

Электронно-микроскопическое исследование массопереноса при жидкофазном спекании композитов Cr—Cu

Е. В. Хоменко

Методами количественной металлографии изучен основной механизм массопереноса при спекании композитов Cr—Cu при 1200 °С в вакууме и выявлены условия стабильности геометрических характеристик микроструктуры на основании анализа изменений формы и положения кривой распределения частиц по размерам со временем.

Хромомедные композиты относятся к материалам электротехнического назначения, работающим в условиях циклических тепловых и механических нагрузок. Композиты с большим содержанием хрома (больше 20% (мас.)) находятся в центре внимания исследователей с относительно недавнего времени — с 80-х годов прошлого столетия, когда они хорошо зарекомендовали себя в качестве дугогасительных контактов при работе в вакууме [1]. Получают эти материалы преимущественно жидкофазным спеканием, обеспечивающим ряд необходимых свойств для работы в вакууме (минимальное содержание газовых примесей, формирование эрозионно стойкого каркаса тугоплавкой фазы с прочной межфазной границей и др.). Однако при получении этих композитов остаются неконтролируемыми диффузионные процессы, приводящие к укрупнению структуры при спекании композитов, что является негативным явлением, ухудшающим эксплуатационные характеристики изделий из них. В литературе отсутствуют систематические исследования закономерностей структурообразования в Cr—Cu композитах при повышенных температурах.

Цель настоящей работы — изучение методами количественной металлографии основного механизма массопереноса при жидкофазном спекании композитов Cr—Cu и выявление условий стабильности геометрических характеристик микроструктуры на основании анализа изменений формы и положения кривой распределения частиц по размерам со временем.

Объекты и методы исследования

Исходными материалами служили хром восстановленный (99,96% (мас.) основного металла) со средним размером частиц около 8 мкм (по данным седиментационного анализа) и медь вакуумного переплава (99,999% (мас.) основного металла). Условия опыта включали получение хромовой заготовки из свободно насыпанного порошка с предварительной дегазацией в вакууме 10^{-3} Па, последующую пропитку расплавом меди при температуре 1200 °С и изотермическое спекание от 3 до 90 мин (при спекании 3 мин использован отдельный нагрев хромовой заготовки и меди). Объемная доля тугоплавкой фазы в образцах составляла $V_p = 0,4; 0,5; 0,6$ и $0,7$.

© Е. В. Хоменко, 2009

Для определения удельного числа частиц и расчета основных параметров распределения частиц по размерам применяли метод Шайля—Салтыкова, который позволяет на основе информации, полученной количественным статистическим микроанализом изображения двумерной структуры, установить геометрические параметры трехмерной структуры [2]. Процедура расчета включала следующие этапы: 1) измерение линейных размеров сечений частиц* (длины хорды в направлении максимальной протяженности частицы) на электронно-микроскопических изображениях поверхности шлифов; 2) классификация размеров сечений частиц по размерным группам и расчет удельного числа сечений (на 1 мм^2) в каждой размерной группе; 3) расчет удельного числа частиц в объеме композита (1 мм^3) в i -й размерной группе по формуле

$$N_i = \frac{A_i n_i - A_{i+1} n_{i+1} - \dots - A_k n_k}{\Delta}, \quad (1)$$

где A_i, A_{i+1} — коэффициенты, в зависимости от числа разрядов k табулированы в работе [2]; n_i, n_{i+1} — число сечений частиц в i -й и $i+1$ -й разрядных группах; Δ — шаг разбивки на группы, мм.

В ходе вычислений устанавливали вид функций распределения, аппроксимирующих экспериментальные гистограммы распределения частиц по размерам. Обработку фотографий структур, полученных на оптическом и сканирующем электронном микроскопах, осуществляли с помощью компьютерного комплекса “АМИС” [3]. Объем выборки по каждому образцу составлял не менее 2000 измерений на двух взаимно перпендикулярных сечениях, обеспечивая погрешность определения среднего значения размера частиц не более $\pm 3\%$ с доверительной вероятностью 0,95. Число контактов на одну частицу рассчитывали по методике Гурланда [4] по формуле

$$C_k = \frac{8}{\pi^2} \left(\frac{n'}{n} \right)^2 \frac{2m_{\text{Cr-Cr}} + m_{\text{Cr-Cu}}}{m_{\text{Cr-Cr}}}, \quad (2)$$

где n' и n — число следов перешейков между контактирующими частицами и число сечений частиц на единице площади шлифа соответственно; $m_{\text{Cr-Cu}}$ и $m_{\text{Cr-Cr}}$ — число пересечений случайными секущими меж- и внутрифазных (межчастичных) поверхностей на единице длины секущей соответственно.

Обсуждение результатов

Анализ микроструктуры спеченных образцов показывает, что основными составляющими являются тугоплавкие хромовые частицы, диспергированные в медной матрице (рис. 1, а, б). С увеличением времени изотермической выдержки частицы сфероидизируются, средний их размер возрастает, а количество — уменьшается. Одновременно с этим вплоть до выдержки спекания 90 мин в микроструктуре наблюдается значительное число контактирующих частиц с различной кристаллографической ориентацией, но с общей границей раздела (рис. 1, в).

* На поверхности шлифа в местах, где четко не проявлялась кристаллографическая ориентация коалесцирующих частиц, их рассматривали как разные частицы, если размер шейки между ними составлял не более $2/3$ диаметра меньшей из частиц, в противном случае — как одну частицу.



Рис. 1. Микроструктура композитов после спекания в течение 3 (а) и 90 мин (б, в). Объемная доля частиц $V_p = 0,4$ (а, б), 0,7 (в). Врезка на в — граница между коалесцирующими частицами с различной кристаллографической ориентацией.

При температуре опыта, в соответствии с равновесной фазовой диаграммой, растворимость хрома в жидкой меди составляет 3,86% (ат.), растворимость меди в хrome существенно ниже (0,085% (ат.) при 1150 °С), а химические соединения в системе отсутствуют [5]. В этих условиях, в соответствии с известным уравнением Гиббса—Томпсона, основной движущей силой процесса укрупнения структуры (обусловленного стремлением системы к уменьшению свободной энергии) является химический градиент на поверхности частиц различного радиуса:

$$C_r = C_\infty + \frac{2\sigma_{т-ж}\Omega C_\infty D_{т-ж}}{kT}, \quad (3)$$

где $\sigma_{т-ж}$ — поверхностная энергия на границе раздела твердая фаза—жидкость; Ω — атомный (молярный) объем твердой фазы; C_∞ — равновесная максимальная растворимость твердой фазы в жидкости; $D_{т-ж}$ — коэффициент диффузии твердой фазы в жидкости; k — константа Больцмана; T — абсолютная температура.

Кроме того, свой вклад в кинетику роста частиц вносит процесс срастания коалесцирующих частиц за счет роста шейки между ними, поскольку в этом случае ликвидация внутрифазной границы (между частицами одной фазы) также сопровождается снижением свободной энергии системы.

Анализ временных изменений среднего размера частиц показал, что кинетика роста частиц в исследуемой системе описывается зависимостью типа $R^3 \sim t$ (рис. 2, а), а в кубических координатах — аппроксимируется линейными функциями. Причем угол наклона прямых к оси абсцисс увеличивается с ростом объемной доли частиц (рис. 2, б).

В рамках теории Лифшица—Слезова—Вагнера (ЛСВ-теория, [6]) кубический закон роста соответствует массопереносу, контролируемому диффузией через жидкую фазу, и описывается зависимостью

$$\bar{R}^3 - \bar{R}_0^3 = Kt, \quad (4)$$

где \bar{R}_0 , R — средний начальный радиус частиц и радиус в момент времени t соответственно; K — константа скорости роста.

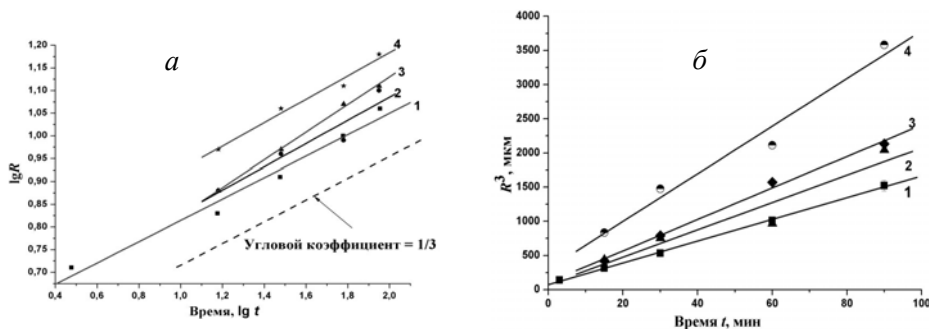


Рис. 2. Зависимость среднего радиуса тугоплавких частиц от времени спекания в логарифмических (а) и кубических координатах (б): 1, 2, 3 и 4 при $V_p = 0,4; 0,50; 0,6$ и $0,7$ соответственно.

$$K = 8/9 \frac{\sigma_{\text{т-ж}} \cdot \Omega \cdot D_{\text{т-ж}} \cdot C_{\infty}}{k \cdot T} \quad (5)$$

Теоретическое значение константы скорости роста не зависит от объемной доли частиц, поскольку в основе модельных представлений массопереноса лежит предположение, что размеры частиц гораздо меньше расстояния между ними и диффузия от малых частиц к крупным является равновесной и взаимно независимой. Эти условия выполняются в случае, когда в системе объемная доля второй фазы не превышает $0,1-0,2$. Однако опыт исследований [7—10] показал, что кубический закон роста действует в широком интервале концентрации частиц, поэтому, модифицируя ЛСВ-теорию, авторы указанных работ в формулу кинетики роста (4) ввели дополнительный множитель — эмпирическую функцию $F(V_p)$, зависящую от объемной доли частиц. Значение функции определяет кратность изменения константы по отношению к теоретически рассчитанной величине.

Проведен сравнительный анализ экспериментальных и расчетных значений функции $F(V_p)$ в рамках трех моделей [7—9], отражающих основные подходы, которые получили наибольшее развитие при модификации ЛСВ-теории. В основе выбранных моделей лежит допущение о том, что материал состоит из статистически однородных кластеров, включающих частицы различного размера. Геометрические характеристики частиц внутри кластера отражают разнообразие этих характеристик по всему материалу, а средний размер частиц в кластере приравнен к критическому размеру зародыша, который находится в динамическом равновесии с раствором — частицы меньшего размера растворяются, а крупные частицы растут.

В модели Сариана и Верта применен геометрически упрощенный подход и объемная доля частиц непосредственно входит в формулу расчета [7]

$$F(V_p) = \left(\frac{4}{3} \frac{1 - V_p}{V_p} \right)^{-1} \quad (6)$$

Воррен и Вэлдрон учли степень связанности частиц друг другом и, базируясь на выводах Сариана и Верта, предложили ввести в формулу дополнительный множитель G — число контактов на одну частицу [8]:

$$F'(V_p) = \frac{9}{8} (1 - G) \left(\frac{1 - V_p}{V_p} \right)^{-1} \quad (7)$$

В модели Арделла принято во внимание различное расстояние между частицами при статистическом пространственном расположении их в объеме материала [9], поэтому в формулу расчета введены вероятностные геометрические параметры $\bar{\rho}^3$ и $v(V_p)$, значения которых в зависимости от V_p рассчитываются численными методами:

$$F''(V_p) = \frac{27}{4} \frac{\bar{\rho}^3}{v(V_p)}. \quad (8)$$

Теоретическое значение константы в системе Cr—Cu определено по формуле (5) при использовании следующих экспериментальных и табличных данных: $\sigma_{т-ж} \approx 0,866$ Дж/м² [11]; $\Omega_{Cr} = 2,097 \cdot 10^{-30}$ м³ [12]; $C_\infty = 0,0386\%$ (ат.) [5]; $D_{Cr \rightarrow Cu} \approx 5,2 \cdot 10^{-9}$ м²/с (по результатам прямых измерений $D_{Cr \rightarrow Cu}$ неизвестно, но, учитывая малую растворимость хрома в меди, приняли, что $D_{Cr \rightarrow Cu} \approx D_{Cu}$ [13]).

Сравнительный анализ значений K , рассчитанных по нашим экспериментальным данным и в рамках выбранных моделей, показал, что модель [9] наиболее близка к эксперименту (таблица). Необходимо отметить, что при $V_p = 0,7$ экспериментальное значение $F(V_p)$ существенно выше расчетного, что можно объяснить наличием большого числа коалесцирующих пар частиц, которые вносят свой вклад в кинетику роста частиц за счет срастания шейки между ними.

Известно, что гистограммы распределения размеров частиц металлических, карбидных, оксидных и других порошков в зависимости от способа получения и материала часто оказываются распределенными по нормальному или логнормальному законам [2]. При выдержке спекания 3 мин и $V_p = 0,4$ гистограмма распределения частиц по размерам аппроксимируется экстремальной функцией, по форме приближающейся к логарифмически нормальной (рис. 3).

В процессе спекания пик кривой распределения “размывается”, о чем свидетельствует постоянное увеличение среднего квадратичного отклонения (рис. 3). При выдержке спекания 30 мин и более аппроксимирующая кривая приближается к нормальному распределению.

При рассмотрении границ применимости кинетического уравнения (4) авторы работы [6] показали, что время начальной стадии, в течение которого рост частиц происходит вследствие массопереноса через жидкую

Экспериментальная константа скорости роста K и рассчитанные значения $f(V_p)$ в рамках различных моделей в зависимости от V_p

Объемная доля частиц V_p	$K, \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}$	$f(V_p)$			
		Наши данные	По [7]	По [8]	По [9]
0,4	$0,265 \pm 0,004$	14,8	0,9	0,5	14,9
0,5	$0,333 \pm 0,075$	18,6	1,3	0,8	17,9
0,6	$0,384 \pm 0,020$	21,4	2,0	1,2	20,8
0,7	$0,557 \pm 0,046$	31,1	3,1	1,5	23,4

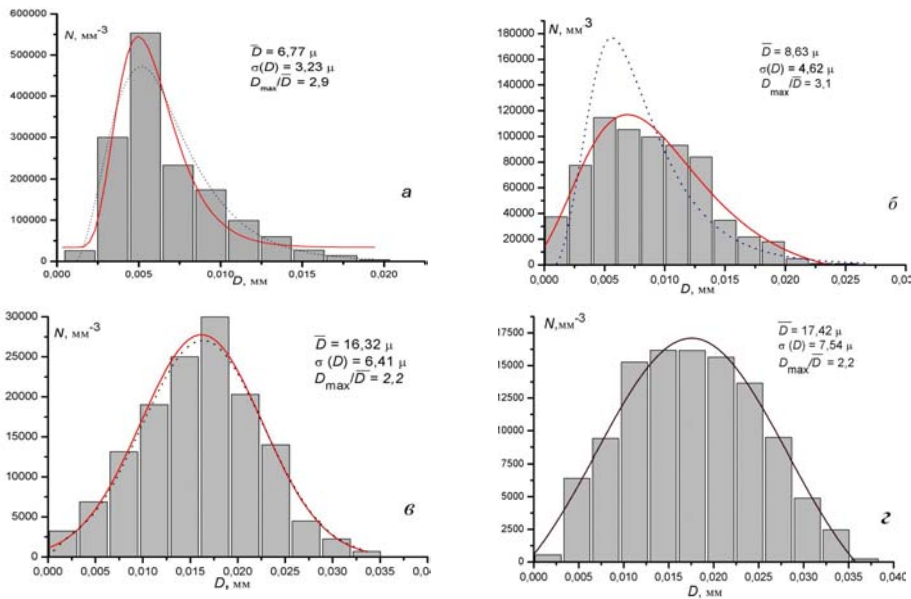


Рис. 3. Гистограммы распределения частиц по размерам при $V_p = 0,4$ после 3 (а), 15 (б), 60 (в) и 90 мин (з) спекания: сплошная линия — аппроксимация экспериментальных данных; \bar{D} — средний диаметр частиц; $\sigma(D)$ — среднее квадратическое отклонение; D_{\max}/\bar{D} — отношение максимального диаметра частиц к среднему диаметру.

фазу, а асимптотическое стационарное распределение частиц по размерам еще не успевает установиться, может быть оценено по формуле

$$t_{\text{нач}} \approx \frac{\bar{R}_0 kT}{2\sigma_{\text{T-ж}} \cdot \Omega \cdot D^2_{\text{Cr} \rightarrow \text{Cu}} \cdot C_\infty} \quad (9)$$

Время начального периода, рассчитанное по (9), составило ≈ 28 мин ($\bar{R}_0 = 4,2$ мкм, определено методом линейной экстраполяции аппроксимирующей функции на “нулевой” момент), что согласуется со временем стабилизации кривой распределения частиц по размерам (30 мин). Пофракционный анализ изменения числа частиц показал, что малая и средняя фракции (0—4 и 4—8 мкм соответственно), которые составляют больше половины числа частиц в исходном порошке ($\approx 64\%$), сохраняются до 15 мин выдержки почти в том же количестве ($\approx 62\%$). Начало стабилизации кривой распределения после 30 мин спекания сопровождается почти полным исчезновением частиц малой фракции ($< 2\%$). Поскольку частицы с размерами большими, чем критический, растут за счет малых частиц, мы предполагаем, что критический зародыш на начальном этапе спекания (до 30 мин) имеет размеры до 4 мкм. После спекания в течение 60 мин число частиц средней фракции (4—8 мкм) уменьшается почти вдвое по сравнению с начальным периодом спекания (с 32 до 17%) и одновременно с этим начинается существенный рост числа крупных частиц (> 8 мкм).

Арделлом установлено [9], что при увеличении V_p существенно изменяется форма кривой распределения, рассчитанной Лифшицем и Слезовым для периода стационарного диффузионного массопереноса вещества частиц через жидкую фазу (рис. 4, а). В рамках его модели

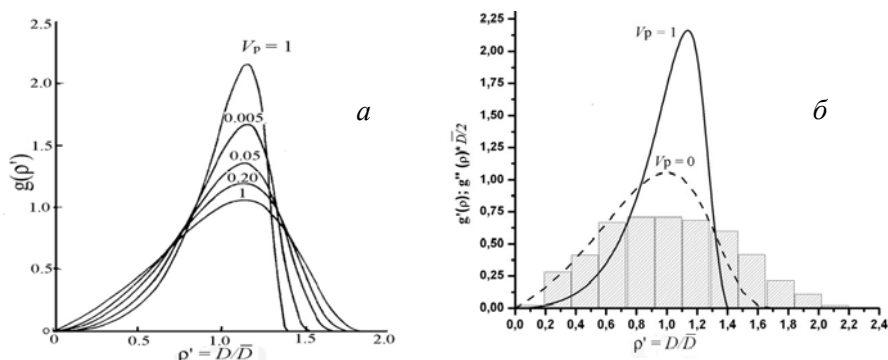


Рис. 4. Теоретическая кривая распределения в зависимости от объемной доли частиц V_p [9] (а) и экспериментальная гистограмма распределения для $V_p = 0,4$ после 90 мин спекания (б) (пунктиром изображены теоретические кривые, сплошной линией — аппроксимирующая кривая).

теоретическая кривая описывает предельный гипотетический случай нулевой объемной доли частиц, а с увеличением их объемной доли (особенно в области малых значений V_p) положение пика кривой существенно не изменяется, но сам пик “размывается”, за счет чего его высота уменьшается (рис. 4, б). Арделл показал, что область существования функции распределения увеличивается до предела, когда отношение максимального радиуса частиц к среднему составляет $D_{\max}/\bar{D} = 2,25$ (в предельном случае, когда $V_p = 1$), что согласуется с нашими экспериментальными данными (см. рис. 3).

Для сравнения с теоретическим стационарным распределением была выбрана экспериментальная кривая размеров частиц при $V_p = 0,4$ после 90 мин спекания, которая была нормирована по методике [9] (рис. 4, б). Анализ взаимного расположения кривых показал, что экспериментальная кривая распределения близка к теоретической кривой Арделла, однако при совпадении положения пиков (в пределах погрешности измерений) имеет место существенное уширение кривой за счет крупных фракций. Аналогичный эффект уширения кривой распределения частиц был обнаружен Арделлом при спекании материалов системы Ni—Al [9]. Объяснение несоответствия теоретической и экспериментальной кривых в области крупных фракций при наличии признаков стабильности (постоянная область существования и стационарная форма кривой распределения) требует проведения дополнительных исследований.

Выводы

В композиции Ст—Су при 1200 °С зависимость средних размеров тугоплавких частиц от времени спекания подчиняется кубическому закону $R \sim t^3$, что отвечает механизму диффузионно-контролируемого роста частиц через жидкую фазу.

Экспериментальная константа скорости роста частиц K отличается более чем на порядок от теоретической величины и увеличивается с ростом объемной доли частиц. Сравнительный анализ экспериментальных значений K с расчетными в рамках различных моделей показал, что характер зависимости $K = f(V_p)$ хорошо описывается моделью Арделла.

Начиная с 30 мин спекания кривая распределения частиц по размерам приобретает стационарную форму, характеризуемую отношением $D_{\max}/D \approx 2,2$ и постоянным положением пика, что соответствует теоретическим представлениям о механизме равновесной диффузии вещества твердой фазы через жидкость в рамках теории Лифшица—Слезова—Вагнера с учетом влияния объемной доли частиц.

Автор выражает большую благодарность старшему научному сотруднику ИПМ НАН Украины Наталье Дмитриевне Лесник за неоценимую помощь в исследованиях.

1. *Slade P. G.* Advances in material development for high power, vacuum interrupter contacts // IEEE Trans. Compon., Packag. and Manufact. Technology. Part A. — 1994. — **17**, No. 1. — P. 96—106.
2. *Салтыков С. А.* Стереометрическая металлография. — М.: Металлургия, 1970. — 371 с.
3. *Хоменко А. И., Хоменко Е. В.* Программа автоматизации анализа микроструктур // Порошковая металлургия. — 2007. — № 1/2. — С. 122—127.
4. *German R. M.* Liquid phase sintering. — New York—London: Plenum Press, 1985. — 240 p.
5. *Диаграммы состояния двойных металлических систем:* В 3-х т. / Под ред. Н. П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1999. — Т. 1. — С. 112—114.
6. *Лифшиц И. М., Слезов В. В.* О кинетике диффузионного распада твердых растворов // Журн. exper. теор. физики. — 1958. — **35**, вып. 2(8). — С. 479—492.
7. *Sarian S. and Weart W.* Kinetic of coarsening of spherical particles in a liquid matrix // J. Appl. Phys. — 1966. — **37**, No. 4. — P. 1675—1681.
8. *Worren R., Waldron M. B.* Microstructural development during the liquid-phase sintering of cemented carbides // Powder Metallurgy. — 1972. — **15**, No. 30. — P. 167—201.
9. *Ardell A. J.* The effect of volume fraction on particle coarsening: theoretical considerations // Acta Metall. — 1972. — **20**. — P. 61—71.
10. *Enomoto Y., Tokuyama M. and Kawasaki K.* Finite volume fraction effects on Ostwald ripening // Ibid. — 1986. — **34**, No. 11. — P. 2119—2128.
11. *Лесник Н. Д., Минакова Р. В., Хоменко Е. В.* Система хром—медь: адгезионные характеристики, легирование, структура композиционных материалов // Порошковая металлургия. — 2001. — № 7/8. — С. 137—147.
12. *Мелвин-Хьюз Э. А.* Физическая химия: В 2-х кн. — М.: ИЛ, 1962. — 1 кн. — 520 с.
13. *Смилз К. Дж.* Металлы: (справ.) / Пер. с англ. — М.: Мир, 1980. — 447 с.