

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

УДК 621.762

Гончарова О.Н., Сергеев С.Н.

ИНФИЛЬТРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ В ЖИДКИХ СРЕДАХ ПОРОШКОВЫХ ШИХТ Fe-Ni

Представлены результаты исследований влияния содержания никеля в порошковой шихте на закономерности механической активации в жидких средах, уплотнения и деформации при инфильтрации расплавом бронзы, совмещенной со спеканием, порошковых основ Fe-Ni. Установлено наследственное влияние процессов диспергирования – агломерации на закономерности уплотнения при инфильтрации, консолидации порошковых материалов и формирования механических свойств.

Ключевые слова: порошковая шихта Fe-Ni, механическая активация в жидких средах, инфильтрация.

The effect of nickel content in powder mixture on the patterns of mechanical activation in liquid media in the high-energy mill, compaction and deformation during sintering with molten bronze infiltration powder basis Fe-Ni are presented. The hereditary effect of the processes of dispersion - agglomeration of the patterns of seals during infiltration, consolidation of powder materials and the formation of mechanical properties has been established.

Key words: powder mixture Fe-Ni, mechanical activation in liquid media, infiltration.

Введение. В ЮРГТУ (НПИ) разработаны способы получения инфильтрованных порошковых материалов (ИПМ), включающие напрессовку инфильтрата на предварительно спрессованную порошковую железную основу, с последующим спеканием биметаллической заготовки, совмещенным с инфильтрацией тугоплавкого каркаса [1]. Технологии обеспечивают получение инфильтрованных расплавами меди, бронзы и латуни порошковых материалов на основе железа с повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами. В работе [2] обосновано использование в качестве инфильтрата бронзы БрО10С1,5ЦФ и определено его оптимальное содержание (10-14 % мас.), обеспечивающее получение ИПМ с повышенной прочностью при испытаниях на изгиб. Увеличение содержания олова более 1-1,4 % мас. приводит к выделению ϵ -фазы, охрупчиванию ИПМ и снижению прочности. Предварительные исследования [3] влияния содержания никеля (0-8 % мас.) в шихте основы Fe-Ni на физико-механические свойства ИПМ и закономерности уплотнения при инфильтрации, совмещенной со спеканием, для различных марок железного порошка, а также результаты многокритериальной оптимизации показали, что введение 2 % мас. никеля в шихту на основе порошка железа ПЖВ 3.160.26 обеспечивает получение ИПМ с пониженной пористостью и повышенной твердостью поверхностных слоев. Проведенные в ЮРГТУ (НПИ) исследования по механической обработке в жидких средах порошковых шихт Ni-Fe показали возможность активации процессов сплавообразования и формирования твердых растворов при спекании формовок [4].

Цель работы – установить закономерности механической активации порошковых шихт Fe-Ni, инфильтрации, совмещенной со спеканием, формирования структуры и свойств ИПМ (Fe-Ni) – БрО10.

Методики исследования. При выполнении работы в качестве исходных материалов при получении

ИПМ использовали порошки железа ПЖВ 3.160.26 (ГОСТ 9849-86), никеля ПНК-1Л5 ГОСТ 9722-97, бронзы БрО10С1,5ЦФ (ТУ 14-22-105-96). Технология изготовления образцов включала механическую активацию в жидких средах (МАЗ) порошковых шихт Fe-Ni в высокоэнергетической мельнице (ВЭМ) «САНД-1» (скорость вращения ротора $4,84 \text{ с}^{-1}$, время обработки в мельнице 1,2 кс, соотношение масс шаров ($d_{\text{ш}}=10 \text{ мм}$) и шихты $M_{\text{ш}}:m_{\text{шихты}}=10:1$). В качестве размольной среды (10 % от массы шихты) использовали 95 %-й раствор этилового спирта.

Формование цилиндрических заготовок давлением 50–400 МПа проводили на гидравлическом прессе ПГ-50, используя стальную пресс-форму. При получении ИПМ проводили засыпку шихты основы Fe-Ni в матрицу, предварительное прессование (50 МПа) с последующей засыпкой порошка инфильтрата БрО10, доуплотнение (400 МПа) биметаллической заготовки (инфильтрат-основа) и спекание, совмещенное с инфильтрацией (1432K; 7,2 кс), в среде диссоциированного аммиака и засыпке Al_2O_3 .

Фракционный состав (ГОСТ 18318-94) механически активированных в жидких средах порошковых шихт Fe-Ni (0-2 % мас.) исследовали на ситовом анализаторе модели «029» в течение 1,2 кс, используя набор лабораторных сит (45–400 мкм). Для оценки степени агломерации шихты определяли средний размер частиц после обработки в ВЭМ d_0 и ручной обработки в ступе (1,2 кс) d_1 и рассчитывали показатель агломерации (ПАГ).

$$\text{ПАГ} \cdot \frac{d_0}{d_1}. \quad (1)$$

Кривые распределения частиц по размерам описывали с помощью уравнения Розина-Раммлера [5]

$$F(x) \cdot \dots \cdot x^{(\dots)} \cdot \exp(\dots \cdot x^{\dots}), \quad (2)$$

где $F(x)$ – логарифмическая нормальная функция распределения частиц по размерам;

x – размер частиц, изменяющийся в пределах $x_{\min} \cdot x \cdot x_{\max}$);

• и • – параметры распределения, определяющие остроту максимума и степень асимметричности кривой.

Значения параметров α и β рассчитывали, используя интегральную характеристику $P(x)$ – содержание частиц с размерами больше данного x .

$$P(x) \cdot \exp(\cdot \cdot x^{\cdot}). \quad (3)$$

Для определения • и • кривую распределения $P(x)$ дважды логарифмировали. Уравнение (3) приводили к линейному виду

$$Y \cdot a \cdot b \cdot X, \quad (4)$$

где $Y \cdot \ln(\ln \frac{1}{P})$; $a \cdot \ln \cdot$; $b \cdot \ln \cdot b = \beta$; $X \cdot \ln x$;

P – проход, % мас.

Используя программу Table Curve 2D, определили значения a , b , r^2 и вычислили параметры уравнения Розина-Раммлера α , β .

Степень уплотнения при инфильтрации оценивали коэффициентом Ивенса K_u , равным отношению объемов пор инфильтрованной заготовки $V_{\text{пор}}^{\text{инт}}$ и холднопрессованной формовки $V_{\text{пор}}^{\text{хп}}$ [6], а также определяли изменение линейных размеров при инфильтрации (ГОСТ 29012-91) с учетом $d_{\text{хп}}$ и $d_{\text{инт}}$.

$$K_u \cdot \frac{V_{\text{пор}}^{\text{инт}}}{V_{\text{пор}}^{\text{хп}}}. \quad (5)$$

$$\cdot d \cdot \frac{d_{\text{инт}} \cdot d_{\text{хп}}}{d_{\text{хп}}} \cdot 100\%. \quad (6)$$

Механические свойства верхних слоев ИПМ определяли на цилиндрических образцах при испытаниях на срез •_{ср} и путем измерения твердости HRH по Роквеллу (ГОСТ 24622-81) на твердомере TP5056 УХЛ. Для оценки степени консолидации порошковых частиц определяли расчетную величину предела прочности на срез компактного материала [8]:

$$\cdot_{\text{ср}}^{\kappa} \cdot \frac{\cdot_{\text{ср}}}{1 \cdot 1,21 \cdot \Pi^{\frac{2}{3}}}.$$

Твердость при малых нагрузках определяли на цифровом микротвердомере HVS-1000 (0,98 Н, 10 с). Микро-рентгеноспектральный анализ проводили на растровом микроскопе.

Результаты экспериментальных исследований. Результаты исследований влияния содержания никеля (0-2% мас.) в порошковой шихте Fe-Ni на фракционный состав, значения относительной

плотности инфильтрованной заготовки θ , изменение линейных размеров Δd и коэффициент Ивенса K_u при инфильтрации, совмещенной со спеканием, представлены в таблице.

Результаты экспериментальных исследований

C_{Ni} , % мас.	d_0 , мкм	d_1 , мкм	ПАГ	θ	Δd , %	K_u	$T_{\text{ср}}$, МПа	$T_{\text{ср}}^{\kappa}$, МПа	HRH
0	97	95	1,02	0,755	0,94	0,852	364	653	101
1	94	93	1,01	0,750	1,34	0,886	374	714	101
1,5	98	96	1,02	0,749	1,34	0,891	318	612	102
2	95	96	1,00	0,737	1,60	0,909	467	952	93

Показано, что увеличение содержания никеля до 1% мас. приводит к снижению среднего размера частиц после обработки в ВЭМ, а при 1,5% мас. наблюдаются максимальные значения d_0 . В процессе ручной обработки в ступе происходит уменьшение средних размеров порошковых частиц во всем исследуемом диапазоне содержания никеля ($\text{ПАГ} \geq 1$). При повышенном содержании никеля (2% мас.) в порошковой шихте наблюдаются минимальные значения $\text{ПАГ} \approx 1$ за счет формирования при обработке в ВЭМ высокопрочных агломератов, не разрушающихся в процессе ручной обработки в ступе.

Влияние содержания никеля на значения параметров α_0 , β_0 функции распределения порошковых частиц шихты Fe-Ni после обработки в ВЭМ может быть представлено в виде полиномов третьей степени. С учетом полученных зависимостей $\alpha_0(C_{\text{Ni}})$, $\beta_0(C_{\text{Ni}})$ построили модифицированное уравнение функции распределения частиц по размерам, учитывающее содержание никеля в шихте:

$$F(x; C_{\text{Ni}}) \cdot \cdot (C_{\text{Ni}}) \cdot \cdot (C_{\text{Ni}}) \cdot x^{(\cdot(C_{\text{Ni}}) \cdot 1)} \cdot \exp(\cdot \cdot (C_{\text{Ni}}) \cdot x^{(\cdot(C_{\text{Ni}}))}),$$

$$\text{где } \cdot_0 \cdot 62,71 \cdot 44,5 \cdot C_{\text{Ni}} \cdot 77,7 \cdot C_{\text{Ni}}^2 \cdot 28,06 \cdot C_{\text{Ni}}^3, \\ \cdot_0 \cdot 1,85 \cdot 0,08 \cdot C_{\text{Ni}} \cdot 0,26 \cdot C_{\text{Ni}}^2 \cdot 0,11 \cdot C_{\text{Ni}}^3.$$

Увеличение содержания никеля до 1,5% мас. приводит к повышению значений α_0 и β_0 , при дальнейшем повышении содержания никеля до 2% мас. наблюдается интенсивное увеличение значений α_0 и β_0 .

Анализ фрактограмм порошковой шихты и спрессованной формовки (рис. 1) показал, что в процессе механической активации в жидких средах происходит формирование агломератов, представляющих собой композиционные частицы Fe-Ni и Ni-Fe.

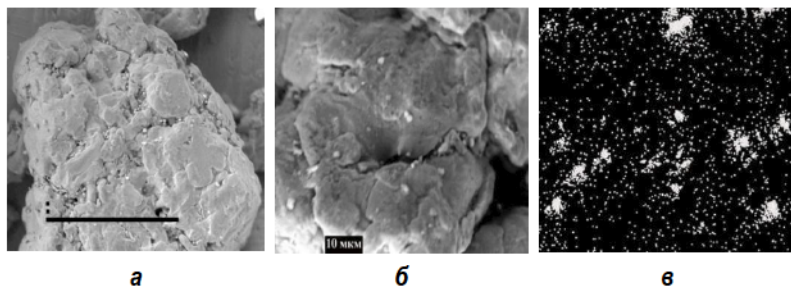


Рис. 1. Изображение во вторичных электронах частиц порошковой шихты Fe-Ni (маркер 100 мкм) (а) и распределение никеля в спрессованной порошковой шихте Fe-Ni (б), в рентгеновском излучении NiKα (в)

В результате исследований (см. таблицу) установлено, что инфильтрация расплавом бронзы, совмещенная со спеканием, обеспечивает уплотнение порошкового материала для всего исследованного диапазона значений содержания никеля (0–2% мас.). С увеличением C_{Ni} наблюдается снижение относительной плотности инфильтрованного материала. При повышенном содержании никеля (2% мас.) наблюдается минимальная степень уплотнения за счет наследственного влияния процессов диспергирования-агломерации при МАЖ. Уменьшение показателя агломерации приводит к росту значений коэффициента Ивенса.

Сравнительный анализ зависимостей влияния содержания никеля на значения относительной плотности и показателя агломерации (см. таблицу) показал, что использование порошковых шихты Fe-Ni (2% мас.) на основе высокопрочных агломератов, сформированных в ВЭМ в режиме МАЖ и не разрушающихся в процессе ручной обработки в ступе, обеспечивает минимальные значения относительной плотности материалов, снижая степень уплотнения при инфильтрации.

Увеличение содержания никеля (0–2% мас.) приводит к «разбуханию» инфильтрованной заготовки в радиальном направлении за счет формирования твердых растворов Cu-Ni и наследственного влияния процессов диспергирования-агломерации при МАЖ. При использовании шихты Fe-Ni (2% мас.) наблюдается максимальное увеличение радиальных размеров при инфильтрации, совмещенной со спеканием. На основе анализа результатов экспериментальных исследований построено линейное уравнение в виде

$$\bullet d(C_{Ni}) \bullet 1,102 \bullet 0,305 \bullet C_{Ni}$$

($F_p \bullet 1,78 \bullet F_T \bullet 19,20$ при $\bullet \bullet 0,05 \alpha = 0,05$ и $S_y^2 \bullet 0,174$), адекватно описывающее влияние содержания Ni на изменение радиальных размеров верхних слоев заготовки в процессе инфильтрации. Высота заготовки уменьшается за счет массопереноса расплава инфильтрата из нагретого поверхностного слоя в поры основы.

Увеличение содержания никеля в шихте на основе агломератов Fe-Ni приводит к интенсификации «медного роста» при инфильтрации. Увеличение радиальных размеров верхних слоев ИПМ (Fe-Ni)-BrO10 на основе агломератов можно объяснить следующим. В процессе МАЖ формируются агломераты, представляющие собой композиционные частицы Fe-Ni, а в процессе инфильтрации никель, связанный с порошковой основой, и медь, находящаяся в расплаве, формируют твердый раствор Cu-Ni, расположенный на поверхности частиц железа (рис. 2, а). Увеличение радиальных размеров верхних слоев ИПМ Fe-BrO10 можно объяснить «медным ростом» агломератов Fe-Fe, сформированных в процессе МАЖ (рис. 2, б).

Совместный анализ влияния содержания никеля на значения d_0 , d_1 , ПАГ, τ_{cp} , τ_{cp}^k (см. таблицу) показал, что механические свойства ИПМ на основе механически активированных в жидких средах шихт Fe-Ni (0–2% мас.) определяются размерами агломератов и частиц их составляющих, а также значениями показателя агломерации. Максимальные значения предела прочности при испытаниях на срез и расчетного

предела прочности на срез компактного материала, характеризующего степень консолидации ИПМ, наблюдаются при использовании шихт на основе высокопрочных агломератов, не разрушающихся в процессе ручной обработки в ступе, с минимальными размерами частиц. Снижение относительной плотности θ приводит к снижению твердости ИПМ.

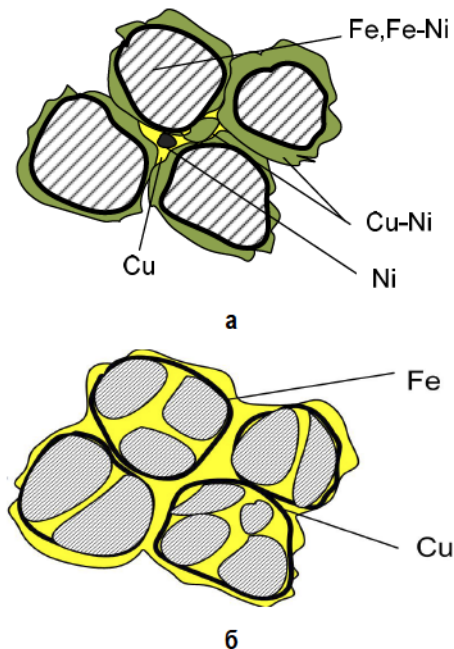


Рис. 2. Структурная модель: а – ИПМ (Fe-Ni) – BrO10; б – ИПМ Fe – BrO10

Анализ микроструктур ИПМ (рис. 3) на основе порошковых шихт Fe-Ni (2% мас.) показал, что при инфильтрации наблюдается локализация инфильтрата в верхних и средних слоях материала. Поверхностный слой инфильтрованного порошкового материала характеризуется повышенными значениями твердости верхнего торца $HV 242$ по сравнению с нижним $HV 227$.

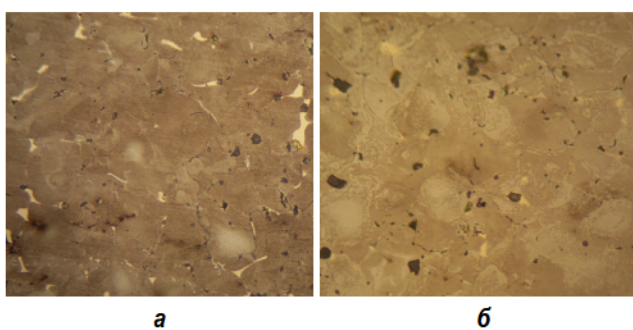


Рис. 3. Микроструктура ИПМ на основе порошковых шихт Fe-2%Ni, полученных механической активацией в жидких средах: а – верх; б – низ (x640)

Анализ распределения элементов Fe, Ni, Cu, Sn (рис. 4), а также изображений во вторичных электродах и в излучении Fe, Cu, Sn, Ni (рис. 5) показал, что никель равномерно распределен по объему ИПМ, поры заполнены сплавом Cu-Sn, легированным никелем и железом.

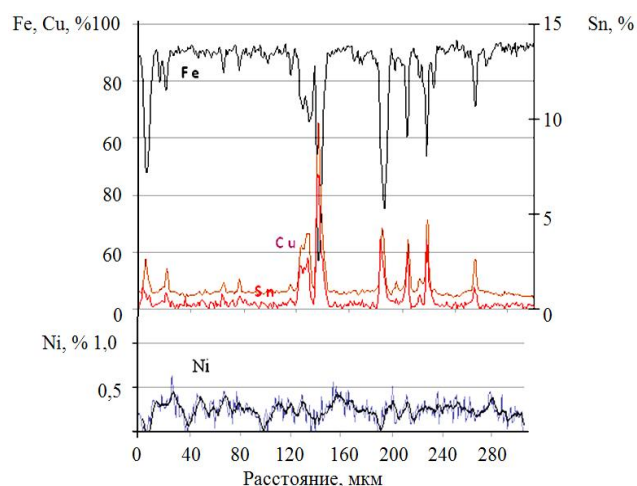


Рис. 4. Распределение элементов на отрезке 300 мкм в средней области образца (шаг сканирования 1 мкм)

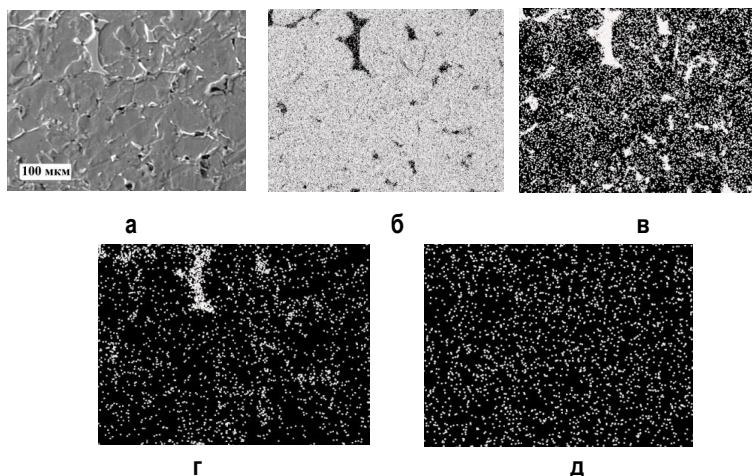


Рис. 5. Структура ИПМ (Fe-Ni) – BrO10 во вторичных электронах (а) и распределение элементов в излучении FeK α (б), CuK α (в), SnK α (г), NiK α (д)

Выводы. Предложена технология получения инфильтрованного порошкового материала, включающая механическую активацию в жидких средах шихты Fe-Ni, холодное прессование биметаллической формовки (инфильтрат-основа) с последующей инфильтрацией расплавом бронзы, совмещенной со спеканием.

Установлено влияние содержания никеля на granulometric composition, average particle size and regularity of dispersion – agglomeration of Fe-Ni powder mixtures in the process of mechanical activation in liquid media. The highest degree of agglomeration is observed at a nickel content of 1.5% by mass. Increasing the nickel content to 2% by mass leads to the formation of high-strength agglomerates, which do not break down during manual processing in the furnace.

Constructed a modified equation of the distribution function $F(x; C_{Ni})$ of particles by size, taking into account the nickel content in mechanically activated powder mixtures in liquid media.

Established the hereditary influence of processes

of dispersion-agglomeration of powder mixtures Fe-Ni, processed in a high-energy mill, on the regularity of compaction during infiltration of the Fe-Ni powder base with a bronze melt, combined with sintering.

When using mixtures based on high-strength Fe-Ni agglomerates (2% by mass), sintered, a decrease in the relative density of the infiltrated powder preparation, an increase in the radial size during infiltration, combined with sintering, and a decrease in the degree of compaction.

A decrease in the agglomeration indicator leads to an increase in the Ivansen coefficient IPM. At the same time, a higher degree of consolidation and strength on a cross-section of the infiltrated powder material based on mechanically activated mixtures in liquid media of Fe-Ni (2% by mass).

Список литературы

1. Пат. 2052322 RU, МПК B22F3/16. Способ изготовления газонепроницаемых низкопористых порошковых материалов / Ю.Г. Дорофеев, С.Н. Сергеев. № 93054977102; заявл. 10.12.1993; опубл. 20.01.1996.
2. Гриценко С.В. Структура и свойства порошковых бронз, получаемых с использованием обработанных в атриторах порошков меди и бронзовой стружки: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т. Новочеркасск, 1996. 21 с.
3. Дорофеев Ю.Г., Сергеев С.Н., Ганшин А.В. Спеченные порошковые материалы на основе железа, инфильтрованного медью и ее сплавами // Материалы Междунар. науч.-техн. конф., 16-20 сент. 2002 г., г.Новочеркасск / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т (НПИ). Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2002. С. 153-155.
4. Гончарова О.Н. Влияние содержания никеля на твердость и пористость инфильтрованных бронзой порошковых материалов железо-никель // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2011. № 5. С. 51-54.
5. Дорофеев Ю.Г., Сергеев С.Н., Коломиец Р.В. Порошковые материалы на основе механохимически активированных шихт Fe-Ni и порошков Ni // Вестник Пермск. гос. техн. ун-та. 2004. № 10 : Проблемы современных материалов и технологий. С. 48-52.
6. Ходалов Г.С. Физика измельчения. М.: Наука, 1972. 308 с.
7. Ивсен В.А. Феноменология спекания и некоторые вопросы теории. М.: Металлургия, 1985. 247 с.
8. Мильман Ю.В. Механические свойства спеченных материалов // Порошковая металлургия. 1991. № 1. С. 34-45.

Bibliography

1. Pat. 2052322RU IPC B22F3/16. A method of making gas-tight lowly porous powder materials / Y.G. Dorofeev, S.N. Sergeenko. Application 93054977102, 10/12/1993. Publ.01/20/1996.
2. Dorofeev Y.G., Sergeenko S.N., Ganshin A.V. Sintered powder materials based on iron, infiltrated with copper and its alloys // Materials Int. scientific and engineering. Conf., Sept. 16-20. 2002, Novocherkassk / South. Rus. State. Technical. University (NPI).Novocherkassk SRSTU (NPI), 2002. С. 153-155.
3. Goncharova O.N. Effect of nickel content on the hardness and porosity of the infiltrated bronze powder materials of iron-nickel // Proceedings of the higher education institutions. North-Caucasian region. Engineering. 2011. N 5. P. 51-54.
4. Dorofeev Y.G., Sergeenko S.N., Kolomiets R.V. Powder materials based on mechanically activated powder mixture Fe-Ni and powder Ni // Journal of Perm. State. Technical. University. 2004. № 10 : Problems of modern materials and technology. P. 48-52.
5. Khodakov G.S. Physics of grinding. Moscow: Nauka, 172. 308 p.
6. Evans V.A. Phenomenology of Sintering and some questions of theory. Moscow: Metallurgiya, 1985. 247
7. Milman Y.V. Mechanical properties of sintered materials // Powder metallurgy. 1991. № 1. P. 34-45.