

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, **Д.Л. Коростышевский**

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

## **УПЛОТНЕНИЕ СПЛАВОВ Cu-Sn, Ni-Sn И Fe-Sn, ПОЛУЧЕННЫХ СПЕКАНИЕМ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ПРЕССОВАНИЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИХ В ПОРОДОРАЗРУШАЮЩЕМ ИНСТРУМЕНТЕ**

*It is studied shrinkage kinetics at sintering of binary systems Cu-Sn, Ni-Sn and Fe-Sn in a usual muffle furnace with the subsequent pressing. The reasons of change of velocity of shrinkage are discussed at sintering of the samples gained on the basis of these systems, under various requirements. It is shown, that the activation energy and the kinetic parameters characterize the key moments of the given process.*

### **Актуальность**

В обзорных статьях [1, 2] проведен анализ основных кинетических уравнений спекания материалов в изотермических и неизотермических условиях и дана их физическая интерпретация с целью разработки теоретического подхода для анализа происходящих процессов в композиционных алмазосодержащих материалах (КАМ) для породоразрушающего инструмента. В них отмечалось так же, что кинетическое описание как способ подхода к явлениям, так и способ расчета технологических параметров является эффективным для рассмотрения энергетического состояния многокомпонентных композитов алмаз-51Fe-32Cu-9Ni-8Sn и алмаз-49,98Fe-31,36Cu-8,2Ni-7,84Sn-2CrB<sub>2</sub> (здесь и далее масс. %).

Для получения такой информации необходимо четко знать скорость усадки при спекании образцов, полученных из отдельных элементов композита, затем из комбинации двух, трех и более элементов [3]. Полученные результаты следует сравнить. Такой подход позволит представить картину происходящих процессов при спекании КАМ и глубже осмыслить физический смысл энергии активации и кинетических параметров. Там же показано, что при спекании однокомпонентных образцов из порошков меди, никеля и железа давление и время выдержки под давлением являются важнейшими факторами, влияющими на скорость усадки, а энергия активации и кинетические параметры характеризуют все ключевые моменты горячего прессования.

В настоящей работе проведены исследования кинетики уплотнения сплавов Cu-Sn, Ni-Sn и Fe-Sn, полученных спеканием в муфельной печи с последующим прессованием.

### **Материалы и методы исследования**

В качестве исходных материалов использовали порошки меди ПМС-1 (ГОСТ 4960-75), олова ПО1 (ГОСТ 9723-73), никеля (ГОСТ 9722-79) и железа (ГОСТ 9849-86). Порошки каждого из металлов подвергали механической обработке в барабанной мельнице с использованием размольных шаров из высокоплотной алюмооксидной керамики в режиме сухого помола.

Частота вращения барабана составила 200 об/мин, что обеспечивало ударно-сдвиговой режим воздействия шаров на порошки. Соотношение массы шаров к массе порошков составляло 10:1, время обработки – 10 ч. Размеры приготовленных частиц не превышали 5 мкм. Из полученных порошков готовили шихтовые смеси трех составов: Cu-20%Sn(I), Ni-47%Sn(II) и Fe-13,5%Sn(III). Соотношение Fe/Ni = 51/9 и Cu/Sn = 32/8, что соответствует составу КАМ, исследуемого в [4, 5]. Шихтовые смеси помещали в жаропрочные пресс-формы, подпрессовывали при комнатной температуре и начальном давлении 100 МПа. Полученные брикеты в пресс-формах спекали в муфельной печи SNOL 7,2/130 при температуре 800 °С в течение 60 мин с последующим горячим прессованием.

Из брикетов состава I после горячего прессования при  $p = 100, 130, 160$  и  $200$  МПа получили образцы соответственно 1 – 4, (состав II) образцы 5 – 8, (состав III) образцы 9 – 12. Прессование горячих брикетов проводили с помощью ручного гидравлического пресса ПГР 400 10Т в течение 100 с одновременной фиксации линейной усадки  $l(t)$ . Для этого использовали электронный индикатор DIGICO 10 с цифровым отсчетом при шаге дискретности 0,001 мм.

По экспериментальным данным  $l(t)$  с использованием кубических сплайн-функций рассчитали скорость относительной усадки  $da/dt$  в каждом интервале процесса с шагом 2 с. По полученным данным  $da/dt$  с использованием физических положений модели [4] определяли энергию активации и кинетические параметры в процессе горячего прессования. Расшифровку физического смысла энергии активации и кинетических параметров проводили сравнением полученных результатов с данными работы, посвященной исследованию энергетического состояния при спекании однокомпонентных образцов из Cu, Ni и Fe [3].

Микроскопические снимки поверхности шлифов, выполненных шлифованием и полированием исследуемых образцов, получили с помощью микроскопа МЕТАН Р-1 при увеличении 2000.

#### **Анализ результатов**

Экспериментальные данные линейной усадки  $l(t)$  (рис. 1, а, в, д) и расчетные – скорости относительной усадки  $da/dt$  (рис. 1, б, г, е) в процессе горячего прессования образцов, полученных свободным спеканием брикетов составов I – III в муфельной печи при температуре 800 °С в течение 60 мин показаны на рис. 1. Их анализ показывает, что кривые  $l(t)$  являются монотонно-возрастающими функциями для всех образцов. При увеличении давления прессования линейная усадка возрастает. При этом линейная усадка образцов 1 – 4 состава I (рис. 1, а) имеет больше, чем для образцов 5 – 8 состава II (рис. 1, в) и образцов 9 – 12 состава III (рис. 1, д). Это связано с отличием физико-механических свойств порошков меди от аналогичных свойств никеля и железа, а также природой взаимодействия элементов.

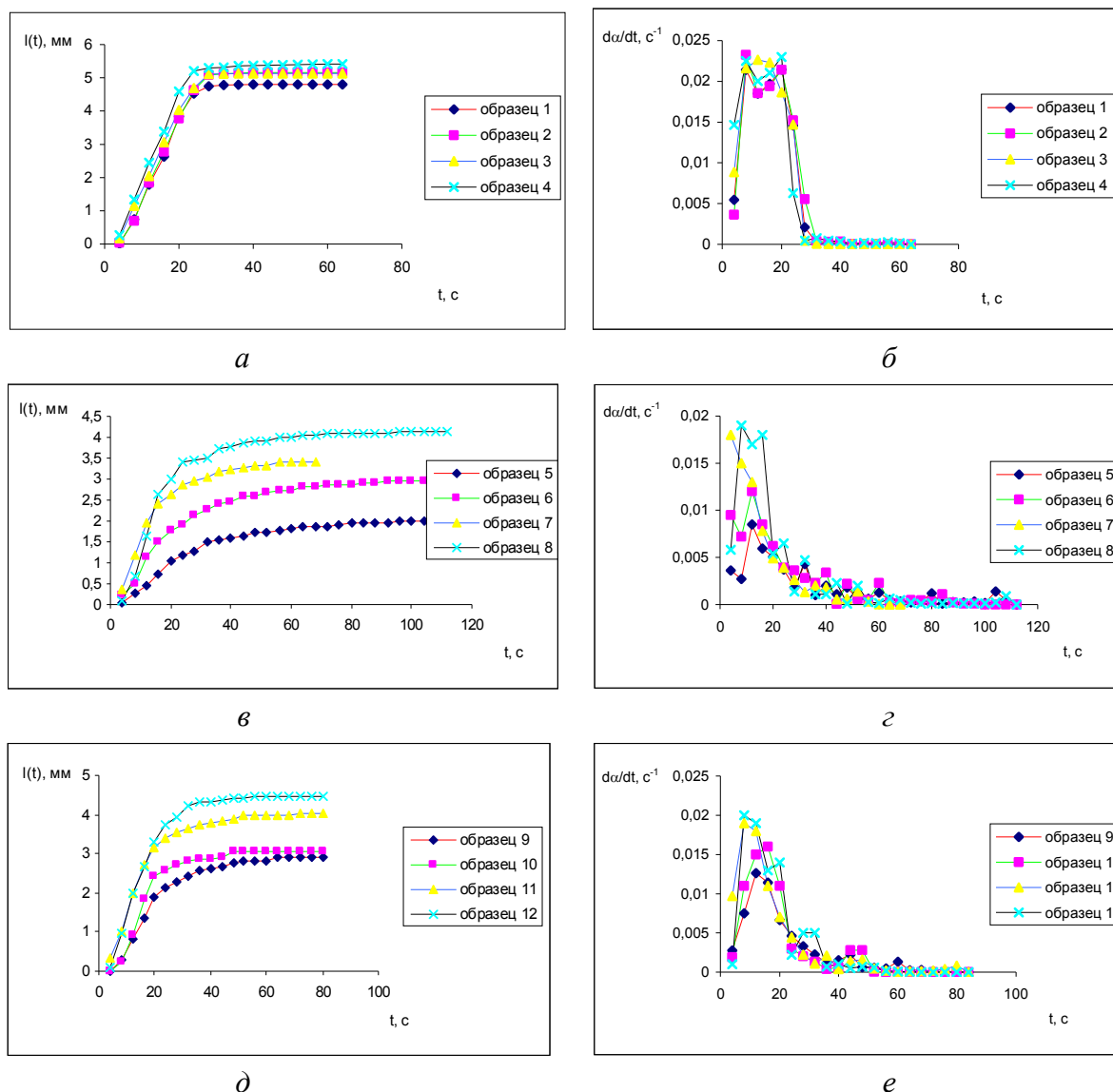


Рис. 1. Графические зависимости линейной усадки  $l(t)$  (а, в, д) и скорости относительной усадки  $da/dt$  (б, г, е) от времени выдержки  $t$  при горячем прессовании

Из приведенных данных следует, что линейная усадка в процессе горячего прессования зависит от прикладываемого давления  $p$  и времени выдержки  $t$  под давлением. В начальные моменты времени усадка происходит с возрастающей скоростью (см. рис. 1, б, г, е). Отметим, что на этих фрагментах процесса наблюдаются кратковременные отклонения  $da/dt$ . Последнее обстоятельство является следствием неравномерного давления при увеличении нагрузки на этих фрагментах. На последующих этапах процесса с момента стабилизации  $p$  усадка осуществляется с затухающей скоростью. Сравнительно большие колебания значений скорости усадки для образцов 5 – 8 состава II и 9 – 12 состава III в отличие от образцов 1, 2, 3, 4 состава I (см. соответственно рис. 1, г, е, б) связаны с характером уплотнения, сменой механизма массопереноса и дальнейшим взаимодействием исходных элементов в каждой из рассматриваемых систем.

Отметим, что уплотнение, т. е. убыль функции  $da/dt$  в процессе горячего прессования протекает не только за счет перемещение твердых частиц меди, никеля и железа под влиянием поверхностного натяжения жидкости, полученной плавлением олова на стадии свободно-

го спекания, но и за счет диффузии между исходными элементами, влияющими на структуру и свойства образцов.

Из данных рис. 2, где показаны микроскопические изображения поверхности шлифов полученных образцов, отчетливо видно, что их структуры существенно различаются. Из результатов анализа следует, что на поверхности шлифа образца 1 состава I, полученного при давлении 100 МПа, имеются поры (см. рис. 2, а). При увеличении давления горячего прессования со 100 до 160 МПа размеры пор уменьшаются (см. рис. 2, б) и практически заживают при давлении прессования 200 МПа (см. рис. 2, в). Аналогичная картина наблюдается для образцов 5, 7, 8 состава II (см. рис. 2, г, д, ж) и 9, 11, 12 состава III (см. рис. 2, з, и). Отличительная особенность образцов 5 – 9, 11, 12 состоит в том, что поры на их поверхности крупнее, чем поры в образцах 1, 3, 4. Это связано с отличием упругих и пластических свойств используемых порошков.

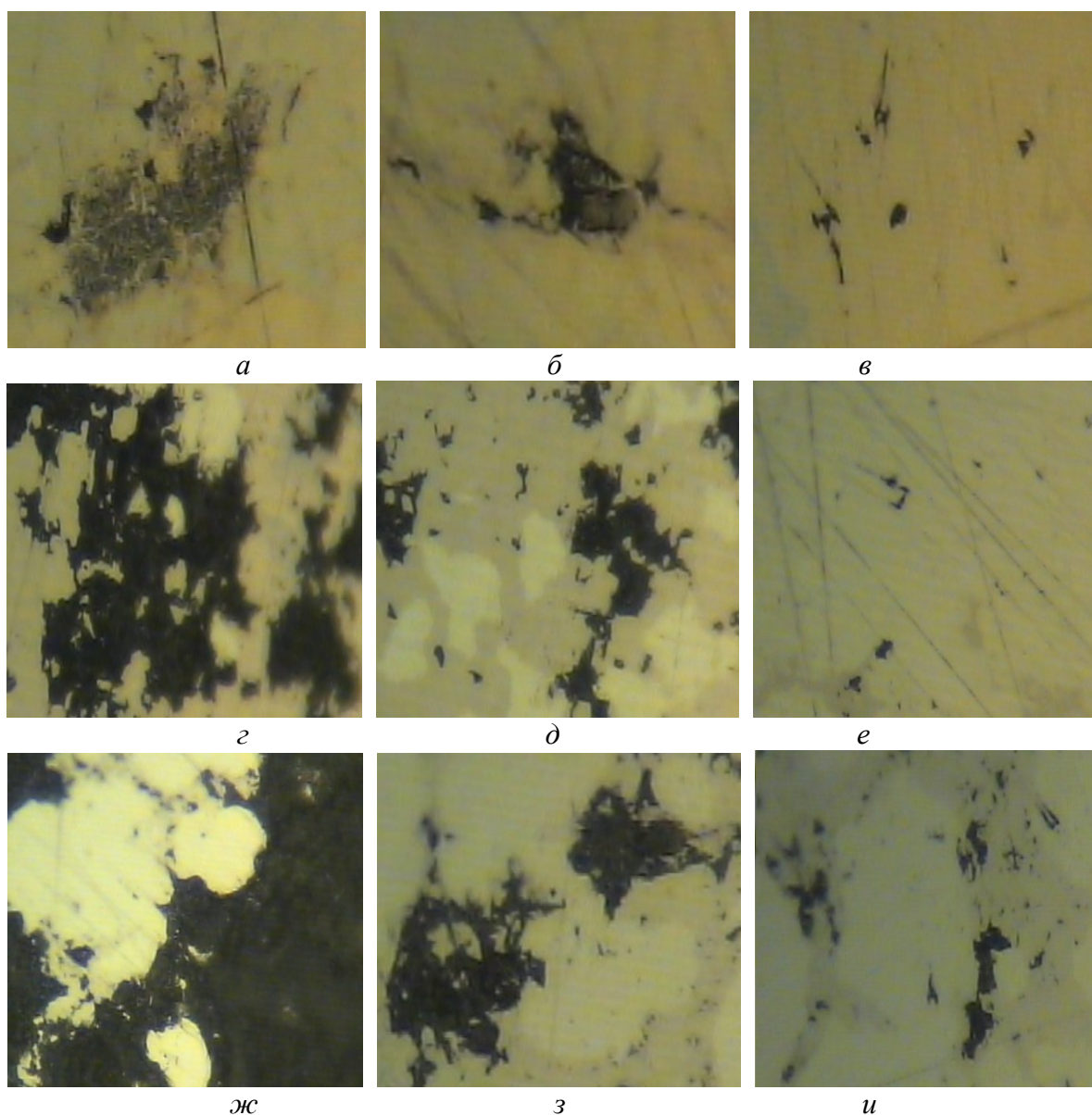


Рис. 2. Оптические изображения поверхности образцов, полученных свободным спеканием при  $T=800$  °С в течении 60 мин с последующим горячим прессованием: а –  $p=100$  МПа (образец 1), б –  $p=100$  МПа (образец 1), в –  $p=160$  МПа (образец 3), г –  $p=200$  МПа (образец 4), д –  $p=100$  МПа (образец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

Для вычисления энергии активации возможных процессов и кинетических параметров по скорости относительной усадки при горячем прессовании образцов используем уравнение [4]

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

где:  $da/dt$  – скорость усадки;  $\alpha = l(t)/l(t_0)$  – относительная усадка;  $l(t)$ ,  $l(t_0)$  – линейные размеры 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, действующий на соответственно диффузию и химические реакции;  $K_0$  – предэкспоненциальный фактор, в данном случае определяет частоту колебаний атомов в кристаллической решетке элемента;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура спекания.

Окончательные уравнения, выражающие взаимосвязь изучаемых физических величин на заключительных этапах процесса, имеют следующий вид:

для образца 1

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,35} (1 - \alpha)^{0,30} \cdot 1,4 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{85}{RT}\right), \quad (2)$$

для образца 3

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,36} (1 - \alpha)^{0,35} \cdot 1,5 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{150}{RT}\right), \quad (3)$$

для образца 4

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,38} (1 - \alpha)^{0,40} \cdot 1,8 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{175}{RT}\right), \quad (4)$$

для образца 5

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,26} (1 - \alpha)^{0,25} \cdot 2,1 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{271}{RT}\right), \quad (5)$$

для образца 7

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,30} (1 - \alpha)^{0,29} \cdot 3,7 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{270}{RT}\right), \quad (6)$$

для образца 8

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,35} (1 - \alpha)^{0,39} \cdot 4,7 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{240}{RT}\right), \quad (7)$$

для образца 9

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,15} (1 - \alpha)^{0,20} \cdot 4,7 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{420}{RT}\right), \quad (8)$$

для образца 11

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,31} (1 - \alpha)^{0,30} \cdot 5,1 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{235}{RT}\right), \quad (9)$$

для образца 12

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,33} (1 - \alpha)^{0,32} \cdot 5,9 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{223}{RT}\right). \quad (10)$$

Результаты анализа уравнения (2) показывают, что массоперенос при горячем прессовании образца 1 характеризуется энергией  $E_a = 85$  кДж/моль с кинетическим параметром  $m = 0,35$ , близкой к энергии активации диффузии для меди в сплаве Cu-20 % Sn в интервале температур 624 – 719 °С (около 82 кДж/моль) [6]. Значение же параметра  $n = 0,30$  в этом уравнении указывает на то, что при спекании образца 1 кроме диффузии наблюдаются чисто хими-

ческие процессы, влияющие на структуру и свойства. При увеличении давления прессования от 160 до 200 МПа значение  $E_a$  увеличивается от 150 до 175 кДж/моль (см. уравнения соответственно (3) и (4)), что близко к экспериментальным данным для энергии активации взаимной диффузии 156 кДж/моль [7] и энергии активации гетеродиффузии 184 кДж/моль [8]. Отметим, что в таких ситуациях, где существенно изменяется энергия активации процесса, как правило, должен изменяться механизм массопереноса, на что и указывает отличие значений кинетических параметров  $m$  и  $n$  в уравнениях (2) – (4). Такой эффект связан с тем, что после диффузии атомов из жидкой фазы (олова) в твердую (медь) частицы меди начинают диффундировать в олово, что способствует сжатию системы и, естественно увеличению  $E_a$  в уравнениях (3) и (4) при соответствующем увеличении давления. Доминирующая роль подобного вклада в уравнениях (3) и (4) приводит к одновременному увеличению предэкспоненциального множителя  $K_0$  от  $1,4 \cdot 10^{13}$  до  $1,8 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ . Последнее обстоятельство указывает на то, что при горячем прессовании образцов состава I наблюдается компенсационный эффект, т. е. зависимость энергии активации и предэкспоненты от времени  $t$ .

Продолжая анализировать кинетику происходящих процессов, отметим, что при спекании образцов 5, 8, 9 состава II и 9, 11, 12 состава III наблюдаются в принципе те же тенденции, что и для образцов 1, 3, 4 состава I, хотя имеются некоторые различия. Значения энергии  $E_a = 271$  кДж/моль и  $E_a = 270$  кДж/моль, полученные в уравнениях (5) и (6), близкие к экспериментальным данным для энергии активации гетеродиффузии никеля в олове ( $E_a = 267$  кДж/моль) [9]. Значение  $E_a = 240$  кДж/моль, вычисленное из уравнения (7) совпадает с экспериментальными данными для энергии активации взаимной диффузии ( $E_a = 242,8$  кДж/моль) [10]. Относительно близкие значения кинетических параметров  $m$  и  $n$  в этих уравнениях свидетельствуют о том, что массоперенос при горячем прессовании образцов 5, 7 – 9, 11, 12 определяется одновременно диффузионными и химическими процессами. Здесь следует отметить, что твердость по шкале HRA при нагрузке 60 кг в образцах 5, 7 и 8, полученных при давлении 100, 160 и 200 МПа, составляет соответственно 40, 45 и 49, что еще раз указывает о влиянии протекающих процессов на механические характеристики спекаемых материалов.

Значение  $E_a = 420$  кДж/моль, полученное в уравнении (8), оказалось больше энергии активации для самодиффузии железа в  $\alpha$  – фазе ( $E_a = 294$  кДж/моль) [11], диффузии олова в  $\alpha$  – фазе ( $E_a = 227$  кДж/моль) [12], а также поверхностной диффузии железа в  $\alpha$  – фазе ( $E_a = 233$  кДж/моль) [13] и поверхностной диффузии железа в  $\gamma$  – фазе ( $E_a = 249$  кДж/моль) [13]. Это означает, что при горячем прессовании образца 9 состава III атомы не могут преодолеть энергетический барьер для данных процессов и, как следует, структура и свойства спеченного образца неудовлетворительные. Полученные результаты подтверждают экспериментальные данные (см. рис. 2, *ж*), свидетельствующие о поровой структуре такого образца. Значения же  $E_a = 235$  кДж/моль (см. уравнение (9)) и  $E_a = 223$  кДж/моль (см. уравнение (10)) хорошо согласуются с экспериментальными данными для энергии активации диффузии олова в  $\alpha$  – железе ( $E_a = 227$  кДж/моль) [12]. Это указывает на то, что при увеличении давления прессования от 100 до 160 и 200 МПа в спекаемой системе (образцы 11 и 12) активно происходят диффузионные процессы, приводящие к существенному снижению пористости (см. рис. 2, *и*) и как следствие улучшению структуры и повышению механических характеристик материалов, тем более что значения твердости 49 и 51 в этих образцах превышают аналогичный параметр предыдущего.

Таким образом, полученные данные показывают, что изменение энергии активации при горячем прессовании исследуемых образцов происходит по-разному для низких и высоких давлений. При спекании образцов системы Cu-Sn при увеличении давления прессования увеличивается энергия активации происходящих процессов и изменяются кинетические параметры. В то же время при увеличении давления прессования при спекании образцов систем Ni-Sn и Fe-Sn происходит уменьшение энергии активации происходящих процессов. По-

видимому, это связано с пластичными свойствами порошков меди в первом случае и упругими характеристиками порошков никеля и железа – во втором.

### Выводы

1. В процессе спекания систем Cu-Sn, Ni-Sn и Fe-Sn с последующим горячим прессованием происходят сложные процессы, совокупность которых включает массоперенос, ответственный за уплотнение формирующихся образцов, химическое взаимодействие, связанное с растворением твердых частиц в жидкой фазе и образованием новых фаз.

2. Энергия активации и кинетические параметры позволяют выявить позитивное и негативное влияние параметров изучаемых систем на структуру и свойства спекаемых образцов.

3. Полученные уравнения показывают, что диффузионные и химические процессы при горячем прессовании изучаемых систем протекают по-разному. Те или иные процессы могут превалировать в зависимости от состава и внешних условий.

### Литература.

1. Бондаренко Н.А., Жуковский А.Н., Мечник В.А. Анализ основных теорий спекания материалов. 1. Спекание в изотермических и неизотермических условиях (Обзор) // Сверхтвердые материалы. – 2005. – № 6. – С. 3 – 17.
2. Бондаренко Н.А., Жуковский А.Н., Мечник В.А. Анализ основных теорий спекания материалов. 2. Химические реакции и процессы зародышеобразования. Основные положения моделирования спекания сверхтвердых композиционных алмазосодержащих материалов (Обзор) // Сверхтвердые материалы. – 2006. – № 1. – С. 3 – 15.
3. Закономерности усадки при спекании однокомпонентных образцов из порошков Cu, Ni и Fe/Н.А. Бондаренко, В.А. Мечник, М.В. Супрун, и др.// Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – К: Изд-во ИСМ им. В.Н. Бакуля. ИПЦ АЛКОН НАН Украины, 2008. – С. (
4. 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.
5. . 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.
6. Prinz N., Wever H. Duffusion von  $^{64}\text{Cu}$  and  $^{113}\text{Sn}$  in der geordneten  $\beta$  – Messing – Phasa des System Cu/Sn // Phys. Status solid A. – 1980. – 61. – № 2. – P. 505 – 512.
7. Oikawa H., Hosoi A. Interdiffusion in Cu-Sn solid solutions. Confirmation of anomalously large kirkendall effect // Ser. Met. – 1975. – 9. – № 8. – P. 823 – 828.
8. Sen S.K., Dutt M.B., Barua F.K. Impurity diffusion in metals. Tin in copper and lead in silver // Phys. Status solidi A. – 1975. – 82, № 1. – P. 345 – 349.
9. Chuang T.I., Wandelt K. Stady of interdiffusion of Ni/Fe layer bu Auger sputter profiling // Surfase. Sci. – 1979. – 81. – № 2. – P. 355 – 369.
10. Свойства элементов. В 2 ч. Ч. 1. Физические свойства. Справочник. – М.: Металлургия. – 1976. – 600 с.
11. Oikawa H. Latticediffusion in iron // Iron and Steel Inst. Iap. – 1982. – 68. – № 10. – P. 1489 – 1497.
12. Г.Б. Федоров, Ф.И. Жомов, Е.А. Смирнов и др. Диффузия фосфора, сурьмы и олова в  $\alpha$  – железе и его сплавах //Металлургия и металловедение чистых металлов. – 1979. – № 13. – С. 149 – 153.

13. Neumann G., Neumann G.M. Surface self – diffusion of metals / Ed. F. H. Wohlibier / Switzerland. Diffusion Information Center. – 1972. – 130 p.

*Поступила 04.07.08*