

ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕЖЧАСТИЧНЫХ КОНТАКТОВ В СПЕКАЕМОМ ПОРИСТОМ МАТЕРИАЛЕ ИЗ ПОРОШКА АЛЮМИНИЯ

Т. Е. Евтухова¹, В. Е. Романенков¹, В. В. Мазюк², Т. И. Пинчук²,
Е. Е. Петюшик³, А. А. Опик¹

¹Белорусский национальный технический университет,
пр. Независимости, 65, 220027, г. Минск, Беларусь, e-mail: rom52@mail.ru

²Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа,
ул. Платонова, 41, 220005, г. Минск, Беларусь, e-mail: maziuk@tut.by

³ГНПО порошковой металлургии, ул. Платонова, 41, 220005, г. Минск, Беларусь

Поступила 10.08.2018 г.

Реализация процесса спекания порошков возможна при наличии непосредственного контакта между частицами и отсутствии факторов, препятствующих массопереносу в область контакта и формированию контактных перешейков. Частица порошка алюминия представляет собой композит, состоящий из металлического ядра, окруженного поверхностной оксидной пленкой (ПОкП), свойства которой существенно отличаются от свойств алюминия. Поэтому затруднено формирование контактов металл–металл между частицами порошков алюминия, а также между частицами алюминия и компактной алюминиевой подложкой. Показана возможность плакирования частиц порошка алюминия алюминиевой пленкой за счет видоизменения структуры поверхностного оксида, что приводит к образованию металлического контакта между частицами при спекании порошка алюминия.

Алюминиевые тепловые трубы (ТТ) – высокоэффективные теплопередающие устройства, служащие для обеспечения температурных режимов бортовой радиоэлектронной аппаратуры космических аппаратов. В настоящее время для этой цели применяют аммиачные ТТ с капиллярной структурой в виде системы аксиальных каналов различной конфигурации [1]. Современные тенденции разработки радиоэлектронных компонентов малых размеров с высоким удельным тепловыделением обуславливают необходимость применения миниатюрных ТТ с порошковой капиллярной структурой (КС), обеспечивающей эффективный транспорт теплоносителя в зону испарения [2]. Однако формирование КС путем спекания порошка алюминия в алюминиевом корпусе ТТ существенно затруднено наличием на частицах алюминия ПОкП, которая, как было отмечено выше, представляет естественный барьер для процесса спекания.

Механическое разрушение ПОкП в процессе прессования порошка алюминия в принципе возможно, однако свободная от ПОкП поверхность металла будет немедленно покрыта окси-

дом [3]. Существуют физические методы нарушения сплошности ПОкП [4]:

– создание условий для возникновения термических напряжений;

– полиморфные превращения аморфный $Al_2O_3 \rightarrow$ кристаллический $\gamma-Al_2O_3$;

– плавление и испарение алюминия.

Термические напряжения возникают в системе металл–оксид в процессе нагрева вследствие разных КТР алюминия и ПОкП. Однако термическое напряжение в ПОкП может быть незначительным из-за очень малой толщины ПОкП. Кроме того, как было показано в работе [5], ПОкП обладает определенной пластичностью.

Аморфная ПОкП, покрывающая тонкодисперсные частицы алюминия (<50 мкм), в процессе нагрева превращается в более стабильный кристаллический $\gamma-Al_2O_3$. Полиморфные превращения, сопровождающиеся перемещением ионов в узлах решетки ПОкП, приводят к формированию кристаллитов $\gamma-Al_2O_3$, которые имеют плотность выше, чем аморфный оксид алюминия [3]. В результате в ПОкП формируются микротрещины и, соответственно, свободные

от ПОкП участки алюминия. Наличие микротрещин обеспечивает металлический контакт между частицами и способствует процессу спекания.

Плавление алюминия не приводит к локальному разрушению ПОкП, о чем свидетельствует установленный авторами работы [6] методом абсорбционной спектроскопии факт, что при плавлении ядра алюминия пары алюминия отсутствуют, т. е. в ПОкП не происходит локального разрушения под действием жидкого металла и напряжений, вызванных термическим расширением алюминиевого ядра.

Из всех рассмотренных в кратком обзоре [4] методов локального разрушения ПОкП наиболее эффективным является процесс кристаллизации аморфной ПОкП, которая формируется на частицах алюминия диаметром < 50 мкм [7].

Действительно, при нагреве до температуры 600 °С расчетная величина термического напряжения в частице алюминия, покрытой ПОкП, составляет $\sigma_T = 960$ МПа [8], что, однако, не приводит к механическому разрушению ПОкП. Вероятно, это можно объяснить определенной пластичностью ПОкП, в которой при прессовании порошка алюминия под действием растягивающих напряжений происходит разрыв, частичный ее отрыв от металлического ядра, смятие и образование множества складок (рис. 1, а). При этом ПОкП не разрушается на отдельные фрагменты. В области разрыва можно наблюдать зерна алюминия, образующие поверхностный рельеф частицы. Пластичность ПОкП объясняется ее малой толщиной (< 20 нм), так как любой материал в виде тонкой пленки обладает принципиально другими свойствами, чем моно-

лит. Для интенсивного разрушения ПОкП требуется одновременное воздействие сжимающего и сдвигающего усилия, что случается довольно редко и не является определяющим при формировании металлического контакта в процессе спекания.

В процессе кристаллизации аморфной ПОкП при термообработке порошка ПА-ВЧ-1 в вакууме методом ПЭМ установлено, что в аморфной матрице формируются кристаллиты $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ со средним размером $30\text{--}50$ нм (рис. 1, в). Содержание кристаллитов в 1 мкм² составляет примерно 20 ед. и не зависит от размера частиц порошка алюминия. На границах кристаллитов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и аморфной матрицы расположены светлые участки, которые можно интерпретировать как участки с локальным разрушением ПОкП. Размер этих участков достигает $\sim 30\text{--}50$ нм и соответствует размерам граней кристаллитов.

Авторы работы [9] также методом ПЭМ (нагрев осуществляли непосредственно в камере ПЭМ) исследовали механизм твердофазной кристаллизации аморфной пленки кремния толщиной 20 нм и установили, что при температуре $620\text{--}650$ °С на границе между аморфной матрицей и нанокристаллитом формируется щелевидный разрыв размером $10\text{--}25$ нм. Локальные разрывы в пленке, по мнению авторов работы [9], формируются в процессе диффузионного массопереноса от аморфной к кристаллической составляющей и являются результатом формирования фазы с большей плотностью, что подтверждает предположение о механизме формирования локальных разрывов, предложенном в работе [7].

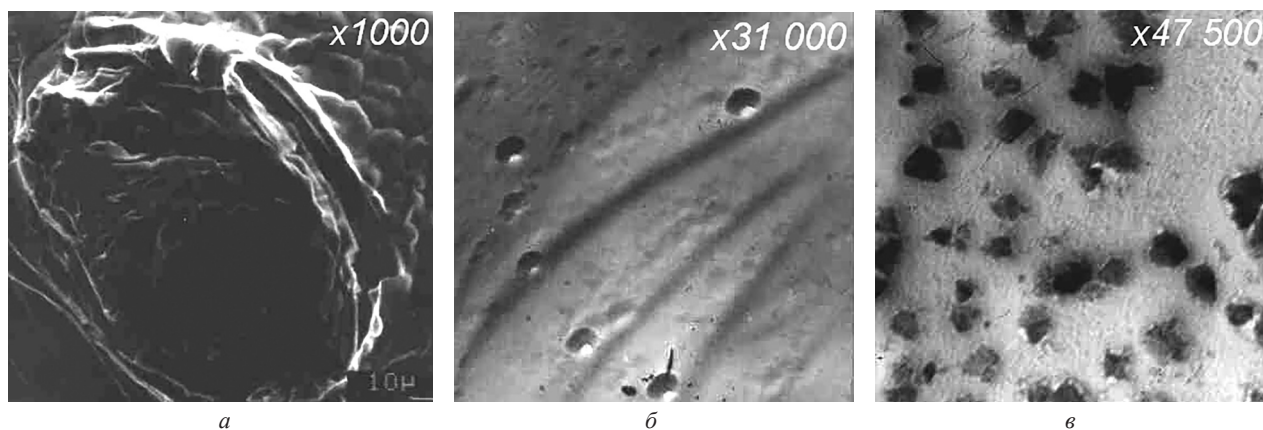


Рис. 1. Микроструктура ПОкП на частицах исходных порошков алюминия (размер частиц: а – 250 мкм, б – 30 мкм) и на частице порошка ПА-ВЧ-1, подвергнутого термообработке в вакууме (в) при 580 °С [8]

Поскольку предел текучести высокочистого алюминия при температуре 580–600 °С не превышает 10–12 МПа [10], под действием термических напряжений $\sigma_T = 960$ МПа [8] происходит выдавливание алюминия через локальные разрывы на поверхность частиц, слияние образовавшихся в результате микровыступов алюминия (характерный размер – 0,4 мкм, рис. 2, б) в сплошную пленку и формирование качественных контактов (рис. 3).

Наличие границы раздела между частицами (рис. 3, в), обнаруженной при исследовании микрошлифа спеченного порошка АСД-4, объясняется тем, что в процессе спекания ПОкП сохраняется в зоне межчастичного контакта, что согласуется с предложенной в работе [7] моделью кристаллизации аморфного оксида. Качественные контакты формируются также между частицами порошка и алюминиевой трубкой – корпусом испарителя контурной ТТ (рис. 4).

Результаты исследования микрошлифа (рис. 5) в области межчастичного контакта методом

МРСА (рис. 6) демонстрируют в области контакта выраженные пики алюминия и кислорода (обозначены стрелками).

Два пика кислорода свидетельствуют о наличии повышенного содержания оксида алюминия в этих очень узких областях, т. е. наличии ПОкП. Расстояние между пиками кислорода составляет ~0,05–0,10 мкм, следовательно, непосредственный контакт между ПОкП на контактирующих частицах отсутствует. Пик алюминия с плавным основанием свидетельствует о формировании металлического контакта между частицами.

ПОкП аморфного строения при термообработке порошка стремится перейти в термодинамически более устойчивое кристаллическое состояние. Рост зародышей кристаллической фазы контролируется бездиффузионным сдвиговым механизмом – мартенситным превращением, в процессе которого атомы кислорода и алюминия в решетке аморфного оксида смещаются

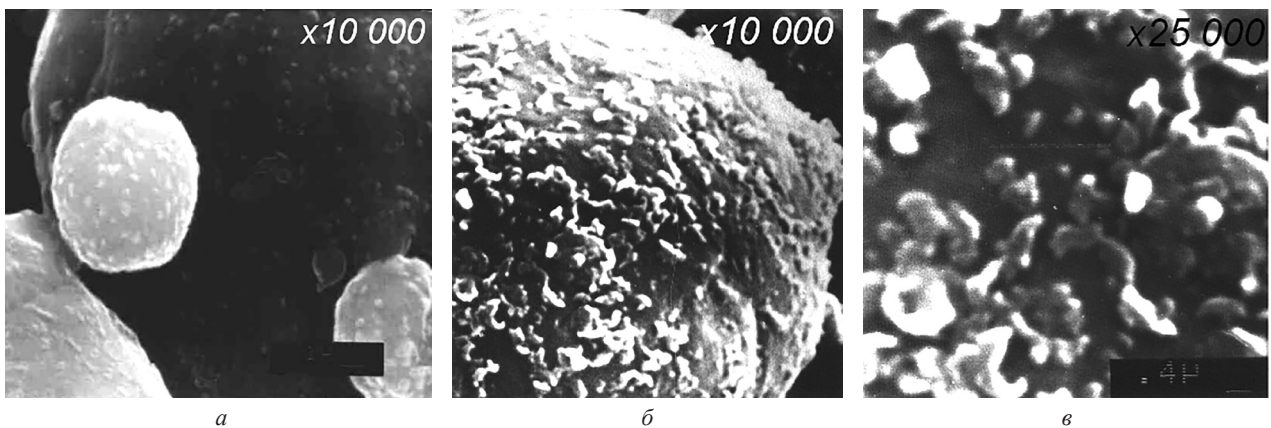


Рис. 2. СЭМ-фото поверхности частиц порошка ПА-ВЧ-1 (а–в) после 2,2 ч спекания при температуре 600 °С

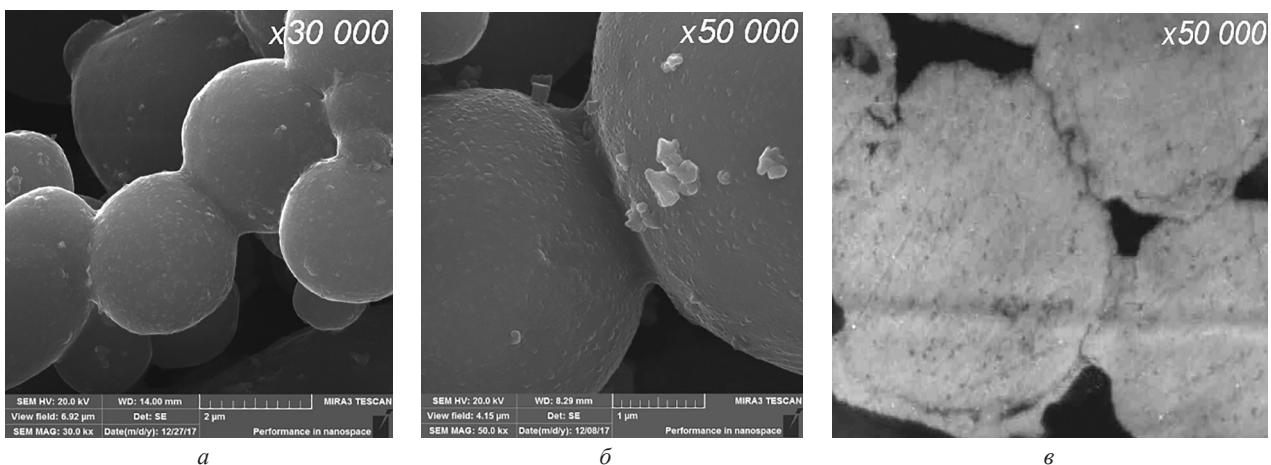


Рис. 3. СЭМ-фото спеченных частиц порошка АСД-4 (а, б) и микрошлиф контактов между частицами порошка (в)

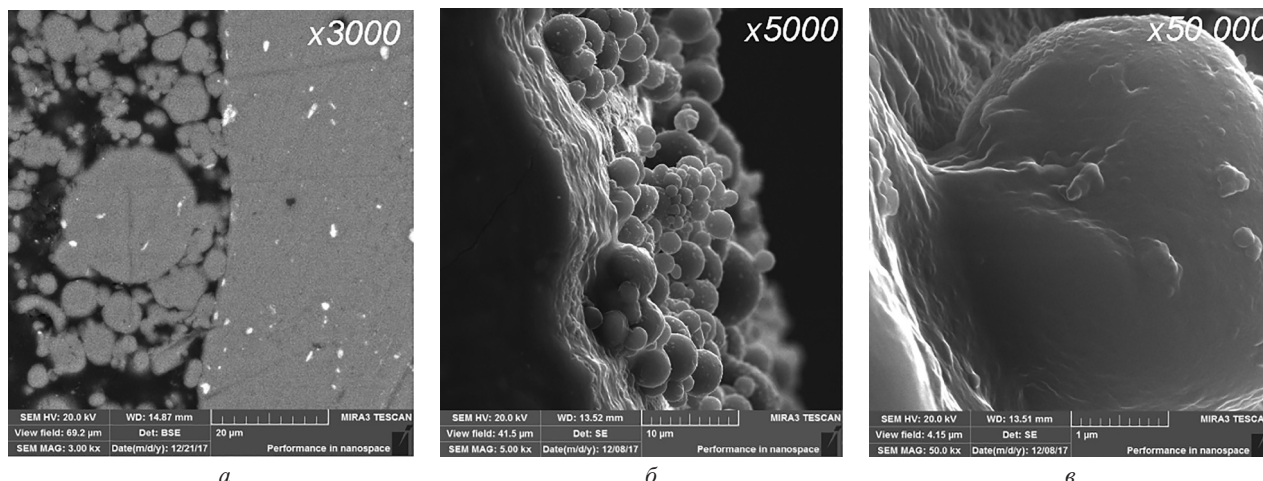


Рис. 4. СЭМ-фото слоя спеченных в алюминиевой трубе частиц порошка АСД-4 (а-в)

относительно друг друга на расстояния, не превышающие межзатомные. В процессе островковой полиморфной кристаллизации [11] кристаллическая фаза образуется в приповерхностном слое (рис. 7, а) и по составу соответствует составу аморфной фазы. Пример кристаллизации под воздействием электронного луча на аморфную пленку Al_2O_3 , полученную лазерным распылением Al в атмосфере кислорода, приведен на рис. 7, б. Толщина пленки, определенная по числу распыляющих импульсов лазерного излучения, составляет 31 нм. Мелкодисперсные кристаллы соответствуют кубической модификации $\gamma-Al_2O_3$.

Механизм формирования локальных разрывов в ПОкП можно представить следующим образом [7]. На начальной стадии формирования

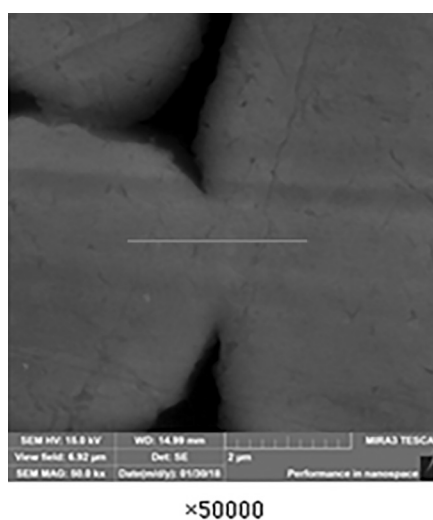


Рис. 5. Микрошлиф контактного перешейка (линия указывает область МРСА)

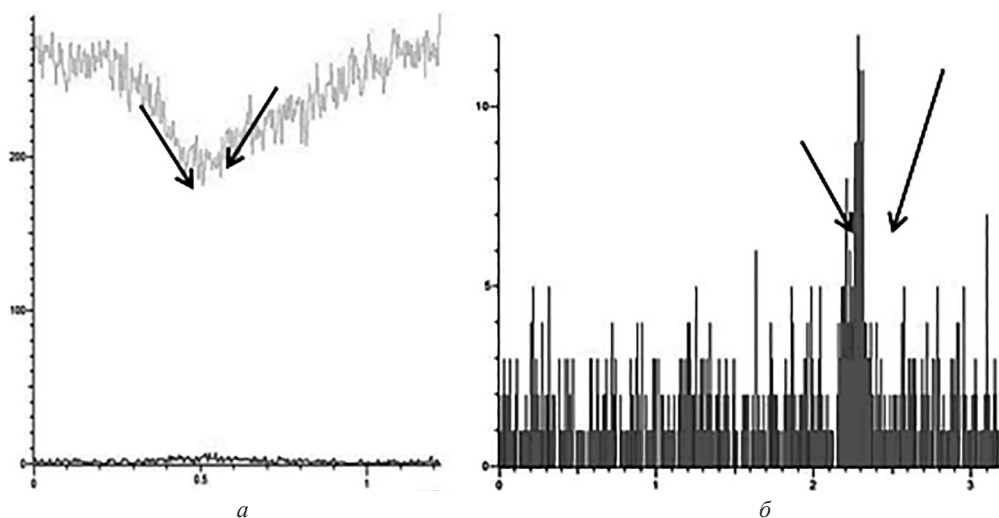


Рис. 6. Спектры характеристического рентгеновского излучения алюминия (а) и кислорода (б), совмещенные с микроструктурой

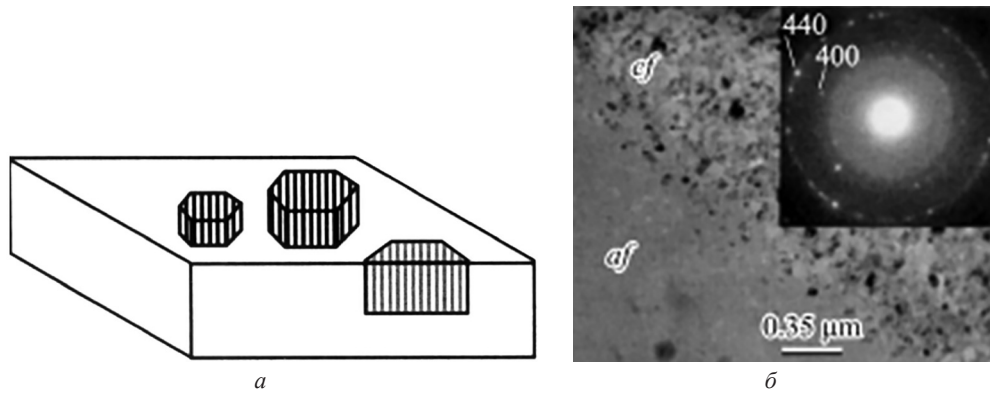


Рис. 7. Схема островковой полиморфной кристаллизации (а) и ПЭМ-фото и электронограмма нанокристаллитов, сформированных в аморфной пленке Al_2O_3 по механизму островковой полиморфной кристаллизации (б) [11]

кристаллической фазы зародыши кристаллитов быстро достигают толщины, равной толщине исходной ПОкП, а затем растут планарно, т. е. увеличивают свои линейные размеры без изменения толщины (рис. 8, а). Поскольку при термообработке в вакууме происходит неполное превращение аморфного Al_2O_3 в $\gamma-Al_2O_3$, можно предположить, что рост кристаллитов γ -фазы прекращается не только в результате их столкновения, но и вследствие срыва когерентности между решетками кристаллической и аморфной фаз. В результате кристаллизации в ПОкП на границе между аморфной и кристал-

лической фазами формируются несплошности в виде сквозных каналов (рис. 8, б). Можно аналитически оценить возможность переноса металла через несплошности на поверхность частицы и, следовательно, в область межчастичного контакта. Для этого были приняты следующие предположения.

1. На границе каждого кристаллита с аморфной матрицей образуется, по крайней мере, один локальный разрыв в ПОкП.
2. Разрыв представляет собой сквозной канал цилиндрической формы.
3. Каналы равномерно распределены в ПОкП.

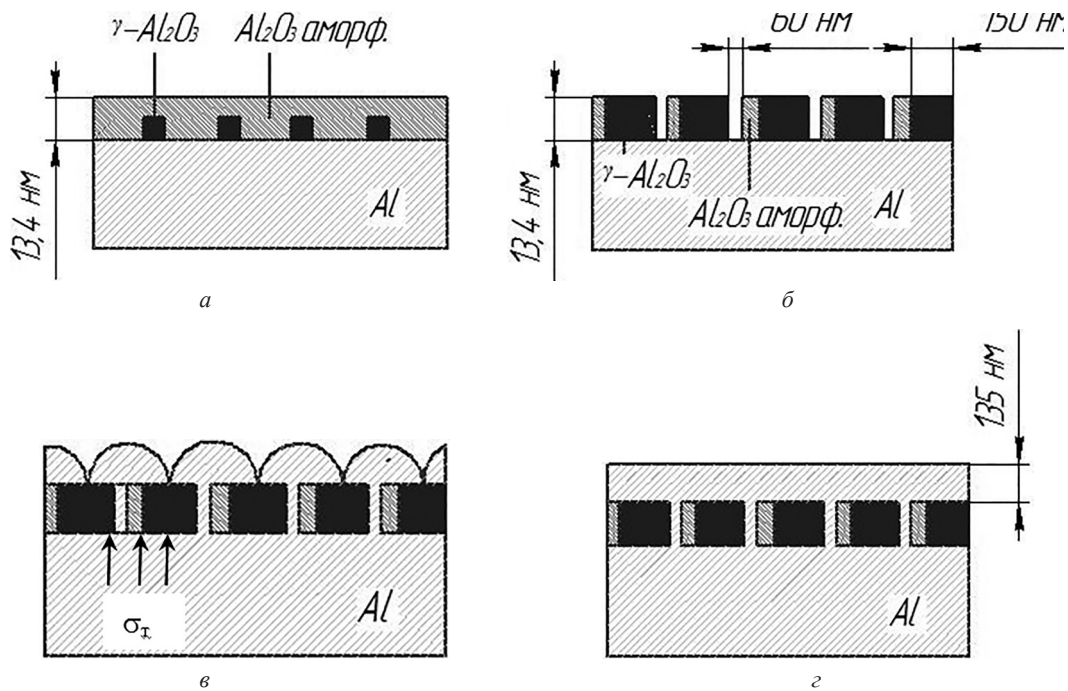


Рис. 8. Схема формирования несплошностей в аморфной ПОкП и плакирования частиц порошка алюминия: а – рост зародышей кристаллитов; б – формирование несплошностей; в – вытеснение алюминия; г – формирование сплошной пленки

4. ПОкП на частицах является абсолютно жесткой.

5. Толщина ПОкП не изменяется в процессе полиморфных превращений.

Формирование кристаллической фазы в процессе полиморфного превращения сопровождается увеличением плотности оксида от $3,17 \cdot 10^{-3}$ г/мм³ (450 °С) до $3,4 \cdot 10^{-3}$ г/мм³ (600 °С) [2]. При термообработке порошка в вакууме масса оксида алюминия не изменяется, отсюда легко показать, что площадь ПОкП уменьшится на 6 %.

Принимая средний диаметр частицы равным $20 \cdot 10^{-6}$ м, получим площадь ПОкП $S = 12,56 \cdot 10^{-10}$ м², которая вследствие кристаллизации уменьшается на величину $\Delta S = 0,754 \cdot 10^{-10}$ м².

Анализ структуры пленки Al_2O_3 после термообработки порошка в вакууме показал, что содержание кристаллитов в 1 мкм² составляет ~20 (см. рис. 1, в). Следовательно, в ПОкП образуется $n = 2,5 \cdot 10^4$ каналов, средняя площадь и диаметр которых составляют $S = 0,3 \cdot 10^{-14}$ м² и $d = 0,06 \cdot 10^{-6}$ м соответственно (см. рис. 8, б).

В процессе нагрева алюминиевого порошка в металлическом ядре возникает термическое напряжение, величину которого можно найти из зависимости [10]

$$\sigma_T = \alpha E \Delta T,$$

где α – коэффициент объемного термического расширения алюминия ($72 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹), E – модуль упругости ($63 \cdot 10^9$ Н/м²); ΔT – перепад температуры.

При нагреве до температуры 600 °С расчетная величина σ_T составляет 2600 МПа. Предел текучести высококачественного алюминия при данной температуре не превышает 10–12 МПа [12], вследствие чего должно происходить вытеснение алюминия на поверхность частицы через каналы

в ПОкП (рис. 8, в). Вытеснение металла через каналы будет продолжаться до тех пор, пока величина термического напряжения не станет меньшей или равной пределу текучести алюминия. По мере увеличения объема металла на поверхности частицы уменьшается величина σ_T . Суммарный объем металла, вытесненного на поверхность частицы, находим из выражения

$$\Delta V = V_0 \alpha \Delta T = 0,17 \cdot 10^{-15} \text{ м}^3,$$

где V_0 – начальный объем металлического ядра.

При условии равномерности распределения каналов на поверхности частиц расстояние между ними составит $0,224 \cdot 10^{-6}$. При термообработке порошка в вакууме происходит удаление молекулярной воды и ОН-групп [13]. По мере их удаления на поверхности частиц растет концентрация атомов алюминия, имеющих свободные связи. Фактор разрыва исходных связей в процессе десорбции при наличии металлического алюминия на поверхности частиц является весьма благоприятным для формирования сплошной пленки алюминия (рис. 8, з). Расчетная толщина лакирующей металлической пленки составляет $0,135 \cdot 10^{-6}$ м, что удовлетворительно совпадает с результатами исследований методом МРСА (см. рис. 6), которые позволили установить, что расстояние между ПОкП контактирующих частиц составляет 0,05–0,10 мкм.

Приведенный аналитический расчет показывает возможность плакирования частиц порошка алюминия алюминиевой пленкой за счет видоизменения структуры поверхностного оксида. В результате единичный межчастичный контакт, представлявший собой двухфазную систему $Al-Al_2O_3-Al$, трансформируется в однофазную $Al-Al$.

Литература

1. **Space-applied** aluminum profiled heat pipes with axial grooves: experiments and simulation / В. Rassamakin [et. al] // Heat Pipe Sci. Technol. – 2011. – Vol. 1, № 4. – P. 313–327.
2. **Khairnasov, S.** Heat Pipes Application in Electronics Thermal Control Systems / S. Khairnasov, A. Naumova // Frontiers in Heat Pipes (FHP). – 2015. – Vol. 6, № 6. – P. 1–14.
3. **Dimensional** behaviour of aluminium sintered in different atmospheres / T. Piczonka [et. al] // Mat. Sci. Eng. A. – 2008. – P. 251–256.
4. **Piczonka, T.** Disruption of an alumina layer during sintering of aluminium in nitrogen / T. Piczonka // Arch. Metall. Mater. – 2017. – Vol. 62. – P. 987–992.
5. **Капиллярная** структура тепловой трубы из спеченного порошка алюминия / В. Е. Романенков [и др.] // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка : материалы 13-й Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 16–18 мая 2018 г. / Нац. акад. наук Беларуси [и др.] ; редкол.: А. Ф. Ильющенко (гл. ред.) [и др.]. – Минск : Беларуская навука, 2018. – С. 172–174.

6. **Gas-phase** reaction in nanoaluminum combustion / P. Lynch [et. al] // Combust. Sci. Technol. – 2010. – Vol. 182, № 7. – P. 842–857.
7. **Пористые** композиты на основе оксид-алюминиевых керметов (синтез и свойства) / С. Ф. Тихов [и др.]. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2004. – 205 с.
8. **Ананьин, В. Н.** Механизм спекания порошкообразного алюминия / В. Н. Ананьин, В. Е. Романенков, Т. А. Смирнова // Докл. Акад. наук БССР. – 1987. – Т. 31, № 9. – С. 818–820.
9. **Crystallization** kinetics of nano-crystallite inclusions in amorphous silicon thin films / A. J. Wagner [et. al] // Nano letters. – 2013. – Vol. 13, № 11. – P. 5735–5739.
10. **Кухлинг, Х.** Справочник по физике / Х. Кухлинг. – М. : Мир, 1982. – 520 с.
11. **Багмут, А. Г.** О классификации видов кристаллизации аморфных пленок по структурно-морфологическим признакам / А. Г. Багмут // Письма в ЖТФ. – 2012. – Т. 38, вып. 10. – С. 79–85.
12. **Кроха, В. А.** Упрочнение металлов при холодной пластической деформации : справочник / В. А. Кроха. – М. : Машиностроение, 1980. – 157 с.
13. **Состав** и толщина оксидных пленок на поверхности гранул алюминиевых сплавов / В. П. Антипов [и др.] // Порошковая металлургия : сб. науч. ст. – 1984. – № 8. – С. 4–9.

FORMATION OF METAL INTERPARTICLE CONTACTS IN SINTERED POROUS MATERIAL MADE OF ALUMINUM POWDER

**T. Yeutukhova¹, V. Romanenkov¹, V. Mazyuk², T. Pinchuk²,
Ya. Piatsiushyk³, A. Opiok¹**

¹Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, e-mail: rom52@mail.ru

²SSI "Powder Metallurgy Institute", Minsk, Belarus, e-mail: maziuk@tut.by

The implementation of the powder sintering process is possible in the presence of direct contact between the particles and in the absence of factors preventing the mass transfer into the contact area and the formation of contacts. The particle of aluminum powder is a composite consisting of a metal core surrounded by a surface oxide film (SOF). Its properties differ significantly from those of aluminum. Therefore, it is difficult to form metal-to-metal contacts between particles of aluminum powders, as well as between particles of aluminum and a compact aluminum substrate. The possibility of cladding aluminum powder particles with an aluminum film due to a modification of the surface oxide structure is shown. This leads to the formation of a metallic contact between particles during sintering process of aluminum powder.