

УДК 621.922

Я.О.Подоба

Інститут надтвердих матеріалів ім. Бакуля НАН України

ЕВОЛЮЦІЯ МІКРОСТРУКТУРИ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОРОШКОВОГО КОБАЛЬТУ В ПРОЦЕСІ ІНТЕНСИВНОГО ЕЛЕКТРОСПІКАННЯ

В роботі досліджено еволюцію мікроструктури зразків порошкового кобальту при інтенсивному електроспіканні. Встановлено часові закономірності зміни фізико-механічних властивостей зразків, та основні чинники, що впливають на формування мікроструктури. Наведено кореляційні залежності між електроопором та відносною щільністю і температурою матеріалу.

Ключові слова. *FAST, порошковий матеріал, питомий електроопір.*

Вступ. В Інституті надтвердих матеріалів НАН України впродовж останніх 20 років проводяться дослідження по розробці альтернативної енергоощадної технології інтенсивного електроспікання (ІЕС) матеріалів при підвищеному тиску. При використанні даної технології енергозатрати не перевищують 40 кДж/см^3 , а тривалість спікання складає декілька десятків секунд. Згідно прийнятої в літературі класифікації процес інтенсивного електроспікання відноситься до нового покоління так званих FAST-технологій. Їх відмінність від традиційних методів порошкової металургії (вільного спікання, гарячого пресування, гарячого ізостатичного пресування и т.п.) полягає в використанні, наряду з тиском і температурою, додаткового фізичного поля для інтенсифікації процесу ущільнення порошкової суміші. В розглянутому процесі активуючим полем являється електричний струм, що пропускається через порошкову заготовку, яка являється джерелом джоулевого тепла. В літературі є достатня кількість робіт по дослідженню поведінки порошкових сумішей, включаючи кінетику усадки порошкових систем при гарячому пресуванні. В той же час, еволюція мікроструктури таких систем за підвищених термобаричних умов на даний час вивчена недостатньо: її дослідження і є метою даної роботи.

Методика експерименту та основні результати. Сутність методу інтенсивного електроспікання полягає в попередньому холодному пресуванні брикетів у закритій сталій прес-формі і їх наступному нагріві джоулевым теплом, що виділяється при прямому пропусканні електричного струму щільністю до 40 А/мм^2 у технологічному вузлі конструкція якого зображена на рис 1. [1].

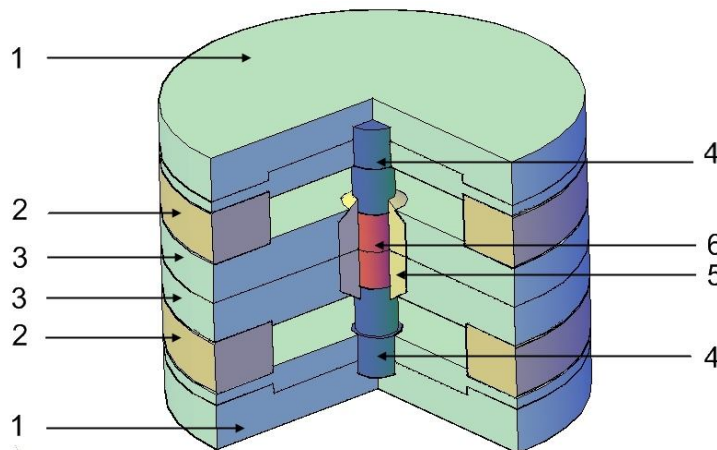


Рис. 1. Технологічний вузол для інтенсивного електроспікання:

1 - матриця, 2 - гумова прокладка, 3 - обойма, 4 - пуансон, 5 - контейнер, 6 - зразок

Ущільнення й консолідація пористих заготовок відбувається у твердій фазі. Запропонований спосіб відрізняється від інших технологій порошкової металургії більш високим тиском, що інтенсифікує процес ущільнення. Це дозволяє значно зменшити час і рівень нагріву заготовки.

Зразки для дослідження виготовлено шляхом електроспінання брикетів з пористого кобальту з початковою висотою 8.6 мм і відносною щільністю 0.63 ± 0.03 , спресованих у холодному стані тиском 300 МПа. Спінання відбувалось струмом, що відповідає напрузі холостого ходу $U_0 = 2.4\text{В}$ (зразок А) і $U_0 = 3.2\text{В}$ (зразок Б). Одержані з допомогою системи моніторингу дані щодо сили струму і напруги на ділянці кола, яка прилягає до зразка, наведено на рис. 2, де світлі символи відповідають даним для зразка А, темні - для зразка В. Як видно з рисунка 2, значення U_0 суттєво впливає на хід спікання. Трикутниками на рис. 2 показані розраховані за дослідними даними значення електроопору ділянки кола. Ці дані, дозволяють оцінити поточний опір пористої заготовки, R_{spec} .

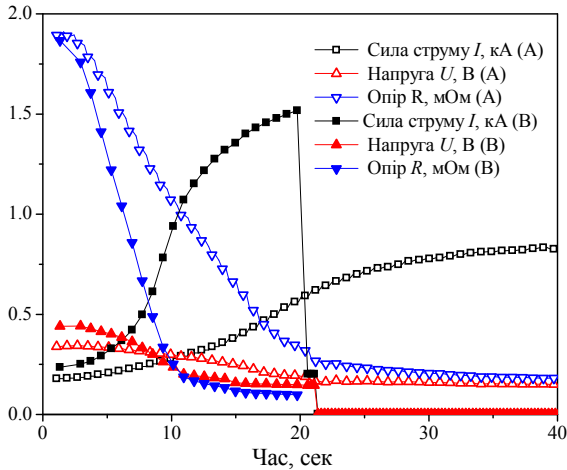


Рис. 2. Порівняння: струм, напруга і опір (вимір відносно середньої точки) для зразків А і В

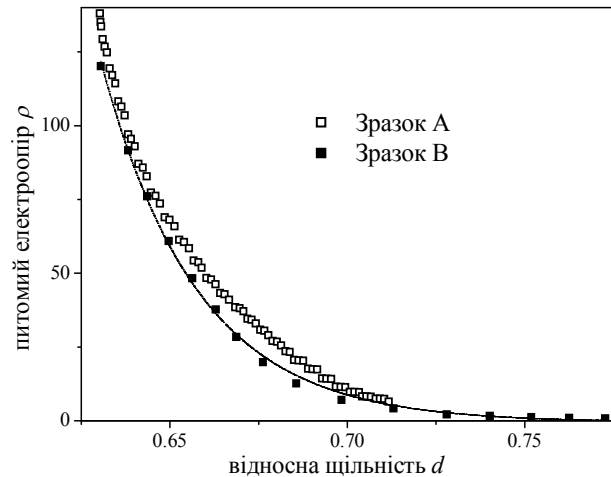


Рис. 3. Кореляція питомого електроопору і відносної щільності

Як видно з рисунка, опір ділянки кола стрімко зменшується уже на початковій стадії спікання: коли ж відокремити опір частини пуансонів, що прилягають до зразка та контактні опори, то падіння опору зразка є ще більш стрімким. Опір зразка R_{spec} залежить від поточної пористості/щільності, висоти зразка і температури: $R_{spec} = \rho_{Co}(T)\rho^*(d)h(t)/S$. У першому наближенні приймемо, що впродовж перших 20 сек. в обох випадках температура зразка змінювалась лінійно від 20 до 200 і 600 С відповідно (рис. 5). Тоді безрозмірний параметр

$$\rho^*(d) = \frac{SR_{spec}(t)}{\rho_{Co}(T)h(t)} \quad (1)$$

може бути визначено з наших дослідних даних, оскільки нам відомо, крім усього іншого, залежність $h(t)$, а отже і $d(t)$, що визначені з двох різних дослідів (з різною температурою, усадкою, часом спікання і т.д.). Значення $\rho^*(d)$ виявились близькими як за абсолютною величиною, так і за характером залежності від пористості. З іншого боку, $\rho^*(d) \rightarrow 1$ при $d \rightarrow 1$: для заключної стадії ущільнення залежність має вигляд $\rho^*(d) \propto d^{-3/2}$ [2]. Тому природно взяти апроксимацію виду

$$\rho^*(d) = \rho^*(d_0) \exp(-k(d - d_0)) + d^{-3/2} \quad (2)$$

де значення параметра k (≈ 40) визначається з умови найкращої відповідності експерименту.

Втім, представлення (1-2) є радше кореляційно-описовим і не може бути використане в теоретичній моделі, оскільки відносна щільність теж є параметром, що підлягає визначенню. Втім, більш суттєвим є те, що падіння електроопору лише незначною мірою пов'язане з щільністю. З рисунка 4 видно, що зміна пористості лише на 5 відсотків змінює провідність заготовки на 2 порядки. Це свідчить про інтенсивну перебудову мікроструктури під дією електричного струму і перетворення міжчасткових контактів (з відповідними контактними опорами) в міжзеренні, тобто формування каркасу матричної мікроструктури при практично постійній пористості. Строго кажучи, тут необхідно ввести новий внутрішній параметр, відповідальний за ступінь перетворення

міжчасткових контактів в міжзеренні, оскільки цілком очевидно, що таку значну зміну властивостей не можна однозначно віднести лише на рахунок пористості.

Для з'ясування дійсної фізичної природи чинників, які спричиняють падіння електроопору заготовки на початковій стадії спікання, порівнюємо часові залежності питомого опору і температури (рис. 4). Результат такого порівняння є вельми цікавим: виявляється, що падіння опору практично завершується при одній і тій же температурі (порядку 200 °С). Тому вибір температури у якості фізичного параметра, який визначає зміну опору пористого тіла є природним і цілком узгоджується з сучасними уявленнями про термобаричну залежність контактної електропровідності [3, 4, 5, 6]. Як видно з рис. 5, одержані з двох дослідів температурні залежності електроопору є досить близькими, що свідчить на користь нашого припущення. Більш високий опір зразка А, одержаного при $U_0 = 2.4\text{В}$, цілком пояснюється вищою залишковою пористістю (0.23 у зразка А проти 0.1 у зразка В).

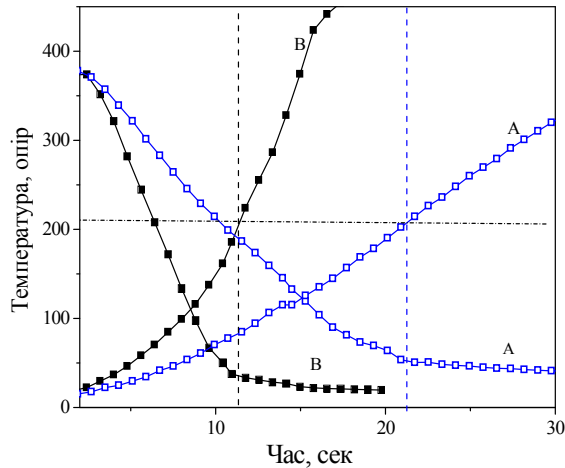


Рис. 4. Часові залежності опору і температури для зразків А і В

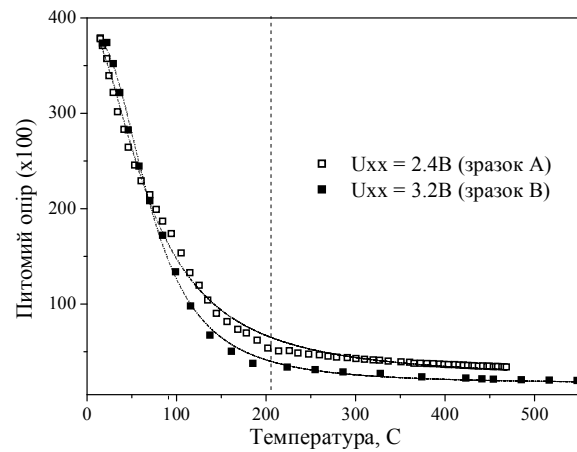
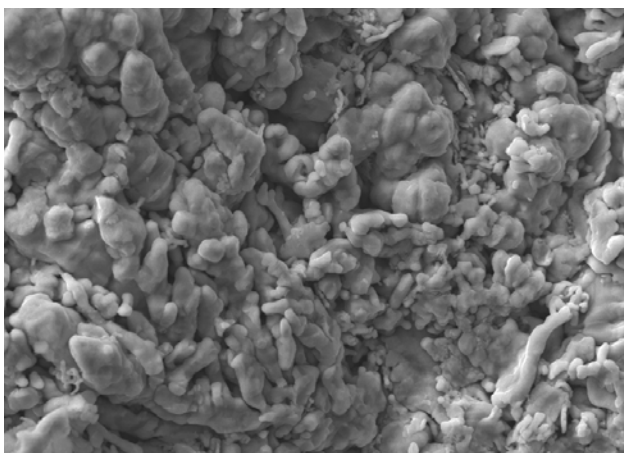
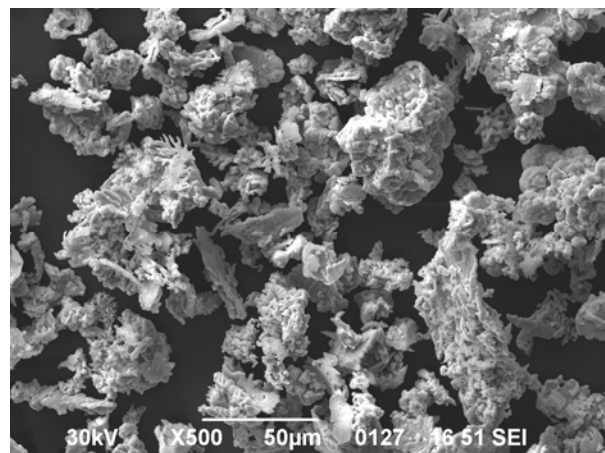


Рис. 5. Залежність питомого електроопору від температури

Частинки порошкового кобальту, що використовувався в процесі дослідження мають неправильну форму (рис. 6а) і розвинену поверхню та у вільному стані об'єднуються в конгломерати, зображені на рис 6б. Дослідження зернистості порошку виявило присутність частинок з розмірами від 1 до 60 мкм.



а)



б)

Рис. 6. Морфологія порошкового кобальту а) збільшення 1000, б) частинки кобальту, що об'єднані в конгломерати, збільшення 500.

Внаслідок того, що брикети формуються шляхом холодного пресування, ущільнення відбувається лише за рахунок пластичної деформації частинок металу і при тиску в 300МПа досягається пористість 47% (рис. 7а). Щодо електроопору, то за рахунок наявності окисних плівок

величина питомого електроопору у брикетів досягає $57 \cdot 10^{-8}$ Ом*м, і навіть при пресуванні під тиском до 4 ГПа, пористість в такому випадку складає 3,5 %, питомий електроопір знаходиться в межах $30-37 \cdot 10^{-8}$ Ом*м, тоді як електроопір технічно чистого кобальту складає, зі різними літературними даними, від $5,50$ до $6 \cdot 10^{-8}$ Ом*м. Це свідчить про те, що вклад контактного опору в загальний електроопір брикету є домінуючим.

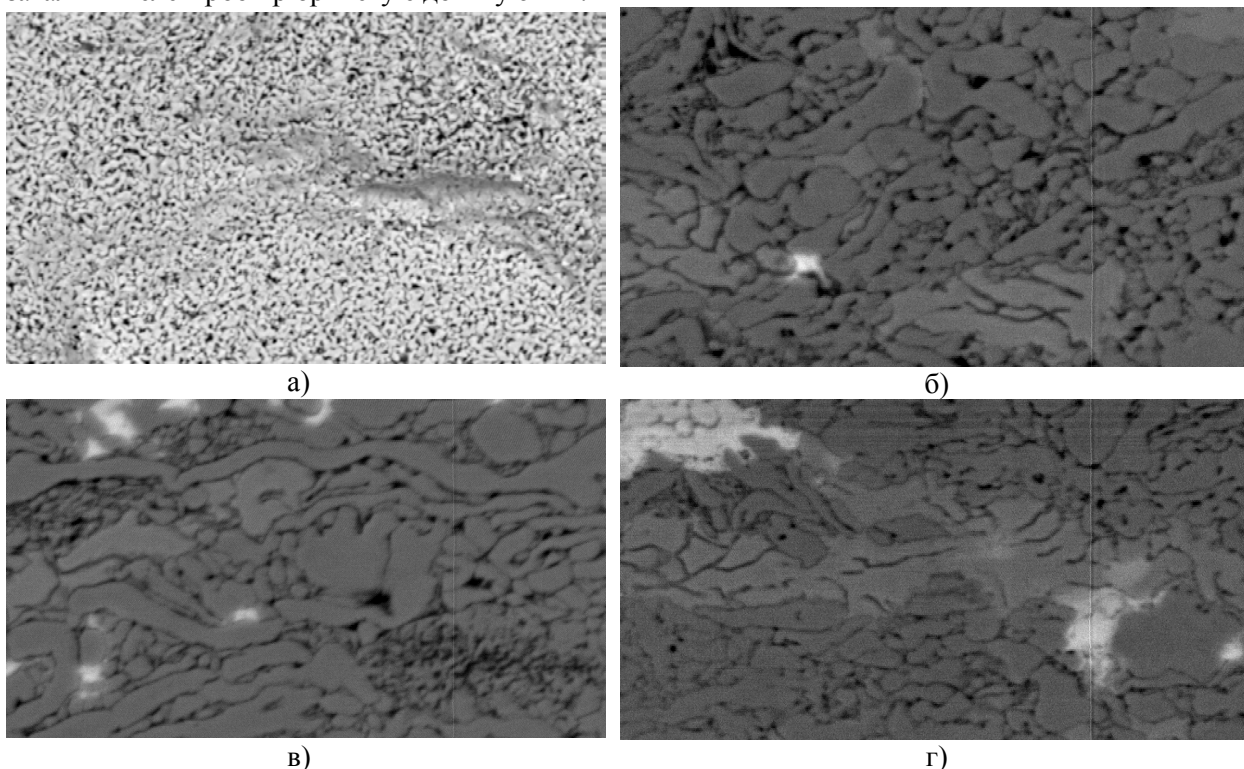


Рис. 7. Морфологія зразків з порошкового кобальту: а) сформованого шляхом холодного пресування, збільшення 1000; б) після 2 сек. спікання, збільшення 1500; в) після 10 сек. спікання, збільшення 1500; г) після 16 сек. спікання, збільшення 1500

Під час процесу інтенсивного електроспікання формування мікроструктури відбувається під дією декількох чинників: термоактивованої пластичності, високотемпературної повзучості, деградації окисних плівок. На рис. 7б-г представлено морфологію шліфів, одержаних із зразків, які знаходились на різних етапах спікання. Наведені дані свідчать, що пористість під дією пластичної деформації зменшується, а міжчастинкові контакти поступово переходять в міжзеренні, і формують зернисту структуру матеріалу.

Висновки. Таким чином на початковій стадії інтенсивного електроспікання в наслідок термоактивованої пластичності домінуючим чинником, що формує мікроструктуру матеріалу є ущільнення, під час якого пористість зменшується від 47% до 3,5%. При досягненні системою температури 200 °С домінуючим фактором, що впливає на мікроструктуру є консолідація – міжчастинкові контакти переходять в міжзеренні. Встановлено, що під час усього процесу електроопір зразків спадає причому зміна пористості на 5% на початковій стадії, призводить до зменшення електроопору на 2 порядки.

1. Новиков Н. В., Майстренко А. Л., Кулаковский В. Н. Сопротивление разрушению сверх-твердых композиционных материалов. – К.: Наук. думка, 1993. – 220 с.
2. Kogut L., Komvopoulos K. Electrical contact resistance theory for conductive rough surfaces // Journal of Applied Physics. – 2003. – vol. 94, №5. – P. 3153–3152.
3. Скороход В.В. Реологическая теория спекания. – К.: Наук. думка, 1972. – 152с.
4. Меснякин С.Ю., Викулов А.Г., Викулов Д.Г. Современный взгляд на проблемы теплового контактирования твердых тел // Успехи физических наук. - 2009. - т.179, №9. - С. 945-970.
5. Bahrami M., Culham J.R., Yovanovich M.M. Modeling thermal contact resistance: a scale analysis approach // Transactions of the ASME: Journal of Heat Transfer. - 2004. - vol. 126. P. 896-905
6. Benveniste Y. Effective thermal conductivity of composites with a thermal contact resistance between the constituents: non-dilute case // J. Appl. Phys. – 1987. – vol. 61. – P. 2840–2843.