

УДК 538.9: 532.7

**КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПЕРЕХОДА ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕЙ  
ДИСПЕРСНО-ПОРОШКОВОЙ СРЕДЫ В ТВЕРДОТЕЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ  
В ВИДЕ ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА  
ПРИ ЭЛЕКТРОКОНТАКТНОЙ ОБРАБОТКЕ**

**О.О. КУЗНЕЧИК***(Институт порошковой металлургии, Минск)*

*Представлена кинетическая модель, в которой отражено влияние на переход в твердотельное состояние дисперсно-порошковой среды электростатического взаимодействия двойного электрического слоя в контактных пятнах частиц дисперсной фазы, действующего контактного давления, температуры и модуля упругости материала этих частиц, зависящего от электростатического взаимодействия атомов кристаллических решеток. Приведен основанный на ситовом и седиментационном анализе, методах Брунауэра, Эммета и Тейлора, Парзена и Розенблатта алгоритм получения эквивалентного аналога с дисперсной фазой в виде сферических частиц одинакового диаметра для дисперсно-порошковой среды, состоящей из различных по форме и размерам частиц.*

**Ключевые слова:** кинетическая модель, дисперсно-порошковая среда, пористый материал, двойной электрический слой, электроконтактная обработка, алгоритм, БЭТ метод, метод Парзена и Розенблатта.

**Введение.** Получение материалов и покрытий из порошков, основанных на переходе в твердотельное состояние дисперсно-порошковых сред (ДПС) [1, 2] в условиях электроконтактной обработки [3], является перспективным направлением в порошковой металлургии [4–13] и сварочном производстве [5, 6, 15, 16]. Часто дисперсная фаза в таких средах представлена частицами либо металлических и твердых сплавов, либо тугоплавких оксидов или карбидов [4–15]. Поэтому консолидация таких частиц, которая на начальном этапе имеет поровую структуру, при электроконтактной обработке, как правило [4–9, 15], происходит с использованием операций сжатия, обеспечивающего создание давления в контактных зонах частиц порядка 10–100 МПа, и пропускания тока, который может быть импульсным и в своем максимуме иметь удельную мощность порядка  $10^6$ – $10^8$  Вт/м<sup>2</sup>. При этом длительность импульса, как правило, имеет порядок 0,1–10 мс. В научно-технической литературе основанные на таком типе обработке технологии получения порошковых материалов и покрытий относят к разновидности либо электроимпульсного [4, 6–8, 17], искро-плазменного [6–12], или плазменно-искрового [7, 8], электроразрядного [6–8] и электроконтактного спекания [5], или наплавки [5, 15, 16], либо к разновидности технологий [4–12], в которых спеканию помогает электромагнитное воздействие (электромагнитное поле). Под этими технологиями обычно понимают Field Assisted Sintering Technology (FAST) [7–12]. Развитию и расширению области применения таких технологий могут способствовать не только практические исследования режимов электроимпульсной обработки порошковых материалов и покрытий, их структурных, физико-механических, прочностных и триботехнических свойств, но и совершенствование известных моделей [4–12, 15, 16, 18], отражающих кинетику перехода ДПС в твердотельное состояние при такой обработке. При этом следует учитывать, что такое совершенствование должно способствовать разработке моделей, которые дополняют известные модели, где такая кинетика, как правило, описывается с помощью диффузии атомов в контактных зонах частиц дисперсной фазы с учетом термомеханического воздействия электрического тока, включая возможное воздействие со стороны порождаемого этим током скин- и пинч-эффектов [4, 6, 7]. Основанием к разработке более совершенной модели может служить, например, неучтенное в работах [4–12, 15, 16, 18] наличие на поверхности частиц дисперсной фазы двойного электрического слоя [19–21], влияние электростатического взаимодействия между этими слоями [21–23] на диффузию атомов и электронов в контактных зонах частиц дисперсной фазы. В этой модели также может быть рассмотрено влияние электростатического взаимодействия атомов в узлах кристаллической решетки на модуль упругости материала этих частиц с учетом его зависимости от температуры [19, 20, 24, 25]. Создаваемая модель позволит описывать переход ДПС в твердотельное состояние в виде образующегося пористого материала, который является начальной стадией получения любых порошковых материалов и покрытий. Целью данной работы является разработка такой модели.

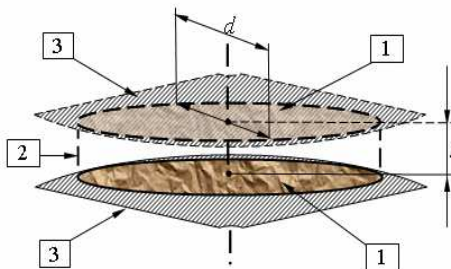
**1 Дисперсно-порошковая среда и влияние двойного электрического слоя на консолидацию (сращивание) частиц дисперсной фазы.** Известно, что в состоянии свободной насыпки или упругого сжатия порошок представляет собой ДПС, в которой дисперсной фазой являются твердотельные частицы (в дальнейшем – частицы), а дисперсионной – окружающие эти частицы пустоты [1–3, 5–8, 15, 26]. При этом пустоты могут быть заполнены газом, смесью газов, а в естественных условиях – воздухом с давле-

нием порядка 100 кПа. Межфазная поверхность такой среды разделяет не только дисперсионную фазу от дисперсионной, но и сами частицы этой фазы друг от друга. По этой причине по границам раздела фаз и в зонах соприкосновения частиц дисперсной фазы межфазная поверхность имеет множество локальных искривления, что делает ее развитой. Вследствие чего в зонах соприкосновения частиц возникают градиенты избыточных давлений и концентраций атомов. Максимумы этих величин лежат в центрах контактных пятен частиц дисперсной фазы. Несмотря на это, в естественных условиях, включая состояние упругого сжатия, у большинства частиц дисперсной фазы крупной, средней, мелкой и даже тонкой фракции часто не наблюдается сращивания (консолидации), обеспечивающего переход ДПС в твердотельное состояние в виде порошкового материала определенной пористости. Установим причину такой устойчивости такой среды к переходам подобного рода.

В естественных условиях на поверхности твердых тел (например, металлов, карбидов и оксидов) имеется довольно прочный двойной электрический слой [20–22]. Его появление обусловлено электродинамическим взаимодействием атомов [18–20], находящихся в узлах кристаллических решеток поверхностей, в том числе и контактных пятен (рис. 1), а также электродинамическим взаимодействием между ядрами атомов и валентными электронами. В зависимости от типа взаимодействия (ковалентного, ковалентно-полярного, ионного или металлического) поверхностный потенциал двойного электрического слоя может быть либо отрицательным (например, у чистых металлов), либо положительным (например, у оксидов). В состоянии свободной насыпки или упругого сжатия ДПС при сближении контактных зон на расстоянии ближе чем  $10^{-9}$ – $10^{-7}$  м, этот потенциал будет формировать силы отталкивания кулоновского типа, а вместе с ними и расклинивающее давление, способствующее появлению между контактными пятнами межчастичного зазора (см. рис. 1).

Предположим, что пока межчастичный зазор превышает период кристаллической решетки, расклинивающее давление совпадает с контактным. Тогда, как следует из анализа работ [1, 2, 18–20, 27], расклинивающее давление ( $p$ ) будет определяться отношением произведения поверхностного заряда ( $q_2$ ) и измененного потенциала ( $\varphi_1$ ) двойного электрического слоя контактного пятна к произведению его площади ( $S_k$ ) и измененному межчастичному зазору ( $l_n$ ):

$$p = - \frac{q_2}{S_k} \frac{\partial \varphi_1}{\partial l_n} \quad (1)$$



**Рисунок 1 – Структура зоны соприкосновения частиц дисперсной фазы:**

- 1** – имеющее определенную шероховатость контактное пятно;
- 2** – межчастичный зазор (межконтактный промежуток); **3** – фрагмент поверхности частицы порошка;
- d** – диаметр контактного пятна; **l** – величина межчастичного зазора

При сжатии ДПС, обеспечивающим сближение контактных пятен на расстояние, сопоставимое с периодом составляющих эти пятна кристаллических решеток, происходит перекрытие внешних электронных оболочек атомов (молекул), находящихся в узлах решеток. Результатом перекрытия является сращивание, при котором расклинивающее давление перестает существовать и происходит консолидация частиц дисперсной фазы.

Учитывая положения в [3, 6–8, 15, 26], модуль упругости металлов и сплавов железной группы, тугоплавких металлов и твердых сплавов, следует ожидать, что состоящие из частиц крупной, средней и тонкой фракции, находящиеся в состоянии свободной насыпки или упругого сжатия, будут иметь контактные пятна, размеры которых меньше размеров частиц на 2-3 порядка. В связи с этим для частиц дисперсной фазы размеры контактных пятен будут лежать в определенных ( $10^{-7}$ – $10^{-5}$  м) пределах, позволяющих при рассмотрении влияния сил отталкивания кулоновского типа на расклинивающее давление использовать переход от гипотезы сплошности к учету межатомных сил взаимодействия в кристаллической решетке. В ряде работ [18–20, 24, 25] возможность такого перехода обосновывается электростатической природой модуля упругости ( $E_M$ ) твердых тел, причем в отдельных из них [24, 25] даже приводится зависимость, позволяю-

шая с достаточно высокой степенью точности вычислять этот модуль на основе сил кулоновского взаимодействия атомов, исходя из их размеров ( $r_0$ ), теплоемкости ( $c_A$ ) в постоянном объеме и периода кристаллической решетки ( $a_0$ ). Преобразование этой зависимости, с учетом возможного полиморфизма кристаллических решеток [24, 25], позволяет представить  $E_M$  как некоторую функцию, зависящую не только от таких параметров, как  $a_0$ ,  $r_0$ , но также от валентности ( $z_e$ ) атомов и температуры ( $T$ ):

$$E_M(T) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{z_e e}{r_0 a_0 \beta_i} \right)^2 \left( 1 - \frac{T}{T_A - T} \right)^2, \quad (2)$$

причем 
$$T_A = \frac{(z_e e)^2}{\pi \epsilon_0 a_0 c_A},$$

где  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная вакуума ( $\epsilon_0 \approx 8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м);

$e$  – элементарный заряд ( $e = 1,6 \cdot 10^{-16}$  Кл);

$\beta_i$  – плотность упаковки, связанная с типом кристаллической решетки.

Принимая во внимание зависимости (1) и (2), а также работу [27], связь  $l_n$  с такими параметрами, как  $p$ ,  $z_e$ ,  $r_0$  и  $n_{sk}$  (поверхностной концентрацией), будет следующей:

$$l_n(p) = 2z_e \phi_e r_0 \sqrt{\frac{\pi \epsilon \epsilon_0 n_{sk}}{p}}, \quad (3)$$

где  $\phi_e$  – электрический потенциал валентного электрона относительно ядра атома;

$\epsilon$  – электрическая проницаемость поверхностного слоя.

Согласно квантово-механическим представлениям [19–21] о строении и проводимости твердотельных веществ, межчастичный зазор (см. рис. 1) является определенным барьером для перехода электронов или атомов с одного контактного пятна на другое. Если такой барьер считать прямоугольным [27, 28], то его проницаемость ( $D_B$ ) оценивается по энергии связи  $\Delta W_i$  электронов и атомов (молекул) с поверхностным слоем контактных пятен:

$$D_B(p) = \exp \left( - \frac{4\pi l_n(p)}{h_p} \sqrt{2m_i \Delta W_i} \right), \quad (4)$$

где  $h_p$  – постоянная Планка;

$m_i$  – масса электрона или атома (молекулы);

$$\Delta W_i = W_{0i} - W_a, \quad (5)$$

$W_{0i}$  – глубина потенциальной ямы;

$W_a$  – энергия активации, причем

$$W_a = \frac{W_r}{N} = \frac{P_r t}{N} = \frac{I_r U_r t}{N}, \quad (6)$$

где  $W_r$ ,  $P_r$ ,  $I_r$ ,  $U_r$ ,  $t$  – энергия, мощность, сила и напряжение, а также длительность действующего тока, протекающего через контактную зону частиц порошка;

$N$  – количество атомов в контактных пятнах.

Для определения  $\Delta W_i$  в (5), кроме  $W_a$  необходимо знать величину  $W_{0i}$ , которая определяет энергию связи либо электрона с контактной поверхностью (см. рис. 1), либо атома (молекулы) в кристаллической решетке поверхностного слоя частиц дисперсной фазы перед электроимпульсной обработкой. Тогда, как следует из анализа работ [19–21, 27–29],  $W_{0i}$  можно выразить через зависящий от температуры химический потенциал ( $\mu_i$ ):

$$W_{0i}(T) = \mu_i(T). \quad (7)$$

При этом определяющий энергию связи (работу выхода) электрона с поверхностью контактного пятна частицы дисперсной фазы химический потенциал ( $\mu_e$ ) может быть выражен через энергию Ферми ( $W_F$ ) [27, 28]:

$$\mu_e(T) = W_F \left[ 1 - \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{12 W_F^2} \right], \quad (8)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана.

Зная теплоемкость ( $c_i$ ) и удельную теплоту ( $\Lambda_e$ ) плавления, массу ( $m_e$ ) вещества (или  $\Lambda_m$  – удельную теплоту плавления моля и молярную массу ( $M_1$ ) вещества), создаваемого атомами поверхностного слоя контактной зоны (см. рис. 1), значения  $W_{0i}$  можно определять исходя из общего количества атомов ( $N_i$ ) (молекул) и энтальпии ( $H_{mi}$ ) возгонки [19, 20, 29], либо необходимого тепла ( $Q$ ) для нагрева и плавления создаваемого ими вещества:

$$W_{0i} = \frac{H_{mi}}{N_a}; \quad W_{0i} = \frac{Q_e}{N_i} = \frac{m_e}{N_i} \left( \Lambda_e + \int_T^{T+\Delta T} c_i T \right)_P = \frac{Q_m}{N_a} = \frac{M_i}{N_a} \left( \Lambda_m + \int_T^{T+\Delta T} c_i dT \right)_P, \quad (9)$$

где  $N_a$  – число Авогадро.

Принимая во внимание (7), определяющее глубину потенциальной ямы  $W_{0i}$ , химический потенциал может также определяться известным в термодинамике [8, 26, 28, 29] образом:

$$\mu_i = \frac{\Phi}{N_i} = \frac{H_w - TS_\varepsilon}{N_i} = \frac{W_u + W_s - TS_\varepsilon}{N_i} = \frac{W_u + \sigma_S S_k - TS_\varepsilon}{N_i} = W_a - \frac{TS_\varepsilon - \sigma_S S_k}{N_i}, \quad (10)$$

где  $\Phi$  – свободная энергия Гиббса;

$S_\varepsilon$  – энтальпия;

$W_u, W_s$  – внутренняя и поверхностная энергия атомов контактных пятен;

$S_k$  – площадь контактных пятен;

$\sigma_S$  – удельная поверхностная энергия, причем из [4, 8, 26, 28, 29]

$$\sigma_S = \left( \frac{d\Phi}{dS_k} \right)_{P,T,n} = \left( \frac{dF_w}{dS_k} \right)_{V,T,W_u} = \left( \frac{dW_u}{dS_k} \right)_{S,V,n} = \left( \frac{dH_w}{dS_k} \right)_{P,T,n}, \quad (11)$$

где  $F_w$  – свободная энергия Гельмгольца.

Известно, что на  $\Delta W_i$  в выражении (5) влияет не только химический состав, но и форма поверхностного слоя контактных пятен [4, 8, 26, 28, 29], которая может быть определена исходя из соотношения их площади ( $S_k$ ) к объему ( $V_k$ ), то есть через  $\phi_i = S_k / V_k$ . Тогда с учетом этого, а также (5) и (10) [8, 26, 28, 29], рассматриваемый  $W_{0i}$  химический потенциал может устанавливаться через поверхностную ( $n_s$ ) и объемную ( $n_v$ ) концентрации атомов, включая их термодинамическую активность ( $\alpha_k$ ):

$$\mu_k = \frac{n_s(k) \sum_i \mu_i n_s(i)}{\sum_i n_s(i)} S_k, \quad \mu_i = \mu_0 + \frac{1}{n_s} \left( \frac{R_g T}{S_k} \ln(\alpha_k) + \sigma_S \right) = \mu_0 + \frac{1}{n_v} \left( \frac{R_g T}{V_k} \ln(\alpha_k) + \sigma_S \phi_i \right), \quad (12)$$

где  $n_s, n_v$  – поверхностная и объемная концентрации атомов,

причем

$$\alpha_k = \frac{D_i}{D_n},$$

где  $D_n, D_i$  – начальный и текущий коэффициенты диффузии в твердом теле.

Используя значения энтальпии  $H = H_m(T_x)$  для фазового перехода моля вещества в газообразное (при твердофазном спекании) или жидкое (жидкофазное спекание) состояние, а также  $k_B$  и  $R_g$  (газовую постоянную), изменение энергии связи в выражении (5), как и саму энергию связи в выражениях (9), (10), (12), при необходимости можно заменить на ее температурный эквивалент:

$$T_{xi} = \frac{W_{0i}}{k_B}, \quad T_{xi} = \frac{H_{mi}(\text{возгонка})}{R_g}, \quad T_{xi} = \frac{H_{oi} + c_i M_i \Delta T}{R_g}, \quad T_i = \frac{\Delta \mu_i}{k_B} = \frac{\Delta H_m}{R_g}, \quad (13)$$

где  $T_x, T_i$  – температуры фазового перехода и активации.

Выражение (13) также позволяет определить эквивалентную температуру в отношении работы выхода электрона с поверхности контактного пятна и рассматривать проницаемость (4) межчастичного зазора как барьерную функцию, зависящую от контактного давления и эквивалентной температуры:

$$D_B(p, T) = \exp \left( - \frac{4\pi l_n(p)}{h_p} \sqrt{2M_i R_g (T_{xi} - T_i)} \right) = \exp \left( - \frac{4\pi l_n(p)}{h_p} \sqrt{2m_i k_B (T_{xi} - T_i)} \right). \quad (14)$$

Электроконтактная обработка порошковых материалов включает в себя как минимум две технологические операции: упругого сжатия частиц дисперсной фазы (стадия формования) и пропускания через эти частицы электрического тока [4–8]. Началом второй технологической операции считается появление между контактными пятнами (см. рис. 1) разности потенциалов ( $\Delta\varphi_l$ ) и напряженности ( $E_w$ ) электрического поля в межчастичном зазоре, на величину которого оказывает влияние контактное давление. Учитывая (1) и (3), связь между этими величинами будет следующей:

$$E_w(p) = \frac{\Delta\varphi_l(p)}{l_n(p)}. \quad (15)$$

Учитывая использованный для получения зависимостей (4), (5), (14) подход, а также наличие собственных зарядов ( $q_i$ ) электронов и атомов, проницаемость межчастичного зазора в момент появления электрического поля будет следующей:

$$D_{wi}(p, T) = \exp\left(-\frac{4\pi l_n(p)}{h_p} \sqrt{2m_e [\Delta W_i(T) - q_i E_w l_n(p)]}\right). \quad (16)$$

Если известен коэффициент температурного сопротивления ( $\alpha_{TKC}$ ) материала частиц дисперсной фазы, а поверхности контактных пятен после сжатия считать ввиду разрушения окисных пленок ювенальными, то выражение (16) позволяет следующим образом оценить удельное сопротивление ( $\rho_k$ ) ДПС при появлении электрического поля:

$$\rho_k(p, T) = \rho_m \frac{(1 + \alpha_{TKC} T)}{D_{wi}(p, T)}. \quad (17)$$

Рассмотрим, как проницаемость межчастичного зазора влияет на вероятность возникновения диффузионных потоков атомов и электронов между контактными пятнами. Согласно закону Фика [8, 26, 28–30] эти потоки ( $J_i$ ) будут зависеть от коэффициентов самодиффузии ( $D_k$ ) атомов и электронов, а также от формируемых ими в поверхностных слоях контактных пятен градиентов либо химического потенциала ( $\mu_i$ ), либо объемной концентрации ( $n_i$ ):

$$J_i = -\frac{n_i D_k}{R_g T} \text{grad}(\mu_i) = -D_k \cdot \text{grad}(n_i). \quad (18)$$

При этом, согласно модели Верга – Зинера [30], используемые в выражении (18) коэффициенты самодиффузии для электронов и атомов в сформированного электростатическим взаимодействием двойного электрического слоя межчастичном зазоре будут определяться [28–30] с точностью до его проницаемости ( $D_B$ ), определяемой зависимостями (4) и (14), и уравнением Аррениуса [8, 26, 30, 31]:

$$D_k = D_B z_i a_0^2 v_{0i} \exp\left(-\alpha_{zi} \beta_i \frac{kT_{xi}}{\Delta\mu_i}\right) = D_B D_{ni} \exp\left(-\alpha_{zi} \beta_i \frac{T_{xi}}{T_i}\right), \quad (19)$$

где  $z_i$  – число степеней свободы колебаний в кристаллической решетке;  
 $a_0$  – период кристаллической решетки;  
 $v_{0i}$  – частота колебаний атома (молекулы) в кристаллической решетке;  
 $\alpha_i$  – коэффициент Зинера – Кёстера [30],

причем 
$$v_{0i} = \sqrt{\frac{kT_{xi}}{2\pi m_{0i} a_0^2}} = \sqrt{\frac{R_g T_{xi}}{2\pi m_i a_0^2}}, \quad \alpha_i = -\frac{T_{xi}}{E_M} \frac{dE_M}{dT}.$$

Будем полагать, что величина межчастичного зазора в условиях упругого сжатия частиц дисперсной фазы не менее чем на один-два порядка превосходит размеры кристаллической решетки, но не менее чем на порядок меньше самих размеров контактных пятен [19, 20, 22, 23, 27]. Исходя из этого, попадание в межчастичный зазор определенного количества атомов или электронов не приведет к существенному изменению концентраций этих частиц на поверхности контактных пятен. Причина поддержания в этих условиях постоянной концентрации атомов и электронов на поверхности контактных пятен ( $n_i(0, t) = n_{0i} = N/V = \text{const}$ ) заключается в действующем внутри твердого тела атомно-вакансионном механизме замещения. Из-за меньшей по отношению к электрону подвижности, атомы, оказавшиеся в межчастичном зазоре в конце своего движения, в основном способны только прилипнуть к одной из поверхностей кон-

тактных пятен, образуя на ней определенный слой ( $x$ ). Из-за непрерывного попадания атомов внутрь межчастичного зазора, их концентрация с течением времени изменяется ( $n_v = n_v(x,t)$ ). Связь между  $n_v(x,t)$  и  $n_0$  может устанавливаться с использованием функции ошибок [30]:

$$n_v(x,t) = n_{0i} \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x_i}{2\sqrt{D_k t}}\right). \quad (20)$$

Поскольку в условиях свободной насыпки или упругого сжатия частиц порошка из-за самодиффузии возможно одновременное прилипание атомов к двум контактным пятнам, то  $0 \leq x \leq 0,5 \cdot l_p$ . Тогда, определяемый выражениями (15) поток, интегрируемый во временном промежутке с учетом выражения (17), позволяет связать количество прилипших атомов к поверхностям контактных пятен в пересчете на единицу их площади ( $n_{si}$ ) со значением  $n_{0i}$ :

$$n_{si} = \int_0^{t_x} J_i dt = -D_k \int_0^{t_x} \operatorname{grad}(n_{vi}) dt = \frac{4n_{0i}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D_k t}. \quad (21)$$

Провести оценку необходимого времени ( $t_x$ ) для формирования путем прилипания к контактным пятнам внутри межчастичного зазора вновь создаваемых слоев определенной толщины ( $x$ ) с концентрацией атомов ( $n_i$ ), близкой к  $n_0$ , можно после следующего преобразования уравнения (18):

$$t_x = \frac{\pi}{16D_k} \left(\frac{n_i}{n_0} x\right)^2, \quad t_x = \frac{\pi}{16D_k} \left(\frac{n_i}{n_0} l_n\right)_{x=l_p}^2. \quad (22)$$

Полученные зависимости (2)–(4), совместно с (5), (6), (8)–(12), (16), (19), (22) позволяют оценить, с учетом влияния двойного электрического слоя, вероятность и длительность перехода ДПС в твердотельное состояние в виде пористого тела при активации этого процесса электрическим током. За счет использования в этих зависимостях безразмерных коэффициентов ( $\alpha_i, \beta_i, z_i$ ) и относительных величин ( $\phi_i = S_k / V_k$ ) при вынесении такой оценки учитывается не только полиморфное состояние кристаллических решеток поверхностных слоев контактных пятен, но также и их химический состав атомов, включая геометрию этих поверхностей. Включение в разработанную модель зависимостей (2), (13), (18) позволяет установить связь с общепринятыми моделями кинетики спекания порошковых материалов и покрытий [4–8, 26, 31], а полученные зависимости (16) и (17) – отразить особенности влияния электрического поля на кинетику спекания, вызванные наличием двойного электрического слоя.

**2 Эквивалентный аналог ДПС и ее переход в твердотельное состояние при электроконтактном воздействии.** Частицы дисперсной фазы могут отличаться друг от друга не только размерами, но и формой, которая может быть, например, круглой, округлой, осколочной, губчатой, игольчатой и т.д. [26, 31]. На устойчивость к переходу в твердотельное состояние ДПС оказывает влияние не только контактное давление, вызванное сжатием частиц дисперсной фазы, и наличие поверхностного двойного электрического слоя на сформированных при сжатии контактных пятнах, но и фактическая площадь ( $S_k$ ) этих пятен. Из-за существующей шероховатости такая площадь может быть меньше геометрической ( $S_c$ ), определяемой диаметром контактной зоны (см. рис. 1), которая зависит от контактного давления и модуля упругости материала поверхностного слоя. Если шероховатость в контактных зонах представить в виде пирамид с квадратным основанием [22, 23, 27], то связь между  $S_c$  и  $S_k$  будет следующей:

$$S_k = S_c [1 - \exp(-B)], \quad (23)$$

где  $B = \frac{p}{b\sigma_m} \frac{T_{пл} - T_n}{T_n},$

$\sigma_m$  – предел текучести материала твердотельной частицы;

$T_{пл}$  – температура плавления материала твердотельной частицы;

$T_n$  – начальная температура;

$b$  – параметр, зависящий от высоты и основания пирамиды, который для сферических, губчатых, дендритных и осколочных форм частиц порошка можно выбирать в пределах от 3 до 5 [27, 31].

Зная размеры  $S_c$  и определяемую зависимостью (11) удельной энергии поверхностных слоев контактных пятен (рис. 1), а также их общее количество ( $N_k$ ), с учетом зависимостей (10) и (23), приступить к оценке устойчивости ДПС к переходу в твердотельное состояние позволяет знание начальной величины совокупной свободной энергии Гельмгольца:

$$(F_W)_{V,T,W_{II}} = \sum_i [\sigma_S(i)S_k(i)] = \sum_i [U_i - T_i S_{\Sigma}(i)] = N_k \sigma_S S_k = U - TS_{\Sigma}. \quad (24)$$

Выражение (24) позволяет установить связь ДПС, в которой частицы дисперсной фазы могут в определенном диапазоне отличаться друг от друга размерами и формой, с ее эквивалентным аналогом, представленным усредненными по форме и размерам частицами дисперсной фазы с усредненными параметрами  $\sigma_S$  и  $S_k$ . Такая замена в дальнейшем упрощает решение задач на определение не только устойчивости ДПС к переходу в твердотельное состояние, но и закономерности структурообразования получаемого в результате этого материала, которое в своем начальном состоянии является пористым. Учитывая хорошую изученность закономерностей перехода при спекании [18, 21, 26, 31] и электроконтактной обработке [6–10, 15, 18] ДПС, состоящей из электропроводящих частиц круглой (сферической) формы одного диаметра, в твердотельное состояние, выберем ее в качестве эквивалентного аналога и рассмотрим алгоритм перевода к ней ДПС из частиц произвольной формы и размеров.

Если, используя сита, размеры ячеек ( $A_i$ ) которых монотонно (например, от 4,5 мм до 45 мкм) убывают, из ДПС можно [32] выделить определенное количество ( $k$ ) фракций с частицами дисперсной фазы, то, исходя из апертур ячеек ( $A_i < A_j$ ), в рамках фракции усредненный диаметр ( $D_0$ ) частиц будет определяться известным образом [6, 26, 31]:

$$D_0 = A_i A_j \sqrt{\frac{2}{A_i^2 + A_j^2}}. \quad (25)$$

Используя основанный на полимолекулярной адсорбции метод Брунауэра, Эммета и Тейлора (метод БЭТ), можно в пределах выделенной фракции частиц дисперсной фазы также определить площадь их удельной поверхности [6, 26, 31], а, используя седиментационный метод [6, 26, 31, 32] (в том числе и для частиц 0,5–40 мкм), – эквивалентный диаметр ( $D_S$ ) этой удельной площади. Зная общую ( $m_{\Sigma}$ ) и отдельную ( $m_k$ ) массу частиц по каждой фракции, включая относительную ( $\chi_k = m_k / m_{\Sigma}$ ), можно получить гистограмму плотности вероятности ( $P_k$ ) их дисперсионного распределения относительно  $D(k) = D_0(k)$ :

$$P_k(D_k) = \frac{m_k}{D_0(k)} = \left| \frac{m_j - m_i}{A_j - A_i} \right| = \frac{\chi_k}{D_0(k)} m_{\Sigma} = \left| \frac{\chi_j - \chi_i}{A_j - A_i} \right| m_{\Sigma} = m_{\Sigma} g_k(D_k) = \frac{dF_P(D)}{dD}, \quad (26)$$

причем

$$P(D) = \frac{dF_P(D)}{dD} = \frac{1}{Nx} \sum_{k=1}^N \left[ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp \left( -\frac{1}{2} \left[ \frac{D_k - D_0}{x} \right]^2 \right) \right]$$

где  $F_P(D)$  – функция плотности вероятности;

$x$  – параметр размытости.

Используя (26) и предложенные в работах [34–36] способы реализации методов Парзена и Розенблатта восстановления по гистограммам функции распределения плотности вероятности, можно установить наиболее вероятный диаметр ( $D_0$ ) для сферической частицы эквивалентной ДПС, а также получить наиболее вероятный диаметр ( $D_S$ ) площади ее поверхности. Учитывая, что форма, развитость и микроструктура поверхности частиц произвольной ДПС оказывают влияние на получаемые как БЭТ-методом, так и седиментационным методом данные для получения с использованием выражения (26) значения  $D_S$ , то оно может быть отличным от  $D_0$ . При этом следует полагать, что  $D_S \geq D_0$  [1, 2, 8, 26, 31]. Такое отличие может повлиять на оценку устойчивости ДПС к переходу в твердотельное состояние, чтобы учесть это введем фактор соответствия площадей ( $f_S$ ):

$$f_S = \left( \frac{D_S}{D_0} \right)^2. \quad (27)$$

Вышеизложенный алгоритм преобразования, способствующий получению данных на основе ситового анализа, БЭТ-метода и седиментационного метода, а также их обработке с использованием методов Парзена и Розенблатта, включая зависимости (25)–(27), позволяет с определенной точностью заменить произвольную ДПС ее эквивалентным аналогом. При этом в получаемом эквивалентном аналоге ДПС дисперсная фаза представлена сферическими частицами, которые могут иметь одинаковый диаметр  $D_0$ . Однако из-за возможных расхождений между диаметрами  $D_0$  и  $D_S$ , площадь контактных пятен (см. рис. 1) для выражения (23) следует определять с учетом выражения (27):

$$S_C = \frac{\pi}{4} f_F d^2, \quad (28)$$

при этом если частицы дисперсной фазы диаметром  $D_0$  эквивалентного аналога ДПС испытывают упругую деформацию при сжатии, то диаметр контактного пятна ( $d$ ), с учетом действующего контактного давления ( $p_0$ ), определяется решением задачи Герца [27, 37]:

$$d(D, p) = D_0 \frac{\pi p_0 (1 - \nu^2)}{2E_M(T)}, \quad \delta_0(D, p) = D_0 \left( \frac{\pi p_0 (1 - \nu^2)}{2E_M(T)} \right)^2, \quad (29)$$

где  $\nu$  – коэффициент Пуассона материала частицы дисперсной фазы;  
 $p_0$  – максимальное давление в центре контактного пятна;  
 $\delta_0$  – максимальная величина линейной деформации.

В этом случае относительное распределение величин контактного давления и линейной деформации в пределах контактного пятна ( $r = [0 \dots 0,5d]$ ) будет следующим:

$$p(r) = p_0 \sqrt{1 + \frac{4r^2}{d^2}}; \quad \delta(r) = \delta_0 - \frac{r^2}{D_0} \quad (30)$$

Выражения (24)–(30) позволяют свести оценку устойчивости к переходу и при упругом сжатии, и электроконтактном воздействии эквивалентного аналога ДПС в твердотельное состояние в виде образующегося пористого материала к решению, представленному в работах [6, 27, 38, 39]. В этом решении, в частности в работах [27, 38], содержатся зависимости, позволяющие определять количество контактных зон для зависимости (24) в эквивалентном аналоге ДПС с учетом усилия сжатия частиц дисперсной фазы, их общей массы и занимаемого объема. Исходя из анализа работ [6, 27, 38, 39], по отношению к протекающему через контактные зоны электрическому току характер изменения сопротивления материала частиц дисперсной фазы схематично можно представить так, как показано на рисунках 2 и 3.

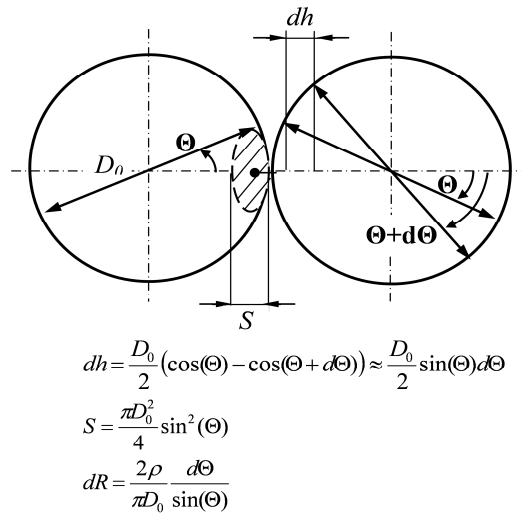


Рисунок 2 – Дифференцированное изменение сопротивления частиц дисперсной фазы электрическому току

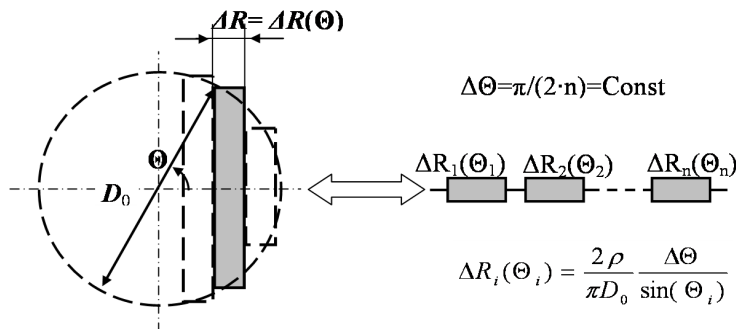


Рисунок 3 – Дискретное изменение сопротивления частицы дисперсной фазы электрическому току



Принимая во внимание представленный на рисунках 2 и 3 характер изменения сопротивления электрическому току в материале частицы дисперсной фазы, количественно его можно оценить, используя следующие зависимости:

$$R_0 = \frac{2\rho_0}{\pi D_0} \ln \left| \operatorname{tg} \left( \frac{\Theta}{2} \right) \right|, \quad (33)$$

$$\Delta R_i(\Theta_i) = \frac{2\rho_0}{\pi D_0} \frac{\Delta\Theta}{\sin(\Theta_i)}, \quad (34)$$

$$R_0 = \frac{2\rho_0 \Delta\Theta}{\pi D_0} \sum_{i=1}^n \left( \frac{1}{\sin(\Theta_i)} \right), \quad (35)$$

где  $\Theta$  – угол, изменяющийся в пределах от  $\Theta_{\min}$  до  $\pi/2$ , причем  $\Theta_{\min} = d / D_0$ ;

$\Theta_i$  – угол, изменяющийся в пределах от  $\Theta_{\min}$  до  $\pi$ ;

$\Delta\Theta = (\pi - \Theta_{\min}) / n$ .

При электроконтактной обработке эквивалентного аналога ДПС, используя закон Джоуля – Ленца и уравнение теплового баланса, зависимости (33)–(35), с учетом (17) и (9), позволяют оценить распределение температуры внутри частицы дисперсной фазы в момент протекания тока ( $I$ ) без учета теплопередачи:

$$T(t) = \frac{1}{\alpha_{ТКС}} \left[ \exp \left( \frac{\alpha_{ТКС} I^2 R_0 t}{cm_0} \right) - 1 \right], \quad (36)$$

где  $R_0$  – начальное сопротивление материала частицы дисперсной фазы.

Полагая, что протекающий через контактные зоны частиц дисперсной фазы электрический ток в начальный момент времени формирует точечные тепловые источники, тогда, как показано в работах [27, 38], температура в этих зонах, с учетом выражений (15), (17), а также возможной теплопередачи, может определяться следующим образом:

$$T_k(D_0, p, t) = \frac{3}{2} \frac{G(D_0, p, t)}{\gamma_m(p)c_m} \frac{\Psi(p, t)}{\rho_k(p)} \frac{l_k(p)}{d(D_0, p)}, \quad (37)$$

где  $\gamma_m(p, T) = n_v m_e D_B(p, T)$ ;

$$c_m = \frac{3}{2} \frac{k_B}{m_e};$$

$$G(D_0, p, t) = \frac{0,25}{\sqrt{[\pi a_m(t_0 + t)]^3}} \exp \left( \frac{-d^2(D_0, p)}{4a_m(t_0 + t)} \right);$$

$$t_0(p, T) = \sqrt{0,5 \rho_k(p, T) \epsilon \epsilon_0};$$

$t_0$  – не более одной сотой длительности периода импульсного тока;

$\epsilon, \epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость контактной зоны и вакуума;

$a_m$  – коэффициент теплопередачи.

$$\Psi(p, t) = \begin{cases} \Psi_1(p, t) = \frac{E_w^2(p)}{2} \exp(-2\beta t) \left[ \frac{1}{\beta} + \frac{\beta \sin(2\omega t) + \omega \cos(2\omega t)}{\beta^2 + \omega^2} \right], \\ \Psi_2(p, t) = \frac{E_w^2(p)}{2} \omega t \left( t - \frac{\sin(\omega t)}{\omega} \right) \end{cases}, \quad (38)$$

причем  $\omega, \beta$  – циклическая частота импульсного тока и коэффициент затухания разрядного контура установок электроконтактной обработки, подключенного либо к конденсаторному накопителю электрической энергии, либо к понижающему трансформатору, первичная обмотка которого подсоединена к тиристорному приводу. В выражении (38) первому типу установок электроконтактной обработки [4, 6, 7] соответствует  $\Psi_1(p, T)$ , а второму [5, 10–12, 15] –  $\Psi_2(p, T)$ .

Зависимости (33)–(38), совместно с зависимостями (2), (13), (14), (16), (17), (19) и (29), с одной стороны, отражают механизм активации кинетических процессов перехода эквивалентного аналога ДПС в твердотельное состояние в виде образующегося пористого материала при электроконтактной обработке. С другой стороны, эти зависимости дополняют известные кинетические модели [4–12, 15, 16, 18] перехода в твердотельное состояние ДПС при электроконтактной обработке, включая общепризнанные кинетические модели [8, 18, 21, 26, 31], которые используются в порошковой металлургии для расчета режимов термодиффузионного спекания порошковых материалов и покрытий.

#### Выводы.

1. В разработанной кинетической модели отражено влияние электростатического взаимодействия как на устойчивость ДПС к переходу в твердотельное состояние, которая определяется величиной межчастичного зазора в контактных зонах частиц дисперсной фазы, так и на формируемый атомами кристаллических решеток модуль упругости материала этих частиц. Причем на величину межчастичного зазора оказывают влияние не только модуль упругости, но и поверхностная концентрация атомов контактных пятен частиц, контактное давление и температура. Устойчивость ДПС определяется вероятностью барьерной диффузии атомов через межчастичный зазор и временем его заполнения атомами, после чего происходит сращивание частиц дисперсной фазы, приводящее к появлению пористого материала.

2. В разработанной модели приведен, основанный на ситовом и седиментационном анализе, методах БЭТ, а также Парзена и Розенблатта, алгоритм получения эквивалентного аналога с дисперсной фазой в виде сферических частиц одинакового диаметра для ДПС, состоящей из различных по форме и размерам частиц. Кроме этого, в модели показана связь используемых аналитических зависимостей, описывающих электроконтактную обработку с позиции необратимых термодинамических процессов, с известными и общепризнанными кинетическими моделями перехода в твердотельное состояние ДПС, которые используются в порошковой металлургии для определения режимов получения материалов и покрытий как при термомеханическом воздействии электрического тока, так и термодиффузионном спекании.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия : учебник для университетов / Е.Д. Щукин, А.В. Перцев, Е.А. Амелина. – М. : Высш. шк., 2004. – 448 с.
2. Белик, В.В. Физическая и коллоидная химия : учебник для студентов / В.В. Белик, К.И. Киенская. – Изд. 8-е, испр. – М. : Академия, 2013. – 288 с.
3. Электроимпульсная обработка металлов / А.Л. Лвшиц [и др.]. – М. : Машиностроение, 1967. – 291 с.
4. Райченко, А.И. Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока / А.И. Райченко. – М. : Металлургия, 1987. – 128 с.
5. Дорожкин, Н.Н. Электрофизические методы получения покрытий из металлических порошков / Н.Н. Дорожкин, В.А. Миронов, А.А. Кот. – Рига : Зинатне, 1985. – 131 с.
6. Теория и практика электроимпульсного спекания пористых порошковых материалов / К.Е. Белявин [и др.]. – Минск : Ремико, 1997. – 180 с.
7. Григорьев, Е.Г. Электроимпульсная технология формирования материалов из порошков / Е.Г. Григорьев, Б.А. Калинин. – М. : МИФИ, 2008. – 152 с.
8. Болдин, М.С. Физические основы технологии электроимпульсного плазменного спекания порошковых материалов : электронное учеб.-метод. пособие. – Нижний Новгород : Нижегород. гос. ун-т, 2012. – 59 с.
9. «FAST» field assisted sintering technology- a new process for the production of metallic and ceramic sintering materials / Heinz U. Kessel [et al.] // Pulvermetallurgie: Wissenschaft und Praxis. – 2006. – Vol. 22. – P. 201–237.
10. Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments / Olivier Guillon [et al.] // Advanced Engineering Materials, 2014. – Vol. 16, Iss. 7. – P. 830–849.
11. Munir, Z.A. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. / Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi // J. Mater. Sci. – 2006. – Vol. 41. – P. 763–777.
12. Munir, Z.A. Electric Current Activation of Sintering: A Review of the Pulsed Electric Current Sintering Process / Z.A. Munir, D.V. Quach, M. Ohyanagi // J. Am. Ceram. Soc. – 2011. – Vol. 94 [1]. – P. 1–19.
13. Рябинина, О.Н. Технологические принципы выбора материалов пресс-инструмента при электроразрядной обработке металлических порошков / О.Н. Рябинина // Вестн. Оренбург. гос. ун-та, – 2006. – № 10. – Ч. 2. – С. 414–421.
14. Гадалов, В.Н. Электроискровые покрытия из самофлюсующихся материалов на никельхромовой основе на быстрорежущей стали / В.Н. Гадалов, В.В. Самойлов, А.И. Лыткин // Фундаментальные исследования. – 2009. – №5 (приложение). – С. 43–45.
15. Сосновский, А.В. Наплавка износостойких покрытий электроконтактным оплавлением / А.В. Сосновский. – Саарбрюкен : LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. – 132 с.
16. Плескачевский, Ю.М. Основы технологии электроконтактного спекания наноструктурированных металлополимерных покрытий триботехнического назначения / Ю.М. Плескачевский, В.А. Ковтун // Сварка и родственные технологии. – 2013. – № 10–11. – С. 72–79.

17. Порошковая металлургия. Термины и определения : ГОСТ 17359-82.
18. Гегузин, Я.Е. Физика спекания / Я.Е. Гегузин. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Наука, 1984. – 312 с.
19. Китель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Китель. – М. : Наука, 1978. – 792 с.
20. Павлов, П.В. Физика твердого тела / П.В. Павлов, А.Ф. Хохлов. – М. : Высш. шк., 2000. – 494 с.
21. Френкель, Я.И. Кинетическая теория жидкостей / Я.И. Френкель. – Л. : Наука, 1975. – 592 с.
22. Качергин, К.А. Контактная сварка / К.А. Качергин. – Л. : Машиностроение, 1987. – 240 с.
23. Виноградов, В.М. Основы сварочного производства : учеб. пособие / В.М. Виноградов, А.А. Черепашин, Н.Ф. Шпулькин. – М. : Академия, 2008. – 272 с.
24. Бадамшин, И.Х. Способ определения модуля упругости : пат. 2226266 Рос. Федерации / И.Х. Бадамшин ; дата публ. : 06.05.2002.
25. Бадамшин, И.Х. От четырех к одному. Силы внутриатомного взаимодействия и прочность материалов / И.Х. Бадамшин. – М. : Акад. естествознания, 2014. – 89 с.
26. Порошковая металлургия и напыленные покрытия : учебник для ВУЗов / В.Н. Анцифиров и [др.] ; под ред. Б.С. Митина. – М. : Металлургия, 1987. – 792 с.
27. Кузнецик, О.О. Моделирование процесса электроимпульсного спекания порошков тугоплавких металлов на стадии упругой подпрессовки / О.О. Кузнецик // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. С. – 2010. – № 3. – С. 115–123.
28. Яворский, Б.М. Справочник по физике для инженеров и студентов ВУЗов / Б.М. Яворский, А.А. Детлаф. – М. : Наука, 1979. – 941 с.
29. Воронин, Г.Ф. Основы термодинамики / Г.Ф. Воронин. – М. : МГУ, 1987. – 192 с.
30. Бокштейн, Б.С. Диффузия в металлах / Б.С. Бокштейн. – М. : Металлургия, 1978. – 248 с.
31. Пористые проницаемые материалы : справ. изд. / под ред. С.В. Белова. – М. : Металлургия, 1987. – 335 с.
32. Порошки металлические. Определение размера частиц сухим просеиванием : ГОСТ 18318-94.
33. Порошки металлические. Методы седиментационного анализа : ГОСТ 22662-77.
34. Сызранцев, В.Н. Адаптивные методы восстановления функции плотности распределения вероятности / В.Н. Сызранцев, Я.П. Невелев, С.Л. Голофаст // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. – 2006. – Вып. № 12. – С. 3–11.
35. Вовк, А.В. Методика определения функций распределений размеров частиц для полидисперсных порошков / А.В. Вовк, В.А. Дикарев // Радиоэлектроника и информатика. – 2009. – Вып. № 3. – С. 28–32.
36. Трофименко, И.С. Определение функций распределения диаметров частиц порошковых масс по результатам наблюдений / И.С. Трофименко // Радиоэлектроника и информатика. – 2010. – Вып. № 3. – С. 31–34.
37. Попов, В.Л. Механика контактного взаимодействия и физика трения. От нанотрибологии до динамики землетрясений / В.Л. Попов. – М. : Физматлит, 2012. – 348 с.
38. Evaluating the nature of the pressure distribution in a powder in electric-impulse sintering under conditions of uniaxial two-sided elastic prepressing / О.О. Kuznechik [et al.] // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2013. – Vol. 86. – № 5. – P. 1240–1250.

Поступила 21.03.2016

## KINETIC MODEL OF TRANSITION FROM ELECTROCONDUCTIVE DISPERSION-POWDERY MEDIUM TO THE SOLID STATE IN THE FORM OF THE RESULTING POROUS MATERIAL AT ELECTROCONTACT PROCESSING

**O. KUZNECHIK**

*It is presented kinetic model, which reflects the impact electrostatic interaction of the electrical double layers available at the contact patches of the dispersed phase on the transition to the solid state of dispersion medium, the existing contact pressure and the modulus of elasticity of the material of the particles, depending on the electrostatic interaction between the atoms of the crystal lattices, and temperature. Algorithm is described allowing representing dispersion medium, consisting of various shapes and sizes of the particles, in equivalent analog of dispersion medium, consisting of spherical particles of equal diameter. This algorithm is based on sieve analysis and sedimentation analysis, Brunauer – Emmett – Teller (BET) theory and Parzen – Rosenblatt window method.*

**Keywords:** *kinetic model, electroconductive dispersion-powdery medium, porous material, an electric double layer electric-processing, algorithm, BET theory, Parzen – Rosenblatt window method.*