

МЕТОД РАСЧЕТА ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ НАНОПОРОШКОВ

*Л.А. БОРЫНЯК, доктор физ.-мат. наук, профессор
(НГТУ, г. Новосибирск)*

*А.П. ЧЕРНЫШЕВ, канд. техн. наук, доцент
(ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск)*

Статья поступила 12 марта 2013 года

Борыняк Л.А. – 630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20,
Новосибирский государственный технический университет,
e-mail: borynyak-leonid@mail.ru

Рассматриваются особенности спекания ультрадисперсных порошков и их смесей с грубодисперсными порошками. Показана необходимость учета зависимости коэффициента диффузии и температуры плавления от дисперсности нанопорошков для оптимизации технологических процессов порошковой металлургии. Разработана методика выбора оптимальной температуры спекания нанопорошков и их смесей с грубодисперсными порошками. Проведены расчеты для спекания грубодисперсного вольфрама с добавлением нанопорошка никеля или вольфрама. Дополнительно проведен расчет спекания нанопорошка вольфрама, железа и смеси ультрадисперсного и грубодисперсного порошков железа. Сопоставление результатов расчетов с литературными данными показало высокую эффективность предложенной авторами методики.

Ключевые слова: спекание, нанопорошки, температура плавления нанопорошков, температура спекания нанопорошков.

Введение

Качество изделий порошковой металлургии в значительной мере зависит от условий протекания процесса спекания. Для экономии энергоресурсов необходима оптимизация процесса спекания – наиболее длительная и энергоемкая операция в порошковой металлургии. Одним из способов снижения энергетических затрат и улучшения качества спеченных изделий является использование ультрадисперсных порошков (нанопорошков). При линейных размерах частиц порошка менее 100 нм наблюдается зависимость физических свойств порошков от их дисперсности (от характерного размера и распределения по размерам частиц, образующих порошок).

Существенная усадка нанопорошков происходит при температуре на несколько сотен градусов ниже температуры усадки аналогичных грубодисперсных порошков [3]. Так, для порошков на основе железа, имеющих средний характерный размер частиц менее 50 нм, процессы

спекания происходят в интервале температур 350...500 °С, а для вольфрама 900–1600 °С. Плотность нанопорошковых заготовок после простого спекания обычно не превосходит 70 % от теоретической плотности соответствующего материала [2, 3]. Нанопорошки хуже прессуются, но лучше спекаются [2]. Это обусловлено тем, что в структуре прессовки сохраняется большое количество пор. Наблюдается также существенный рост зерна даже при низкотемпературном спекании.

Цель данной работы — разработка метода расчета температуры спекания ультрадисперсных порошков для оптимизации температурного режима получения изделий порошковой металлургии.

1. Теория

Важными для спекания характеристиками как грубодисперсных, так и ультрадисперсных порошков являются средний размер частиц

порошка r и их распределение по размерам, температура плавления T_m , температура плавления поверхностного слоя T_{sm} и температура начала интенсивного спекания порошка T_c . В основе спекания порошков лежат диффузионные процессы. Коэффициент диффузии D в нанодиапазоне характерных размеров сильно зависит от дисперсности порошка [4] и определяется выражением

$$D = D_0 \exp\left[-\frac{\Delta H_a}{RT}\right], \quad (1)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; ΔH_a – энтальпия активации диффузии, определяемая соотношением

$$\Delta H_a = K_0 RT_{0m} (1 - (\zeta - 1)^{-1}) \exp\left[-(\alpha - 1)/(\zeta - 1)\right]. \quad (2)$$

Здесь K_0 – постоянный коэффициент; $\zeta = r/r_0$ – приведенный радиус наночастицы; r_0 и α – зависящие от химического состава наночастиц расчетные коэффициенты (приведены в таблице); r – характерный радиус наночастиц; T_{0m} – температура плавления массивного образца, имеющего такой же химический состав, как и нанопорошок. Значения расчетных параметров приведены в таблице. Диффузия в нанопорош-

Исходные данные для расчетов эквивалентной температуры

Вещество	T_{0m}	α	r_0	d_c
	К			
W	3695	1.88	0.9363	6.0
Fe	1809	1.55	0.8466	7.4
Ni	1726	1.69	0.8262	6.0

ках происходит быстрее, чем в порошках микрометрового размера (в грубодисперсных порошках) [4]. Уравняв коэффициенты диффузии в нанопорошках и в грубодисперсных порошках при разных температурах, найдем эквивалентную температуру диффузии T_{eq} в нанопорошках ($T_{eq} < T_b$):

$$\frac{T_{eq}}{T_b} = \left(1 - \frac{1}{\zeta - 1}\right) \exp\left[-\frac{\alpha - 1}{\zeta - 1}\right]. \quad (3)$$

Таким образом, нанопорошок при температуре T_{eq} и аналогичный грубодисперсный порошок при температуре T_b имеют одинаковые коэффициенты диффузии. Как непосредственно следует из формулы (3) и табличных значений r_0 , при $r > 100$ нм разница между T_{eq} и T_b не превосходит 2 %, т. е. ею можно пренебречь. Для ультрадисперсных порошков, состоящих преимущественно из наночастиц диаметром свыше 44 нм, T_b отличается от T_{eq} не более чем на 10 % (рис. 1).

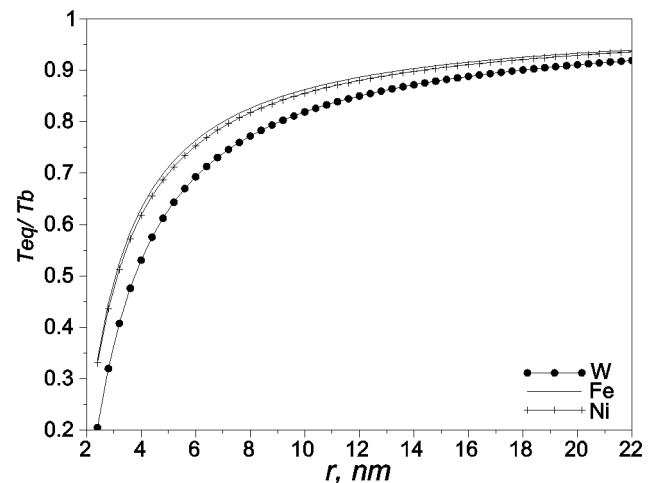


Рис. 1. Зависимость отношения T_{eq}/T_b от радиуса наночастиц

По современным представлениям при повышении температуры сначала плавится тонкий поверхностный слой при температуре плавления T_{sm} (рис. 2, б), затем по мере приближения к температуре плавления расплавленный поверхностный слой утолщается (рис. 2, в), однако его толщина остается малой по сравнению с диаметром наночастицы вплоть до температуры плавления T_m [1]. При температуре T_m наночастица плавится целиком (рис. 2, г).

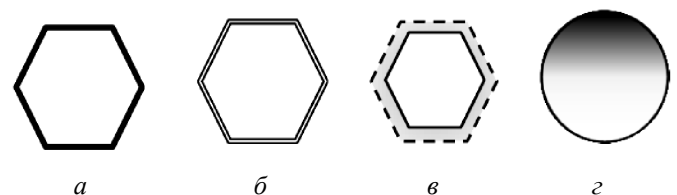


Рис. 2. Плавление наночастицы:

а – исходная наночастица; б – наночастица при температуре плавления поверхностного слоя T_{sm} ; в – наночастица при промежуточной температуре $T_{sm} < T < T_m$; г – расплавленная наночастица при температуре плавления T_m

Температура плавления зависит от приведенного размера наночастиц и определяется следующим соотношением [1]:

$$T_m(\zeta) = T_{0m} \exp\left[-\frac{\alpha-1}{\zeta-1}\right]. \quad (4)$$

Температура начала плавления поверхности наночастиц порошка может быть получена из соотношения

$$T_{sm} = T_m(\zeta)(1 + (\alpha-1)/(\zeta-1))/(0.75\alpha). \quad (5)$$

Как и в случае с эквивалентной температурой, зависимостью от ζ температур T_{sm} и T_m можно пренебречь, если характерный размер частиц порошка больше 100 нм. Как было выявлено в работе [1], существует критический диаметр наночастиц d_c (см. таблицу), при котором поверхность наночастицы не плавится вплоть до температуры плавления. Плавление поверхности частиц ультрадисперсного порошка может использоваться для улучшения спекаемости тугоплавких материалов.

2. Результаты и обсуждение

Грубодисперсные порошки, которые с трудом поддаются спеканию, могут быть превращены в материалы с высокой плотностью и прочностью путем использования ультрадисперсных порошков, активирующих процесс спекания. Так, в работе [2] было проведено спекание грубодисперсного вольфрама с добавлением нанопорошка никеля или вольфрама. Отдельно было проведено спекание нанопорошка вольфрама. Прессовки спекали при давлении $\sim 10^{-3}$ Па и температуре 1450 °С. Время изотермической выдержки составляло 1 ч. Прессовки из нанопорошка вольфрама без добавок не спекались до высокой плотности. В рамках развитой нами модели легко объяснить полученный результат. В грубодисперсных порошках при температурах ниже $(0,5 - 0,6)T_{0m}$ процессы массопереноса путем пластического течения и объемной диффузии атомов не играют существенной роли [5]. Для наночастиц это соотношение нарушается, поскольку температура плавления зависит от ха-

рактерного размера наночастиц (см. формулу (4) и рис. 3). Расчет по формуле (3) для наночастиц вольфрама диаметром 44 и 22 нм дает значение отношения T_{eq}/T_b , равное 0.92 и 0.85 соответственно. Для гомологической температуры 0.6 получаем эквивалентную температуру 1770 и 1600 °С. Следовательно, температура отжига в работе [2] на 150...300 °С ниже минимально необходимой для спекания наночастиц вольфрама. Разумеется, нанопорошок представляет собой смесь наночастиц различного диаметра, поэтому частично нанопорошок будет спекаться и уплотняться при более низких температурах. Так, например, эквивалентная температура начала спекания частиц вольфрама диаметром 10 нм равна 1170 °С (расчет по формуле (3)). Однако в рассматриваемой работе использовались ультрадисперсные электровзрывные порошки W и Ni с диаметром частиц до 100 нм, поэтому доля наночастиц диаметром меньше 20 нм была недостаточна для высокой плотности спекания.

Добавление нанопорошка никеля до 1 мас. % увеличило усадку прессовок. Дальнейшее увеличение количества добавляемого нанопорошка никеля усадку заметно не меняет. Аналогична зависимость плотности спеченного материала от количества добавленного нанопорошка никеля: до содержания 1-2 мас. % никеля плотность растет, затем практически не изменяется. В рамках развитой нами модели это явление легко объяснить. Действительно, из зависимости температуры плавления от характерного размера нано-

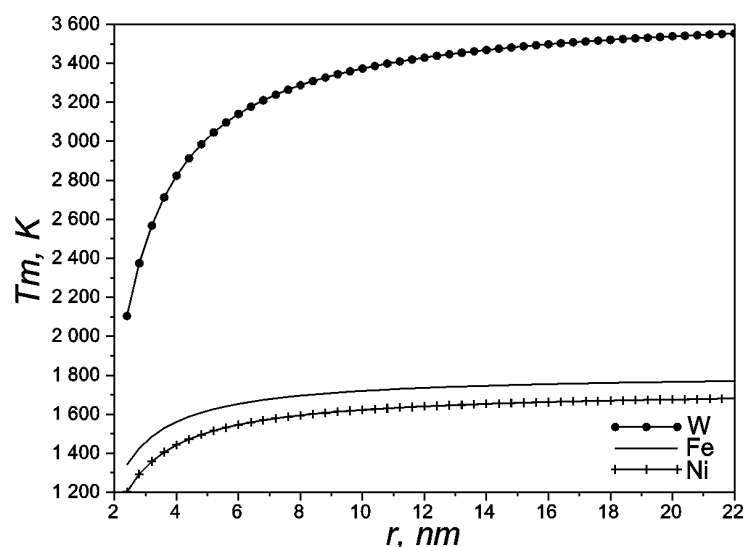


Рис. 3. Зависимость температуры плавления наночастиц вольфрама, железа и никеля от их радиуса

частиц никеля (см. рис. 3 и формулу (4)) мы имеем, что температура плавления наночастиц никеля диаметром 100 нм составляет всего 1433 °С, т. е. в процессе отжига весь нанопорошок никеля находится в жидком состоянии. С увеличением содержания нанопорошка поры эффективно заполняются активирующим спеканием жидким никелем. После чего дальнейшее увеличение содержания никеля не приводит к увеличению спекаемости прессовки.

В работе [6] для активации процесса спекания использовали электровзрывной нанопорошок железа (средний диаметр частиц составлял 140 нм). Прессовки спекали в вакуумной печи при гомологических температурах 0,4...0,85. Время изотермической выдержки составляло 1 ч. Интенсивное уплотнение прессовок из нанопорошка железа начиналось при гомологической температуре 0,4 в отличие от образцов из грубодисперсного порошка, заметная усадка которых наблюдалась только при гомологической температуре выше 0,6. При 0,5 T_m прессовки из нанопорошка спекались до относительной плотности 94 %, которая не достигалась при спекании обычного порошка даже при 0,85 T_{0m} [6]. Процесс спекания нанопорошков железа также легко может быть объяснен в рамках нашей модели. Для этого рассчитаем для нанопорошка железа гомологическую температуру, эквивалентную гомологической температуре 0,6. Для диаметров частиц порошка 10, 20, 40 и 100 нм получаем 0,48, 0,54, 0,57 и 0,59. Таким образом, с увеличением температуры увеличивается характерный размер наночастиц, активирующих процесс спекания нанопорошка. Соответственно растет и плотность образца после спекания. Спекание смесей порошков можно оптимизировать путем

подбора нанопорошков разной дисперсности. Например, более тугоплавкий материал может быть приготовлен в виде нанопорошка с более высокой дисперсностью, чем легкоплавкий. Повышения качества получаемых изделий можно также добиться, контролируя распределение частиц нанопорошка по размерам.

Вывод

Разработана методика расчета оптимальной температуры отжига прессовок из нанопорошков и прессовок из грубодисперсных порошков, активированных добавками ультрадисперсных порошков. Распределение частиц нанопорошков по размерам определяет характер активирования спекания смесей порошков. Используя нанопорошки с различными распределениями наночастиц по размерам, можно управлять свойствами материалов, получаемых при спекании порошков.

Список литературы

1. Chernyshev A.P. Effect of nanoparticle size on the onset temperature of surface melting // *Materials Letters*. – 2009. – V. 63. – P. 1525–1527.
2. Матренин С.В., Ильин А.П., Слосман А.И., Толбанова Л.О. Активированное спекание вольфрама // *Известия ТПУ*. – 2008. – Т. 313. – № 3. – С. 83 – 87.
3. Рудской А.И. Нанотехнологии в металлургии. – СПб.: Наука, 2007. – 186 с.
4. Chernyshev A.P. Effect of hydrostatic pressure on self-diffusion in metal nanoparticles // *Physica E*. – 2009. – V. 41. – P. 1738–1740.
5. Гегузин Я.Е. Физика спекания. – М.: Наука, 1984. – 312 с.
6. Матренин С.В., Ильин А.П., Слосман А.И., Толбанова Л.О. Спекание нанодисперсного порошка железа // *Перспективные материалы*. – 2008. – № 4. – С. 81 – 87.

The method of the equivalent sintering temperature calculation

¹L.A. Borynyak, ²A.P. Chernyshev

¹Novosibirsk State Technical University, Karl Marx avenue, 20, Novosibirsk, 630073, Russian Federation

²Institute of State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, st. Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630128, Russian Federation

Abstract

The features of the ultrafine powders and their mixtures with coarse powders sintering are considered. The necessity of taking into account the diffusion coefficient and the melting temperature of the dispersion of nanopowders for powder metallurgy process optimization is shown. The technique of selecting the optimal sintering temperature

of nanopowders and their mixtures with coarse powders is developed. The calculations for the coarse tungsten nanopowder with the addition of nickel and tungsten sintering are carried out. Additionally, the sintering of nanopowder tungsten, iron, and mixtures of the coarse and ultrafine powders of iron are calculated. A comparison of simulation results with published data showed the high efficiency of the method proposed by the authors.

Keywords: sintering; nanopowders; nanopowders melting temperature; nanopowders sintering temperature.

References

1. Chernyshev A.P. Effect of nanoparticle size on the onset temperature of surface melting // *Materials Letters*, 2009, V. 63, pp. 1525-1527.
2. Matrenin S.V., Il'in A.P., Slosman A.I., Tolbanova L.O. *Izvestija TPU*, 2008, vol. 313, no. 3, pp. 83-87.
3. Rudskoj A.I. *Nanotehnologii v metallurgii* (Nanotechnology in the steel industry). St.Peterburg, Nauka, 2007. 186 p.
4. Chernyshev A.P. Effect of hydrostatic pressure on self-diffusion in metal nanoparticles // *Physica E*, 2009, V. 41, pp. 1738-1740.
5. Geguzin Ja.E. *Fizika spekanija* (Physics of sintering). Moscow, Nauka, 1984. 312 p.
6. Matrenin S.V., Il'in A.P., Slosman A.I., Tolbanova L.O. *Perspektivnye materialy*, 2008, no. 4, pp. 81-87.