustov V.S., Kasimtsev A.V. et al. Synthesis of titanium carbide nanopowders and production of porous materials on their basis // Nanotechnol. Russia. 2011. V. 6. P. 130–136. <https://doi.org/10.1134/S1995078011010022>
2. Gnedovets A.G., Zelenskii V.A., Ankudinov A.B. et al. Hierarchically structured, highly porous nickel synthesized in sintering–evaporation process from a metal nanopowder and a space holder // Dokl. Chem. 2019. V. 484. P. 64–67. <https://doi.org/10.1134/S0012500819020022>
3. Jeon T.J., Hwang T.W., Yun, H.J. et al. Control of porosity in parts produced by a direct laser melting process // Appl. Sci. 2018. V. 8. P. 2573. <https://doi.org/10.3390/app8122573>
4. Galarraga H., Lados D.A., Dehoff R.R. et. al. Effects of the microstructure and porosity on properties of Ti-6Al-4V ELI alloy fabricated by electron beam melting (EBM) // Additive Manufacturing. 2016. V. 10. P. 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2016.02.003>
5. Epishin A.I., Alymov M.I. Determination of the volume fraction of microporosity in single crystals of nickel-based superalloys // Inorg. Mater. 2023. V. 59. P. 1496–1503. <https://doi.org/10.1134/S0020168523150037>
6. Fullagar K.P.L., Broomfield R.W., Hulands M. et. al. Aero engine test experience with CMSX-4® alloy single-crystal turbine blades // J. Eng. Gas Turbines Power. 1996. V. 118. P. 380–388. <https://doi.org/10.1115/1.2816600>
7. Epishin A., Fedelich B., Link T. et. al. Pore annihilation in a single-crystal nickel-base superalloy during hot isostatic pressing: Experiment and modelling // Mater. Sci. Eng. A. 2013. V. 586. P. 342–349. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.08.034>
8. Epishin A.I., Link T., Fedelich B. et. al. Hot isostatic pressing of single-crystal nickel-base superalloys: Mechanism of pore closure and effect on mechanical properties // MATEC Web of Conf. 2014. V. 14. P. 08003. <https://doi.org/10.1051/matecconf/20141408003>

9. Kosonen T., Kakko K., Raitanen N. Evaluation of pore re-opening after HIP in LPBF Ti–6Al–4V // Powder Metallurgy. 2021. V. 64. № 5. P. 425–433.
<https://doi.org/10.1080/00325899.2021.1928997>
10. Reed R.C., Cox D.C., Rae C.M.F. Damage accumulation during creep deformation of a single crystal superalloy at 1150°C // Mater. Sci. Eng. A. 2007. V. 448. № 1–2. P. 88–96.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.11.101>
11. Morozov E.M., Alymov M.I. Fracture pressure in microdefects of consolidated materials // Dokl. Phys. Chem. 2021. V. 501. P. 111–113.
<https://doi.org/10.1134/S0012501621110026>
12. Sofronis P., McMeeking R.M. Creep of power-law material containing spherical voids // J. Appl. Mech. V. 59. № 2S. P. S88–S95. <https://doi.org/10.1115/1.2899512>
13. Levinsky Yu.V. The behavior of closed pores at the final stage of sintering // Russ. J. Non-Ferrous Metals. 2009. V. 50. № 3. P. 298–316.
<https://doi.org/10.3103/S1067821209030225>
14. Prasad M.R.G., Gao S., Vajragupta N., Hartmaier A. Influence of trapped gas on pore healing under hot isostatic pressing in nickel-base superalloys // Crystals. 2020. V. 10. P. 1147.
<https://doi.org/10.3390/cryst10121147>
15. Ruffini A., Bouar Y. Le, Finel A., Epishin A.I. et.al. Dislocations interacting with a pore in an elastically anisotropic single crystal nickel-base superalloy during hot isostatic pressing // Comp. Mater.s Sci. 2022. V. 204. P. 111118.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.111118>
16. Feldmann T., Fedelich B., Epishin A. Simulation of hot isostatic pressing in a single-crystal ni base superalloy with the theory of continuously distributed dislocations combined with vacancy diffusion // Adv. Eng. Mater. 2022. V. 24. № 6. P. 2101341.
<https://doi.org/10.1002/adem.202101341>
17. Sakai T., Iwata M. On the final stage in pressure sintering process // Jpn. J. Appl. Phys. 1976. V. 15. № 3. P. 537–542.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.15.537>
18. Wang H., Li Z. Diffusive shrinkage of a void within a grain of a stressed polycrystal // J. Mech. Phys. Solids. 2003. V. 51. № 5. P. 961–976.
[https://doi.org/10.1016/S0022-5096\(02\)00039-X](https://doi.org/10.1016/S0022-5096(02)00039-X)
19. Epishin A.I., Bokstein B.S., Svetlov I.L. et. al. A vacancy model of pore annihilation during hot isostatic pressing of single crystals of nickel-base superalloys // Inorg. Mater. Appl. Res. 2018. V. 9. P. 57–65.
<https://doi.org/10.1134/S2075113318010100>
20. Epishin A., Camin B., Hansen L. et. al. Refinement and experimental validation of a vacancy model of pore annihilation in single-crystal nickel-base superalloys during hot isostatic pressing // Adv. Engineering Mater. 2020. V. 23. № 7. P. 2100211.
<https://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3751560>
21. Compaan K., Haven Y. Correlation factors for diffusion in solids // Trans. Faraday Soc. 1956. V. 52. P. 786–801.
<http://dx.doi.org/10.1039/TF9565200786>
22. Brillo J., Egry I. Surface tension of nickel, copper, iron and their binary alloys // J. Mater. Sci. 2004. V. 40. P. 2213–2216.
<https://doi.org/10.1007/s10853-005-1935-6>
23. Saaremaa E. The surface tension of solid nickel. University of British Columbia, 1957. 72 p.
<https://doi.org/10.14288/1.0081208>

24. *Dwight H.B.* Tables of integrals and other mathematical data. 3rd ed., New York, The Macmillan Company, 1957. 288 p.
25. *Harris K., Erickson G.L., Sikkenga S.L. et.al.* Development of two rhenium-containing superalloys for single-crystal blade and directionally solidified vane applications in advanced turbine engines // JMEP. 1993. V. 2. № 4. P. 481–487.
<https://doi.org/10.1007/BF02661730>
26. *Epishin A.I., Nolze G., Alymov M.I.* Pore morphology in single crystals of a nickel-based superalloy after hot isostatic pressing // Metall. Mater. Trans. A. 2023. V. 54. № 1. P. 371–379.
<https://doi.org/10.1007/s11661-022-06893-x>
27. *Engström A., Ågren J.* Assessment of diffusional mobilities in face-centered cubic Ni-Cr-Al alloys // Z. Metallkd. 1996. V. 87. № 2. P. 92–97.
<https://doi.org/10.1515/ijmr-1996-870205>
28. *Epishin A.I., Lisovenko D.S.* Comparison of isothermal and adiabatic elasticity characteristics of the single crystal nickel-based superalloy CMSX-4 in the temperature range between room temperature and 1300 °C // Mech. Solids. 2023. V. 58. № 5. P. 1587–1598.
<https://doi.org/10.3103/S0025654423601301>
29. *Brückner U., Epishin A., Link T.* Local X-ray diffraction analysis of the structure of dendrites in single-crystal nickel-base superalloys // Acta Mater. 1997. V. 45. № 12. P. 5223–5231.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00163-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00163-8)
30. *Krupp U., Christ H.-J.* Internal nitridation of nickel-base alloys. Part I. Behavior of binary and ternary alloys of the Ni-Cr-Al-Ti system // Oxidation of Metals. 1999. V. 52. P. 277–298.
<https://doi.org/10.1023/A:1018843612011>
31. *Wriedt H.A., Gonzalez O.D.* The solubility of nitrogen in solid iron-nickel alloys near 1000 °C // Trans. AIME. 1961. V. 221. № 3. P. 532–535.
32. *Fromm E., Gebhardt E.* Gase und Kohlenstoff in Metallen. Berlin: Springer-Verlag, 1976. 748 p.
33. *Park, J-W., Altstetter, C.J.* The diffusion and solubility of oxygen in solid nickel // Metall. Trans. A. 1987. V. 18. P. 43–50.
<https://doi.org/10.1007/BF02646220>
34. *Alcock C.B., Brown P.B.* Physicochemical factors in the dissolution of thoria in solid nickel // Metal Science Journal. 1969. V. 3. № 1. P. 116–120.
<https://doi.org/10.1179/msc.1969.3.1.116>
35. *Seybold A.U.* Dissertation, Yale University, New Haven, CT, 1936.
36. *Hansen M., Anderko K.* Constitution of binary alloys. New-York.: Mc Graw-Hill, 1958. 989 p.
37. *David M., Prillieux A., Monceau D., Connétable D.* First-principles study of the insertion and diffusion of interstitial atoms (H, C, N and O) in nickel // J. Alloys Compd. 2020. 822. P. 153555.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153555>
38. *Krupp U., Christ H.-J.* Internal nitridation of nickel-base alloys. Part II. Behavior of quaternary Ni-Cr-Al-Ti alloys and computer-based description // Oxidation of Metals. 1999. V. 52. P. 299–320.
<https://doi.org/10.1023/A:1018895628849>