

УДК 548.39.:539.2

Н.А. Бондаренко, д-р техн. наук, **В.А. Мечник**, канд. техн. наук,
М.Г. Лошак, д-р техн. наук, **М.В. Супрун**

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

КИНЕТИКА УСАДКИ ПРИ СПЕКАНИИ СПЛАВОВ Cu-Ni, Cu-Fe И Ni-Fe С ПОСЛЕДУЮЩИМ ПРЕССОВАНИЕМ

It is studied shrinkage kinetics at sintering of binary systems Cu-Ni, Fe-Cu and Fe-Ni in a usual muffle furnace with the subsequent pressing. It is shown, that the increase in pressure of pressing promotes active diffusion and to chemical processes at hot pressing. It positively tells on structure and properties of ready samples.

Введение

При горячем прессовании образцов Cu-20%Sn, Ni-47%Sn, Fe-14%Sn (здесь и далее масс. %), полученных свободным спеканием в обычных муфельных печах при температуре 800 °С в течение 60 мин, усадка проходит с различной скоростью в зависимости от прикладываемого давления и времени выдержки под давлением, а также наблюдаются диффузионные и химические процессы, влияющие на структуру и свойства получаемых сплавов; при этом энергия активации и кинетические параметры характеризуют основные моменты происходящих процессов [1].

Для технологии изготовления композиционных алмазосодержащих материалов (КАМ) на основе многокомпонентных матриц важно знать, как изменяется усадка при спекании бинарных сплавов.

Исследуем глубже усадку и ее скорость при спекании сплавов Cu-Ni, Fe-Cu и Fe-Ni в обычных муфельных печах с последующим прессованием в целях получения новых данных об энергии активации возможных процессов и кинетических параметрах в широкой области давления.

Материалы и методы исследования

Прежде всего, порошки меди, олова, никеля и железа приготовили аналогично [1]. Затем из полученных порошков приготовили шихтовые смеси трех составов: Cu-22%Ni (I), Fe-38,6%Cu (II), Fe-15%Ni (III). Соотношения Fe/Ni = 51/9 и Cu/Sn = 32/8, что соответствует составу КАМ алмаз – 51%Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn [2; 3]. Шихтовые смеси поместили в специальные пресс-формы и при комнатной температуре и начальном давлении 100 МПа получили брикеты. Полученные брикеты в этих же пресс-формах спекли в муфельной печи SNOL 7,2/130 при температуре 800 °С в течение 60 мин. Из них горячим прессованием при $p = 100$, $p = 160$ и $p = 200$ МПа получили образцы соответственно 1 – 4 (состав I), 5 – 8 (состав II), и 9 – 12 (состав III). Прессовали горячие брикеты на ручном гидравлическом прессе ПГР 400 10Т в течение 120 С с одновременной фиксацией линейной усадки $l(t)$. Для этого использовали электронный индикатор DIGICO 10 с цифровым отсчетом при шаге дискретности 0,001 мм.

По экспериментальным данным $l(t)$ рассчитали скорость относительной усадки da/dt в каждом интервале процесса с шагом 2 с. По полученным данным da/dt с использованием физических положений модели, приведенной [2], вычислили энергию активации и кинетические параметры.

Микроскопические изображения шлифов исследуемых образцов получили с помощью микроскопа МЕТАН Р-1 при увеличении 2000.

Анализ результатов

Графические зависимости линейной усадки $l(t)$ показаны на рис. 1, а, в, д и скорости относительной усадки da/dt на рис. 1, б, г, е, при горячем прессовании образцов в различных условиях.

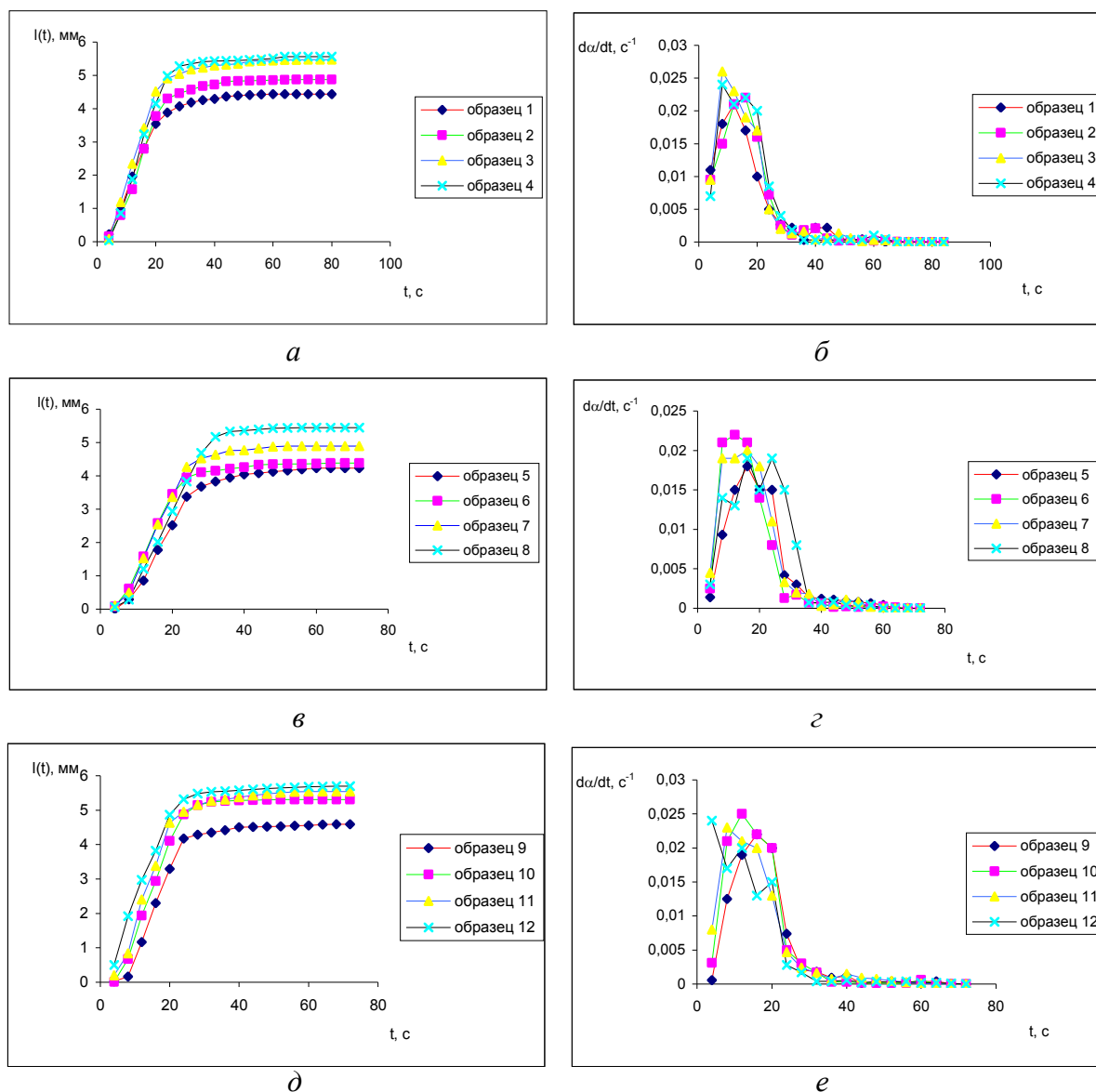


Рис. 1. Зависимости линейной усадки $l(t)$ (а, в, д) и скорости относительной усадки da/dt (б, г, е) от времени выдержки t под давлением в процессе горячего прессования исследуемых образцов

Данные анализа показывают, что линейная усадка в процессе прессования является монотонно-возрастающей функцией времени. По мере увеличения давления прессования p значения $l(t)$ увеличиваются для всех образцов (см. рис. 1, а, в, д). В то же время скорость

усадки при достижении стабильного давления является убывающей функцией. При этом во всех образцах наблюдается незначительное колебание da/dt на заключительных этапах прессования (см. рис. 1, б, г, е), как и при спекании систем Cu-Sn, Ni-Sn и Fe-Sn, [1]. Это означает, что исходные элементы в системах Cu-Ni, и Fe-Ni взаимодействуют по-разному, в результате чего происходят фазовые превращения, изменяются механизмы массопереноса, структура и свойства спекаемых образцов.

Убывание функций da/dt в процессе горячего прессования связано прежде всего с уменьшением пористости и уплотнением спекаемых материалов. Полученные результаты показывают, что в общем случае размеры пор зависят от прикладываемого давления (рис. 2).

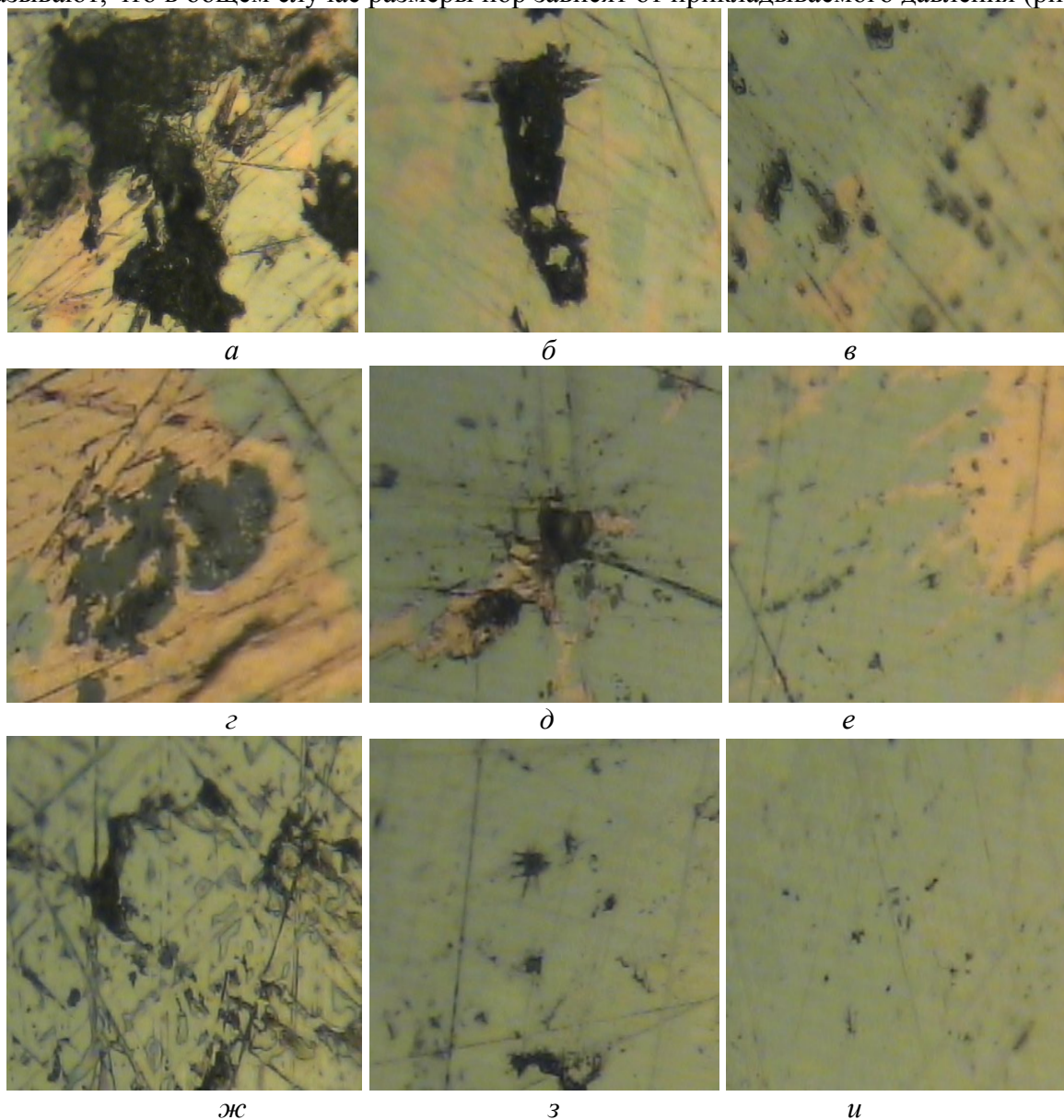


Рис. 2. Оптические изображения поверхности образцов, полученных свободным спеканием при $T=800$ °С в течении 60 мин с последующим горячим прессованием: а – $p=100$ МПа (образец 1), б – $p=160$ МПа (образец 3), в – $p=200$ МПа (образец 4), г – $p=100$ МПа (образец 5), д – $p=160$ МПа (образец 7), е – $p=200$ МПа (образец 8), ж – $p=100$ МПа (образец 9), з – $p=160$ МПа (образец 11), и – $p=200$ МПа (образец 12).

Наибольшие размеры пор наблюдаются у образцов, полученных при давлении 100 МПа (рис. 2, а, г, ж). При этом в образце 1 (система Cu-Ni) размеры пор увеличиваются до 20 мкм, а в образцах 5 (система Fe-Cu) и 9 (система Fe-Ni) не превышают соответственно 5 и

1,5 мкм. При увеличении давления прессования со 100 до 160 МПа размеры пор существенно уменьшаются (рис. 2, б, д, з). Минимальные размеры пор наблюдаются у образцов 4, 8 и 12 (рис. 2, в, д, и), полученных при давлении 200 МПа. В отличие от образцов 4 и 8, характерная особенность образца 12, состоит в том, что на поверхности шлифа поры отсутствуют. В такой ситуации физико-механические свойства полученных образцов должны различаться. Средние значения твердости этих образцов приведены в таблице. Как видим, твердость образцов существенно различается. С увеличением давления твердость всех образцов возрастает. Наименьшая твердость у образцов 1 – 4, полученных из смеси I, наибольшая – у образцов 9 – 12, полученных из смеси III.

Сравнение твердости образцов при вдавливании алмазной пирамиды

Номер образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Значения твердости по шкале HRA при нагрузке 60 кг	17	22	23	27	20	25	29	32	25	28	30	37

Из приведенных данных следует, что при горячем прессовании происходят сложные процессы, приводящие к изменению структуры и свойств спекаемых образцов. Попытаемся объяснить природу процессов, зависящую от состава и условий прессования с энергетических позиций. Для вычисления энергии активации и кинетических параметров в зависимости от скорости усадки при горячем прессовании образцов используем уравнение для обобщенного случая, когда скорость процесса контролируют диффузия и химическая реакция [2]:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = m \ln \alpha + n \ln(1 - \alpha) + \ln K_0 - \frac{E_a}{RT}, \quad (1)$$

где: da/dt – скорость усадки; $\alpha = l(t)/l(t_0)$ – относительная усадка; $l(t), l(t_0)$ – линейный размер спекаемого образца в момент времени соответственно текущий и начальный; E_a – энергия активации диффузионных и химических процессов, определяющая уровень энергетического барьера, который должен быть преодолен атомами спекаемой системы при осуществлении определенного процесса; m, n – кинетический параметр процесса, отвечающий соответственно за диффузию и химические реакции; K_0 – предэкспоненциальный фактор, определяющий частоту колебаний атомов в кристаллической решетке элемента; R – газовая постоянная; T – температура спекания.

Окончательные уравнения, выражающие взаимосвязь изучаемых физических величин на завершающих этапах процесса горячего прессования образцов, имеют следующий вид:

для образца 1

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,25} (1 - \alpha)^{0,05} \cdot 1,47 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{75}{RT}\right), \quad (2)$$

для образца 3

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,35} (1 - \alpha)^{0,28} \cdot 1,71 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{196}{RT}\right), \quad (3)$$

для образца 4

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,46} (1 - \alpha)^{0,32} \cdot 2,11 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{290}{RT}\right), \quad (4)$$

для образца 5

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,27} (1 - \alpha)^{0,08} \cdot 1,92 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{110}{RT}\right), \quad (5)$$

для образца 7

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,33} (1 - \alpha)^{0,29} \cdot 2,1 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{220}{RT}\right), \quad (6)$$

для образца 8

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,47} (1 - \alpha)^{0,31} \cdot 2,7 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{240}{RT}\right), \quad (7)$$

для образца 9

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,31} (1 - \alpha)^{0,10} \cdot 2,0 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{96}{RT}\right), \quad (8)$$

для образца 11

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,34} (1 - \alpha)^{0,35} \cdot 2,4 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{179}{RT}\right), \quad (9)$$

для образца 12

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,52} (1 - \alpha)^{0,41} \cdot 3,2 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{240}{RT}\right). \quad (10)$$

Из уравнений (2) – (10) следует, что энергия активации E_a , предэкспонента K_0 и кинетические параметры m , n в процессе горячего прессования образцов существенно различаются. Это связано с тем, что исходные элементы в системах взаимодействуют по-разному. В начальные моменты горячего прессования в системах исходные компоненты шихты сближаются и уплотняются (см. рис. 1 и 2). С момента достижения предельной усадки, когда $d\alpha/dt \rightarrow 0$, в системах происходит более тонкое (диффузионное и химическое) взаимодействие, приводящее к изменению структуры и свойств образцов.

Результаты анализа уравнения (2) показывают, что массоперенос в процессе горячего прессования образца 1 при $p = 100$ МПа определяется диффузией по границам зерен (кинетический параметр $m = 0,25$) с энергией активации $E_a = 75$ кДж/моль, близкой к энергии активации диффузии никеля по границам зерен меди $E_a = 71$ кДж/моль [4]. При увеличении давления прессования со 100 до 160 МПа в процессе прессования образца 3 массоперенос определяется как диффузией (кинетический параметр $m = 0,35$), так и химической реакцией (кинетический параметр $n = 0,28$) (см. уравнение (3)). Значение энергии $E_a = 196$ кДж/моль в уравнении (3) в отличие от $E_a = 75$ кДж/моль в уравнении указывает (2) на то, что для осуществления данного процесса системе требуется дополнительная энергия. Значения энергии активации, полученные из уравнения (3), хорошо согласуются с экспериментальными значениями энергии активации гетеродиффузии никеля в медь $E_a = 209$ кДж/моль при температуре 800 °С [5].

Сравнение экспериментально определенной энергии активации объемной диффузии никеля в медь $E_a = 297$ кДж/моль с $E_a = 290$ кДж/моль, полученной из уравнения (4), показало хорошее согласование. Это дает основание полагать, что при $p = 200$ МПа в процессе спекания образца 4 происходят объемные диффузионные процессы. Значение же кинетического параметра $n = 0,32$ в отличие от $n = 0,28$ в уравнении (3) свидетельствует о влиянии химических процессов. Отметим, что увеличение предэкспоненты от $1,47 \cdot 10^{13}$ до $2,11 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ в этих уравнениях означает, что при увеличении давления горячего прессования частота колебаний атомов в кристаллической решетке повышается, позволяя им преодолевать энергетические барьеры, и как следствие способствует активной диффузии между элементами.

Продолжая анализировать энергетическое состояние при спекании системы Fe-Cu отметим, что значения энергии $E_a = 110, 220$ и 240 кДж/моль, полученные из уравнений соот-

ответственно (5), (6) и (7), близкие к экспериментальным данным для энергии активации диффузии по границам зерен меди по железу $E_a = 117$ кДж/моль [6], энергии активации объемной диффузии железа в медь $E_a = 217$ кДж/моль [6] и гетеродиффузии меди в α – железо $E_a = 247$ кДж/моль [7]. Относительно большие значения кинетических параметров m , n и K_0 в уравнениях (5) – (7) в отличие от аналогичных параметров, полученных в уравнениях (2) – (4), указывают на то, что при спекании образцов 5, 7 и 8 создаются более благоприятные условия для протекания диффузионных и химических процессов в отличие от образцов системы Cu-Ni.

Значения энергии $E_a = 96, 179$ и 240 кДж/моль, полученные из уравнений соответственно (8), (9) и (10), хорошо согласуются с экспериментальными данными для граничной энергии $E_a = 99$ кДж/моль и объемной диффузии $E_a = 234$ кДж/моль никеля в сплаве Fe-10%Ni при температуре 800 °C [8], и гетеродиффузии никеля в α – железо $E_a = 234$ кДж/моль [9]. Увеличение значений кинетического параметра n в уравнениях (9) и (10) в отличие от значения аналогичного параметра, полученного в уравнении (8), означает, что при увеличении давления прессования создаются благоприятные условия для диффузии растворенного элемента, т. е. никеля, на что и потребовалась системе дополнительная энергия. Доминирующая роль энергии активации в уравнениях (9) и (10) приводит к одновременному увеличению предэкспоненциального множителя K_0 .

Таким образом, полученные данные показывают, что энергия активации и кинетические параметры чувствительны к изменению химического состава и давления при горячем прессовании исследуемых образцов.

Выводы

1. Установлено, что при горячем прессовании образцов Cu-Ni, Fe-Cu и Fe-Ni, полученных свободным спеканием брикетов в муфельной печи, наблюдается граничная, объемная и гетеродиффузия между элементами.
2. Увеличение давления прессования создает благоприятные условия для протекания объемной диффузии, что позитивно влияет на структуру и свойства полученных образцов.
3. Полученные данные можно использовать при расшифровке энергии активации и кинетических параметров в условиях спекания многокомпонентных алмазосодержащих материалов, используемых в буровом и камнеобрабатывающем инструменте.

Литература

1. Уплотнение сплавов Cu-Sn, Ni-Sn и Fe-Sn, полученных спеканием в муфельной печи с последующим прессованием/Н.А. Бондаренко, В.А. Мечник, М.В. Супрун, и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сборник научных трудов. – К.: Изд-во ИСМ им. В.Н. Бакуля. НАН Украины, 2008. – Вып. 11
2. Физико-математическое моделирование процессов спекания многокомпонентных алмазосодержащих композиций. 1. Математическая модель /Н.В. Новиков, Н.А. Бондаренко, В.А. Мечник, А.Н. Жуковский // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. 7. – № 3. – С. 71 – 77.
3. Физико-математическое моделирование процессов спекания многокомпонентных алмазосодержащих композиций. 2. Физико-химические особенности формирования структуры и свойств / Н.В. Новиков, Н.А. Бондаренко, О.Г. Кулик и др. // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. 7. – № 3. – С. 79 – 87.
4. Кристалл М.А., Выбойщик М.А., Левин Д.М. Образование дислокаций в диффузионной зоне и диффузия по дислокациям // Диффузионные процессы в металлах. – Тула: Изд-во ТПИ. – 1973. – С. 184 – 210.
5. Диффузия никеля в меди, армированной вольфрамом /А.М. Блинкин, Л.С. Ожигов, В.В. Воробьев, В.Е. Семененко // ФММ. – 1970. – Т. 29. – № 3. – С. 615 – 618.

6. Лазарев В.А., Голиков В.М. Диффузия меди в железе и его сплавах // ФММ. – 1970. – Т. 29. – № 3. – С. 598 – 602.
7. Л.Н. Лариков, В.И. Исайчев Диффузия в металлах и сплавах: Справочник. Структура и свойства металлов и сплавов. К.: Наук. думка. – 1987. – 510 с.
8. Земский С.В., Львов В.С., Макашова Л.С. Самодиффузия никеля в сплавах – никель-железо // ФММ. – 1976. – Т. 41. – № 4. – С. 775 – 781.
9. Hirano K.J., Cohen M., Averbach V.L. Diffusion of nickel into iron // Acta met. – 1961. – 9. – № 5. – P. – 440 – 445.

Поступила 08.07.08