

Исследование процесса спекания порошкового железа путем пропускания электрического тока

С. А. Фирстов, Ю. Н. Подрезов, Н. В. Минаков,
В. А. Назаренко, О. С. Коряк

На установке скоростного рентгеноструктурного анализа — прибор реального времени (СРСА-ПРЧ) — проведено электроспекание железного порошка и проанализировано изменение электросопротивления, скорости изменения температуры, интенсивности γ -линии. В процессе нагрева образцы, полученные электроспеканием по различным режимам, испытывали на изгиб. Показано, что при нагреве выше температуры фазового перехода физический и механический контакты формируются одновременно.

Введение

Проблема электротермической обработки железа и стали является одной из приоритетных для школы украинских материаловедов. Работы В. Н. Гриднева, В. И. Трефилова [1—3] и их учеников [4—6] заложили прочный теоретический фундамент и дали толчок к созданию уникальной экспериментальной базы, позволяющей изучать быстропротекающие процессы, которые происходят в металлах при электронагреве [7, 8]. Одним из перспективных направлений развития этой проблематики является использование методов электроспекания в порошковой металлургии.

Хотя теория электроспекания успешно развивается на протяжении многих лет, в том числе учеными ИПМ НАН Украины [9], в последние годы эти исследования получили новый импульс благодаря компьютеризации экспериментальной базы. В этой связи следует в первую очередь отметить монографию А. П. Шпака с сотрудниками, где для анализа явления контактообразования удачно применен метод скоростной дилатометрии [10]. Авторы обращают внимание на стадийность процесса массопереноса при нагреве путем пропускания тока в порошковом железе.

Методика и материалы для исследования

Установка скоростного рентгеноструктурного анализа — прибор реального времени (СРСА-ПРЧ) [11], позволяет осуществлять скоростные нагревы с одновременной записью рентгеновских линий в процессе нагрева—охлаждения с точностью измерения температуры ± 1 °С в вакууме $133 \cdot 10^{-4}$ Па. Скорость нагрева — 50 °С/с, скорость охлаждения — 20 °С/с. С помощью компьютера обеспечивается многоканальная запись и одновременно с информацией о структурных перестройках, получаемой из рентгенограмм, фиксируются фазовые превращения по данным термограммы, дилатограммы и изменению электросопротивления с температурой. Такая установка даёт возможность существенно расширить объем информации о процессах, протекающих в порошковом железе при его электроспекании. В качестве объектов исследований на таких установках

© С. А. Фирстов, Ю. Н. Подрезов, Н. В. Минаков, В. А. Назаренко,
О. С. Коряк, 2009

традиционно используют прокатанную ленту толщиной 1,5 мм, шириной 10 мм и длиной 50 мм, которая зажимается в подпружиненные захваты. Нагрев образца происходит за счет пропуска через него переменного тока. Датчик температуры (термопара) приваривается к середине образца. С помощью 12-разрядного аналого-цифрового преобразователя сигнал с датчика температуры поступает в компьютер.

Для исследования порошкового материала использовали ленту, полученную прокаткой железного порошка ПЖЗМ. Прокатку порошка осуществляли по методике, разработанной О. А. Катрусом с сотрудниками [12]. Выбрана вертикальная схема прокатки. Диаметр валков — 150 мм, скорость прокатки — 1 м/мин. “Сырая” лента имела размеры 1,5×10×500 мм, средняя пористость $\theta = 15\%$. В неспеченном состоянии прочность ленты $\sigma_t = 10$ МПа, пластичность до разрушения $\epsilon_p = 0,3\%$.

Результаты исследования и их обсуждение

Малая прочность исходной порошковой ленты, особенности ее фиксации в захватах и склонность к короблению при нагреве в области температур резких дилатометрических эффектов (область фазовых превращений) потребовали отработки режимов начальной стадии спекания для предотвращения разрушения ленты. Однократный нагрев исходной ленты выше температуры фазового перехода, как правило, приводил к ее деструкции. Поэтому было решено проводить первый нагрев до температуры ниже температуры фазового перехода, который в железе происходит при 910 °С.

Однократный электронагрев ленты до температуры 700 °С со скоростью 4 °С/с не привел к ее разрушению. Важной характеристикой спекания является электросопротивление, которое, согласно теории спекания [13], определяет качество формирующегося контакта. Температурная зависимость электросопротивления при нагреве ленты представлена на рис. 1 (кривая 1). На рисунке видно, что электросопротивление в области низких температур резко возрастает. Однако начиная с температуры 200 °С оно изменяется значительно медленнее, что может быть обусловлено как процессами очистки поверхности порошинок от примеси за счет вакуумного травления, так и образованием механического контакта. Отметим, что, хотя образец не разрушился при электроспекании, его механическая прочность после однократного нагрева практически не изменилась по сравнению с неспеченной заготовкой и составила 8 МПа при пластичности 0,2%.

Для реализации электроспекания в области температур ниже температуры фазового перехода электронагрев образца проводили до 880 °С со скоростью 20 °С/с и с последующей выдержкой в течение 120 с. Отметим, что для предотвращения разрушения ленты осуществляли предварительный “тренировочный” низкотемпературный нагрев по режиму, выбранному в первом эксперименте. Это отразилось на характере температурной зависимости удельного электросопротивления $\rho = f(T)$ (рис. 1, кривая 2). Зависимость монотонно увеличивается до температуры первого нагрева, после чего начинается стремительное падение электросопротивления вплоть до температуры спекания. Выдержка приводит лишь к незначительному дополнительному снижению электросопротивления. Возрастающие участки кривых соответствуют

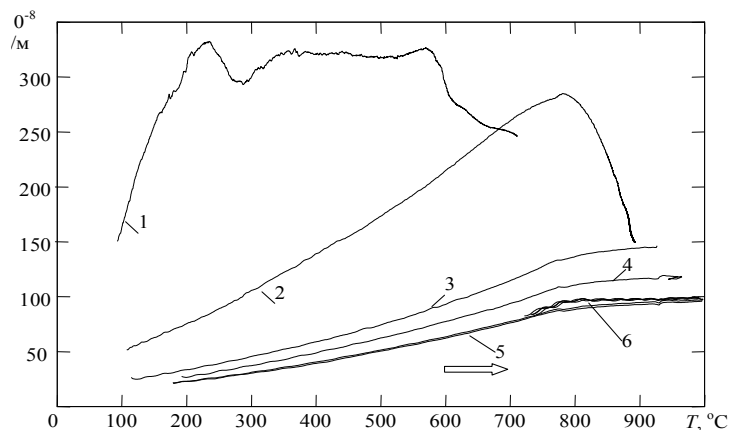


Рис. 1. Температурная зависимость электросопротивления порошкового железа при спекании по разным режимам: 1—4 — подготовительные нагревы; 5 — нагрев перед термоциклированием; 6 — нагрев в термоцикле.

величине электросопротивления нагреваемого образца, ниспадающие — спеченного. Из графиков видно, что при повторных нагревах спекание возобновляется только выше температуры предыдущего нагрева. То есть на начальных этапах спекания влияние температурного фактора значительно сильнее, чем кинетического. Об этом свидетельствует незначительное изменение электросопротивления после двухминутной выдержки.

Механические испытания образца, подвергнутого нагреву в области температур ниже температуры фазового перехода ($880\text{ }^{\circ}\text{C}$), показали, что его прочность увеличилась почти в 3 раза ($\sigma_t = 18\text{ МПа}$) по сравнению с однократно нагретым, однако пластичность почти не изменилась — $\epsilon_p = 0,35\%$. Малая пластичность свидетельствует о том, что при низкой температуре формируется только механический контакт [14, 15].

В последующих экспериментах образцы, электронагретые для “тренировки” при низких температурах, допекали электронагревом при температурах немного выше температуры фазового перехода. Были осуществлены два вида электронагрева: в одном случае образец нагревали до температуры немного выше точки фазового перехода ($960\text{ }^{\circ}\text{C}$), выдерживали при этой температуре 120 с и охлаждали; во втором — образец термоциклировали вблизи температуры фазового перехода (15 циклов в интервале температур $750\text{—}980\text{ }^{\circ}\text{C}$ за 150 с). Нагреву выше температуры фазового перехода предшествовала “тренировка” образца при температурах ниже температуры фазового перехода: сначала до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, а затем три нагрева до 880 , 910 и $940\text{ }^{\circ}\text{C}$ (кривые 2—4 на рис. 1). Перед окончательным термоциклированием осуществляли еще один кратковременный нагрев до температуры $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ (кривая 5 на рис. 1). После этого проводили окончательную термообработку по указанным режимам.

Следует отметить ряд интересных особенностей поведения электросопротивления во время “тренировочных” нагревов. Из графиков на рис. 1 видно, что если образец, спеченный при температуре $880\text{ }^{\circ}\text{C}$ (кривая 2), еще раз нагреть до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (кривая 3), то его электро-

сопротивление будет монотонно возрастать до точки Кюри (769 °С), после которой скорость роста резко уменьшится. При температуре 880 °С разница в электросопротивлении при предыдущем и последующем нагревах (кривых 2 и 3) не превышает 10%, рост температуры до 900 °С лишь незначительно понижает скорость роста электросопротивления. Последующий нагрев образца до температуры выше температуры фазового перехода 940 °С (кривая 4) ведет к дополнительному снижению угла наклона температурной зависимости электросопротивления, обусловленному дополнительным спеканием образца. На этой кривой фиксируются два четко выраженных перегиба: один соответствует точке Кюри, второй — температуре фазового перехода. При пятом нагреве до температуры 960 °С скорость роста электросопротивления еще несколько снижается из-за дополнительного спекания образца и, наконец, при нагреве образца под регламентную термообработку кривая температурной зависимости электросопротивления (кривая 6) практически полностью воспроизводит кривую предыдущего нагрева (кривая 5).

Подъем температуры выше температуры фазового превращения фиксируется термограммой. Дифференциальная термограмма обнаруживает характерные для компактного железа пики в области фазового перехода (рис. 2) [1—3]. Как и в случае компактного железа, фазовый переход при нагреве фиксируется несколько выше температуры полиморфного превращения (при 930 °С), а при охлаждении — заметно ниже этой температуры (при 880 °С), что можно объяснить особенностями кинетики протекания фазовых превращений при скоростном нагреве и охлаждении.

Важная особенность обнаружена при анализе результатов рентгено-спектрального анализа. Данные об изменении интенсивности линии 111 γ -железа в зависимости от температуры (рис. 3) показывают, что эта линия фиксируется после четвертого нагрева начиная с 900 °С, что значительно ниже температуры фазового перехода. Очевидно, что обнаруженный эффект обусловлен особенностями протекания электроспекания между

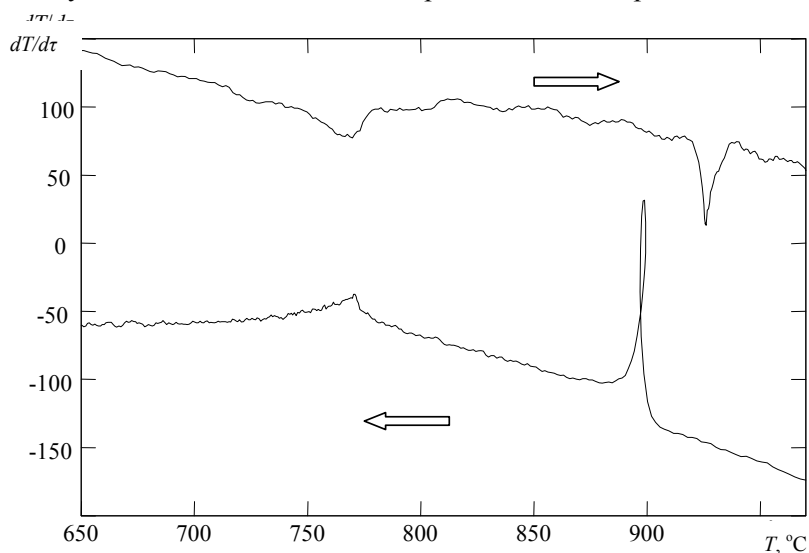


Рис. 2. Дифференциальная термограмма электронагрева и охлаждения пористого железа в интервале температур фазового перехода.

порошинками. Контактирующая часть порошинки разогревается значительно быстрее, чем периферические, и в зонах локального разогрева происходят фазовые изменения, которые фиксируются методами рентгеновского анализа. При дальнейших нагревах это явление также наблюдается, однако линии проявляются при более высоких температурах и их интенсивность с повышением температуры растет быстрее, чем при первом нагреве. Это свидетельствует об увеличении размера контакта при повторных нагревах и, как следствие, об улучшении однородности нагрева.

Хотя изменение интенсивности рентгеновской линии 111 γ -железа с повышением температуры (рис. 3) надежно фиксируется и при высокотемпературном спекании, термограмма и изменение электросопротивления не выявляют заметного размытия интервала превращения. Обнаруженное различие, по-видимому, обусловлено тем, что рентгеноструктурный анализ фиксирует локальные изменения фазового состава, а другие методики — средние изменения свойств по всему объему образца, и их чувствительность в описанных экспериментах оказывается недостаточной, чтобы определить фазовые переходы в локальных участках.

В процессе механических испытаний образец, нагретый до температуры выше точки фазового перехода и выдержанный при этой температуре 120 с, продемонстрировал предел текучести $\sigma_T = 42$ МПа и пластичность до разрушения $e_p = 4\%$, что больше, чем в предыдущих экспериментах, но примерно в 3 раза меньше, чем в спеченном порошковом железе пористостью 15% [1—3].

Эксперимент с термоциклированием в области фазового перехода показал, что в течение первых циклов скорость роста электросопротивления снижалась при каждом последующем нагреве и, наконец, достигла постоянной величины. После этого кривая электросопротивления в каждом последующем цикле практически воспроизводила предыдущую кривую, что может свидетельствовать о завершении формирования контакта в этих условиях. Термограммы каждого следующего цикла также практически воспроизводятся. Изменение интенсивности 111 γ -железа с повышением температуры на последних циклах также приобретает традиционный для железа характер — наблюдается резкое ее возрастание в области фазового перехода при нагреве и уменьшение при охлаждении.

Проведение термоциклирования в области фазового перехода, кроме научного интереса, преследовало практическую цель — подавление межчастичного разрушения и создание совершенного физического контакта путем перекристаллизации межчастичных границ. Для реализации этого процесса предполагалось использовать большие внутренние напряжения, возникающие в материале при переходе через точку фазового равновесия. В случае компактного материала это приводит к диспергированию зерна при деформации или отжиге железа или стали в области фазового перехода [16], а в случае порошкового — к перекристаллизации термодинамически устойчивых межчастичных границ, обогащенных большим количеством примеси.

При механических испытаниях термоциклированный образец продемонстрировал предел текучести $\sigma_T = 38$ МПа и величину пластической деформации в момент разрушения $e_p = 3,5\%$. Эти значения значительно больше, чем у образцов, спеченных при более низких температурах, и

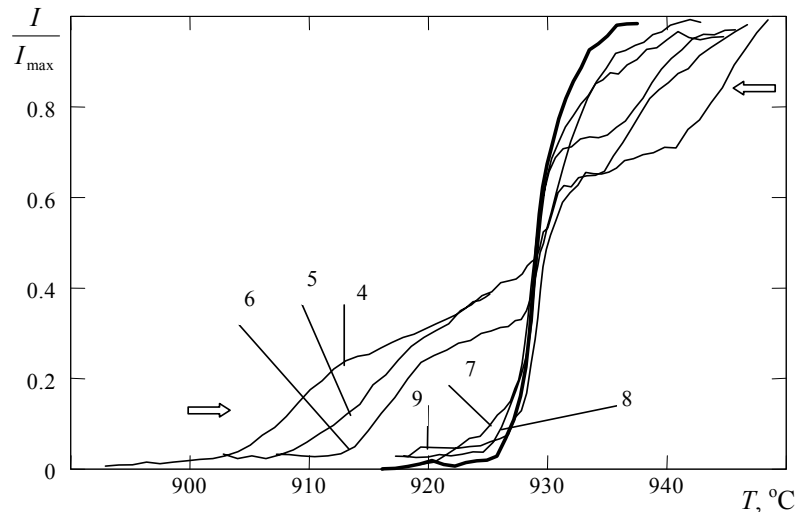


Рис. 3. Температурная зависимость относительной интенсивности аустенита при электронагреве порошкового железа в интервале температур фазового перехода на разных этапах спекания: 4 — подготовительный нагрев; 5 — нагрев перед термоциклированием; 6—9 — нагревы в термоцикле.

сравнимы с прочностью материала, подвергнутого электронагреву с выдержкой при 960 °С.

Для определения влияния температуры нагрева на электроспекание порошкового железа нами проведено термоциклирование при температурах значительно выше температуры фазового перехода. Подготовку к высокотемпературному электронагреву осуществляли по той же схеме, что и при низкотемпературном циклировании: образец несколько раз нагревали до температуры ниже температуры фазового перехода, чтобы сформировать достаточно прочный механический контакт. После этого образец нагревали выше температуры фазового перехода железа и термоциклировали 15 циклов при температурах 980—1200 °С в течение 150 мин.

Механические испытания образца после такой обработки показали, что он обладает пределом текучести $\sigma_T = 23$ МПа, а деформация его в момент разрушения $e_p = 2,1\%$. Полученные данные свидетельствуют о том, что термоциклирование вне области фазового перехода даже при более высокой температуре менее перспективно с точки зрения формирования физического контакта.

В обобщенном виде данные о механическом поведении образцов порошкового железа, спеченных электронагревом, приведены в табл. 1. Для сравнения в табл. 2 представлены данные о механическом поведении железа, спеченного в печи в течение часа при разных температурах. Данные механических испытаний позволяют оценить качество спекания по методике, предложенной в работах [1—3], согласно которой коэффициент, характеризующий качество механического контакта, определяется по формуле

$$K_E = \left[\frac{E_{\text{изм}} - E_{\text{несп}}}{E_{\text{теор}} - E_{\text{несп}}} \right] \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $E_{\text{изм}}$ — модуль материала в условиях эксперимента; $E_{\text{несп}}$, $E_{\text{теор}}$ — модули соответственно неспеченного и идеально спеченного материалов; а качество физического контакта находят из соотношения

$$K_e = \left[\frac{e_p^{\text{изм}} - e_p^{\text{несп}}}{e_p^{\text{теор}} - e_p^{\text{несп}}} \right] \cdot 100\%, \quad (2)$$

где e_p — истинная деформация в момент разрушения; индексы “изм”, “несп” и “теор” имеют тот же смысл, что и в формуле (1).

Согласно данным работы [17], модуль идеально спеченного железа пористостью 15% составляет 140 ГПа, а деформация в момент разрушения такого образца — 15%. Подставляя эти значения и данные из табл. 1, 2 в формулы (1), (2), получаем коэффициенты K_E и K_e . Их значения приведены в табл. 1, 2 для разных схем спекания материалов. Сопоставление результатов свидетельствует о принципиальном изменении механизма формирования контакта при электроспекании по сравнению с радиационным нагревом. При косвенном нагреве механический контакт формируется при значительно более низкой температуре, чем физический. Например, радиационное спекание при 700 °С в течение 1 ч позволяет сформировать механический контакт на 70%, а физический контакт при этой температуре спекания практически отсутствует. В отличие от этого, при электроспекании железного порошка несколько выше температуры фазового перехода и механический и физический контакты сформируются практически одновременно. Например, при электроспекании при 950 °С и механический и физический контакты сформированы на 30%.

Учитывая физические причины, ответственные за формирование механического и физического контактов, можно заключить, что при электроспекании одновременно с формированием межчастичной границы происходит ее перекристаллизация, тогда как при радиационном нагреве создание межчастичной границы происходит при температуре на 300 °С ниже ее перекристаллизации. Данные табл. 1 свидетельствуют также об особом влиянии фазового перехода на закономерности контактообразования на начальных стадиях его формирования. Образцы, электронагретые до температуры, близкой к температуре фазового перехода, спекаются лучше, чем при более высокой температуре. Этот интересный результат требует дополнительной тщательной проверки.

Т а б л и ц а 1. Механические свойства образцов порошкового железа, полученных методом электроспекания по разным режимам

Режим электроспекания	θ , %	E , ГПа	σ_T , МПа	σ_p , МПа	e_p , %	K_E , %	K_e , %
Неспеченные	15	8	9	9	0,2	0	0
700 °С	15	—	10	10	0,3	2	0
880 °С, 2 мин	15	9,0	18,0	19,2	0,35	8	0
950 °С, 2 мин	15	39	42	94	4,0	25	25
750—980 °С, 15 циклов за 150 с	15	36	48	86	3,5	20	20
980—1200 °С, 15 циклов за 150 с	15	18	23	42	2,1	10	10

Т а б л и ц а 2. Механические свойства образцов порошкового железа, полученных методом спекания в вакуумной печи при различных температурах

θ , %	E , ГПа	σ_t , МПа	σ_p , МПа	e_p , %	K_E , %	K_e , %
	Неспеченные					
10	21,9	29,0	30,0	0,20	0	0
20	8,0	9,6	9,8	0,20	0	0
30	0,85	1,1	1,2	0,10	0	0
500 °С, 1 ч						
10	37,47	—	34,0	0,17	10	0
20	9,0	11,0	11,2	0,17	3	0
30	1,5	2,6	2,43	0,16	7	0
700 °С, 1 ч						
10	113,7		135,3	0,158	70	0
20	56,4		29	0,0049	45	0
30	22,9		13,1	0,188	20	0

Выводы

Использование установки скоростного рентгеноструктурного анализа — прибора реального времени (СРСА-ПРЧ) — позволяет проанализировать процесс спекания порошкового железа по данным температурной зависимости электросопротивления, дилатометрии, дифференциальной термической кривой и изучить изменения фазового состава по относительной интенсивности рентгеновской линии γ -железа.

Скоростной электронагрев в области фазового перехода приводит к деструкции испытываемого образца. Для создания качественных контактов между порошинками на начальных стадиях спекания необходим “тренировочный” медленный электронагрев со скоростью 4 °С/с до температуры 700 °С.

В процессе “тренировочного” нагрева электросопротивление возрастает в области низких температур, но начиная с температуры 200 °С оно изменяется значительно медленнее, что может быть обусловлено как процессами очистки поверхности порошинок от примеси за счет вакуумного травления, так и образованием механического контакта. Прочность образца после нагрева близка к прочности неспеченной прессовки.

Электронагрев несколько ниже температуры фазового перехода (850 °С) сопровождается падением электросопротивления и повышением прочности образца, что свидетельствует о формировании механического контакта. Пластичность такого образца очень низкая, что указывает на отсутствие физического контакта.

Рентгеноструктурный анализ обнаружил присутствие γ -фазы при температурах ниже температуры фазового превращения в железе, что является следствием неравномерного нагрева порошинок в области контактов.

Электронагревы выше температуры фазового перехода, как в режиме циклического, так и стационарного нагрева с выдержкой, приводят к

одновременному формированию механического и физического контактов. Метод электроспекания порошкового железа может быть использован для получения качественных порошковых заготовок, поскольку пропускание электрического тока положительно влияет на формирование совершенного физического контакта в порошковых изделиях.

Авторы выражают благодарность Э. Ч. Пиоро за предоставленную партию опытного порошка.

1. Гриднев В. Н., Мешков Ю. Я., Ошкадеров С. П., Трефилов В. И. Физические основы электротермического упрочнения стали — К.: Наук. думка, 1973. — 335 с.
2. Гриднев В. Н., Трефилов В. И. Об обратимости мартенситных превращений при нагреве железоуглеродистых сплавов // Докл. АН СССР. — 1954. — **96**, № 4. — С. 741—743.
3. Гриднев В. Н., Трефилов В. И. О связи параметров кристаллической решетки аустенита с температурой начала мартенситного превращения в сплавах железа с углеродом // Там же. — 1957. — **116**, № 1. — С. 60—62.
4. Бурдин В. В., Гриднев В. Н., Минаков В. Н., Трефилов В. И. Фазовые превращения в железе и углеродистых сталях // Металлофизика. — 1974. — Вып. 55. — С. 3—8.
5. Бурдин В. В., Гриднев В. Н., Минаков В. Н. и др. Образование промежуточной фазы при ($\alpha \leftrightarrow \gamma$)-превращении в железе и углеродистых сталях // Докл. АН СССР. — 1974. — **217**, № 5. — С. 1045—1048.
6. Гриднев В. Н., Минаков В. М., Трефилов В. И. Утворення аустеніту при швидкісному нагріванні сталі // Укр. физ. журн. — 1964. — **9**, № 3. — С. 318—324.
7. Минаков В. Н., Трефилов В. И. Установка для исследования мартенситных превращений // Заводская лаборатория. — 1961. — **27**, № 2. — С. 207—210.
8. Гриднев В. Н., Минаков В. Н., Трефилов В. И. Метод скоростной рентгеновской съемки // Исследования сталей и сплавов. — М.: Наука, 1964. — С. 384—388.
9. Райченко А. И. Математическая теория диффузии в приложениях. — К.: Наук. думка, 1981. — 396 с.
10. Андрущук Л. О., Ошкадеров С. П., Шпак А. П., Курпас В. И. Физические основы получения высокопрочных порошковых материалов с помощью скоростной электротермической обработки. — К.: Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, 2007. — 93 с.
11. Бурдин В. В., Минаков В. В., Хоменко Г. Е. Установка комплексного исследования материалов в неравновесных условиях с использованием рентгеноструктурного анализа // Заводская лаборатория. — 2006. — **72**, № 3. — С. 41—43.
12. Виноградов Г. А., Семенов Ю. Н., Катрус О. А., Каташинский В. П. Прокатка металлических порошков. — М.: Металлургия, 1969. — 382 с.
13. Гегузин Я. Е. Физика спекания. — М.: Наука, 1967. — 360 с.
14. Подрезов Ю. М., Назаренко В. А., Евич Я. И., Вдовиченко А. В. Механические свойства порошкового титана на разных стадиях его получения. III. Влияние технологических и структурных параметров порошкового титана на закономерности контактообразования // Порошковая металлургия. — 2009. — № 3/4. — С. 43—52.
15. Подрезов Ю. М., Назаренко В. А., Лаптев А. В. и др. Механические свойства порошкового титана на разных стадиях его получения. IV. Физико-механические свойства и закономерности контактообразования в порошковом титане, полученном ГПД // Там же. — 2009. — № 5/6. — С. 46—55.
16. Гуляев А. П. Термическая обработка стали. — М.: Металлургиздат, 1960. — 275 с.
17. Фирстов С. А., Демидик А. Н., Иванова И. И. и др. Структура и прочность порошковых материалов / Под ред. С. А. Фирстова, М. Шлесара. — К.: Наук. думка, 1993. — 175 с.