

В. И. ЛИХТМАН

О СПЕКАНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 16 I 1950)

В ходе спекания металлических порошков решающее значение для формирования контактной поверхности между частицами металла и, следовательно, для всех физико-химических свойств металло-керамического изделия имеют четыре основных процесса: снятие остаточных напряжений, вызванных прессованием, восстановление окислов, поверхностная миграция атомов металла и собирательная рекристаллизация между частицами порошка.

Роль и значение каждого из этих процессов меняются, главным образом, в зависимости от температуры спекания. При сравнительно низких температурах (300—400° для меди, 400—500° для железа) по преимуществу развиваются два первых процесса, тогда как поверхностная миграция атомов металла еще ничтожно мала, а рекристаллизация имеет место только внутри отдельных частиц (¹). При более высоких температурах спекания подвижность поверхностных атомов возрастает и происходит усиленная их миграция к местам контактов, что сопровождается также выравниванием профиля отдельных частиц и значительной усадкой.

Вместе с тем развиваются процессы собирательной рекристаллизации между частицами металла, которые в конечном итоге приводят металло-керамическое изделие из состояния контактирующих частиц к состоянию сросшихся металлических зерен с обычным для металла полиэдрическим профилем (²).

Обычно начало процесса спекания металлического порошка связывается с той его стадией, когда поверхностная миграция атомов металла и собирательная рекристаллизация достаточно явно выражены. Эти два процесса, по существу, определяют собой и механизм процесса спекания, который в общих чертах, повидимому, тот же, что и механизм слияния жидких капель (², ³).

Однако более детальное изучение процесса спекания позволяет обнаружить новое весьма существенное явление, возникающее при сравнительно низких температурах и приводящее к образованию металлического контакта между частицами порошка еще задолго до достижения заметных скоростей миграции атомов по восстановленной металлической поверхности частиц и рекристаллизации.

Это новое явление заключается в образовании мостиков между отдельными разобщенными металлическими частицами в тех местах, где непосредственный контакт между частицами явно не имел места. Длина и ширина этих мостиков может меняться в широких пределах от десятых долей микрона до десятков микрон в зависимости от давления прессования и температуры спекания.

Образование мостиков между частицами порошка при спекании было обнаружено нами на спрессованных порошках окисленной электролитической меди с насыпным весом $1,62 \text{ г/см}^3$. Прессование проводилось двустороннее в цилиндрической матрице диаметром 12 мм. Приведенная высота прессовок $h_k = 8 \text{ мм}$ ($h_k = h\delta$, где h — высота прессовки, а δ — относительная плотность прессовки; $\delta = D/D_m$ где D — плотность прессовки, D — плотность меди (массивного металла), т. е. наибольшее значение D).

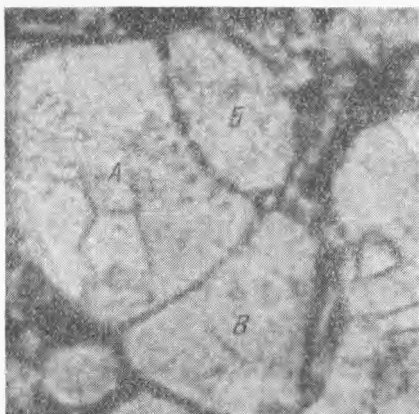


Рис. 1

Спекание проводилось в муфельной печи с графитовой засыпкой.

На рис. 1 представлена микроструктура прессовки из электролитического порошка меди после спекания при 300° ($\times 1600$). Между частицами порошка *A*, *B*, *C* отчетливо видны тонкие мостики, только начинающие формироваться при этой температуре.

На рис. 2 представлена микроструктура такой же прессовки после спекания при 400° ($\times 1600$). Здесь мостики, указанные стрелками, уже

значительно шире, причем в самих частицах меди отчетливо видна рекристаллизация, приводящая к укрупнению зерен в отдельных частицах.

Рост контактной поверхности между металлическими частицами порошка за счет образования мостиков между ними на ранних стадиях спекания связан, по нашему мнению, главным образом, с процессом восстановления окисных пленок на поверхности металлических частиц. Контакт между частицами медного порошка, возникающий в процессе прессования, как правило, осуществляется через окисные пленки на поверхности частиц.

При нагревании прессовки в восстановительной атмосфере уже при 300° начинается заметное восстановление окислов, что, как известно, сопряжено со значительным увеличением подвижности поверхностных атомов металла. Подвижность металлических атомов в момент восстановления соответствует гораздо более высоким температурам, чем те, при которых происходит восстановление. Эта повышенная подвижность определяется тем особо неустойчивым состоянием, в которое попадают атомы металла в момент восстановления в связи с разрушением структуры окисла. Благодаря столь высокой подвижности атомы металла будут мигрировать по поверхности до тех пор, пока не найдут положения, отвечающего минимуму свободной энергии.

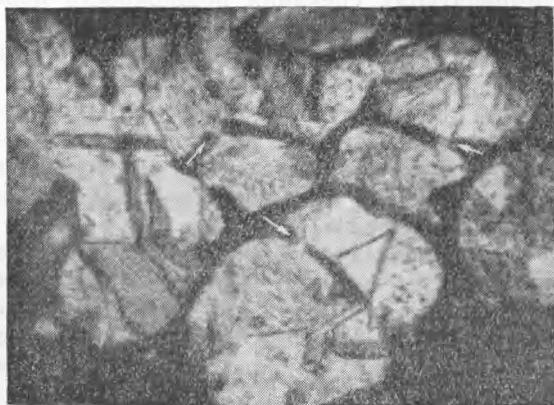


Рис. 2

Таким положением прежде всего является металлический контактный участок между частицами, случайно возникший ранее при прессовании или самостоятельно образовавшийся в момент восстановления. К этим участкам будут стягиваться другие металлические атомы поверхностного слоя восстанавливающихся окислов и вместе с тем будет происходить как бы отдаление друг от друга ранее смыкавшихся частиц порошка за счет снятия окисных пленок.

Таким образом, в процессе восстановления окислов, при сравнительно низких температурах спекания, прежняя довольно значительная контактная поверхность заменяется новыми контактными участками в виде мостиков между частицами порошка, но зато меняется и сам характер контакта — из неметаллического (контакт через окисные пленки) он становится чисто металлическим.

Возможно, что некоторую роль в образовании мостиков играет также газовая фаза в том смысле, что с некоторых наиболее активных мест металлических частиц происходит испарение металла (или его окислов с дальнейшим восстановлением) и конденсация на местах менее активных, какими прежде всего являются места контактов. Возможность испарения меди при температурах 300—400° была установлена нами в прямых опытах нагревания медных прессовок в вакууме. При этом на стенках ловушки с жидким азотом образовывался тонкий налет металла.

Обнаруженное ранее явление образования мостиков при спекании кристалликов каменной соли⁽⁴⁾ относится к тому же классу явлений, но механизм его, повидимому, иной в том смысле, что здесь не имеет места процесс восстановления окислов.

При более высоких температурах спекания, когда процесс восстановления окислов практически заканчивается, основная роль в развитии контактной поверхности переходит к поверхностной миграции атомов на восстановленных поверхностях металлических частиц и к собирательной рекристаллизации между частицами.

Отдел дисперсных систем
Института физической химии
Академии наук СССР

Поступило
10 I 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Лихтман и П. А. Ребиндер, ДАН, 70, № 5 (1950). ² М. Ю. Бальшин, Порошковое металловедение, 1948. ³ Я. И. Френкель, Введение в теорию металлов, 1948. ⁴ С. В. Стародубцев и Н. И. Тимохина, ДАН, 62, № 5 (1948).