

01:05

Многоуровневое моделирование объемных изменений двухкомпонентных порошковых тел при спекании

© А.П. Савицкий

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
634021, Томск, Россия
e-mail: arnold savitskii@mail.ru

(Поступило в Редакцию 1 апреля 2009 г. В окончательной редакции 11 июня 2009 г.)

Описание многоуровневого поведения порошковых смесей как гетерогенных сред при спекании является единственным подходом, позволяющим понять закономерности объемных изменений двухкомпонентного порошкового тела в результате высокотемпературного нагрева. В рамках существующих моделей вопрос о роли гетеродиффузии в процессах роста и усадки порошковых тел при спекании остается открытым. Поэтому очень важно правильно построить физическую модель, которая, с одной стороны, должна в максимальной степени отражать реальную структуру спекаемого тела, а с другой — адекватно описывать закономерности его поведения при спекании. Рассмотрена построенная на мезоскопическом уровне многочастичная модель порошкового тела из бинарной смеси, которая также учитывает особенности диффузионных процессов на микроуровне. Качественно модель верно описывает характер наблюдаемых концентрационных зависимостей величины усадки порошковых тел при твердофазном спекании, а при жидкофазном спекании — не только качественно, но и количественно.

Введение

Как наука порошковая металлургия является разделом физики твердого тела, который занимается процессами спекания порошковых тел и их свойствами. В свое время явлением спекания занимались такие известные отечественные ученые, как Френкель, Пинес, Гегузин и некоторые другие. Однако в последние десятилетия научной стороне данной проблемы должного внимания практически не уделяется. Дело в том, что сложность и многогранность физических и физико-химических процессов, протекающих при спекании, делают эту проблему одной из актуальных, хотя и трудных в материаловедении [1]. В результате большинство публикаций посвящено технологическим аспектам изготовления конкретных материалов.

Между тем разработка научных основ порошковой металлургии может много дать для понимания различных явлений, рассматриваемых в физике твердого тела, в частности в теории прочности и пластичности, само- и гетеродиффузии, взаимодействия твердой и жидкой фаз, контактного плавления, смачивания и растекания и т. д. Поэтому развитие физических основ спекания является не только залогом дальнейшего прогресса порошковой металлургии, совершенствования уже известных, а также создания новых технологий и материалов, но и вкладом в развитие наук, на которые она опирается.

Однофазные порошковые тела уплотняются при спекании под действием капиллярных сил поверхностного натяжения пор. Если спекаются порошковые тела из смесей взаимодействующих компонентов, то процесс спекания сопровождается сплавообразованием. Термодинамические оценки показывают, что потенциальная энергия, освобождаемая двухкомпонентным порошковым телом в результате сплавообразования при спека-

нии, на 2–3 порядка величины превышает энергию, которая может быть выделена за счет полного устранения межчастичных пор. Таким образом, главным процессом при спекании смесей взаимодействующих компонентов является диффузионное образование сплава, которое начинает происходить при более низких температурах, чем становится заметным проявление сил поверхностного натяжения пор. Более того, практика показывает, что диффузионный массоперенос, обусловленный сплавообразованием, вносит основной вклад в объемные изменения двухкомпонентных порошковых тел при спекании.

Для понимания и наглядного представления механизма объемных изменений порошковых тел из смеси двух компонентов при спекании, в том числе обусловленных массопереносом при сплавообразовании, очень важно правильно построить модель двухкомпонентного порошкового тела. С одной стороны, она должна верно отражать реальную структуру спекаемого тела, учитывая наличие пор и возникновение эффекта, который можно назвать арочным, а с другой — адекватно описывать экспериментальные закономерности объемных изменений порошковых тел в ходе спекания.

Существующие модели

Предложенное в литературе большинство моделей основано на закономерностях спекания однокомпонентных порошковых тел под действием капиллярных сил. Относительно влияния диффузионных процессов гомогенизации смесей на объемные изменения спекаемых тел единого мнения не существует. Зависимость величины усадки порошковых тел от концентрации смеси связывается некоторыми авторами с концентрационной зависимостью парциальных коэффициентов диффузии [2].

Однако такой подход является неправомерным, поскольку он предполагает, что спекание смеси компонентов осуществляется по точно такому же механизму, как и спекание порошкового тела, каждая частица которого представляет собой уже готовый сплав. Другие авторы связывают существование зависимости величины усадки от концентрации смеси с особенностями строения диаграмм состояния [3,4].

Некоторые исследователи пытаются описать явление спекания на уровне электронной теории твердых тел и квантовой механики [5]. Однако анализ процессов спекания на уровне электронной теории конденсированных фаз научной ценности не представляет. Например, попытка рассматривать только волокнистую структуру древесины для объяснения понятия того, что такое „лес“, заранее обречена на неудачу. Аналогичным образом нам не удастся описать особенности городской архитектуры, если будем анализировать только структуру кирпичей, из которых построены здания. Описание многоуровневого поведения порошковой смеси как гетерогенной среды при спекании является единственным подходом, позволяющим понять закономерности объемных изменений двухкомпонентного порошкового тела в результате высокотемпературного нагрева.

Исследователи не всегда обращают внимание на то, что в многоуровневых системах каждое явление должно рассматриваться на соответствующем ему уровне. В данном случае процессы спекания двухкомпонентного порошкового тела поддаются анализу, пониманию и управлению, если рассматриваются не с позиции электронной теории взаимодействия между атомами, а с точки зрения взаимодействия между частицами порошковой смеси, т.е. с учетом природы частиц, из размеров, взаимного положения и других факторов. Такой подход, отвечающий рассмотрению явления спекания на мезоскопическом уровне, вовсе не означает, что при этом какие-либо процессы межатомного взаимодействия не имеют места на более низком уровне, для которого законы электронной теории и квантовой механики являются определяющими. В частности, с межатомным взаимодействием на микроуровне связаны особенности строения диаграмм состояния. В свою очередь, диаграмма фазового равновесия определяет направление преимущественного диффузионного потока атомов на межфазной границе частиц спекаемых компонентов, обусловленного неравенством парциальных коэффициентов диффузии. Таким образом, связь явления спекания с электронной теорией оказывается не прямой, а косвенной. Именно по этой причине представления Ректора [5] о процессе спекания в лучшем случае являются бесполезными, а в худшем — ведут к заблуждению и непониманию сущности явления.

В модели двухкомпонентного порошкового тела, предложенной в свое время Пинесом [6] и Гегузиным [7], частицы обоих компонентов имеют сферическую форму и распределены хаотически. В пределах каждого компонента размер частиц одинаков, а частицы, относящиеся к разным порошкам, по величине могут отличаться друг

от друга. Линейная усадка порошкового тела описывается как аддитивная сумма усадок, обязанных сближению центров каждой пары соседних частиц на одноименных и разноименных контактах. Хотя такая модель, которую можно назвать двухчастичной, в большей степени по сравнению с другими моделями отражает реальную структуру порошкового тела, она не учитывает наличия в нем пор. Другой недостаток этой модели заключается в том, что для двух разнородных частиц результат их диффузионного взаимодействия не зависит от направления преимущественного потока атомов на межфазной границе.

Многочастичная модель

При анализе по экспериментальным данным [2–4] концентрированной зависимости величины усадки двухкомпонентных порошковых тел при твердофазном спекании, было обнаружено, что существует два основных типа зависимостей величины усадки от концентрации:

1) если один из компонентов повышает степень усадки при добавлении ко второму, то второй компонент

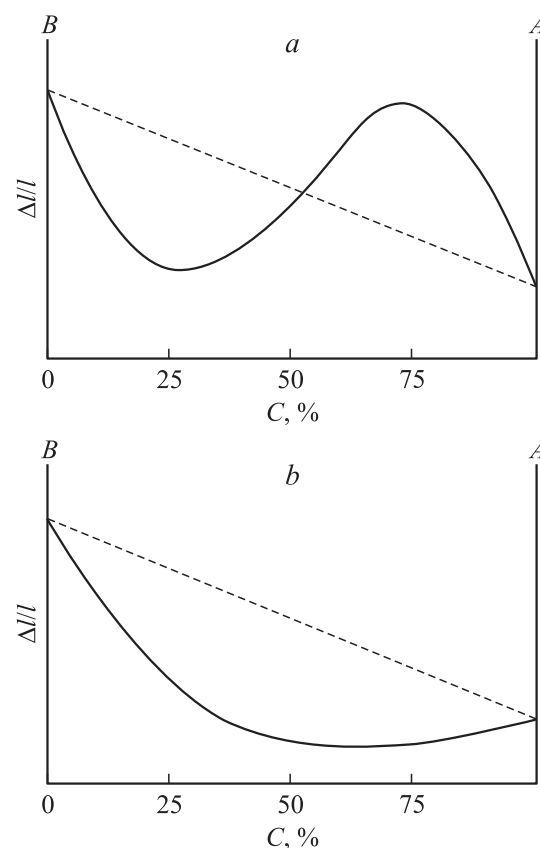


Рис. 1. Два вида зависимости усадки двухкомпонентного порошкового тела при твердофазном спекании от концентрации смеси при преобладающем диффузионном потоке атомов из компонента-добавки *A* в основной компонент *B* [8]: *a* — *S*-тип (избыточные вакансии аннигилируют на дислокациях); *b* — *V*-тип (избыточные вакансии образуют поры внутри частиц).

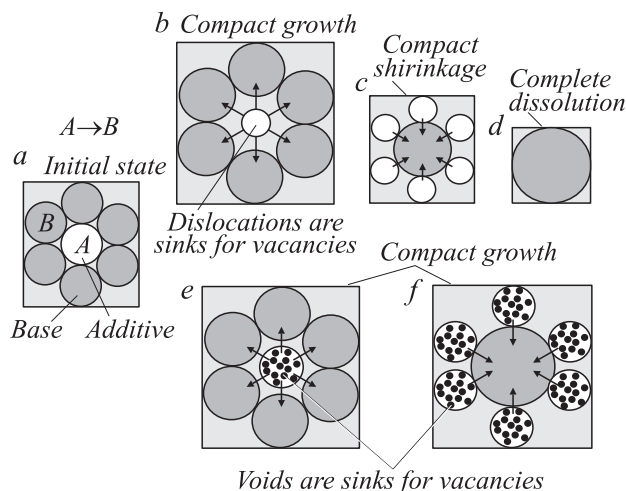


Рис. 2. Схема объемных изменений порошковых тел, спекаемых в твердом состоянии: *a* — взаимное расположение частиц основного и легирующего компонентов; *b* — рост частиц основы без образования пор в частицах добавки; *c* — уплотнение в результате диффузии атомов основного компонента; *d* — максимальное уплотнение элементарной ячейки в результате растворения всего основного компонента в частице-добавке; *e* — образование вакансионных пор в частице-добавке; *f* — образование вакансионных пор в частицах основного компонента.

вызывает задержку усадки при введении в порошковое тело на основе первого компонента (рис. 1, *a*);

2) оба компонента понижают степень усадки при добавлении друг к другу (рис. 1, *b*).

Обнаруженная закономерность позволила автору настоящей работы построить более универсальную физическую модель двухкомпонентного порошкового тела на мезоскопическом уровне [8]. Эта модель, которую можно назвать многочастичной, учитывает так называемый арочный эффект и особенности процессов спекания на микроуровне, в частности образование вакансий и природу их стоков.

Поскольку в достаточно широком интервале концентраций компонентов в бинарной смеси порошков частицы одного из них окружены преимущественно частицами второго, в качестве элементарного объема двухкомпонентного порошкового тела может служить группа частиц произвольных размеров и формы, прилегающих в различной степени друг к другу, центральная из которых является компонентом-добавкой. Окружающие ее в один слой частицы второго компонента составляют промежутки между частицами моделируют межчастичные поры произвольной формы (рис. 2, *a*). Все модели, описанные в литературе, относятся к порошковым телам, которые не содержат пор, что является существенным недостатком таких моделей.

Покажем, что предложенная модель качественно объясняет результат диффузионного взаимодействия компонентов при спекании, отражающегося на изменении

объема порошковых тел. Будем вначале предполагать, что, по крайней мере, большая часть вакансий, которая возникает в частицах компонента, обладающего более высоким парциальным коэффициентом диффузии, не образует пор, а исчезает на краевых дислокациях. Практически это означает, что частицы, из которых атомов больше уходит, чем приходит, уменьшаются в размерах (рис. 2, *b*). Наоборот, объем частиц компонента, в который направлен поток диффундирующих атомов, увеличивается вследствие зарождения в его кристаллической решетке новых узлов, занимаемых „избыточными“ атомами второго компонента. Поэтому увеличение объема таких частиц пропорционально количеству атомов, перешедших из одной решетки в другую.

На первый взгляд, не ясно, почему в условиях отсутствия порообразования внутри частиц каждого из компонентов направленный массоперенос, вызывающий уменьшение объема частиц и примерно равное ему суммарное увеличение объема других частиц, должен приводить к изменению объема всего порошкового тела. Однако неизбежность этих объемных изменений становится очевидной, если обратиться к предложенной элементарной модели двухкомпонентного порошкового тела (рис. 2, *b*). Вследствие относительно плотной упаковки частиц основного компонента, составляющих каркас спрессованного порошкового тела, рост частиц в объеме вызывает раздвижение их геометрических центров. В результате длина „окружности“ частиц основы, прилегающих к частице-добавке, увеличивается. Благодаря этому эффекту, который можно назвать арочным, элементарная ячейка, включая поры между частицами, увеличивается в объеме. В той же пропорции увеличивается в объеме и все порошковое тело. Таким образом, рост порошкового тела может иметь место независимо от того, возникают вакансионные поры внутри частиц добавки или нет.

Результирующий диффузионный поток атомов, направленный из основного компонента в добавку, вызывает усадку порошкового тела (рис. 2, *c*), поскольку в пределах элементарного объема происходит перераспределение материала от периферии к центру. В предельном случае, если внешние частицы основного компонента полностью растворятся в центральной частице-добавке, ее объем хотя и увеличится, но будет меньше общего исходного объема элементарной ячейки, содержащей межчастичные поры (рис. 2, *d*).

Твердое спекание

Поскольку преимущественная направленность диффузионного потока атомов от одного компонента к другому оказывается по своей природе вполне определенной и постоянной для данной бинарной системы, в процессе спекания по отношению друг к другу один из компонентов, как правило, является „активатором“, а другой — „деактиватором“. Это означает, что в данной системе знак объемного изменения порошкового тела

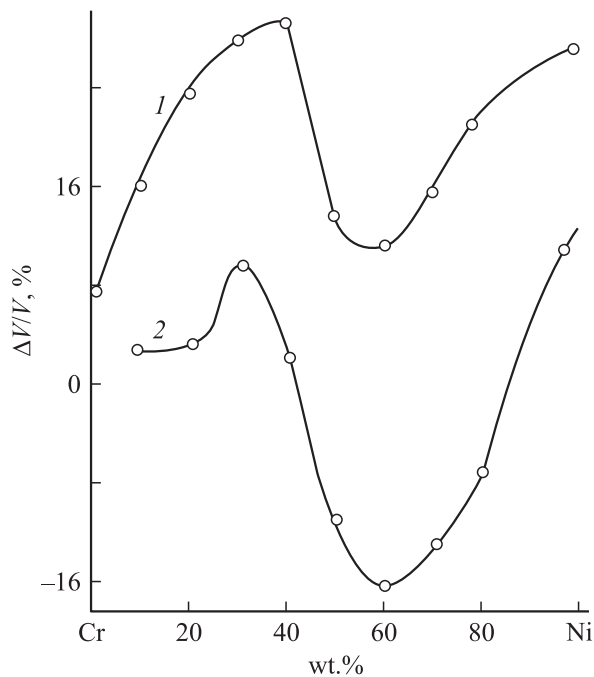


Рис. 3. Концентрационная зависимость усадки образцов системы Cr–Ni, спеченных при 1100°C [3]. Никель: 1 — карбонильный, 2 — электролитический.

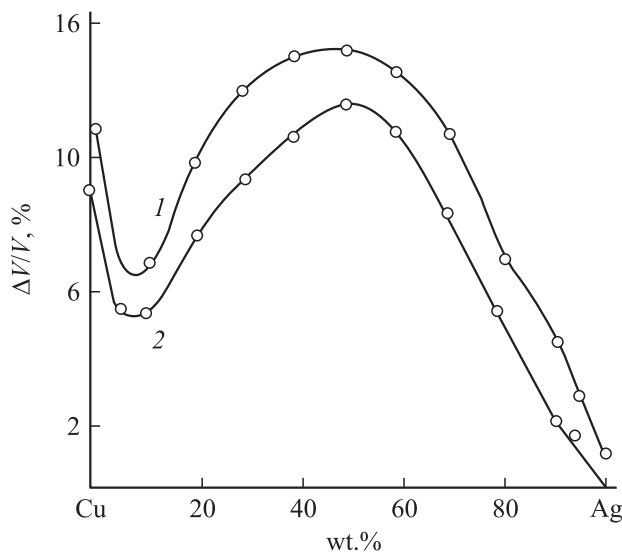


Рис. 4. Концентрационная зависимость усадки образцов системы Cu–Ag, спеченных при 700°C [3]. Время спекания: 1 — 30, 2 — 15 min.

определяется тем, какой из компонентов составляет основу этого тела, а какой служит добавкой. Например, добавление кобальта активирует процесс спекания железа, а введение железа, наоборот, дезактивирует усадку кобальта при спекании [2]. Хром в качестве добавки дезактивирует усадку никеля (рис. 3) и палладия [3] при спекании, тогда как никель и палладий в качестве добавок активируют процесс спекания хрома. Медь активирует процесс спекания серебра, которое, напротив,

уменьшает усадку меди (рис. 4). Кобальт, как и никель, является активатором по отношению к молибдену, а молибден — дезактиватором как никеля, так и кобальта [4].

Легко видеть, что если преимущественными стоками для вакансий служат поры, а не краевые дислокации, например вследствие низкой энергии дефекта упаковки металла с избыточной концентрацией вакансий, то в такой системе смешанное порошковое тело должно испытывать только рост при любом соотношении компонентов. Примерами таких систем являются Co–Ni (рис. 5), Fe–Cu [2], Co–Cu [2], Ni–Re (рис. 6), Ag–Pt (рис. 7) и Cu–Ni (рис. 8).

В условиях, когда преимущественный диффузионный поток атомов направлен из частицы-добавки в частицы основного компонента, увеличение элементарного объема происходит не в результате образования ва-

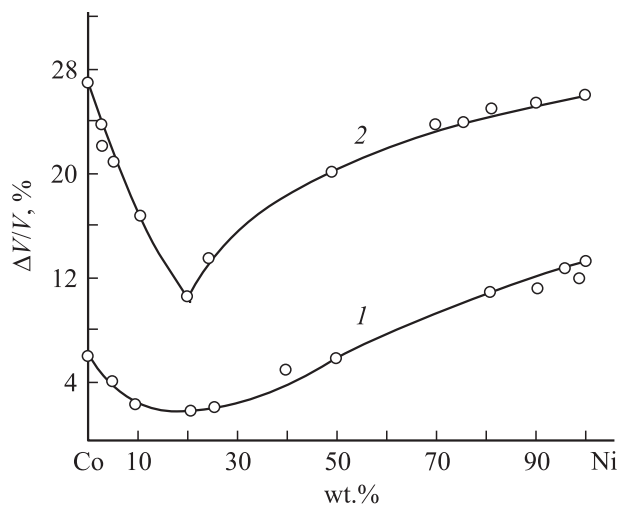


Рис. 5. Концентрационная зависимость усадки образцов системы Co–Ni [2], спеченных при 860 (1) и 1200°C (2).

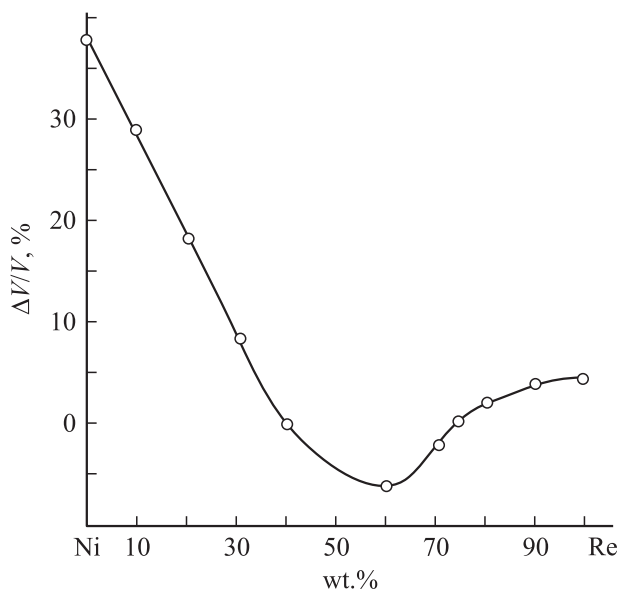


Рис. 6. Концентрационная зависимость усадки образцов системы Ni–Re, спеченных при 1200°C [4].

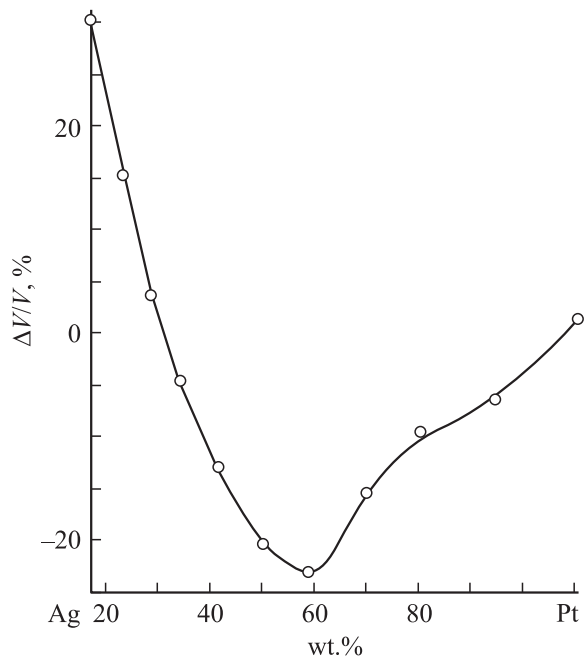


Рис. 7. Концентрационная зависимость усадки образцов системы Ag–Pt, спеченных при 900°С [4].

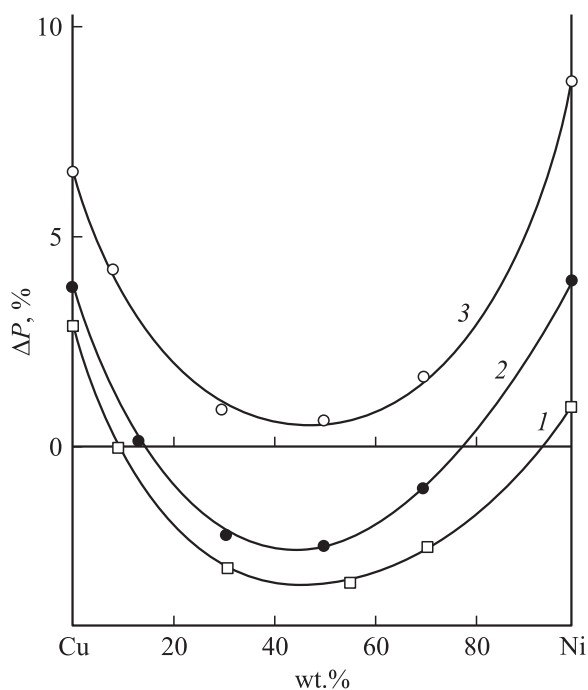


Рис. 8. Концентрационная зависимость усадки образцов системы Cu–Ni, спеченных при 1000°С [9]: 1 — без выдержки при 1000°С; 2 — выдержка в течение 15 min; 3 — выдержка в течение 4 h.

кансионных пор в центральной частице, а вследствие раздвижения окружающих ее частиц при увеличении их размеров. При наличии преимущественного диффузионного потока из основного компонента в добавку увеличение размеров элементарной ячейки происходит

по причине возрастания объема центральной частицы, раздвигающей периферийные частицы, размеры которых вследствие образования вакансионных пор остаются практически неизменными.

Жидкофазное спекание

Задавшись элементарной ячейкой двухкомпонентного порошкового тела, спекаемого в твердой фазе, можно автоматически определить и элементарную ячейку, или модель порошкового тела, спекаемого с участием жидкой фазы. Для перехода от одной модели к другой необходимо частицу компонента-добавки просто перевести в жидкое состояние (рис. 9). Именно такой переход обычно имеет место в условиях спекания реального двухкомпонентного порошкового тела.

Отличие жидкофазного спекания от твердофазного состоит не только в том, что с появлением расплава изменяются капиллярные силы в контакте частиц твердой фазы. Главное отличие заключается в том, что вследствие смачивания частиц жидкой фазой площадь поверхности взаимодействия компонентов существенно возрастает. В результате процесс сплавообразования резко ускоряется.

При взаимодействии твердой и жидкой фаз процесс образования сплава, как установлено нами, начинается с того, что атомы из жидкой фазы диффундируют в твердую. Только после достижения в поверхностном слое твердой фазы концентрации, превышающей равновесную, этот слой приобретает способность переходить в жидкое состояние путем плавления. Благодаря диффузии из расплава концентрация пересыщения в поверхностном слое твердой фазы поддерживается непрерывно. Таким образом, вторая особенность жидкофазного спекания состоит в том, что направление преимущественного массопереноса на межфазной границе компонентов в какой-то момент времени меняет свой знак. Диффузия атомов из жидкой фазы в твердую вызывает увеличение объема частиц основного компонента, их раздвижение и, следовательно, увеличение линейных размеров всего порошкового тела на макроуровне. Последующий переход атомов твердой фазы в жидкую сопровождается

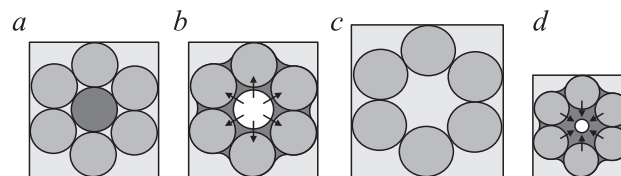


Рис. 9. Схема объемных изменений порошковых тел, спекаемых с участием жидкой фазы: *a* — взаимное расположение частиц основы (на периферии) и добавки (в центре) в исходном состоянии; *b* — расплавление частицы-добавки и смачивание частиц твердой фазы; *c* — объемный рост частиц основы и их раздвижение в результате диффузии атомов из расплава; *d* — уменьшение частиц основы в объеме вследствие перехода их атомов в жидкую фазу.

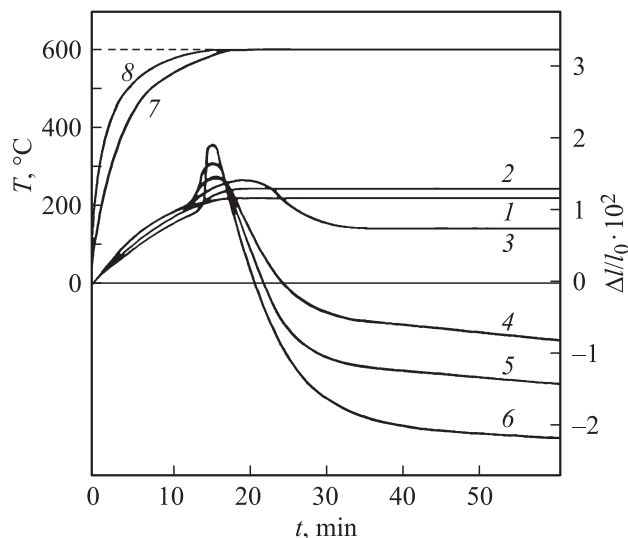


Рис. 10. Влияние концентрации меди на объемные изменения порошковых тел системы Al–Cu в ходе спекания в dilatометре при 600°C [10]. Содержание меди в образцах: 1 — 1; 2 — 2; 3 — 3; 4 — 4; 5 — 5; 6 — 6 wt%; 7 — температура образца; 8 — температура в трубке dilatометра.

уменьшением объема твердых частиц, сближением их центров под действием капиллярных сил и усадкой порошкового тела. В итоге при образовании жидкой фазы порошковое тело при спекании вначале растет, а затем — усаживается (рис. 10).

Однако такая последовательность стадий роста и усадки порошкового тела при жидкофазном спекании имеет место, если после насыщения твердой фазы остается достаточное количество расплава, чтобы в него могли переходить атомы твердой фазы (рис. 10, дилатограммы 3–6). Если растворимость в твердой фазе значительна, а содержание добавки мало, расплавленный компонент может исчерпаться прежде, чем на поверхности твердой фазы будет достигнута концентрация, позволяющая ей переходить в жидкое состояние. В этом случае порошковое тело испытывает только рост (рис. 10, дилатограммы 1, 2).

Заключение

Таким образом, в настоящей работе рассмотрена многочастичная модель порошкового тела, построенная на основе многоуровневого подхода к проблеме объемных изменений при спекании бинарных смесей. На микроуровне модель учитывает направление преимущественного диффузионного потока атомов на межфазной границе, в том числе потока, обусловленного природой диффузионного взаимодействия твердой и жидкой фаз, образование в твердом компоненте избыточных вакансий и природу их стоков. На мезоуровне модель учитывает арочный эффект, обусловленный относительно жестким каркасом порошкового тела. Такая модель представляет собой элементарную ячейку, совокупность

которых и образует порошковое тело на макроуровне. Качественно многочастичная модель адекватно описывает характер наблюдаемой концентрационной зависимости величины усадки реальных порошковых тел при твердофазном спекании. При жидкофазном спекании эта модель описывает объемные изменения не только качественно, но и количественно [10].

Список литературы

- [1] *Скорород В.В.* // Порошковая металлургия в СССР. М.: Наука, 1986. 294 с.
- [2] *Федорченко И.М., Иванова И.И.* // Порошковая металлургия. 1972. № 4. С. 21–26.
- [3] *Солонин С.М.* // Порошковая металлургия. 1973. № 2. С. 51–55.
- [4] *Солонин С.М.* // Порошковая металлургия. 1976. № 4. С. 31–34.
- [5] *Rector R.E.* // Proc. Int. Conf. on Powder Metallurgy & Particulate Materials. Montreal, Canada, 2005. Vol. 1. Part 5. P. 18–23.
- [6] *Пинес Б.Я., Сухинин Н.И.* // ТФ. 1956. Т. 26. Вып. 9, С. 2100–2107.
- [7] *Гегузин Я.Е.* // Физика металлов и металловедение. 1956. Т. 2. № 3. С. 406–417.
- [8] *Савицкий А.П.* // Порошковая металлургия. 1980. № 7. С. 62–69.
- [9] *Пинес Б.Я., Сиренко А.Ф.* // ЖТФ. 1956. Т. 26. Вып. 10. С. 2378–2386.
- [10] *Савицкий А.П.* // Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. Новосибирск: Наука, 1991. 184 с.