Диаграммы спекания порошков титана

М. И. Алымов, С. И. Аверин, С. В. Семичев

Построены диаграммы спекания порошков титана различной дисперсности (со средним радиусом частиц 0,1, 1, 5 и 10 мкм.). Диаграммы спекания порошков построены в координатах: относительный радиус перешейка (размер перешейка между спекаемыми частицами порошка, делённый на радиус частицы) – гомологическая температура плавления материала. Для построения диаграмм спекания решены системы пар скоростных уравнений для действующих механизмов спекания. В результате получены уравнения границ, отделяющие области на графике "относительный радиус перешейка – гомологическая температура", в которых скорость спекания по одному механизму больше, чем по-другому. На этих границах два выбранных механизма спекания дают равные вклады в скорость роста перешейка между частицами. По диаграммам определено, что доминирующими механизмами спекания микро- и нанопорошков титана в диапазоне температур 0,6 – 0,9 абсолютной температуры плавления являются поверхностная диффузия от поверхности и объемная диффузии вещества от источников на границах зерен.

Ключевые слова: спекание, диаграммы спекания, титан, механизмы спекания, диффузия.

DOI: 10.30791/1028-978X-2020-6-5-9

Введение

Диаграммы спекания строят в координатах: относительный радиус перешейка между спекаемыми частицами порошка – гомологическая температура плавления материала [1]. По диаграммам спекания можно определить превалирующий механизм спекания и скорость роста перешейка при данной температуре и размере частиц порошка, их можно также использовать для объяснения экспериментов по спеканию и решения некоторых практических вопросов спекания металлов и керамик. Для изготовления костных имплантатов на сегодняшний день наиболее широко применяют титан и титановые сплавы. Однако различия в механическом поведении кости и имплантата, связанные с различием модулей упругости металлического материала и кости, приводят к снижению остеоинтеграционных свойств титановых имплантов [2]. В последнее время активно развиваются методы получения пористых материалов на основе порошков титана, которые позволят разработать технологию создания пористых титановых материалов со структурой, моделирующей структуру кости.

Цель данной работы — построение диаграмм спекания порошков титана.

Механизмы спекания

Спекание порошковых компактов может приводить к возрастанию их плотности, при этом происходит образование и рост перешейков между частицами. Механизмы, которые могут вносить вклад в эти процессы представлены в табл. 1. Механизмы представляют собой диффузионный перенос вещества к растущему перешейку [1]. Общей движущей силой всех механизмов является уменьшение площади поверхности и, следовательно, поверхностной свободной энергии системы. Построение диаграмм проводится по скоростным уравнениям, описывающим рост перешейка для каждого механизма [1].

В процессе спекания можно выделить несколько стадий, на каждой из которых для отдельного механизма принимается соответствующее скоростное уравнение. Первоначальная стадия (обозначаемая далее, как нулевая) описывает формирование перешейка, вызванное межатомными силами, когда

Таблица 1

Диффузионные механизмы спекания

Table 1

Diffusion mechanisms of sintering

№	Механизм	Источник материала	Сток материала
1	Поверхностная диффузия	Поверхность	Перешеек
2	Объемная диффузия	Поверхность	Перешеек
3	Испарение – конденсация через фазу пара	Поверхность	Перешеек
4	Зернограничная диффузия	Граница зерен	Перешеек
5	Объемная диффузия	Граница зерен	Перешеек
6	Объемная диффузия	Дислокации	Перешеек

происходит соприкосновение частиц порошка (адгезия). На следующей стадии (стадия 1) еще можно различить частицы порошка. На последней стадии (стадия 2) перешейки между частицами уже достаточно большие, а поры становятся изолированными и сферическими (принимается во внимание модель спекания порошка с круглыми частицами).

На стадии адгезии межатомные силы, действующие между двумя контактирующими частицами, приводят к тому, что частицы деформируются, образуя перешеек. Для абсолютно чистых частиц верхний предел радиуса перешейка

$$x \cong \left(\frac{\gamma_{eff}}{a\mu}\right)^{1/3} a,$$

обозначения, используемые при расчетах приведены в табл. 2.

Адгезия может играть важную роль в поведении частиц субмикронного и наноразмера, поскольку в этих случаях сформированный межатомными силами перешеек относительно велик. В работе [1] сделано предположение, что скорость сведения частиц вместе на стадии адгезии по порядку близка к скорости звука.

На первой стадии спекания действуют все шесть механизмов переноса вещества.

Скорости роста перешейка описываются уравнениями [1]:

для поверхностной диффузии от поверхности частицы (механизм 1)

$$\dot{x}_1 = 2D_S\delta_S FK_1^3; \quad (1)$$

Таблица 2

Обозначения используемых величин

Table 2

Designations of used quantities

a	радиус частицы
x	радиус перешейка
x_f	конечное значение x, когда достигнута 100-процентная плотность
ρ, ρ_1, ρ_2	радиусы кривизны перешейка
K_1, K_2	разницы радиусов кривизны, вызывающие диффузионные потоки
D_S	коэффициент поверхностной диффузии, $D_S = D_{S0}\exp(-Q_S/kT)$
D_V	коэффициент объемной диффузии, $D_V = D_{V0}\exp(-Q_V/kT)$
D_B	коэффициент зернограничной диффузии, $D_B = D_{B0}\exp(-Q_B/kT)$
δ_S	эффективная толщина поверхности
δ_B	эффективная толщина границы зерна
γ_S	поверхностная свободная энергия
γ_B	свободная энергия границы зерна
γ_{eff}	эффективная поверхностная энергия $\gamma_{eff} \approx 2\gamma_S - \gamma_B$
Ω	объем атома или молекулы
k	постоянная Больцмана
T	температура по шкале Кельвина
T_M	абсолютная температура плавления
F	$\gamma_S\Omega/kT$ (обычно порядка 10^{-6} см)
f	объемная часть пор
Δ_0	теоретическая плотность
N	плотность дислокаций
μ	модуль сдвига

для объемной диффузии от поверхности (механизм 2)

$$\dot{x}_2 = 2D_V FK_1^2; \quad (2)$$

для переноса вещества с поверхности частиц через поры (механизм 3)

$$\dot{x}_3 = P_V F\left(\frac{\Omega}{2\pi\Delta_0 kT}\right)K_1; \quad (3)$$

для переноса вещества по границам зерен от источника на границе зерна (механизм 4)

$$\dot{x}_4 = \frac{4D_B\delta_B FK_2^2}{x}; \quad (4)$$

для объемной диффузии от источника на границе зерна (механизм 5)

$$\dot{x}_5 = 4D_V FK_2^2; \quad (5)$$

для объемной диффузии от дислокации (механизм 6)

$$\dot{x}_6 = \frac{4}{9}K_2 Nx^2 D_V F\left(K_2 - \frac{3}{2}\frac{\mu}{\gamma_S a}\right). \quad (6)$$

На последней стадии действуют механизмы переноса вещества по границам зерен от источника на границе раздела между частицами и объемной диффузии от тех же источников. Уравнение, описывающее вклад первого из указанных механизмов, выглядит следующим образом:

$$\dot{x}_7 = \frac{1}{16} D_B \delta_B F K_3^3 \left[\frac{1}{\ln\left(\frac{x_f K_3}{2} \right) - \frac{3}{4}} \right]; \qquad (7)$$

для объемной диффузии от источников на границе раздела между частицами будем пользоваться следующим скоростным уравнением:

$$\dot{x}_8 = \frac{1}{16} x D_V F K_3^3 \left[\frac{1}{\ln\left(\frac{x_f K_3}{2} \right) - \frac{3}{4}} \right]; \qquad (8)$$

для круглых частиц принимается: $x_f = 0{,}74a$. Выражения для разницы радиусов кривизны:

$$K_1 = \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{x} + \frac{2}{a} \right) \left[1 - \frac{x}{x_f - \left(\frac{f}{3} \right)^{1/3} \cdot a} \right],$$

$$K_2 = \frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{x},$$

$$K_3 = \frac{2}{\rho_2},$$

где $\rho_1 = \frac{x^2}{2(a-x)}$ и $\rho_2 = x_f - x$.

Чтобы построить диаграммы спекания, необходимо решить систему пар скоростных уравнений $\dot{x}_i = \dot{x}_j$, где $i \neq j$, i = 1, …, 8; j = 1, …, 8. Решение дает уравнения границ, отделяющих области на графике "относительный радиус перешейка – гомологическая температура", в которых скорость спекания по одному механизму больше, чем по-другому. На этих границах два механизма дают равные вклады в скорость спекания.

В работе не учитывали механизм переноса вещества с поверхности частиц через поры (механизм 3) и механизм неустановившейся ползучести (механизм 6) ввиду их пренебрежимо малого вклада по сравнению с другими механизмами [1].

Результаты и их обсуждение

Для построения диаграмм спекания использовали значения требуемых величин из табл. 3

Таблица 3

Физические свойства титана

Table 3

Physical properties of titanium

Объем атома, Ω, м^3	$1{,}33 \cdot 10^{-29}$
Абсолютная температура плавления, T_M, К	1 940
Модуль сдвига, μ, Н/м^2 при 300 К	$41{,}5 \cdot 10^9$
Теоретическая плотность, Δ_0, г/см^3	4,505
Поверхностная свободная энергия, γ_S, Н/м	1,65
Свободная энергия границы зерна, δ_B, м	$10 \cdot 10^{-10}$
Эффективная толщина поверхности, δ_S, м	$3 \cdot 10^{-10}$
Коэффициент объемной диффузии, D_{V0}, м^2/с	$6 \cdot 10^{-12}$
Энергия активации объемной диффузии, Q_V, кДж/моль	123
Коэффициент зернограничной диффузии, D_{B0}, м^3/с	$4 \cdot 10^{-16}$
Энергия активации зернограничной диффузи, Q_B, кДж/моль	97
Коэффициент поверхностной диффузии, D_{S0}, м^2/с	$4 \cdot 10^{-3}$
Энергия активации поверхностной диффузии, Q_S, кДж/моль	150

[3 – 6]. Не все механизмы, дающие вклад в спекание, отображены на диаграммах, ввиду их пренебрежимо малого вклада по сравнению с другими механизмами. Следует отметить, что построенные диаграммы спекания имеют больше качественный характер, чем количественный. Это объясняется теми приближениями, которые были приняты для того, чтобы упростить построение диаграмм (модель спекания круглых частиц; использование более простых, но менее точных уравнений, которые являются, в лучшем случае, первым приближением; масштабы диаграмм грубы; температурная зависимость физических величин не учитывается), а так же тем, что данные, используемые в расчетах, ещё менее надежны: общеизвестно, насколько трудно измерить границы зерен и коэффициенты поверхностной диффузии [1].

На рис. 1*a* – 1*d* представлены диаграммы спекания порошков титана с радиусом частиц 0,1, 1, 5 и 10 мкм, соответственно. Температура спекания обычно составляет 0,6 – 0,9 от абсолютной температуры плавления металла [7]. Для этого диапазона температур из диаграмм видно, что на ранней стадии спекания порошков доминирующим механизмом является поверхностная диффузия от поверхности к перешейку (механизм 1). С ростом перешейка скорость поверхностной диффузии падает, и возрастает вклад объемной диф-

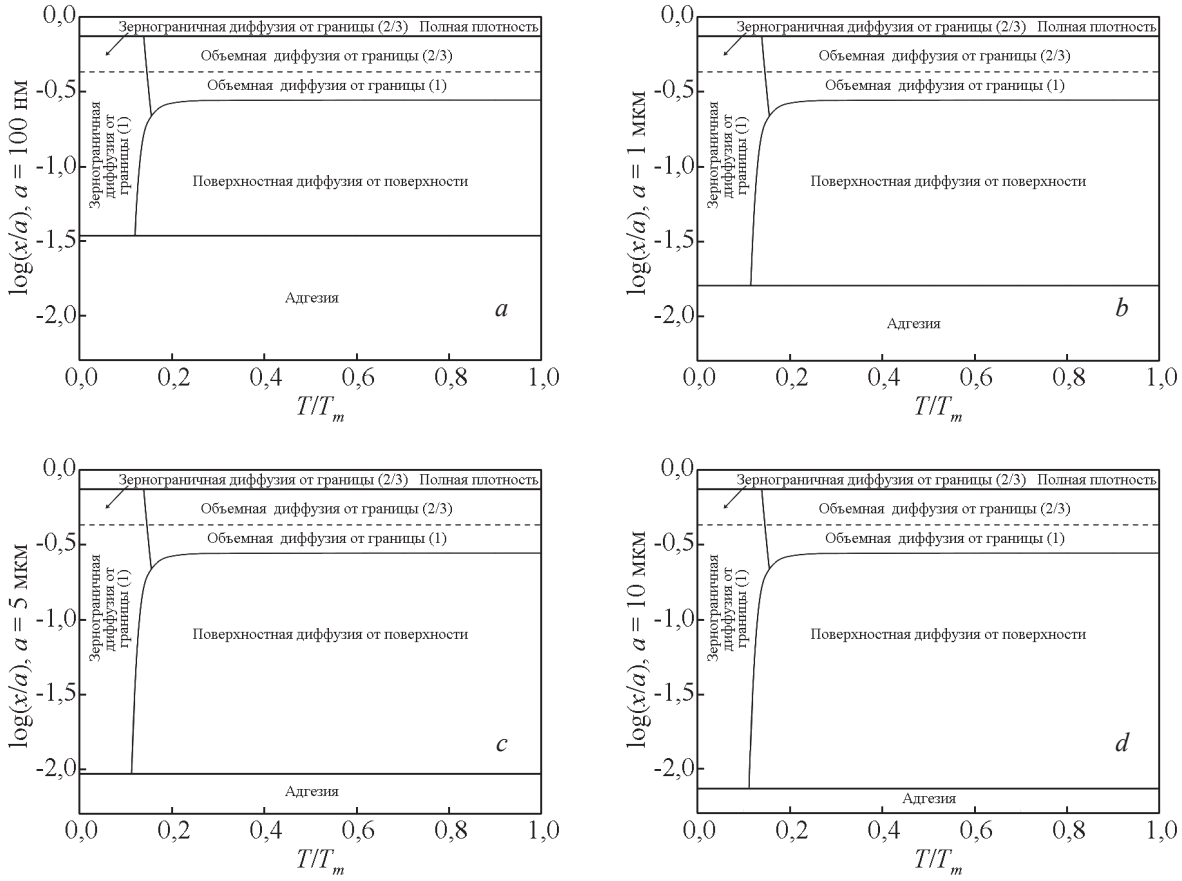

Рис. 1. Диаграммы спекания порошка титана, радиус частиц, мкм: *a* — 0,1, *b* — 1, *c* — 5, *d* — 10.

Fig. 1. Sintering diagram of titanium powder, radius of particles, mkm: *a* — 0.1, *b* — 1, *c* — 5, *d* — 10.

фузии вещества от источников на границах зерен. Зернограничная диффузия от источника на границе раздела между частицами в данном диапазоне температуры спекания не дает вклада. Также можно отметить, что уменьшение размера частиц спекаемого порошка приводит к увеличению влияния адгезии.

Выводы

Построены диаграммы спекания порошков титана со средним радиусом частиц 0,1, 1, 5 и 10 мкм.

Показано, что основными механизмами спекания порошков титана являются поверхностная диффузия от поверхности и объемная диффузия вещества от источников на границах зерен.

Литература

1. Ashby M.F. A first report on sintering diagrams. Acta Metall., 1974, vol. 22, pp. 275 – 289.
2. Алымов М.И., Евстратов Е.В., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А., Голосова О.А., Колобова А.Ю. Получение, структура и свойства пористых материалов на основе титана. Физика и химия обработки материалов. 2015. № 12. с. 70 – 75.
3. Смитлз К. Дж. Металлы. Справочник. М.: Металлургия, 1980, 447 с.
4. Миссол В. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. М.: Металлургия, 1978, 176 с.
5. Физические величины. Справочник. Под редакцией И.С.Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991, 1234 с.
6. German R.M. Sintering theory and practice. New York: John Wiley and Sons, 1996, 568 p. (p .527).
7. Андреев Н.Х., Малахов А.И., Фуфаев Л.С. Новые материалы в технике. М.: Высшая школа, 1968, 368 с.

References

1. Ashby M.F. A first report on sintering diagrams. Acta Metall., 1974, vol. 22, pp. 275 – 289.

2. Alymov M.I., Evstratov E.V., Ankudinov A.B., Zelensky V.A., Golosova O.A., Kolobova A.Yu. Preparation, structure, and properties of porous materials based on titanium. Inorganic Materials: Applied Research, 2016, vol. 7, no. 3, pp. 425 – 428.
3. Smithells C.J. *Metally. Spravochnik* [Metals, Reference Book]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1980, 447 p.
4. Missol V. *Poverhnostnaya energiya razdela faz v metallakh* [Surface energy of phase separation in metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978, 176 p.
5. Grigor'ev I.S., Meilikhov E.Z. *Fizicheskie velichiny. Spravochnik* [Physical values. Handbook]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1991, 1234 p.
6. German R.M. Sintering theory and practice. New York, John Wiley and Sons, 1996, 568 p. (p. 527).
7. Andreev N.H., Malakhov A.I., Fufaev L.S. *Novye materialy v tekhnike* [New material in tech]. Moscow, Vysshaya Shkola Publ., 1968, 368 p.

Статья поступила в редакцию — 06.12.2019 г.
после доработки — 19.12.2019 г.
принята к публикации — 20.12.2019 г.

Алымов Михаил Иванович *— Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН) (142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8), член-корреспондент РАН, директор, специалист в области порошковой металлургии и композиционных материалов. E-mail: alymov@ism.ac.ru.*

Аверин Сергей Иванович *— Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), научный сотрудник, специалист в области порошковой металлургии. E-mail: qqzz@mail.ru.*

Семичев Сергей Вячеславович *— Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН) (142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8), ведущий инженер, специалист в области порошковой металлургии. E-mail: dobro@verba.ru.*

Sintering diagrams of titanium powders

M. I. Alymov, S. I. Averin, S. V. Semichev

Sintering of powder compacts can lead to an increase in their density, with the neck between the particles growing. Powder sintering diagrams are constructed in coordinates: the relative size of the particles radius (the size of the neck between the sintered particles divided by the particle radius) and the homological melting temperature of the material. To build sintering diagrams, it is necessary to solve a system of pairs of velocity equations for the existing sintering mechanisms. The solution gives the equations of the boundaries separating the regions on the graph "relative radius of the particles – homological temperature", in which the sintering rate by one mechanism is greater than the other. At these boundaries, the two selected sintering mechanisms make equal contributions to the growth rate of the neck between particles. Sintering diagrams of titanium powders of various dispersions were built (with an average particle size of 0,1 mkm, 1 mkm, 5 mkm and 10 mkm.). The sintering diagrams show that the dominant mechanisms of the sintering of titanium micro- and nanopowders in the temperature range 0,6 – 0,9 absolute melting temperature are surface diffusion from the surface and volume diffusion of the substance from the sources at the boundaries of grains.

Keywords: sintering, sintering diagrams, titanium, sintering mechanisms, diffusion.

Alymov Mikhail *— Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science Russian Academy of Sciences (ISMAN, Academician Osipyan str., 8, Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russia), corresponding member of the Russian Academy of Sciences, director, specialist in the field of powder metallurgy and composite materials. E-mail: alymov@ism.ac.ru.*

Averin Sergei *— Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (IMET RAS, 49, Leninsky prospect, 119334 Moscow, Russia), researcher, specialist in the field of powder metallurgy. E-mail: qqzz@mail.ru.*

Semichev Sergei *— Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science Russian Academy of Sciences (ISMAN, Academician Osipyan str., 8, Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russia), leading engineer, specialist in the field of powder metallurgy. E-mail: dobro@verba.ru.*