

УДК 621.762

# ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО СПЕКАНИЯ ИЗМЕЛЬЧЕННЫХ И МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА

© 2014 г. **С. А. Оглезнева, М. Н. Порталов**

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

Статья поступила в редакцию 20.03.2013 г., доработана 17.07.2013 г., подписана в печать 19.07.2013 г.

**С. А. Оглезнева** – докт. техн. наук, профессор кафедры порошкового материаловедения ПНИПУ (614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 6). Тел.: (342) 239-11-27. E-mail: osa@pm.pstu.ac.ru.

**М. Н. Порталов** – аспирант той же кафедры. Тел. и e-mail те же.

Исследована кинетика спекания и вычислена энергия активации спекания измельченных порошков железа и механически легированной смеси «железо – 0,5 % углерода – 5,6 % феррофосфора». Методом рентгенофазового анализа и металлографии рассчитана плотность дислокаций, возрастающая до  $10^{11} \text{ см}^{-2}$ , и обнаружен процесс упорядочения дислокаций в измельченных порошках железа и механически легированной смеси при увеличении времени измельчения. На основании значений пористости, меняющихся во времени изотермического спекания при 900–1100 °С в измельченных порошках, вычислены коэффициенты уравнения Ивенса, энергия активации спекания и концентрация дефектов структуры, присутствующая в начале изотермического спекания. Результаты исследований показали, что формирование при измельчении дислокационной структуры с высокой плотностью термически неустойчивых дислокаций мало активирует спекание, гораздо больший эффект на активацию спекания оказывают дефекты структуры, образованные при формировании твердых растворов в процессе механического легирования и гетеродиффузии.

**Ключевые слова:** порошок железа, измельчение, механическое легирование, дислокационная структура, усадка, кинетика спекания, энергия активации спекания, уравнение Ивенса.

The sintering kinetics has been studied and the sintering activation energies of finely divided iron powders and mechanically alloyed mixture of "iron – 0,5 % C – 5,6 % ferrophosphorus" have been calculated. Dislocation density calculated by the X-ray phase analysis and microscopic metallography increases up to  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ; and the dislocation ordering process in the finely divided iron powders and mechanically alloyed mixture is found when milling time increases. Based on the porosity values, which vary in time of isothermal sintering at 900–1100 °C of powders finely divided for different times, Ivensen equation coefficients, sintering activation energy, and structural defect concentration being in evidence in the beginning of isothermal sintering are calculated. The results show the formation of dislocation structure with high density of thermally unstable dislocations to activate sintering slightly in the course of milling; the structural defects created in forming the solid solution during mechanical alloying and heterodiffusion affect the sintering activation much more.

**Key words:** Iron powder, grinding, mechanical alloying, dislocation structure, shrinkage, sintering kinetics, the activation energy of sintering, the equation Ivensen.

## ВВЕДЕНИЕ

Известно, что дисперсные порошки обладают высокой активностью к спеканию [1, 2]. При припекании дисперсных частиц движущей силой процесса является градиент термодинамического потенциала, обусловленный градиентом концентрации вакансий, возникающий на изогнутых поверхностях. Плотность дефектов кристаллической структуры и кривизну поверхности порошков можно существенно изменить при измельчении порошков и тем самым активировать спекание.

Дефекты структуры, влияющие на повышенную активность, должны обладать устойчивостью в области высоких температур, где актив-

ность проявляется. К таким дефектам относятся дислокации и макроскопические дефекты типа границ раздела между элементами структуры, поверхности пор и др. [2]. Известно, что пористые прессовки из ультрадисперсных порошков невозможно спечь до уровня малой пористости. Одна из причин заключается в том, что некоторые стопоры преодолеваются при низких температурах, а оставшиеся оказываются непреодолимыми [2].

Описание кинетики спекания является очень сложным процессом ввиду множества меняющихся переменных. Однако предложенное В. А. Ивеном феноменологическое описание спекания, основанное на постоянно наблюдаемой закономерности – независимости относительного сокращения объема пор от начальной плотности

порошкового тела, до сих пор признано наиболее реалистичным [3]:

$$V = V_n(qmt\tau + 1)^{-1/m} \quad (1)$$

где  $V$ ,  $V_n$  – объемы пор в текущий момент времени спекания и в начале изотермической выдержки;  $q$  – константа, физический смысл которой – скорость относительного сокращения объема пор в момент начала изотермического спекания;  $m$  – константа, характеризующая интенсивность снижения скорости сокращения объема пор со временем спекания;  $\tau$  – время изотермической выдержки при спекании.

Из всех известных эмпирических уравнений только это уравнение способно описать как быстрое уплотнение в первые минуты изотермического спекания, так и сильно замедлившееся уплотнение после многочасового спекания; оно проверено для порошков различных металлов и соединений.

По значениям констант уравнения можно установить процессы, происходящие на различных этапах спекания.

При получении порошков разными способами кристаллические частицы порошков различаются не только уровнем общей дефектности, но и качеством дефектов, которое и обуславливает главные особенности сокращения объема пор. В расчетных работах зарубежных исследователей установлено, что при измельчении порошков соотношение количества подвижных и неподвижных дислокаций определяется природой материала – твердостью, температурой плавления, энергией связи [4, 5]. Полученная при измельчении дислокационная структура обязательно будет оказывать влияние на спекание. При нагревании порошков с высокой плотностью дислокаций скорость аннигиляции дислокаций быстро снижается благодаря тормозящему действию закрепленных дислокаций движению термически активных дислокаций. Известно, что энергия активации не зависит от температуры, если рассчитывается для одного материала, имеющего определенный тип активных несовершенств структуры.

В рамках рассуждений феноменологической теории активные несовершенства могут образоваться в результате коагуляции вакансий [3].

Цель настоящего исследования – изучение влияния микроструктуры измельченных и механически легированных порошков железа на кинетику

спекания и свойства порошковых материалов, выявление связи между основными параметрами процесса спекания.

## МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИССЛЕДОВАНИЯ

Механическое измельчение карбонильного порошка железа марки ВМС-1 проводили в планетарной мельнице «Pulverizette 4» при соотношении масс шаров и порошка 30 : 1 в течение 0–100 ч в атмосфере аргона (диаметр шаров – 8 мм, материал шаров – сталь ШХ15, диаметр юветы – 14 см, скорость орбитального движения – 284 об/мин, скорость вращения барабана – 1298 об/мин). Измельченные порошки прессовали при давлении 500 МПа и спекали в атмосфере водорода при температурах 900–1100 °С в течение 5 мин, 1 и 2 ч.

Механическое легирование (МЛ) смеси порошков железа (ПЖР 2.200.28), углерода (0,5 %) и феррофосфора (5,6 %) проводили в планетарной мельнице с водяным охлаждением Х38НООТ (скорость орбитального движения – 700 об/мин, барабана – 1570 об/мин) при соотношении масс шаров и порошка 30 : 1. Время механического легирования варьировали от 1 до 25 мин.

Механически легированные порошки прессовали при давлении 700 МПа и спекали в атмосфере водорода при температурах 900–1050 °С в течение 5 мин, 0,5 и 2 ч. После спекания измеряли плотность и пористость образцов. «Ямки травления» выявляли на шлифах, травленных 2 %-ным раствором пикриновой кислоты в спирте [6].

Распределение конгломератов частиц порошка по размерам и их форму определяли на лазерном дифрактометре «Analyzette 22». Средний размер частиц, входящих в состав конгломератов, рассчитывали на основании измерений методом адсорбции азота по удельной поверхности порошка (прибор «Sorbi 4.0»). О типе и кинетике образования точечных дефектов в процессе дробления судили по изменению межатомного расстояния, установленного с использованием дифрактометра «Shimadzu XRD 600». Характер распределения дислокаций анализировали по отношению уширения рентгеновских линий  $k = \beta_{110}/\beta_{220}$ : если значение  $k$  близко к отношению тангенсов углов

линий, то распределение дислокаций хаотическое, а если к отношению секансов, то дислокации выстроены в малоугловые стенки. В случае ячеистого распределения дислокаций их плотность вычисляли по формуле  $\rho = 3/D^2$ , где  $D$  – размер областей когерентного рассеяния при хаотическом распределении:  $\rho = A\beta^2$ ,  $A = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ .

Для нахождения константы  $m$  определяли отношение объемов пор до ( $V_n$ ) и после ( $V_c$ ) спекания при изотермической выдержке 0 ч (или 5 мин),  $\tau_1$  и  $\tau_2$ .

Обозначив  $V_c/V_n = V_n$  для спекания в течение 0 ч,  $V_1$  – для  $\tau_1$ ,  $V_2$  – для  $\tau_2$ , рассчитывали значения  $m$  для разных температур спекания по формуле

$$\frac{(V_n/V_2)^m - 1}{(V_n/V_1)^m - 1} = \tau_2/\tau_1. \quad (2)$$

Константу  $q$  находили по уравнению

$$q = \frac{(V_n/V_1)^m - 1}{0,5m}. \quad (3)$$

Вычисляли энергию аннигиляции несовершенств ( $E_a$ ) (далее – энергия активации спекания) как  $1,5 \Delta E$  [3], где  $\Delta E = E_b - E_a$ ,  $E_b$  – энергия активации процессов течения кристаллического вещества.

Рассчитывали  $\Delta E$  следующим образом:

$$\Delta E = \frac{\lg m_1 - \lg m_2}{T_1^{-1} - T_2^{-1}}, \quad (4)$$

где  $m_1$  – коэффициент при температуре  $T_1$ ,  $m_2$  – при  $T_2$ .

Для разных температур вычисляли

$$\alpha N_n = qm \cdot \exp E_a/(RT), \quad (5)$$

где  $N_n$  – концентрация несовершенств в начале изотермического спекания.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ИЗМЕЛЬЧЕННЫХ ЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА

Исследовано влияние времени измельчения (от 0 до 100 ч) порошка карбонильного железа (размеры частиц 3–10 мкм) на распределение частиц по размерам (табл. 1). Экспериментальные данные показывают, что с увеличением времени дробления средние размеры конгломератов частиц ( $d_{cp}$ ) уменьшаются, наиболее интенсивно – после размола в течение 32 ч; такой характер уменьшения размеров может быть связан с накоплением дефектов кристаллического строения. Небольшой рост  $d_{cp}$  до 4 мкм при длительности измельчения 100 ч может быть обусловлен появлением наноразмерных частиц, склонных к агломерированию. После 100-часового измельчения гранулометрический состав содержал около 10 % наночастиц с размерами менее 100 нм.

В процессе измельчения наблюдали непрерывное повышение плотности дислокаций в порошке до  $\rho_1 = 21,79 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  после размола длительностью 100 ч и рост величины микроискажений ( $\Delta a/a$ ), особенно интенсивный после 32 ч. Накопление дефектов кристаллической структуры приводило к увеличению твердости и хрупкости измельченного порошка и способствовало разрушению частиц и их конгломератов, уменьшению  $d_{cp}$ . Происходило упорядочение в распределении дислокаций после 54 ч измельчения. Механизм разрушения частиц – преимущественно трение, так как плотность дислокаций значительно вырастала. Размеры зерен в измельченных порошках составляли 1 мкм.

Форма конгломератов частиц с увеличением времени измельчения все более отклонялась от шара и характеризовалась изрезанными краями

**Таблица 1.** Микроструктурные характеристики порошка железа после измельчения

Длительность измельчения, ч	Средний размер конгломератов частиц $d_{cp}$ , мкм	Размеры ОКР $D$ , нм	Микроискажения кристал. решетки $\Delta a/a$ , %	Плотность дислокаций $\rho_1$ , $10^{10} \text{ см}^{-2}$	Распределение дислокаций $\beta_{110}/\beta_{220}$ *	Параметр решетки, Å	
						$a_{110}$	$a_{220}$
5	6,3	100	–	1,0	0,35 (хаот.)	2,869	2,8670
32	5,8	95,28	0,043	3,3	0,30 (хаот.)	2,8728	2,8652
54	3,2	52,82	0,204	10,7	0,43 (бл.)	2,8626	2,8626
74	2,8	50,29	0,221	11,8	0,48 (бл.)	2,8515	2,8617
100	4,0	37,1	0,362	21,79	0,45 (бл.)	2,8748	2,8641

\*Если значение  $\beta_{110}/\beta_{220}$  ближе к 0,251, то распределение хаотическое, если к 0,51 – блочное.

**Таблица 2.** Форма механически легированных частиц смесей на основе железа

Длительность измельчения, ч	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Фактор круга	Фактор эллипса	Округлость	Форма частицы
0	1,8	1	1	1	
5	1,7	0,91	0,979	0,688	
32	1,5	0,78	0,941	0,69	
54	1,6	0,83	0,866	0,61	
74	1,4	0,974	0,992	0,77	
100	1,2	0,93	0,988	0,766	

(табл. 2). Кроме того, при конгломерировании частиц формировалась внутричастичная пористость; эта пористость и рельефная поверхность конгломератов снижали насыпную плотность частиц (масса свободно насыпанного порошка в единице объема, ответственная за уплотнение частиц при прессовании) (см. табл. 2).

Пористость прессовок при более длительном измельчении порошка повышалась в связи с уменьшением размеров частиц, ростом их микротвердости и, как следствие этого, изменением напряженного состояния частиц порошков [7].

Пористость прессовок из измельченных частиц порошков после спекания при температурах 900 и 1100 °С снижалась (табл. 3).

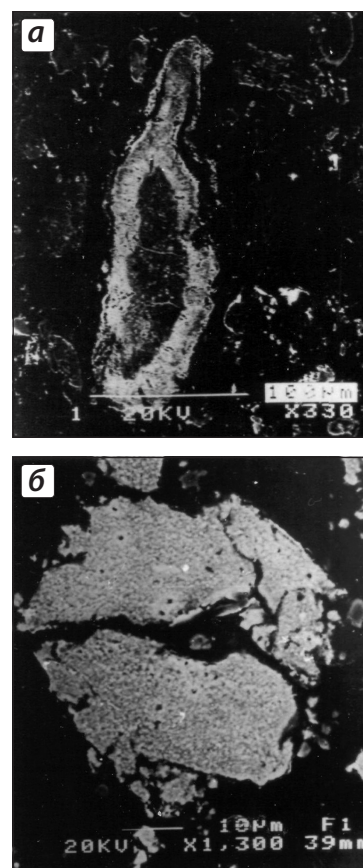
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННОЙ СМЕСИ ПОРОШКОВ «ЖЕЛЕЗО–УГЛЕРОД–ФЕРРОФОСФОР»

Распыленный порошок железа имеет сферическую форму и размеры 50–200 мкм. Во время МЛ поверхностные слои частиц железа интенсивно бомбардируются размольными шарами, что сопровождается внедрением в поверхность графита и феррофосфора (рис. 1, а); микротвердость поверхностного светлого слоя (феррофосфора) составляет 6150 МПа, внутренней части (легированного феррита) – 3600 МПа. Как было выяснено методом оптической микроскопии, к концу МЛ-процесса каждая частица исследуемой композиции представляет собой конгломерат, включаю-

**Таблица 3.** Пористость до и после спекания брикетов из измельченного порошка железа

Длительность измельчения, ч	Пористость прессовки	Пористость после спекания при изотермической выдержке		
		5 мин	1 ч	2 ч
Температура спекания 900 °С				
5	0,425	0,375	0,31	0,284
32	0,43	0,364	0,31	0,281
54	0,43	0,35	0,30	0,277
100	0,448	0,38	0,317	0,287
Температура спекания 1100 °С				
5	0,44	0,425	0,263	0,233
32	0,442	0,39	0,23	0,205
54	0,444	0,36	0,23	0,212
100	0,473	0,37	0,253	0,223

щий множество более мелких (истинных) частиц (рис. 1, б), размер которых, определенный адсорбционным методом, составлял 1–2 мкм. При МЛ химический состав каждой частицы выравнивался, коэффициент вариации концентрации фосфора с увеличением времени легирования снижался по



**Рис. 1.** Структура частиц МЛ-смеси «железо–углерод–феррофосфор», механически легированных 1 мин (а), 25 мин (б) (травлено)



**Таблица 4.** Микроструктурные характеристики смеси порошков «железо–углерод–феррофосфор» после измельчения

Длительность измельчения, мин	Средний размер конгломератов частиц $d_{cp}$ , мкм	Размеры ОКР $D$ , нм	Плотность дислокаций $\rho_1$ , см <sup>-2</sup>	Распределение дислокаций $\beta_{110}/\beta_{220}$	Средний размер частиц, мкм	Число частиц в конгломерате
0	35±23	–	10 <sup>6</sup>	0,25 (хаот.)	1,4	20
1	13±11	–	10 <sup>10</sup>	0,33 (хаот.)	1,0	13
5	12±11	60	–	0,28 (хаот.)	0,6	20
10	11±10	25	–	–	1,1	10
25	6±4	20	2·10 <sup>11</sup>	0,44 (бл.)	0,4	15

экспоненциальному закону от 0,16 до 0,02. Размеры ОКР частиц смесей железо–углерод–феррофосфор в результате измельчения уменьшались до 20 нм, что является, очевидно, предельным значением величины  $D$  (табл. 4). При аналогичных условиях механического легирования порошка железа хромом, молибденом, марганцем, углеродом размеры ОКР также сокращались до 16–25 нм [8, 9]. Известно, что минимальный размер зерна (частицы) при измельчении или механическом легировании определяется природой материала – твердостью, температурой плавления, энергией связи, а также соотношением количества подвижных и неподвижных дислокаций [4]. Так, для железа вычисленный минимальный размер частицы после измельчения, который не может быть больше, чем размер ОКР, составляет 8,1 нм по данным автора [10].

Плотность дислокаций в процессе МЛ повышалась от  $\sim 1 \cdot 10^{10}$  до  $\sim 2 \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup>. Поскольку при образовании твердого раствора и увеличении плотности дислокаций их подвижность снижается [11], а упорядоченность взаимного расположения растет, то формирование и рост дислокационных стенок, очевидно, происходят в результате блокировки дислокаций на стопорах.

## ВЫЧИСЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СПЕКАНИЯ ИЗМЕЛЬЧЕННЫХ И МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ

Вычисленные коэффициенты уравнения Ивенсена при спекании измельченного порошка железа приведены в табл. 5. Их анализ показал, что с увеличением времени измельчения наблюдается немонотонная (квазипериодическая) зависимость константы  $m$  от температуры спекания. Энергия активации спекания также немонотонна, а кроме того, она изменяется противоположно  $m$ . Макси-

**Таблица 5.** Коэффициенты уравнения Ивенсена и энергия активации спекания для измельченного порошка железа

Время измельчения, ч	$q$ , ч <sup>-1</sup>	$m$	$E_a$ , кДж/моль	$\alpha N_n$ , ч <sup>-1</sup>
Температура спекания 900 °С				
5	0,33	5,0	27	1,65
32	0,34	2,0	69	0,68
54	0,60	4,1	42	2,50
100	0,38	2,0	51	0,76
Температура спекания 1000 °С				
5	5,90	4,5	27	26,5
32	5,00	4,0	69	20,0
54	9,16	6,5	42	60,0
100	0,80	3,3	51	2,64

мальные значения константы  $q$  (скорость относительного сокращения объема пор в момент начала изотермического спекания) и  $\alpha N_n$  (концентрация несовершенств в начале изотермического спекания) достигаются при времени измельчения 54 ч, что может быть связано с образованием достаточно высокой плотности подвижных дислокаций, упорядоченных еще в малой степени. С увеличением температуры спекания порошков, измельченных в течение 5 ч, коэффициент  $m$  уменьшается, что является характерным для металлов. Для порошков, измельченных 32–100 ч, значение  $m$  с повышением температуры растет, что обусловлено сложной формой частиц и давлением газов во внутривластных порах. Этот факт необходимо учитывать при измельчении порошков с добавлением поверхностно-активных веществ, которые будут адсорбироваться при измельчении и выделяться при спекании.

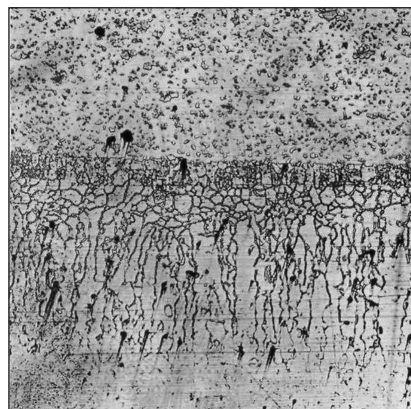
Ожидалось, что чем больше время измельчения и выше плотность дислокаций и других дефектов структуры, тем активнее будет спекание, однако самым активным оказался порошок, измельченный в течение 54 ч. Интенсивность усадки в рассматриваемом случае была обусловлена максимальным числом термически устойчивых к началу спекания дислокаций, что подтверждается наибольшим значением  $\alpha N_n$ .

Вычисленные значения энергии активации спекания измельченных порошков железа по порядку величины совпадают с результатами других авторов, а также с собственными экспериментальными данными для других систем на основе дисперсных порошков железа. Так, при спекании порошка железа с размерами 140 нм [12, 13]  $E_a = 29 \div 31$  кДж/моль, грубодисперсного порошка ПЖЗ –  $51 \div 58$  кДж/моль, а карбонильного порошка [3, 14] – 196 кДж/моль. Энергия активации спекания карбонильного порошка железа с добавлением 14 % нанопорошка никеля составила 64 кДж/моль, а наноразмерных порошков того же состава – 34 кДж/моль [15, 16].

Наблюдаемое варьирование величины  $E_a$  при спекании в зависимости от времени измельчения железных порошков вызвано, очевидно, больше дислокационной структурой – качеством, количеством, подвижностью дислокаций в измельченных с разной длительностью порошках.

При вычислении коэффициентов уравнения Ивенса для МЛ-системы установлено, что с повышением температуры спекания величина  $m$  уменьшалась для смеси, легированной 1 мин, и росла для смеси, легированной 25 мин (табл. 6). Во втором случае это связано с наличием пор внутри конгломератов и повышением газового давления в замкнутых порах при более равномерном распределении жидкой фазы в более дисперсной системе. Недостаток подвижных дислокаций в исследуемом материале был обусловлен образованием блочной дислокационной структуры после МЛ.

Энергия активации спекания механически легированных фосфором и углеродом порошковых сталей была меньше после МЛ в течение 25 мин и сопоставима по величине с энергией активации спекания карбонильных порошков железа [12–16]. При сравнении  $E_a$  спекания измельченных порош-



**Рис. 2.** Структура диффузионной зоны «железо–феррофосфор», спеченной при 1000 °С, 6 ч, травлено (×400)

ков железа и механически легированных смесей видно, что эта величина не зависит от времени измельчения или МЛ, а определяется типом использованного порошка – для карбонильных порошков  $E_a$  меньше в 3–8 раз, чем для механически легированного распыленного.

Значение  $\alpha N_n$  в результате спекания в твердой фазе при 1000 °С было меньше в системе, механически легированной 25 мин, – очевидно, что даже при большей плотности дислокаций и их высокой степени упорядоченности активность аннигиляции дефектов более высока. Таким образом, при достаточно быстром нагреве до температуры твердофазного спекания процессы гетеродиффузии не оказывают существенной роли на активацию спекания.

Совсем другая картина выявлена при температуре спекания 1050 °С – значение  $\alpha N_n$  больше для 25-минутной смеси, чем для 1-минутной (см. табл. 6). К тому же по абсолютному значению концентрация несовершенств в 25-минутной смеси к началу спекания при 1050 °С почти в 7 раз больше, чем к началу спекания при 1000 °С. Очевидно, что к началу жидкофазного спекания резко

**Таблица 6.** Коэффициенты уравнения Ивенса и энергия активации спекания для системы «железо–углерод–феррофосфор»

Время МЛ, мин	$q, \text{ч}^{-1}$	$m$	$E_a, \text{кДж/моль}$	$\alpha N_n, \text{ч}^{-1}$
Температура спекания 1000 °С				
25	1,9	1,2	240	3,08
1	0,84	9,0	257	7,56
Температура спекания 1050 °С				
25	7,3	2,01	240	19,8
1	0,6	3,5	257	2,16

**Таблица 7.** Пористость до и после спекания брикетов из смеси порошков «железо–углерод–феррофосфор»

Длительность измельчения, мин	Пористость прессовки	Температура спекания, °С	Пористость после спекания при изотермической выдержке		
			5 мин	0,5 ч	2 ч
1	0,25	1000	0,23	0,20	0,18
1	0,25	1050	0,21	0,18	0,10
25	0,40	1000	0,34	0,21	0,11
25	0,40	1050	0,25	0,11	0,60

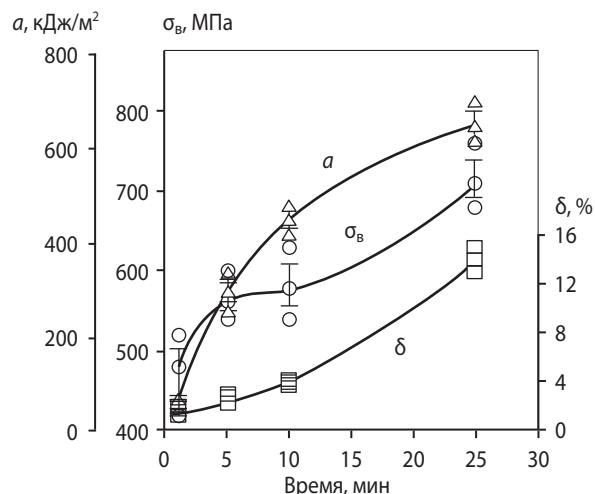
возрастает концентрация вакансий в результате гетеродиффузии, которая существенно превышает численность несовершенств, оставшихся к началу спекания после МЛ. И действительно, вычисленные коэффициенты диффузии в диффузионных парах «железо–феррофосфор», спеченных при 900, 950 и 1000 °С, возрастают, а ширина диффузионной зоны увеличивается от 110 до 300 мкм [8]. В структуре диффузионной зоны со стороны железа при жидкофазном спекании формируются столбчатые зерна, вытянутые в направлении диффузии (рис. 2). Дислокационная зона, выявленная по изменению микротвердости, оказалась шире, чем диффузионная, т. е. диффузия сопровождалась образованием дислокаций [8]. О положительном влиянии механического легирования, приводящего к повышению дисперсности и концентрации несовершенств порошков, на активацию спекания можно судить, сравнивая не только остаточную пористость (табл. 7), но и величину  $\alpha N_n$ : в смеси, легированной 1 мин, значение  $\alpha N_n$  при повышении температуры спекания уменьшается (см. табл. 6), а несовершенства структуры, вызванные гетеродиффузией, в грубодисперсной структуре к началу спекания еще не формируются.

Таким образом, дефекты, образованные при измельчении порошков, оказались менее устойчивы при нагреве, чем дефекты, сформированные при гетеродиффузии. Еще один важный вывод, полученный из сравнения данных табл. 5 и 6: активация спекания наблюдается при наибольшем значении концентрации несовершенств, присутствующих в начале спекания, и устойчивость этим несовершенствам придает некоторая степень упорядоченности их распределения.

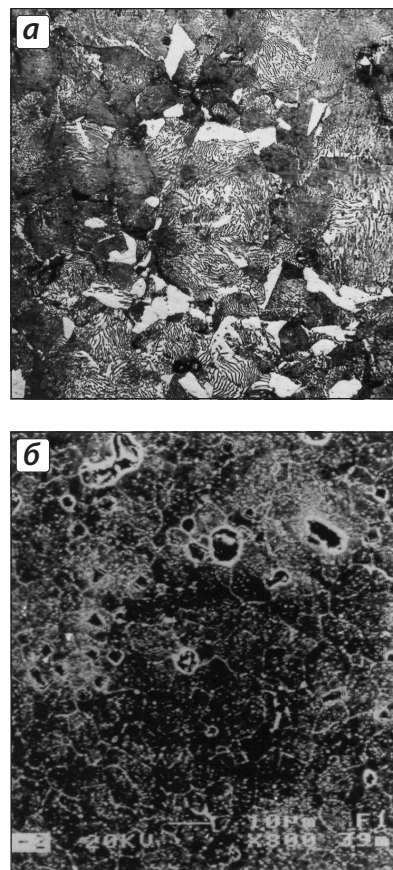
## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПЕЧЕННЫХ МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫХ ФОСФОРИСТЫХ СТАЛЕЙ

При увеличении времени МЛ от 1 до 25 мин значения прочности в спеченных сталях возрастают почти в 2 раза, а ударной вязкости и относительного удлинения – на порядок (рис. 3). Образование жидкой фазы дополнительно интенсифицирует усадку и улучшает механические свойства.

Механически легированные стали обладают пористостью 3–6 %, размером зерна 5–6 мкм, преде-



**Рис. 3.** Прочность ( $\sigma_B$ ), ударная вязкость ( $a$ ) и относительное удлинение ( $\delta$ ) спеченной МЛ-стали ПК 50Ф в зависимости от длительности МЛ



**Рис. 4.** Микроструктура спеченных порошковых сталей ПК50Ф (травлено) **а** – время механического легирования 1 мин, **б** – 25 мин. Увеличение – 200× (**а**) и 800× (**б**)



лом прочности до 770 МПа, относительным удлинением до 14 %, ударной вязкостью до 700 кДж/м<sup>2</sup>, вязкостью разрушения 45–60 МН/м<sup>3/2</sup>. Дислокационная структура порошковой смеси, полученной совместным дроблением компонент, способствует активации спекания, препятствует сегрегации фосфора на границах при спекании – микроструктурный анализ спеченных сталей показывает формирование пластинчатого стеадита в сталях без МЛ (рис. 4, а) и точечное распределение в МЛ-сталях (рис. 4, б). Плотность дислокаций в МЛ-сталях после спекания, оцененная по «фигурам травления» на микрошлифе, составляет 10<sup>9</sup> см<sup>-2</sup>. Кроме того, в распределении дислокаций и после спекания сохраняется некоторое упорядочение. Свойства механически легированных фосфористых сталей, особенно относительное удлинение при высокой прочности, лучше, чем у аналогов порошков PNC60, производимых фирмой «Hoganas» (Швеция), при значительно более низкой температуре активированного спекания.

## ВЫВОДЫ

На основе анализа коэффициентов уравнения Ивенсена, энергии активации спекания и концентрации несовершенств установлено:

1. Уравнение Ивенсена хорошо описывает спекание в механически легированной системе «железо–углерод–феррофосфор».

2. Несовершенства структуры кристаллической решетки железа, сформированные при измельчении, термически неустойчивы и аннигилируют при нагреве к началу изотермической выдержки; активации спекания (как в измельченном порошке, так и в механически легированной системе) способствует высокое значение  $\alpha N_n$ .

3. Активации спекания в системе «железо–углерод–феррофосфор» способствуют несовершенства структуры, образующиеся при гетеродиффузии, а не при измельчении. Установлено,

что механическое легирование положительно влияет на активацию гетеродиффузии и спекания.

4. Энергия активации спекания при измельчении и механическом легировании определенных систем на основе порошков железа существенно не изменяется.

*Статья подготовлена при поддержке грантов  
РФФИ 10-08-00156\_а и 12-08-31521\_мол\_а.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Алымов М. И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. М.: Наука, 2007.
2. Гегузин Я. Е. Физика спекания. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Физматлит, 1984.
3. Ивенсен В. А. Феноменология спекания и некоторые вопросы теории. М.: Металлургия, 1985.
4. Mohamed F. A. // Acta Mater. 2003. Vol. 51, № 14. С. 4107.
5. Mohamed F. A., Chauhan M. // Metall. Mater. Trans. A. 2006. Vol. 37A. P. 3555.
6. Пишеничнов Ю. П. Выявление тонкой структуры кристаллов: Справочник. М.: Металлургия, 1974.
7. Игнатъев И. Э., Концевой Ю. В., Игнатъева Е. В., Пастухов Э. А. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2010. № 3. С. 11.
8. Анциферов В. Н., Боброва С. Н., Оглезнева С. А. и др. Проблемы порошкового материаловедения. Ч. 1. Екатеринбург: УрО РАН, 2000.
9. Оглезнева С. А., Михайлов А. О., Зубко И. Ю. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2008. № 2. С. 9.
10. Mohamed Farghalli A., Xun Yuwei // Mater. Sci. Eng. A. 2003. Vol. 354, № 1–2. P. 133.
11. Грачев С. В., Бараз В. Р., Богатов А. А., Швейкин В. П. Физическое металловедение: Учеб. для вузов. Екатеринбург: Изд-во УГТУ–УПИ, 2001.
12. Матренин С. В., Ильин А. П., Слосман А. И., Толбанова Л. О. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2009. № 2. С. 11.
13. Матренин С. В., Ильин А. П., Слосман А. И., Толбанова Л. О. // Персп. материалы. 2008. № 4. С. 81.
14. Скорород В. В. Реологические основы теории спекания. Киев: Наук. думка, 1972.
15. Оглезнева С. А. // Металлы. 2010. № 1. С. 68.
16. Оглезнева С. А., Буланов В. Я., Концевой Ю. В., Игнатъев И. Э. // Там же. 2012. № 4. С. 115.