

Некоторые физико-химические аспекты получения композиций Cr—Cu электротехнического назначения

Е. В. Хоменко, Р. В. Минакова, Н. Д. Лесник,
А. А. Хоменко*

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича
НАН Украины, Киев

* Киевский национальный технический университет Украины “КПИ”

Изучено влияние объемной доли тугоплавких частиц в микроструктуре композиций Cr—Cu (от 40 до 70% (об.)) на рост среднего размера частиц в процессе жидкофазного спекания при температуре 1200 °С в вакууме $(2-4) \cdot 10^{-3}$ Па. Для определения среднего размера частиц использованы методы, основанные на анализе распределения длин хорд на шлифе (метод хорд) и по результатам статистической реконструкции распределения диаметров частиц в объеме материала (метод Шайля—Салтыкова). Кинетика роста среднего размера частиц описывается степенной функцией с показателем степени, близким к 3, что соответствует диффузионно-контролируемому росту в рамках теории Лифшица—Слезова—Вагнера. Показано, что константа скорости роста является характеристикой, чувствительной к методике определения среднего диаметра частиц. Влияние объемной доли частиц на кинетику их роста согласуется с моделью Арделла.

Ключевые слова: жидкофазное спекание, композиции Cr—Cu, кинетика роста частиц, статистическая реконструкция распределения размеров частиц в объеме материала, теория Лифшица—Слезова—Вагнера, модель Арделла.

Электрические дугогасительные контакты из композиций Cr—Cu с большим содержанием хрома (30—55% (об.)) обладают оптимальным комплексом свойств в вакууме и используются в коммутационных аппаратах для прерывания токов 0,6—35 кА в цепях высокого напряжения (12—35 кВ) [1]. Эксплуатационные характеристики вакуумных контактов зависят от таких структурно-чувствительных свойств материала, как тепло- и электропроводность, термостойкость, склонность к свариванию, механическая прочность и др.

Установлено, что уже на первых циклах коммутации тока композиции системы Cr—Cu проявляют тенденцию к формированию структуры, отличной от исходной, что влечет за собой изменение свойств рабочего слоя [2]. Диспергирование тугоплавкой составляющей в микроструктуре исходного материала способствует образованию оптимальной вторичной структуры за счет массопереноса с контакта на контакт преимущественно в паровой фазе [3]. В производстве Cr—Cu заготовок для дугогасительных контактов широкое распространение получил метод жидкофазного спекания, обеспечивающий существенное снижение содержания газообразующих примесей и равномерное распределение тугоплавкой и легкоплавкой составляющих в микроструктуре композиции [2]. Исследо-

© Е. В. Хоменко, Р. В. Минакова, Н. Д. Лесник, А. А. Хоменко, 2010

вания закономерностей изменения структуры материалов Cr—Cu в процессе жидкофазного спекания с целью управления дисперсностью структурных составляющих важны с научной и практической точек зрения для усовершенствования технологии получения изделий электротехнического назначения методом порошковой металлургии.

В системе полидисперсных частиц, диспергированных в нейтральной (по отношению к частицам) матрице, крупные частицы растут за счет растворения частиц малых размеров. Движущей силой процесса укрупнения частиц является различие растворимости поверхности разной кривизны, описываемое известным уравнением Гиббса—Томпсона [4]. При жидкофазном спекании рост тугоплавких частиц включает три основных процесса: 1) растворение частиц в расплаве; 2) диффузию вещества тугоплавкой фазы в расплаве; 3) осаждение на поверхности крупных частиц. Первый и третий процессы представляют собой реакции на поверхности. Скорость роста частиц определяется наиболее медленной стадией.

В рамках теории Лифшица—Слезова—Вагнера точное решение кинетического уравнения изменения среднего размера частиц на конечной стадии их роста (при отсутствии процесса зародышеобразования) имеет вид [5, 6]

$$\overline{R}^n - \overline{R}_0^n = Kt, \quad (1)$$

где \overline{R}_0 и \overline{R} — средний начальный радиус частиц и в момент времени t соответственно; K — константа скорости роста. Показатель степени n зависит от того, какая стадия контролирует скорость процесса: при $n = 2$ — реакционно-контролируемый рост частиц; при $n = 3$ — диффузия вещества твердой фазы через жидкость контролирует массоперенос.

Наиболее простой способ определения контролирующей стадии процесса — аппроксимация временных изменений средних размеров частиц при спекании в изотермических условиях степенной функцией вида (1).

Цель работы — изучение особенностей укрупнения тугоплавкой составляющей в микроструктуре композиций Cr—Cu при жидкофазном спекании в вакууме в изотермических условиях (1200 °C) и влияния объемной доли частиц на скорость этого процесса.

Образцы получали пропиткой восстановленного хрома (99% (мас.) Cr) медью (99,999% (мас.) Cu) в вакууме $(2—4) \cdot 10^{-3}$ Па с последующей изотермической выдержкой при 1200 °C в течение 3—90 мин. Предварительно проводили дегазирующий отжиг свободно насыпанного порошка хрома в контакте с медью до температуры основного опыта в вакууме не хуже $4 \cdot 10^{-3}$ Па. Количество меди рассчитывали, исходя из заданной объемной доли тугоплавкой фазы в микроструктуре композита $V_v = 40, 50, 60$ и 70% (об.).

Микроструктуру спеченных образцов изучали на стандартно приготовленных шлифах с помощью программы автоматического анализа изображения “АМИС” [7]. Средний размер тугоплавких частиц в микроструктуре образцов определяли на основании анализа распределения длин хорд на плоскости шлифа (метод хорд) и по результатам статистической реконструкции распределения эквивалентных

диаметров частиц в объеме материала методом Шайля—Салтыкова [8]. При использовании метода хорд на изображение микроструктуры наносили секущие прямые параллельно верхней границе поля зрения с равным расстоянием друг относительно друга таким образом, чтобы обеспечить репрезентативность обрабатываемой площади (рис. 1, а). Измеряли длины хорд, отсекаемые контурами сечений частиц на секущих прямых, которые затем классифицировали по размерным группам. Контактирующие друг с другом частицы измеряли отдельно, если двугранный угол на границе контакта частиц друг с другом и матрицей составлял $\theta \leq 90$, в противном случае конгломерат рассматривали как одну частицу. Длину средней хорды в плоскости шлифа рассчитывали по

формуле $\bar{l}_s = \frac{\sum_{i=1}^n l_i n_i}{\sum_{i=1}^n l_i}$ (l_i и n_i — средняя хорда и число сечений частиц

i -й группы на единице площади шлифа). Средний линейный размер частиц в объеме материала определяли по формуле $\bar{D}_v = 1,62\bar{l}_s$ [9].

Стереологическую реконструкцию размеров частиц в объеме материала проводили, используя в качестве исходных данных распределение диаметров сечений эквивалентных сфер. Для этого измеряли длину хорды сечения каждой из частиц в тех же полях зрения, в направлении максимальной его протяженности, принимая этот размер за диаметр сечения эквивалентной сферы (рис. 1, б). Затем методом Шайля—Салтыкова рассчитывали число частиц в единице объема материала в каждой размерной группе:

$$N_{jv} = \frac{A_j m_j - A_{j+1} m_{j+1} - \dots - A_j m_j}{\Delta},$$

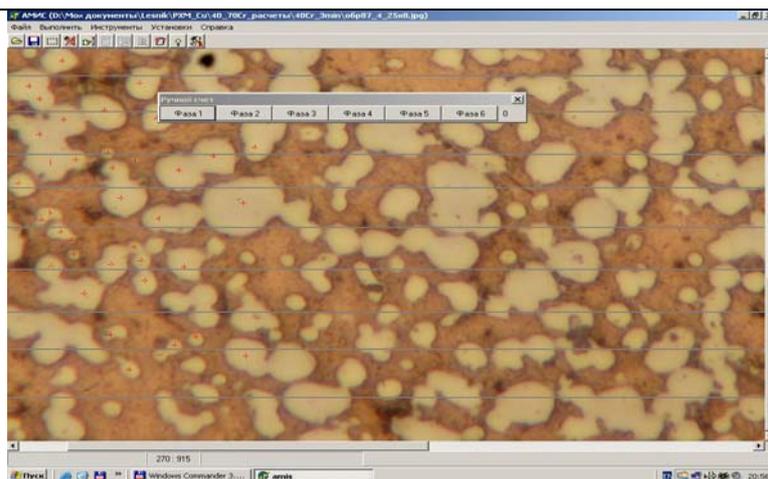
где N_j — число сферических частиц j -й группы в единице объема; A_j, A_{j+1} — табулированные коэффициенты (см. [8], табл. 19); m_j — число частиц j -й группы на единице плоскости шлифа; Δ — интервал разбивки на размерные группы. Средний диаметр частиц в объеме материала оценивали по формуле

$$\bar{D}'_v = \sum_{j=1}^m \bar{D}_{jv}^{\max} N_{jv} / \sum_{j=1}^m N_{jv},$$

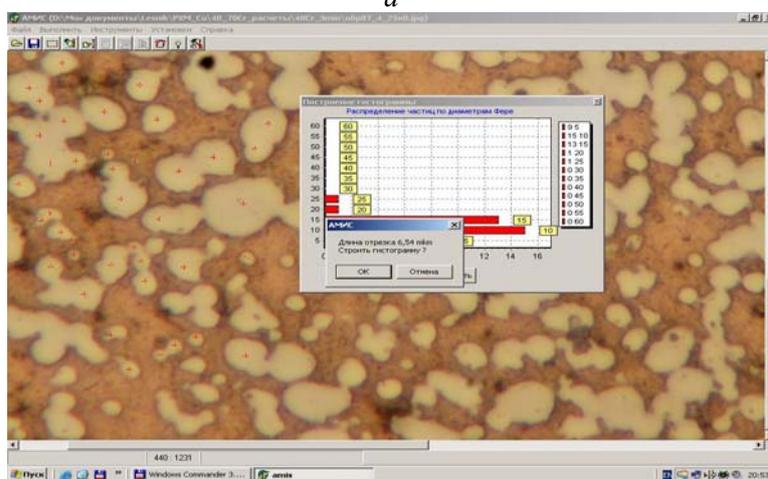
где \bar{D}_{jv}^{\max} — средний диаметр частиц i -й группы.

Точность измерения среднего размера сечений частиц, также как и точность любого статистического анализа, определяется числом проведенных наблюдений [8], что в нашем случае соответствует числу замеров в плоскости шлифа. Объем статистической выборки составлял 1200 и более измерений в 2—5 полях зрения по каждому образцу, что обеспечило, таким образом, погрешность расчета среднего значения по данным методикам на уровне 5% с доверительной вероятностью 0,9.

Анализ результатов измерений \bar{D}_v выбранными методами показывает, что оценка этой величины методом хорд устойчиво выше значений, рассчитанных методом Шайля—Салтыкова (в табл. 1 приведены геометри-



a



б

Рис. 1. Интерфейс компьютерной программы “АМИС” для измерения линейных размеров хорд (*a*) и эквивалентных диаметров (*б*) (на фото — микроструктура образца, спеченного при 1200 °С в течение 3 мин, $V_v = 40\%$ (об.)).

ческие параметры микроструктуры при $V_v = 40\%$). Несмотря на расхождение в результатах используемых методик, временные изменения \bar{D}_v в логарифмических координатах аппроксимируются линейной функцией с коэффициентом наклона, близким к 1/3 (рис. 2, *a*, табл. 2). Это означает, что кинетика роста среднего размера частиц описывается законом $R^n \sim t$ с показателем степени $n = 3$ (в пределах погрешности эксперимента). Однако экспериментальное значение константы скорости роста $K_{\text{эсп}}$, численно равное коэффициенту наклона аппроксимирующей

Т а б л и ц а 1. Длина средней хорды \bar{l}_s частиц на шлифе и средний эквивалентный диаметр тугоплавких частиц \bar{D}_v в объеме образцов с концентрацией тугоплавких частиц $V_v = 40\%$ (об.)

Время спекания, мин	\bar{l}_s , мкм	\bar{D}_v , мкм	
		метод хорд	метод Шайля—Салтыкова
3	6,32	10,24	6,77
15	8,40	13,61	8,63
30	10,0	16,2	11,57
60	12,40	20,09	16,32
90	14,20	23,00	17,56

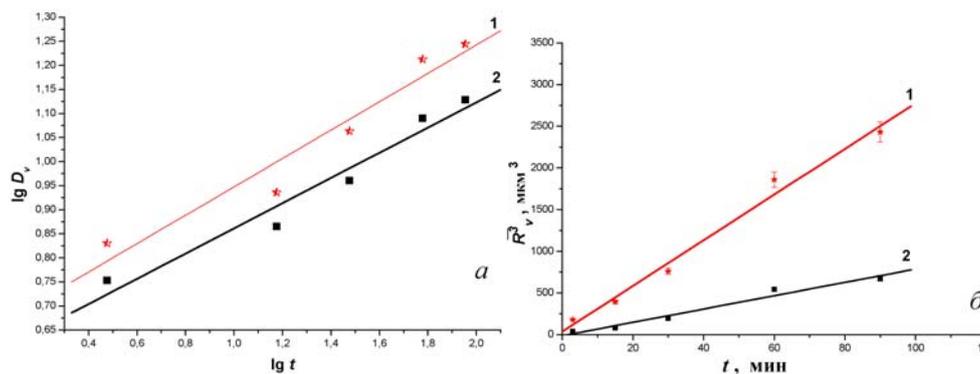


Рис. 2. Изменения среднего размера частиц в зависимости от времени спекания в координатах $\lg R_v = f(\lg t)$ (а) и $R^3 = f(t)$ (б): 1 и 2 — методы хорд и статистической реконструкции соответственно.

Т а б л и ц а 2. Оценка показателя степени n в уравнении (1) и константы скорости роста $K_{\text{эсп}}$ методом хорд (1) и по результатам статистической реконструкции (2)

Концентрация частиц V_v , % (об.)	Показатель степени n в уравнении (1)		$K_{\text{эсп}}, \cdot 10^{-20} \text{ м}^3/\text{с}$	
	1	2	1	2
40	$0,26 \pm 0,03$	$0,29 \pm 0,04$	26,5	13,06
50	$0,26 \pm 0,05$	—	33,3	—
60	$0,30 \pm 0,02$	$0,31 \pm 0,06$	38,4	15,97
70	$0,26 \pm 0,07$	$0,30 \pm 0,03$	55,7	18,49

прямой в координатах $R^3 = f(t)$, является характеристикой, чувствительной к методике определения D_v (рис. 2, б, табл. 2).

Метод хорд широко используется в металлургической практике, поскольку не требует введения допущения о форме частиц и трудоемкой статистической реконструкции размеров частиц в объеме материала. Вопрос о том, является ли средний размер сечений частиц в плоскости шлифа пусть смещенной, но устойчивой оценкой среднего размера частиц

в объеме материала, индивидуален для различных систем и условий эксперимента. Так, например, в работах [10—12] проведен анализ различными методами кинетики роста среднего размера частиц в композитах Cu—Co и Cu—Fe в температурном интервале 1150—1300 °C. И если авторы едины в том, что диффузионный механизм массопереноса контролирует рост частиц ($n \approx 3$ в уравнении (1)), то значения кинетических констант (в зависимости от объемной доли частиц, коэффициенты диффузии атомов твердого компонента в жидкости) для одной и той же системы существенно отличаются.

Среди методов реконструкции, основанных на приближении эквивалентных сфер, метод Шайля—Салтыкова признан наиболее точным, если реальная форма частиц близка к сферической [8, 9]. В микроструктуре исследуемых образцов тугоплавкие частицы имеют преимущественно округлую форму (см. рис. 1) и со временем сфероидизируются. Это дает основание считать, что значения \bar{D}_v , рассчитанные на основании статистической реконструкции методом Шайля—Салтыкова, являются достоверными. Завышенная оценка \bar{D}_v по методу хорд, возможно, объясняется тем, что вероятность пересечения частиц случайной секущей возрастает с увеличением их размера. Это согласуется с результатами анализа одномерного распределения (то есть для монодисперсной системы), проведенного в работе [9]. Автор приводит данные, иллюстрирующие преимущества метода, основанного на измерении диаметров: для достижения заданной точности необходимо провести замеры на гораздо меньшем (в три раза и более) числе сечений, чем при измерении хорд (например, для получения точности 5% следует провести 516 и 1704 замеры методами хорд и диаметров соответственно).

В рамках ЛСВ-модели константа скорости роста, входящая в правую часть уравнения (1), не зависит от объемной доли частиц и рассчитывается по формуле

$$K_{\text{теор}} = \frac{8}{9} \frac{\sigma_{\text{т-ж}} \Omega D_{\text{т-ж}} C_{\infty}}{kT}, \quad (2)$$

где $\sigma_{\text{т-ж}}$ — поверхностная энергия на границе раздела твердая фаза—жидкость; Ω — атомный объем твердой фазы; C_{∞} — равновесная максимальная растворимость твердой фазы в жидкости; $D_{\text{т-ж}}$ — коэффициент диффузии твердой фазы в жидкости; k — константа Больцмана; T — абсолютная температура. Уравнение (1) справедливо при отсутствии взаимодействия частиц друг с другом в процессе их роста, то есть выполняется при условии $V_v \ll 1$.

Значение $K_{\text{эксп}}$ увеличивается с возрастанием объемной доли частиц (см. табл. 2), что объясняется взаимным влиянием диффузионных полей в процессе массопереноса между частицами. По литературным данным известны модификации ЛСВ-модели, отражающие зависимость $K_{\text{эксп}}$ от V_v : $F(V_v) = K_{\text{эксп}} / K_{\text{теор}}$ [13—15].

Оценку $K_{\text{теор}}$ по формуле (2) проводили при использовании следующих данных: $\Omega = 2,097 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ [16]; $C_{\infty} = 0,0386$ ат. долей [17]; $\sigma_{\text{Cr-Cu}} = 0,866 \text{ Дж/м}^2$ [18]; $D_{\text{Cr} \rightarrow \text{Cu}}$ при 1200 °C неизвестно, поэтому принимали, что $D_{\text{Cr} \rightarrow \text{Cu}} \approx D_{\text{Cu}} = 5,29 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ [19]. Расчет показал, что $K_{\text{теор}} = 1,59 \cdot 10^{-20} \text{ м}^3/\text{с}$.

Т а б л и ц а 3. Расчетные значения $F(V_v)$ по результатам эксперимента и в рамках различных моделей в зависимости от объемной доли частиц в микроструктуре композиции Cr—Cu

Концентрация частиц V_v , % (об.)	$F(V_v)$			
	наши данные	[13]	[14]	[15]
40	14,8 / 8,2	1	1	14,903
50	18,6 / –	1,33	1	17,837
60	21,4 / 10,0	2,00	1,17	20,748
70	31,1 / 11,6	3,11	1,53	23,482

*Через наклонную черту приведены результаты расчета при использовании методов хорд и статистической реконструкции.

Оценка $F(V_v)$ по различным моделям показала, что результаты эксперимента удовлетворительно согласуются со значениями этой величины в рамках модели Арделла (табл. 3).

Выводы

Зависимость средних размеров тугоплавких частиц от времени спекания подчиняется кубическому закону $R \sim t^3$, что отвечает условиям роста частиц по механизму растворения-осаждения.

Экспериментальная константа скорости роста частиц отличается более чем на порядок от теоретической величины (по модели Лифшица—Слезова—Вагнера) и зависит от объемной доли частиц. Характер этой зависимости согласуется с моделью Арделла.

1. *Peng Li-Ming, Mao Xie-Min, Xu Kuang-Di, Ding Wen-Jiang.* Property and thermal stability of in situ composite Cu—Cr alloy contact cable // J. of Mater. Proc. Technol. — 2005. — **166**, issue 2. — P. 193—198.
2. *Slade P. G.* Advances in material development for high power, vacuum interrupter contacts // IEEE Trans. Compon., Packag., and Manufact. Technol. Part A. — 1994. — **17**, No. 1. — P. 96—106.
3. *Хоменко Е. В., Хоменко А. И., Минакова Р. В и др.* Анализ теплового режима рабочего слоя Cr—Cu дугогасительных контактов при коммутации тока в вакууме // Математическое моделирование и вычислительный эксперимент в материаловедении. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2006. — Вып. 8. — С. 78—87.
4. *Кукушкин С. А., Осипов А. В.* Кинетика фазовых переходов первого рода на асимптотической стадии // Журн. exper. и теор. физики. — 1998. — **113**, вып. 6. — С. 2193—2208.
5. *Лифшиц И. М., Слезов В. В.* О кинетике диффузионного распада твердых растворов // Там же. — 1958. — **35**, вып. 2(8). — С. 479—492.
6. *Wagner C.* Theorie der alterung von niederschlagen durch umlosen // Zeitschrift fur Electrochemie. - 1961. — **6**, No. 7/8. - P. 581—591.
7. *Хоменко А. И., Хоменко Е. В.* Программа автоматизации анализа микроструктур // Порошковая металлургия. — 2007. — № 1/2. — С. 122—127.
8. *Салтыков С. А.* Стереометрическая металлография. — М.: Металлургия, 1970. — 371 с.

9. Чернявский К. С. Стереология в металловедении. — М.: Металлургия, 1977. — 268 с.
10. Watanabe B. R. and Masuda Y. The growth of solid particle in Fe—20% (wt.) Cu alloy during sintering in the presence of a liquid phase // Trans. JIM. — 1973. — **14**. — P. 320—326.
11. Kang S. S. and Yoon D. N. Kinetics of grain coarsening during sintering of Co—Cu and Fe—Cu alloys with low liquid contents // Metal. Trans. A. — 1982. — **13A**. — P. 1405—1411.
12. Bender W. and Ratke L. Ostwald ripening of liquid phase sintered Cu—Co dispersion at high volume fraction // Acta Mater. — 1998. — No. 4. — P. 1125—1133.
13. Sarian S., Weart W. Kinetic of coarsening of spherical particles in a liquid matrix // J. Appl. Phys. — 1966. -**37**, No. 4. - P. 1675—1681.
14. Worren R., Waldron M. Microstructural development during the liquid-phase sintering of cemented carbides // Powder Metallurgy. — 1972. — **15**, No. 30. — P. 167—201.
15. Ardell A. J. The effect of volume fraction on particle coarsening: theoretical considerations // Acta Metall. — 1972. — **20**. — P. 61—71.
16. Свойства элементов: (Справ.) / Под ред. Г. В. Самсонова. Ч. 1. Физические свойства. — М.: Металлургия, 1976. — 599 с.
17. Кузнецов Г. М., Федоров В. Н., Токарчук И. Н. Расчет кривых ликвидуса твердых растворов хрома, железа и кобальта на диаграммах состояния систем Cu—Cr, Cu—Fe, Cu—Co // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1983. — № 4. — С. 78—816.
18. Гетьман О. И., Лесник Н. Д., Минакова Р. В., Хоменко Е. В. Формирование структуры при спекании в присутствии жидкой фазы в системах Cr—Cu—металл семейства железа. 1. Система Cr—Cu // Порошковая металлургия. — 2006. — № 5/6. — С. 3—9.
19. Смилз К. Дж. Металлы: (Справ.). — М.: Мир, 1980. — 447 с.

**Деякі фізико-хімічні аспекти виготовлення композицій
Cr—Cu електротехнічного призначення**

О. В. Хоменко, Р. В. Мінакова, Н. Д. Леснік, А. А. Хоменко

Вивчено рост середнього розміру тугоплавких частинок у процесі рідкофазного спікання при температурі 1200 °С у вакуумі $(2—4) \cdot 10^{-3}$ Па композиції Cr—Cu при зміні їхньої об'ємної концентрації в мікроструктурі від 40 до 70%. Для визначення середнього розміру частинок використано методи, що базуються на аналізі розподілу перерізів частинок на площині шліфа (метод хорд) і в об'ємі матеріалу (статистична реконструкція методом Шайля—Салтикова). Кінетика росту середнього розміру частинок описується степеневою функцією з показником степеня, близьким до 3, що відповідає дифузійно-контрольованому росту в рамках теорії Ліфшица—Слезова—Вагнера. Показано, що константа швидкості росту є характеристикою, чутливою до методики визначення середнього діаметру частинок. Вплив об'ємної долі частинок на кінетику їх росту узгоджується з моделлю Арделла.

Ключові слова: рідкофазне спікання, композиції Cr—Cu, кінетика росту частинок, статистична реконструкція розмірів частинок в об'ємі матеріалу, теорія Ліфшица—Слезова—Вагнера, модель Арделла.

Some physical–chemistry aspects of obtaining of Cr—Cu compositions for electrotechnical designation

O. V. Khomenko, R. V. Minakova, N. D. Lesnik, A. A. Khomenko

The average size growth of refractory particles in the liquid-phase sintering at temperature 1200 °C under vacuum $(2\text{--}4)\cdot 10^3$ Pa of Cr—Cu composition with particle volume fraction from 40 to 70% has been studied. For determining the average particle size are used the methods, based at the analysis of the particle 2-dimension size distribution in the (method of chords) and particle 3-dimension size distribution (statistical reconstruction by Shale—Saltukov method). The average size particle kinetics is described by exponential function with the exponent, close to 3, which corresponds to the diffusion controlled growth in the framework in Lifschits—Slezov—Wagner theory. It is shown that the growth rate constant is the characteristic, sensitive to the procedure of the determination of average particle diameter. The influence of the volume fraction on particles growth kinetics corresponds to the Ardell’model.

Keywords: *liquid-phase sintering, particle growth kinetics, statistical reconstruction of 3-dimension size distribution, Lifschitz—Slezov—Wagner theory, Ardell’model.*