

PACS: 81.20.Ev, 81.40.-z

В.З. Спусканюк, Н.Г. Касатка, Е.А. Павловская,
Т.А. Закорецкая, И.М. Коваленко

ХОЛОДНАЯ КОНСОЛИДАЦИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА ЖЕЛЕЗА

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

Статья поступила в редакцию 24 апреля 2003 года

Рассмотрено влияние различных методов и режимов холодной обработки давлением на структуру и физико-механические свойства прессовок из ультрадисперсных порошков (УДП) железа. Используются методы гидростатической обработки (ГСО), механической осадки (МО) в стальных обоймах и гидромеханической осадки (ГМО) прессовок. Показано, что при ГМО уже при степени деформации $\varepsilon = 0.05$ и давлении жидкости 2 ГПа наблюдалось образование определенного количества твердого раствора кислорода в железе. Метод такой обработки за счет сдвиговой деформации под давлением обеспечивает получение образцов с повышенным уровнем плотности вследствие разрушения агрегатов наночастиц и возможного образования металлических связей между ними.

Консолидация металлических УДП до беспористого состояния, независимо от способа их изготовления, на сегодняшний день вызывает определенные трудности, связанные с особым состоянием порошковых частиц при их получении, хранении и обработке [1–3]. По современным теоретическим представлениям холодное прессование порошков рассматривается как первая и очень важная стадия единого процесса консолидации порошкового твердого тела, при котором прессование и спекание определяются контактным взаимодействием между порошковыми частицами.

Процессы, протекающие при холодном уплотнении порошков под действием внешнего давления, принято разделять на несколько последовательных стадий: бездеформационного проскальзывания частиц, деформации контактных областей, экструзии частиц в межконтактные поры [4]. Очевидно, что эти стадии уплотнения для металлических УДП, в силу известных причин, будут протекать при иных условиях внешнего воздействия. Однако в литературе сведения об особенностях холодной консолидации УДП освещены в недостаточной мере, а иногда и противоречивы. При этом следует учитывать, что успех спекания металлических порошковых материалов в значительной мере зависит от наличия в прессовках развитых контактов между частицами основного материала, особенно важных при скоростных методах

консолидации, которые на сегодняшний день считаются одними из перспективных направлений получения нанокристаллических материалов [5].

Целью данной работы является изучение влияния различных методов холодной обработки давлением (ГСО, МО, ГМО) на физико-механические свойства прессовок из УДП железа.

ГСО и ГМО проводили в камере типа поршень–цилиндр в среде рабочей жидкости (смеси глицерина с 20% этиленгликоля), обеспечивающей гидростатичность до 2800 МПа [6]. Обработки осуществляли на предварительно спрессованных (давление 190 МПа) в стальной пресс-форме порошковых образцах диаметром 16 мм и высотой 8–10 мм. При исследованиях использовали порошки Fe и для сравнения – W различной дисперсности. При этом общее содержание кислорода в УДП Fe и W составляло 10–12 mass%.

Проводили металлографические исследования (микроскоп Неофот-32), определяли размер частиц и их дефектность (электронный микроскоп JEM-200А, рентгеновский дифрактометр ДРОН-3), измеряли микротвердость (прибор ПМТ-3), твердость по методу Виккерса (прибор ИТ5010-01), плотность методом гидростатического взвешивания.

Гидростатическая обработка прессовок из УДП

Прессовки по своему строению представляют собой сложное физическое тело, свойства которого определяются совокупностью параметров, непрерывно меняющихся в процессе прессования, при этом физико-механические свойства прессовок из УДП Fe и W, как и следовало ожидать, отличались только количественными характеристиками. При одних и тех же давлениях ГСО более высокая плотность получена для прессовок из УДП Fe в сравнении с УДП W. Так, после ГСО давлением 0.2 GPa относительная плотность прессовок из УДП Fe и W составила 43 и 31% соответственно, а после ГСО давлением 2 GPa – 65 и 45% (рис. 1, 2). Как известно, такое различие плотностей прессовок из Fe и W характерно и для микронных порошков. Эти результаты объясняются более высокой прочностью частиц W, в связи с чем при том же уровне эффективного давления их деформация меньше. Следует обратить внимание на то, что приведенные ниже значения относительной плотности образцов, полученных из окисленных порошков, не отражают пористость материала. С ростом дисперсности металлических порошков уменьшается плотность прессовок, полученных при одних и тех же давлениях ГСО, что справедливо и для УДП Fe и W. При этом для УДП максимальная плотность наступает при меньших значениях давления ГСО (рис. 1). Практически после воздействия давлением 1 GPa для УДП W и 1.5 GPa для УДП Fe прирост плотности становится незначительным (рис. 1, 2).

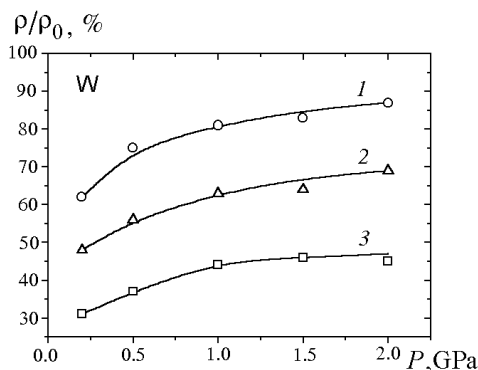


Рис. 1. Зависимость относительной плотности образцов из порошков W различной дисперсности от давления гидростатической обработки: 1 – 1–5 μm; 2 – 0.1–0.5 μm; 3 – 70–120 nm

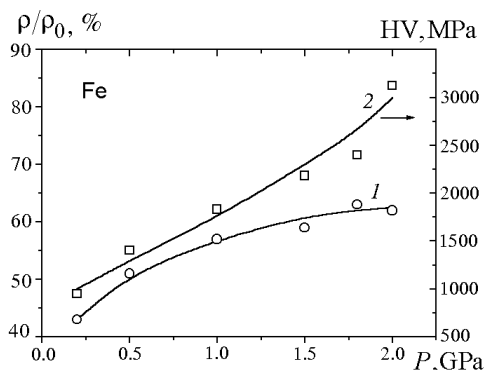


Рис. 2. Зависимость относительной плотности (1) и твердости (2) образцов из УДП Fe (30–100 nm) от давления гидростатической обработки

Известно, что твердость консолидированных порошковых материалов складывается из сопротивления деформации и прочности адгезии между структурными элементами материала. Если проанализировать ход кривых зависимости относительной плотности УДП Fe от давления ГСО и сопоставить с твердостью полученных прессовок (рис. 2), то можно предположить, что на первой стадии уплотнение идет за счет более плотной упаковки и заполнения пустот порошковыми агрегатами и только потом – за счет их разрушения. Это предположение подтверждается результатами металлографического исследования. Микроструктуры прессовок из УДП Fe после ГСО давлением 1.5 и 2 GPa оказались практически одинаковыми. После травления шлифов в 4%-ном спиртовом растворе HNO₃ микроструктуры представляли собой многофазные системы в виде неравномерно распределенных участков, различающихся по цвету, микротвердости и форме (рис. 3,а). Очевидно, что наличие таких участков обусловлено процессами агрегатирования и неоднородного окисления частиц в объеме исходного порошка при его хранении. Рентгеноструктурный анализ показал наличие в прессовках, как и в исходном порошке, оксидов, соответствующих химическим соединениям Fe₃O₄ и FeO.

Следует отметить, что высокая окисленность УДП Fe, как и предполагалось, стала полезной для понимания процессов, протекающих при его холодном уплотнении. Наиболее твердыми ($H_{\mu} = 3180\text{--}4470$ МПа) оказались участки серого цвета, менее твердыми ($H_{\mu} = 2290\text{--}2860$ МПа) – участки белого цвета, очевидно, с меньшим содержанием оксидов. В свою очередь, оба участка состояли в основном из структурных элементов с размерами менее 0.5 μm. Рентгеноструктурный анализ показал изменение ширины дифракционных пиков, свидетельствующее о напряженном состоянии определенного количества частиц после пластической деформации. Наименьшую твердость ($H_{\mu} = 1570\text{--}1830$ МПа) имели участки черного цвета, занимавшие до 40% общей площади шлифов, которые при 2000-кратном увеличении идентифицировались как плотная масса частиц с размерами от 0.5 до 5 μm, по всей видимости, исходных порошковых агрегатов, не претерпевших заметной дефор-

магии и разрушения (рис. 3,б). Это подтверждается тем, что микротвердости этих участков сопоставимы с микротвердостью армко-железа ($H_{\mu} = 1650\text{--}1930$ МПа) в отожженном состоянии. Возможно, образовавшийся объемный жесткий каркас из более прочных участков препятствовал разрушению и пластической деформации агрегатов в остальных участках порошковой прессовки.

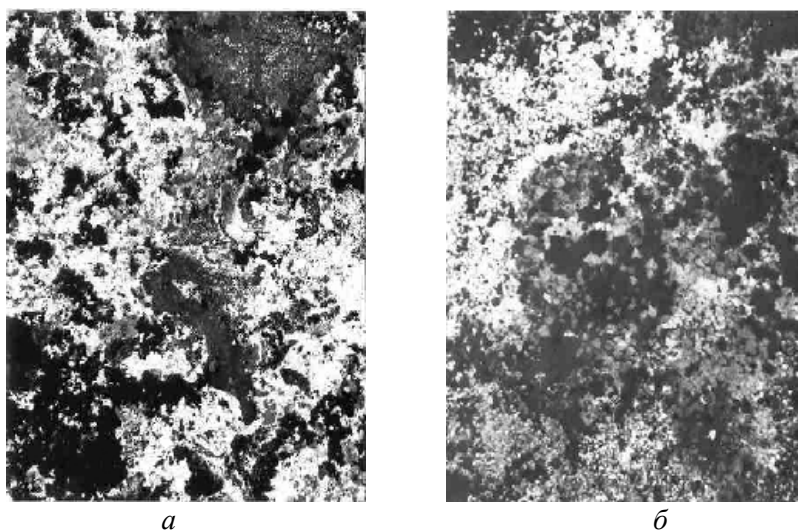


Рис. 3. Микроструктура образцов из УДП Fe (30–100 нм) после ГСО (1.5 GPa). Увеличение: *a* – 500; *б* – 2000

Таким образом, ГСО давлением 2 GPa недостаточна для объемной структурной проработки прессовок из УДП Fe.

Механическая осадка прессовок из УДП

Для уплотнения металлических порошковых материалов нами была использована осадка, при которой радиальная поддержка прессовок осуществлялась стальными (ст. 3кп) втулками с размерами: внутренним диаметром 16 мм, внешним 40 мм, высотой 12 мм. Для равномерного обжатия в начальный момент осадки прессовки изготавливали с высотой, меньшей на 2 мм, чем втулки. Осадку проводили со степенями деформации $\varepsilon = \ln h/h_0 = 0.05\text{--}0.32$ (где h_0 – исходная высота прессовки, h – высота прессовки после осадки). Для сравнения МО подвергали прессовки из порошков Fe различной дисперсности: переконденсированные в плазме (30–100 нм); карбонильные (1–3 мкм); отсеянная фракция порошкового железа ПЖВ1 (80–100 мкм). Перед МО исходные прессовки подвергались ГСО давлением 1.5 GPa. Результаты экспериментальных исследований представлены в таблице.

Таблица

Относительная плотность и твердость образцов из порошков железа при различных способах обработки давлением

Вид обработки		Дисперсность порошка, μm					
		0.03–0.1		1–3		80–100	
		ρ/ρ_0 , %	\overline{HV} , МПа	ρ/ρ_0 , %	\overline{HV} , МПа	ρ/ρ_0 , %	\overline{HV} , МПа
Гидростатическое обжатие, GPa	0.2	43	950	64	–	76	–
	1.5	59	2290	91	1850	96	1280
Механическая осадка		$\varepsilon = 0.05$		$\varepsilon = 0.15$			
		53	1480	90	1770	96	1310
		$\varepsilon = 0.26$		$\varepsilon = 0.20$		$\varepsilon = 0.21$	
		67	2630	92	1830	97	1370
Гидромеханическая осадка		$\varepsilon = 0.05$		–		–	
		64	3025	–		–	
		$\varepsilon = 0.30$		–		–	
		72	–	–		–	

Обращает на себя внимание заметное падение плотности и твердости образцов из УДП Fe после осадки с малой степенью деформации ($\varepsilon = 0.05$) по сравнению с состоянием после ГСО. Очевидно, это связано с хрупкостью прессовок из УДП Fe и недостаточной радиальной поддержкой в начальный момент осадки. Менее выраженное разупрочнение наблюдалось и в образцах из микронных (1–3 μm) порошков при небольших степенях деформации МО. Такие образцы имели значительно большую плотность при одних и тех же степенях деформации МО. Металлографические исследования образцов из УДП Fe, прошедших МО при $\varepsilon = 0.26$ и особенно при $\varepsilon = 0.32$, обнаружили в них заметно меньшую общую пористость (крупная пористость практически исчезла). Площадь участков с порошковыми агрегатами, не претерпевшими измельчения, снизилась примерно до 30%.

Недостатком способа МО, применительно к УДП Fe, является то, что уже при степенях деформации $\varepsilon = 0.05$ наблюдается появление в прессовках отдельных микротрещин, а при более высоких степенях деформации ($\varepsilon = 0.26$ и выше) появляется их разветвленная сеть, что делает применение этого способа бесперспективным. Следует отметить, что при осадке микронных порошков с различными степенями деформации (до $\varepsilon = 0.21$) микротрещины не образовывались.

Гидромеханическая осадка прессовок из УДП

Более сложным по исполнению, но эффективным способом уплотнения порошковых прессовок является ГМО, особенно для хрупких материалов. Схема устройства для ГМО представлена на рис. 4. Прессовки помещали в пластически деформируемые оболочки и вместе с ними загружали в камеру

высокого давления. Вначале в камере создавали высокое давление сжатой жидкости (рис. 4,а), а затем осуществляли осадку образцов при заданном уровне гидростатического давления (рис. 4,б). Для поддержания постоянного бокового давления при осадке образцов излишек жидкости может сбрасываться через условно показанный на рисунке дроссель. Известно, что подобные дроссели можно использовать только при ограниченном уровне давления жидкости. Поэтому в нашем устройстве использовался принцип перетекания жидкости во вспомогательную камеру с обратным мультипликатором и сбросом жидкости из камеры мультипликатора с меньшим уровнем давления (на схеме часть устройства не показана). Осадку образцов производили также и при непостоянном, увеличивающемся уровне давления в устройстве без дросселя.

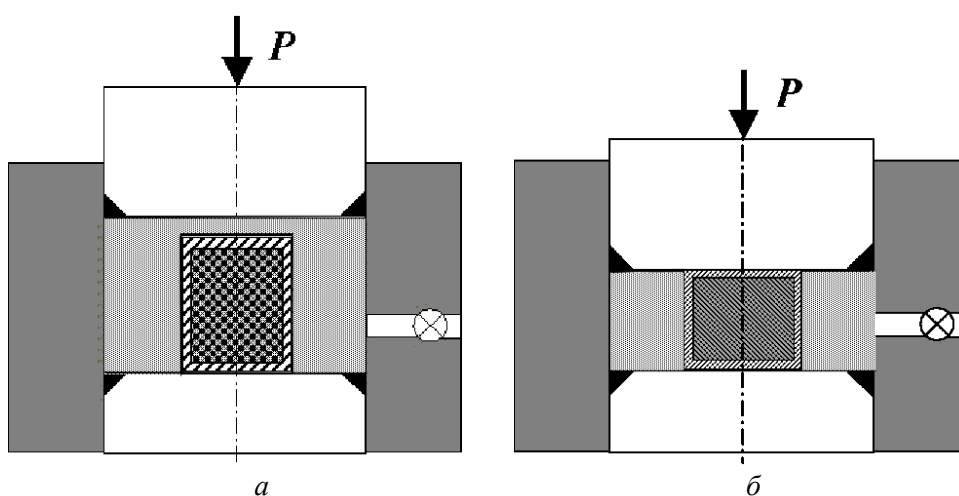


Рис. 4. Схема гидромеханической осадки в среде жидкости высокого давления

В применяемом нами устройстве можно создавать достаточно высокий уровень осевого давления, при этом ограничения связаны только с прочностными свойствами пуансонов, к которым прикладывается осевая нагрузка. Таким образом, в уплотняемом материале возможна реализация достаточно больших сдвиговых деформаций.

Осадку прессовок осуществляли при комнатной температуре, давлении жидкости 1.8–2 ГПа со степенями деформации $\varepsilon = 0.05$ и 0.30 . Поскольку при ГМО $\varepsilon = 0.30$ наблюдалось разрушение образцов, необходимы дополнительные эксперименты для установления рациональных режимов обработки. Измерение микротвердости и плотности производили на их фрагментах. В экспериментах использовали тот же УДП Fe (30–100 нм). Уже при ГМО $\varepsilon = 0.05$ получены образцы, относительная плотность которых (64%) выше, чем после МО (53%) при той же степени деформации. Относительная плотность фрагментов из образцов после ГМО $\varepsilon = 0.30$ составила 72% (см. таблицу).

Полученный многофазный материал характеризовался такой же неоднородной структурой, как и после ГСО (2 ГПа), содержащей участки различной формы и размеров, отличающиеся уровнем микротвердости ($H_{\mu} = 1740\text{--}5570$

МПа). При этом, как и после ГСО (2 ГПа), серые и белые участки состояли в основном из структурных элементов с размерами менее 0.5 мкм. Отмечалось отсутствие крупной пористости, значительно уменьшилась площадь участков с порошковыми агрегатами, не претерпевшими измельчения (до 20% вместо 40% после ГСО 2 ГПа). Методом рентгеноструктурного анализа установлено, как и в предыдущих случаях, наличие оксидов FeO и Fe₃O₄. Кроме этого, обнаружено увеличение параметра решетки железа, которое, очевидно, связано с образованием определенного количества твердого раствора кислорода в железе.

При неизостатическом прессовании нанопорошков наблюдался ряд эффектов, установленных ранее во время консолидации порошка железа методом интенсивной пластической деформации при кручении под давлением. На основе результатов рентгеноструктурного анализа был сделан вывод о том, что при консолидации порошка данным методом может происходить полное или частичное растворение частиц второй фазы, а формирование пересыщенного твердого раствора приводит к высокой твердости образца железа на уровне 4500 МПа [7]. Полученные нами результаты (увеличение параметра решетки железа, данные по микротвердости) позволяют говорить о тех же эффектах при пластической деформации сжатого порошка рассматриваемым методом.

Таким образом, эксперименты с ГМО показали возможность получения из УДП Fe образцов с повышенным уровнем плотности за счет сдвиговой деформации материала под давлением, эффективной для объемной проработки структуры прессовок, при которой происходит разрушение агрегатов и образование металлических связей между частицами, что очень важно для всех видов последующего спекания и особенно для скоростных методов консолидации.

1. И.Д. Морохов, В.И. Петинов, Л.И. Трусов, В.Ф. Петрунин, УФН **133**, 653 (1981).
2. Р.А. Андриевский, С.Э. Зеер, Порошковая металлургия № 10, 74 (1985).
3. В.И. Новиков, Л.И. Трусов, В.Н. Лаповок, Т.П. Гелейшвили, Порошковая металлургия № 3, 29 (1984).
4. Г.В. Самсонов, И.П. Кушталова, в сб.: Материалы I Всесоюзного семинара по теории и технологии прессования порошков «Теория и практика прессования порошков», ИПМ, Киев (1975), с. 27–32.
5. В.В. Скороход, I.В. Уварова, А.В. Рагуля, Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах, Академперіодика, Київ (2001).
6. К.К. Богоявлинский, В.А. Вагин, А.Н. Кобышев, Гидростатическая обработка металлов, Машиностроение, Ленинград; Техника, София (1988).
7. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).

*V.Z. Spuskanyuk, N.G. Kasatka, E.A. Pavlovskaya,
T.A. Zakoretskaya, I.M. Kovalenko*

COLD CONSOLIDATION OF NANOSIZE IRON POWDER

The influence of different methods and regimes of cold plastic working on structure and physico-mechanical properties of ultradisperse iron powder compacts has been investigated. The methods of hydrostatic treatment, hydrostatic upsetting in steel holders and hydromechanical upsetting of the compacts have been used. It is shown that in the process of hydro-mechanical upsetting, a definite quantity of oxygen solid solution in iron was formed already with $\varepsilon = 0.05$ and pressure of liquid of 2 GPa. The shear deformation under pressure ensures the production of samples having the increased density level, as a consequence of the nanoparticle aggregate failure and of metallic bonds that have been possibly formed between the nanoparticles.

Fig. 1. Dependence of the relative density of powders W of different dispersivity on hydrostatic-treatment pressure: 1 – 1–5 μm ; 2 – 0.1–0.5 μm ; 3 – 70–120 nm

Fig. 2. Dependence of relative density (1) and harness (2) of samples of ultradisperse (30–100 nm) Fe powder on hydrostatic-treatment pressure

Fig. 3. Microstructure of ultradisperse (30–100 nm) Fe powder samples after the hydrostatic treatment (1.5 GPa). Magnification: a – 500; b – 2000

Fig. 4. A scheme of hydrodynamic upsetting in the medium of high-pressure liquid