

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДИФфуЗИИ ПРИ СПЕКАНИИ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.К. Шелег, А.С. Ковчур, Р.А. Москалец

УДК.621.762

### РЕФЕРАТ

*ДИФфуЗИЯ, ДИФфуЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ СПЕКАНИИ, ТЕОРИЯ СПЕКАНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕХАНИЗМ СПЕКАНИЯ, ДИСЛОКАЦИЯ, КОЭФФИЦИЕНТ ДИФфуЗИИ*

*Данная статья является попыткой исследования диффузионных взаимодействий компонентов и стадии структурообразования при проведении спекания порошковых конструктивных материалов на основе железа с добавкой легирующих компонентов. В предоставленной статье с использованием базовой структурной модели диффузионного взаимодействия в порошковых материалах описывается процесс уплотнения этих материалов в замкнутом конструктивном объеме. На основании этого в статье проведен анализ механизма спекания частиц порошковых материалов на основе железа с добавкой легирующих компонентов. Также рассмотрены процессы диффузии, которые присутствуют практически во всех вариантах спекания порошковых материалов. Результаты статьи могут быть использованы при дальнейших экспериментальных исследованиях процессов диффузии при формировании порошковых материалов и выборе технологических режимов изготовления деталей.*

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 можно 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 кон-

### ABSTRACT

*DIFFUSION, DIFFUSION PROCESSES DURING SINTERING, THEORY OF SINTERING OF POWDERED MATERIALS, THE MECHANISM OF SINTERING, DISLOCATIONS, THE DIFFUSION COEFFICIENT*

*This article is an attempt to study the diffusion of interacting components and stages of structure formation during sintering of powder constructional materials based on iron with the addition of alloying elements. The article provides a basic structural model of diffusion interaction in powder materials, describes the process of compaction of these materials in a closed structural volume. The analysis of the mechanism of sintering the particles of powdered materials on the base of iron with alloying additive components is conducted. Also, the processes of diffusion, which are present in almost all cases of sintering of powder materials are considered. Our results can be used for further experimental studies of diffusion processes in the molding powder materials and choice of technological modes for parts manufacturing.*

тактирующих твердых тел или пористых сред в термодинамически более равновесное состояние путем уменьшения площади свободных поверхностей. Горячее прессование как одна из разновидностей спекания под воздействием прикладываемого 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 [1].

Целью статьи является исследование диффузионных взаимодействий компонентов и структурообразование при проведении спекания

порошковых конструкционных материалов на основе железа.

При проведении этих исследований в первую очередь 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 межзёренных границ 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 разнаправленностью.

Если в начале процесса спекания межчастичные границы имеют довольно 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 происходит за счет разрушения и вытеснения оксидных пленок в процессе поверхностной миграции и дальнейшего срачивания частиц с одновременным их ростом и изменения соотношения между порами и объемом металла в сторону уменьшения пор.

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 [2]:

1. **Взаимное спекание частиц.** Сопровождается 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  $T_{нс}$  используют зависимость  $S$  от температуры отжига.

Для диффузионных механизмов спекания соотношение между  $T_{нс}$  и  $d$  не соответствует экспериментально установленному соотношению. Предположим, что в результате плавления частицы диаметром  $d$  происходит её объединение вследствие коагуляции или коалесценции с  $L$  ближайшими соседями. 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:

$$n = 1 - (L + 1)z. \quad (1)$$

Определим  $T_{нс}$  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  $T = T_{нс}$

$$A = S_1 - S_2 / S_p, \quad (2)$$

где  $S_1$  – удельная поверхность частиц до спекания, мм<sup>2</sup>;  $S_2$  – удельная поверхность расплавившихся и явившихся центрами образования новых частиц, мм<sup>2</sup>;  $A$  – коэффициент порога чувствительности аппаратуры. Коэффициент  $A$  принимает значения от 0,03 до 0,08. Тогда для первого варианта (механизма коалесценции)

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

а для второго варианта (механизма коагуляции)

$$z = z_2 = A[(L + 1) - L^{1/3}(L + 1)^{2/3}]^{-1}, \quad (4)$$

где  $z_1$  – доля расплавившихся частиц для первого варианта и  $z_2$  – для второго варианта.

Из данных выражений видно, что доля флуктуационно расплавившихся частиц от общего числа частиц при температуре начала спекания составляет от 0,5 % до 9 %.

Для того, чтобы расплавить частицу материала радиуса  $R$ , ей необходимо сообщить количе-

ство теплоты  $Q$  (Дж), равное:

$$Q = (4/3) \pi [(R^3 - (R - \delta^*)^3) \rho T \lambda] \quad (5)$$

Толщина поверхностного слоя  $\delta^*$ , плавление которого как бы предваряет термодинамически обусловленное плавление малой частицы, приближенно равна:

$$\delta^* \approx (90kT_{nl} / 16\pi\sigma_{mj})^{1/2} \quad (6)$$

Поскольку  $\delta^* \ll R$  и то при  $T = T_{nc}$  (К) получим:

$$\frac{T_{nl}}{T_{nc}} = 1 - \ln z / (1 + 3\lambda m_a \delta / kT_{nl} R), \quad (7)$$

где  $m_a = m/B$  – масса одного атома,  $\lambda$  – теплота плавления (удельная), Дж/К;  $\sigma_{mj}$  – поверхностная энергия границы раздела "твердая фаза – жидкая фаза".

Поскольку  $(3\lambda m_a \delta / kT_{nl} R) \ll 1$ , то

$$\frac{T_{nl}}{T_{nc}} = 1 - [1 - 4\lambda m_a R^{-1} (kT_{nl} \sigma_{mj})^{-1/2}] (\ln z). \quad (8)$$

Полученное выражение позволяет рассчитать температуру начала спекания порошков  $T_{nc}$  для различных  $z$ , если известна температура плавления [4].

### 2. Образование единого пористого тела.

Представляет 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 процесса или стадии можно описать с помощью уравнения

$$V = V_H (mq\tau + 1)^{-1/m}, \quad (9)$$

где  $V_H$  – объем пор в начале изотермической выдержки, мм<sup>3</sup>;  $\tau$  – 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, что предполагает под собой рост постоянной  $m$ , находящейся в уравнении (9) 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:

$$m = p \cdot \exp(U / RT). \quad (10)$$

В свою очередь постоянную  $q$  из того же уравнения (9) можно выразить следующей зависимостью:

$$q = - (d_v / d_\tau * 1 / v_H), \quad (11)$$

где  $(d_v / d_\tau * 1 / v_H)$  является выражением скоростных характеристик относительного сокращения объема пор во всех телах в данный момент времени спекания [3].

Первые стадии спекания, обозначенные выше, начинают протекать при относительно низких температурах (до 300 °С). Повышение температуры до 0,35–0,4  $T_{nl}$  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 – 0,4–0,5  $T_{nl}$  сопровождается межчастичной собирательной рекристаллизацией, 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 ин-

тенсивный 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 рекристаллизации и слиянию отдельных частиц в единое целое.

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

$$D_B S \text{grad} C = dV / dt, \quad (12)$$

где  $D_B$  – коэффициент диффузии вакансий,  $\text{grad} C$  – градиент концентрации вакансий  $C$  между их источником и стоком,  $S$  – площадь, через которую осуществляется диффузионный поток,  $\text{мм}^2$ ;  $dV / dt$  – скорость роста объёма перешейка,  $t$  – время спекания, с. Однако это уравнение может быть справедливо при введении определённых допущений:  $a-1 \ll x-1 \ll \rho-1$  (здесь  $a$  – радиус частицы,  $x$  – радиус перешейка,  $\rho$  – радиус поры), поэтому при расчёте градиента концентрации вакансий членами  $a-1$  и  $x-1$  пренебрегают, а учитывают только член, пропорциональный  $\rho-1$ . Это приближение верно для больших частиц (больше 1 мкм) и малых размерах перешейка [4].

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 с повышением температуры спекания – их рост.

На формирование структуры и свойств при спекании большое влияние оказывают характер контакта между исходными частицами порошковых компонентов и процесс его качественного изменения [5]. 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 изо-

термическая выдержка при спекании активизируют контактные поверхности. Это приводит к объемному взаимодействию с возникновением прочных связей. Таким образом, при спекании однородных частиц важную роль играют рекристаллизационные 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 – повышении.

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 гидрофобных элементов ( $C, Cr, Ni$ ) в тело зерна и образованию преимущественно 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 950 °С с 25 до 52 мкм. При температуре 1250 °С 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 активного спекания включают: спекание в ультрозвуковом, магнитном и электрическом полях; спекание механоактивированных порошков; циклическое спекание, спекание облуженных

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 содержанием углеродосодержащей добавки, введения ультрадисперсных микродобавок соединений щелочных и щелочноземельных металлов, оксидов боридов [6].

Кроме активации порошковых материалов микродобавками соединений щелочных металлов неподдельный интерес сейчас вызывает подготовка к спеканию порошковых материалов методами диспергирования. Диспергирование – тонкое измельчение твёрдых тел или жидкостей, в результате чего получают порошки, суспензии, эмульсии. При диспергировании твёрдых 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 [7] коэффициент диффузии (самодиффузии) пропорционален концентрации вакансий:

$$D = \xi * D', \quad (13)$$

где  $\xi$  – 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, имея в виду, 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 уникально высокими свойствами, например, их микротвердость в 2–7 раз выше, чем твердость крупнозернистых аналогов [8]. 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 от 1 мкм до 2 нм объемная доля межзеренных границ увеличивается до 88 % [9, 10]. Атомы, расположенные на границах зерен, обладают свойствами, отличающимися от объемных, так как они связаны с окружающими их атомами по-иному, 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 слабо растворимыми при обычных условиях элементами благодаря развитой зеренной структуре.

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

## ВЫВОДЫ

Процессы диффузии, присутствующие практически во всех вариантах спекания порошковых материалов, являются одними из основополагающих при получении формы и заданных свойств будущей детали.

Игнорировать эти процессы при разработке технологических процессов производства нельзя.

Приведенные в этой статье математические модели, учитывающие наряду с прочим и процессы диффузии, помогут при производстве изделий из порошковых материалов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Скороход, В.В., Солонин, С.М. (1984), *Физико-металлургические основы спекания порошков*, Москва, Metallurgia, 159 с.
2. Ивансен, В.А. (1985), *Феменология спекания и некоторые вопросы теории*, Москва, Metallurgia, 245 с.
3. Ивансен, В.А. (1971), *Кинетика уплотнения металлических порошков при спекании*. Москва, Metallurgia, 268 с.
4. Тихомиров, С.А. (2007), *Закономерности консолидации металлических нанопорошков никеля и железа*. Автореферат диссертации. Москва, 26 с.
5. Дьячкова, Л.Н., Керженцева, Л.Ф., Маркова, Л.В. (2004), *Порошковые материалы на основе железа*, Минск, Топник, 227 с.
6. Гегузин, Я.Е., Клиничук, Ю.И. (1976), Механизм и кинетика начальной стадии твердофазного спекания прессовок из порошков кристаллических тел, *Порошковая металлургия*, 1976, № 7, С. 17-25.
7. Дьячкова, Л.Н., Глухова, Н.П., Звонарев, Е.В., Самаль, Г.И. (1991), Влияние микродобавок на структурообразование и свойства порошковой углеродистой стали, *Металловедение и термическая обработка металлов*, 1991, № 1, С. 37-42.
8. Герцрикен, С.Д., Дехтяр, И.Я. (1963), *Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе*, Москва, Физматгиз, 320 с.
9. Андриевский, Р.А., Рагуля, А.В. (2005), *Наноструктурные материалы*, Москва, Akademia, 180 с.

## REFERENCES

1. Skorohod, V.V., Solonin, S.M. (1984), *Fiziko-metallurgicheskie osnovyi spekaniya poroshkov* [Physical and metallurgical bases of agglomeration of powders], Moscow, Metallurgy Publ., 159 p.
2. Ivansen, V.A. (1985), *Femenologiya spekaniya i nekotoryie voprosyi teorii* [Femenologiya of agglomeration and some questions of the theory], Moscow, Metallurgy Publ., 245 p.
3. Ivansen, V.A. (1971), *Kinetika uplotneniya metallicheskih poroshkov pri spekanii* [Kinetics of consolidation of metal powders at agglomeration], Moscow, Metallurgy Publ., 268 p.
4. Tihomirov, S.A. (2007), *Zakonomernosti konsolidatsii metallicheskih nanoporoshkov nikelya i zheleza* [Regularities of consolidation of metal nanopowders of nickel and iron], Avtoreferat dissertatsii, Moscow, 26 p.
5. Dyachkova, L.N., Kerzhentseva, L.F., Markova, L.V. (2004), *Poroshkovyie materialyi na osnove zheleza* [Powder materials on the basis of iron], Minsk, 227 p.
6. Geguzin, Ya.E., Klinchuk, Yu.I. (1976), The mechanism and kinetics of an initial stage of solid-phase agglomeration of pressings from powders of crystalline solids. [Mehanizm i kinetika nachalnoy stadii tverdogaznogo spekaniya pressovok iz poroshkov kristallicheskih tel], *Poroshkovaya metallurgiya – Powder metallurgy*, 1976, № 7, pp. 17-25.
7. Dyachkova, L.N., Gluhova, N.P., Zvonarev, E.V., Samal, G.I. (1991), Influence of microadditives on structurization and property of powder carbonaceous steel [Vliyanie mikroobavok na strukturoobrazovanie i svoystva poroshkovoy uglerodistoy stali], *Metallurgiya i termicheskaya obrabotka metalov – Metallurgy and heat*

10. Попов, В.А., Кобелев, А.Г., Чернышев, В.Н. (2007), *Нанопорошки в производстве композитов*, Москва, Интернет Инженеринг, 336 с.
8. Gertsriken, S.D., Dehtyar, I.Ya. (1963), *Diffuziya v metallah i splavah v tverdoy faze* [Diffusion in metals and alloys in a firm phase], Moscow, 320 p.
9. Andrievskiy, R.A., Ragulya, A.V. (2005), *Nanostrukturnyye materialy* [Nanostructural materials], Moscow, Academy Publ, 180 p.
10. Попов, В.А., Кобелев, А.Г., Чернышев, В.Н. (2007), *Nanoporoshki v proizvodstve kompozitov* [Nanopowders in production of composites], Moscow, Internet Engineering, 336 p.

Статья поступила в редакцию 25. 09. 2015 г.