

№ 2313

Теоретические основы спекания порошков

Механизмы припекания сферических тел

Курс лекций

№ 2313

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

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

Кафедра функциональных наносистем
и высокотемпературных материалов

Теоретические основы спекания порошков

Механизмы припекания сферических тел

Курс лекций

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



ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ДОМ

Москва 2013

УДК 621.762.5
Т11

Рецензент
канд. техн. наук *С.Ю. Лукьянычев*

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

Теоретические основы спекания порошков : механизмы
Т11 припекания сферических тел : курс лекций / В.Н. Аникин,
И.В. Блинков, В.С. Челноков [и др.]. – М. : Изд. Дом МИСиС,
2013. – 94 с.
ISBN 978-5-87623-698-2

В курсе лекций излагаются современные физические представления о механизме и кинетике спекания твердых тел – основного процесса технологии металллокерамического производства и изготовления огнеупорных материалов. Подробно обсуждаются процессы, происходящие на отдельном контакте взаимно припекающихся порошинок, при уменьшении объема изолированной поры и ансамбля пор. 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 978-5-87623-698-2

© Коллектив авторов, 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1. Стадии спекания	14
2. Ползучесть кристаллических тел при высоких температурах. Механизмы непороговой ползучести	16
3. Возможные механизмы припекания твердых тел, контактирующих в «точке»	27
3.1. Геометрия контактной области. Движущая сила самопроизвольного припекания	29
3.2. Механизм вязкого течения	33
3.3. Механизм объемной самодиффузии	37
3.4. Взаимное припекание при наличии прижимающего усилия	44
3.5. Механизм поверхностной самодиффузии	51
3.6. Механизм переноса вещества через газовую фазу	58
3.7. Об эффекте размера частиц	60
4. Припекание разнородных тел	66
4.1. Взаимно нерастворимые тела	66
4.2. Припекание взаимно растворимых твердых тел	72
4.3. Припекание с участием жидкой фазы	78
4.4. Роль газовой фазы в процессе припекания разнородных металлов	88
Библиографический список	93

ВВЕДЕНИЕ

В первые годы Великой Отечественной войны мысли выдающегося физика-теоретика Якова Ильича Френкеля были обращены к военной тематике, к проблемам, решение которых было необходимо для фронта, для победы над врагом. В те годы маститые академики и заслуженные профессора занимались не только сложными вопросами военной техники, но и мелкими задачами, которые в условиях войны приобретали большую важность.

В эти годы Яков Ильич разрабатывал радиолокационные методы дальнего обнаружения вражеских самолетов. Занимался и проблемой искрения трамвайных дуг, поскольку было необходимо обеспечить светомаскировку в прифронтовых городах.

На исходе войны Яков Ильич начал задумываться над проблемами «чистой» науки, в частности, над проблемой уплотнения пористых тел в процессе их спекания: почему и как уходит пустота из спрессованных порошков, как пористое тело, являющееся смесью вещества и пустоты, превращается в тело сплошное?

Любопытно проследить ход мысли теоретика. Задолго до войны, еще с середины 1920-х годов, Яков Ильич развивал представления о том, что твердое и жидкое состояния во многих отношениях близки. Это справедливо, когда жидкость не очень сильно перегрета над точкой плавления.

Френкель имел много оснований для того, чтобы усматривать близость двух состояний – твердого и жидкого. Во-первых, в процессе плавления и плотность, и теплоемкость твердого тела изменяются незначительно, на проценты. Это значит, что характеры теплового движения атомов и сил связи между ними в твердой и жидкой фазах близки, подобны. Во-вторых, процесс плавления требует малого количества энергии – в десятки раз меньшего, чем процесс испарения. Следовательно, это свидетельствует в пользу представления о близости твердого и жидкого состояний, а также о том, что, если процесс характеризовать расходуемой энергией, плавление – не очень радикальное изменение состояния вещества. В-третьих, как об этом свидетельствуют результаты исследования структуры жидкостей с помощью рентгеновских лучей, процесс плавления почти не нарушает характера расположения атомов, непосредственно окружающих некоторый данный атом.

В предыдущей фразе слово «почти» имеет очень глубокий смысл. При плавлении рушится кристаллическая решетка. Физики говорят:

исчезает дальний порядок. Это обстоятельство, конечно же, не может не проявиться в расположении атомов, находящихся в ближайшем соседстве; однако оно остается почти неизменным. И как говорят физики – при плавлении сохраняется ближний порядок. Сохранение ближнего порядка в процессе плавления имеет место, когда плавятся твердые тела, состоящие из атомов одного сорта и образующие плотно упакованную структуру. Это очень распространенная группа твердых тел; к ним, и частности, относятся такие металлы, как золото, медь, никель, свинец, платина и др.

Итак, есть основания считать, что вещество в твердом и жидком состояниях имеет подобное строение. Я.И. Френкель, естественно, предположил, что и многие свойства вещества в этих состояниях также должны быть близки. Ему были известны опыты, в которых установлено, что жидкости, подобно твердым телам, выдерживают значительные растягивающие напряжения – сто и более килограммов на квадратный сантиметр. А если жидкие и твердые аморфные тела – стекло, смоляной вар, канифоль – под влиянием внешних нагрузок вязко текут, теоретику естественно предположить, что вязко могут течь и кристаллические тела.

Собственно, и до Френкеля в физических теориях встречалось словосочетание «вязкость твердых тел», однако лишь он, сблизив в мыслях твердое и жидкое, сумел описать этот процесс в деталях, предложить его механизм.

Механизм вязкого течения жидкостей Френкель изучал задолго до 1940-х годов. Этот механизм он представлял себе следующим образом. В отсутствие внешнего напряжения атомы жидкости самопроизвольно перескакивают с места на место. В жидкости имеются пустоты, каверны, благодаря которым атомы приобретают свободу движения. Из места временной оседлости атом может перескочить в ближайшую каверну. Подвижность атомов зависит от коэффициента самодиффузии D . Если же к жидкости приложить внешние напряжения, хаотические перескоки атомов приобретут черты упорядоченности, так как скачок в направлении, указанном внешней силой, более вероятен, чем, например, в противоположном направлении. А наличие направленности перескоков атомов – это и есть направленное вязкое течение.

После всего сказанного естественно представить, что коэффициент вязкости жидкости η должен зависеть от коэффициента самодиффузии и быть тем больше, чем меньше этот коэффициент. Связь между этими величинами Френкель установил еще в своих довоенных работах:

$$\eta = \frac{kT}{Da}, \quad (B1)$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана;

T – абсолютная температура;

a – расстояние между атомами.

Продолжая развивать идею о близости твердого и жидкого состояний, Френкель рассуждал так: роль каверн в жидкости, в кристаллических телах играют пустые узлы решетки, как называемые вакансии. То, что в кристалле имеется дальний порядок в расположении атомов и они оказываются значительно менее подвижными, чем в жидкости, по мысли Френкеля, обстоятельство несущественное, чисто количественное, а не качественное, и поэтому приведенная формула равно справедлива для кристаллических и для жидких тел. Это утверждение Френкеля, как выяснилось позже, не совсем точное, здесь теоретик не почувствовал предела аналогии между твердым и жидким состояниями. Об атоме – разговор впереди, а сейчас последуем за его мыслью.

Итак, под влиянием внешней нагрузки твердое тело, аморфное или кристаллическое, должно вязко течь, обнаруживая вязкость, которая определяется уже знакомой нам формулой. Для того чтобы такое явление наблюдать, во-первых, надо экспериментировать в области высоких температур, где коэффициент диффузии побольше и вязкость, следовательно, поменьше, а во-вторых, к твердому телу надо прилагать малые напряжения, для того чтобы на фоне вязкого течения не разыгрались другие процессы деформирования (например, соскальзывание частей кристалла относительно друг друга).

Видимо, именно в этом месте мысль теоретика обратилась к явлению спекания. Дело в том, что пористое тело, в котором имеются замкнутые и сообщающиеся поры, пронизано сложной сеткой искривленных поверхностей, а к каждому участку искривленной поверхности приложено давление, величина которого тем выше, чем больше поверхность искривлена и чем больше энергия этой поверхности. Например, давление, приложенное к поверхности одиночной сферической поры, радиус которой R , определяется формулой

$$P = \frac{2\alpha}{R}, \quad (B2)$$

где α – поверхностная энергия вещества, в котором расположена пора.

В металлах $\alpha \approx 1$ Дж/м². Часто это давление называют лапласовским. Видно, Яков Ильич обратил внимание на то, что в реальных случаях это давление невелико, около нескольких атмосфер, и его явно не хватит, чтобы вызвать какую-либо иную деформацию, кроме той, которая может наступить вследствие вязкого течения. Говоря о реальности случая, подразумеваются поры, радиус которых $R \cong 10^{-1} \dots 10^{-4}$ м. Именно такие поры чаще всего и имеются в порошковой прессовке.

Физические идеи, которые необходимы для ответа на вопрос «Почему и как исчезает пустота?», у теоретика созрели. И ответ определился: под влиянием давления, обусловленного кривизной поверхности при высокой температуре, кристаллическое вещество вязко течет, заполняя собой все пустоты. Изолированная пора заплывает веществом, которое течет в ее объем, две соприкасающиеся кристаллические крупинки «сливаются» подобно тому, как сливаются две соприкасающиеся капельки.

Так как такой процесс всегда связан с уменьшением свободной поверхности, а следовательно, и поверхностной энергии, он оправдан и выгоден. Почему? Потому что сопровождается уменьшением поверхностной энергии! Как? Вещество вязко течет в объем поры!

Ответ, как видите, четкий, ясный, из числа тех, которые внушают доверие. Разумеется, при всей его качественной убедительности необходим количественный расчет какой-нибудь характеристики процесса, которую можно будет экспериментально измерить, и затем результаты опыта сопоставить с предсказанием теоретика.

Френкель количественно решил две задачи: о заплывании изолированной поры и о слиянии двух соприкасающихся крупинок.

Вначале остановимся на задаче об изолированной поре, ее истолковать и понять проще. В процессе вязкого заплывания поры уменьшается ее поверхность, следовательно, выделяется часть поверхностной энергии. В этом процессе энергия одновременно и расходуется на преодоление сопротивления вязкой среды, текущей в пору. Вычислив и приравняв две эти энергии, Френкель получил формулу, которая устанавливает связь между начальным радиусом поры R_0 и радиусом R_t к моменту времени t :

$$R_t = R_0 - \frac{3}{4} \frac{\alpha}{\eta} t. \quad (B3)$$

Перепишем эту формулу еще раз, учитывая уже известную связь между коэффициентами вязкости и диффузии:

$$R_t = R_0 - \frac{3}{4} \frac{D\alpha a}{kT} t. \quad (B4)$$

Итак, в вязкой среде радиус поры убывает пропорционально времени. Очевидно, время τ , за которое пора успеет полностью заплыть, следует из последних формул, если положить $R_t = 0$:

$$\tau \cong \frac{4}{3} \frac{\eta}{\alpha} R_0 = \frac{4}{3} \frac{D\alpha a}{kT} R_0 \approx R_0. \quad (B5)$$

Пожалуй, в популярном изложении вывод формул, полученных Френкелем, приводить не стоит. Легко, однако, убедиться в том, что результат расчета, который выполнен в принятых предположениях, действительно правилен. Дело в том, что время вязкого залечивания поры должно определяться только тремя величинами: R_0 , α , η , а из этих величин может быть составлена единственная комбинация, которая имеет размерность времени. Именно она и определяется формулой Френкеля.

Рассмотрим задачу о слиянии двух сферических крупинок. Схема решения этой задачи совершенно подобна предыдущей, отличие задач обусловлено лишь отличием соответствующей им геометрии: в первом случае залечивающаяся пора сохраняет сферическую форму, оставаясь себе подобной, во втором – ширина контактного перешейка со временем увеличивается.

Реальное явление, как правило, сложно, абсолютно точно описать его часто невозможно даже в таком простом случае, о котором идет речь, когда две соприкасающиеся порошинки со временем «сливаются». Яков Ильич Френкель поступил следующим образом: вместо реальных крупинок произвольной формы он представил две сферические крупинки, а вместо реального контакта по какой-то сложной поверхности – контакт в одной точке. И еще одно упрощение он вынужден был сделать: описал лишь начальную стадию процесса, когда на образование контактного перешейка между двумя сферическими крупинками расходуется так мало вещества, что радиусы сливающихся капель можно считать практически неизменяющимися. Он полагал, что на этой стадии слияние сферических крупинок происходит под влиянием сил, которые приложены только к вогнутым участкам поверхности формирующегося перешейка, движутся только