

№ 2314

Теоретические основы спекания порошков

Кинетика спекания реальных материалов

Курс лекций

№ 2314

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

Кафедра функциональных наноносителей
и высокотемпературных материалов

Теоретические основы спекания порошков

Кинетика спекания реальных материалов

Курс лекций

Допущено учебно-методическим объединением
по образованию в области металлургии в качестве
учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению Металлургия



Москва 2014

УДК 621.762.5

T11

Рецензент

зав. сектором отдела технологии твердых сплавов

Н.Н. Золотарева (ФГУП «ВНИИТС»)

Авторы: В.Н. Аникин, И.В. Блинков, В.С. Челноков,
А.А. Пьянов, А.О. Волхонский

Теоретические основы спекания порошков : кинетика спекания реальных материалов : курс лекций / В.Н. Аникин, И.В. Блинков, В.С. Челноков [и др.]. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2014. – 121 с.

ISBN 978-5-87623-699-9

В курсе лекций обсуждается роль различных дефектов строения кристаллической решетки – вакансий, дислокаций, границ между зернами и мозаичными блоками и других в процессе спекания пористых тел. Рассмотрены особенности процесса спекания смесей порошков различных веществ в связи с возможным влиянием взаимной диффузии на кинетику уплотнения. Курс лекций является обзором экспериментальных и теоретических исследований процесса спекания.

Предназначен для бакалавров и магистров, обучающихся по направлению 150100 «Материаловедение и технологии материалов». Может быть полезен аспирантам и специалистам порошковой металлургии.

УДК 621.762.5

ISBN 978-5-87623-699-9

© Коллектив авторов, 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Изолированная пора в твердом теле	4
1.1. Форма изолированной поры в твердом теле	4
1.2. Поле напряжений вокруг изолированной поры.....	13
1.3. Распределение вакансий вокруг изолированной сферической поры	15
2. Залечивание изолированной поры в однородной изотропной среде.....	18
2.1. Роль границ зерен и дислокаций в залечивании изолированной поры	26
2.2. Залечивание изолированной поры в изотропной среде под влиянием значительных внешних давлений	36
2.3. Перемещение поры как целого.....	44
3. Коалесценция пор при наличии стоков вакансий. Расширение локализованной пористой области.....	51
3.1. Взаимодействие пор с межзеренными границами	60
3.2. Геометрия и механизм уплотнения двухфазной смеси вещество–пустота	66
4. Стадии процесса усадки.....	72
4.1. Начальная стадия спекания порошковых прессовок. Спекание однокомпонентных прессовок по В.А. Ивенсену	75
4.2. Поздняя стадия спекания порошковых прессовок	102
5. Спекание под давлением.....	106
6. Спекание с участием жидкой фазы.....	113
Библиографический список	120

1. ИЗОЛИРОВАННАЯ ПОРА В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

При изучении характеристик изолированной поры в твердом теле следует рассмотреть вопрос о форме поры, распределении напряжений вокруг нее и особенности распределения вакансий, которое обусловлено полем напряжений.

1.1. Форма изолированной поры в твердом теле

При изучении формы изолированной поры надо различать два существенно разных состояния, в которых может находиться пора. Первое из них соответствует равновесию, когда и форма, и объем поры остаются неизменными во времени. Такое состояние может осуществиться, если пора заполнена газом, практически нерастворимым в веществе матрицы, и газ находится под некоторым давлением P^* , равным поверхностному давлению, которое определяется геометрией поры и поверхностной энергией вещества. Второе состояние неравновесно и осуществляется тогда, когда давление газа внутри поры и поверхностное давление не скомпенсированы. Разность этих давлений определяет поле напряжений в матрице, релаксация этих напряжений сопровождается изменением размера и формы поры.

Решение задачи о равновесии поры в аморфной среде тривиально просто: в связи с изотропией поверхностной энергии равновесной является сферическая форма, а давление газа внутри поры

$$P^* = \frac{2\alpha}{R} = 2\alpha \left(\frac{4\pi}{3V} \right)^{\frac{1}{3}},$$

где α – коэффициент поверхностного натяжения (поверхностная энергия);

R – радиус поры;

V – объем равновесной поры.

Рассмотрим задачу о форме газонаполненной изолированной поры в монокристалле, поверхностная энергия которого определяется функцией $\alpha(n)$. Усложнение задачи в случае, когда пора расположена не в монокристалле, а на границе между двумя зернами, будет рассмотрено далее.

Прирост свободной энергии монокристалла, обусловленный имеющейся в нем порой, которая заполнена газом, определяется соотношением

$$F = F_r + W + \int_s \alpha(n) dS, \quad (1.1)$$

где F_r – свободная энергия газа;

W – энергия упругой деформации матрицы вокруг поры;
интеграл определяет полную поверхностную энергию поры.

Равновесная форма поры может установиться вследствие независимого изменения трех параметров: N – число вакансий в поре, ω – параметр, характеризующий поле упругих напряжений вокруг поры, s – параметр, определяющий форму поры. В равновесных условиях форма поры определяется уравнениями

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \omega} \right)_{N,s} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{\omega,s} = \left(\frac{\partial F}{\partial s} \right)_{\omega,N} = 0. \quad (1.2)$$

Истинное равновесие предполагает постоянство объема и формы поры, т.е. отсутствие направленных потоков вакансий. В этом случае равновесная форма поры, заполненной газом под давлением P^* , определится уравнениями

$$\left(\frac{\delta}{\delta s} \int_s \alpha(n) dS \right)_{T,N,\omega} = 0, \quad (1.3a)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \int_s \alpha(n) dS \right)_{T,s} = P^*. \quad (1.3b)$$

Физический смысл этих уравнений прост. Первое из них – запись условия минимума свободной энергии поверхности поры, имеющей равновесную форму. Легко видеть, что оно совпадает с известным условием Кюри – Вульфа, определяющим равновесную огранку собственно кристалла. Именно поэтому равновесно ограненную пору часто называют «отрицательным кристаллом». Второе из них выражает очевидное условие, согласно которому при равновесии поверхностное давление компенсируется давлением газа в поре. В случае аморфной среды, когда $\alpha(n) = \text{const}$, это уравнение преобразуется в известное соотношение $P = 2\alpha/R$.

В качестве примера рассмотрим равновесную форму поры, которая ограничена восемью плоскостями типа (111) и шестью типа (100) (рис. 1.1).

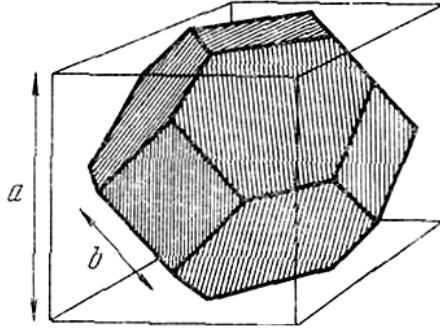


Рис. 1.1. Равновесная форма поры, ограниченной плоскостями (111) и (100)

Полная поверхностная энергия такой полиэдрической поры равна

$$\int_S \alpha(n) dS = \sum \alpha_{hkl} S_{hkl} = \alpha_{100} 6b^2 + \alpha_{111} \sqrt{3} \cdot (\alpha^2 + 2\sqrt{2} \cdot ab - 4b^2).$$

Воспользовавшись выражением для объема поры

$$V = \frac{a^3}{6} + \frac{\sqrt{2}}{2} a^2 b + ab^2 - \frac{2\sqrt{2}}{3} b^3,$$

и условием (1.3а), можно, применив метод неопределенного множителя Лагранжа, найти отношение b/a для поры равновесной формы как функцию отношения поверхностных энергий:

$$\frac{b}{a} = \frac{\sqrt{2}}{2} \left(\sqrt{3} \cdot \frac{\alpha_{111}}{\alpha_{100}} - 1 \right). \quad (1.4)$$

Газовое давление в равновесной поре, согласно (1.3б), оказывается равным

$$P^* = \frac{4\sqrt{3} \cdot \alpha_{111}}{\alpha + \sqrt{2} \cdot b}. \quad (1.5)$$

В предельном случае, когда пора имеет форму куба со стороной a (см. рис. 1.1) и оказывается ограниченной шестью плоскостями (100), из уравнений (1.4) и (1.5) следует

$$P^* = \frac{4\alpha_{111}}{\alpha}. \quad (1.6)$$

Заметим, что найденное давление совпадает с давлением газа в поре сферической формы, вписанной в кубическую ($a = 2R$), если сферическая пора расположена в аморфной среде, поверхностная энергия которой $\alpha = \alpha_{100}$.

Обратимся к обсуждению формы поры в неравновесных условиях, когда соотношения (1.2) не выполняются. Строго говоря, в этом случае, когда все время протекают медленные процессы приближения к равновесию, задача о форме поры должна решаться методами термодинамики необратимых процессов. Можно, однако, имея в виду соотношения (1.2), прийти к некоторым качественным заключениям. Уравнения, которые, подобно уравнениям (1.3), определяют минимум прироста свободной энергии, обусловленного наличием поры в кристалле, запишутся в виде

$$\left(\frac{\partial W}{\partial V} \right)_{T,S} = P - \left(\frac{\partial}{\partial V} \int_S \alpha(n) dS \right)_{T,S}. \quad (1.7)$$

В случае поллой поры ($P = 0$) условия (1.7) могут удовлетвориться лишь при $N = 0$, т.е. установление равновесия будет сопровождаться залечиванием поры. Напряжения в матрице, содержащей пору,

в данном случае определяются лишь давлением $P = \frac{\partial}{\partial V} \int_S \alpha(n) dS$.

Оно будет минимальным при минимальном значении интеграла (при $N = \text{const}$), и, таким образом, квазиравновесная форма поры, реализующаяся в процессе залечивания, определится условием

$$\left(\frac{\delta}{\delta S} \int_S \alpha(n) dS \right)_{T,N,\omega} = 0.$$

Из соотношения (1.7) следует, что уменьшение величины

$\left(\frac{\partial W}{\partial V} \right)_{T,S}$ должно сопровождаться ростом давления P^* , что может про-

исходить вследствие развития «неминимальных» плоскостей, характеризующихся повышенным значением поверхностной энергии. В связи с этим пора может иметь форму, близкую к сферической, вследствие скругления ребер между плоскими гранями, ограничивающими ее. Та-

ким образом, форма поры оказывается зависящей не только от вида функции $\alpha(n)$, но и от напряжений в матрице, содержащей пору.

Релаксационные процессы приближения к равновесию будут проявляться не только в изменении объема поры (залечивание при $P < P^*$ и рост при $P > P^*$), но и в установлении равновесной формы, если в исходном состоянии форма поры была произвольной.

Очевидно, характерные времена установления равновесия по двум названным параметрам (объем и форма поры), вообще говоря, в зависимости от исходного состояния поры могут быть существенно различными и соответствующие процессы могут определяться разными молекулярными механизмами. Так, установление равновесного объема предполагает наличие направленного потока вакансий от поверхности поры или к ней и, таким образом, не может определяться поверхностной диффузией, которая (в случае пор малых размеров) может определять кинетику установления равновесной формы поры.

Можно оценить характерное время установления равновесной формы поры, для простоты предположив, что ее объем при этом остается неизменным. Оценки показывают, что сфероизация неизомерной поры в аморфной среде, происходящая вследствие вязкого течения среды, завершится за время $\tau \approx \frac{\eta}{\alpha} L$ (здесь L – характерный линейный размер поры, η – коэффициент вязкости, α – поверхностная энергия).

В кристаллическом теле, когда определяющим является механизм объемной диффузии (высокие температуры, крупные поры), характерное время установления равновесной формы $\tau = \frac{kT}{\alpha\Omega} \frac{L^3}{D_0} \approx \frac{L^3}{D_0}$ (здесь k – по-

стоянная Больцмана, Ω – объем атома, D_0 – коэффициент диффузии атома). Когда же определяющим является механизм поверхностной диффузии (невысокие температуры, мелкие поры), соответствующее характер-

ное время $\tau = \frac{kT}{\alpha a^4} \frac{L^4}{D_s} \approx \frac{L^4}{D_s}$.

Экспериментально огранка «отрицательных кристаллов» наблюдалась в большом количестве исследований, где изучался процесс порообразования в системах с «источником вакансий». На основании металлографического исследования установлено, что поры, образующиеся при испарении цинка из α -латуни, имеют отчетливо выраженную огранку; при этом в плоскости шлифа встречаются сечения пор, имеющие форму трех-, четырех-, пяти- и шестиугольников. В пределах данного зерна сечения пор в плоскости шлифа имеют практически одинаковую форму и одинаково ориентированы. Эти наблюдения дают основания полагать, что поры,

образующиеся в α -латуни (гранцентрированная кубическая решетка), являются «отрицательными кристаллами» и имеют октаэдрическую огранку. Объемная огранка пор изучена путем сошлифовывания и металлографического контроля последовательных сечений образца, отстоящих одно от другого на 2...3 мкм.

Тонкие ($\approx 3 \cdot 10^{-7}$ м) фольги из меди, алюминия и молибдена подвергались бомбардировке ионами инертных газов и последующему высокотемпературному отжигу, в процессе которого формировались поры, заполненные газом, пренебрежимо мало растворимым в матрице. Геометрия этих пор определялась методом теневой электронной микроскопии. С помощью соотношения типа (1.4) были найдены следующие отношения поверхностных энергий плоскостей, представленных в равновесной огранке пор:

$$\text{Cu (600 }^\circ\text{C): } \alpha_{100}/\alpha_{110} = 1,2,$$

$$\text{Al (550 }^\circ\text{C): } \alpha_{100}/\alpha_{110} = 0,98; \alpha_{100}/\alpha_{111} = 1,03,$$

$$\text{Mo (2000 }^\circ\text{C): } \alpha_{100}/\alpha_{110} = 1,14.$$

Рассмотрим возможное влияние межзеренной границы, форму поры, расположенной на ней.

Если отвлечься от наличия межзеренного граничного натяжения, можно принять, что пора, расположенная на границе между двумя зернами, состоит из двух «полупор», огранка каждой из которых определяется ориентацией зерна относительно границы. Такая пора могла бы (в двумерной модели) при соответствующей взаимной ориентации зерен иметь форму невыпуклого многогранника, что лишено смысла. Этого не бывает, так как межзеренная пора образуется не вследствие механического соединения двух «полупор», а имеется кинетика процесса, в течение которого пора формируется; образующаяся при этом форма поры совместна с требованием минимума поверхностной энергии. Таким образом, в рассматриваемом идеализированном случае профиль поры имеет на границе излом, характер которого определяется ориентацией соседних зерен.

В реальном случае, когда сказывается влияние межзеренного поверхностного натяжения, форма поры, и, в частности, угол излома профиля на границе, определяется не только взаимной ориентацией обоих зерен, но также величиной межзеренного натяжения. Наличие межзеренного граничного натяжения изменяет условия равновесия в точке излома профиля на границе, обуславливает вытягивание поры вдоль

границы и, таким образом, для определения равновесной формы поры на границе недостаточно учитывать только правило Кюри – Вульфа.

Пусть пора пересекается границей между зернами 1 и 2 (рис. 1.2). Удельная поверхностная энергия границы α_{12} . В каждой точке O линии пересечения должны выполняться очевидные условия равновесия

$$\alpha_{12} = \alpha_1 \cos \varphi_1 + \alpha_2 \cos \varphi_2 - \frac{\partial \alpha_1}{\partial \varphi_1} \sin \varphi_1 - \frac{\partial \alpha_2}{\partial \varphi_2} \sin \varphi_2, \quad (1.8)$$

$$\alpha_1 \sin \varphi_1 - \frac{\partial \alpha_1}{\partial \varphi_1} \sin \varphi_1 = \alpha_2 \sin \varphi_2 - \frac{\partial \alpha_2}{\partial \varphi_2} \cos \varphi_2$$

и соответственно условие равновесия контура поры, лежащего в плоскости границы:

$$\alpha_{12} l = \int_{1+2} \left(\alpha \cos \varphi - \frac{\partial \alpha}{\partial \varphi} \sin \varphi \right) dl, \quad (1.9)$$

где φ – угол ориентации между зернами;

l – длина контакта между зернами.

В уравнениях (1.8) и (1.9) слагаемыми, содержащими $\frac{\partial \alpha}{\partial \varphi}$, учтена ориентационная зависимость $\alpha(n)$ [5]. Соотношения (1.8) являются дополнительными к (1.3) и в совокупности они определяют равновесную форму поры, расположенной на границе.

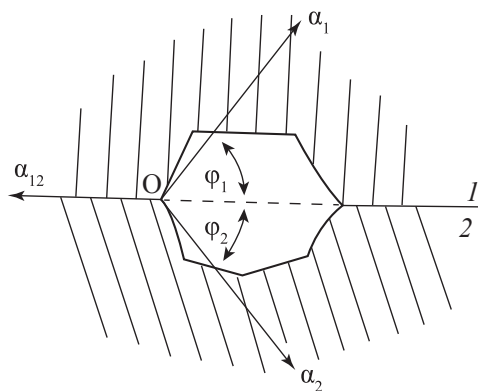


Рис. 1.2. К расчету формы равновесного контура поры на межзеренной границе [1]

Оценим изменение угла излома профиля поры на границе под влиянием межзеренного поверхностного натяжения, имея в виду для простоты модель двумерной поры, расположенной симметрично относительно границы $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ (рис. 1.3). В точке O , если пренебречь слагаемыми $\frac{\partial \alpha^*}{\partial \varphi}$, должно выполняться условие

$$\alpha_{12} = 2\alpha(\cos \varphi - \cos \varphi_0). \quad (1.10)$$

Физический смысл φ заключается в том, что 2φ – истинный угол излома профиля поры на границе, $2\varphi_0$ – угол излома, определяемый ориентацией зерен (в предположении, что $\alpha_{12} = 0$). При малых значениях φ и φ_0 из уравнения (1.10) следует

$$\Delta\varphi = \varphi_0 - \varphi = \varphi_0 - \left(\varphi_0^2 - \frac{\alpha_{12}}{\alpha} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (1.11)$$

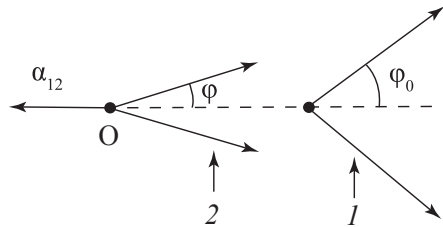


Рис. 1.3. Изменение профиля поры под влиянием межзеренного поверхностного натяжения: 1, 2 – до и после воздействия α_{12}

Если в исходном состоянии (до воздействия величины α_{12}) профиль поры, определяемый только ориентацией зерен, расположен несимметрично относительно границы между зернами, влияние межзеренного поверхностного натяжения может привести к тому, что пора полностью сместится в одно из зерен (например, в зерно 2, если $\varphi_2 > \varphi_1$).

Было проведено металлографическое исследование огранки пор, расположенных в зернах и на границе между ними в поликристаллических образцах α -латуни. Металлографические данные подтверждают, что профиль контура поры на границе всегда терпит излом. Прямое доказательство влияния межзеренного поверхностного натяжения на изменения угла излома контура поры на границе можно видеть на рис. 1.4.