

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПРЕССОВАНИЯ И СПЕКАНИЯ ПОРОШКА ЖЕЛЕЗА С ДОБАВКОЙ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОРОШКА ЖЕЛЕЗО – ОЛОВО

³А.В. Кебец, ¹Д.В. Минько, ¹К.Е. Белявин, ²Л.Н. Дьячкова,
³Ю.И. Кривонос, ³Т.Ю. Бучик, ³С.С. Дубенец

¹Белорусский национальный технический университет

²Институт порошковой металлургии

³Физико-технический институт НАН Беларуси

г. Минск, Республика Беларусь

Исследован процесс электроимпульсного прессования со спеканием. Показано, что добавка 1 % наноструктурированного порошка Fe–Sn оказывает существенное влияние на механические свойства и структурообразование композиционного материала на основе железа, в частности, на рост и измельчение зерна.

Ключевые слова: порошок, спекание, свойства, штамповка, пресс

INVESTIGATION OF TECHNOLOGICAL REGIMES OF ELECTRIC DISCHARGE PRESSING AND SINTERING OF IRON POWDER WITH A COMBINATION OF IRON – TIN COMPOSITE POWDER

³A.V. Kebets, ¹D.V. Minko, ¹K.E. Belyavin, ²L.N. Diachkova,
³Y.I. Krivonos, ³T.Y. Buchik, ³S.S. Dubenets

¹Belarusian National Technical University

²Powder metallurgy institute

³Physical-technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus

Minsk, Republic of Belarus

The process of electropulse pressing with sintering is investigated. It is shown that the addition of 1 % of nanostructured Fe–Sn powder has a significant effect on the mechanical properties and structure formation of the iron-based composite material, in particular, on grain growth and grinding.

Keywords: powder, sintering, properties, stamping, press

E-mail: jury_kriv@mail.ru

Введение

Наноструктурные материалы и сплавы обладают уникальными свойствами (повышенной прочностью и одновременно высокой пластичностью, высокой коррозионной стойкостью, повышенными магнитными и другими функциональными свойствами), что дает возможность создавать принципиально новые конструкционные и функциональные материалы. Именно поэтому исследования в области разработки наноматериалов и нанотехнологий являются актуальными и ведутся практически во всех научных центрах мира [1].

В большинстве случаев практический интерес представляет нанокерамика с плотностью 98–100 % от теоретической, которую возможно получить только путём прессования и спекания. Однако при спекании нанопорошков возникает проблема подавления роста зёрен (рекристаллизации). Ингибирование рекристаллизации возможно при высокой плотности прессовок (не менее 0,7 от теоретической), когда процессы спекания протекают достаточно быстро и при относительно низкой температуре $T \leq 0,5 T_{пл}$ ($T_{пл}$ – температура плавления).

Высокая прочность и твёрдость наноструктурных материалов обусловлены малыми размерами их зёрен и большой объёмной долей, занимаемой границами зёрен. Последнее вносит существенный (иногда определяющий) вклад в механизм пластической деформации и процессы разрушения благодаря особенностям влияния границ зёрен на процессы разрушения в наноструктурных материалах под действием механических нагрузок.

Общие физические принципы, описывающие структуру и адсорбцию на границах зерен металлических материалов, относятся и к неметаллам. Изменения и дополнения связаны главным образом с наличием в неметаллах заряженных дефектов. В неметаллах возникает ещё один дополнительный фактор, влияющий на диффузию по границам зерен (в особенности в керамике и ионных соединениях) – это пространственный заряд, окружающий границы зёрен в таких материалах. Кроме того, в керамике очень трудно контролировать чистоту и стехиометрию этих материалов.

Для подавления роста зерен спекаемых наноструктурированных порошков пригодны только импульсные высокоэнергетические методы консолидации, связанные с использованием высоких статических и динамических давлений, электроимпульсных нагрузок и т.д. Кроме размера зерен наночастиц, критерием качественного изготовления композитного материала является его высокая плотность и прочность.

Получение наноструктурированных композиционных материалов методами порошковой металлургии предъявляет жесткие требования к процессам прессования и последующего спекания порошковых заготовок. Сохранение наноструктуры, и, следовательно, уникальных прочностных либо других функциональных свойств возможно только при достижении высоких относительных плотностей на стадии компактирования при высоких скоростях дальнейшего спекания. Однако пониженная низкотемпературная пластичность керамических порошков препятствует их холодному прессованию, а длительное температурное воздействие при спекании приводит к деградации наноразмерных добавок. Решить эту задачу может применение технологии электроимпульсного прессования и спекания порошка, позволяющей совместить их в одну операцию, воздействуя на заготовку в течение короткого промежутка времени.

Электроимпульсное прессование и спекание (ЭИПС), известное также как процесс спекания импульсным током под давлением, является перспективной гибридной технологией для разработки новых материалов [2].

ЭИПС представляет собой технологию консолидации электропроводных частиц, которая дает возможность их спекания при низких температурах за короткое время. Это достигается путем создания кратковременных электрических разрядов в промежутках между частицами порошка. При воздействии активирующих коротких импульсных электрических разрядов высокого напряжения образуется высокотемпературная плазма, которая генерирует электромагнитное поле электродуговые разряды между частицами порошка и джоулево тепло. Процесс, представляющий собой соединение частиц порошка методом прессования и спекания с высокой скоростью и точным контролем плотности энергии за счет подачи мощного импульса электрического тока, рассматривается в настоящее время как одна из перспективных технологий получения наноструктурированных материалов. Этот процесс характеризуется существенным энергосбережением, высокой скоростью нагрева-охлаждения, за счет чего может, в некоторых случаях, протекать без применения защитных атмосфер или вакуума.

Метод ЭИПС представляет большой интерес для научных исследований в области материаловедения, порошковой металлургии и производства твердых сплавов. ЭИПС является перспективным для промышленного получения высокоплотных наноструктурированных материалов с гомогенной и гетерогенной структурой, функционально-градиентных материалов, композиционных материалов, аморфных материалов, износостойких материалов, медико-биологических материалов, различных материалов для электронной и электротехнической промышленности и др.

Для лучшего понимания закономерностей процессов образования наноразмерных структур порошковых композиционных материалов или сохранения исходных наноструктурных элементов, которые не всегда поддаются теоретическому объяснению, могут представлять интерес исследования системы Fe–Sn. При консолидации методом электроимпульсного прессования и спекания порошков железа с добавками наноструктурных компонентов системы Fe–Sn, по-видимому, следует ожидать более интенсивного образования интерметаллических соединений. Фазовый состав получаемых композиционных материалов может содержать при этом как твердые растворы, так и интерметаллиды в зависимости от состава исходных компонентов и технологических параметров получения.

Исследования, проведенные в последнее время различными группами ученых [3–6], показали, что аморфные или нанокристаллические структуры интерметаллида Fe–Sn имеют хорошие перспективы промышленного использования в качестве материала пористых электродов в энергоэффективных ячейках аккумуляторных батарей. Такой материал является экологически чистым, коррозионностойким и должен быть получен с помощью приемлемого высокопроизводительного в промышленном масштабе технологического процесса. Интерметаллид Fe–Sn, используемый при получении материала пористых электродов, должен способствовать созданию ранее неизвестных неравновесных аморфных или нанокристаллических структур, которые не встречаются в соответствующих литых сплавах. Мессбауэровский анализ показывает, что эти интерметаллиды являются как аморфными, так и ферромагнитными. Показано, что ячейка для циркуляции потока электролита при использовании пористых электродов из материала на основе интерметаллида Fe–Sn позволяет обеспечить в полезном диапазоне плотностей тока оптимальные величины диапазона скоростей циркуляции при 20 °С [7]. Применение нанокристаллических структур интерметаллида Fe–Sn в ячейках литиевых элементов аккумуляторных батарей представляет особый интерес, поскольку стремительный прогресс в области повышения энергоэффективности источников питания требует постоянной работы, связанной

с созданием альтернативных материалов с отрицательным электродом, которые имеют повышенную емкость [8].

Материалы с использованием интерметаллида Fe–Sn могут иметь перспективы для применения не только в энергоэффективных ячейках литиевых элементов аккумуляторных батарей, но и в качестве экологически чистых коррозионностойких материалов. Недавно опубликованная работа [9] подтверждает, что интерметаллид Fe–Sn также может быть применен в качестве заменителей кадмия, который широко используется для защиты от коррозии. Кадмий чрезвычайно токсичен и его применение больше не рекомендуется в условиях коррозии. Пока, хотя альтернативные варианты защитных покрытий уже разработаны, в промышленности по-прежнему применяется кадмий со всеми его недостатками и вредностью. Считается, что экологически безопасные материалы, полученные с использованием интерметаллида Fe–Sn, могут обеспечить подходящую замену кадмию. Интерметаллид Fe–Sn также представляет большой интерес, поскольку он потенциально может сочетать барьерные свойства олова с преимуществами получения новых материалов, особенности структурных морфологий которых могут привести к значительно большей коррозионной стойкости.

Одним из наиболее простых с технологической точки зрения методом создания композиционных материалов с повышенным комплексом функциональных характеристик является введение в порошковую шихту на этапе прессования, спекания или синтеза наноразмерных добавок различных неорганических соединений, оптимизированных по содержанию и дисперсности. При этом введенная добавка должна быть стабильной и химически инертной в процессе спекания композита, а также должна иметь равномерное распределение в объеме материала. Ключевым фактором является методология исследований влияния нанодобавок на технологические режимы получения, а также на эксплуатационные характеристики получаемых образцов.

Исследование технологических режимов ЭИПС композиционных порошков включает в себя выбор метода измерений электрических параметров импульсного тока и анализ влияния, как концентрации, так и дисперсности вводимых добавок. В данной работе приведены результаты исследования технологических режимов ЭИПС порошка железа с добавкой наноструктурного порошка Fe–Sn в разных концентрациях.

Материалы и методика проведения исследований. В качестве матричного материала для исследования особенностей получения композиционных материалов с металлической матрицей использовали порошок железный распыленный марки ПЖР 3.200.28 ГОСТ 9849-86.

В качестве наноструктурного компонента, вводимого в матричный материал, использовали порошок Fe–Sn с содержанием олова 10 масс.%, полученный методом механического легирования в среде аргона в шаровой планетарной мельнице с принудительным охлаждением.

Экспериментальные исследования процесса ЭИПС проводили на установке МИП-10/12 энергоемкостью 10 кДж, максимальным напряжением разряда 12 кВ с помощью блока технологического предназначенного для двухстороннего осевого прессования и спекания металлических и металлокерамических порошков путем комбинированного воздействия на материал силового и электрического импульса.

Схема процесса прессования и спекания представлена на рис. 1.

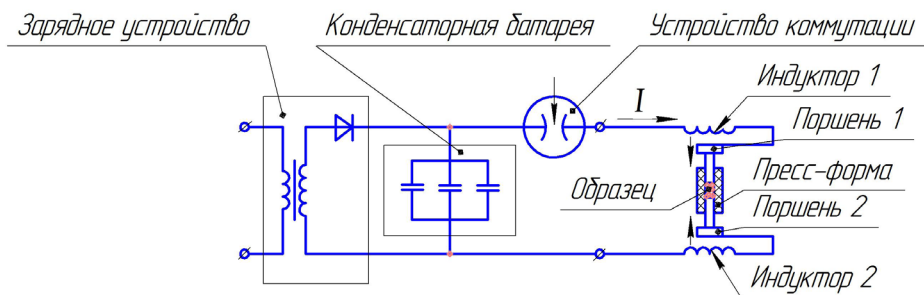


Рис. 1. Электрическая схема процесса комбинированного прессования и спекания

Конденсаторная батарея заряжается зарядным устройством до высоковольтного напряжения, необходимого для осуществления процесса. Коммутирующее вакуумное устройство разряжает электрическую энергию конденсаторной батареи на индукторы и образец. Проходящий по цепи импульс тока величиной до нескольких десятков тысяч ампер создает в индукторах мощное магнитное поле, оказывающее силовое воздействие на поршни, заставляя их перемещаться навстречу друг к другу, осуществляя двухстороннее прессование образца. Последовательное включение индукторов и образца в разрядную цепь позволяет одновременно с прессованием осуществлять спекание порошкового материала разогретого до высокой температуры проходящим через него током и межчастичными высоковольтными пробоями окисных пленок. После окончания процесса обработки пресс-форма с пуансонами вынимается из фиксаторов поршней и разбирается с выемкой образца.

Конструкция блока технологического представлена на рис. 2.

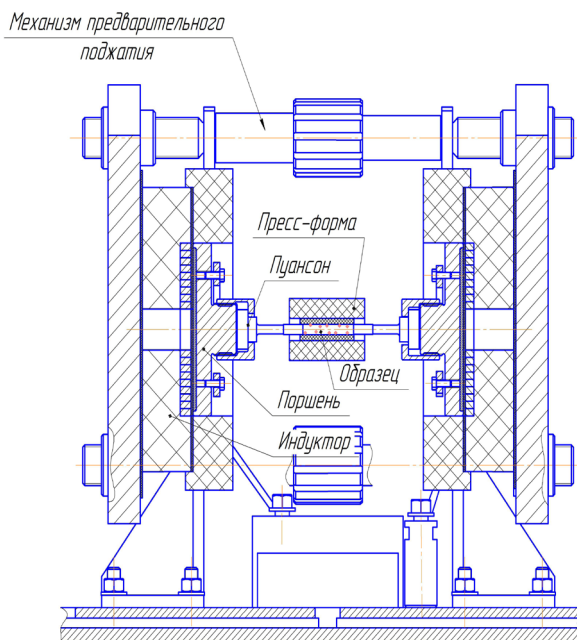


Рис. 2. Конструкция блока технологического

На плиты закреплены две индукторные системы, состоящие из индуктора, оснащенного спиралью Архимеда намотанную медным проводом и закрепленную в текстолитовом корпусе и поршня, прилегающего торцом к спирали с одной стороны и с резьбовым хвостовиком — с другой, на который накручена накидная гайка для фиксации пуансона пресс-формы.

Пресс-форма в виде втулки из изоляционного материала с двумя пуансонами, перемещающимися навстречу друг другу с помощью поршней при прохождении через индукторы импульса тока.

Пресс-форма загружается порошковым материалом, с двух сторон устанавливаются пуансоны, затем вставляется в накидные гайки поршней и подпрессовывается сжатием плит.

Схождение и расхождение плит блока осуществляется одновременным вращением колонок в резьбовых втулках, запрессованных в плитах.

В исследованиях процесса ЭИПС применялись электроды-пуансоны из инструментальной стали и изоляционные матрицы из оксида алюминия.

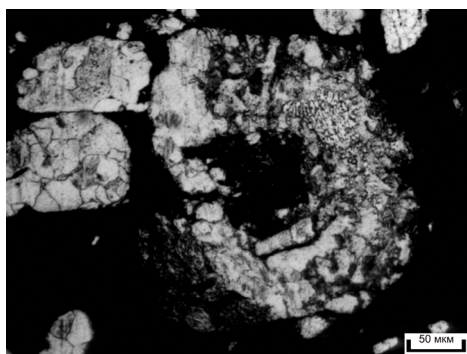
Механические испытания образцов на сжатие проводили на универсальной испытательной машине Time WDW-100E.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания.

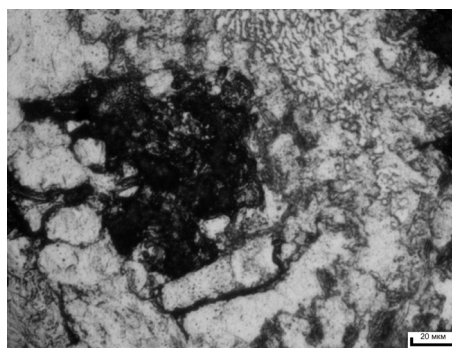
Исследование структуры проводили на металлографическом микроскопе "MEF 3" на нетравленных и травленных 3 %-ым раствором HNO_3 в этиловом спирте.

Результаты исследования

Металлографические исследования механоактивированного порошка Fe-Sn показали (рис. 3), что форма его частиц равноосная, размер отдельных частиц составляет 0,3-0,5 мкм. Частицы образуют агломераты близкие к сферической форме размером от 50 до 100 мкм. Рентгено-фазовый анализ порошка показал наличие в его составе β -Sn, α -Fe, а также небольшого количества интерметаллидов FeSn_2 и Fe_2Sn в виде тонкого (менее 100 нм) слоя на поверхности частиц.



а



б

Рис. 3. Микроструктура частиц исходного композиционного порошка Fe-Sn: а – агломераты; б – интерметаллиды в виде твердого раствора на поверхности

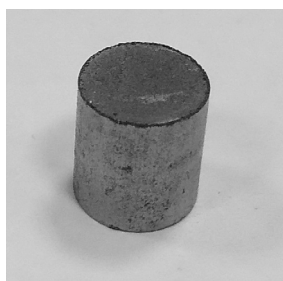


Рис. 4. Экспериментальный образец композиционного материала с нанодобавкой Fe-Sn

Для исследования влияния технологических режимов ЭИПС были изготовлены экспериментальные образцы композиционного материала на основе порошка железа ПЖР 3 нанодобавками Fe-Sn в количестве от 0,5 % до 10 масс.% диаметром 10 мм и высотой 10 мм (рис. 4).

Как показали результаты экспериментов, величина массовой концентрации нанодобавок Fe-Sn оказывает влияние на технологические режимы, при которых достигается максимальное значение относительной плотности. Так, при 1%-ой концентрации нанодобавки относительная плотность материала составила ~90 %, что оказалось на 1 % выше, чем у материала со 100 % порошка железа ПЖР 3. Однако дальнейшее повышение

концентрации нанодобавки Fe–Sn в диапазоне от 2 % до 10 % привело к снижению относительной плотности материала на 8 % по сравнению с материалом со 100 % порошка железа ПЖР 3.

Структура материала напрямую зависит от напряжения электрического разряда и концентрации вводимого интерметаллида Fe–Sn. При увеличении напряжения разряда происходит окисление железа металлической основы, что оказывает влияние также на повышение удельного электрического сопротивления экспериментальных образцов. В тоже время увеличение напряжения электрического разряда приводит к повышению плотности материала и удельное электрическое сопротивление экспериментальных образцов снижается. Локальное расплавление контактных зон между частицами вызывает рекристаллизации материала и вовлечение интерметаллида в процесс жидкофазного спекания.

Как видно (рис. 5, б), введение интерметаллида Fe–Sn в порошок железа ПЖР 3 способствует существенному измельчению структуры экспериментальных образцов. Исследование структуры экспериментальных образцов из порошка железа с 0,5 масс.% порошка интерметаллида Fe–Sn выявило наличие по границам частиц выделений интерметаллидов размером до 0,1–0,5 мкм (рис. 5, а, б), а также пор размером 2–4 мкм. Большое увеличение позволило обнаружить наличие частиц интерметаллида Fe–Sn размером около 1–2 мкм внутри зерна железа (рис. 5, б, г). Введение добавки обеспечивает измельчение структуры за счет замедления роста зерен при рекристаллизации (рис. 5, в). Так, размер исходных зерен составляет 25–50 мкм, а рекристаллизованных – 5–8 мкм.

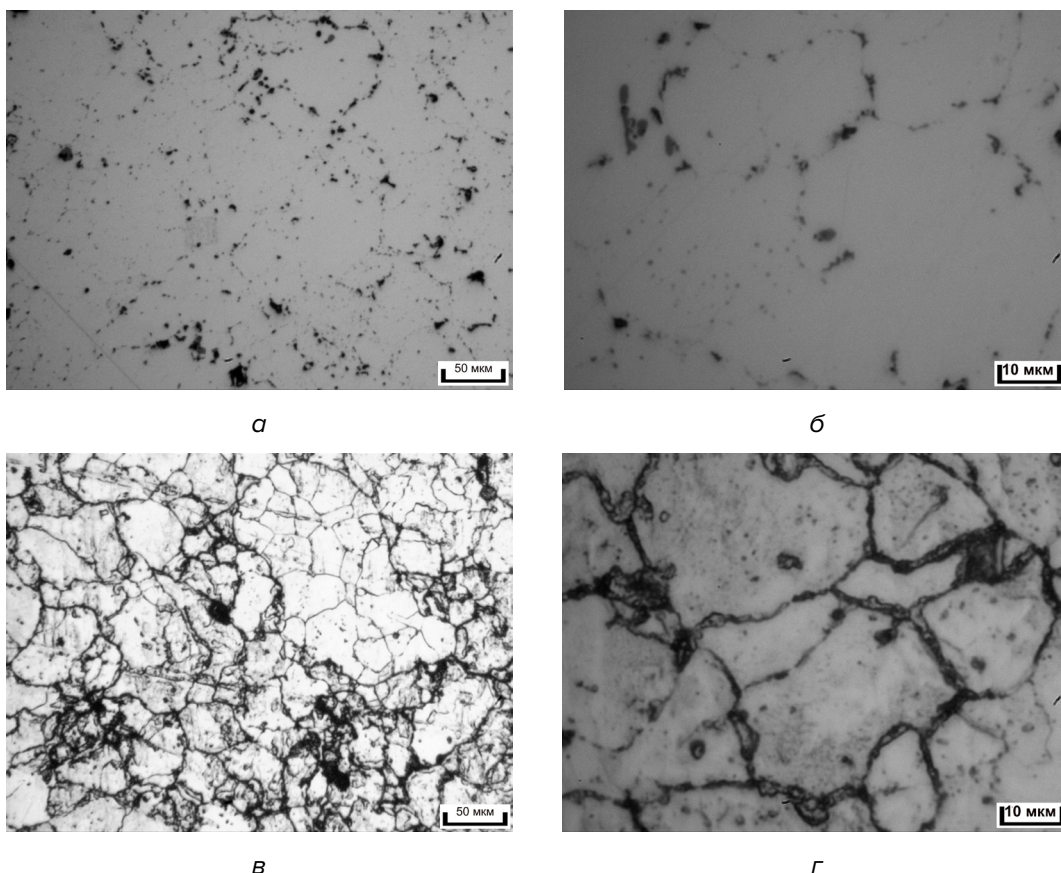


Рис. 5. Микроструктура экспериментальных образцов композиционного материала (относительная плотность 87,8 %) при содержании 0,5 масс.% наноструктурированного порошка Fe–Sn: а, б – нетравленные; в, г – травленные

Увеличение содержания добавки интерметаллида Fe–Sn до 1 масс.% повышает неравномерность расположения включений добавки, размер включений (рис. 6, а, б), а также количество добавок в теле зерна (рис. 6, г). При этом травление выявляет значительно большее измельчение структуры, чем при введении 0,5 масс.% интерметаллида Fe–Sn (рис. 6, в).

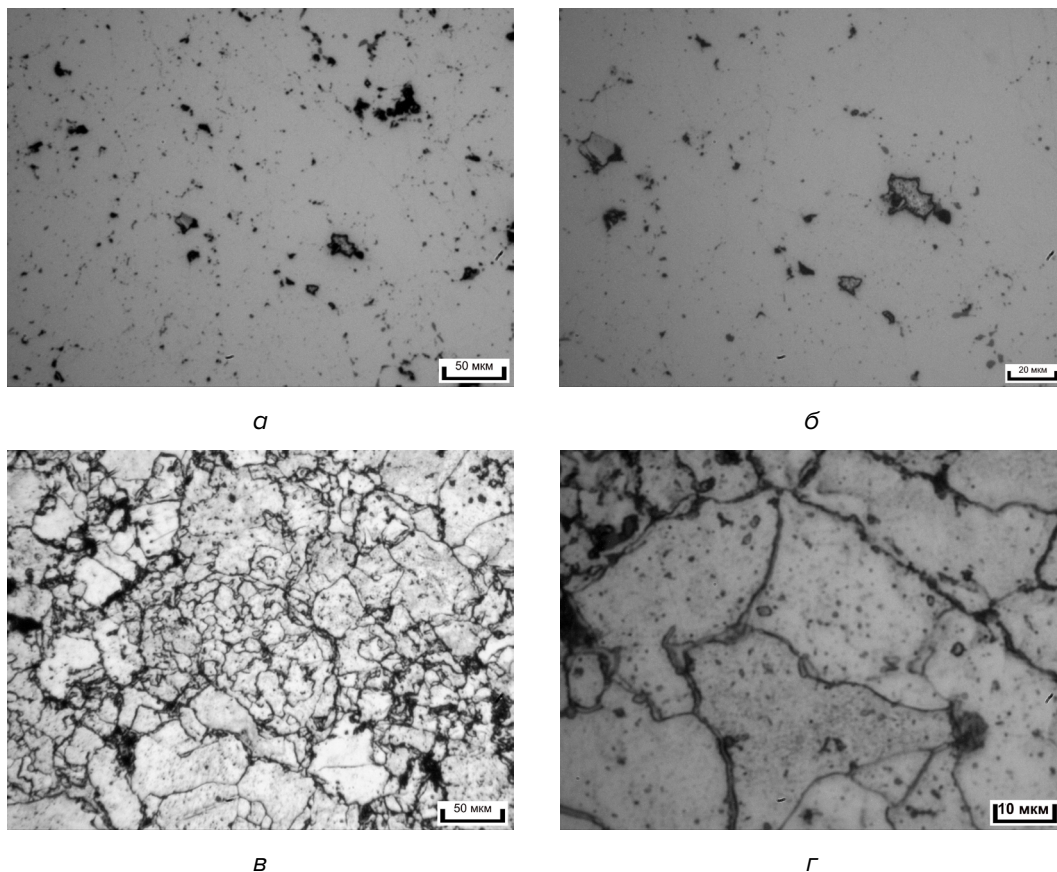


Рис. 6. Микроструктура экспериментальных образцов композиционного материала (относительная плотность 89,8%) при содержании 1 масс.% наноструктурированного порошка Fe–Sn: а, б – нетравленные; в, г – протравленные

Межзеренные границы при содержании добавки интерметаллида Fe–Sn 0,5 масс.% более тонкие (рис. 5, г) по сравнению с содержанием в 1 масс.% (рис. 6, г). В тоже время, увеличение содержания добавки с 0,5 масс.% до 1 масс.% приводит протяженности границ и к увеличению размера пор до 5–10 мкм, и удельное электрическое сопротивление экспериментальных образцов увеличивается.

Заключение

Установлены зависимости относительной плотности и удельного электросопротивления экспериментальных образцов с различным массовым содержанием нанодобавок от технологических режимов ЭИПС. Анализ полученных экспериментальных результатов позволил определить диапазон технологических параметров ЭИПС (энергетическая мощность, давление, скорость воздействия и т.д.) и требования к порошковым композициям (их дисперсность, состав, легирующие нанодобавки, способы приготовления и т.д.), при которых решение поставленных задач будет оптимальным. При проведении дальнейших исследований основное внимание будет уделяться процессам спекания и направленного формирования структур, которые собственно и бу-

дуг отвечать за физико-механические свойства конечного изделий. Особое внимание будет уделено изучению структурно-фазового состава создаваемых изделий, условиям формирования их функциональных свойств во взаимосвязи с технологическими параметрами процесса электроимпульсного прессования и спекания с помощью современных методов физико-химического анализа и механических испытаний – рентгенофазового анализа, электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом, измерения микротвердости, износостойкости и пр. Обобщение полученных в ходе выполнения исследований экспериментальных результатов позволит выработать представления по целенаправленному формированию физико-механических свойств (например, твердость, износостойкость, прочность и т.д.) в процессе создания технологий получения изделий с заданными эксплуатационными характеристиками.

Показано, что добавка 1 масс.% наноструктурированного порошка Fe–Sn позволяет достичь максимальных значений относительной плотности (89,8 %), прочности на сжатие (350 МПа). Повышение процентного содержания наноструктурированного порошка Fe–Sn способствует снижению величины относительной плотности и предела прочности на сжатие.

Проведенные металлографические исследования показали, что наличие большого количества наноструктурированных частиц негативно влияет на спекаемость материала. Увеличение содержания добавки наноструктурированного порошка Fe–Sn препятствует процессу ликвидации пор, что потребует увеличение усилия прессования, а значит, приведет к значительным внутренним напряжениям, появлению больших пор или даже к образованию микротрещин, что недопустимо.

Показано, что добавка 1 масс. % наноструктурированного порошка Fe–Sn оказывает существенное влияние на структурообразование композиционного материала на основе железа, в частности, на рост и измельчение зерна, что говорит о протекающих при ЭИПС интенсивных фазовых превращениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андриевский, Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы / Р.А.Андриевский // Российский химический журнал. -2002. -Т.XLVI. -№5. –С.50-56.
2. Минько, Д.В. Современные электрофизические методы получения композиционных материалов и модифицированных поверхностных слоев деталей / Д.В.Минько, К.Е.Белявин, В.К.Шелег // Перспективные материалы и технологии; под ред. В.В.Клубовича. -Витебск: Изд-во УО «ВГТУ», 2013. -Гл.22. –С.453-472.
3. Kuzmann, E., Stichleutner, S., Doyle, O., Chisholm, C.U., Homonnay, Z., Vertes, A., ISIAE 2004: Proc. Am. Phys. Soc. 765, 99 (2005).
4. Chisholm, C.U., Kuzmann, E., Doyle, O., El-Sharif, M., Stichleutner, S., Homonnay, Z., Vertes A.: Eötvös Lorand University Workshop (2004).
5. Chisholm, C.U., Kuzmann, E., Doyle, O., El-Sharif, M., Stichleutner, S., Homonnay, Z., Vertes, A.: J. Ration. Nucl. Chem. 210, 533 (2005).
6. Chisholm, C.U., Kuzmann, E., El-Sharif, M., Doyle, O., Stichleutner, S., Sólymos, K., Homonnay, Z., Vertes, A.: Appl. Surf. Sci. 253, 4348–4355 (2007).
7. El-Sharif, M. The structure and composition of novel electrodeposited Sn-Fe and Sn-Co-Fe alloys from a flow circulation cell system / M.El-Sharif; C.U.Chisholm; E.Kuzmann; L.Sziráki; S.Stichleutner; Z.Homonnay; K.Süvegh; A.Vértés // Hyperfine Interactions. -2009. -Vol.192. -Issue 1-3. –P.1-12.
8. Ui, K., Kikuchi, S., Kadona, Y., Kumagai N.: In: Proceedings of the First Asian Conference on Electrochemical Power Sources, vol. 16 (2006).
9. Fu-Sheng, K., Ling-Huang, Hong-hong, J., Hong-bing, W., Fang-Zu, Y., Shi-yang, S.: Electrochem. Commun. 9, 228.

REFERENCES

1. Andrievski R.A. Nanomaterialy: koncepciya i sovremennye problemy [Nanomaterials: the concept and modern problems]. Russian Chemical Journal, 2002, V.XLVI, Issue 5, pp. 50-56 (in Russian).
2. Minko D.V., Belyavin K.E., Sheleg V.K. Sovremennye ehlektrofizicheskie metody polucheniya kompozicionnyh materialov i modifitsirovannyh poverhnostnyh sloev detalej [Modern electrophysical methods for producing

- composite materials and modified surface layers of parts] Promising materials and technologies; ed. V.V. Klubovich. –Vitebsk: Publisher UO “VSTU”, 2013, Ch.22, pp. 453–472. (in Russian).
3. Kuzmann E., Stichleutner S., Doyle O., Chisholm C.U., Homonnay Z., Vertes, A., ISIAME 2004: Proc. Am. Phys. Soc. 765, 99 (2005).
 4. Chisholm C.U., Kuzmann E., Doyle O., El-Sharif M., Stichleutner S., Homonnay Z., Vertes A.: Eötvös Lorand University Workshop (2004).
 5. Chisholm C.U., Kuzmann E., Doyle O., El-Sharif M., Stichleutner S., Homonnay Z., Vertes A.: J. Ration. Nucl. Chem. 210, 533 (2005).
 6. Chisholm C.U., Kuzmann E., El-Sharif M., Doyle O., Stichleutner S., Sólymos K., Homonnay Z., Vertes A.: Appl. Surf. Sci. 253, 4348–4355 (2007).
 7. El-Sharif M., Chisholm C.U., Kuzmann E., Sziráki L., Stichleutner S., Homonnay Z., Süvegh K., Vértés A. The structure and composition of novel electrodeposited Sn-Fe and Sn-Co-Fe alloys from a flow circulation cell system // Hyperfine Interactions. -2009. -Vol.192. -Issue 1-3. –P.1-12.
 8. Ui K., Kikuchi S., Kadona Y., Kumagai N.: In: Proceedings of the First Asian Conference on Electrochemical Power Sources, vol. 16 (2006).
 9. Fu-Sheng K., Ling-Huang, Hong-hong J., Hong-bing W., Fang-Zu Y., Shi-yang S.: Electrochem. Commun. 9, 228.

Статья поступила в редакцию в окончательном варианте 24.05.18