

Диаграммы спекания порошков золота

С. И. Аверин, М. И. Алымов

Построены диаграммы спекания порошков золота различной дисперсности. Выявлены доминирующие механизмы спекания порошков золота при данной температуре, размере частиц порошка и размере перешейка.

Ключевые слова: спекание, диаграммы спекания, золото, механизмы спекания, диффузия.

In this paper, the sintering diagrams of gold powders various dispersity were constructed. Dominating mechanisms of sintering of gold powders are revealed at a given temperature, powder size and neck size.

Key words: sintering, sintering diagrams, gold, sintering mechanisms, diffusion.

Введение

Диаграммы спекания, которые определяют преобладающий механизм спекания порошков при данной температуре, размере частиц порошка и размере перешейка между ними, могут быть использованы для объяснения экспериментов по спеканию и решения некоторых практических вопросов спекания металлов и керамик.

Цель работы — построение диаграмм спекания порошков золота различной дисперсности и определение преобладающих диффузионных механизмов спекания для этих порошков.

Механизмы спекания

При спекании порошков образуются перешейки между частицами, при этом увеличивается плотность порошковых компактов. Существует шесть основных механизмов, представленных в табл. 1, которые вносят вклад в рост перешейка и в уплотнение. Все механизмы дают вклад в рост перешейка одновременно: скорость роста перешейка или скорость спекания \dot{x} есть сумма шести составляющих.

Диаграммы спекания, построенные в координатах радиус перешейка – температура, дают скорость спекания и определяют механизм спекания при данной температуре. Такие диаграммы строятся по *скоростным уравнениям* — уравнениям, которые описывают

вклад каждого участвующего механизма в скорость роста перешейка или в скорость уплотнения [1].

Удобно представить процесс спекания, состоящим из нескольких последовательных стадий [2]. Нулевая стадия — адгезия. Когда две частицы приводятся в контакт, между ними действуют межатомные силы, сближающие их друг с другом. Эти силы дают вклад в исходную прочность компакта. Сформированный таким образом перешеек относительно велик, если размер частицы мал: адгезия может играть важную роль в поведении частиц субмикронного и нано размера. Стадия 1 — ранняя стадия роста перешейка: отдельные частички порошка еще различимы. Стадия 2 — промежуточная: перешейки уже достаточно большие, поры примерно цилиндрические. К моменту, когда достигнута последняя стадия 3, поры изолированные и сферические. Первая стадия характеризуется тем, что действуют все шесть механизмов переноса вещества, представленные в табл. 1. На стадиях 2 и 3 действуют механизмы 4, 5. Соответствующие скоростные уравнения для каждого отдельного механизма зависят от стадии, которой достигло спекание [1].

Рассмотрим стадию 1 спекания. В зависимости от механизма уравнения скорости роста перешейка представлены следующим образом:

1. поверхностная диффузия от поверхности частицы (механизм 1)

Таблица 1

Диффузионные механизмы спекания			
№	Механизм	Источник материала	Сток материала
1	Поверхностная диффузия	Поверхность	Перешеек
2	Объемная диффузия	Поверхность	Перешеек
3	Пар	Поверхность	Перешеек
4	Зернограничная диффузия	Граница зерен	Перешеек
5	Объемная диффузия	Граница зерен	Перешеек
6	Объемная диффузия	Дислокации	Перешеек

$$\dot{x}_1 = 2D_S \delta_S F K_1^3, \quad (1)$$

2. объемная диффузия от поверхности (механизм 2)

$$\dot{x}_2 = 2D_V F K_1^2, \quad (2)$$

3. перенос вещества с поверхности частиц через поры (механизм 3)

$$\dot{x}_3 = P_V F \left(\frac{\Omega}{2\pi\Delta_0 kT} \right)^{\frac{1}{2}} K_1, \quad (3)$$

4. перенос вещества по границам зерен от источника на границе зерна (механизм 4)

$$\dot{x}_4 = \frac{4D_B \delta_B F K_2^2}{x}, \quad (4)$$

5. объемная диффузия от источника на границе зерна (механизм 5)

$$\dot{x}_5 = 4D_V F K_2^2, \quad (5)$$

6. объемная диффузия от дислокации (механизм 6)

$$\dot{x}_6 = \frac{4}{9} K_2 N x^2 D_V F \left(K_2 - \frac{3}{2} \frac{\mu}{\gamma_S a} \right). \quad (6)$$

В стадиях 2 и 3 спекания уравнения скорости роста перешейка представлены:

7. зернограничная диффузия от границ раздела (механизм 4)

$$\dot{x}_7 = \frac{1}{16} D_B \delta_B F K_3^3 \left\{ \frac{1}{\log_e \left(\frac{x_f K_3}{2} \right) - \frac{3}{4}} \right\}, \quad (7)$$

8. объемная диффузии от границ раздела (механизм 5)

$$\dot{x}_8 = \frac{1}{16} x D_V \delta_V F K_3^3 \left\{ \frac{1}{\log_e \left(\frac{x_f K_3}{2} \right) - \frac{3}{4}} \right\}, \quad (8)$$

Таблица 2

Обозначения величин	
a	радиус частицы
x	радиус диска-контакта двух частиц
x_f	конечное значение x , когда достигнута 100-процентная плотность
r, r_1, r_2	радиусы кривизны перешейка
K_1, K_2	разницы радиусов кривизны, вызывающие диффузионные потоки
D_S	коэффициент поверхностной диффузии
D_V	коэффициент объемной диффузии
D_B	коэффициент зернограничной диффузии
δ_S	эффективная толщина поверхности
δ_B	эффективная толщина границы зерна
P_V	давление пара ($P_V = P_0 \exp(-Q_{vap}/kT)$)
γ_S	поверхностная свободная энергия
γ_B	свободная энергия границы зерна
Ω	объем атома или молекулы
k	постоянная Больцмана
T	абсолютная температура
$T_{пл}$	температура плавления
F	$g_S W/kT$ (обычно порядка 10^{-6} см)
f	объемная часть пор
D_0	теоретическая плотность
N	плотность дислокаций
μ	модуль сдвига

где все входящие в формулы (1) – (8) обозначения приведены в табл. 2.

Для сферических частиц $x_f = 0,74 a$.

Разность радиусов кривизны для механизмов 1 – 3 равна

$$K_1 = \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{x} + \frac{2}{a} \right) \cdot \left[1 - \frac{x}{x_f - \left(\frac{f}{3} \right)^{\frac{1}{3}} a} \right],$$

а для механизмов 4 и 5 —

$$K_2 = \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{x} \right) \quad (1 \text{ стадия}),$$

$$K_3 = \frac{2}{\rho_2} \quad (2 \text{ и } 3 \text{ стадия}),$$

где $\rho_2 = x_f - x$ и $\rho_1 = \frac{x^2}{2(a-x)}$.

Для построения диаграмм спекания необходимо решить систему скоростных уравнений

$$\dot{x}_i = \dot{x}_j, \quad (9)$$

где $i \neq j, i = 1, \dots, 8, j = 1, \dots, 8$.

Решение уравнений (9) дает в двумерном пространстве “размер перешейка – температура”

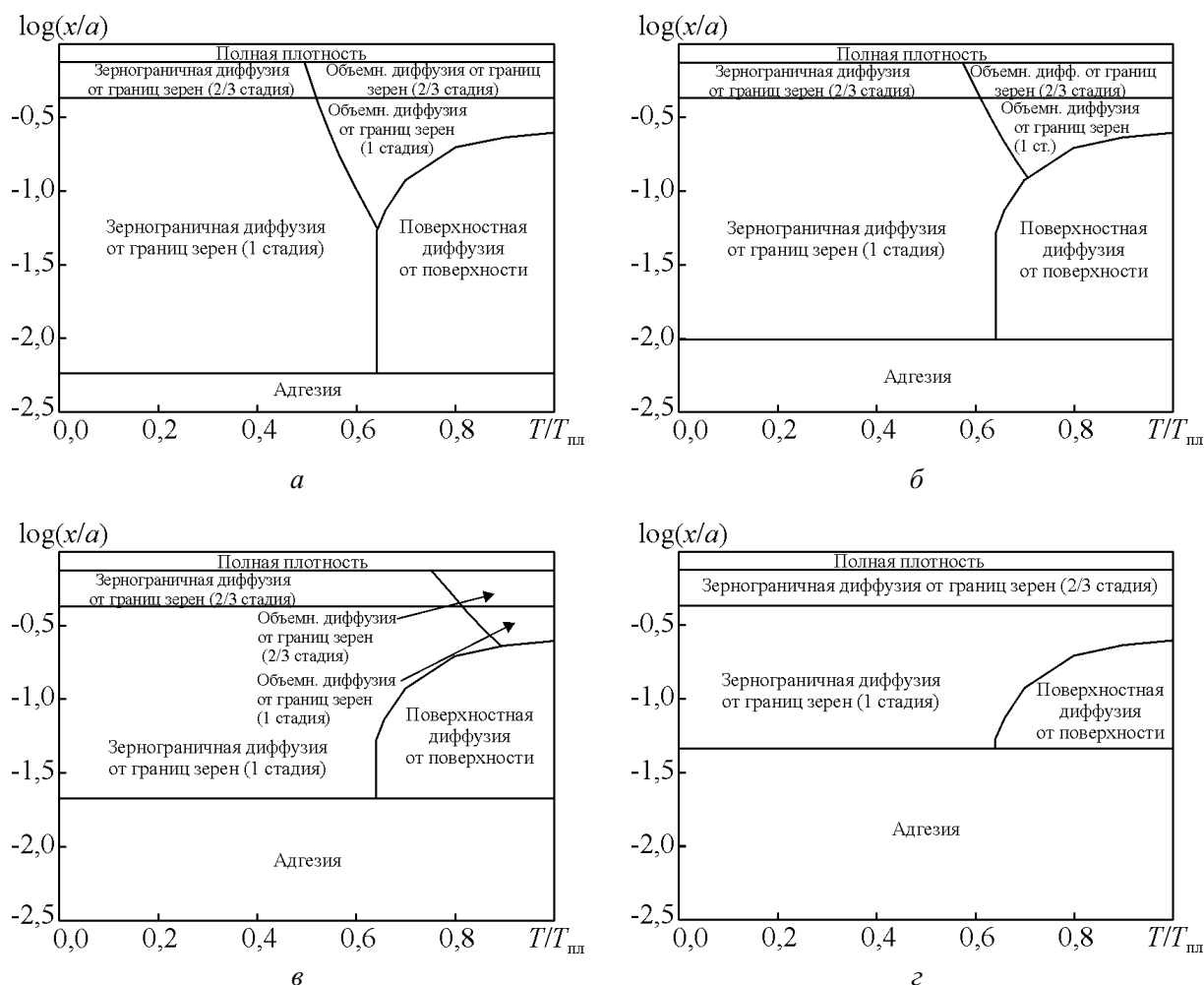


Рис. 1. Диаграмма спекания порошка золота, размер частиц a , мкм: $a - 5,0$; $б - 1,0$; $в - 0,1$; $з - 0,01$.

границы, которые отделяют область пространства, в которой скорость спекания по одному механизму больше чем по другому. На границе два механизма дают равные вклады в скорость спекания.

Результаты и их обсуждение

Для построения диаграмм спекания использовали значения величин, представленные в табл. 3 [3 – 7]. Не все механизмы, дающие вклад в спекание, отображены на диаграммах, ввиду их пренебрежимо малого вклада по сравнению с другими механизмами.

Для упрощения построения диаграмм мы воспользовались следующими приближениями: использовали модель спекания круглых частиц; применяли более простые, но менее точные уравнения, которые являются, в лучшем случае, первым

приближением; масштабы диаграмм грубы; не учитывали температурную зависимость физических величин. Поэтому построенные диаграммы спекания имеют больше качественный характер, чем количественный.

На рис. 1 представлены построенные диаграммы спекания для золота в координатах " $\log x/a - T/T_{пл}$ " для размера частиц спекаемого порошка равных 5,0; 1,0; 0,1; 0,01 мкм. Спекание порошкового компакта золота размером 5,0 и 1,0 мкм определяется, главным образом, поверхностной диффузией вещества с поверхности к перешейку между спекаемыми частицами, а также зернограничной диффузией и объемной диффузией вещества от границ зерен к перешейку, при меньших размерах — 0,1 и 0,01 мкм — поверхностной диффузией вещества с поверхности к перешейку между спекаемыми частицами, а также зернограничной диффузией. Объемная диффузия

Таблица 3

Свойства золота	
Объем атома или молекулы, Ω , см ³	$1,251 \cdot 10^{-23}$
Температура плавления, $T_{пл}$, К	1336
Модуль сдвига, μ , Н/м при 300 К	$8 \cdot 10^{10}$
Плотность, ρ , г/см ³	19,3
Свободная поверхностная энергия, γ_s , Н/м	1,450
Эффективная толщина границы зерна, δ_B , м	$10 \cdot 10^{-10}$
Эффективная толщина поверхности, δ_s , м	$3 \cdot 10^{-10}$
Коэффициент объемной диффузии, D_V , см ² /с	$9,1 \cdot 10^{-2}$
Энергия активации объемной диффузии, Q_V , ккал/моль	41,7
Коэффициент зернограничной диффузии, D_B , см ² /с	$3,8 \cdot 10^{-3}$
Энергия активации зернограничной диффузии, Q_B , ккал/моль	26,73
Коэффициент поверхностной диффузии, D_S , см ² /с	$8 \cdot 10^6$
Энергия активации поверхностной диффузии, Q_S , ккал/моль	64,97

вещества от границ зерен к перешейку дает незначительный вклад в спекание.

Выводы

Получены диаграммы спекания для порошков золота различной дисперсности со средним раз-

мером частиц 5,0; 1,0; 0,1; 0,01 мкм. Показано, что спекание порошковых компактов золота в основном определяется поверхностной диффузией вещества с поверхности к перешейку между спекаемыми частицами и зернограничной диффузией от границы зерен.

Литература

1. Лякишев Н.П., Алымов М.И. Получение и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. М.: ЭЛИЗ, 2007, 148 с.
2. Ashby M.F. A first report on sintering diagrams. Acta Met., 1974, v. 22, no. 3, p. 275 – 289.
3. Смитлз К. Дж. Металлы. Справочник. М.: Металлургия. 1980, 447 с.
4. Миссол В. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. М.: Металлургия. 1978, 176 с.
5. Физические величины. Справочник. Под редакцией Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991, 1234 с.
6. German R.M. Sintering theory and practice. New York: John Wiley and Sons, 1996, 550 p.
7. Bonzel H.P. Surface diffusion on metals. Landolt-bornstein New Series Group III, Crystal and Solid Physics, v. 26, Diffusion in Solid Metals and Alloys. Mehrer H. (ed.). Springer Verlag, Berlin, 1990, p. 717 – 747.

Статья поступила в редакцию 13.11.2012 г.

Аверин Сергей Иванович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (г. Москва), научный сотрудник. Специалист в области физического материаловедения. E-mail: qqzz@mail.ru.

Алымов Михаил Иванович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (г. Москва), член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией. Специалист в области физического материаловедения, порошковой металлургии, консолидированных функциональных и конструкционных наноматериалов. E-mail: alymov@imet.ac.ru.