

УДК 620.22

ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ І РОСТУ КОНТАКТІВ ПРИ НАДВИСОКОЧАСТОТНІЙ ОБРОБЦІ МІДІ¹

Л. В. Прозоровська

*Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»*

У даній статті наведені результати досліджень кінетики росту контактів у процесі мікрохвильової обробки міді. За допомогою класичної моделі двох часток продемонстровано схожість мікрохвильового і традиційного методів при більшому часі витримки. Також виявлено аномальний ріст контактів на початковій стадії процесу, що може свідчити про наявність нетрадиційного механізму дифузії, який сприяє цьому.

В данной статье приведены результаты исследования кинетики роста контактов в процессе микроволновой обработки меди. С помощью классической теории двух частиц продемонстрирована подобность микроволнового и традиционного методов при большем времени выдержки. Также обнаружен аномальный рост контактов на начальной стадии процесса, что может свидетельствовать о присутствии нетрадиционного механизма диффузии, способствующего этому.

This paper presents results of an investigation concerning neck growth kinetics during microwave sintering of copper. Application of classical sphere to sphere approach showed similarities between microwave and conventional sintering processes at higher soaking times. Anomalous neck growth for initial stage of microwave sintering was also revealed, Which might indicate non-conventional diffusion mechanism is responsible for it.

Вступ

Надвисокочастотна (НВЧ) обробка – нова технологія, що почала швидко розвиватися з 1980-х років і загалом характеризується високими швидкостями нагрівання та ущільнення [1]. На цей метод вперше звернули увагу як на такий, що дозволяє здійснити швидкісний та об'ємний нагрів

¹ Робота виконана під керівництвом:

- доктора технічних наук, член-кореспондента НАН України Рагулі А. В., Інститут проблем матеріалознавства НАН України
- кандидата технічних наук, доцента Кравченко М.О., НТУУ «Київський політехнічний інститут»

діелектриків, але з кожним роком знаходяться нові області та матеріали для його застосування [2]. Нещодавно, було встановлено, що мікрохвильовий нагрів можна успішно використовувати для отримання при спіканні щільності, близької до ідеальної.

На відміну від традиційного електричного нагріву, дія мікрохвильового нагріву спричиняється безперервними змінами матеріалу, який піддається впливу перемінного електромагнітного поля. Постійні зміни диполів речовини можуть викликати сильне коливання і тертя, таким чином, генерується тепло, що дозволяє створити зворотній температурний градієнт і обробляти матеріали з унікальними властивостями. Останні дослідження показують, що змінне мікрохвильове електромагнітне поле може призвести до деяких «нетеплових ефектів», посилити процес термообробки, в тому числі, покращити ущільнення, прискорити ріст зерен, пришвидшити хімічні реакції тощо.

Головні переваги мікрохвильового нагрівання походять з прямого розподілу енергії в об'ємі матеріалу. Це виключає необхідність витрат енергії на розігрів стінок пічки чи реактора, їх масивних частин, тощо. В результаті чого використання мікрохвильових методів суттєво знижує витрати енергії, особливо при високотемпературних процесах, так як втрати тепла значно збільшуються з ростом температури процесу. Об'ємна природа розподілу енергії прискорює нагрівання, а це значить зменшує час необхідний на завершення процесу.

Зменшення часу обробки при мікрохвильовому нагріванні особливо помітно, коли під час процесу протікають ендотермічні хімічні реакції та/або фазові переходи і температура обмежена згори (чи властивостями системи чи якістю продукту). В цих випадках необхідною умовою для процесів є значне збереження енергії, яке в кожній точці визначається локальною температурою. При традиційному методі, норма збереження енергії завжди лімітується повільними процесам переносу тепла. Завдяки об'ємному розподілу енергії, мікрохвильове нагрівання, в принципі, може забезпечити яку-завгодно швидкість ендотермічного процесу, і лімітується лише потужністю джерела НВЧ.

Однак, слід наголосити на тому, що переваги використання мікрохвильової енергії в високотемпературних процесах виявляються не лише в можливості збереження енергії. В багатьох випадках мікрохвильова обробка покращує якість продукту чи веде до результатів, які не можливо отримати традиційними методами.

Постановка задачі дослідження

Мікрохвильове спікання сьогодні відносно мало досліджений процес як для окремих матеріалів, так як і технологія нагрівання в цілому.

Процеси, які базуються на обробці матеріалів за допомогою мікрохвиль поки що мають переважно лабораторний масштаб. Однак, будь-які науково обґрунтовані роботи в цьому напрямі бажані в матеріалознавчих колах.

Роботи з використанням НВЧ нагріву і використанням одномодового і багатомодового НВЧ резонаторів на основних металах, показали можливість економії часу та енергії є головними перевагами мікрохвильової обробки [2]. Не дивлячись на те, що проведені раніше досліді довели характерний вплив НВЧ поля при нагріві [3], необхідно виконати немало експериментальних і теоретичних досліджень, щоб узагальнити теорії для пояснення механізмів нагріву і спікання металів.

Для прояснення даної ситуації науковцями Інституту проблем матеріалознавства ім. Францевича НАНУ проведено серію модельних експериментів для мікрохвильового спікання міді [4]. Увага була зосереджена на механізмах росту контактів між частками в умовах НВЧ нагріву.

Методика проведення експериментів

У якості вихідного матеріалу використовувався сферичний мідний порошок (AlfaAesar-Lot #42623) (рис. 1). Розподіл часток мідного порошку за розмірами було проведено за допомогою (MasterSizer 2000, Malvern) і СЕМ (Hitachi S-3500 N). Дані приведені у таблиці 1.

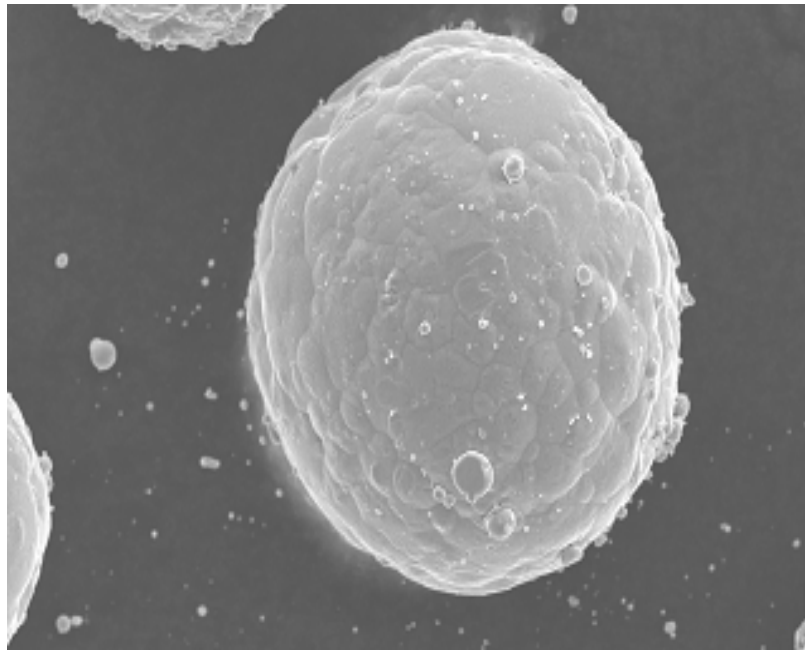


Рисунок 1 – Зображення частки вихідного порошку міді [4].

Таблиця 1 Характеристики мідного порошку, який використовується в даній роботі.

Форма часток	Сферична
Розподіл часток за розмірами	
D_{10} , мкм	66.0±2.7
D_{50} , мкм	112±3.1
D_{90} , мкм	198.7±6.8
$D_{\text{сред}}$, мкм	120.2±6.7
$D_{\text{сред}}$, мкм (СЭМ)	115.1±5.2

Експеримент проводився у багатоходовому НВЧ резонаторі. Оптимальною атмосферою спікання прийнята $N_2 + 3\% \text{об. } H_2$.

Для того, щоб запобігти появі додаткових помилок, пов'язаних з нерівномірністю розподілу електромагнітного поля в резонаторі і як наслідок похибок у температурних вимірюваннях, контроль температури проводився з допомогою інфрачервоного пірометра Raytek MA2SC (область робочих температур 350 – 2000 °С), дані вимірювань температури записувались на ПК. Після досягнення заданої температури застосовувалась ізотермічна витримка (рис. 2).

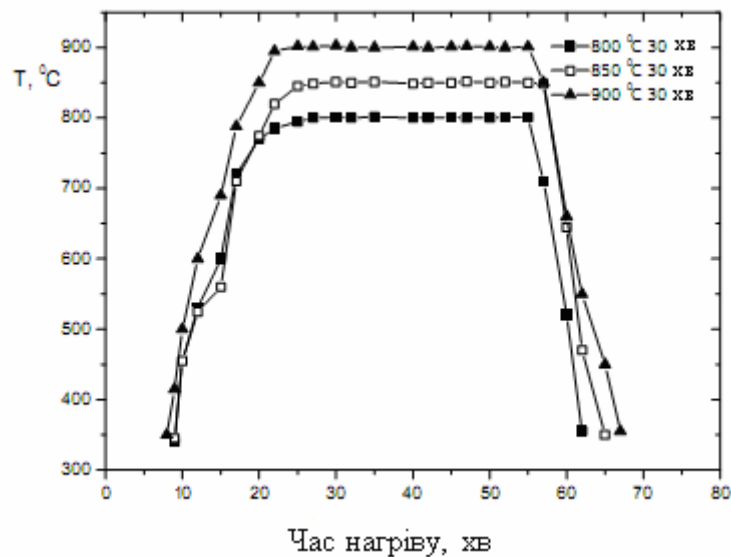


Рисунок 2 – Типові криві мікрохвильового нагріву порошків міді у багатоходовому резонаторі [4].

Під час початкової стадії спікання, для простої моделі сферичних часток в контактї та ізотермічного випадку, залежність росту перешийку, x/a , можна представити як [5]:

$$\left(\frac{x}{a}\right)^n = \frac{B \cdot t}{a^m}, \quad (1)$$

де B – константа, що містить коефіцієнт дифузії;
 n і m – константи, які залежать від характеру дифузійного масопереносу при спіканні [6].

Класична модель початкової стадії спікання [5] (модель двох часток) (рис. 3) була використана для дослідження основного механізму дифузійного масопереносу, який діє на початковій стадії НВЧ спікання міді.

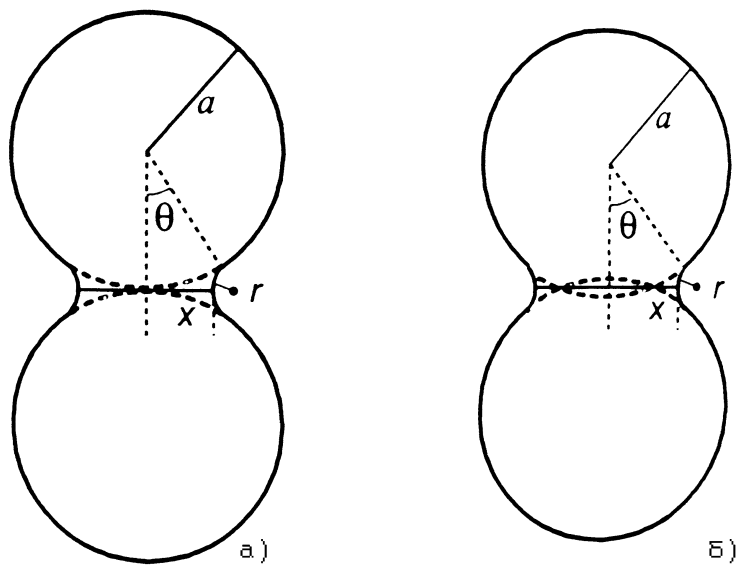


Рисунок 3 – Модель з двох сферичних частинок для початкової стадії спікання: а) модель без усадки; б) модель з усадкою [7].

На рисунку 3 (а), відстань між частинками не змінюється, але розмір контакту росте з підвищенням часу спікання. В моделі з усадкою (рисунку 3 (б)), розмір перешийка збільшується зі збільшенням часу спікання через перенос маси між частинками, що і є причиною усадки.

Моношар часток міді, що вільно упаковані, був розміщений на прозорій для мікрохвильового випромінювання підложці з муліту, поміщений в ізолятор. Шийка між припеченими сферами міді була виміряна для часток в контактi (хорд) и для зломів «шийок» за допомогою СЕМ і оптичної мікроскопії.

Точність вимірювання «шийок» базується на тому, що найменший діаметр роз'єднаних сфер, які знаходились в контактi при спіканні,

являється дійсним значенням діаметру шийки. Крім того, відомо [6], що цей метод являється справедливим і точним методом вимірювання росту шийок під час початкової стадії спікання, тобто:

$$x/R \leq 0.3, \quad (2)$$

де x – радіус шийки;
 R – діаметр сфери:

$$R = 2 \cdot a, \quad (3)$$

де a – радіус сфери.

Для того щоб забезпечити коректність вимірюваних результатів, число виміряних шийок для кожного випадку перевищувало 15. Нижче будуть використовуватись середні значення розміру шийки і радіусу сферичних часток, у вигляді $x = \sum_{i=1}^n x_i$ і $a = \sum_{s=1}^n a_s$, де $n \geq 15$.

Результати досліджень

Результати СЕМ типових шийок для сферичного мідного порошку, спеченого за мікрохвильового спікання при 800 °С з витримками 0, 5, 15 і 90 хвилин було проаналізовано (приклад зображено на рис. 4) та взято середні значення.

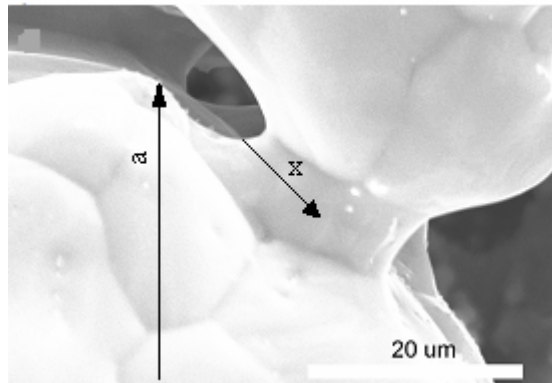


Рисунок 4 – Визначення радіусу частки та шийки.

З метою отримання інформації щодо домінуючого механізму спікання, відношення x/a було побудовано у логарифмічних координатах. Залежність x/a від t , яка показує дані дослідження представлена на рисунку 5.

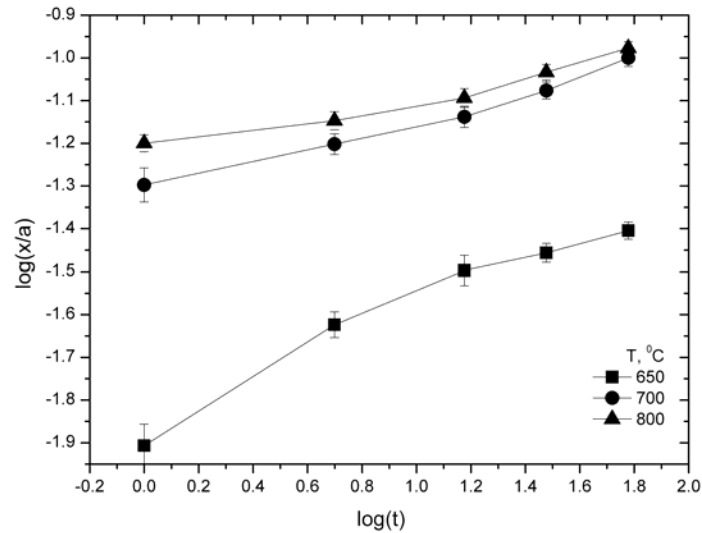
Показник нахилу, котрий являє собою обернене значення константи n , для різних температур, приведений в таблиці 2.

Однак, для мікрохвильового процесу, формування перших «шийок» (рис. 5 (а)) між двома частинками займає менше часу, ніж для звичайного. Це може вказувати на те, що поверхнева дифузія є домінуючим дифузійним механізмом на ранніх стадіях спікання.

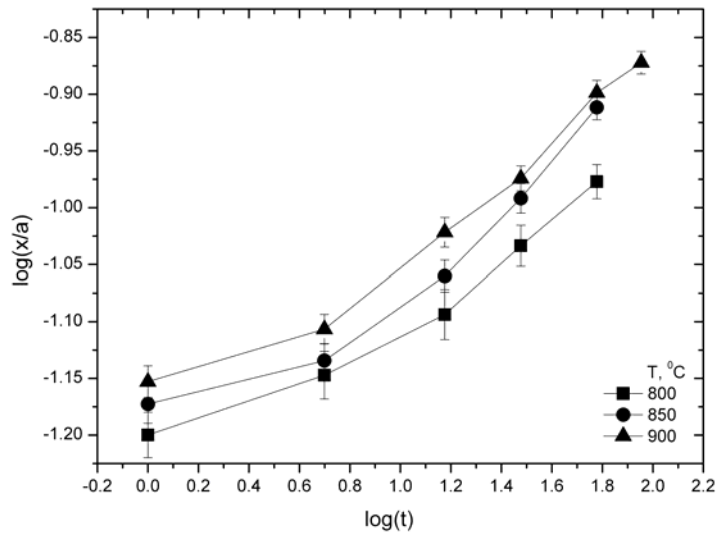
У кінцевих для даного експерименту інтервалах температур (рис. 5 (б)), значення показників ступеня n вказують на те, що об'ємна дифузія являється домінуючим механізмом масопереносу [4]. Даний результат гарно співпадає з результатами дослідження кінетики початкової стадії спікання з використанням традиційного пічного нагріву [5]. Кінджері і Берг у своїй роботі [8] використовували сферичну мідь діаметром 100-110 мкм і отримали значення експоненти n 5.4, 5.5 і 5.0 для 950, 1000 і 1050 °С відповідно, установили, що механізм об'ємної дифузії був механізмом масопереносу. Однак, існують розрахунки, котрі показали, що для часток з радіусом меншим 400 мкм механізм поверхневої дифузії повинен домінувати над об'ємною дифузією. Тим не менш, для сфер діаметром 127 мкм було показано, що при температурах 1020 °С, експоненціальний множник n , відрізняється від звичного для механізму об'ємної дифузії. Отже, було зроблено припущення, що комбінація цих механізмів є притаманною для даних умов спікання.

Таблиця 2 – Показники n рівняння (1) для традиційного і НВЧ спікання

Температура, °С	Показник n	Тип спікання
800	5.1	НВЧ спікання
850	4.67	НВЧ спікання
900	5.28	НВЧ спікання
800	5.0	[9] Традиційне спікання
950	5.4	[10] Традиційне спікання
1050	5.0	[10] Традиційне спікання



а)



б)

Рисунок 5 – Кінетика росту контакту між сферичними частинками міді впродовж мікрохвильового спікання: а) при низьких ступенях нагріву; б) при високих ступенях нагріву.

Конкуренцією між дифузійними механізмами можливо пояснити і результати цього дослідження. Значення експоненціальної константи для спечених у мікрохвилях перешийків при температурах 800, 850, 900 °C говорять про те, що об'ємна дифузія діяла на початковій стадії спікання з показниками 5.1, 4.67 і 5.28, відповідно. Якщо для 80 °C значення n , відповідають даним по традиційному спіканню, значення 4.67 для 850 °C говорить про те, що паралельно з механізмом об'ємної самодифузії механізм з меншим значенням показника n , діяв паралельно, наприклад, механізм випаровування – конденсації.

Висновки

Дані по спіканню сферичних часток міді з використанням НВЧ нагріву, відповідають класичній моделі спікання з використанням об'ємної дифузії.

Дані щодо росту контактів відповідають величинам, отриманим раніше для традиційного спікання, однак відрізняються у часі. Це може свідчити про інтенсифікацію процесів масопереносу під впливом мікрохвильового поля.

Література

1. Joel Katz, Microwave sintering of ceramics // Annu. Rev. Mater. – Science – 1992 – № 22 – P. 70–153.
2. R. Roy, D. Agrawal, J. Cheng and Sh. Gedevanishvili, Full sintering of powdered-metal bodies in a microwave field // Nature – 1999 – № 339 – P. 668–670.
3. Booske, Cooper, Freeman, Microwave enhanced reaction kinetics in ceramics // Mat. Res. Innovation – 1997 – № 1 – P. 77-84.
4. Demirskiy D., Agrawal D. K., Ragulya A. Neck growth kinetics during microwave sintering of copper.
5. Kuczynski G. C. Self-diffusion in sintering of metallic particles. // Metall. Trans. AIME - № 185 – 1949 - P. 169–78.
6. Гегузин Я. Е. Физика спекания.-2-е изд., перераб. и доп. – М.: Наука, 1984. – 312 с.
7. Kang S.-J. Sintering Densification, Grain Growth, and Microstructure – Butterworth – 2005. – 265 p.
8. Kingery W. D., Berg M. // Journal of Applied Physics - № 26 – 1955 - 1205.
9. Pat. 1 896 854, US. Apparatus for Making Hard Metal Compositions/ G. F. Taylor. – February 7, 1933
10. Скороход В. В. Спекание порошковых материалов при электрическом плазменном и лазерном нагреве//Сучасне матеріалознавство. – К.: Наукова думка, 1988. – С. 228 – 248.