

Роль механизмов пластической деформации при высокотемпературном спекании частиц

Алымов М.И.^{1,†}, Аверин С.И.², Шустов В.С.¹, Гордополова Л.В.¹

[†]director@ism.ac.ru

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, ул. Академика Осипьяна 8, 142432 Черноголовка

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский проспект 49, 119991 Москва

The role of plastic deformation mechanisms in high temperature sintering of the particles

M. I. Alymov¹, S. I. Averin², V. S. Shustov¹, L.V.Gordopolova¹

¹Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Academician Osipyan str. 8, 142432 Chernogolovka

²Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Leninsky avenue 49, 119991 Moscow

В статье показано, что при рассмотрении высокотемпературного спекания кристаллических частиц механизм вязкого течения может быть исключен из рассмотрения, а вместо него применен капиллярно-диффузионный механизм спекания. При этом, поскольку спекание контролируется диффузионными и дислокационными механизмами соответствующими механизмам пластического деформирования данных материалов, то и термоактивационный анализ механизмов спекания можно считать аналогичным термоактивационному анализу механизмов пластической деформации.

Ключевые слова: спекание, механизм диффузии, перешеек, вязкость, пластическая деформация.

The article deals with different mechanisms of sintering powders. It is shown that, when considering the sintering of crystalline particles, the mechanism of viscous flow can be excluded from consideration, and the use of capillary diffusion mechanism of sintering. Since sintering is controlled by diffusion and dislocation mechanism of plastic deformation of the relevant data material, the thermal activation analysis and sintering mechanisms can be considered similar thermal activation analysis of the mechanisms of plastic deformation.

Keywords: sintering, diffusion, mechanisms, neck, viscosity.

1. Введение

Для достижения материалом заданных свойств, формирования необходимой микроструктуры, кристаллической структуры и фазового состава конечного продукта, проводится спекание – процесс нагрева и выдержки при температуре ниже точки плавления основного компонента пористого компакта [1]. При спекании происходит увеличение площади контакта между частицами, уменьшение площади свободной поверхности и сближение их центров.

Определение механизмов спекания является важной задачей, решение которой может позволить получить заданную структуру спеченного тела, а значит - обеспечить определяемые этой структурой физико-механические или физико-химические свойства. Отклонение порошкового конгломерата от равновесия обусловлены наличием пор и несовершенных контактов между

частицами, концентрационной неоднородностью, микроискажений кристаллической решетки, развитой системой межзеренных границ. Избыточная свободная поверхностная энергия является основной движущей силой спекания.

В настоящее время принимается, что в процесс спекания кристаллических частиц вносят вклад следующие основные механизмы (рис.1, табл. 1). Все они ведут к росту перешейка между частицами, но только при протекании механизмов 4 - 7 центры частиц смещаются друг к другу, что приводит к уплотнению. В данной работе целью было выявить связь механизма вязкого течения и диффузионных механизмов спекания и показать, что пластическая деформация частиц при высоких температурах под действием внутренних силовых факторов определяет процесс спекания.

2. Постановка проблемы

Свободное спекание - это диффузионная ползучесть под действием сил поверхностного натяжения. Внешнее спекание (под давлением) - это диффузионный вынос части пустоты из пор за пределы кристалла [2].

Спекание определяется пластическим деформированием частиц под действием напряжений: только внутренних капиллярных и остаточных (после предварительного холодного прессования) давлений в случае отсутствия внешних нагрузок или под действием дополнительных внешних нагрузок. Поэтому, разумным будет являться предположение, что механизмы спекания порошковых компактов определяются механизмами пластического деформирования частиц. Накопление пластической деформации частиц контролируется движением дефектов кристаллической решетки материала частиц - линейными (дислокациями) и точечными (вакансиями).

Я.И. Френкель в 1946 г. [3] для описания процесса спекания порошков предложил механизм вязкого течения, по которому рост перешейка между частицами и уплотнение прессовок при спекании обуславливался вязким течением порошинок под действием капиллярных сил [4]:

$$x^2 \approx \frac{3}{2} \cdot \frac{\alpha \cdot R}{\eta} \cdot t \quad (1)$$

Здесь x - радиус перешейка между частицами, R - радиус частиц, η - коэффициент вязкости, α - поверхностное натяжение (поверхностная энергия границы раздела твердое - газ), t - продолжительность спекания.

Френкель также вывел выражение для вязкости η [3]:

$$\eta = \frac{k \cdot T}{D \cdot a} = \frac{k \cdot T}{D_0 \cdot a} \cdot \exp\left(\frac{Q}{k \cdot T}\right) \quad (2)$$

где D - коэффициент самодиффузии, a - расстояние между атомами, k - постоянная Больцмана, T - температура, D_0 - предэкспоненциальный фактор, Q - энергия активации самодиффузии.

Для описания спекания кристаллических частиц при высоких температурах и низких давлениях (когда не действуют дислокационные механизмы пластической деформации) Я.И. Френкель распространил и использовал понятие вязкости твердого тела с кристаллической структурой (связанной с диффузией) по аналогии с вязкостью аморфных тел [3].

Проводя оценку времени спекания по предложенному механизму вязкого течения из выражения (1) и подставляя действительные значения вязкости кристаллов $10^{15} \div 10^{17}$ П (пуаз), имеют место весьма противоречивые результаты, по которым можно заметить значительное расхождение с практическими данными - время спекания по теории вязкого течения получается больше на 6 - 8 порядков [2].

Представляет интерес показать, что механизм вязкого течения можно описать через диффузионные процессы спекания, а механизмы пластического деформирования частиц определяют механизмы спекания порошковых компактов.

3. Результаты и обсуждение

Известно, что при высоких температурах и низких напряжениях пластическая деформация кристаллических тел контролируется не дислокационными механизмами, а диффузионными механизмами миграции точечных дефектов - вакансий: объемной и зернограницной диффузией, а также диффузией по дислокационным трубкам. Поэтому можно описывать пластическое деформирование частиц при спекании при высоких температурах и низких давлениях - под действием только капиллярных сил (лапласового давления), без приложения внешнего давления с позиции теории прочности и пластичности.

Спекание частиц под действием добавочного давления P , возникающего под искривленной поверхностью (давление Лапласа) возможно по следующим вакансионным механизмам, приводящим к уплотнению.

Рассмотрим случай свободного спекания кристаллических частиц вследствие объемной самодиффузии. Скорость деформации, обусловленной объемной самодиффузией, выражается формулой [5, 6]:

$$\dot{\epsilon}_1 = D_{об} \cdot \frac{P \cdot \Omega}{k \cdot T} \cdot \frac{1}{d^2} \quad (4)$$

где $D_{об}$ - коэффициент объемной самодиффузии материала частиц, d - размер зерна материала частиц, P - капиллярное напряжение.

Объем атома Ω связан с межатомным расстоянием соотношением:

$$\Omega = \frac{\pi \cdot a^3}{6} \quad (5)$$

Применение модели механизма вязкого течения, предложенного Я.И. Френкелем, для описания спекания кристаллических частиц не дает верных результатов при оценке времени спекания. Однако если принимать во внимание выведенное Френкелем выражение для коэффициента вязкости η кристаллических тел (2), то скорость деформации, обусловленную объемной самодиффузией можно записать следующим образом:

$$\dot{\epsilon}_1 = \frac{P \cdot \pi \cdot a^2}{6 \cdot d^2} \cdot \frac{1}{\eta} \quad (6)$$

Таким образом, из выражения (6) видно, что скорость деформации и скорость спекания может быть так же определена через вязкость материала. Следует отметить, что описание процесса спекания кристаллических частиц с помощью механизмов диффузии точечных дефектов и использование в выражениях такой характеристики, как коэффициент самодиффузии, возможно позволит избежать ошибки, которая имеет место при расчетах с применением теории вязкого течения.

Рассмотрим случай свободного спекания кристаллических частиц вследствие зернограницной самодиффузии. Скорость деформации, обусловленной зернограницной самодиффузией, выражается формулой [5, 6]

$$\dot{\varepsilon}_1 = \frac{P \cdot \pi \cdot a^2}{6 \cdot d^2} \cdot \frac{1}{\eta} \quad (7)$$

где $D_{\text{гр}}$ – коэффициент зернограницной самодиффузии материала частиц, δ – толщина границы зерна материала частиц.

Через вязкость η , учитывая формулу (2), скорость деформации, обусловленная зернограницной самодиффузией, может быть записана следующим образом:

$$\dot{\varepsilon}_2 = \frac{P \cdot \pi \cdot a^2}{6} \cdot \frac{\delta}{d^3} \cdot \frac{1}{\eta} \quad (8)$$

Уплотнение компактов из порошков при спекании под давлением может быть описано уравнениями диффузионной ползучести по Коблу [1,5,6], контролируемой диффузией по границам зерен (9) или по объему зерен (10):

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{47D_{\text{гп}} \delta \Omega P_{\text{вн}}}{d^3 kT}, \quad (9)$$

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{13,3D_{\text{об}} \Omega P_{\text{вн}}}{d^2 kT}, \quad (10)$$

где ρ – плотность спеченного материала, t – время спекания, d – размер зерна, $P_{\text{вн}}$ – внешнее давление.

Таким образом, из выражений (9) и (10) видно, что скорость уплотнения при спекании под давлением также может быть определена через вязкость материала. В реальном случае, когда происходит спекание поликристаллических частиц, вклад в спекание порошков вносят все механизмы спекания [7,8]. При оценке времени и скорости спекания кристаллических тел при высоких температурах рекомендуется пользоваться выражениями, в которых искомая величина определяется непосредственно через характеристики диффузии (коэффициенты диффузии).

Выводы

Поскольку процессы диффузии определяют способность кристаллических тел к вязкому течению, то механизм вязкого течения можно исключить из рассмотрения, а пользоваться при оценке времени и скорости спекания моделью капиллярно-диффузионного механизма спекания, основанной на диффузионном переносе

массы под действием капиллярных сил по объему, границам зерен или дислокационным трубкам.

Поскольку диффузионные и дислокационные механизмы, соответствующие пластическому деформированию данных материалов, контролируют процесс спекания, то и термоактивационный анализ механизмов пластической деформации можно считать аналогичным термоактивационному анализу механизмов спекания.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (государственный контракт №14.513.11.0028) и РФФИ (проекты №11-08-00105-а, №12-08-31345-а)

Литература

1. M.I. Alymov. Powder metallurgy of nanocrystalline materials. – М.: Nauka, 169 (2007). (in Russian) [Алымов М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. – М.: Наука, 2007. – 169 с. (с. 148)].
2. Ya.E. Geguzin. Why and how the emptiness disappears. М.: Nauka. 192 (1983). (in Russian) [Гегузин Я.Е. Почему и как исчезает пустота. М.: Наука. 1983. – 192 с. (с. 58, 64, 96)].
3. Ya.I. Frenkel. Viscous flow in crystalline solids. Journal of Experimental and Theoretical Physics, **16**(1), 29(1946). (in Russian) [Френкель Я.И. Вязкое течение в кристаллических телах. ЖЭТФ, **16**(1), 29(1946)].
4. Ya.E. Geguzin. Sintering physics. – М.: Nauka, 312 (1984). (in Russian) [Гегузин Я.Е. Физика спекания. – М.: Наука, 1984, – 312 с. (с. 61-63)].
5. K. Hayashi, H. Eto. Pressure-Sintering of iron, cobalt, nickel and copper ultrafine powders and the crystal grain size and hardness of the compacts. J. Japan Inst. Metals, **53**(2), 221(1989).
6. R.L. Coble. Initial sintering of alumina and hematite. J. of the American Ceramic Society. **41**(2), 55 (1958).
7. M.I. Alymov, S.V. Semichev. Effect of initial particle size and the size of the neck at its growth during spherical particles sintering. Physics and Chemistry of Materials Processing. **5**, 56(1999). (in Russian) [Алымов М.И., Семичев С.В. Влияние исходного размера частиц и размера перешейка на его рост при спекании сферических частиц. Физика и химия обработки материалов. **5**, 56(1999)].
8. M.I. Alymov, K.E. Tsvetkov, A.B. Ankudinov. Neck growth during sintering wires. Physics and Chemistry of Materials Processing. **3**, 62(2000). (in Russian). [Алымов М.И., Цветков К.Е., Анкудинов А.Б. Рост перешейка при спекании проволок. Физика и химия обработки материалов. **3**, 62(2000)].