

УДК 548.39.:539.2

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

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

ЗАКОНОМЕРНОСТИ УСАДКИ ПРИ СПЕКАНИИ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ ОБРАЗЦОВ ИЗ ПОРОШКОВ Cu, Ni и Fe

Regularity of a shrinkage and shrinkage velocity are explored at caking of the single-component samples from powders of cuprum, nickel and iron with the subsequent pressing. It is shown, that the forging pressure is the major factor influencing passing of given process, and activation energy and kinetic parameters characterize all its key moments.

Введение

Перспектива создания буровых и режущих инструментов из композиционных алмазосодержащих материалов (КАМ) с высокими требованиями по структуре и эксплуатационным свойствам, расширение областей их использования требует исследования сущности процессов, происходящих между исходными элементами при спекании.

В [1; 2] построена математическая модель для описания энергетического состояния КАМ состава алмаз – 51Fe-32Cu-9Ni-8Sn и алмаз – 49,98Fe-31,36Cu-8,82Ni-7,84Sn-2,0CrB₂ (здесь и далее масс. %) при горячем прессовании и спекании с последующим прессованием. Оригинальность такой модели состоит в том, что скорость усадки в ней представлена произведением обобщенной константы скорости $K_a(T, p)$, одновременно зависящей от температуры T и прикладываемого давления p , и модельной функции $f(\alpha, t)$, удовлетворяющей условию зависимости двух кинетических параметров m и n , ответственных соответственно за диффузию и химические реакции. По полученным в [1; 2] уравнениям можно определить энергию активации возможного процесса и кинетические параметры в спекаемой системе при усредненных во времени значениях T и p . Это обстоятельство не позволяет вычислить истинные значения рассматриваемых кинетических констант в моменты, происходящих при спекании фазовых превращений и структурных изменений. Кроме того, анализ полученных результатов существенно усложняется вследствие взаимовлияния исходных элементов на кинетику данных процессов.

Для получения такой информации необходимо сначала детально изучить усадку и скорость усадки при спекании образцов, полученных из отдельных элементов композита, а затем кинетику данного процесса при спекании образцов из комбинации двух, трех и более элементов. Полученные результаты следует сравнивать при последовательном переходе от простых систем до более сложных. Такой подход позволит представить картину происходящих процессов и глубже понять физический смысл энергии активации и кинетических параметров при спекании КАМ, применяемого в технологии породоразрушающего инструмента.

Цель настоящей работы – изучить влияние условий прессования на кинетику усадки образцов, полученных после свободного спекания брикетов из порошков меди, никеля и железа – после спекания в муфельной печи. Особое внимание уделяется расшифровке сущности кинетических констант в конкретных условиях прессования.

Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов использовали порошки меди ПМС-1 (ГОСТ 4960-75), никеля (ГОСТ 9722-79) и железа (ГОСТ 9848-86). Порошки каждого из этих металлов подвергали механической обработке в барабанной мельнице с использованием размольных тел (шаров) из высокоплотной алюмооксидной керамики в режиме сухого помола (без добавления поверхностно-активных веществ). Скорость вращения барабана составляла 200 об./мин, что обеспечивало ударно-сдвиговой режим воздействия шаров на порошки. Соотношение масс шаров и порошков составляло 10:1, время обработки – 10 ч. Размеры частиц не превышали 5 мкм.

Определенное количество приготовленных порошков поместили в жаростойкие пресс-формы, предварительно смазанные раствором из коллоидного графита, прессовали при комнатной температуре и начальном давлении 100 МПа. Полученные прессовки подвергали свободному спеканию при температуре 800 °С в муфельной печи SNOL 7,2/130 в течение 60 минут. Медные брикеты прессовали при $p = 100$ МПа (образец 1), $p = 130$ МПа (образец 2), $p = 160$ МПа (образец 3) и $p = 200$ МПа (образец 4). Брикеты из порошка никеля прессовали при $p = 100$ МПа (образец 5) и $p = 130$ МПа (образец 6), а из порошка железа – при $p = 100$ МПа (образец 7), $p = 130$ МПа (образец 8), $p = 160$ МПа (образец 9), $p = 200$ МПа (образец 10). Прессовали горячие брикеты с помощью ручного гидравлического пресса ПГР 400 10Т в течение 60 – 90 с с одновременной записью линейной усадки $l(t)$. Для записи $l(t)$ использовали электронный индикатор DIGICO 10 с цифровым отсчетом при шаге дискретности 0,001 мм.

По видеозаписи линейной усадки $l(t)$ рассчитывали с использованием кубических сплайн-функций скорость усадки da/dt в каждом интервале процесса с шагом 2 с.

По полученным данным da/dt с использованием модели, приведенной в [1], вычисляли энергию активации и кинетические параметры на заключительном этапе прессования.

Структуру образцов исследовали с помощью микроскопа МЕТАН Р-1 $\times 2000$, оснащенного видеокамерой КОСОМ.

Анализ результатов

Результаты экспериментов показали, что брикеты, полученные из порошков меди, никеля и железа при свободном спекании в муфельной печи при температуре 800 °С в течение 60 мин, усадки практически не дают. Наблюдается незначительное расширение линейных размеров (максимальные значения линейной усадки некоторых образцов не превышали 0,5 мм). В то же время при спекании таких же образцов с последующим прессованием происходит существенная усадка (рис. 1 а, в, д). Как видим $l(t)$ увеличивается по мере увеличения прикладываемого давления при прессовании образцов из меди (рис. 1, а), никеля (рис. 1, в) и железа (рис. 1, д). В начальные моменты времени усадка происходит с возрастающей скоростью для всех образцов (рис. 1, б, г, е). Это связано, прежде всего с технологическими особенностями используемого пресса (давление выходит на установившийся режим в течение 15 – 30 с).

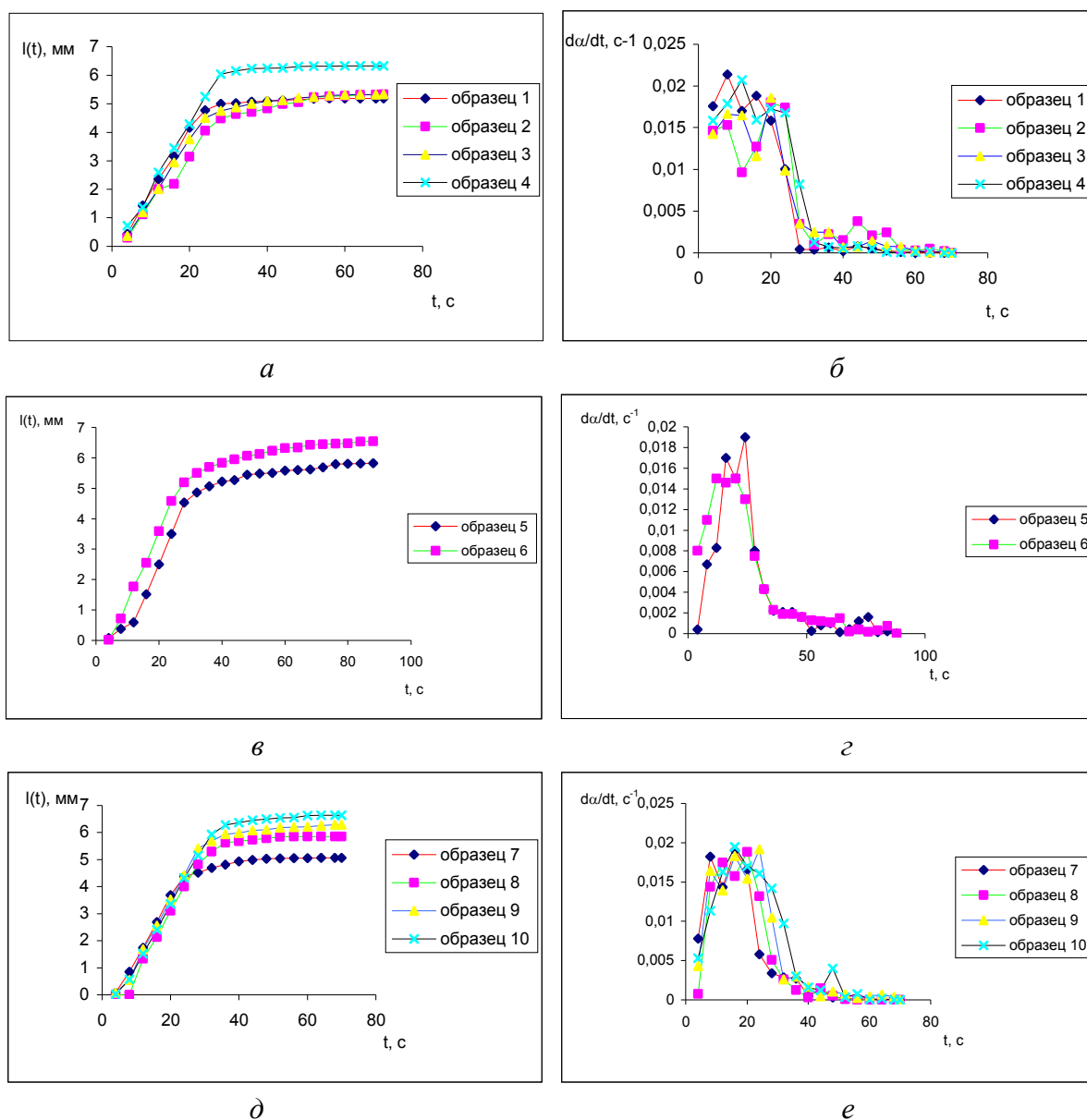


Рис. 1. Зависимости линейной усадки (а, в, д) и скорости относительной усадки (б, в, е) от времени в процессе прессования образцов, полученных свободным спеканием брикетов из порошков меди (а, б), никеля (в, г) и железа (д, е) при различном давлении

На последующих фрагментах процесса с момента стабилизации давления прессования усадка начинает происходить с затухающей скоростью da/dt . На заключительном этапе прессования наблюдается незначительное колебание da/dt (см. рис. 1, б, г, е). Это связано с различием физико-механических свойств применяемых порошков, сложным механизмом уплотнения, сменой механизма массопереноса и как следствие, происходящими при прессовании структурными изменениями.

Из рис. 2 и 3, на которых показаны микроскопические изображения поверхности шлифов, отчетливо видно, что структуры исследуемых образцов существенно различаются.

Характерная особенность образца, полученного из порошка меди при спекании без применения последующего прессования, состоит в том, что на его поверхности имеются крупные поры (см. рис. 2).

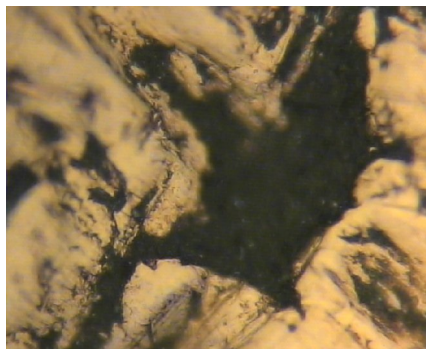


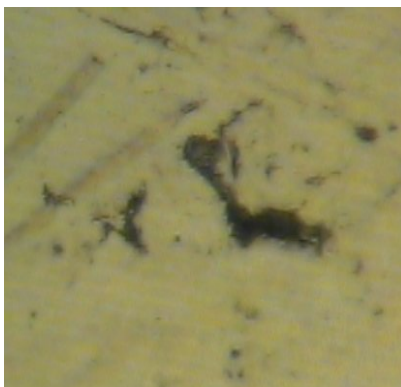
Рис. 2. Микроскопическое изображение поверхности образца, полученного свободным спеканием брикета из порошков меди, $\times 2000$



a



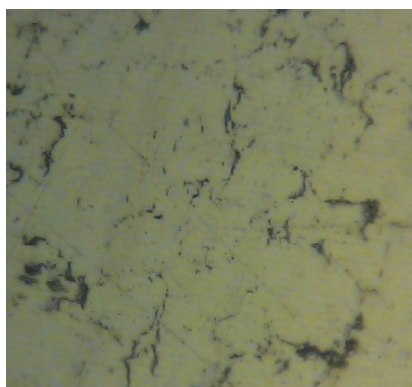
б



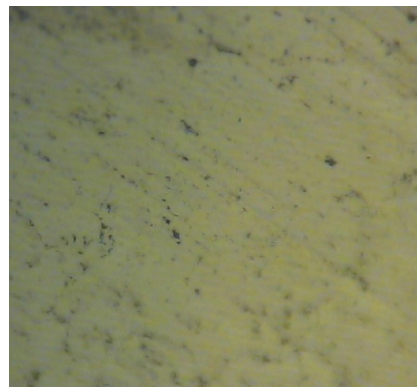
в



г



д



е

Рис. 3. Микроскопические изображения поверхностей образцов, полученных свободным спеканием с последующим прессованием брикета из порошков: меди при $p = 100$ МПа (*a*) и $p = 200$ МПа (*б*); никеля при $p = 100$ МПа (*в*) и $p = 130$ МПа (*г*); железа при $p = 100$ МПа (*д*) и $p = 200$ МПа (*е*), $\times 2000$

Применение давления при прессовании таких образцов после их спекания способствует к существенному уменьшению размеров пор и их залечиванию (см. рис. 3, а, б). Аналогичная картина наблюдается у образцов, полученных из порошков никеля (см. рис. 3, в, г), и железа (см. рис. 3, д, е) в процессе их прессования после спекания при различных давлениях.

Из приведенных данных следует, что при горячем прессовании брикетов из порошков меди, никеля и железа после их спекания в муфельной печи происходит значительная усадка, изменяются механизмы массопереноса и как следствие структура образца.

Попытаемся объяснить причины изменения этих процессов с энергетических позиций. Согласно [1] обобщенное уравнение, выражающее взаимосвязь энергии активации, кинетических параметров и скорости усадки при горячем прессовании исследуемых образцов, имеет вид

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

или в логарифмической форме

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = m \ln \alpha + n \ln(1-\alpha) + \ln K_0 - \frac{E_a}{RT}. \quad (2)$$

где $d\alpha/dt$ – скорость усадки; $\alpha = l(t)/l(t_0)$ – относительная усадка; $l(t)$, $l(t_0)$ – линейные размеры спекаемого образца в момент времени соответственно текущий и начальный; K_0 – предэкспоненциальный фактор, характеризует частоту колебаний атомов в кристаллической решетке определенного элемента; R – газовая постоянная; T – температура; E_a – энергия активации диффузионных и химических процессов, определяющая уровень энергетического барьера, который должен быть определен атомами системы при осуществлении того или иного процесса; m , n – показатели степени, имеющие смысл кинетических параметров процесса, m отвечает за диффузию, n – за химические процессы.

Предпринятое исследование сводится к вычислению кинетических констант E_a , K_0 , m и n в уравнениях (1) и (2), удовлетворяющих экспериментальные данные скорости усадки при горячем прессовании исследуемых образцов после их спекания в муфельной печи. Окончательные уравнения для описания данного процесса имеют следующий вид:

для образца 1

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,33} (1-\alpha)^{0,0050} 1,25 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{80}{RT}\right), \quad (3)$$

для образца 4

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,5} (1-\alpha)^{0,001} 1,65 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{200}{RT}\right), \quad (4)$$

для образца 5

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,3} (1-\alpha)^{0,002} 1,4 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{87}{RT}\right), \quad (5)$$

для образца 6

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,54} (1-\alpha)^{0,022} 2,1 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{259}{RT}\right), \quad (6)$$

для образца 7

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,37} (1-\alpha)^{0,003} 1,6 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{125}{RT}\right), \quad (7)$$

для образца 10

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,55} (1-\alpha)^{0,010} 2,7 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{270}{RT}\right). \quad (8)$$

Из результатов анализа уравнения (3) следует, что массоперенос при прессовании образца 1 при $p = 100$ МПа характеризуется энергией активации $E_a = 80$ кДж/моль с кинетическим параметром $m = 0,33$, близкой к энергии активации пограничной диффузии для меди ($E_a = 79$ кДж/моль) [3]. Значение второго кинетического параметра $n = 0,005$ в этом уравнении дает основание полагать, что при прессовании этого образца отсутствуют химические процессы между частицами меди. Массоперенос же при прессовании образца 2 при $p = 200$ МПа, в отличие от образца 1, характеризуется энергией активации $E_a = 200$ кДж/моль (см. (4)), близкой к энергии активации самодиффузии меди по объему зерен ($E_a = 205$ кДж/моль) [4]. Отличие такой ситуации от предыдущей, когда значение E_a было меньше, заключается в высокой уплотняемости исходных частиц. Поэтому системе при спекании образца 2 потребовалась дополнительная энергия. Характерной особенностью уравнений (3) и (4) является также то, что увеличение энергии активации E_a с 80 до 200 кДж/моль сопровождается увеличением предэкспоненциального фактора K_0 с $1,25 \cdot 10^{13}$ до $1,65 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. При этом эффект от энергии активации безусловно преобладает при прессовании. Это связано с тем, что усиление давления увеличивает не только молекулярную массу и плотность образца, но и скорость диффузии. Тем более что значение кинетического параметра $m = 0,5$ в уравнении (4) в отличие от уравнения (3), где $m = 0,33$, указывает на объемные диффузионные процессы, которые зависят и от частоты колебаний атомов в кристаллической решетке, т. е. определяются свойствами непосредственно решетки.

При прессовании образцов 5 и 6, полученных свободным спеканием спрессованных брикетов из порошков никеля, значения $E_a = 87$ кДж/моль в уравнении (5) и $E_a = 259$ кДж/моль в уравнении (6) хорошо сочетаются с экспериментальными данными соответственно для диффузии никеля граничной ($E_a = 85$ кДж/моль) [5] и объемной ($E_a = 279$ кДж/моль) [4].

Результаты анализа уравнения (7) показывают, что массоперенос при прессовании образца 7, полученного спеканием с последующим прессованием при $p = 100$ МПа характеризуется энергией $E_a = 125$ кДж/моль с кинетическим параметром $m = 0,37$, близкой к энергии активации для поверхностной диффузии для железа $E_a = 130$ кДж/моль [3]. При усилении давления прессования от 100 до 200 МПа происходит увеличение E_a с 125 до 270 кДж/моль (см. уравнение (8)), что хорошо совпадает с экспериментальными данными для самодиффузии в железе ($E_a = 289$ кДж/моль) [6]. Важным при этом является также то, что в этом случае значение кинетического параметра $m = 0,55$ указывает на объемные диффузионные процессы.

Характерная особенность числовых данных заключается в то, что значение предэкспоненты K_0 в уравнениях (3) – (8) превышает частоту Дебая для меди ($0,66 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$), никеля ($0,78 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$) и железа ($0,87 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$). Это обстоятельство указывает на то, что атомы в кристаллической решетке элементов в процессе прессования образцов после спекания при температуре 800 °С находятся в сильно возбужденном состоянии, что не противоречит физическому смыслу, а свидетельствует о вкладе прикладываемого давления на кинетику происходящих процессов и структуру спекаемых образцов.

Выводы

1. Давление прессования, применяемое после спекания образцов в муфельной печи, является важнейшим фактором, влияющим на усадку и скорость усадки. По достижении предельного давления усадка происходит с затухающей скоростью для всех образцов.
2. Массоперенос при горячем допрессовании образцов определяется самодиффузией элементов как по поверхности, так и по размеру зерен. С увеличением давления прессования создаются благоприятные условия для объемной диффузии, ускоряющей процесс, что способствует дополнительному уплотнению исходных частиц и улучшению структуры получаемых образцов.
3. Энергия активации E_a и кинетические параметры K_0 , m и n характеризуют все ключевые моменты данного процесса.

4. Полученные результаты могут быть использованы при анализе процессов, влияющих на структуру и свойства композиционных алмазосодержащих материалов при их изготовлении.

Литература.

1. 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.
2. Феноменологическая модель спекания сверхтвердых композиционных алмазосодержащих материалов. Н.В. Новиков, В.А. Мечник, А.Н. Жуковский, Н.А. Бондаренко, В.Н. Ткач // Доп. НАН України. – 2003. – № 10. – С. 102 – 104.
3. Neumann G., Neumann G.M. Surface self – diffusion of metals / F.H. Wohlibier. – Switzerland: Diffusion Information Center, 1929. – 130 p.
4. Свойства элементов. В 2 ч. Ч. 1. Физические свойства: Справочник. – М.: Металлургия, 1976. – 600 с.
5. Bonzel H.P., Latta E.E. Surface self – diffusion on Ni (100): temperature dependence and directional anisotropy // Surface Sci. – 1978. – 76. – № 2. – P. 275 – 295.
6. Hettiche G., Mehrer H., Maier K. Self – diffusion in ferromagnetic α – iron // Ser. met. – 1977. – 11. – № 9. – P. 795 – 802.

Поступила 25.06.08