

2. **Справочник** по растворимости. Бинарные системы: В 3 т. – М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1961. – Т. 1. – Кн. 1. – 960 с.

3. **Термические** константы веществ: В X вып. / Акад. наук СССР. ВИНТИ. Под ред. В.П. Глушко. – М.: ПИК ВИНТИ, 1965–1982. – Вып. V. – 1972. – 340 с.

4. **Термические** константы веществ: В X вып. / Акад. наук СССР. ВИНТИ. Под ред. В.П. Глушко. – М.: ПИК ВИНТИ, 1965–1982. – Вып. XIII: (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No). – 1978. – 535 с.

5. **Рябин, В.А.** Термодинамические свойства веществ: Справочник / В.А. Рябин, М.А. Остроумов, Т.Ф. Свит. – Л.: Химия, 1977. – 392 с.

6. **Лидин, Р.А.** Справочник по неорганической химии / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреев, В.А. Молочко. – М.: Химия, 1987. – 320 с.

УДК 621.762; 621.791.92; 621.793.6

В.Г. ЩЕРБАКОВ (БНТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СПЕКАНИЯ МЕДНЫХ ВОЛОКОН ПОСЛЕ ТЕРМОДИФФУЗИОННОГО ЦИНКОВАНИЯ

В статье приведены результаты исследований некоторых особенностей механизма спекания медных волокон после термодиффузионного цинкования. Изучено структурообразование в медных волокнах после диффузионного легирования цинком и последующего спекания. Проведен анализ причин ускорения спекания медного волокна после насыщения цинком по сравнению с чистой медью.

Введение. Отходы медных волокон используют при изготовлении пористых фильтрующих материалов предварительным прессованием и последующим спеканием [1, 2]. Данные материалы подходят и для получения диффузионно-легированных (ДЛ) сплавов в подвижных порошковых средах. Переработка и утилизация данных материалов заключается в предварительном брикетировании и последующем расплавлении. Под руководством Капцевича В.М. ис-

следована и реализована на практике технология, позволяющая использовать указанные отходы в качестве материала для получения пористых фильтрующих материалов (ПФМ) [1]. Установлена целесообразность поверхностного диффузионного легирования цинком медных отходов [2]. Авторами выдвинуто предположение, что после ДЛ цинком в подвижной порошковой насыщающей среде на медном волокне формируются диффузионные цинковые слои с пониженной температурой плавления, что в свою очередь приведет к снижению энергозатрат в процессе прессования и спекания при изготовлении ПФМ.

Материалы и оборудование для исследований. В качестве исходных материалов для исследований были выбраны медные отходы, образующиеся при изготовлении электрического кабеля сечением 315–400 мкм и длиной 5–15 мм. В качестве насыщающей среды при ДЛ использовали порошок цинка. ДЛ проводили на специальной установке для ХТО металлических порошков [3]. При термодиффузионном цинковании медных волокон в порошке цинка, концентрация цинка изменялась от 1:9 % масс. до 1:1 % масс., а температура ДЛ составляла 400–420 °С при продолжительности 30 мин.

Были проведены металлографические (МИ-1, Leica DM2500 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 последующим спеканием образцов в атмосфере эндогаза при температуре спекания от 860 до 1020 °С.

Обсуждение результатов исследований. Диаграмма состояния Cu–Zn состоит из шести ветвей первичной кристаллизации фаз α , β , γ , δ , ϵ и η [4, 5]. 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. С повышением концентрации цинка в твердом растворе меди в интервале 0–35 % масс. твердость со-

ставляет 40–60 НВ. В интервале 35–50 % масс. твердость возрастает 80–100 НВ и с повышением концентрации цинка в сплаве продолжает увеличиваться. После ДЛ медных волокон по различным режимам (таблица 1) выявлено наличие диффузионных слоев различной толщины и структуры с различными значениями микротвердости по сечению волокна.

Таблица 1 – Температурно-временные параметры ДЛ медных волокон

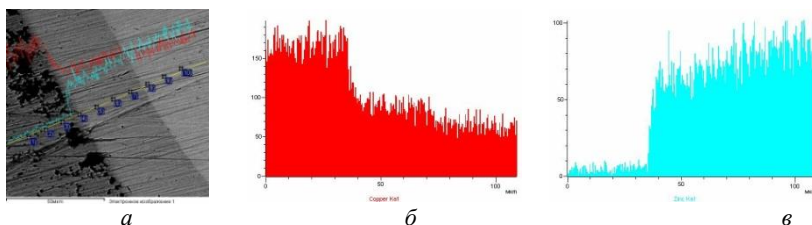
№ режима	Состав смеси, % масс.	№ режима	Состав смеси, % масс.
1	95 % Cu + 5 % Zn	4	70 % Cu + 30 % Zn
2	90 % Cu + 10 % Zn	5	60 % Cu + 40 % Zn
3	80 % Cu + 20 % Zn	6	50 % Cu + 50 % Zn

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 % масс. 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 % масс.) с микротвердостью 1020–1220 МПа. Микротвердость медной основы составляет 790–820 МПа.

При всех проведенных режимах ДЛ на медном волокне формируются диффузионные слои с микротвердостью 1100–3350 МПа. При концентрации цинка в интервале 5–20 % масс. толщина диффузионного слоя составляет 15–40 мкм. Увеличение концентрации цинка до 30–50 % повышает толщину диффузионного слоя до 60–90 мкм. Зависимость толщины диффузионных слоев после ДЛ цинком пропорциональна количеству насыщающего элемента в смеси. В медных волокнах размером 0,315–0,400 мм, обработанных в смесях с концентрацией цинка 5–20 % масс., толщина диффузионного слоя составляет 20–35 мкм. В медных волокнах размером 0,315–0,400 мм, обработанных с 30–50 % масс. цинка, формируются диффузионные слои толщиной 60–90 мкм. Диффузионный слой состоит из двух зон. Нижняя зона является твердым раствором цинка в меди с переменной концентрацией цинка 36,05–48,31 % масс. с мик-

ротвердостью 1000–1200 МПа. Верхняя зона представляет собой слоистую смесь из β -, γ -, и ε -фаз, с концентрацией цинка 58,75–62,21 % масс. с микротвердостью 1500–2700 МПа Пористость диффузионных слоев при ДЛ с минимальной концентрацией цинка составляет 1–2 % и при повышении концентрации цинка при насыщении возрастает до 4–7 %.

Спекание исходных медных волокон при температурах 850, 900 и 950 °С выявило отсутствие образования спеченного конгломерата. Спекание ДЛ волокон с 10 % Zn при температурах 850 °С и 900 °С также не приводит к формированию спеченного конгломерата. Спекание между отдельными волокнами отсутствует. При нагреве ДЛ волокна до 950 °С и выдержке в течение 1 ч в микроструктуре фиксируются локальные спеченные области. 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 (рисунок 1).



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

Рисунок 1 – Микроструктура и химический состав ДЛ волокна

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, без спе-

кания между отдельными волокнами. Нагрев до 950 °С, как и для режима с 10 % Zn, за счет градиента концентрации на поверхности медного волокна приводит к образованию областей сплава с меньшей температурой плавления. Интенсивность образования зон с пониженной температурой плавления выше, чем при режиме с 10 % Zn, что обуславливается высокой концентрацией цинка в волокне после насыщения.

Анализ микроструктуры и твердости 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 волокон с 20 % Zn до 950 °С приводит к формированию локальных спеченных конгломератов и выравниванию концентрации цинка по сечению волокна с повышением температуры. Микроструктура конгломерата из медных волокон аналогична микроструктуре α -латуни.

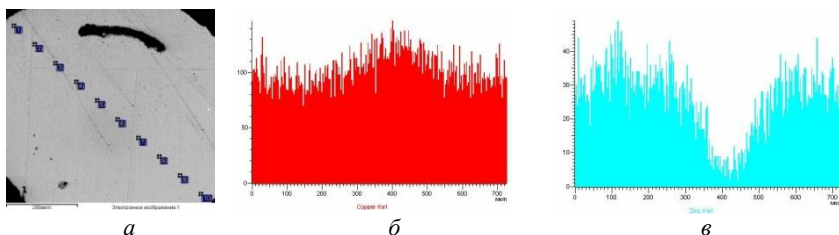
Спекание ДЛ медных волокон с 30 % Zn при температуре 850 °С не приводит к спеканию. Нагрев до 900 °С приводит к образованию укрупненной формы волокна, так как в нем присутствуют области с меньшей температурой плавления и при нагреве они укрупняются за счет сил поверхностного натяжения.

Согласно диаграмме состояния Cu-Zn, температура солидус для сплава, содержащего 30 % Zn, составляет 920–930 °С. Округление ДЛ волокна при нагреве обусловлено оплавлением диффузионных слоев и неуравновешенностью сил поверхностного натяжения. При температуре 900 °С данный процесс в ДЛ цинком 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.

Микроструктура и твердость 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 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 (рисунок 2) за счет незавершенных диффузионных процессов в волокне в процессе выдержки при температуре 850 °С, и имеющих минимальную твердость 50–55 НВ.



a – микроструктура; *б* – распределение Cu; *в* – распределение Zn

Рисунок 2 – Микроструктура и химический состав ДЛ волокна с 40 % цинка при нагреве до 850 °С и выдержке 1 ч

При нагреве ДЛ медных волокон до температуры 900 °С и последующем охлаждении фиксируется полное расплавление и последующая кристаллизация капель расплава. Твердость полученного сплава составляет 60–85 НВ. Нагрев до 950 °С и выдержка 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^1 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 сплава со структурой $\alpha+\beta$ латуни с твердостью соответственно 75–92 НВ и 147–165 НВ.

При спекании, как известно, определяющую роль играют диффузионные процессы, которые в конечном итоге приводят к увеличению относительной плотности материала. При этом протекает поверхностная диффузия, зернограничная диффузия атомов в шейке к поверхностной области с максимальной кривизной и объемная

диффузия: от границы зерен к поверхности с наибольшей кривизной и диффузия атомов внутри частиц вблизи поверхностной области с максимальной кривизной В бинарном твердом растворе замещения, которым является α -латунь, диффузионный массоперенос в объеме металла протекает по вакансионному механизму, при этом возникают потоки вакансий. Механизм спекания свидетельствует об определяющей роли поверхностной диффузии на начальной стадии и ведущей роли поверхностной диффузии на завершающих стадиях спекания.

Для анализа причин ускорения спекания в системе Cu-Zn по сравнению с чистой медью необходимо сделать оценку коэффициентов диффузии. Для меди период решетки $\lambda_{\text{Cu}} = 0,3613$ нм. Для сплава Cu-Zn атомы цинка, находящиеся на поверхности и в твердом растворе, при данной температуре являются более «горячими», чем атомы меди, поскольку для них точка плавления ниже: $T_m(\text{Zn}) = 692,5$ К, $T_m(\text{Cu}) = 1356,4$ К. Из проведенных ранее расчетов [6] установлено, что коэффициенты поверхностной и зернограничной диффузии атомов цинка в латуни будут существенно выше, чем атомов меди. Значит, при наличии цинка, растворенного в меди, процессы поверхностной и зернограничной диффузии, которые существенны только на первой и второй стадиях спекания, в латуни будут протекать быстрее, чем в чистой меди.

Установлено, 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 почти на порядок выше. Это обусловлено тем, что, во-первых, в формулу входит коэффициент примесной диффузии цинка в меди, который существенно выше, чем коэффициент самодиффузии меди, а, во-вторых, играет роль термодинамический фактор, который учитывает химическое взаимодействие атомов в твердом растворе.

Выводы. Установлено влияние концентрации цинка при термодиффузионном цинковании на спекаемость медного волокна. Зависимость толщины диффузионного слоя на медном волокне от концентрации насыщающего элемента при диффузионном легировании близка к линейной и, при регулировании концентрации цинка в интервале 5–50 % масс., на поверхности формируются диффузионные слои толщиной от 15 до 90 мкм. Теоретически установлены причи-

ны ускорения спекания диффузионно-легированных цинком медных волокон 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 второй и третьей стадиях спекания, протекает за счет взаимной диффузии по вакансионному механизму. Он описывается не парциальными коэффициентами диффузии, а коэффициентом взаимной диффузии, в которую входит не только коэффициент самодиффузии в меди, но и коэффициент примесной диффузии цинка в меди, который почти на порядок выше. Второй причиной является наличие термодинамического фактора, который связан с химическим взаимодействием атомов разных элементов в твердом растворе и приводит к существенному повышению значений коэффициента взаимной диффузии: 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.

Список литературы

1. Взаимосвязь структурных и гидродинамических свойств пористых волоконных материалов из медных отходов / В.М. Капцевич [и др.] // Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка: материалы докл. Междунар. симпозиума, Минск, 23–25 марта 2011 г. : в 2 ч. / НАН Беларуси, редкол.: П.А. Витязь. – Минск. – 2011. – Ч. 1. – С. 141–145.

2. Опыт использования диффузионно-легированных отходов медных волокон при изготовлении пористых спеченных фильтрующих материалов / В.М. Константинов [и др.] // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы 13-й Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 16–18 мая 2018 г. / НАН Беларуси [и др.]; редкол.: А.Ф. Ильющенко (гл. ред.) [и др.]. – Минск: Беларус. навука, 2018. – С. 116–117.

3. Вращающаяся электрическая печь для химико-термической обработки сыпучего материала: патент 15412 Респ. Беларусь, МПК7 F27B 7/14 / В.М. Константинов, О.П. Штемпель, В.Г. Щербаков; заявитель Бел. нац. техн. ун-т. – № а 20091415; заявл. 05.10.09;

опубл. 28.02.12 // Афіцыйны бюл. / Нац. центр інтэлектуал. уласнасці. – 2012. № 1. – С. 143.

4. **Сучков, Д.И.** Медь и ее сплавы / Д.И. Сучков. – М.: Металлургия, 1967. – 248 с.

5. **Schumann, H.** Metallographie / H. Schumann. – Klaus Cyrener...13., neubearb. Aufl. – Leipzig Dt. Verl. für Grundstoffind., 1990. – 764 p.

6. **Щербаков, В.Г.** Исследование диффузионных процессов при спекании оцинкованных медных волокон / В.Г. Щербаков, В.М. Константинов, Б.Б. Хина // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: сб. науч. тр.; в 3 кн. Кн. 1. Материаловедение / редкол.: А.В. Белый (гл. ред.) [и др.]. – Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2018. – С. 274–287.

УДК 669

**И.А. ИВАНОВ, д-р техн. наук,
Э.В. КОВАЛЕВИЧ,
И.Л. КУЛИНИЧ,
Д.В. ПРИМШИЦ (БНТУ)**

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИЦИДОВ ДЛЯ КАТОДОВ-МИШЕНЕЙ ВАКУУМНЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ИСТОЧНИКОВ

В лабораторных условиях были выполнены экспериментальные исследования процесса получения силицидов для катодов-мишеней, используемых при нанесении защитных покрытий. На первом этапе с использованием СВС-процесса получали комплексные силициды. В качестве исходных материалов использовали оксиды титана, никеля, меди и кремния из расчета получения в конечном материале минимального количества кремния. Восстановление осуществлялось за счет порошка чистого алюминия по методике, описанной в работе [1]. На рисунке 1 представлены фотографии образцов комплексного силицида, полученных восстановительной плавкой.

На следующем этапе методом высокоскоростной индукционной плавки полученные слитки силицида переплавлялись, осуществ-