

Порівняльний аналіз властивостей порошків сплавів Cu—S та Cu—P пічного синтезу.

1. Хімічний склад, мікротвердість та пресованість порошків

О. К. Радченко, Л. О. Радченко, Ю. М. Романенко*, А. І. Іценко,
В. О. Кривошея*

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
Київ, e-mail: arradch@ipms.kiev.ua

*Національний технічний університет України "Київський політехнічний
інститут"

Проведено порівняльний аналіз властивостей порошків сплавів Cu—S та Cu—P, одержаних пічним синтезом з використанням вихідного порошку міді марки ПМС-1. Визначено хімічний склад, мікротвердість та пресованість порошків. Показано, що синтезовані порошки сплаву Cu—S мають більш стабільний хімічний склад, ніж порошки сплаву Cu—P. Мікротвердість порошку сплаву Cu—S ($1,364 \pm 0,235$ ГПа) в межах похибки відповідає мікротвердості халькозину (Cu_2S), а сплаву Cu—P приблизно на 30% менша за мікротвердість фосфіду міді (Cu_3P) і становить $2,162 \pm 0,284$ ГПа. Найбільше ущільнення за однакових умов пресування має порошок сплаву Cu—S.

Ключові слова: порошок, сплави Cu—S та Cu—P, хімічний склад, мікротвердість, пресованість, порошкова металургія, модуль пружності.

Зниження формованості порошків призводить до виникнення дефектів при їх формуванні, які не можуть бути усунені під час наступних операцій в технології порошкової металургії. При використанні високоенергетичних методів подрібнення крихких матеріалів одержують порошки з низькою формованістю, з яких неможливо виготовити міцні формовки, а при додаванні їх у суміші формованість останніх також знижується [1]. Порошки з високою формованістю особливо необхідні для отримання неізомірних виробів, наприклад при прокатуванні [2, 3]. Проведені дослідження пічного синтезу фосфідів та сульфідів перехідних металів доводять можливість одержання продуктів, які можуть бути піддані низькоенергетичним методам подрібнення [4, 5].

Метою запропонованої роботи є порівняльний аналіз властивостей порошків сплавів Cu—S та Cu—P, отриманих пічним синтезом з одного й того ж електролітичного мідного порошку.

Матеріали та методика дослідження

Порошок міді марки ПМС-1 відповідав ГОСТ 4960-75. Порошки сплавів Cu—S та Cu—P одержували пічним синтезом за відомими технологіями [4, 5]. Для того щоб реакція проходила більш повно і дифузія сірки та фосфору відбувалася в усьому об'ємі частинок міді,

© О. К. Радченко, Л. О. Радченко, Ю. М. Романенко, А. І. Іценко,
В. О. Кривошея, 2014

Т а б л и ц я 1. Властивості вихідного та синтезованих порошків

Порошок	Марка	Густина матеріалу частинок, т/м ³	Температура плавлення, °С	Відносна насипна густина	Бал формованості
Cu	ПМС-1	8,92	1084	0,177	8
Cu—S	Експериментальний	5,78* [6]	1067	0,221	7
Cu—P	Експериментальний	6,60 [6]	714	0,242	7

* Сульфід міді (I), халькозин.

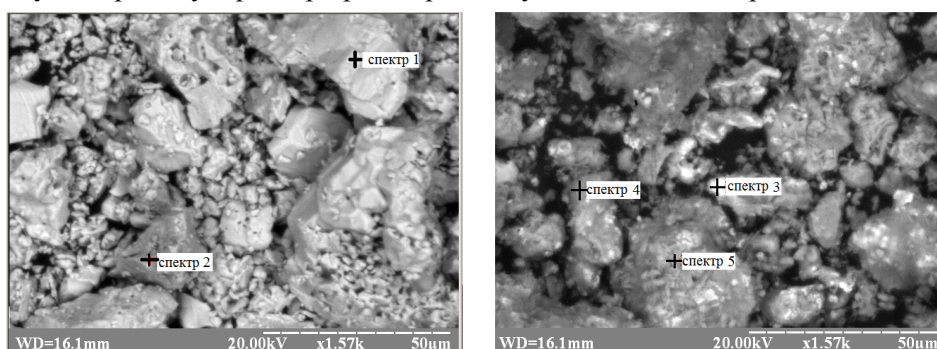
використовували ізотермічну витримку. Відносну насипну густина порошків визначали за ДСТУ 2495-94, бал формованості — за розробленою раніше методикою [1]. Властивості порошків наведені у табл. 1. Мікротвердість порошків вимірювали на приладі ПМТ-3. Навантаження на пірамідку для міді вибране 5 г, а для сплавів Cu—S та Cu—P — 20 г. Витримка під навантаженням становила 10 с. Для отримання більш точного результату мікротвердість вимірювали на площі одної частинки 2—3 рази.

Для дослідження пресованості використовували прес-форму діаметром 11,299 мм (нерозбірна). При пресуванні брали наважки різної маси. Умови пресування відповідали стандартній методиці визначення ущільненості [7]. Швидкість переміщення траверси універсальної машини для механічних випробувань (тип 12.31У-10) складала 2 мм/хв.

Результати дослідження та їх обговорення

Точки визначення хімічного складу показані на електроннографіях частинок (рис. 1), результати енергодисперсійного аналізу наведені у табл. 2.

Хімічні сполуки Cu₂S та Cu₃P містять відповідно 20,15% (мас.) S та 13,98% (мас.) P [8]. Синтез порошків цих сполук відбувався не у закритому просторі, який використовують для отримання чистих хімічних сполук, а у відкритому просторі реактора, тому не вдалося одержати точного



a

б

Рис. 1. SEM зображення частинок порошків сплавів Cu—S (*a*) та Cu—P (*б*) з нанесеними точками, в яких був проведений хімічний аналіз.

Т а б л и ц я 2. Хімічний склад порошків сплавів Cu—S та Cu—P, визначений за допомогою енергодисперсійного методу аналізу в точках, що показані на рис. 1

Точка виміру	Хімічний склад, % (мас.)			
	S	P	Cu	Fe
Спектр 1	17,99	0	81,71	0,39
Спектр 2	20,43	0	78,92	0,65
Спектр 3	0	1,11	98,75	0,3
Спектр 4	0	27,99	71,84	0,14
Спектр 5	0	16,99	82,71	0,95

стехіометричного складу хімічних сполук у матеріалі частинок порошку (спектри 1—5 на рис. 1, табл. 1). Так, для більшої частинки сплаву Cu—S вміст сірки становив 17,89, а для меншої — 20,43% (мас.). Для порошку сплаву Cu—P різниця у хімічному складі окремих частинок була ще більшою. Одна з частинок мала вміст фосфору 1,11 (спектр 3, рис. 1, б), друга — 27,21, а третя — 16,99% (мас.). Враховуючи те, що деякі частинки Cu—P мали вміст фосфору більший за стехіометричний (13,98% (мас.), спектр 4, рис. 1, б), можна стверджувати, що в них відбувалося також утворення вищого фосфіду міді Cu_2P .

Дані вимірювань мікротвердості досліджених порошків зведені в табл. 3. В якості домішки спостерігаються сліди заліза в міді до 0,09%, в сплавах — від 0,3 до 0,95%. Наведені в літературі дані по мікротвердості чистої міді знаходяться в інтервалі 0,55—0,875 ГПа, зокрема експериментально встановлені величини складають $0,76 \pm 0,02$ ГПа (навантаження — 20 г, витримка — 10 с) [9] та 0,69 ГПа [10], а хімічних сполук Cu_3P та Cu_2S (халькозин) — 3,12 [10] та 0,84—0,87 ГПа [11] відповідно. Менша величина мікротвердості сплаву Cu—P ($2,162 \pm 0,284$ ГПа) свідчить про те, що, крім Cu_3P , у синтезованому продукті залишилась невелика кількість чистої міді або твердого розчину фосфору у міді. Мікротвердість матеріалу частинок Cu ($0,744 \pm 0,113$ ГПа) в межах похибки відповідає мікротвердості чистої міді, а сплаву Cu—S ($1,364 \pm 0,235$ ГПа) вища порівняно з хімічною сполукою стехіометричного складу Cu_2S (халькозином), що, можливо, зумовлено поліморфізмом Cu_2S . Так, існує три модифікації Cu_2S — з кубічною, ромбічною та гексагональною ґратками [6], які мають різну твердість. Для порошків сплавів характерний великий розкид величини мікротвердості, що узгоджується з різним хімічним складом частинок. Найбільший розкид мікротвердості порошку спостері-

Т а б л и ц я 3. Мікротвердість порошків

Порошок	P , кг	H_{μ} , МПа	Стандартне відхилення, МПа	Довірчий інтервал*, МПа
Cu	0,05	744	173	113
Cu—S	0,2	1364	359	235
Cu—P	0,2	2162	434	284

*Визначали при рівні значимості 0,05.

Т а б л и ц я 4. Параметри ущільнення одержаних порошків. Тиск пресування 800 МПа

Маса пресовки, г	Густина пресовки, г/см ³	Відносна густина пресовки	Пружна післядія у радіальному напрямку, %
Cu—S			
3,98	5,544	0,96	0,93
1,99	5,484	0,94	1,11
0,64	5,180	0,90	0,84
Cu—P			
4,53	5,59	0,85	1,20
2,31	5,55	0,84	1,11
0,77	5,51	0,83	1,16

гається для сплаву Cu—P (стандартне відхилення більше 20% від величини мікротвердості).

Результати вимірювання густини пресовок наведені в табл. 4. За досліджених умов ущільнення найбільшу відносну густина (0,96) мають пресовки з порошку сплаву Cu—S. Пресовка з порошку міді марки ПМС-1 за таких же умов ущільнення мала відносну густина 0,932 [12]. Враховуючи більшу твердість матеріалу частинок сплаву Cu—S, ніж у порошку чистої міді, збільшення відносної густини пресовки можна пояснити лише зменшенням коефіцієнтів зовнішнього та внутрішнього тертя порошку, тому що сульфіді, зокрема сульфід міді, мають високі антифрикційні властивості [13]. Відповідна відносна густина пресовки з порошку сплаву Cu—P становила 0,85. Зменшення відносної густини пресовок з порошку фосфіду по відношенню до порошку чистої міді та сплаву Cu—S зумовлене суттєвим збільшенням твердості фосфіду міді та низькими антифрикційними властивостями самого порошку.

Зі зменшенням маси пресовки її відносна густина при однаковому тиску пресування знижувалась для порошків обох сплавів. Для порошку сплаву Cu—S характерна менша величина пружної післядії. Для обох порошків величина пружної післядії (в радіальному напрямку) не перевищує 1%. Максимальна відносна густина (0,96) одержана на пресовці з порошку сплаву Cu—S масою 3,98 г, мінімальна (0,83) — на пресовці з порошку сплаву Cu—P масою 0,77 г.

Висновки

Синтезовані порошки сплаву Cu—S мають більш стабільний хімічний склад ніж порошки сплаву Cu—P. З результатами дослідження хімічного складу узгоджується величина розкиду мікротвердості матеріалу частинок порошків. Мікротвердість порошку сплаву Cu—S ($1,364 \pm \pm 0,235$ ГПа) в межах похибки відповідає мікротвердості халькозину (Cu₂S), а мікротвердість порошку сплаву Cu—P приблизно на 30% менша за таку фосфіду міді (Cu₃P) і становить $2,162 \pm 0,284$ ГПа.

Найбільше ущільнення за однакових умов пресування має порошок сплаву Cu—S. Зі зменшенням маси пресовки її густина для обох порошків зменшується. Радіальна пружна післядія пресовок, одержаних при тиску 800 МПа, складає для порошку сплаву Cu—S 0,84—1,11%, а для порошку сплаву Cu—P — 1,11—1,20%, причому для Cu—S найбільша пружна післядія відповідає середній масі пресовки (1,99 г), а для Cu—P — найбільшій (4,53 г).

1. Гогаев К. А. Формование порошковых систем / К. А. Гогаев, А. К. Радченко. — Донецк : Ноулидж, 2011. — 477 с.
2. Радченко А. К. Формуемость и прочность проката из порошков / А. К. Радченко, О. А. Катрус // Порошковая металлургия. — 1987. — № 7. — С. 11—18.
3. Радченко А. К. Ленты композиционных припоев на основе системы медь—фосфор // Новое в получении и применении фосфидов и фосфорсодержащих сплавов: В 2-х т. — Алма-Ата : Наука, 1988. — Т. 1. — С. 59—63.
4. Радченко О. К. Дифузійний середньотемпературний синтез фосфідів металів — екологічно чиста, ресурсо- та енергозберігаюча технологія // Ресурсосбережение и экотехнологии. — 2001. — № 6. — С. 30—33.
5. Радченко О. К. Фазово-структурний аналіз та технологічні властивості синтезованих порошків сульфідів заліза та міді // [О. К. Радченко, О. М. Сидорчук, Г. Г. Орел та ін.] // Современные проблемы физического материаловедения. — К. : Ин-т проблем материаловедения НАН Украины. — 2012. — Вып. 21. — С. 30—35.
6. Горонковский И. Т. Краткий справочник по химии / И. Т. Горонковский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. — Киев : Наук. думка, 1987. — 830 с.
7. ГОСТ 25280-90. Порошки металлические. Метод определения уплотняемости. — Введ. 01.01.91.
8. Хансен М. Структура двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. — Т. 1. — М. : Металлургиздат, 1962. — 608 с.
9. Иванько А. А. Твёрдость: (Справ.) / Под. ред. Г. В. Самсонова. — Киев : Наук. думка, 1968. — 128 с.
10. Кобзенко Г. Ф. Поведение сплавов системы CuP в среде водорода / [Г. Ф. Кобзенко, Н. С. Кобзенко, В. Б. Черногоренко, А. А. Школа] // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. — 1988. — 24, № 2. — С. 243—246.
11. *Всё о геологии*. Геовикипедия. Халькозин. [Электронный ресурс] – Режим доступа : URL: <http://www.wiki.web.ru/wiki/Халькозин> – Загол. з екрану.
12. Радченко А. К. Механические свойства неспеченных формовок. II. Влияние относительной насыпной плотности порошка на прочность формовок при различных температурных условиях формования // Порошковая металлургия. — 2004. — № 11/12. — С. 10.
13. Федорченко И. М. Композиционные спеченные антифрикционные материалы. / И. М. Федорченко, Л. И. Пугина. — Киев : Наук. думка, 1968. — 128 с.

Сравнительный анализ свойств порошков сплавов Cu—S и Cu—P, полученных печным синтезом.

1. Химический состав, микротвердость и прессуемость порошков

А. К. Радченко, Л. А. Радченко, Ю. Н. Романенко, А. И. Иценко,
В. А. Кривошея

Проведен сравнительный анализ свойств порошков сплавов Cu—S и Cu—P, полученных печным синтезом с использованием исходного порошка меди марки

ПМС-1. Определены химический состав, микротвердость и прессуемость порошков. Показано, что синтезированные порошки сплава Cu—S имеют более стабильный химический состав, чем порошки сплава Cu—P. Микротвердость порошка сплава Cu—S ($1,364 \pm 0,235$ ГПа) в пределах погрешности отвечает микротвердости халькозина (Cu_2S), а микротвердость порошка сплава Cu—P приблизительно на 30% меньше таковой фосфида меди (Cu_3P) и составляет $2,162 \pm 0,284$ ГПа. Наибольшее уплотнение при одинаковых условиях прессования имеет порошок сплава Cu—S.

Ключевые слова: порошок, сплавы Cu—S и Cu—P, химический состав, микротвердость, прессуемость.

Comparative analysis of properties of powders of Cu—S and Cu—P alloys got the stove synthesis.

1. Chemical composition, microhardness and compactibility of powders

O. K. Radchenko, L. O. Radchenko, Yu. M. Romanenko, A. I. Itsenko,
V. O. Krivosheya

Conducted comparative analysis of properties of powders of Cu—S and Cu—P alloys got the stove synthesis with the use of initial copper powder of brand ПМС-1. Certain chemical composition, microhardness and compactibility of powders. It is shown that the synthesized powders of Cu—S alloy have more stable chemical composition than powders of Cu—P alloy. Microhardness of powder of Cu—S alloy ($1,364 \pm 0,235$ GPa) within the limits of error answers the microhardness of Chalcocite (Cu_2S), and microhardness of powder of Cu—P alloy approximately on 30% less than than microhardness of copper phosphide (Cu_3P) and presents $2,162 \pm 0,284$ GPa. A most compression, at the equal terms of pressing has powder of Cu—S alloy.

Keywords: powder, Cu—S alloy and Cu—P, chemical composition, microhardness, compactibility.