

Г. И. АКСЕНОВ, П. П. ЛИТВИНЕНКО

## ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСЛА НА ТОНКУЮ ВНУТРИЗЕРЕННУЮ СТРУКТУРУ ВОССТАНОВЛЕННОГО МЕДНОГО ПОРОШКА

Изучение несовершенств кристаллического строения в металлических порошках крайне важно, ибо они оказывают существенное влияние на прессование металлокерамических изделий и на поведение их при спекании [1].

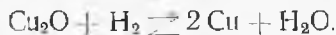
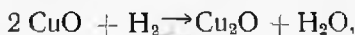
От состояния тонкой кристаллической структуры исходного порошка зависят физические и механические свойства готовых металлокерамических изделий.

Так как восстановлением из окислов медные порошки можно получать в широком диапазоне температур (250—600°C), очень важно выяснить влияние режима восстановления на тонкую внутризеренную структуру полученного порошка.

В настоящей работе определены размеры блоков мозаики и величина искажений II рода в медном порошке, полученном восстановлением окиси при различных температурах.

На основании данных рентгеноструктурного анализа и теории дислокаций сделан расчет средней плотности дислокаций и угла дезориентации соседних блоков мозаики (угла мозаичности) для каждой температуры восстановления.

При восстановлении кристаллическая решетка окисла преобразуется в решетку металла. Механизм восстановления окислов можно представить следующим образом [2]. На поверхности окисла адсорбируются молекулы газа-восстановителя (водорода), которые вступают в реакцию с кислородом кристаллической решетки, окисла. При этом, высокий окисел сначала переходит в низший, а затем теряет кислород и превращается в чистый металл:



Таким образом, при восстановлении окислов большую роль играют кристаллохимические превращения [3], которые связаны с перестройкой старой кристаллической решетки через ряд переходных, в новую.

Между поверхностным слоем, потерявшим ионы кислорода, и внутренними слоями окисла создается разность концентраций как ионов металла (меди), так и ионов кислорода. Во внутрь окисла диффундируют ионы металла (меди), а не кислорода, т. к. радиус иона меди ( $0,96 \text{ \AA}$ ) меньше, чем иона кислорода ( $1,4 \text{ \AA}$ ). Дальнейшее восстановление окисла идет за счет диффузии газа-восстановителя вдоль границы раздела фаз (металл—низший окисел или низший окисел — высший окисел).

В связи с тем, что параметр решетки низшего окисла ( $4,26 \text{ \AA}$ ) больше параметра решетки металла ( $3,615 \text{ \AA}$ ), при восстановлении окисла происходит уменьшение объема почти на 40%, что неизбежно приводит к возникновению пор, вакансий, дислокаций и всякого рода искажений кристаллической решетки. Однако, чем выше температура восстановления, тем быстрее осуществляется переход в равновесное состояние искажений решетки металла. Происходит исчезновение вакансий (они заполняются атомами, находящимися в междоузлиях решетки, благодаря диффузионным процессам), мелкие поры путем коагуляции превращаются в крупные поры, которые диффундируют к поверхности частичек порошка.

Если восстановление происходит при температуре, превышающей порог рекристаллизации  $T_{\text{вос}} > 9,4 T_{\text{пл}}$ , то возможен процесс собирательной рекристаллизации и объединение мелких блоков в мозаики в более крупные с равновесной кристаллической решеткой [4]. Стимулом для рекристаллизации является избыточный запас потенциальной энергии кристалликов металла.

С повышением температуры восстановления полнее происходят процессы рекристаллизации и обособление пор, а частицы порошка будут иметь кристаллическую решетку с минимальными искажениями.

При низких температурах восстановления кристаллическая решетка, наоборот, будет иметь большое количество вакансий и искажений, так что полный запас избыточной энергии станет большим, то есть такие порошки будут активными. Следовательно, активность медных порошков, полученных методом восстановления окислов, может иметь довольно широкий диапазон в зависимости от температуры восстановления. Порошки, восстановленные при низких температурах, более активны, чем порошки, полученные при высоких температурах. Однако механизм восстановления и связь его с энергетическим состоянием порошка нуждается в систематическом изучении на ряде окислов металлов. Такое исследование поможет представить физическую картину процесса восстановления и на основании этого управлять свойствами порошков, получаемых методом восстановления, и, следовательно, управлять свойствами изделий из них.

Исходным сырьем служила порошкообразная окись (ч. д. а.). Для исследования бралась фракция с размером частиц 75—58 мк. Порошок окиси (навески по 10 г) толщиной в 3 мм восстанавливался в атмосфере диссоциированного аммиака в течение трех часов при температурах 250, 350, 450 и 550°C. Охлаждение восстановленного порошка производилось в холодильнике, охлаждаемом проточной водой, со скоростью 25—30° в минуту.

Для исследования тонкой структуры изготавливались образцы типа «шлиф» по методике, изложенной в работе [5], и рентгенографировались спустя два часа после восстановления. Рентгенографирование производилось на ионизационной рентгеновской установке с автоматической записью кривой распределения интенсивности в медном  $K_{\alpha}$ -излучении.

Измерялась ширина интерференционных линий (111) и (222). Ширина линий находилась как частное от деления площади, ограниченной кривой распределения интенсивности и фоном, на высоту максимума. Значение ширины линии определялось из результатов, полученных при пяти записях как среднее арифметическое.

Для определения истинной ширины интерференционных линий был применен метод аппроксимации кривых распределения интенсивности, для исследуемого и эталонного образца, колоколообразными функциями [5] вида:

$$I^{-ax^2}; \quad \frac{1}{1 + bx^2};$$

$$\frac{1}{(1 + \gamma x^2)^2}.$$

В результате исследований было установлено, что наилучшее совпадение с кривой распределения интенсивности эталонного и исследуемого образцов имеет функцию вида

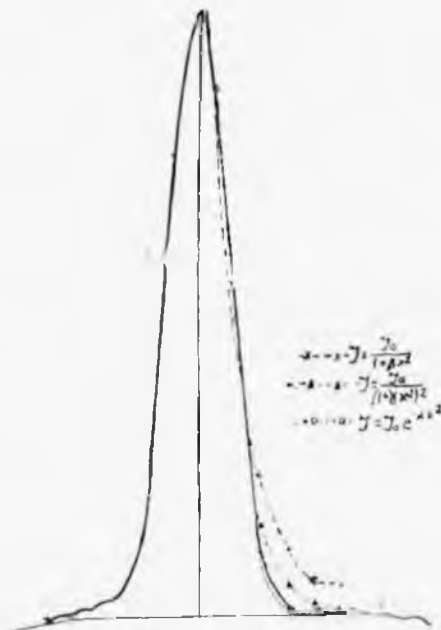
$$I^{-ax^2} \quad (\text{фиг. 1}).$$

В качестве эталона была использована электролитическая медь, отожженная при высокой температуре.

Для определения истинной ширины интерференционных линий строились поправочные графики (фиг. 2). вида

$$\frac{\beta}{B_0} = f \left( \frac{b_0}{B_0} \right), \quad \text{где}$$

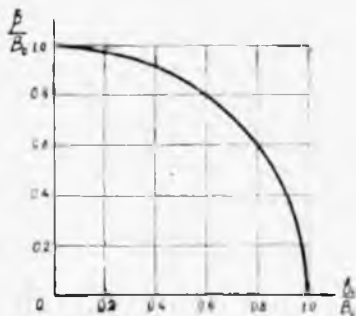
$B_0$  — ширина линии исследуемо-



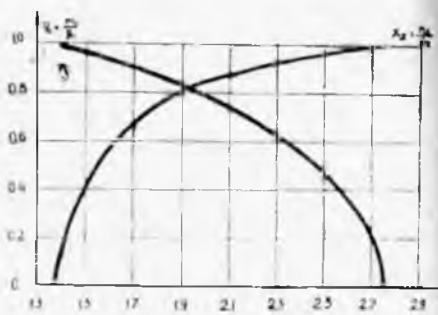
Фиг. 1. Кривые распределения интенсивности линии (111) меди.

го образца:  $b_0$  — ширина линии эталона. Величины  $B_0$  и  $b_0$  исправлены на  $K_0$  — дублет.

Так как на истинную ширину рентгеновских интерференционных линий влияют одновременно и малые размеры блоков мозаики ( $10^{-5}$ — $10^{-7}$  см) и микронапряжения (напряжения II рода) то необходимо было разделить эффекты уширения за счет блоков и за счет микронапряжений. Разделение этих эффектов производилось графически (фиг. 3). Строились графики зависимости  $\frac{m_1}{\beta_1}$  и  $\frac{n_2}{\beta_2}$  от отношения  $\frac{\beta_2}{\beta_1}$ , где  $m_1$  — уширение линии (111) за счет ма-



Фиг. 2. График для определения истинной ширины интерференционных линий.



Фиг. 3. Графики для разделения эффектов уширения линий за счет искажений II рода и малости блоков.

лости блоков;  $n_2$  — уширение линии (222) за счет напряжений II рода;  $\beta_1$  и  $\beta_2$  — истинная ширина линий (111) и (222), выраженная в радианах.

Затем размеры блоков  $D$  и величина искажений II рода  $\frac{\Delta a}{a}$  определялись по формулам:

$$D = \frac{\lambda}{m_1 \cos \theta_1}; \quad \frac{\Delta a}{a} = \frac{n_2}{4 \tan \theta_2};$$

где  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения;  $\theta_1$  и  $\theta_2$  — углы Вульфа-Брегга для линий (111) и (222).

При определении размеров блоков медного порошка, восстановленного из окиси при различных температурах, было установлено, что с повышением температуры восстановления блоки мозаики растут. При температуре восстановления, равной  $550^\circ\text{C}$ , было обнаружено, что на интегральную интенсивность линии (111) оказывает влияние первичная экстинкция, которая приводит к ослаблению интегральной интенсивности за счет укрупнения блоков мозаики. Поэтому размер блоков определялся по методу Дарвина [6], основанному на учете эффекта первичной экстинкции:

$$\frac{I}{I_{\text{м.з.}}} = \frac{th \eta q}{\eta q},$$

где  $I$  — интегральная интенсивность линии (111) исследуемого образца;

$I_{\text{моз}}$  — интегральная интенсивность линии (111) эталона, который представлял собой сильно деформированный (идеально-мозаичный) образец из меди, в виде напильного порошка;

$n$  — число отражающих плоскостей;

$q$  — амплитуда отражения от одной атомной плоскости.

По методу Дарвина определялось число отражающих плоскостей  $n$  в пределах одного блока мозаики, а размер блоков определялся из соотношения:

$$D = nd,$$

где  $d$  — межплоскостное расстояние.

В нашей работе не учитывалось возможное ослабление интегральной интенсивности линии (111), за счет эффекта вторичной экстинкции, на основании данных работы [7]. Авторы этой работы указывают на то, что в металлических медных порошках преобладает эффект первичной экстинкции, если температура отжига (400—600°C) заведомо выше температуры рекристаллизации. Там же отмечено, что при правильном определении размеров блоков мозаики по экстинкции и ширине линий, разрыва между результатами применения этих методов не должно быть. Это положение хорошо подтверждается нашими экспериментальными данными.

Полученные данные, зависимости размеров блоков мозаики и искажений II рода (восстановленных из окиси медных порошков) от температуры восстановления, приведены на фиг. 4. Из рисунка видно, что с повышением температуры восстановления размер блоков мозаики увеличивается, а искажения II рода уменьшаются, что приводит к уменьшению потенциальной энергии системы.

Энергия искажений II рода была подсчитана по формуле [8]:

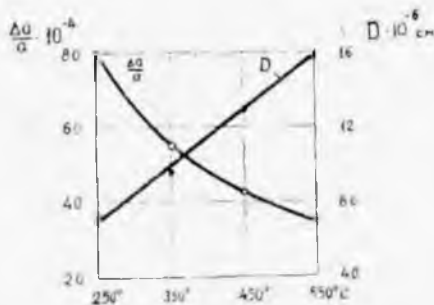
$$U = \frac{3}{2} \left( \frac{\Delta a}{a} \right)^2 E \frac{1}{(1 + 2\nu)},$$

где  $E$  — модуль Юнга;

$\nu$  — коэффициент Пуассона.

Данные по изменению энергии искажений II рода в зависимости от температуры восстановления приведены в таблице I.

Объективным методом количественной оценки тонкой внутриверной структуры является также определение плотности дис-



Фиг. 4. Зависимость размеров блоков мозаики и искажений II рода восстановленного медного порошка от температуры восстановления.

локаций и угла дезориентации (мозаичности) соседних блоков мозаики.

Из разного рода дефектов, характерных для реальных кристаллов, важную роль в образовании структуры кристалла играют дислокации. Они осуществляют разбиение зерен на блоки мозаики и ответственны за деформацию внутри блоков [9].

Плотность дислокаций может быть вычислена рентгеноструктурным методом как по размерам блоков, так и по уширению интерференционных линий [10] по формулам:

$$\rho_D = \frac{3n}{D^2} \quad (1)$$

$$\rho_3 = \frac{k\xi^2}{Fb^2} \quad (2)$$

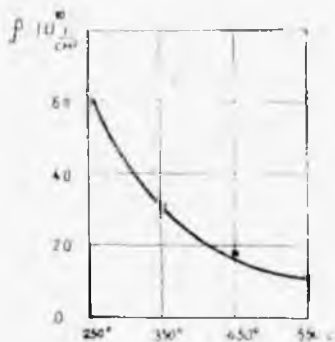
где  $n$  — число дислокаций на поверхности блока;

$b$  — вектор Бюргера, для направления  $\{110\}$ , равный  $2,5 \times 10^{-8}$  см;

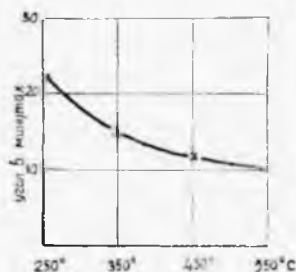
$\xi$  — ширина распределения смещений;

$k$  — коэффициент, зависящий от модулей упругости и сдвига, характера распределения смещений (формы линии), величины кристаллов. По данным работы [10]  $k = 16,1$  для кристаллов с гранецентрированной кубической решеткой. Множитель  $F$  зависит от взаимодействия дислокаций с полем напряжения в кристалле. При минимальном взаимодействии  $F = 1$ . В этом случае модель рассматриваемой дислокационной структуры будет представлять собой сетку, в которой с каждым ребром блока совпадает дислокация. Для такой модели  $n = 1$ . Правильность этих предположений подтверждается равенством  $\rho_D = \rho_3$ , где  $\rho_D = \rho_3$  — плотность дислокаций найденные по уравнениям (1) (2).

По нашим экспериментальным данным для  $\rho_D$  и  $\rho_3$  получено хорошее совпадение (таблица 1).



Фиг. 5. Изменение плотности дислокаций в восстановленном медном порошке при различных температурах восстановления.



Фиг. 6. Зависимость угла дезориентации соседних блоков мозаики от температуры восстановления.

Зная плотность дислокаций, можно определить угол дезориентации соседних блоков мозаики [11]:

$$\alpha = \frac{b}{h},$$

где  $h = \frac{1}{V\rho}$  — среднее расстояние между дислокациями.

Изменение плотности дислокаций и угла дезориентации блоков мозаики с изменением температуры восстановления показаны на фиг. 5 и 6.

Таблица 1

Температура восстановления °С	Плотность дислокаций		Энергия искажений II рода $U$ , эрг/см <sup>3</sup>
	$\rho_D$ , см <sup>-2</sup>	$\rho_i$ , см <sup>-2</sup>	
250	$6,1 \times 10^{10}$	$6,5 \times 10^{10}$	$0,87 \times 10^6$
350	$3,2 \times 10^{10}$	$3,1 \times 10^{10}$	$0,41 \times 10^6$
450	$1,8 \times 10^{10}$	$1,9 \times 10^{10}$	$0,28 \times 10^6$
550	$1,1 \times 10^{10}$	$1,2 \times 10^{10}$	$0,18 \times 10^6$

## ВЫВОДЫ

1. Исследована тонкая внутризеренная структура медного порошка, полученного восстановлением из окиси при различных температурах. Установлено, что при повышении температуры восстановления блоки мозаики растут, что объясняется происходящей рекристаллизацией, а искажения II рода уменьшаются, благодаря уменьшению потенциальной энергии системы.

2. Плотность дислокаций с повышением температуры восстановления уменьшается, очевидно, за счет уменьшения стенок дислокаций.

3. Угол дезориентации соседних блоков мозаики с повышением температуры восстановления уменьшается, что хорошо согласуется с уменьшением потенциальной энергии системы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Федорченко, Р. А. Андриевский. Основы порошковой металлургии. Издательство АН СССР, Киев, 1961.
2. Г. И. Чуфаров, Е. П. Татиевская. Физико-химические основы производства чугуна. Металлургиздат, Свердловск, 1956.
3. В. И. Архаров. Там же.
4. Г. И. Аксенов. Основы порошковой металлургии. Куйбышев, 1962.
5. Под редакцией Ю. А. Багаряцкого. Рентгенография в физическом металловедении. Москва, 1961.
6. С. В. Семеновская и Я. С. Уманский. Известия АН СССР, серия физическая, 23, 5, 620, 1959.

7. Д. Натрусь, В. И. Иверонова и Г. И. Ревкевич. Кристаллография, том 4, вып. 2, 1959.

8. G. R. Stibitz. Phys. Rev., 49, 11, 862, 1936.

9. В. И. Даниленко, Л. В. Тихонов. Вопросы физики металлов и металловедения. Издательство АН УССР, Киев, 1962.

10. G. Williamson and R. Smallman. Phil. Mag., 1, 34, 1956.

11. П. Б. Хирш. Успехи физики металлов. III. Москва, 1963.