

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФфуЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ СПЕКАНИИ ОЦИНКОВАННЫХ МЕДНЫХ ВОЛОКОН

¹В.Г. Щербаков, ¹В.М. Константинов, ²Б.Б. Хина

¹Белорусский национальный технический университет

²Физико-технический институт НАН Беларуси

г. Минск, Республика Беларусь

Исследованы некоторые аспекты механизма спекания диффузионно-легированных в порошке цинка медных волокон. Проведен анализ кинетики формирования диффузионных слоев на медном волокне при обработке. Изучено структурообразование оцинкованных медных волокон после диффузионного легирования и последующего спекания. Проанализированы причины ускорения спекания при использовании легированных цинком медных волокон по сравнению с чистой медью.

Ключевые слова: медное волокно, термодиффузионное цинкование, диффузионное легирование, спекание

STUDY OF DIFFUSION PROCESSES DURING SINTERING OF ZINC-COATED COPPER WIRE

¹V.G. Shcherbakou, ¹V.M. Konstantinov, ²B.B. Khina

¹Belarussian National Technical University

²Physical-Technical Institute of National Academy of Science of Belarus

Minsk, Republic of Belarus

Certain aspects of the sintering mechanism of copper wire subjected to diffusion alloying with zinc in a powder medium are studied. The kinetics of diffusion layer formation on the copper wire during processing is analyzed. Structure formation in the zinc-coated copper wire after diffusion alloying and subsequent sintering is examined. Reasons for the enhancement of sintering of zinc-coated copper wires in comparison with pure copper are analyzed.

Keywords: copper wire, thermodiffusion galvanizing, diffusion alloying, sintering

E-mail: vm.konstantinov@bntu.by

1. Введение

Одним из перспективных материалов для получения диффузионно-легированных (ДЛ) сплавов в подвижных порошковых средах являются медные волокна в виде сечки, образующиеся при производстве изделий кабельного назначения. Утилизация

такого вида отходов традиционна и заключается в предварительном брикетировании и последующем расплавлении. В последние годы научной школой проф. Капцевича В.М. разработан ряд технологических решений, позволяющих использовать указанные отходы в качестве материала для получения пористых волоконных материалов (ПВМ) для фильтрующих элементов [1]. Ранее выполненными работами установлена целесообразность поверхностного диффузионного легирования цинком медных отходов [2]. Авторами выдвинуто предположение, что при ДЛ в порошке цинка на медном волокне формируются диффузионные слои с пониженной температурой плавления, что в свою очередь снизит энергозатраты на прессование и спекание при получении ПВМ. Однако не изученным остается механизм действия диффузионно-введенного цинка на процесс спекания медных волокон.

В связи с этим целью работы является исследование структуры и свойств диффузионно-легированных цинком медных волокон и влияния предварительного цинкования на спекание.

2. Материалы, оборудование и методики исследования

Исследования проводили на медных отходах, образующихся при изготовлении электрического кабеля сечения 315...400 мкм (рис. 1, а) и длиной 5...15 мм. Микроструктура медных волокон (рис. 1, б) в исходном состоянии представляет собой отожженную медь с крупнозернистой структурой [3–4]. В качестве насыщающей среды при ДЛ использовали порошок цинка. ДЛ проводили на специальной установке для ХТО металлических порошков [5]. При термодиффузионном цинковании медных волокон в порошке цинка, концентрация цинка изменялась от 1:9 %мас. до 1:1 %мас., а температура ДЛ составляла 400...420 °С с продолжительностью 30 мин.

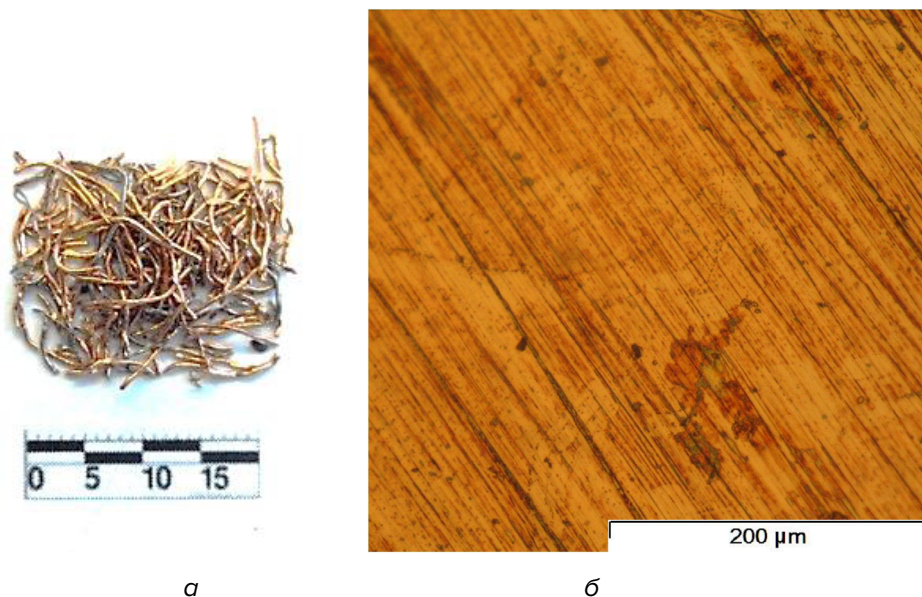


Рис. 1. Медные отходы производства:
а – внешний вид; б – микроструктура медного волокна в исходном состоянии

Проводили металлографические (МИ-1, Leica DM2 500 P) и микродюрметрические (ПМТ-3) исследования по общепринятым методикам. Химический состав определяли микрорентгеноспектральным анализом (VEGA II LMU). Изучение спекаемости волокна проводили в керамических тиглях с нагревом в шахтной печи с защитной атмосферой. Прессование ДЛ волокон осуществлялось на испытательной машине 1195 (“Instron”) с давлениями прессования от 140...210 МПа до 280...350 МПа с последую-

щим спеканием образцов в атмосфере эндогаза при температуре спекания от 860 до 1020 °С.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Диффузионное цинкование меди в порошковой среде

Известно [4, 6], что диаграмма состояния (ДС) Cu – Zn (рис. 2, а) состоит из шести ветвей первичной кристаллизации фаз α , β , γ , δ , ε и η . При сплавлении меди с цинком образуется ряд твердых растворов, из которых α является твердым раствором цинка в меди, с предельной растворимостью цинка 39 %. Фазы β , γ , ε являются твердыми растворами на базе электронных соединений: β – CuZn, γ – Cu₅Zn, ε – CuZn₃. Литературные данные по твердости диффузионных слоев после цинкования меди не обнаружены, однако можно полагать, что твердость будет коррелировать с твердостью сплавов системы Cu–Zn (рис. 2, б). С повышением концентрации цинка в твердом растворе меди в интервале 0...35 % мас. твердость составляет 40...60 НВ. В интервале 35...50 % мас. твердость возрастает 80...100 НВ и с повышением концентрации цинка в сплаве продолжает увеличиваться. После ДЛ медных волокон по различным режимам (табл. 1) анализ микроструктуры выявил наличие диффузионных слоев различной толщины и структуры с различными значениями микротвердости по сечению волокна (рис. 3).

На поверхности медного волокна образуется диффузионный слой с микротвердостью 1510...2730 МПа, являющийся смесью γ -, ε - и η -фаз, различной концентрации. Концентрация цинка в диффузионном слое составляет 58,75...62,31 % мас. (рис. 4). Промежуточный слой, расположенный между медной основой и диффузионным слоем на поверхности волокна, представляет собой твердый раствор цинка в меди переменной концентрации (36,05...48,31 % мас.) с микротвердостью 1020...1220 МПа. Микротвердость медной основы составляет 790...820 МПа, что согласуется с данными по микротвердости отожженной меди [4, 6].

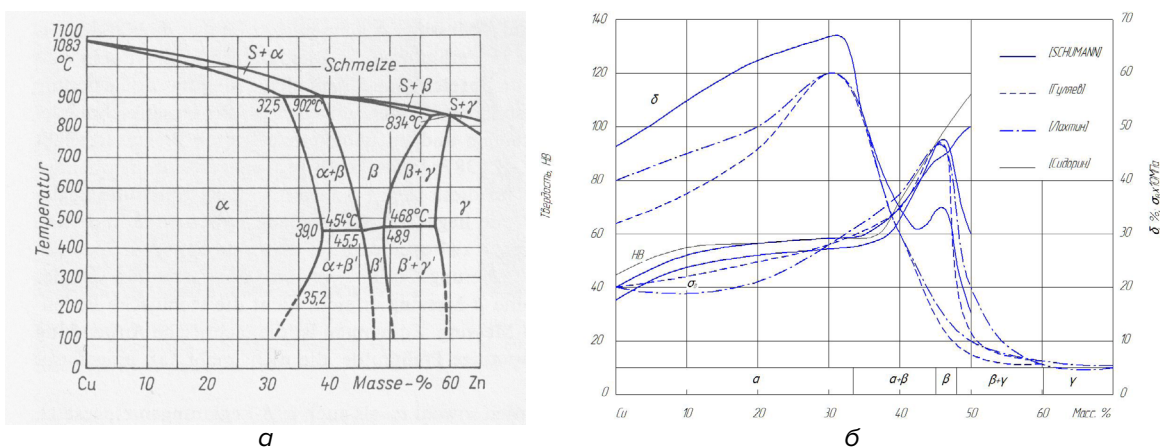


Рис. 2. Сплавы системы Cu – Zn [6]
а – диаграмма Cu – Zn; б – механические свойства сплавов системы Cu – Zn

Табл. 1

Температурно-временные параметры ДЛ медных волокон

№ режима	Состав смеси, % мас.	№ режима	Состав смеси, % мас.
1	95% Cu + 5% Zn	4	70% Cu + 30% Zn
2	90% Cu + 10% Zn	5	60% Cu + 40% Zn
3	80% Cu + 20% Zn	6	50% Cu + 50% Zn

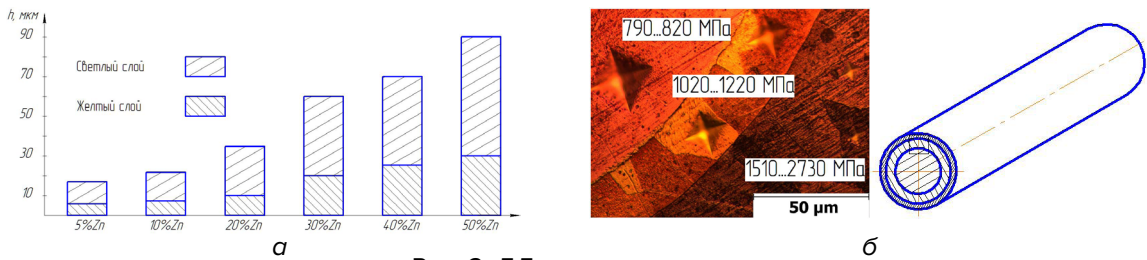


Рис. 3. ДЛ медные волокна:

а – кинетика роста диффузионного слоя; *б* – микроструктура и микротвердость слоя

При всех проведенных режимах ДЛ на медном волокне формируются диффузионные слои с микротвердостью 1100...3350 МПа. При концентрации цинка в интервале 5...20 %мас. на медных волокнах формируются диффузионные слои толщиной 15...40 мкм, а с увеличением концентрации цинка до 30...50 % толщина диффузионных слоев возрастает до 60...90 мкм. Диффузионный слой состоит из двух зон – зоны высокоцинковых соединений на поверхности волокна с микротвердостью 1500...2700 МПа и переходной зоны, представляющей собой твердый раствор цинка в меди переменной концентрации с микротвердостью 1000...1200 МПа.

Выполненный анализ позволяет отметить некоторые особенности влияния концентрации цинка на кинетику образования диффузионных слоев. Зависимость толщины диффузионных слоев после ДЛ пропорциональна количеству насыщающего элемента в смеси. В медных волокнах размером 0,315...0,400 мм, обработанных в смесях с концентрацией цинка 5...20 % мас., толщина диффузионного слоя составляет 20...35 мкм. В медных волокнах размером 0,315...0,400 мм, обработанных с 30...50 % мас. цинка, формируется диффузионные слои толщиной 60...90 мкм. Во всех случаях диффузионный слой состоит из двух зон. Нижняя зона является твердым раствором цинка в меди с переменной концентрацией цинка 36,05...48,31 % мас. Верхняя зона представляет собой слоистую смесь из β -, γ -, ε -, и η -фаз, с концентрацией цинка 58,75...62,21 % мас. Образование данных фаз на поверхности медных волокон при ДЛ, приводит к снижению прочности волокна до 70...120 МПа и пластичности до 5...10 %, [3–4, 6–7]. Пористость диффузионных слоев при ДЛ с минимальной концентрацией цинка составляет 1...2 % и постепенно возрастает до 4...7 % с увеличением концентрации цинка.

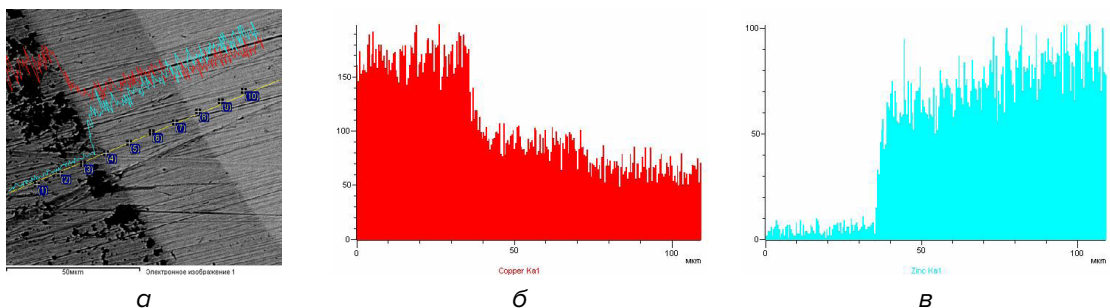


Рис. 4. Микроструктура и микротвердость ДЛ медного волокна:

а – микроструктура ДЛ волокна; *б* – распределение Cu; *в* – распределение Zn

3.2. Спекание диффузионно-легированных медных волокон

Исследование спекаемости исходных медных волокон при температурах 850, 900 и 950 °С выявило отсутствие образования спеченного конгломерата. Округлая форма, сформировавшаяся из медных волокон, легко разрушается при незначительном внешнем механическом воздействии.

Спекание ДЛ волокон с 10 % Zn при температурах 850 °С и 900 °С также приводит к формированию конгломерата округлой формы, однако при незначительном

механическом воздействии сформированный конгломерат разрушается. Таким образом, спекания между отдельными волокнами отсутствует. При нагреве ДЛ волокна до 950 °С и выдержке в течение 1 ч в микроструктуре фиксируются локальные области с участками твердофазного спекания (рис. 5). Наличие этих участков спекания обусловлено присутствием на поверхности каждого медного волокна диффузионного слоя с концентрацией цинка 58,75...62,21 % мас., что приводит к снижению температуры плавления медного волокна.

При нагреве оцинкованных медных волокон до 850...900 °С и последующей выдержке происходит диффузия цинка в глубь волокна, приводящая к выравниванию концентраций меди и цинка по сечению и образованию α -твердого раствора цинка в меди. Микроструктура ДЛ медных волокон после нагрева и выдержки согласуется с известными данными, а распределение микротвердости по сечению волокна (60...65 НВ для 850 °С и 55...70 НВ для 900 °С) также подтверждает образование α -твердого раствора.

Образование участков твердофазного спекания при нагреве ДЛ медных волокон до температуры 950 °С обусловлено наличием градиента концентраций цинка на поверхности и в самом волокне. Увеличение концентрации цинка на поверхности ДЛ волокна снижает температуру плавления медно-цинковых сплавов. Дальнейшая выдержка приводит к равномерному распределению цинка в волокне за счет диффузии, и при охлаждении формируются волокна со структурой α -твердого раствора, спеченные друг с другом.

Спекание ДЛ медных волокон с 20% Zn в интервале 850...900 °С приводит к формированию конгломерата округлой формы, но спекания между отдельными волокнами не происходит. При нагреве до 950 °С, как и для режима с 10% Zn, за счет градиента концентрации на поверхности медного волокна (рис. 6) образуются области сплава с меньшей температурой плавления, в которых и начинается процесс сплавления волокон между собой. Интенсивность образования зон с меньшей температурой плавления намного выше, чем при режиме с 10 % Zn, что обусловлено наличием более высокой концентрации цинка в волокне из-за большего его количества в насыщающей смеси при ХТО.

Анализ микроструктуры и микротвердости волокон после нагрева в интервале 850...900 °С подтверждает образование α - твердого раствора цинка в меди. Твердость волокон составляет 40...70 НВ для 850 °С и 50...75 НВ для 900 °С. Нагрев медных волокон с 20% Zn до 950 °С приводит к формированию локальных конгломератов, образующихся из-за сниженной температуры плавления медного волокна, так как, за счет диффузионных процессов, происходит выравнивание концентрации цинка по се-

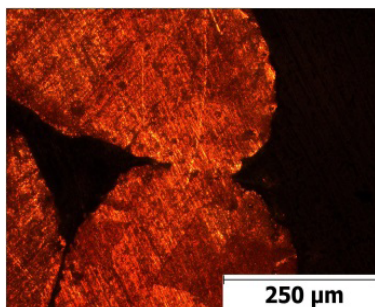
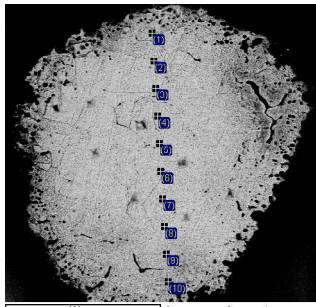
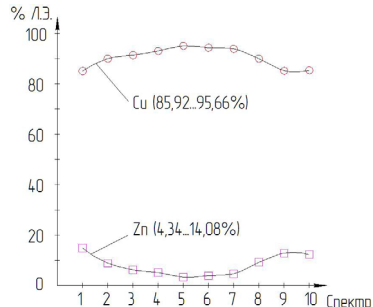


Рис. 5. Образование участков твердофазного спекания (950 °С, 1 ч) между двумя медными волокнами после ДЛ с 10 % Zn



а



б

Рис. 6. Химический анализ ДЛ медного волокна (20 %Zn) после спекания 850 °С, 1 ч:
а – микроструктура ДЛ волокна;
б – распределение ЛЭ по сечению

чению волокна с повышением температуры (рис. 7). Микроструктура конгломерата из медных волокон аналогична микроструктуре α -латуни.

Спекание ДЛ медных волокон с 30 % Zn при температуре 850 °С не приводит к образованию конгломерата. При спекании медных волокон при 900 °С отмечено изменение продолговатой формы волокна, так как в нем присутствуют области с меньшей температурой плавления и при нагреве, за счет локального оплавления краев медного волокна, происходит его укрупнение за счет сил поверхностного натяжения.

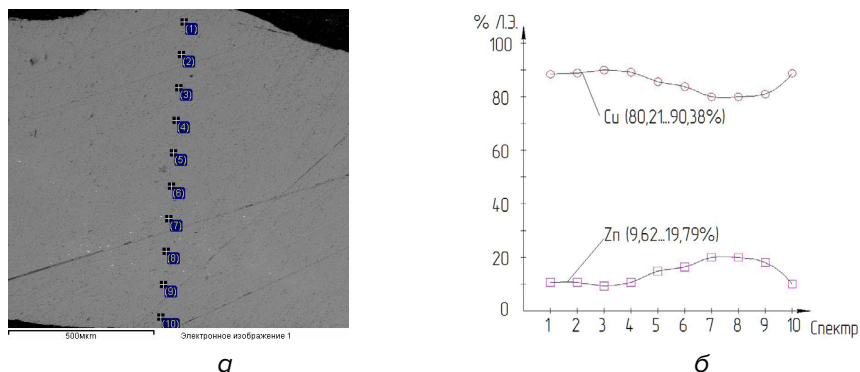


Рис. 7. Химический анализ ДЛ медного волокна (20 %Zn) после спекания 950 °С, 1 ч:
а – микроструктура ДЛ волокна; б – распределение ЛЭ по сечению

Согласно ДС Cu – Zn, температура солидус для сплава, содержащего 30 % Zn, составляет 920...930 °С. Округление ДЛ волокна при нагреве обусловлено оплавлением диффузионных слоев из-за высокой концентрации цинка на поверхности и неравновешенностью сил поверхностного натяжения. За счет этого медное оцинкованное волокно приобретает округлую форму. При температуре 900 °С данный процесс в ДЛ медном волокне проходит частично и после охлаждения фиксируются волокна как продолговатой, так и округлой формы. Нагрев и выдержка ДЛ волокна при температуре 950 °С приводит к завершению процесса сфероидизации.

Исследование микроструктуры и микротвердости волокон после нагрева подтверждает образование α -твердого раствора цинка в меди. Твердость волокон составляет 40...55 НВ для 850 °С и 55...80 НВ для 900 °С. Микроструктура сплавленных волокон после 950 °С также схожа с микроструктурой α -латуни. Твердость составляет 70...80 НВ.

Спекание ДЛ медных волокон с 40 % Zn при температуре 850 °С отсутствует и при незначительном механическом воздействии волокна легко разделяются. В микроструктуре ДЛ медных волокон наблюдаются центральные области с сохранившейся исходной структурой меди (рис. 8) за счет незавершенных диффузионных процессов в волокне в процессе выдержки при температуре 850 °С, и имеющих минимальную твердость 50...55 НВ.

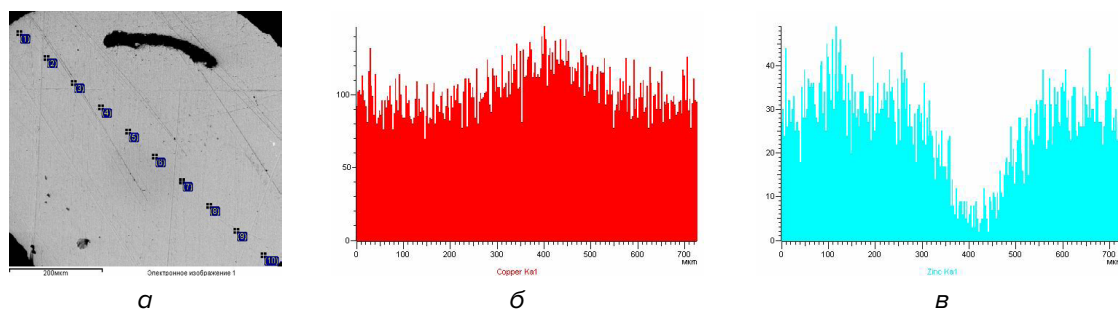


Рис. 8. ДЛ медное волокно с сохранившимся ядром:
а – микроструктура; б – распределение меди; в – распределение цинка

Твердость от ядра к краю в данных волокнах увеличивается от 75 до 98 НВ, что подтверждает образование α -твердого раствора цинка в меди переменной концентрации. При нагреве ДЛ медных волокон до температуры 900 °С и последующем охлаждении фиксируется полное расплавление и последующая кристаллизация капель расплава. Твердость полученных сферических капель сплава составляет 60...85 НВ. При нагреве до 950 °С и последующей выдержке все вышеописанные процессы происходят интенсивнее и приводит к укрупнению закристаллизовавшихся капель и выравниванию концентраций компонентов в сплаве. Это подтверждается анализом микроструктуры: она схожа с микроструктурой α -латуни, и содержит небольшие включения фазы β -латуни. Общая твердость сплава составляет 65...75 НВ.

Спекание ДЛ медных волокон с 50 % Zn при температуре 850 °С приводит к частичному сплавлению и образованию сферической формы у отдельных волокон. Обнаружены две фазы, характерные для двухфазной латуни. Твердость α -фазы составляет 76...103 НВ, β -фазы – 145...165 НВ. Нагрев до 900 °С и последующее охлаждение приводит к полному расплавлению медных волокон и образованию закристаллизованных капель сферической формы со структурой $\alpha + \beta$ латуни с твердостью соответственно 75...92 НВ и 147...165 НВ. Распределение цинка и меди в сплаве по сечению свидетельствует о практически полном завершении диффузионных процессов (рис. 9).

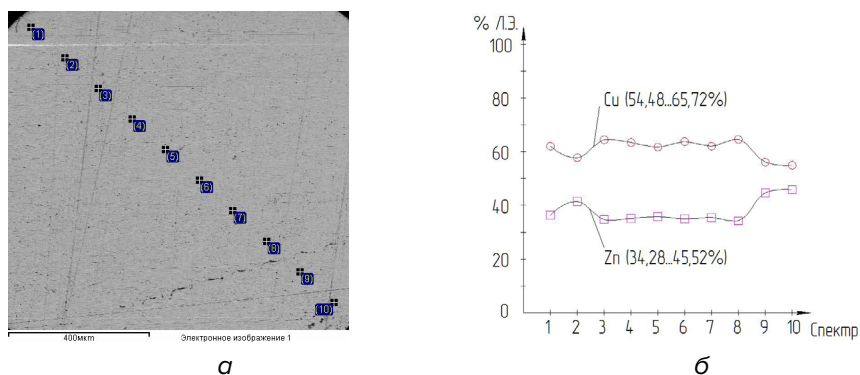


Рис. 9. ДЛ медное волокно с сохранившимся ядром:
 а – микроструктура ДЛ волокна; б – распределение ЛЭ по сечению

На основе выполненных исследований предложена обобщенная схема (рис. 10) для регулирования температурно-временных параметров термодиффузионного цинкования медных волокон.

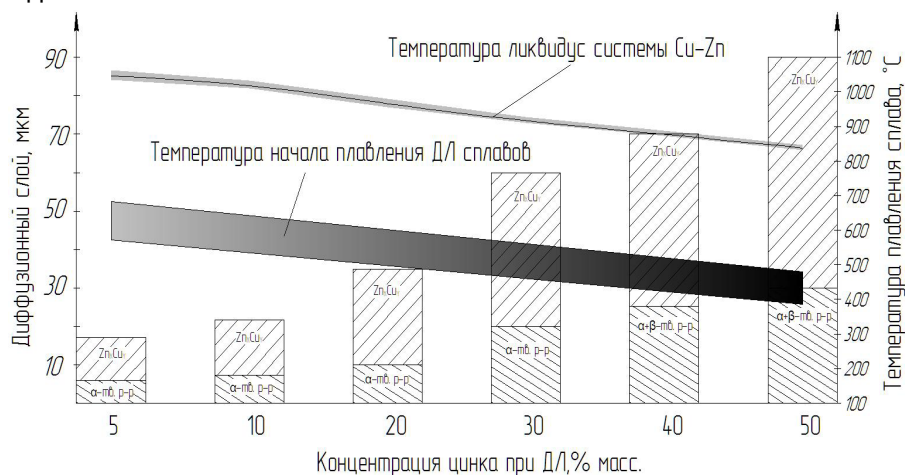


Рис. 10. Схема режимов ДЛ медных волокон

Используя данную схему при ДЛ медных волокон, можно формировать диффузионные слои заданной толщины, с определенными технологическими свойствами, необходимыми для конкретных условий, с возможностью достаточно точно прогнозировать температуру начала плавления данных сплавов при нагреве. Наличие диффузионного слоя из высокоцинковых соединений на поверхности медного волокна снижает температуру плавления сплава и позволяет осуществлять процессы спекания при значительно более низких температурах и, следовательно, с меньшими энерго- и ресурсозатратами.

4. Анализ диффузионных процессов при спекании оцинкованных медных волокон

Как известно, при спекании определяющую роль играют диффузионные процессы, которые в конечном итоге приводят к увеличению относительной плотности материала. При этом протекает поверхностная диффузия (схематически показана красными стрелками на рис. 11), зернограничная диффузия атомов *A* и *B* в шейке к поверхностной области с максимальной кривизной (зеленые стрелки на рис. 11) и объемная диффузия: от границы зерен к поверхности с наибольшей кривизной (синие стрелки на рис. 11) и диффузия атомов *A* и *B* внутри частиц вблизи поверхностной области с максимальной кривизной (черные стрелки на рис. 11) [8–9]. В бинарном твердом растворе замещения, которым является α -латунь, диффузионный массоперенос в объеме металла протекает по вакансионному механизму, при этом возникают потоки вакансий *V* (черные пунктирные стрелки на рис. 11). Механизм спекания свидетельствует об определяющей роли поверхностной диффузии на начальной стадии и ведущей роли поверхностной диффузии на завершающих стадиях спекания [10].

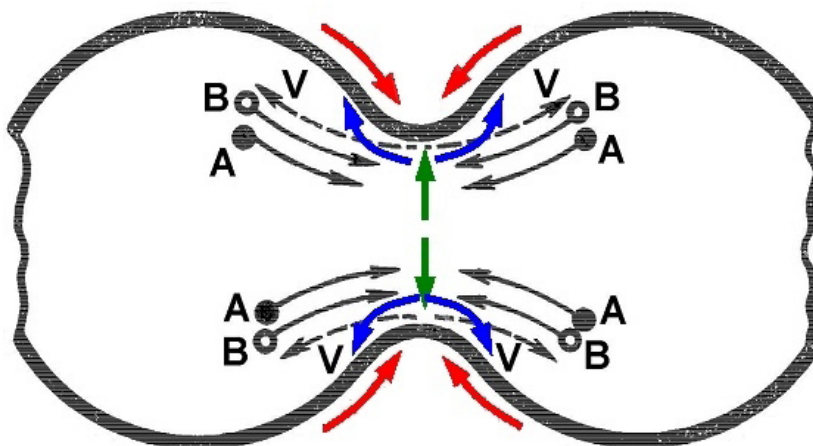


Рис. 11. Схематическое изображение диффузионных потоков при спекании двух сферических частиц (по мотивам [8–9].)

Таким образом, для анализа причин ускорения спекания в системе $\text{Cu} - \text{Zn}$ по сравнению с чистой медью необходимо сделать оценку коэффициентов диффузии.

Оценочная формула для коэффициента поверхностной диффузии D_s , $\text{м}^2/\text{с}$, [11] имеет вид

$$D_s = 7 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{56T_m}{RT}\right), \quad (1)$$

где T – температура процесса, К, T_m – температура плавления металла, $R = 8.31441$ Дж/(моль \times К) – универсальная газовая постоянная.

При диффузии по границам зерен основной характеристикой является величина δD_{gb} – произведение диффузионной ширины границы (δ) на коэффициент зернограницной диффузии D_{gb} [12]. Обычно полагают, что $\delta = 2\lambda$, где λ – период решетки. Для ГЦК-металлов в работе [12] приведены оценочные формулы для величины δD_{gb} , м³/с (по данным разных авторов)

$$\delta D_{gb} = 9.7 \cdot 10^{-15} \exp\left(-\frac{9.07T_m}{T}\right), \quad (2a)$$

$$\delta D_{gb} = 9.44 \cdot 10^{-15} \exp\left(-\frac{9.98T_m}{T}\right), \quad (2b)$$

$$\delta D_{gb} = 1.5 \cdot 10^{-14} \exp\left(-\frac{8.96T_m}{T}\right). \quad (2c)$$

Для меди период решетки $\lambda_{Cu} = 0.3613$ нм [13, Table 6.1]. Для сплава Cu–Zn атомы цинка, находящиеся на поверхности и в твердом растворе, при данной температуре T являются более «горячими», чем атомы Cu, поскольку для них точка плавления ниже: $T_m(\text{Zn}) = 692,5$ К, $T_m(\text{Cu}) = 1356,4$ К [13, Table 8.2]. Поэтому при выполнении оценочных расчетов коэффициентов поверхностной (D_s) и зернограницной (D_{gb}) диффузии атомов цинка в сплаве Cu – Zn будем применять формулы (1) и (2), в которых, как и для меди, будем использовать диффузионную ширину границы для медной основы: $\delta = 2\lambda_{Cu}$.

На рис. 12 приведены значения коэффициентов поверхностной диффузии D_s и зернограницной диффузии D_{gb} меди и цинка в интервале температуры 700–1000 °С (973–1273 К), рассчитанные по формулам (1) и (2). Видно, что для цинка эти величины на порядки выше, чем для меди. Однако для цинка эти оценки сильно завышены, поскольку формулы (1), (2) относятся к ситуации, когда $T < T_m$, но в данном интервале температуры это условие выполняется только для меди, а для цинка $T > T_m(\text{Zn})$. Тем не менее из этих расчетов следует, что коэффициенты поверхностной и зернограницной диффузии атомов цинка в латуни будут существенно выше, чем атомов меди. Значит, при наличии цинка, растворенного в меди, процессы поверхностной и зернограницной диффузии, которые существенны только на стадиях 1 и 2 спекания, в латуни будут протекать быстрее, чем в чистой меди.

Оценим объемную диффузию в α -твердом растворе на основе меди (ГЦК-решетка) системы Cu – Zn. Коэффициент диффузии атомов примеси i при ее малой концентрации в сплаве D_i^* , иногда называемый также коэффициентом самодиффузии примеси в сплаве, обычно определяют с помощью радиоактивных изотопов. Коэффициент самодиффузии атомов чистых металлов и атомов основы для сильно разбавленных сплавов также определяют изотопным методом. В обоих случаях градиент концентрации диффундирующих атомов мал, и ролью термодинамического фактора (ниже) обычно пренебрегают. Температурную зависимость коэффициентов самодиффузии атомов определяют по формуле Аррениуса

$$D_i^* = D_i^0 \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right), \quad (3)$$

где E_i – энергия активации диффузии i -х атомов, Дж/моль, D_i^0 – предэкспоненциальный множитель, м²/с, $i = \text{Zn, Cu}$.

По данным [13, table 13.2], для примесной диффузии цинка в меди $E_{Zn} = 188.8$ кДж/моль и $D_{Zn}^0 = 0.24$ см²/с в интервале $T = 1073$ – 1313 К. Для самодиффузии в меди $E_{Cu} = 197.8$ кДж/моль и $D_{Cu}^0 = 0.13$ см²/с в интервале $T = 573$ – 1334 К [13, table 13.1].

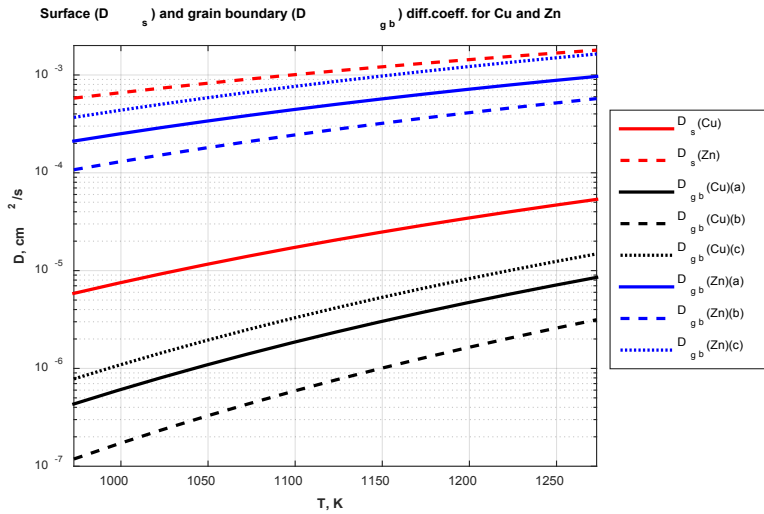


Рис. 12. Рассчитанные значения коэффициентов поверхностной D_s и зернограницной D_{gb} диффузии меди и цинка; обозначения (a), (b) и (c) относятся к формулам (2a), (2b) и (2c), соответственно

В бинарных твердых растворах замещения $A-B$, к которым относится α -латунь, диффузионный массоперенос протекает по вакансионному механизму. В таких системах основной характеристикой является коэффициент взаимной диффузии, который определяется по формуле Даркена [14–15]

$$\tilde{D} = D'_A c_A + D'_B c_B, \quad (4)$$

где D'_i – собственный (intrinsic), или парциальный (partial) коэффициент диффузии i -х атомов, c_i – их мольная концентрация; для бинарной системы $c_A + c_B = 1$.

Собственный коэффициент диффузии i -х атомов связан с величиной D_i^* следующей формулой [14–15]

$$D'_i = D_i^* \varphi_i, \quad \varphi_i = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\ln c_i} = 1 + c_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial c_i}, \quad (5)$$

где φ_i – термодинамический фактор для диффузии атомов сорта i , γ_i – коэффициент активности, который характеризует отклонение термодинамической активности a_i данного компонента твердого раствора от идеальности, $a_i = \gamma_i c_i$.

Движущей силой диффузии i -х атомов является градиент их химического потенциала μ_i в растворе. Для определения величин γ_i запишем выражение для химического потенциала в простой форме, используемой в теории диффузии

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i c_i, \quad (6)$$

где μ_i^0 – химический потенциал i -го элемента в стандартном состоянии для данной фазы.

Однако в CALPHAD-подходе [16], используемом для расчета диаграмм фазового равновесия (calculation of phase diagrams), при описании термодинамических характеристик неупорядоченных твердых растворов замещения применяется модель регулярного раствора, в которой химический потенциал определен в иной форме

$$\mu_i = \mu_i^0 + \Delta h_i^{\text{ex}} + RT \ln c_i, \quad (7)$$

где Δh_i^{ex} – избыточная парциальная молярная энтальпия i -го компонента раствора, которая связана с химическим взаимодействием атомов разных сортов.

Сравнивая (6) и (7), получим

$$\ln \gamma_i = \Delta h_i^{\text{ex}} / (RT). \quad (8)$$

Величины Δh_i^{ex} для бинарного раствора, $i \equiv A, B$, которые входят в выражения (7) и (8), определяются как

$$\Delta h_A^{\text{ex}} = \Delta H_{\text{ex}} - c_B \frac{d\Delta H_{\text{ex}}}{dc_B}, \quad \Delta h_B^{\text{ex}} = \Delta H_{\text{ex}} + (1 - x_B) \frac{d\Delta H_{\text{ex}}}{dc_B}, \quad (9)$$

где ΔH_{ex} – избыточная энтальпия смешения для данного раствора.

В модели регулярного раствора [16] избыточная энтальпия смешения описывается полиномом Редлиха-Кистера-Муггиану (Redlich-Kister-Muggianu)

$$\Delta H_{\text{ex}} = c_A c_B L_{AB}, \quad L_{AB} = \sum_n L_n (x_A - x_B)^n, \quad n \geq 0, \quad (10)$$

где L_{AB} – параметр парного взаимодействия атомов A и B , L_n – коэффициенты полинома, каждый из которых линейно зависит от температуры, n – целое число.

В работах по расчету диаграммы состояния Cu – Zn [17–19] приведены следующие значения коэффициентов полинома для α -твердого раствора

$$L_0 = -42803.75 + 10.02258T, \quad L_1 = 2936.39 - 3.05323T, \quad L_2 = 9034.2 - 5.39314T. \quad (11)$$

Из (9) и (10) получим выражения для избыточной парциальной молярной энтальпии Δh_i^{ex} , $i \equiv \text{Cu}, \text{Zn}$ в виде, удобном для дальнейших преобразований по формуле (5)

$$\begin{aligned} \Delta h_{\text{Zn}}^{\text{ex}} &= (1 - c_{\text{Zn}})^2 [L_0 + L_1(4c_{\text{Zn}} - 1) + L_2(2c_{\text{Zn}} - 1)(6c_{\text{Zn}} - 1)], \\ \Delta h_{\text{Cu}}^{\text{ex}} &= (1 - c_{\text{Cu}})^2 [L_0 - L_1(4c_{\text{Cu}} - 1) + L_2(2c_{\text{Cu}} - 1)(6c_{\text{Cu}} - 1)]. \end{aligned} \quad (12)$$

Тогда из (12), (8) и (5) получим выражения для расчета термодинамического фактора для диффузии цинка и меди в α -твердом растворе

$$\varphi_{\text{Zn}} = \varphi_{\text{Cu}} = \varphi = 1 + 2c_{\text{Zn}} \frac{1 - c_{\text{Zn}}}{RT} [-L_0 - 3L_1(2c_{\text{Zn}} - 1) + L_2(24c_{\text{Zn}} - 24c_{\text{Zn}}^2 - 5)]. \quad (13)$$

Согласно диаграмме состояния Cu – Zn (рис. 2), предельная растворимость цинка в меди (c_{Zn}^0) при T составляет около 35 % ат., т.е. $c_{\text{Zn}}^0 \approx 0,35$ (в атомных долях), при 800 °C – $c_{\text{Zn}}^0 \approx 0,33$ %, а при 900 °C – $c_{\text{Zn}}^0 \approx 0,31$. Расчеты будем проводить в интервале от 0 до c_{Zn}^0 при температурах 700, 800 и 900 °C.

На рис. 13 приведены значения термодинамического фактора φ для взаимной диффузии в α -твердом растворе системы Cu – Zn для температур 700, 800 и 900 °C. Для каждой температуры величина (φ) рассчитана для области концентрации от 0 до вышеуказанного предела растворимости цинка в меди при этой температуре. Видно, что эта величина обеспечивает повышение коэффициента взаимной диффузии примерно в 2,3 раза при $T = 1173$ К, в 2,6 раза при $T = 1073$ К и почти в 3 раза при $T = 973$ К для концентрации цинка, соответствующей его предельной растворимости в меди.

На рис. 14 показаны рассчитанные значения коэффициента взаимной диффузии в α -твердом растворе системы Cu – Zn для трех температур: 973, 1073 и 1173 К в зависимости от концентрации цинка. Как и для рис. 5, расчет выполнен для области концентрации от 0 до предела растворимости цинка в меди при соответствующей температуре. Для сравнения при $c_{\text{Zn}} = 0$, т.е. для чистой меди ($c_{\text{Cu}} = 1$) приведены значения коэффициента самодиффузии в меди D_{Cu}^* (обозначены кружком, цвет которого соответствует температуре) а на правом краю показаны коэффициенты примесной диффузии цинка в меди D_{Zn}^* (обозначены крестиком соответствующего цвета).

Из рис. 14 видно, что по сравнению с чистой медью, т.е. с величиной D_{Cu}^* , коэффициент взаимной диффузии в α -твердом растворе системы Cu – Zn при предельной растворимости цинка выше почти на порядок величины. Это обусловлено тем, что, во-первых, в формулу (4) входит коэффициент примесной диффузии цинка в меди, который существенно выше, чем коэффициент самодиффузии меди, а во-вторых, ролью термодинамического фактора (ϕ) (см. формулу (5)), который учитывает химическое взаимодействие атомов в твердом растворе.

5. Заключение

1. Изучен процесс спекания при нагреве оцинкованных медных волокон. Установлено влияние концентрации цинка при ТДЦ на спекаемость и медного волокна. Разработана схема для регулирования режимов ТДЦ медных волокон. Зависимость толщины диффузионного слоя на медном волокне от концентрации насыщающего элемента при ДЛ близка к линейной и, при регулировании концентрации цинка в интервале 5...50 % масс. от массы медного волокна, на поверхности формируются диффузионные слои толщиной от 15 до 90 мкм. Установлено, что для получения ПВМ их отходов медных волокон, со сквозной пористостью равной 30...50 % необходимо ТДЦ медных волокон проводить в интервале концентраций 5...25 % n от массы обрабатываемого медного волокна. При таких режимах ДЛ на поверхности медных волокон формируется слой α -твердого раствора цинка в меди, толщиной 15...30 мкм и прослойка (7...15 мкм) высокоцинковых соединений с пониженной температурой плавления, что в свою очередь позволяет, сохранив пористость в интервале 30...50 %, снизить давление прессования на 50...60 % и понизить температуру спекания на 15 % .

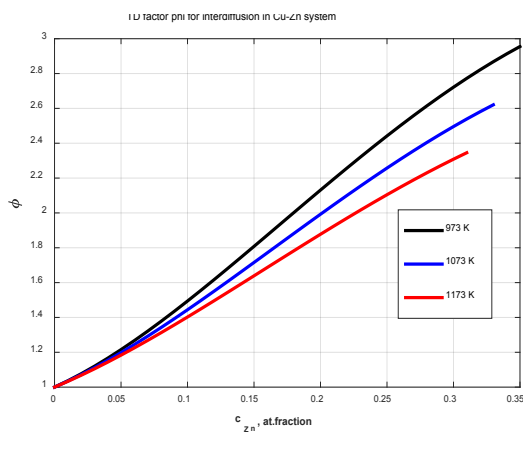


Рис. 13. Термодинамический фактор ϕ для взаимной диффузии в твердом растворе системы Cu – Zn

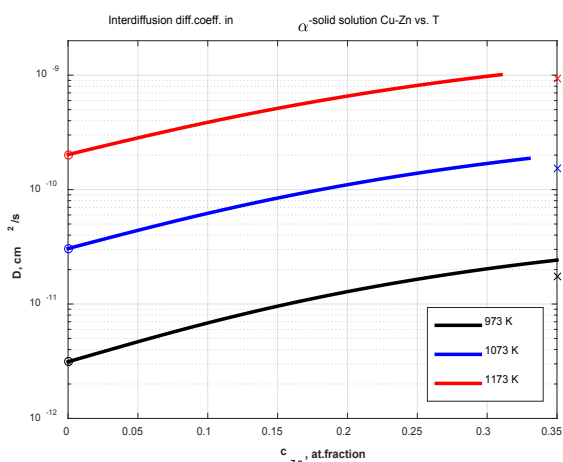


Рис. 14. Рассчитанный коэффициент взаимной диффузии в твердом растворе системы Cu – Zn при $T = 973, 1073$ и 1173 K

2. Теоретически установлены причины ускорения спекания при использовании легированных цинком частиц (или проволочек) меди по сравнению с чистой медью. Первой причиной является то, что в бинарном твердом растворе замещения диффузионный массоперенос в объеме сплава, который играет ведущую роль на 2-й и 3-й стадиях спекания, протекает за счет взаимной диффузии по вакансионному механизму. Он описывается не парциальными коэффициентами диффузии, а коэффициентом взаимной диффузии \tilde{D} (формулой Даркена), в которую входит не только коэффициент самодиффузии в меди D_{Cu}^* , но и коэффициент примесной диффузии цинка в меди, который почти на порядок выше, чем D_{Cu}^* . Второй причиной является

наличие термодинамического фактора ϕ , который связан с химическим взаимодействием атомов разных элементов в твердом растворе и приводит к существенному повышению значений \bar{D} : в 2,3 раза при 1173 К, в 2,6 раза при 1073 К, и почти в 3 раза при 973 К для концентрации цинка, соответствующей его предельной растворимости в меди при этих температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Взаимосвязь структурных и гидродинамических свойств пористых волоконных материалов из медных отходов / В.М. Капцевич [и др.] // Материалы докладов Междунар. симп. Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка. 23–25 марта 2011 г. / Под ред. П.А. Витязя. Минск, 2011, Ч. 1, с. 141–145.
2. Константинов В.М., Капцевич В.М., Щербаков В.Г., Корнеева В.К., Чугаев П.С. Опыт использования диффузионно-легированных отходов медных волокон при изготовлении пористых спеченных фильтрующих материалов // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы 13-й Междунар. науч.- техн. конф., Минск, 16–18 мая 2018 г. / Под ред. А.Ф. Ильющенко и др. Минск, Беларус. навука, 2018, с. 116–117.
3. Порошковые материалы на основе железа и меди / П.А. Витязь [и др.] // Атлас структур. Минск, Беларус. наука, 2008; 155 с.
4. Сучков, Д.И. Медь и ее сплавы / Д.И. Сучков. – М., Металлургия, 1967; 248 с.
5. Константинов, В.М. Вращающаяся электрическая печь для химико-термической обработки сыпучего материала: пат. 15 412 Респ. Беларусь / В.М. Константинов, О.П. Штемпель, В.Г. Щербаков. – МПК7 F27B 7/14; заявитель Белорусский национальный технический университет. – № а 20 091415 ; заявл. 05.10.09 ; опубл. 28.02.12 // Афіцыйны бюл. Нац. центр інтэлектуал. Уласнасці, 2012; вып. 1, с. 143.
6. Von Herman Schumann unter Mitarb. von Klaus Cyrener. Metallographie. Leipzig Dt. Verl. fur Grundstoffind., 1990.
7. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди / М.Е. Дриц [и др.]. – Справочник. М., Наука, 1979; 248 с.
8. Гегузин, Я.Е. Физика спекания / Я.Е. Гегузин. – М., Наука, 1984; 312 с.
9. German R.M. Sintering. Elsevier, 2014; 536 pp.
10. Balluffi R.W., Allen S.M., Carter W.C. Kinetics of Materials. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2005; 645 pp.
11. Nishizawa T. Thermodynamics of Microstructures. ASM International, Materials Park, OH, 2008; 291 pp.
12. Каур, И. Диффузия по границам и фаз / И. Каур, В. Густ. – Пер. с англ. М., Машиностроение, 1991; 448 с.
13. Smithells Metals Reference Book. Eighth edition. Edited by W.F. Gale, T.C. Totemeier. Elsevier Inc., 2004; 2072 pp.
14. Гегузин, Я.Е. Диффузионная зона / Я.Е. Гегузин. – М., Наука, 1979; 344 с.
15. Mehrer H. Diffusion in Solids. Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg: 2007; 651 pp.
16. Lukas H.L., Fries S.G., Sundman B. Computational Thermodynamics: The Calphad Method. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2007; 313 pp.
17. Kowalski M., Spencer P.J. Thermodynamic reevaluation of the Cu–Zn system // Journal of Phase Equilibria, 1993; V. 14, No.4, pp. 432–438.
18. Gierlotka W., Che S.-W. Thermodynamic descriptions of the Cu–Zn system // Journal of Materials Research, 2008; V. 23, No.1, pp. 258–263.
19. Massalski T.B., Okamoto H., Subramanian P.R., Kacprzak L. (Editors). Binary Alloy Phase Diagrams. Second edition. ASM International, Materials Park, OH, 1990; V. 1; 1115 pp.

REFERENCES

1. Kaptsevich V.M., Kusin R.A., Korneeva V.K., Krival'tsevich D.I., Zakrevskiy I.V., Chugaev P.S., Samkevich V.V. Vzaimosvjaz' strukturnyh i gidrodinamicheskikh svojstv poristykh voloknovykh materialov iz mednykh othodov [Interconnection of structural and hydrodynamic properties of porous fibrous materials from copper wastes] / Materialy dokladov Mezhdunar. simp. Inzheneria poverhnosti. Novye poroshkovye kompozitsionnye materialy. Svarka [Proceedings of international symposium of surface engineering and welding, 23–25 March 2011]. Ed. by P.A. Vityaz. Minsk, 2011, Pt.1, pp. 141–145. (in Russian)
2. Konstantinov V.M., Kaptsevich V.M., Scherbakov V.G., Korneeva V.K., Chugaev P.S. Opyt ispol'zovaniya diffuzionno-legirovannykh othodov mednykh volokon pri izgotovlenii poristykh spechennykh fil'truyuschih materialov [The use of diffusion-alloyed wastes of copper wires for producing sintered porous filter materials] / Novye materialy i tehnologii: poroshkovaja metallurgija, kompozitsionnye materialy, zaschitnye pokrytia, svarka. Materialy 13 Mezhdunar. nauch.- tehn. konf. [Novel materials and technologies: powder metallurgy, composite materials, protective coatings, welding]. Minsk, 16–18 May 2018. Edited by A.F. Ilyushchenko et al. Minsk, Belarus. navuka, 2018; pp. 116–117. (in Russian)

3. Vityaz P.A. et al. Порошковые материалы на основе железа и меди. Атлас структур. Poroshkovye materialy na osnove zheleza i medi. Atlas struktur [Iron and copper base powder materials. Atlas of structures]. Minsk, Belarus. navuka, 2008; 155 p. (in Russian)
4. Suchkov D.I. Med' i ee splavy [Copper and its alloys]. Moscow, Metallurgiya, 1967; 248 p. (in Russian)
5. Konstantinov V.M., Shtempel' O.P., Scherbakov V.G. Vraschajuschayasya elektricheskaya pech' dlya himiko-termicheskoy obrabotki syuchego materiala [Rotating electrical furnace for thermochemical processing of granular material]. Patent 15 412 of Belarus MPK7 F27B 7/14; applicant: Belorussian National Technical University, No. a 20 091415; applied. On 05.10.09; published on. 28.02.12 // Afitsyyny byul. Nats. tsentr intelektual. Ulasnasti [Official Bulletin, National Intellectual Property Center], 2012; iss. 1, pp. 143. (in Russian)
6. Von Herman Schumann unter Mitarb, von Klaus Cyrener. Metallographie. Leipzig Dt. Verl. fur Grundstoffind., 1990.
7. Drits M.E. [et al.] Dvoynye i mnogokomponentnye sistemy na osnove medi. Spravochnik [Binary and ternary copper base systems. A handbook]. Moscow, Nauka, 1979; 248 pp. (in Russian)
8. Geguzin Ya.E. Fizika spekaniya [Physics of sintering]. Moscow, Nauka, 1984; 312 p. (in Russian)
9. German R.M. Sintering. Elsevier, 2014; 536 pp.
10. Balluffi R.W., Allen S.M., Carter W.C. Kinetics of Materials. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2005; 645 pp.
11. Nishizawa T. Thermodynamics of Microstructures. ASM International, Materials Park, OH, 2008; 291 pp.
12. Kaur I., Gust W. Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion. Ziegler Press, Stuttgart, 1989; 448 pp.
13. Smithells Metals Reference Book. Eighth edition. Edited by W.F. Gale, T.C. Totemeier. Elsevier Inc., 2004; 2072 pp.
14. Geguzin Ya.E.. Diffuzionnaya zona [Diffusion zone]. Moscow, Nauka, 1979; 344 pp. (in Russian)
15. Mehrer H. Diffusion in Solids. Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg; 2007; 651 pp.
16. Lukas H.L., Fries S.G., Sundman B. Computational Thermodynamics: The Calphad Method. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2007; 313 pp.
17. Kowalski M., Spencer P.J. Thermodynamic reevaluation of the Cu–Zn system // Journal of Phase Equilibria, 1993; V. 14, No.4, pp. 432–438.
18. Gierlotka W., Che S.–W. Thermodynamic descriptions of the Cu–Zn system // Journal of Materials Research, 2008; V. 23, No.1, pp. 258–263.
19. Massalski T.B., Okamoto H., Subramanian P.R., Kacprzak L. (Editors). Binary Alloy Phase Diagrams. Second edition. ASM International, Materials Park, OH, 1990; V. 1; 1115 pp.

Статья поступила в редакцию в окончательном варианте 30.05.18