

УДК 621.762

А. Ф. Санін, И. С. Божко, Е. А. Джур

ДИФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ СПЕКАНИИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ ПОРОШКОВОЙ СТАЛИ

Досліджено дифузійні процеси при спіканні порошків неіржавіючої сталі X18H15 з додаванням ферро-кремнію та Ni–Cr–Si–В-сплавів. Експериментально визначені особливості ущільнення матеріалу, який містить різну кількість лігатури. Встановлено, що дифузія атомів з рідкої фази у тверду є основним процесом, що контролює і визначає знак і величину об'ємних змін при спіканні пресовок із суміші порошків корозійностійкої сталі X18H15 і Ni–Cr–Si–В-лігатури.

***Ключові слова:** неіржавіюча сталь, спікання, коефіцієнт дифузії, зсідання.*

Введение

Специфические возможности порошковой технологии обуславливают ее широкое внедрение в ракетно-космическое производство и инициацию исследований структурно-фазовых превращений с целью управления эксплуатационными характеристиками. Разработка способов получения высокоплотных изделий из порошковых сложнолегированных конструкционных нержавеющей сталей, которые бы удовлетворяли требованиям современного ракетостроения, занимает важное место в этом направлении.

Исследования, проведенные в последние годы, показали, что высокие механические характеристики, в том числе износостойкость, в первую очередь определяются плотностью спеченных порошковых изделий и могут быть достигнуты при использовании спекания в присутствии жидкой фазы [1–3]. Тем не менее, процессы, происходящие при жидкофазном спекании систем с взаимодействующими компонентами, к которым относятся и нержавеющей стали, сопровождающиеся образованием твердых растворов и промежуточных фаз, еще недостаточно изучены [3, 7].

Диаграмма состояния Fe–Si отражает наличие эвтектических составляющих, температура плавления которых не превышает температуры спекания нержавеющей сталей (1250–1300 °С) [4]. Известны результаты [5], свидетельствующие о росте усадки и физико-механических характеристик образцов из смеси порошков нержавеющей сталей и Ni–Cr–В–Si-сплавов в результате жидкофазного спекания. Однако, отсутствуют сведения о совместном легировании нержавеющей сталей ферро-кремнием и самофлюсующимися Ni–Cr–Si–В-сплавами.

Представленная работа посвящена изучению диффузионных процессов при жидкофазном спекании порошковой аустенитной стали X18H15 с добавлением ферро-кремния и самофлюсующихся Ni–Cr–Si–В-сплавов.

© Санін Анатолій Федорович, професор, докт. техн. наук Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара; Божко Сергій Анатолійович, доцент, канд. техн. наук; Джур Євгеній Олексійович, професор, докт. техн. наук, завідувачий кафедрою того ж інституту.

Результаты и обсуждение

Использовали порошок нержавеющей стали X18H9T, полученный гидридно-кальциевым восстановлением, средний размер частиц составляет 100 мкм; порошок ферро-кремния, содержащий 56% кремния, с размером частиц менее 40 мкм, полученный механическим дроблением и размолотом ферро-сплава; порошок распыленного самофлюсующегося сплава на основе Ni–Cr–Si–B, с размером частиц менее 40 мкм и твердостью до 65 HRC.

Перераспределение легирующих элементов в процессе жидкофазного спекания оценивали по изменению микротвердости образцов, содержащих 2,5% лигатуры, после спекания при 1270 °С в интервале изотермических выдержек от 0,25 до 4 ч. Микротвердость измеряли от края частицы лигатуры до тех пор, пока ее значения становились неизменными и равными микротвердости матрицы. На основании измерения микротвердости было рассчитано изменение относительной концентрации легирующих элементов между Ni–Cr–Si–B лигатурой и сталью. Анализ результатов измерения относительной концентрации легирующих элементов в аустенитной матрице (рис. 1) показал, что при малом времени изотермических выдержек наблюдается значительный градиент концентрации между лигатурой и аустенитной сталью. Увеличение длительности спекания способствует перераспределению легирующих элементов, выравниванию значений концентрации по сечению спекаемого материала, что приводит к увеличению микротвердости аустенитной матрицы.

Изменение относительной концентрации между лигатурой и основным металлом удовлетворительно аппроксимируется выражением:

$$C/C_0 = K \exp(-\Psi x), \tag{1}$$

где C_0 — начальная концентрация атомов лигатуры в аустенит; C — текущее значение концентрации; x — расстояние от края частицы лигатуры до точки измерения микротвердости; K, Ψ — постоянные.

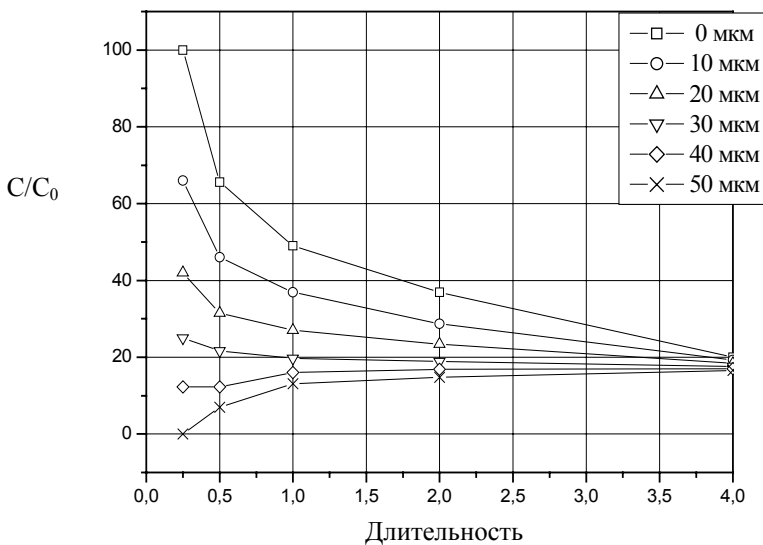


Рис. 1. Зависимость относительной концентрации легирующих элементов от длительности жидкофазного спекания и расстояния от частицы лигатуры

Коэффициент K изменяется в пределах от 50 до 100, Ψ — от 0,05 до 0,03.

Расчет коэффициентов диффузии, выполненный через интеграл ошибок Гауса соотношением:

$$C/C_0 = \exp(x/2\sqrt{Dt}), \quad (2)$$

где C — концентрация за время t после начала диффузии на расстоянии x от поверхности раздела.

Расчеты показывают, что коэффициент диффузии при жидкофазном спекании определяется физико-химическими процессами взаимодействия между твердой и жидкой фазами и уменьшается с увеличением длительности изотермической выдержки от $2,77 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ в начале спекания до $1,13 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ в конце.

Результаты исследований кинетики усадки порошковых коррозионностойких сталей при жидкофазном спекании при температуре $1270 \text{ }^\circ\text{C}$ свидетельствуют о наличии двух временных интервалов, для которых характерны разные закономерности макроструктурных изменений.

Первый интервал соответствует возникновению расплава, его растеканию по поверхности твердых частиц и образованию контакта с нержавеющей сталью. Его длительность зависит от содержания легкоплавкого компонента в смеси, исходной пористости образцов, размеров частиц твердой фазы, температуры спекания и составляет несколько минут. Увеличение пористости способствует растеканию жидкой фазы. Уменьшение среднего размера частиц приводит к увеличению суммарной площади взаимодействия твердого и жидкого компонентов и обуславливает сокращение длительности первой стадии, вероятно, в результате увеличения диффузионной подвижности атомов. Главной отличительной чертой этой стадии является рост объема прессовок.

Во втором временном интервале спекания системы X18H15 — Ni—Cr—Si—B происходит усадка порошковых тел. Вторая стадия имеет место только в том случае, если при температуре спекания в равновесном состоянии состав смеси попадает в область твердо-жидкого состояния. При недостаточном количестве лигатуры (меньше 2,5%) процесс спекания может завершиться одним только ростом.

При малом содержании лигатуры в местах первичного размещения Ni—Cr—Si—B-фазы образуются поры, что может быть следствием развития эффекта Киркендалла и свидетельствует о проникновении жидкой фазы в твердую матрицу.

Увеличение массовой концентрации лигатуры в смеси до 10% качественно не изменяет ход кривой уплотняемости на начальных стадиях спекания.

Определенные экспериментально особенности уплотнения материала, содержащего разное количество лигатуры, коррелируют с результатами теоретических исследований процесса спекания [2]. Перегруппировка частиц твердой фазы возможна, если относительное содержание жидкой фазы (в виде прослоек на поверхности частиц) превышает $\xi_{\text{кр}} = 0,021$. С учетом теоретической плотности стали (7870 кг/м^3) и материала лигатуры (6150 кг/м^3) легко определить, что это значение отвечает относительному содержанию легкоплавкого компонента 1,64%. Это означает, что при содержании лигатуры меньше этого значения появление расплава не сопровождается коллективным массопереносом твердых частиц порошка нержавеющей стали, и первая

стадия классического жидкофазного спекания — перегруппировка частиц — не развивается, усадка отсутствует.

Появление же расплава активирует диффузионные процессы, что приводит к растворению твердой фазы в жидкой, переносу атомов через жидкие прослойки и их осаждение на поверхности твердых частиц. Вместе с этим атомы из жидкой фазы диффундируют в твердую, что характерно для второй стадии классического жидкофазного спекания. При этом, чем меньше толщина прослойки жидкости, тем больше скорость переноса атомов через нее. Атомы элементов, входящих в состав стали и лигатуры, образуют фазы, содержащие бор и кремний; степень легированности аустенита повышается. Проявлением на макроуровне образования дисперсных фаз с объемом решетки большим, чем у стальной матрицы в исходном состоянии, а также изменения объема решетки аустенита приводят к росту материала. Дополнительный вклад в рост прессовки вносят также распирающие усилия, которые имеют характер “давления кристаллизации”.

Увеличение содержания лигатуры, а значит и жидкости при спекании, выше некоторого критического значения приводит к перегруппировке твердых частиц, сопровождающейся усадкой. Кроме того, диффузионный перенос атомов через прослойки большей толщины затрудняет образование новых фаз в начальный интервал времени спекания.

Исследования микроструктуры показали, что на стадии роста спекаемых заготовок после появления жидкой фазы в местах ее контакта с коррозионностойкую сталью происходит локальное диспергирование частиц твердой фазы, что подтверждает вышеизложенное. Взаимодействие распространяющейся жидкой фазы с частицами стали X18H15, которые находятся в твердой фазе, осуществляется преимущественно по границам зерен. Это приводит к образованию вдоль них прослоек расплава и распаду частиц на отдельные фрагменты. При определенной длительности изотермической выдержки происходит усадка прессовок и насыщение расплава Ni–Cr–Si–В-лигатурой. Между твердой и жидкой фазами устанавливается химическое равновесие, при котором становится возможным рост зерен путем перекристаллизации через расплав, то есть за счет растворения более мелких зерен и роста крупных, и формируется полиэдрическая структура.

Анализ результатов теоретических и экспериментальных исследований показывает, что развитие разных стадий жидко-фазного спекания и величина усадки зависят от содержания жидкой фазы и толщины прослоек расплава между частицами твердой фазы и по границам зерен.

При спекании материалов, которые являются смесью порошков взаимодействующих систем с полной растворимостью, жидкая фаза образуется сначала в местах нахождения частиц легкоплавкого компонента, а затем распространяется по свободной поверхности твердых частиц нержавеющей стали. Если относительное содержание расплава превышает критическое, то может наблюдаться дезинтеграция частиц твердой фазы в результате образования жидких прослоек на границах зерен.

Согласно термодинамическим оценкам [6], при взаимной диффузии двух неограниченно растворимых металлов в твердом состоянии выигрыш в свободной энергии выходит больше, если в соседние решетки перескакивает атом, который принадлежит металлу с более слабыми межатомными связями. Перенос этой зависимости на случай взаимодействия твердой и жидкой фаз приводит к выводу, что она должна начинаться с возникновения подавляющего диффузионного потока атомов из жидкого металла в твердый. Проникновение атомов из расплава

изменяет состав твердой фазы так, что температура плавления ее поверхностного слоя по сравнению с матрицей и исходным состоянием будет сниженной. Таким образом, уменьшение межатомных сил сцепления в решетках в присутствии атомов второго компонента вызывает снижение энергетического барьера перехода атомов твердой фазы в расплав.

Такой механизм перехода твердого металла матрицы X18H15 в контактирующий с ним жидкий металл Ni–Cr–Si–В-лигатуры в процессе контактного плавления подтверждается тем, что на поверхности твердых частиц нержавеющей стали, прилегающих к жидкой фазе, по данным измерений микротвердости образуются области твердых растворов. При этом микротвердость переходной зоны (2020 МПа) выше микротвердости лигатуры (1350 МПа), что, вероятно, связано с обогащением переходной зоны атомами лигатуры (рис. 2).

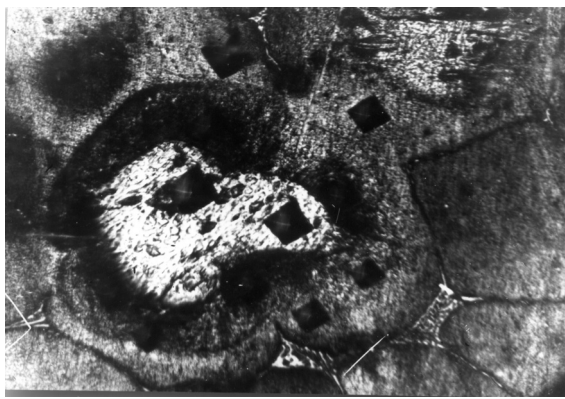


Рис. 2. Микроструктура переходной зоны материала на основе коррозионностойкой стали; $\times 500$

Равномерность распределения частиц растет с увеличением длительности спекания до двух часов и в последующем почти не изменяется.

Таким образом, диффузия атомов из жидкой фазы в твердую является основным процессом, контролирующим и определяющим знак и величину объемных изменений при спекании прессовок из смеси порошков коррозионностойкой стали X18H15 и Ni–Cr–Si–В-лигатуры.

Выводы

Предложен механизм формирования структуры и установлена температурно-временная область существования жидкой фазы при спекании, что дает возможность управлять процессом получения материалов на основе порошка коррозионностойкой стали X18H15 с требуемым комплексом физико–механических свойств.

Исследованы диффузионные процессы при спекании порошков нержавеющей стали X18H15 с добавлением ферро-кремния и Ni–Cr–Si–В-сплавов. Экспериментально определены особенности уплотнения материала, который содержит разное количество лигатуры. Установлено, что диффузия атомов с жидкой фазы в твердую, является основным процессом, что контролирует и определяет знак и величину объемных изменений при спекании прессовок из смеси порошков коррозионно-стойкой стали X18H15 и Ni–Cr–Si–В-лигатуры.

Ключевые слова: нержавеющая сталь, спекание, коэффициент диффузии, усадка.

II. Результати наукових досліджень

The diffusion processes during sintering of stainless steel 18Cr15Ni powders with the addition of ferrosilicon and Ni–Cr–Si–B alloys. Peculiarities of material sealing which contains a different number of alloying composition are experimentally determined. It was established that the diffusion of atoms from the liquid phase in solid is a fundamental process that controls and determines the sign and magnitude of volume changes during sintering of compact of powders blend from corrosion-resistant steel and 18Cr15Ni Ni–Cr–Si–B alloying composition.

Keywords: *stainless steel, sintering, diffusion coefficient, shrinkage.*

1. *Новые порошковые материалы и технологии в машиностроении: сб. научн. тр. – К.: Ин-тут проблем материаловедения АН УССР, 1988. – 182 с.*
2. *Мироненко П. А. Износостойкие материалы на основе нержавеющей сталей, полученные методом порошковой металлургии / П. А. Мироненко, С. Л. Каныгин // Космічна наука і технологія. – 2002. – Т. 8. – С. 130–132.*
3. *Савицкий А. П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. – Новосибирск: Наука, 1991. – 184 с.*
4. *Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. Справочник. – М.: Металлургия, 1976. – 184 с.*
5. *Пат. № 53157А Україна, МКИ С22С33/02. Спосіб одержання спеченого зносостійкого матеріалу на основі порошку аустенітної нержавіючої сталі / П. О. Мироненко, Є. О. Джур, А. Ф. Санін, С. А. Божко, С. А. Канигін, Л. Л. Щеглова (Україна). – Бюл. № 1. – 1 с.*
6. *Гегузин Я. Е. Физика спекания – М.: Наука, 1984. – 312 с.*
7. *Еременко В. Н. Спекание в присутствии жидкой металлической фазы. – К.: Наук. думка, 1968. – 123 с.*