ISSN 1561-8358 (print)

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И МЕТАЛЛУРГИЯ

MATERIALS ENGINEERING, METALLURGY

УДК 621.762.5

Поступила в редакцию 02.03.2017 Received 02.03.2017

В. К. Шелег¹, А. С. Ковчур², Р. А. Москалец³

¹Белорусский национальный технический университет, Минск Беларусь ²Витебский государственный технологический университет, Витебск Беларусь ³Публичное акционерное общество «Энергоспецмонтаж», Москва, Россия

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИФУЗИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ СПЕКАНИИ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ СМАЗКИ

Аннотация. Порошковый материал представляет собой некоторую совокупность частиц, способных пластически деформироваться как за счет пластического сдвига этой совокупности частиц, так и за счет скольжения относительно друг друга этой же совокупности контактирующих частиц. Производя моделирование, исходили из того, что модель должна обладать конечным числом особенностей из числа присущих исходному объекту. При этом некоторые из свойств объекта при переносе на эту модель имели возможность подвергаться ряду изменений, которые, оказывая незначительные влияния на исследуемый объект, смогли бы существенно упростить его теоретически-модельное представление. При помощи структурной модели диффузионного взаимодействия в порошковых материалах описывается процесс уплотнения и неупругого деформирования порошковых материалов при условии пластичности с использованием гидродинамической теории смазки в замкнутом объеме. На основании этого проведен теоритический анализ механизма спекания частиц порошковых материалов на основе железа. Рассмотрено влияние введения пластификатора на различных стадиях изготовления изделия на основе предложенных моделей процессов порошковой металлургии. Результаты могут быть использованы при экспериментальных исследованиях процессов диффузии при формовании порошковых материалов и выборе технологических режимов.

Ключевые слова: коэффициент внутреннего трения, диффузия, диффузионные процессы при спекании, теория спекания порошковых материалов, механизм спекания, дислокации, коэффициент диффузии, моделирование процессов в порошковой металлургии

Для цитирования. Шелег, В. К. Моделирование процессов диффузионного взаимодействия при спекании порошковых материалов с использованием гидродинамической теории смазки / В. К. Шелег, А. С. Ковчур, Р. А. Москалец // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2017. – № 3. – С. 7–18.

V. K. Sheleh¹, A. S. Kauchur², R. A. Maskalets³

Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus
 Vitebsk State Technological University, Vitebsk, Belarus
 Public Joint-Stock Company "Energospetsmontazh", Moskow, Russia

SIMULATION OF PROCESSES OF DIFFUSION INTERACTION AT SINTING OF POWDER MATERIALS WITH THE USE OF HYDRODYNAMIC LUBRICATION THEORY

Abstract. Powder material is a certain set of particles capable of plastically deforming both due to plastic shear of this set of particles, and due to sliding of the same set of contacting particles relative to each other. Making simulation, we proceeded from the fact that the model must have a finite number of features from the number inherent in the original object. At the same time, some of the properties of the object, when transferred to the model, could undergo a number of changes, which, having had insignificant effects on the object under study, could substantially simplify its theoretical-model representation. Using the structural model of diffusion interaction in powder materials, the process of densification and inelastic deformation of powder materials is described under the condition of plasticity using the liquid-dynamic theory of lubrication in a closed volume. Based on this, a theoretical analysis of the mechanism of sintering particles of iron-based powder materials was carried out. The effect of plasticizer introduction at different stages of product manufacturing on the basis of the proposed models of pow-

der metallurgy processes is considered. The results of the scientific publication can be used in experimental studies of diffusion processes in the formation of powder materials and the choice of technological regimes.

Keywords: internal friction coefficient, diffusion, diffusion processes during sintering, theory of sintering of powdered materials, the mechanism of sintering, dislocations, diffusion coefficient, modeling of processes in powder metallurgy

For citation. Sheleh V. K., Kauchur A. S., Maskalets R. A. Simulation of processes of diffusion interaction at sinting of powder materials with the use of hydrodynamic lubrication theory. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnych navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series,* 2017, no. 3, pp. 7–18 (in Russian).

Введение. Целью данной статьи является поиск и теоретическое обоснование технологии спекания порошковых материалов. Соответственно ставятся и решаются следующие задачи: используя теоретическое обоснование структурной модели неупругого деформирования порошковых материалов уточнить на ее основе условие пластичности с использованием гидродинамической теории смазки; изучить и описать процесс уплотнения порошковых материалов в замкнутом объеме и сопровождающую этот процесс диффузию в них.

Результаты исследований и их обсуждение. Любые реально протекающие процессы включают в себя бесконечно много геометрических особенностей, свойств материала, характера внешних нагружений и т. п. В практических расчетах учесть абсолютно все особенности рассматриваемого объекта, которые как-либо влияют на его поведение, при ограниченной мощности вычислительных средств невозможно. Поэтому на этой стадии исследований был заменен объект одной из множества имеющихся сегодня физических моделей. Выбирая модель, исходили из того, что она должна обладать конечным числом особенностей из числа присущих исходному объекту. При этом некоторые из свойств объекта при переносе на эту модель могли подвергаться ряду изменений, которые, оказывая незначительные влияния на изучаемый объект, смогли бы существенно упростить его теоретически-модельное представление, а значит, упростить и само исследование.

Необходимым условием получения беспористых изделий является способность материала к пластическому деформированию. Соответственно общее условие пластичности для порошковых материалов можно записать, как

$$\frac{\sigma^2}{2\psi} + \frac{T^2}{\phi} = \rho \tau_0^2,$$
 (1)

где σ – среднее напряжение; T – интенсивность касательных напряжений сдвига; τ_0 – предел текучести на сдвиг вещества твердой фазы; ψ , ϕ – функции относительной плотности ρ . Это условие описывает механическое поведение несплошных тел, которые деформируются во время пластического сдвига твердой фазы. В этом случае предел текучести порошковых материалов в твердой фазе τ_s не зависит от среднего напряжения σ [1, 2].

Следует напомнить, что порошковый материал представляет собой некоторую совокупность частиц, способных пластически деформироваться как за счет пластического сдвига этой совокупности частиц, так и за счет скольжения относительно друг друга этой же совокупности контактирующих частиц. Поэтому для порошкового тела рассмотрим два предела текучести — трения скольжения τ_{ck} и сдвиг τ_s . Предел текучести скольжения τ_{ck} зависит от величины среднего напряжения σ . Эту зависимость примем в форме закона трения Кулона:

$$\tau_{\rm ck} = K_0 - f\sigma,\tag{2}$$

где K_0 – константа сдвигового сцепления, f – коэффициент внутреннего трения. С ростом сжимающего среднего напряжения σ величина $\tau_{\rm ck}$ стремится к своему предельному значению τ_0 , равному пределу текучести сдвига τ_s для пластичных частиц или пределу сдвиговой прочности τ_b для хрупких частиц. Но для частиц, приближенных к сферической форме и одинакового диаметра, даже при самом плотном размещении невозможно освободиться от образования пор. Уменьшения количества пор можно добиться введением второй фракции имеющих меньшие размеры частиц, которые могут разместиться в пустотах между более крупными частицами и заполнить места, где потенциально могут образоваться поры. При использовании этого условия тело допустимо

принять как приближенное к гипотически беспористому. Соответственно, условие пластичности гипотетического беспористого тела определим как условно-гладкое и запишем в следующем виде:

$$T = K_0 - f$$
 о при $\sigma \le \sigma^*$, $T = \tau_0$ при $q = -\left(\frac{d_v}{d_\tau} \cdot \frac{1}{v_H}\right)$, (3)

где σ^* – среднее напряжение, при котором наступает пластическая деформация или разрушение частиц, $\sigma^* = \frac{k_0 - \tau_0}{f}$. Условно-гладким будет и условие пластичности для гипнотического пористого тела, которое найдем при предельном переходе из упругой области в пластическую область с использованием гипотезы Бельтрами. В [3, 4] при предельном переходе получено условие пластичности

$$\frac{\sigma^2}{2\psi} + \frac{T^2}{f} = \rho (K_0 - f\sigma)^2 \text{ при } \sigma \le \sigma^*, \tag{4}$$

$$\frac{\sigma^2}{2\psi} + \frac{T^2}{f} = \rho \tau_0^2 \text{ при } \sigma > \sigma^*.$$
 (5)

Условие пластичности предполагает, что в таком предельном состоянии может находиться весь объем твердой фазы, количественной мерой которого может служить относительная плотность р в правой части уравнений (4), (5). Однако для рассматриваемых порошковых тел желательно определить предельное состояние контактного объема. Тогда условие пластичности запишется в следующем виде:

$$\frac{\sigma^2}{2\psi} + \frac{T^2}{f} = \alpha \left(K_0 - f \sigma \right)^2 \text{ при } \sigma \le \sigma^*, \tag{6}$$

где α — относительная доля контактного объема, зависящая от текущей относительной плотности порошка ρ . Условие пластичности (6) впервые было предложено в [5].

Коэффициент внутреннего трения f, являющийся одной из составляющих общей теории пластичности порошковых материалов, на первоначальном этапе формования можно рассмотреть с точки зрения гидродинамической теории смазки. Так как на этом этапе формования частиц порошка часто происходит образование динамического свода (так называемый арочный эффект), в общем случае рекомендуется в состав смеси вводить пластификатор. Как указано в [6], на стадии уплотнения материала избежать образования арок довольно легко - частицы смещаются в свободное пространство под влиянием смазывающего действия введенного пластификатора. Далее, рассматривая стадию формования, когда пластическое течение максимально, необходимо, чтобы пластификатор занимал все межчастичное пространство. В этом случае введенный пластификатор будет рассекать каждую потенциально возникающую арку хотя бы в одном месте. Эти соображения были учтены при выводе соотношения 1:4 в [6], которое позволяет рассчитать количество пластификатора, нужное для непрерывного формования материала или прессования фасонных изделий. Если в материале пластификатора меньше рекомендуемого количества, то при его уплотнении опять же может возникнуть арочный эффект. Продолжение формования невозможно без пластической деформации частиц, что приводит к резкому увеличению нужного давления прессования. Возникновение этого нежелательного эффекта и обуславливает использование пластификаторов при формовке порошковых изделий.

Вернемся к коэффициенту внутреннего трения *f* и рассмотрим возникающие при прессовке процессы трения частиц порошка между собой и о стенки матрицы пресс-формы в режиме гидродинамической смазки. Предположим, что течение пластификатора подчиняется закону Куэтта. Это предельный случай, соответствующий легко нагруженной прессовке. Указанных предположений достаточно для расчетов силы трения (напомним, что они непригодны для оценки общей нагрузки). При таком решении задачи можно воспользоваться общими уравнениями

гидродинамики. В этом случае мы ограничиваемся рассмотрением элементарных случаев. Пусть матрица неподвижна, а заготовка сжимается с некоторой скоростью V при помощи пуансона. Если между частицами порошка и стенкой матрицы пресс-формы состояние пластификатора можно описать ламинарным течением Куэтта, то распределение скорости по толщине смазочной пленки постоянной толщины зазора c является линейным. В этом случае градиент скорости определяется как V/c и, согласно определению вязкости, сопротивление трению на единицу площади равно

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{V}{c},\tag{7}$$

где A — площадь опорной поверхности. Соответственно полная сила трения описывается следующим выражением:

$$F = \eta \frac{VA}{c}.$$
 (8)

Коэффициент трения определяется делением силы трения на нагрузку W. Принимая во внимание, что площадь опорной поверхности равна $A=\pi R^2$, можно найти, что $f=2\pi\eta\frac{VR^2}{Wc}$. Обычно используется удельная нагрузка на формующий пуансон, определяемая как нагрузка на единицу площади проекции вала H=W/(2RL). Тогда коэффициэнт трения можно выразить как

$$f = \pi \frac{\eta V^2}{P} \frac{R}{c}.$$
 (9)

Безразмерный комплекс $\eta V/P$ условно можно назвать числом Гумбеля, то есть значение коэффициента трения может быть представлено прямой линией. Другими словами, уравнение (8) показывает, что коэфициент трения прямо пропорционален вязкости η и скорости перемещения V и обратно пропорционален нагрузке, возникающей при прессовании P, как видно из рисунка.

На первый взгляд кажется разумным использовать смазку с наименьшей вязкостью (в общем случае с наименьшим числом Гумбеля) для снижения трения. Но в нашем случае на финишной стадии формования при снижении вязкости возрастает эксцентрисистет и минимальный зазор между поверхностями уменьшается.

Наличие наиболее высоких неровностей поверхностей частиц порошка приводит к их взаимодействию, происходит изменение механизма трения, начиная от точки B зависимость f отклоняется от прямой линии графика и при определенном значении числа Гумбеля $(\eta V/P)_0$ достигает своего минимума. Далее при увеличении нагрузки (на рисунке этот отрезок расположен левее точки A), в которой достигается минимум, коэффициент трения возрастает вследствие перехода от гидродинамической и смешанной смазки к граничной и в конечном счете — к сухому трению.

Один из основных практических выводов из предложенной нами теории гидродинамической

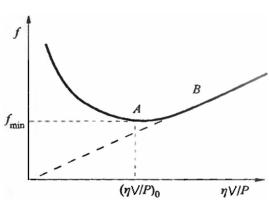


Диаграмма трения Friction diagram

смазки заключается в том, что существует критическое значение $(\eta V/P)_0$, обеспечивающее минимальное трение. Внешняя нагрузка P и скорость V обычно выбираются в соответствии с предъявляемыми требованиями, и проблема заключается только в выборе наилучшего пластификатора [7]. Оптимальная вязкость определяется соотношением

$$\eta = \left(\frac{\eta V}{P}\right)_0 \frac{P}{V}.$$
(10)

Однако в нашем случае вязкость пластификатора зависит и от прилагаемого давления. Эту зависимость можно выразить эмпирической формулой

$$\eta = \eta_a \exp(aP),\tag{11}$$

где η_a – динамическая вязкость при атмосферном давлении, a – пьезокоэффициент вязкости.

Далее процесс прессования изделий из порошка, смешанного с пластификатором, можно рассматривать с точки зрения точечного или линейного контактов (см. рисунок). В этом случае могут возникнуть условия, при которых трение и толщина пластификатора между двумя частицами, находящимися в относительном движении, определяются не только вязкостью смазки, но и упругими свойствами тел.

Однако с физической точки зрения это не совсем так. Между атомами и молекулами двух сближающихся поверхностей действуют силы притяжения и отталкивания, которые уравновешивают друг друга на некотором равновесном расстоянии z_0 . При расстоянии между поверхностями $z < z_0$ они отталкиваются, а при $z > z_0$ — притягиваются. В этом случае силы притяжения и отталкивания описываются соотношением

$$P(z) = \frac{8\gamma}{3z_0} \left[\left(\frac{z_0}{z} \right)^3 - \left(\frac{z_0}{z} \right)^9 \right]. \tag{12}$$

Силы притяжения также действуют вне контактного круга, прижимая контактирующие тела друг к другу. Известно, что профиль деформированной сферы за пределами контактного круга описывается уравнением

$$z(r,a) = \left[a(r^2 - a^2)^{1/2} - (2a^2 - r^2) \cdot \arctan(r^2/a^2 - 1)^{1/2} \right], \tag{13}$$

к которому следует добавить равновесное расстояние z_0 . Тогда силу молекулярного притяжения можно рассчитать, используя следующую зависимость [7]:

$$F = 2\pi \int_{a}^{\infty} p(z+z_0) r dr, \tag{14}$$

где функция p и ее аргумент z задаются соответственно соотношением (12) и уравнением профиля деформированной сферы. Равновесие достигается, когда деформация такова, что упругая реакция (сила упругого восстановления сферы) F_e уравновешивает совместное действие приложенной внешней нагрузки P и сил молекулярного притяжения F

$$F_{e} = P + F. \tag{15}$$

При этом вводимый при подготовке порошковых материалов пластификатор, исходя из предложенной модели, должен обладать слабыми сцепляющими с частицами порошкового материала свойствами и слабыми межмолекулярными связями. Эти свойства пластификатора позволят уменьшить прилагаемую к заготовке нагрузку для возникновения силы молекулярного притяжения F. Сформированный таким образом контакт, называемый фактическим, по своей площади будет значительно меньше, чем номинально описанный здесь.

После смешивания порошка с пластификатором и придания формы будущей детали начинается следующий этап технологического процесса — спекание.

Спекание можно назвать одной из основных технологических операций порошковой металлургии. При этом процессе происходят сложные физические и физико-химические процессы в самой заготовке или изделии, в том числе и явления диффузии, которым допустимо отвести основополагающую роль при формировании структуры и эксплуатационных свойств порошковых изделий, особенно при использовании в процессе производства многокомпонентных материалов. При этом процесс спекания можно определить как теоретически активируемый (самопроизвольный или под влиянием внешних воздействий) переход замкнутой системы контактирующих твердых тел или пористых сред в термодинамически более равновесное состояние

путем уменьшения площади свободных поверхностей. Горячее прессование как одна из разновидностей спекания под воздействием прилагаемого давления попадает под данное здесь определение. Основополагающим фактором для такого вида перехода является избыточная свободная энергия, величины которой для дисперсных систем могут быть довольно значительными [9].

При проведении исследований прежде всего необходимо обратить внимание на процесс качественного и количественного изменения межчастичных контактов в заготовке или изделии и их границ. Установлено, что межчастичные границы резко отличаются от межзеренных по составу и своему строению. Они значительно больше насыщены порами и являются скоплением различного рода дефектов структуры, примесных атомов, оксидов и т. п., а соседние частицы, разделенные этими границами, отличаются значительной кристаллографической разнонаправленностью.

Если в начале процесса спекания межчастичные границы имеют значительную протяженность и контакт между частицами в основном представлен в виде оксидных пленок, то с повышением давления и температуры спекания межчастичный контакт преимущественно из оксидного переходит в металлический. Это осуществляется за счет разрушения и вытеснения оксидных пленок в процессе поверхностной миграции и дальнейшего сращивания частиц с одновременным их ростом, а также уменьшения объема пор между частицами металла.

Согласно теории спекания порошковых материалов, основанной на процессах диффузии, вакансий и диффузионно-вязкого течения металла частиц, следует, что процесс спекания состоит из трех основных стадий [10].

1. Взаимное спечение частиц, сопровождающееся увеличением площади контакта между частицами и первоначальным объединением их между собой. На этой стадии частицы сохраняют свою структурную индивидуальность, а их межчастичные границы практически сохраняют исходное состояние.

Рассмотрим эту стадию спекания металлических порошков, обусловленную коагуляцией и коалесценцией частиц вследствие их термофлуктуационного плавления.

Спекание порошковых материалов приводит к уменьшению удельной поверхности S, поэтому для определения температуры начала спекания порошков $T_{\rm HC}$ используют зависимость S от температуры отжига.

Для диффузионных механизмов спекания соотношение между $T_{\rm HC}$ и диаметром частицы d не соответствует экспериментально установленному соотношению. Предположим, что в результате плавления частицы диаметром d происходит ее объединение вследствие коагуляции или коалесценции с количеством ближайших соседей данной частицы L. Обозначим через z долю исходных частиц, расплавившихся и явившихся центрами образования новых частиц, z зависит от температуры T. Тогда доля исходных частиц, вошедших в состав вновь образовавшихся частиц, будет равна (L+1)z, а доля оставшихся в исходном состоянии частиц с размером d составит

$$n = 1 - (L+1)z. (16)$$

Определим $T_{\rm HC}$ как температуру, при которой падение удельной площади поверхности порошка фиксируется аппаратурой. На практике порог чувствительности этой аппаратуры не превышает 3 %, а стандартная аппаратура имеет порог чувствительности 5–8 %. Следовательно, при $T=T_{\rm HC}$

$$A = \frac{s_1 - s_2}{s_1},\tag{17}$$

где s_1 — удельная поверхность частиц до спекания, мм²; s_2 — удельная поверхность расплавившихся и явившихся центрами образования новых частиц, мм²; A — коэффициент порога чувствительности аппаратуры. Коэффициент A принимает значения от 0,03 до 0,08. Тогда для первого варианта (механизма коалесценции)

$$z = z_1 = A \left[(L+1) - (L+1)^{2/3} \right]^{-1}, \tag{18}$$

а для второго варианта (механизма коагуляции)

$$z = z_2 = A \left[(L+1) - L^{1/3} (L+1)^{2/3} \right]^{-1}, \tag{19}$$

где z_1 — доля расплавившихся частиц для первого варианта и z_2 — для второго варианта. Из данных выражений видно, что доля флуктуационно расплавившихся частиц составляет от 0,5 до 9,0 % от общего числа частиц при температуре начала спекания .

Для того чтобы расплавить частицу материала радиусом R, ей необходимо сообщить количество теплоты Q (Дж), равное

$$Q = (4/3)\pi \left[R^3 - \left(R - \delta^* \right) \right] \rho_T \lambda. \tag{20}$$

Толщина поверхностного слоя δ^* , плавление которого как бы предваряет термодинамически обусловленное плавление малой частицы, приближенно равна

$$\delta^* \approx \left(\frac{90kT_{\text{пл}}}{16\pi\sigma_{\text{Тж}}}\right)^{\frac{1}{2}}.$$
 (21)

Поскольку $\delta^* \ll R$, то при $T = T_{\rm HC}$ (K) получим

$$\frac{T_{\text{пл}}}{T_{\text{нс}}} = \frac{1 - \ln z}{1 + 3\lambda \ m_{\text{a}} \ \delta^* / k \ T_{\text{пл}} R},\tag{22}$$

где $m_a = m/B$ — масса одного атома, кг; λ — теплота плавления (удельная), Дж/К; $\sigma_{\text{тж}}$ — поверхностная энергия границы раздела «твердая фаза — жидкая фаза».

Поскольку $(3\lambda m_a \delta^*/kT_{\Pi\Pi}R) = 1$, то

$$\frac{T_{\text{пл}}}{T_{\text{нс}}} = \left[1 - 4\lambda m_{\text{a}} R^{-1} \left(k T_{\text{пл}} \sigma_{\text{тж}}\right)^{-1/2}\right] (\ln z). \tag{23}$$

Полученное выражение позволяет рассчитать температуру начала спекания порошков $T_{\rm HC}$ для различных z, если известна температура плавления [12].

- 2. Образование единого пористого тела, представляющего собой совокупность беспорядочно перемежающихся участков, состоящих из металла и пор. Поры на этой стадии спекания в основном сообщаются между собой, а межчастичные исходные границы изменяют свою форму по отношению к состоянию первой стадии процесса прессования.
- 3. Уплотнение объема металла за счет уменьшения общей пористости и образования изолированных пор. Протекание этой части стадии процесса можно описать с помощью уравнения

$$V = V_{\mathrm{H}} \left(mq\tau + 1 \right)^{-1/m},\tag{24}$$

где $V_{\rm H}$ — объем пор в начале изотермической выдержки, мм 3 ; τ — продолжительность изотермической выдержки, с; m и q — постоянные, зависящие от температуры спекания и свойств порошка. Для металлических порошков, а также для порошков карбидов и окислов m всегда уменьшается с ростом температуры, если нормально протекающий процесс не нарушен образованием замкнутых пор. Это предполагает рост постоянной m, находящейся в уравнении (24), при проведении процесса в области высоких температур, что является признаком тормозящего влияния газового давления в замкнутых порах, образование которых вызвано начальным сокращением объема пор. При этом постоянная m уменьшается с температурой пропорционально экспоненте с положительным показателем степени

$$m = p \exp\left(\frac{U}{RT}\right). \tag{25}$$

В свою очередь постоянную q из того же уравнения (24) можно выразить следующей зависимостью:

$$q = -\left(\frac{d_{\nu}}{d_{\tau}} \cdot \frac{1}{\nu_{H}}\right),\tag{26}$$

где $-\left(\frac{d_v}{d_\tau}\cdot\frac{1}{v_H}\right)$ является выражением скоростных характеристик относительного сокращения объема пор во всех телах в данный момент времени спекания [11].

Первые стадии спекания, обозначенные выше, начинают проходить при относительно низких температурах (до 573 K). Повышение температуры до $0.35-0.4T_{\rm пл}$ приводит к рекристаллизации внутри отдельных частиц порошка. При этом границы частиц сохраняются и структура представляет собой конгломерат поверхностно-деформированных хорошо различимых частиц, разделенных между собой границами и порами. Нагрев до более высоких температур $0.4-0.5T_{\rm пл}$ сопровождается межчастичной собирательной рекристализацией, при которой отдельные частицы растут за счет уменьшения соседних более мелких частиц. Развитие межчастичной рекристаллизации в высокотемпературной области приводит к исчезновению границ между частицами, и межзеренные границы оказываются расположенными произвольно и не связаны с начальным расположением границ между исходными частицами порошка.

На последней стадии также наблюдается интенсивный рост контактов между частицами и их качественное изменение, связанное с образованием металлической связи между частицами, которая в зависимости от условий спекания и природы металла проявляется в образовании «мостиков» между частицами либо сплошных контактов с металлической связью. Образование металлической связи способствует усадке, собирательной межчастичной рекристализации и слиянию отдельных частиц в единое целое.

В целом же механизм спекания с учетом протекающих диффузионных процессов можно выразить уравнением

$$D_B \cdot S \cdot \text{grad } C = \frac{dV}{dt},\tag{27}$$

где D_B — коэффициент диффузии вакансий; grad C — градиент концентрации вакансий C между их источником и стоком; S — площадь, через которую осуществляется диффузионный поток, мм²; dV/dt — скорость роста объема перешейка, мм/с; t — время спекания, с. Однако это уравнение может быть справедливо при введении определенных допущений: a—1 << x—1 << ρ —1 (здесь a — радиус частицы, x — радиус перешейка, ρ — радиус поры), поэтому при расчете градиента концентрации вакансий членами a—1 и x—1 пренебрегают, а учитывают только член, пропорциональный ρ —1. Это приближение верно для больших частиц (больше 1 мкм) и малых размерах перешейка [12].

Большое влияние на процесс спекания оказывают аллотропические превращения (для железа $\alpha \leftrightarrow \gamma$ превращение), при которых происходит изменение структуры материала – образование мелких зерен (аустенита внутри крупных ферритных зерен) и их рост с повышением температуры спекания.

На формирование структуры и свойств при спекании большое влияние оказывают характер контакта между исходными частицами порошковых компонентов и процесс его качественного изменения [13]. Если после прессования между частицами контакт в основном оксидный, а доля металлического контакта мала, то при нагревании и за счет восстановления оксидов протяженность металлического контакта увеличивается. Дальнейший нагрев (допускается использование

восстановительной среды) и изотермическая выдержка при спекании активизируют контактные поверхности. Это приводит к объемному взаимодействию с возникновением прочных связей. Таким образом, при спеканиии однородных частиц важную роль играют рекристализационные процессы, а при спекании разнородных — гетеродиффузия. При развитии процессов гетеродиффузии большое значение приобретают активность атомов компонентов и скорость их диффузии.

Поскольку при проведении спекания порошковых материалов первостепенными являются процессы диффузионного взаимодействия компонентов, то их активация обеспечивает снижение температуры и уменьшение длительности спекания при сохранении эксплуатационных свойств, а в ряде случаев – улучшении.

Одним из вариантов активации является введение микродобавок соединений щелочных металлов как одной из составляющих шихты, что ускоряет процессы диффузии как углерода, так и легирующих элементов.

Щелочные металлы, располагаясь в ряду напряжений левее большинства легирующих элементов, способны восстанавливать их из соединений, устраняя таким образом барьерную роль оксидов. Кроме того, адсорбируясь по границам зерен, щелочные металлы способствуют оттеснению атомов горофобных элементов (С, Сг, Ni) в тело зерна и образованию приемущественно гомогенной структуры. Например, введение щелочного металла в железо-никелевый сплав показало, что коэффициент взаимной диффузии никеля и железа возрастает, особенно при невысоких температурах. Микродобавка бикарбоната калия увеличивает ширину диффузионной зоны двухкомпонентного материала, состоящего из железа и никеля и спеченного при 1223 K, с 25 до 52 мкм. При температуре 1523 К ширина диффузионной зоны составляет 76 мкм для исходного железа и 148 мкм – для железа с добавкой 1 % бикарбоната калия.

При этом методы активированного спекания можно разделить на две основные группы: физические и химические. Физические методы включают: спекание в ультразвуковом, магнитном и электрическом полях; спекание механоактивированных порошков; циклическое спекание; спекание облученных образцов и пр. Химические методы подразумевают активацию введением различного рода микродобавок, воздействующих на диффузионные процессы. Активация спекания порошковых материалов на основе железа возможна за счет добавления в исходные порошковые материалы легирующих добавок и их смесей, применения активных порошков с углеродсодержащей добавкой, введения ультрадисперсных микродобавок соединений щелочных и щелочноземельных металлов, оксидов боридов [14].

Кроме активации порошковых материалов микродобавками соединений щелочных металлов неподдельный интерес вызывает подготовка к спеканию порошковых материалов методами диспергирования. При диспергировании твердых тел происходит их механическое разрушение. В процессе диспергирования порошков происходит не только измельчение частиц и увеличение их удельной поверхности, но и образование дефектов кристаллической структуры, которые влияют на скорость диффузионных процессов. В соответствии с вакансионной теорией диффузии [15] коэффициент диффузии (самодиффузии) пропорционален концентрации вакансий:

$$D = \xi \cdot D', \tag{28}$$

где ξ – концентрация вакансий, D' – коэффициент вакансий.

Дислокации не влияют на диффузию непосредственно, и хотя имеются данные об ускорении диффузии вдоль центров дислокации, более важным представляется влияние дислокаций на скорость диффузии, учитывая, что при пластической деформации дислокации вызывают образование вакансий.

Введение такого рода ультрадисперсных добавок позволяет существенно снизить рост зерна в процессе спекания, обеспечив получение мелкозернистой структуры и повышение механических свойств конструкционных порошковых материалов за счет увеличения суммарной граничной поверхности и соответственно скорости граничной диффузии. Применение порошков наноразмерного уровня позволяет получить конструкционные материалы с уникальными свойства-

ми, например с микротвердостью в 2–7 раз выше, чем твердость крупнозернистых аналогов [16]. В крупнозернистых материалах рост твердости при уменьшении размера зерна обусловлен введением дополнительных границ зерен, которые препятствуют движению дислокаций. При наноразмерных зернах рост прочности происходит благодаря низкой плотности имеющихся дислокаций и трудности образования новых.

Активация процессов диффузии в наноразмерных материалах связана с увеличением объемной доли границ зерен. С уменьшением размера зерна с 1 до 0,002 мкм объемная доля межзеренных границ увеличивается до 88 % [17, 18]. Атомы, расположенные на границах зерен, обладают свойствами, отличающимися от объемных, так как они связаны с окружающими их атомами иначе, чем в объеме. В результате на границах происходит атомная реконструкция и появление другого порядка расположения атомов.

Коэффициент граничной диффузии в наноматериалах значительно выше, чем в крупнозернистых материалах, что позволяет легировать их нерастворимыми или слаборастворимыми при обычных условиях элементами благодаря развитой зеренной структуре.

Порошковые консолидированные наноматериалы, в том числе и конструкционные, пока еще не нашли широкого применения вследствии трудности сохранения их наноструктуры при

Заключение. Приведенные в статье результаты исследований физических процессов, протекающих на разных стадиях формования порошковых материалов, позволяют сделать следующие выводы.

Использование пластификаторов на первоначальном этапе формования изделий из порошковых материалов дает возможность исключить возникновение арочного эффекта, который негативно сказывается на формовании заготовок и необоснованно повышает усилие по прессовке заготовок. Но на следующих этапах формования, как видно из предложенных здесь моделей, использование пластификатора нежелательно. И одним из путей решения этой проблемы может быть уменьшение шероховатости поверхности частиц прессуемого порошка, использование новых видов пластификаторов с ярко выраженными свойствами, описываемыми приведенной здесь гидродинамической моделью смазки. Также при обсуждении результатов нами сделано предположение о том, что, уменьшив шероховатость поверхности частиц порошка, можно обойтись без введения пластификатора. Для этого мы предлагаем использовать технологии поверхностно-пластического деформирования или химическое фрезерование.

Кроме того, использование предложенной нами гидродинамической теории смазки совместно с моделью трения с упругим контактом с адгезией в практической деятельности позволяет заметно облегчить проектирование оснастки для деталей, изготовляемых с помощью порошковых технологий.

Также необходимо отметить, что процессы диффузии, присутствующие практически во всех вариантах спекания порошковых материалов, являются одними из основополагающих при получении формы и заданных свойств будущей детали.

Список использованных источников

- 1. Скороход, В. В. Теория нелинейно-вязкого и пластического поведения пористых материалов / В. В. Скороход, М. Б. Штерн, И. Ф. Мартынова // Порошковая металлургия. – 1987. – № 8. – С. 23–30.
- 2. Штерн, М. Б. Развитие теории прессования и пластического деформирования порошковых материалов / М. Б. Штерн // Порошковая металлургия. – 1992. – № 9. – С. 12–24.
- 3. Бейгельзимер, Я. Е. Условие пластичности для порошков твердосплавных смесей / Я. Е. Бейгельзимер, А. П. Гетманский, Л. И. Алистратов // Порошковая металлургия. – 1986. – № 12. – С. 11–15.
- 4. Бальшин, М. Ю. Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна / М. Ю. Бальшин. М.: Металлургия, 1972. – 336 c.
- 5. Амосов, А. П. Вариант условия пластичности порошковых материалов / А. П. Амосов, А. Ф. Федотов // Порошковая металлургия. – 2000. – № 3/4. – С. 4–10.

- 6. Шелег, В. К. Переработка гальваноотходов / В. К. Шелег, А. С. Ковчур, В. В. Пятов. Витебск: УО ВГТУ, 2004. 185 с.
- 7. Мышкин, Н. К. Трение, смазка, износ. Физические основы, технические приложения трибологии / Н. К. Мышкин, М. И. Петроковец. М.: Физматлит, 2007. 368 с.
- 8. Контактное трение в процессах обработки металлов давлением / А. Н. Леванов [и др.]. М.: Металлургия, 1975. 352 с.
- 9. Скороход, В. В. Физико-металлургические основы спекания порошков / В. В. Скороход, С. М. Солонин. М.: Металлургия, 1984. 159 с.
 - 10. Ивансен, В. А. Феменология спекания и некоторые вопросы теории / В. А. Ивансен. М.: Металлургия, 1985. 245 с.
- 11. Ивансен, В. А. Кинетика уплотнения металлических порошков при спекании / В. А. Ивансен. М.: Металлургия, 1971. 268 с.
- 12. Тихомиров, С. А. Закономерности консолидации металлических нанопорошков никеля и железа : автореф. дис. ... канд. техн. наук / С. А. Тихомиров. М., 2007. 26 с.
- 13. Дьячкова, Л. Н. Порошковые материалы на основе железа / Л. Н. Дьячкова, Л. Ф. Керженцева, Л. В. Маркова. Минск: Топник, 2004. 227 с.
- 14. Гегузин, Я. Е. Механизм и кинетика начальной стадии твердофазного спекания прессовок из порошков кристаллических тел / Я. Е. Гегузин, Ю. И. Клинчук // Порошковая металлургия. 1976. № 7. С. 17–25.
- 15. Влияние микродобавок на структурообразование и свойства порошковой углеродистой стали / Л. Н. Дьячкова [и др.] // Металловедение и термическая обработка металлов. 1991. № 1. С. 37–39.
- 16. Герцрикен, С. Д. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе / С. Д. Герцрикен, И. Я. Дехтяр. М.: Физматгиз, 1963. 320 с.
 - 17. Андриевский, Р. А. Наноструктурные материалы / Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля. М.: Akademia, 2005. 180 с.
- 18. Попов, В. А. Нанопорошки в производстве композитов / В. А. Попов, А. Г. Кобелев, В. Н. Чернышев. М.: Интермет Инженеринг, 2007. 336 с.

References

- 1. Skorokhod V. V., Shtern M. B., Martynov I. F. Theory of nonlinear viscous and plastic behavior of porous materials. *Poroshkovaya metallurgiya = Powder metallurgy*, 1987, no. 8, pp. 23–30 (in Russian).
- 2. Shtern M. B. The development of the theory of pressing and plastic deformation of powder materials. *Poroshkovaya metallurgiya = Powder metallurgy*, 1992, no. 9, pp. 12–24 (in Russian).
- 3. Beigel'zimer Ya. E., Hetman A. P., Alistratov L. I. The condition of plasticity to the powders of carbide composites. *Poroshkovaya metallurgiya = Powder metallurgy*, 1986, no. 12, pp. 11–15 (in Russian).
- 4. Balchin M. Y. Scientific basis of powder metallurgy and fiber metallurgy. Moscow, Metallurgiya Publ., 1972. 336 p. (in Russian).
- 5. Amosov A. P., Fedotov A. F. Version of the conditions of plasticity of powder materials. *Poroshkovaya metallurgiya* = *Powder metallurgy*, 2000, no. 3–4, pp. 4–10 (in Russian).
- 6. Sheleg V. K., Kovchur A. S., Pyatov V. V. *Recycling of galvanic waste*. Vitebsk, Vitebsk State Technological University, 2004. 185 p. (in Russian).
- 7. Myshkin N. K., Petrokovets M. I. *Friction, lubrication, wear. Physical basis, technical application of tribology.* Moscow, Fizmatlit Publ., 2007. 368 p. (in Russian).
- 8. Levanov A. N., Kolmogorov V. L., Burkin S. P., Kartak B. R., Ashpur U. V., Spassky U. I. *Contact friction in the processing of metals by pressure*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1975. 352 p. (in Russian).
- 9. Skorokhod V. V., Solonin S. M. *Physical-metallurgical fundamentals of sintering powders*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1984. 159 p. (in Russian).
- 10. Ivensen V. A. *Phenomenology of sintering and certain questions of the theory.* Moscow, Metallurgiya Publ., 1985. 245 p. (in Russian).
- 11. Ivensen V. A. Kinetics of the compaction of metal powders during sintering. Moscow, Metallurgiya Publ., 1971. 268 p. (in Russian).
 - 12. Tikhomirov S. A. Mechanism of consolidation of metal powders of nickel and iron. Moscow, 2007. 26 p. (in Russian).
- 13. Dyachkova L. N., Kerzhentseva L. F., Markova L. V. *Powder materials based on iron*. Minsk, Topnic Publ., 2004. 227 p. (in Russian).
- 14. Geguzin J. E., Klinchuk Yu. I. Mechanism and kinetics of the initial stage solid state sintering of crystalline powders conglomerates. *Poroshkovaya metallurgiya = Powder metallurgy*, 1976, no 7. pp. 17–25 (in Russian).
- 15. Dyachkova L. N., Glukhova N. P., Zvonarev E. V., Samal' G. I. Microtubular influence on structure and properties of powder carbon steel. *Metallovedenie i termicheskaia obrabotka metallov = Metal Science and Heat Treatment*, 1991, no. 1, pp. 3–11 (in Russian).
- 16. Gertsriken S. D., Dekhtiar I. Ia. *Diffusion in metals and alloys in solid phase*. Moscow, Fizmatgiz Publ., 1963. 320 p. (in Russian).
 - 17. Andrievsky R. A., Ragulya A. V. Nanostructured materials. Moscow, Akademia Publ., 2005. 180 p. (in Russian).
- 18. Popov V. A., Kobelev A. G., Chernyshev V. N. *Nanopowders in the manufacture of composites*. Moscow, Intermet Engineering Publ., 2007. 336 p. (in Russian).

Информация об авторах

Шелег Валерий Константинович — член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии машиностроения, Белорусский национальный технический университет (ул. Хмельницкого, 9, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sheleh v@tut.by

Ковчур Андрей Сергеевич – кандидат технических наук, доцент, Витебский государственный технологический университет (Московский пр., 72, 210035, Витебск, Республика Беларусь). E-mail: askovch@tut.by

Москалец Руслан Анатольевич — магистр технических наук, аспирант, мастер лаборатории группы технического контроля, Публичное акционерное общество «Энергоспецмонтаж» (ул. Бойцовая, 27, 107150, Москва, Российская Федерация). E-mail: rmmr@tut.by

Information about the authors

Valery K. Sheleh – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Engineering), Professor, Head of Chair of the Technology of Mechanical Engineering, Belarusian National Technical University (9, Khmelnitsky Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sheleh v@tut.by

Andrei S. Kauchur – Ph. D. (Engineering), Assistant Professor, Vitebsk State Technological University (72, Moskovsky Ave., 210035, Vitebsk, Republic of Belarus). E-mail: askovch@tut.by

Ruslan A. Maskalets – Master of Engineering, Graduate Student, Public Joint-Stock Company "Energospetsmontazh" (27, Boitsovaia Str., 107150, Moscow, Russian Federation). E-mail: rmmr@tut.by