

6. Pesterenko S. N., Antsiferov V. N. Dissipation of dislocation process during sintering of high non-equilibrium powders // *Sci. Sintering*. – 2000. – **32**. – Special issue. – P. 33–37.
7. Samsonov G. V., Upadhyaya G. S. Electronic mechanism of the basic technological processes in the powder metallurgy of high temperature materials // *Planseeberichte für Pulvermetallurgie*. – 1972. – **20**. – P. 269–284.
8. Samsonov G.V. Applicazione della teoria elettronica: alla sinterizzazione degli ossidi ceramici // *Ceramurgia*. – 1972 – **2**. – N 2. – P. 91–96.
9. Kuczynski G. C. Statistical theory of sintering // *Z. Metallkunde*. – 1976. – **67**. – P. 606–610.
10. Hemley R. J., Ashcroft N. W. The revealing role of pressure in the condensed matter sciences // *Physics Today*. – 1998. – Aug. – P. 26–32.
11. Schumacher S., Birringer R., Strauß R., Gleiter H. Diffusion of silver in nanocrystalline copper between 303 and 373 K // *Acta Metall.* – 1989. – **37**. – N 9. – P. 2485–2488.
12. Obraztsova E. D. // *Nanophase Materials: Synthesis-Properties-Applications*. NATO ASI Series E: Applied Sciences. – Kluwer Acad. Publ., 1994 – **260**. – P. 483.
13. Vollath D. *Nanomaterials: an introduction to synthesis, properties and application*. – Weinheim: Wiley-VCH, 2008. – 362 p.
14. Cohen M. H., Grest G. S. Liquid-glass transition, a free volume approach // *Phys. Rev. B*. – 1979. – **20**. – N 3. – P. 1077–1098.
15. Guo W., Steinbach I. Multi-phase field study of the equilibrium state of multi-junctions // *Int. J. Mater. Res.* – 2010. – **101**. – N 4. – P. 480–485.
16. Самсонов Г. В., Прядко И. Ф., Прядко Л. Ф. Конфигурационная модель вещества. – К.: Наук. думка, 1971. – 230 с.
17. Prydko I .F., Prydko L .F., Timofeeva I. I., Parhomenko V. D., Smolin M. D., Ristic M. M. // *Sci. Sintering*. – 1988. – **20**. – N 1. – P. 7–21.
18. Rector R. E. Updates to our definition of sintering. // *Advances in powder metallurgy & particulate materials*. – Princeton: MPIF, 2005 – Vol.1, Part 5. – P. 1–4.
19. Savitskii A. P. Sintering of systems with interacting components. – Dumten-Zurich: Trans. Tech. Publ., 2009. – 290 p.

Поступила 27.06.12

УДК 621.921

В. И. Куц, д-р. физ.-мат. наук, **А. Л. Майстренко**, член-корр. НАН Украины,
Я. А. Подоба, аспирант

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ КОНСОЛИДАЦИИ ПОРОШКОВОЙ ЗАГОТОВКИ В ПРОЦЕССЕ ИНТЕНСИВНОГО ЭЛЕКТРОСПЕКАНИЯ ПО ЕЕ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

В работе представлена микромеханическая модель проводимости порошков брикетов с несовершенными контактами между частицами. Контактное сопротивление предполагается использовать в качестве дополнительного параметра микроструктуры, поскольку он чувствителен к состоянию межчастичных контактов и может служить количественной мерой степени консолидации порошковых систем.

Ключевые слова: проводимость, консолидация, порошковые системы, контактное сопротивление, микромеханическая модель.

Введение

Интенсивное электроспекание (ИЭС) [1] является перспективной технологией порошковой металлургии, обеспечивающей получение изделий из прессованных порошковых

заготовок за время от единиц до нескольких десятков секунд. В отличие от традиционных технологий, основным механизмом уплотнения (уменьшения объемной пористости) заготовки в этом случае является термоактивированное пластическое течение материала основы [2; 3]. Не менее важной составляющей процесса ИЭС является консолидация порошковой заготовки, т.е. образование сплошного каркаса и превращение межчастичных контактов в межзеренные границы. В настоящее время среди исследователей не существует единого мнения относительно основного механизма консолидации при электроспекании. Известно [4], что он является комплексным и включает диффузию, электромиграцию, разрушение окисных пленок, локальное расплавление (контактную сварку), механическое перемешивание и др. Для получения качественных изделий технологические параметры ИЭС должны обеспечивать завершенность уплотнения и консолидации. В свою очередь, принятие решения о их завершении требует введения соответствующих количественных критериев как функций структурных параметров спекаемой порошковой заготовки. Естественным параметром для оценки степени уплотнения является остаточная пористость; выбор аналогичной характеристики для оценки степени консолидации – цель настоящей работы.

Экспериментальные данные

Полученные с помощью системы мониторинга ИЭС [5] временные зависимости усадки (*a*) и удельного электросопротивления (*б*) прессованного брикета из порошка кобальта показаны на рис. 1. Первый из этих параметров однозначно характеризует изменение объемной пористости ρ , второй является структурно-чувствительным и отражает степень консолидации образца.

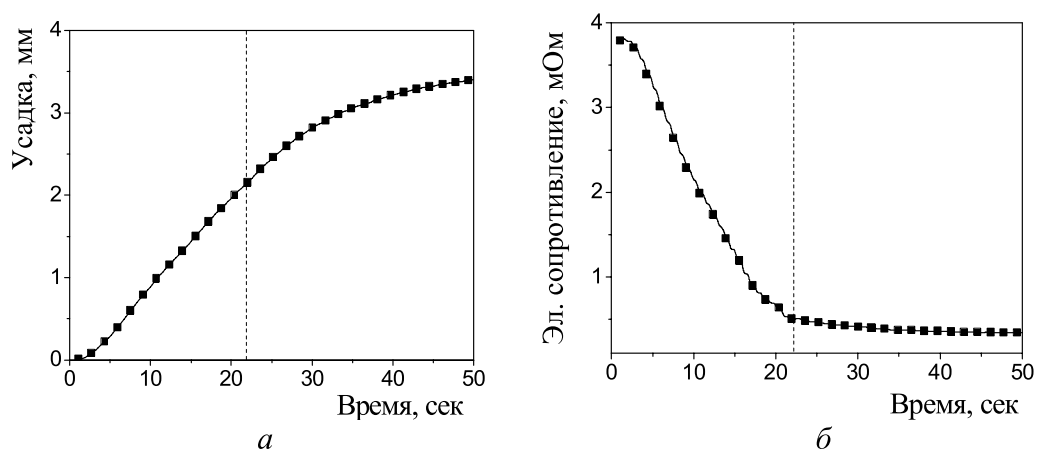


Рис. 1. Временные зависимости усадки и электросопротивления порошка кобальта при электроспекании (высота заготовки 12 мм, $P = 300$ МПа)

Проанализировав приведенные данные, приходим к следующим выводам. Во-первых, очевидны две стадии спекания с существенно различным характером изменения параметров во времени. Во-вторых, имеет место значительное падение электросопротивления образца уже на начальной стадии спекания, когда усадка еще далеко не завершена (пористость более 20%), а температура заготовки составляет 250–300 °С. Снижение сопротивления обусловлено разрушением окисных пленок на поверхности частиц и частичным превращением межчастичных контактов в межзеренные границы. Начало второй стадии совпадает по времени с завершением перехода гранулированной структуры в каркасно-матричную, после чего напряжение, сила тока и мощность стабилизируются, а скорость нагревания и усадки существенно снижается. Таким образом, удельная электропроводность является естественным контрольным параметром консолидации.

Приведены экспериментальные данные [2] о проводимости холоднопрессованных образцов различной пористости (треугольники) и полученных электроспеканием (светлые кружки) показаны на рис. 2.

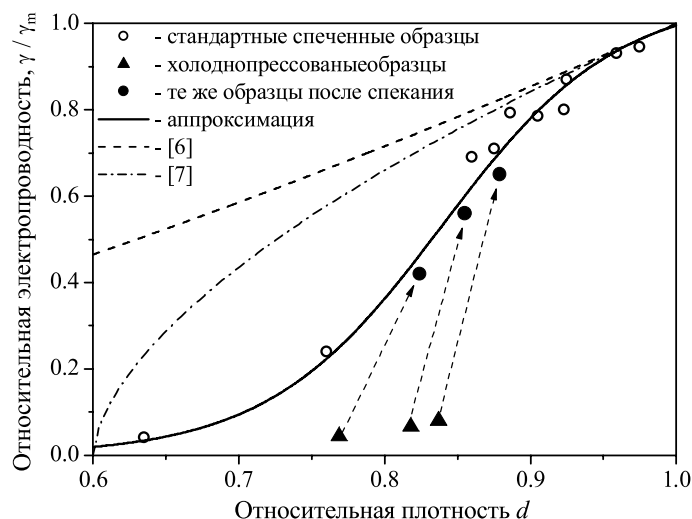


Рис. 2. Зависимость нормированной электропроводности полученных холодным прессованием и электроспеканием образцов пористого кобальта

Показательно, что проводимость холоднопрессованного компакта незначительна в сравнении с проводимостью материала порошка. Увеличение давления прессования приводит к повышению контактной проводимости (за счет площади контакта), однако этот прирост слишком мал чтобы надеяться на получение материала с проводимостью одного порядка с проводимостью для сплошного материала γ_m даже если объемная пористость близка к нулю. Причиной тому сопротивление межчастичных контактов, определяющее макроскопическую электропроводность холоднопрессованного порошкового компакта. В этой связи естественно ожидать существенное снижение электросопротивления прессовки под давлением и при нагревании вследствие увеличения пятен контакта при микропластической деформации приконтактной зоны и по мере разрушения оксидных пленок на поверхности частиц спекаемого порошка. Действительно, интенсивное электроспекание этих образцов в течение 10 с повышает их электропроводность почти на порядок при незначительном снижении объемной пористости, что свидетельствует о высокой интенсивности консолидации порошкового тела [2]. При относительной плотности $d = 1 - 0p \rightarrow 1$ проводимость получаемого методом интенсивного электроспекания материала стремится к таковой для материала основы. Это свидетельствует о незначительности межчастичного контактного сопротивления и, следовательно, завершенности консолидации.

Закономерности эволюции физико-механических свойств пористых материалов при интенсивном электроспекании сложны и не описываются существующими теориями. В частности, в этом случае неприменимы модели пористого тела с изолированными сферическими порами ([6], пунктирная кривая на рис. 2) и модель порошкового тела ([7], штрих-пунктирная кривая на рис. 2), поскольку они не учитывают сопротивления межчастичных контактов, являющегося в таком случае определяющим фактором. Для его учета в настоящей работе развита микромеханическая модель проводимости пористого тела с несовершенными межчастичными контактами, где введен дополнительный параметр — контактное сопротивление, которое зависит от удельной площади и состояния межчастичных контактов и является количественной характеристикой степени консолидации порошкового тела.

Модель

Теоретическому исследованию влияния пористости на макроскопическую проводимость пористых сред посвящено множество публикаций различной степени сложности. Однако абсолютное большинство известных теорий (за исключением, [8; 9]) предполагает проводимость пористого тела зависит только от объемного содержания и геометрии пор, что делает его неприменимым к рассматриваемой проблеме.

На основании результатов исследования микроструктуры спекаемого порошкового тела [2], в работе [3] предложена структурная модель (рис. 3, в) и развиты теоретические представления о закономерностях деформирования и уплотнения порошковых систем при интенсивном электроспекании. Элементарная структурная ячейка этой модели представляет собой вписанную в куб со стороной a сферу диаметром $D > a$, при этом отношение D/a есть однозначной функцией пористости p :

$$\frac{3\pi}{4} \left[\left(\frac{D}{a} \right)^2 - \frac{1}{3} \right] - \frac{\pi}{3} \left(\frac{D}{a} \right)^3 = 1 - p. \quad (1)$$

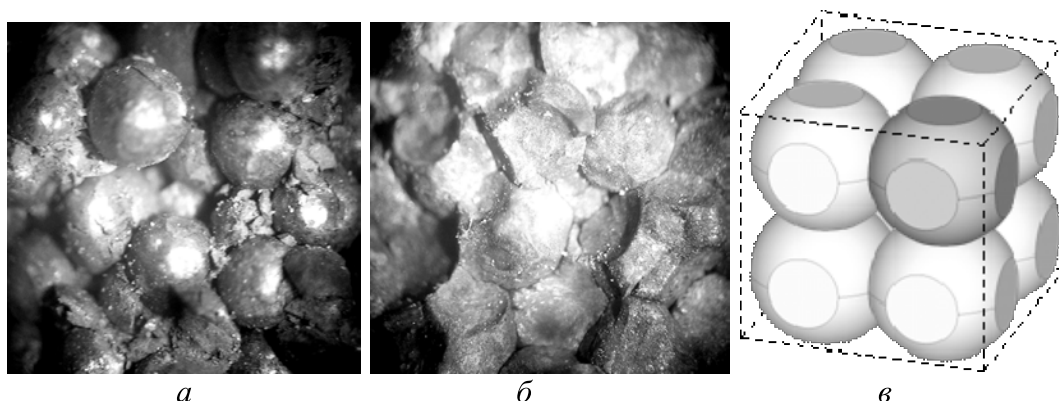


Рис. 3. Микроструктура порошка релита при его интенсивном электроспекании в течении $a - 5$ с, и $b - 10$ с [2]; $в -$ структурная модель [3]

Влияние объемной пористости и удельной площади контактов. Сначала рассмотрим случай совершенного контакта между частицами в форме усеченных сфер (контактное сопротивление равно нулю). Тогда эффективная проводимость $\gamma_{eff} = \gamma_{bulk}$ модельной пористой среды определяется из соотношения

$$\langle \mathbf{j} \rangle = \gamma_{eff} \langle \mathbf{U} \rangle, \quad \mathbf{U} = \nabla \varphi \quad (2)$$

где \mathbf{j} – плотность тока; φ – потенциал электрического поля (угловые скобки обозначают операцию осреднения по представительному объему, в данном случае ввиду периодичности по кубической ячейке структуры). По существу, для определения γ_{eff} достаточно рассмотреть задачу стационарного переноса $\nabla^2 \varphi = 0$ для случая, когда на противоположных гранях куба (или, что то же самое, площадках контакта) задан некоторый перепад потенциала. Некоторые результаты конечноэлементного анализа модели приведены в табл. 1.

Таблица 1. Эффективная проводимость пористого тела (модель, совершенный контакт)

d	0,55	0,60	0,70	0,80	0,90	1,0
D_{cont} / a	0,20	0,32	0,51	0,67	0,84	1,0
γ_{eff} / γ_m	0,187	0,299	0,485	0,656	0,829	1,0

Как показывают расчеты, безразмерная эффективная проводимость γ_{eff} / γ_m (γ_m – проводимость материала частиц) примерно пропорциональна относительному диаметру пятна контакта: $\gamma_{eff} / \gamma_m \approx 1,04 D_{cont} / a$, т.е. определяется минимальным значением площади поперечного сечения каркаса. Расчет по предлагаемой модели дает вполне удовлетворительное согласие с предложенной в [7] полуэмпирической формулой

$$\gamma_{eff} / \gamma_m = \left(\frac{d - d_0}{1 - d_0} \right)^{1.5(1-d_0)} \quad (3)$$

при минимально возможной (насыпной) плотности $d_0 = 0.524$.

Влияние контактного сопротивления. Предположим теперь, что межчастичные контакты обладают конечной проводимостью γ_{cont} , т. е.

$$j_n = -\gamma_{cont} \delta\varphi = -\gamma_{cont} (\varphi_1 - \varphi_2), \quad (4)$$

где j_n – нормальная к поверхности контакта составляющая вектора плотности тока.

Другими словами, наблюдается скачок потенциала при переходе через контактную поверхность. В предположении, что значение γ_{cont} постоянно на всей площадке контакта, сопротивление последнего

$$R_{cont} = (\gamma_{cont} S_{cont})^{-1} = \left(\gamma_{cont} \frac{\pi}{4} D_{cont}^2 \right)^{-1}. \quad (5)$$

Согласно правилу последовательного соединения проводников общее сопротивление ячейки равно

$$R_{cell} = R_{bulk} + R_{cont}; \quad R_{bulk} = (a\gamma_{bulk})^{-1} \quad (6)$$

где γ_{bulk} – определенная ранее эффективная проводимость пористой среды с совершенными межчастичными контактами.

Отсюда

$$\gamma_{eff} = \left(\frac{1}{\gamma_{bulk}} + \frac{1}{a\gamma_{cont} \tilde{S}_{cont}} \right)^{-1}, \quad (7)$$

где $\tilde{S}_{cont} = S_{cont} / a^2$ – нормализованная площадь контакта.

Как и следовало ожидать, в выражение (7) входит размер частицы. Действительно, отношение объема к площади частицы пропорционально ее характерному размеру, поэтому с уменьшением зернистости спекаемого порошка суммарная площадь контактов, а следовательно, вклад контактной составляющей в общее сопротивление спекаемого компакта будет возрастать.

Альтернативный подход состоит в определении эффективной проводимости из соотношения (2) путем численного решения модельной задачи при граничных условиях контактного типа (4) на противоположных гранях элементарной ячейки (рис. 4).

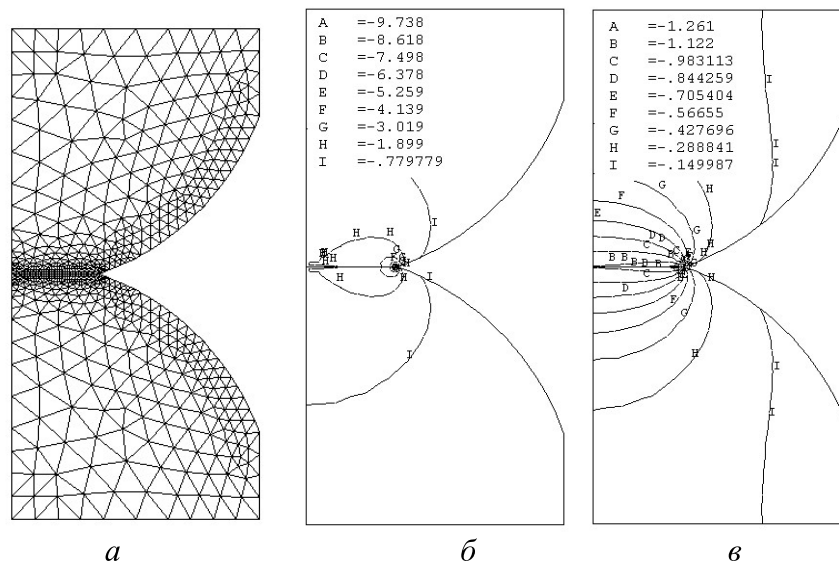


Рис. 4. Схемы проводимости порошкового компакта: а – КЭ модель; б – изолинии тока для $\gamma_{cont} = 10^6$; в – изолинии тока для $\gamma_{cont} = 1$

Такой способ значительно более трудоемок и целесообразность его использования можно оценить путем сравнения результатов, полученных двумя способами.

Как видно на рис. 4, удельное контактное сопротивление (величина, обратная проводимости) существенно влияет как на характер распределения плотности тока в

пределах ячейки, так и на его абсолютное значение. Сравнительная табл. 2 содержит также безразмерные значения γ_{eff} / γ_m , полученные путем численного анализа и расчета по формуле (7) для различных значений удельной контактной поверхности и безразмерной контактной проводимости $\tilde{\gamma}_{cont} = a\gamma_{cont} / \gamma_m$.

Таблица 2. Оценка контактной проводимости холоднопрессованного кобальта

Давление P , МПа	Плотность, d (эксперимент)	γ_{eff} / γ_m (эксперимент)	γ_{bulk} / γ_m (расчет)	$\tilde{\gamma}_{cont}$ (расчет)
310	0.77	0.044	0.74	0.061
650	0.82	0.066	0.83	0.074
1100	0.84	0.080	0.863	0.082

Как следует из данных табл. 2, расхождение сравниваемых значений не превышает 3%, что подтверждает как достоверность числовых результатов, так и целесообразность использования формулы (7) для учета влияния контактного сопротивления на проводимость порошкового компакта.

Значение контактной проводимости γ_{cont} зависит от таких факторов, как температура, давление, время спекания, наличие примесей, окислов и т.д. В настоящее время не существует способа получить достоверную количественную оценку γ_{cont} исходя из теоретических представлений, поэтому представляет интерес решение обратной задачи, т.е. оценка контактного сопротивления по измеренному значению макроскопической электропроводности пористого образца.

В качестве примера приведем оценочные данные о проводимости холоднопрессованного порошка кобальта приведенной на рис. 2. Как видно из данных табл. 2, реальная проводимость прессовки на порядок ниже предсказываемого теорией без учета контактного сопротивления. Последняя колонка табл. 2 содержит вычисленное по формуле (7) значение безразмерной контактной проводимости $\tilde{\gamma}_{cont}$ из условия равенства расчетной и измеренной эффективной электропроводности пористого образца. Как и следовало ожидать, эти значения весьма малы. Аналогичные расчеты для других показанных на рис. 2 данных обнаруживают высокую структурную чувствительность этого параметра, а следовательно, возможность применения в качестве количественной меры консолидации порошкового компакта. В общем случае контактное сопротивление/проводимость зависит от температуры T и давления P , поэтому для оценки проводимости однофазного пористого тела следует использовать формулу (7) в виде

$$\gamma_{eff}(a, d, P, T) = \left(\frac{1}{\gamma_{bulk}(d)} + \frac{1}{a\gamma_{cont}(P, T)\tilde{S}_{cont}(d)} \right)^{-1}, \quad (8)$$

где $\gamma_{cont}(P, T)$ следует определить лабораторными экспериментами.

Выводы

Таким образом, в работе развита микромеханическая модель проводимости пористого тела с несовершенными межчастичными контактами. Введение дополнительного структурного параметра, а именно контактного сопротивления, зависящего от удельной площади и степени перехода межчастичных контактов в межзеренные границы, обеспечивает удовлетворительное согласование экспериментальных и предсказываемых моделью значений эффективной электропроводности материалов, получаемых методом ИЭС. Предложено использовать безразмерную контактную проводимости $\tilde{\gamma}_{cont} = a\gamma_{cont} / \gamma_m$ в качестве количественной характеристики степени консолидации порошкового тела.

В роботі представлено мікромеханічну модель провідності порошок брикетів з недосконалими контактами між частинками. Контактний опір передбачається використовувати в якості додаткового параметра мікроструктури, оскільки він чутливий до стану міжчасткових контактів і може служити кількісною мірою ступеню консолідації порошкових систем.

Ключові слова: провідність, консолідація, порошкові системи, контактний опір, мікромеханічна модель.

The micromechanical model has been developed for the conductivity of a powder briquette with imperfect interparticle contacts. The contact resistance is assumed to be used as an additional microstructure parameter. The last one is highly sensitive to the specific area and status of interparticle contacts and can serve as a quantitative measure of the powder compact consolidation degree.

Key words: conductivity, consolidation, powder system, contact resistance, micromechanical model.

Литература

1. Майстренко А.Л., Иванов С.А., Переяслов В.П., Волошин М.Н. Интенсивное электроспекание алмазосодержащих композиционных материалов // Сверхтвердые матер. – 2000. – № 5. – С. 39–45.
2. Куц В.И., Иванов С.А., Майстренко А.Л., Переяслов В.П. Исследование механизма и кинетики уплотнения при интенсивном электроспекании. Сообщение 1. Лабораторные исследования // Сверхтвердые матер. – 2007. – № 2. – С. 18-25.
3. Kushch V.I., Podoba Ya.O., Shtern M.B. Effect of micro-structure on yield strength of porous solid: A comparative study of two simple cell models // Computat. Mater. Sci. – 2008. – **42**. – P. 113–121.
4. Munir Z.A., Quach D.V., Ohyanagi M. Electric Current Activation of Sintering: A Review of the Pulsed Electric Current Sintering Process // J. Am. Ceram. Soc. – 2011. – **94**. – P. 1–19.
5. Подоба Я.О. Система моніторингу і керування процесом електроспінання КАМ на металевій зв'язці // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ АЛКОН НАНУ, 2011. – № 14. – С. 583–585.
6. Скороход В.В. Реологическая теория спекания. – К.: Наук. думка, 1972. – 152 с.
7. Argento C., Bouvard D. Modeling the effective thermal conductivity of random packing of spheres through densification // Intern. J. of Heat and Mass Transfer.– 1996.– **39**. – N7. – P. 1343 – 1350.
8. Braun H., Herger P. On the separation of the contributions of powder particle cores and intergranular contacts to the electric resistivity of compressed powder materials // Mater. Chemi.– 1982. – **7**. – N 6. – P. 787–802.
9. Weissler G. A. The electrical resistance of metal powder compacts: influence of surface layers // Powder Metallurgy International.– 1979. – **11**. – N 3. – P. 112–114.

Поступила 08.05.12