

PACS numbers: 61.43.Gt, 61.46.-w, 81.05.Rm, 81.07.Bc, 81.07.Wx, 81.20.Ev, 81.40.-z

Физические основы получения мелкокристаллических и наноструктурных материалов спеканием металлических порошков электроконтактным нагревом

Л. О. Андрущук, А. П. Шпак, С. П. Ошкадёрв

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Описаны теоретические результаты по влиянию дефектов на процесс спекания. Приведены также результаты теоретических исследований по расчету разности температур в зоне контакта частиц и в глубине зерна. Установлено, что в области контакта возможно повышение электросопротивления, обусловленное изменением химсостава (в результате окисления, сегрегации и т.д.), а также сложной структурой электрического контакта. В результате этого при прохождении электрического тока через спрессованный порошковый материал в зоне контакта возможно повышение температуры, которое может привести к локальному образованию в этих местах жидкой фазы на конечной стадии скоростного электронагрева. Экспериментально на порошковых сталях, легированных Cr, Mo, Mn и Ni, подтверждены теоретические результаты о возможности локального образования жидкой фазы в местах контактов частиц. Это сделано на основе фрактографических и металлографических исследований, а также изучения изменения механических свойств. Анализ изменения структуры и механических свойств спеченных порошковых металлических материалов электроконтактным нагревом показывает, что этот метод может быть использован для получения в них наноструктурных состояний и разработки нанотехнологий.

Описано теоретичні результати стосовно впливу дефектів на процес спікання. Наведено також результати теоретичних досліджень з розрахунку різниці температур у зоні контакту частинок і в глибині зерна. Встановлено, що в місцях дотику частинок можливе підвищення електроопору, обумовлене зміною хімічного складу (внаслідок окиснення, сегрегації тощо), а також складною структурою електричного контакту. Внаслідок цього при проходженні електричного струму через спресований порошkový матеріал у зоні дотику можливе підвищення температури, яке може привести до локального утворення в цих місцях рідкої фази на кінцевій стадії швидкісного електронагріву. Експериментально на порошкових сталях, легова-

них Cr, Mo, Mn і Ni, підтверджено теоретичні результати про можливість льокального утворення рідкої фази в місцях дотику частинок. Це зроблено на основі фрактографічних і металографічних досліджень, а також вивчення зміни механічних властивостей. Аналіза зміни структури і механічних властивостей спечених порошкових металічних матеріалів електроконтактним нагрівом показує, що ця метода може бути використана для одержання в них наноструктурних станів і розробки нанотехнологій.

Theoretical results of the impact of defects on sintering process are described. The results on calculation of temperature difference in a contact region of particles and in deep inside grain are presented. In the particles' contact region, an electric resistance can grow due to changes in chemical composition (because of oxidation, segregation etc.) and to the complex structure of electric contact. As a result, when the electric current passes through the compressed powder material, the temperature increases in a contact region that results in a local formation of liquid phase at a final stage of high-rate electric heating. The theoretical results on a possibility of the local formation of a liquid phase in the interparticle contact regions are experimentally confirmed for powder steels alloyed with Cr, Mn, Mo and Ni. Fractographic and metallographic investigations as well as measurements of the changes in mechanical properties are performed to support conclusion concerning the local melting. Analysis of changes in the structure and mechanical properties of sintered powder metallic materials fabricated by electrocontact heating shows that this method can be used for formation of nanostructure states in these materials and for development of nanotechnologies.

Ключевые слова: структура, порошок, электроконтактное спекание, контакт, наноматериалы.

(Получено 3 ноября 2006 г.; после доработки — 3 ноября 2007 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В решении задач по переводу промышленности на работу по новым технологиям особая роль принадлежит порошковой металлургии. Действительно, как показывает опыт, использование технологий порошковой металлургии для изготовления деталей машин и приборов дает более чем двукратное снижение расходов сырья, энерго- и трудозатрат, повышает производительность труда в среднем вдвое. Эта технология хорошо поддается автоматизации, что позволяет еще больше снизить себестоимость изделий из порошка.

Изготавливаемые методами порошковой металлургии детали не требуют, как правило, дальнейшей механической обработки, в результате чего оберегается труд людей, высвобождаются квалифицированные рабочие, снижается потребность в станках, уменьшается их износ, сокращается расход электроэнергии. Коэффициент использования металла повышается до 0,95–0,98. Это наглядно характеризует порошковую металлургию как прогрессивную малоотходную, ре-

сурсосберегающую технологию, что важно особенно теперь, когда природные ресурсы уже очень ограничены. Помимо этого, порошковая металлургия позволяет создавать новые материалы и изделия с наперед заданными свойствами, так называемые псевдосплавы из обычно несмешивающихся компонентов, а также создавать композиционные материалы, в которых особенно заинтересована новая техника. С помощью операций порошковой металлургии возможно получение высокопрочных мелкодисперсных состояний, а также наносистем и наноматериалов, созданию которых в последнее время уделяется большое внимание.

Одной из основных операций порошковой металлургии является спекание. В реальных технологических условиях спекание порошковых заготовок является сложным физико-химическим процессом. В нем сочетаются явления, определяющие массоперенос, а, следовательно, и кинетику уплотнения, и собственно химические процессы, зависящие от условий спекания. С точки зрения физики прочности любое порошковое тело, подвергаемое спеканию, представляет собой пористый каркас из элементов, слабо связанных друг с другом. Такой каркас обладает малой прочностью и высокой пористостью. Основной задачей спекания является повышение прочности и плотности этого материала. Эти цели достигаются активацией диффузионных процессов, которые вызывают гомогенизацию пористого тела, массоперенос и, вызванное этим, залечивание пор, приводящее к усадке спекаемой заготовки.

Наиболее распространенным и технологически доступным процессом активации диффузионных процессов является нагревание. До настоящего времени наиболее распространенным методом нагревания спекаемых порошковых заготовок являлся метод радиационного нагрева — передача тепла заготовкам за счет тепловой радиации и теплообмена от печи, в которую они помещаются. Однако этот метод спекания очень продолжителен, требует массивного оборудования и, что основное, не всегда позволяет получить спекаемые заготовки высокой прочности и малой пористости. Устранить эти недостатки позволяет электроспекание с помощью прямого электроконтактного нагрева. Однако для широкого применения этого метода необходимо изучить физическую природу процессов, происходящих при электроконтактном спекании порошковых материалов. В настоящей работе приводится обзор теоретических и экспериментальных результатов по изучению физической природы процессов, происходящих при электроконтактном спекании железа и сплавов на его основе.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ СПЕКАНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

Направления и скорости процессов диффузионного массопереноса,

являющихся важнейшей составной частью спекания, определяются термодинамическими движущими силами и кинетическими характеристиками системы. К последним относятся величины кинетических коэффициентов, например, коэффициента диффузии, а также условия реализуемости того или иного механизма массопереноса. Наиболее распространенным для кристаллов случаем является вакансионный механизм, при котором скорость диффузионных процессов существенно зависит от средней, определяемой близостью поверхности и дефектной структурой реального кристалла, длины пробега избыточной вакансии.

При анализе процессов спекания обычно различают начальную, промежуточную и конечную его стадии [1]. Считается, что на начальной стадии, характеризуемой соединением отдельных частиц, определяющая роль принадлежит перегруппировке, пластической деформации частиц и граничной диффузии, тогда как вкладом объемной диффузии можно пренебречь. Приближение граничной диффузии оправдано для интервала температур, в котором массоперенос по границам заметно преобладает над таковым через объем кристалла. Конечная стадия спекания характеризуется наличием в образце изолированных пор. Кинетика системы пор на этой стадии в зависимости от температуры может контролироваться либо объемной диффузией, если между этими порами нет развитой системы границ зерен и дислокаций, либо процессами массопереноса по границам и линиям дислокаций.

Сохраняющиеся после завершения конечной стадии спекания изолированные поры могут оказывать существенное, часто негативное влияние на физико-механические свойства материала. Особенно нежелательными являются возникающие в результате коагуляции крупные поры, поскольку их удаление встречает серьезные трудности. Применение электрофизических технологий, таких как электроконтактный и индукционный нагревы, позволяет в ряде случаев эти трудности преодолеть. Теоретически было предсказано, что выделение тепла (например, джоулева) в объеме материала обуславливает возникновение специфических движущих сил диффузионных процессов [2]. Источником этих движущих сил [2–4] являются возникающие при объемном нагреве неоднородные расходящиеся градиенты температуры T (температура внутри образца оказывается выше, чем на его поверхности).

Градиент температуры вызывает термодиффузионный поток вакансий

$$\mathbf{J} = -(D / \langle T \rangle) \tilde{K}_T \nabla T, \quad (1)$$

где D — коэффициент объемной диффузии вакансий; $\langle T \rangle$ — средняя по объему температура образца (предполагается, что перепад

температур в образце невелик, и можно ограничиться линейным приближением); \tilde{K}_T — приведенное термодиффузионное отношение, число вакансий, выходящих за пределы некоторой замкнутой поверхности S в единицу времени, определяется выражением

$$\phi(\mathbf{J}, \mathbf{n})ds = -(D / \langle T \rangle) \tilde{K}_T \int_V \Delta T dV, \quad (2)$$

где V — объем, ограниченный поверхностью S , \mathbf{n} — единичный вектор внешней нормали к поверхности S . В стационарном режиме лапласиан температуры определяется уравнением теплопроводности:

$$x\Delta T + \tilde{q} = 0, \quad (3)$$

где x — коэффициент теплопроводности, \tilde{q} — количество тепла, выделяющегося в единицу времени в единице объема.

Из формул (2) и (3) следует, что объемный нагрев образца (в частности джоулевым теплом) по влиянию на диффузионные процессы существенно отличается от нагрева путем теплопереноса с поверхности. Нагрев с поверхности ($\Delta T = 0$) не влияет на изменение числа вакансий в объеме V , и, следовательно, на степень пересыщения вакансиями, тогда как объемный нагрев ($\Delta T \neq 0$) меняет степень пересыщения вакансиями и поэтому заметно сказывается на диффузионном изменении объема пор. При этом существенное значение имеет знак и величина приведенного термодиффузионного отношения \tilde{K}_T [3,4]. Как видно из (2) знак \tilde{K}_T определяет направление возникающего за счет градиента температуры потока вакансий, а величина \tilde{K}_T определяет плотность этого потока. Отметим, что согласно простой теории [5]

$$\tilde{K}_T = N_p \frac{U - U_m}{kT}, \quad (4)$$

где N_p — равновесная концентрация вакансий (их число в единице объема), U и U_m — работа образования и миграции вакансии соответственно, k — постоянная Больцмана.

Из изложенного выше следует, что движущие силы, обусловленные объемным нагревом, не зависят от вида дефектов, подвергающихся диффузионному изменению и, в частности, от размера пор. Следовательно, вклад их в залечивание, который положителен при $\tilde{K}_T > 0$, не зависит от радиуса поры. Вклад же сил поверхностного натяжения по мере увеличения радиуса поры убывает пропорционально $1/r$, что делает его малоэффективным для сравнительно крупных пор.

Следует иметь в виду, что в случае индукционного или высокочастотного нагрева переменное поле проникает на глубину, не большую толщины скин-слоя

$$\delta = (\mu\mu_0\pi\sigma f)^{-1/2}, \quad (5)$$

где $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м — магнитная постоянная, μ — магнитная проницаемость, δ — удельная электропроводность, f — частота.

Соответственно, если толщина образца превосходит двойную глубину скин-слоя, выделение джоулева тепла происходит не во всем объеме, а только в поверхностных слоях.

В случае достаточно высоких частот обсуждаемые движущие силы диффузионных процессов действуют только в зоне объемного выделения тепла, а не во всем объеме материала. Поэтому для массивных образцов такие виды нагрева могут оказаться не очень эффективными. При их использовании следует помнить, что в формуле (5) магнитная проницаемость резко уменьшается до единицы при повышении температуры выше температуры Кюри, а значение удельной электропроводности зависит от компактности материала, то есть от стадии спекания.

2.1. Кинетика начальных стадий электроспекания

На самых ранних стадиях электроспекания режим является существенно нестационарным; в результате выделения джоулева тепла в первые моменты времени возникают резкие перепады температуры. При таком существенно нестационарном режиме перенос тепла и массы может быть описан только в рамках существенно нелинейной теории. Аналогичная ситуация возникает и при электроразрядном спекании, тщательно исследованном А. И. Райченко с сотрудниками и описанном в монографии [6].

Рассмотрим процессы, происходящие на ранних стадиях стационарного режима [7]. В этом случае перепады температуры невелики, и можно использовать линейное приближение теории перехода, считая основным механизмом диффузии граничную диффузию. При граничной диффузии число атомов, выходящих в единицу времени за пределы одного контакта на одной частице, может быть представлено в виде

$$\frac{dN}{dt} = \int_l \phi(\mathbf{J}, \mathbf{n}) dl = \int_s (\Delta, \mathbf{J}) ds, \quad (6)$$

где l — контур, ограничивающий контакт, \mathbf{n} — единичный вектор внешней нормали к этому контуру, S — площадь контакта, \mathbf{J} — поток атомов при граничной диффузии.

При электроспекании процессы переноса происходят со скоростями, которые заметно превосходят скорости процессов, происходящих за счет сил поверхностного натяжения, как это имеет место при традиционном спекании с конвективным нагревом. Поэтому

влиянием сил поверхностного натяжения при электронагреве часто можно пренебречь. С учетом этого обстоятельства в рассматриваемом здесь случае в линейном приближении теории переноса

$$\mathbf{J} = -D_r(K_T < T >) \Delta T, \quad (7)$$

где D_r — коэффициент граничной диффузии, K_T — термодиффузионное отношение.

В случае изотермического режима уравнение теплопроводности имеет вид (3). Причем, при джоулевом нагреве

$$q = \sigma E^2, \quad (8)$$

где σ и E , а также x в (3) — локальные значения электропроводности, электрического поля и теплопроводности в зоне выделения джоулева тепла, то есть на границе контакта.

Если не учитывать составляющую градиента температуры, перпендикулярную границе, то из (3)–(8) можно получить

$$\frac{dN}{dt} = D_r \sigma E^2 S K_T / x < T >. \quad (9)$$

При учете перпендикулярных границе составляющих градиента температуры правая часть (9) изменится несущественно (появится множитель порядка единицы).

Ввиду того, что ток протекает через два контакта в каждой частице

$$-\frac{dV}{dt} = 2V_a \frac{dV}{dt} = 2D_r \sigma E^2 K_T V_a S(t) / x < T >, \quad (10)$$

где V — объем образца в расчете на одну частицу, V_a — атомный объем.

Для проведения дальнейшего расчета нужно выбрать определенную модель. Пусть до прессования порошок состоял из одинаковых сферических частиц радиуса R_0 . Для упрощения расчета предположим, что после прессования и во время рассматриваемых ранних стадий спекания каждая частица представляет кубически симметричную фигуру, образованную сферой радиуса $R(t)$, от которой отсечены плоскостями шесть (а не 9 или 12) одинаковых сегментов (считаем, что на ранних стадиях спекания площадь сечения $S(t) \ll R^2$, хотя в реальных порошковых системах часто после интенсивного прессования $S \leq R^2$). Эта модель не учитывает анизотропии, обусловленной протеканием тока в заданном направлении.

Используя малость S по сравнению с R_0^2 , в первом приближении по этому малому параметру получаем

$$V = 8R_0^2 - 22R_0 S / \pi. \quad (11)$$

Подставляя (11) в (10), получаем

$$\frac{d}{dt}(V_0 - V) = A(V_0 - V), \quad V_0 = 8R_0^3, \quad A = \frac{\pi}{11} D_r \frac{V_a}{R_0} \frac{\sigma E^2}{x} \frac{K_T}{\langle T \rangle}. \quad (12)$$

Из (12) следует

$$V(t) = V_0 - \frac{22}{\pi} R_0 S(0) \exp(At). \quad (13)$$

Из этой формулы нетрудно получить выражение, описывающее кинетику усадки:

$$\frac{V(0) - V(t)}{V(0)} = \frac{33}{2\pi^2} \frac{S(0)}{R_0^2} [\exp(At) - 1]. \quad (14)$$

Отметим, что эта формула применима до тех пор, пока правая часть (14) остается существенно меньше предельной возможной усадки, которая в свою очередь намного меньше единицы. Формула (14) получена в предположении, что параметр A не изменяется во время прохождения процесса. Это эквивалентно постоянству эффективного электрического поля в процессе изотермического спекания. На начальных стадиях спекания, в случае, когда $S(t) \ll R_0^2$, контакты вносят главный вклад в электросопротивление образца, можно считать, что эффективное электрическое поле, действующее в зоне контакта, не изменяется во время спекания. Изменение E в процессе ранних стадий спекания может быть описано путем сохранения второй и более высоких степеней малого параметра S/R_0^2 при расчете.

2.2. Кинетика заключительных стадий спекания

Наиболее общий анализ кинетики заключительных стадий спекания проведен в [9]. Здесь остановимся на основных моментах.

Рассмотрим процессы, связанные с вакансионным механизмом объемной диффузии. Пусть образец содержит несколько ансамблей источников (стоков) вакансий, одинаковых в каждом ансамбле. Каждый ансамбль характеризуется равновесной по отношению к нему концентрацией вакансий N_{pi} , работой образования вакансии на любом источнике ансамбля U_i и временем установления равновесного распределения вакансий σ_i .

В рассматриваемом случае в стационарном режиме уравнение непрерывности для вакансий имеет вид

$$(\nabla, \mathbf{J}) + \sum_i \frac{N - N_{pi}}{\sigma_i} = 0, \quad (15)$$

где поток вакансий \mathbf{J} определяется формулой

$$\mathbf{J} = -D \nabla N + D(K_T / T) \nabla T. \quad (16)$$

В линейном приближении теории переноса из (3), (8), (15) и (16) с учетом того, что $(U_i - U_j) \ll K_T$, получаем уравнение для $n_j = N - N_p$

$$\left(\Delta - \sum_j \frac{1}{D\tau_j} \right) n_j = \frac{\sigma E^2}{x \langle T \rangle} \tilde{K}_T + N_p \sum_j \frac{U_j - U_i}{D\tau_j K \langle T \rangle}, \quad (17)$$

где приведенное термодиффузионное отношение

$$\tilde{K}_T = N_p \frac{U}{K \langle T \rangle} - K_T.$$

Отметим, что в простой теории [5] \tilde{K}_T определяется формулой (4).

Величины $(D\tau_i)^{1/2}$ имеют смысл длины пробега избыточной вакансии по отношению к стокам i -го типа.

Очевидно скорость диффузионного изменения источников (стоков) i -го типа пропорциональна n_i . Например, в случае пор скорость изменения объема поры i -го типа V_{n_i} определяется формулой

$$\frac{dV_{n_i}}{dt} = n_i / N_0 n_{n_i} \tau_i, \quad (18)$$

где N_0 — число атомов в единице объема, n_{n_i} — число пор i -го типа в единице объема. Величина n_i пропорциональна постоянной, являющейся правой частью (17), величина и знак которой определяется величиной E и другими параметрами. Причем, в основной части объема образца лапласианом в левой части (17) можно пренебречь и определить таким образом n_i .

Для поры i -го типа

$$U_i = U - 2\gamma/r_i N_0, \quad (19)$$

где γ — удельная поверхностная энергия, r_i — радиус поры.

Работа образования вакансии ниже на мелких порах. В соответствии с этим при $E = 0$ (17) и (19) описывают процесс коагуляции мелких пор в крупные. В общем случае из (17) видно, что поры сокращаются в тех ансамблях, для которых правая часть (17) положительна — это ансамбли более мелких пор.

Условие залечивания пор имеет вид

$$r_i < r^* \equiv \sum_j \frac{1}{r_j} \left[\sum_i \frac{1}{r_i \tau_i} - \frac{\sigma E^2}{x} \frac{K_T N_0 K D}{2\gamma N_p} \right]^{-1}, \quad (20)$$

где штрих у суммы обозначает, что суммирование проводится только по ансамблям пор; залечиваются только поры, размер которых

меньше r^* . При $K_T > 0$ r^* монотонно возрастает с ростом E , асимптотически стремясь к бесконечности при

$$E \rightarrow E^* \equiv \left(\frac{2\gamma x N_p}{kD\sigma \tilde{K}_T N_0} \sum_j \frac{1}{r_j \tau_j} \right)^{1/2}. \quad (21)$$

При $E \geq E^*$, как видно из (17), объем любых пор не может увеличиваться.

Условие (20) можно представить в виде

$$E > E_0 \equiv \frac{2x\gamma N_p}{kD\sigma |\tilde{K}_T| N_0} \left[\sum_i \frac{1}{\tau_j} \left(\frac{1}{r_j} - \frac{1}{r_i} \right) - \frac{1}{r_i} \sum_j \frac{1}{\tau_j} \right]. \quad (22)$$

Здесь два штриха обозначают суммирование по всем ансамблям источников и стоков, кроме пор.

Условие (22) определяет необходимую величину внешнего поля, обеспечивающую залечивание пор i -го ансамбля.

2.3. Роль подвижных и неподвижных дислокаций

Из уравнения (17) видно, что скорости происходящих диффузионных процессов существенно определяются разностью работ образования вакансий на различных типах источников (стоков) и длинами пробега избыточных вакансий по отношению к различным ансамблям источников $(D\tau_j)^{1/2}$. Чем больше источников (стоков) в кристалле, тем меньше длина пробега избыточной вакансии l_0 тем выше скорость диффузионных процессов. Применительно к залечиванию пор в реальных кристаллах это подробно проанализировано в [10, 11].

Характерными источниками (стоками) являются дислокации. Однако при повышении плотности дислокаций образуется много отрезков дислокационных линий, заблокированных пересечениями с линиями других дислокаций. Такие отрезки не могут длительное время служить источниками (стоками), так как работа их в качестве последних приводит к искривлению сегментов дислокаций между точками закрепления, а, следовательно, и к увеличению работы образования вакансий на этом участке (особую роль в закреплении точек пересечения, по-видимому, играют примесные атомы). Поэтому в качестве источников (стоков) вакансий следует принимать во внимание только термически подвижные дислокации. Рассчитаем плотность термически подвижных дислокаций. Пусть в кристалле имеются хаотически расположенные прямолинейные дислокации, линии которых параллельны декартовым осям координат. Плотность каждого вида дислокаций одинакова и равна $1/3$ общей плотности дислокаций n . Аппроксимируем линию дис-

локации квадратным цилиндром со стороной основания b (b — величина порядка длины вектора Бюргера), зерно (в случае монокристалла — образец) аппроксимируем кубом размера L . Выберем одну дислокацию и на ней определенную точку пересечения. Вероятность того, что следующая точка пересечения будет расположена на расстоянии от x до $x + dx$, очевидно, равна

$$p(x)dx \equiv \left(1 - \frac{bx}{L^2}\right)^{2/3nL^2} \frac{2}{3} nL^2 \frac{bdx}{L^2} \quad (23)$$

Учитывая, что $2nL^2 \gg 3$, находим число отрезков линий длиной от x до $x + dx$:

$$\frac{2}{3} nbl \left(\exp\left(\frac{2}{3} nbl\right) \right) \frac{2}{3} nbdx.$$

Предположим, что отрезки, длина которых $x \leq l$ не могут служить стоками в рассматриваемом диффузионном процессе. Полная длина таких отрезков на одной дислокации получается путем домножения последнего выражения на dx и интегрирования в пределах от 0 до l . В результате получаем

$$L \left[1 - \left(1 + \frac{2}{3} nbl\right) \exp\left(-\frac{2}{3} nbl\right) \right]. \quad (24)$$

Отношение этой длины к полной длине дислокации есть не что иное как относительная плотность термически неподвижных дислокаций

$$(n - n_t)/n = 1 + \left(1 + \frac{2}{3} nbl\right) \exp\left(-\frac{2}{3} nbl\right). \quad (25)$$

Отсюда получаем

$$n_t = n \left(1 + \frac{2}{3} nbl\right) \exp\left(-\frac{2}{3} nbl\right). \quad (26)$$

Очевидно, $n_t \approx n$ при $2nbl \ll 3$; затем с ростом nbl n_t достигает максимума при $n = n_0$. При дальнейшем увеличении nbl n_t экспоненциально убывает. Расчет показывает, что $n_0 = 2,43/bl$. Плотность термически подвижных дислокаций при $n = n_0$ равна $n_{t_0} = 1,26/bl$. В [12] экспериментально определялась плотность термически подвижных дислокаций при отжиге образцов деформированного ОЦК железа с малым содержанием примесей. При $n = 3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ оказалось $n_t = 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Подставляя эти значения в (23), находим $bl = 1,145 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2$. При $b = 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ это значение соответствует $l = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ см}$. Кроме того, получается $n_0 = 2,22 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ $n_{t_0} = 1,1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Причем максимум оказался довольно выраженным, что видно

из следующей таблицы:

| | | | | |
|---------------|-----|------|----|-----|
| $10^{-11}n$ | 1 | 2,22 | 3 | 6 |
| $10^{-10}n_t$ | 8,2 | 11 | 10 | 3,4 |

Таким образом, видим, что в случае закрепления пересечений дислокаций (например, атомами примесей), существует оптимальная плотность дислокаций, при которой скорость диффузионных процессов наибольшая. Такими процессами могут быть диффузионные стадии электроспекания.

2.4. Расчет релаксационных параметров

Для расчета релаксационных параметров рассмотрим случай, когда в кристалле с одним типом источников (стоков) вакансий имеется макроскопически однородный избыток концентрации их. Предположим, что значение концентрации вакансий вблизи источников (стоков) равно равновесному, а зависимость концентрации вакансий от координат в зоне действия каждого отдельного источника (стока) определяется стационарным распределением (то есть макроскопическая зависимость концентрации вакансий от координат в зоне действия каждого источника (стока) удовлетворяет уравнению Лапласа) [8]. Определим релаксационный параметр $1/D\tau$ для типичных конкретных случаев.

Границы зерен. Аппроксимируя зерно сферой диаметра d , предположим, что микроскопическая зависимость концентрации вакансий от расстояния до центра зерна n имеет вид

$$N = N_p + \frac{2a}{d} - \frac{a}{r}. \quad (27)$$

Соответственно поток вакансий вблизи границы зерна равен $4ad/d$; число вакансий, приходящих на границу зерна в единицу времени в расчете на единицу объема образца равно $24ad/a^3$. Приравнивая это числу вакансий, аннигилирующих на границах,

$$\langle N \rangle - N_p/\tau = a/d\tau, \quad (28)$$

получаем:

$$1/D\tau = 24d^2. \quad (29)$$

Соответственно длина пробега избыточной вакансии равна $0,2d$.

Поры. Рассмотрим ансамбль одинаковых однородно расположенных сферических пор радиусом r_0 . Пористость будем считать малой. Поэтому основной объем материала можно аппроксимировать сфе-

рами радиусом $0,62 n_n^{-1/3}$ и считать, что микроскопическая зависимость концентрации вакансий от расстояния от центра поры r определяется выражением

$$N = N_p + a/r_0 - a/r. \quad (30)$$

Соответственно поток вакансий вблизи поверхности равен aD/r_0^2 число вакансий, пересекающих поверхность пор в единицу времени в расчете на единицу объема образца равно $4\pi a D n_n$. Приравнивая это числу вакансий, аннигилирующих на порах в единицу времени,

$$\langle N \rangle - N_p/\tau = a/n_0\tau, \quad (31)$$

получаем:

$$1/D\tau = 4\pi n_0 n_n. \quad (32)$$

В случае пор разного размера получается:

$$\sum_j \frac{1}{\tau_j} = 4\pi D \langle \tau_n \rangle \langle n_n \rangle, \quad (33)$$

$$\sum_j \frac{1}{r_j \tau_j} = 4\pi D \langle n_n \rangle, \quad (34)$$

где $\langle n_n \rangle$ полное число пор в единице объема образца, $\langle r_n \rangle$ — средний радиус поры.

Дислокации. В случае, когда среднее расстояние между ступеньками дислокаций (именно они генерируют и аннигилируют вакансии) $l \geq n_t^{-1/2}$, ступеньки дислокаций можно рассматривать как предельный случай пор и заменить r_0 на b (длину вектора Бюргерса). При этом получается

$$1/D\tau = 4\pi b n_t/l. \quad (35)$$

Здесь не учтено взаимодействие вакансий с полями напряжений дислокаций. Им можно пренебречь в том случае, когда энергия этого взаимодействия мала по сравнению с kT , что выполняется при температурах выше комнатной. При $n_t = 10^{10} \text{ см}^{-2}$, $l = 10^{-5} \text{ см}$, $b = 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ из последней формулы получается $1/D\tau = 4,19 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$.

В том случае, когда $l \ll n_t^{-1/2}$, основной объем материала можно аппроксимировать цилиндрами, охватывающими параллельные равномерно расположенные дислокации. Радиус цилиндра равен $0,564 n_t^{-1/2}$. Концентрацию вакансий в пределах одного цилиндра можно аппроксимировать формулой $N = N_p + a \ln(\rho/l)$, где ρ — рас-

стояние от оси до дислокации. Здесь считается, что на расстоянии от оси дислокации $p \approx l$, $N \approx N_p$.

Поток вакансий вблизи оси цилиндра (на расстоянии $p \approx l$) равен aD/l . Число вакансий, пересекающих поверхность цилиндров $p = l$, в единицу времени в расчете на единицу объема образца равно $2\pi a D n_t$. Приравнявая это число числу вакансий, аннигилирующих на дислокациях в единицу времени,

$$(\langle N \rangle - N_p)/\tau = -(a/D\tau)\ln(8,54l^2 n_t), \quad (36)$$

получаем:

$$1/D\tau = -4\pi n_t/\ln(8,54l^2 n_t). \quad (37)$$

При $8,54l^2 n_t = 10^{-3}$, $n_t = 10^{10} \text{ см}^{-2}$ получается:

$$1/D\tau = 1,22 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}. \quad (38)$$

Заметим, что релаксационный параметр в этом предельном случае мало чувствителен к величине произвольно выбранного параметра l , в последней формуле зависимость от l логарифмическая.

Выводы из теории поздних стадий спекания. Специфическое действие объемного (джоулевого) нагрева существенно проявляется в случае $E \gg E^*$. Это условие можно представить в виде

$$\langle n_n \rangle \leq \langle n_n^* \rangle \equiv \frac{\sigma E^2}{x} \frac{K + N_0 K}{8\pi\gamma N_p}. \quad (39)$$

Используя результаты, полученные в предыдущих разделах, можно получить выражение, описывающее кинетику пор i -го ансамбля. В общем нестационарном случае оно имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{dr_i}{dt} = & -\frac{D}{N_0 r_i} \left(\frac{1,91}{d^2} + \frac{b}{l} n_t + \langle n_n \rangle \langle r_n \rangle \right)^{-1} \times \\ & \times \left(K_T \frac{\sigma E^2 - C(d \langle T \rangle / dt)}{4\pi x \langle T \rangle} + \frac{N_p}{K \langle T \rangle} 1,91 \frac{U_r - U}{d^2} + \right. \\ & \left. + b n_t \frac{U_g - U}{l} + \frac{2\gamma}{\langle T \rangle} \frac{N_p}{N_0} \frac{1}{r_i} \left[\frac{1,91}{d^2} + \frac{b}{l} n_t + \langle n_n \rangle \langle r_n \rangle - r_i \right] \right), \quad (40) \end{aligned}$$

где U и U_g — работы образования вакансии на границе зерна и дислокации соответственно, C — удельная теплоемкость при постоянном давлении.

Для среднего размера пор получается:

$$\begin{aligned}
 \frac{d \langle r_n \rangle}{dt} = & -\frac{D}{V_0} \left(\frac{1,91}{d^2} + \frac{b}{l} n_t + \langle n_n \rangle \langle r_n \rangle \right)^{-1} \times \\
 \times \left(\langle \frac{1}{r_n} \rangle \left[K_T \frac{\sigma E^2 c d \langle T \rangle}{4\pi x \langle T \rangle} + \frac{N_p}{K \langle T \rangle} (1,91 \frac{U_r - U}{d^2} + \right. \right. \\
 & \left. \left. + b n_t \frac{U_g - U}{l} - \frac{2\gamma}{K \langle T \rangle} \frac{N_p}{N_0} \langle n_n \rangle \right] \right. \\
 & \left. + \frac{2\gamma}{K \langle T \rangle} \frac{N_p}{N_0} \left(\frac{1,91}{d^2} + \frac{b}{l} n_t + \langle n_n \rangle \langle r_n \rangle \right) \langle \frac{1}{r_n^2} \rangle \right). \quad (41)
 \end{aligned}$$

Приведенные формулы полностью и однозначно определяют диффузионную эволюцию системы пор в основной части объема массивного образца.

Итак, выше было показано, что выделение джоулева тепла в случае $\tilde{K}_T > 0$ приводит к непосредственному ускорению залечивания крупных пор и косвенному торможению залечивания мелких пор (ввиду того, что испускаемые ими вакансии в этих условиях не аннигилируют на крупных порах). Отсюда следуют общие выводы.

1. При электроспекании получается меньше крупных пор, чем при печном спекании в тех же условиях.

2. При электроспекании средний размер пор меньше, чем при печном спекании в тех же условиях.

3. Общее число пор при электронагреве убывает в меньшей степени, чем при печном нагреве до той же температуры. Поэтому следует ожидать, что при электроспекании число пор в единице объема будет больше, чем при печном спекании в тех же условиях. Нами было проведено экспериментальное сравнительное исследование спекания порошка железа при электроконтактном, индукционном и печном способах нагрева [13].

Результаты по влиянию способа нагрева на механические свойства спеченного железа показывают, что при применении электронагрева такой же уровень механических свойств может быть получен при значительном сокращении времени термической обработки по сравнению с нагревом в печи.

2.5. Исследование влияния циклического и пульсирующего режима электроспекания на процессы диффузионного массопереноса

При циклировании вокруг области температур фазового перехода в некоторых случаях может наблюдаться интенсификация процессов диффузионного массопереноса. Известно, что такое влияние имеет место только в том случае, если фазовое превращение носит мартен-

ситный характер [14]. В этом случае при каждом фазовом переходе происходит наклеп материала, в результате которого образуются избыточные вакансии. При этом самообразование избыточных вакансий приводит к изменению источников вакансий, то есть к определенному массопереносу, что эквивалентно прохождению части процесса спекания. Вакансии образуются на тех участках системы источников, где работа образования их наименьшая. Затем образовавшиеся избыточные вакансии аннигилируют на тех участках системы стоков, где работа образования их наибольшая. Этот процесс соответствует дальнейшему развитию процесса диффузионного спекания. Одновременно с описанными процессами происходят другие процессы массопереноса, характерные для неизотермического электроспекания и теоретически исследованные ранее [4].

Переходим к количественному описанию. Уравнение, определяющее зависимость температуры образца от координат и времени, — это уравнение теплопроводности, которое в рассматриваемом случае имеет вид [4]:

$$\Delta T = \frac{c}{x} \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\sigma E^2}{x}. \quad (42)$$

В случае циклического или пульсирующего режима интенсивность нагрева (джоулево тепло σE^2) изменяется периодически.

Все имеющиеся в кристалле источники и стоки вакансий разделим на две группы. К первой группе отнесем те, которые осуществляют процесс спекания. К источникам второго типа отнесем те, которые не вносят непосредственного вклада в процесс спекания. К ним относятся, например, дислокации. При работе их как источников (стоков), они переползают. Этот процесс не вносит непосредственного вклада в процесс спекания (консолидацию материала).

Группа источников и стоков, характеризующаяся параметрами τ и N_p может быть заменена одним типом эффективных источников, характеризующихся параметрами [10]

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \text{ и } N_p = \tau \sum_i \frac{N_{p_i}}{\tau_i}. \quad (43)$$

В рассматриваемом случае зависимость концентрации вакансий от координат и времени определяется уравнением непрерывности, которое имеет вид:

$$(\nabla, \tilde{\mathbf{J}}) + \frac{N - N_p}{\tau} + \frac{N - N_{p_1}}{\tau_1} + \frac{\partial V}{\partial t} = \frac{\partial N_0}{\partial t}, \quad (44)$$

где N_p и τ относятся ко всем типам источников первой группы, а N_{p_1} и τ_1 — второй.

Первая часть уравнения (44) представляет собой производство вакансий в единице объема образца в единицу времени, обусловленное повторяющимися прямыми и обратными фазовыми превращениями мартенситного типа. Поток вакансий определяется формулой (16).

Подставляя (16) в (44) с учетом (43), получаем уравнение для определения концентрации вакансий как функции координат и времени:

$$\left[D\Delta - \left(\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_1} \right) \right] (N - N_p) = \frac{N_0 - N_{p_1}}{\tau_1} + D \frac{\tilde{K}_T}{x \langle T \rangle} x \left(C \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial t} - \sigma E^2 \right) + \frac{\partial N}{\partial t} - \frac{\partial N_0}{\partial t}. \quad (45)$$

Для исследования влияния рассматриваемого способа спекания на диффузионный массоперенос за время, значительно превосходящее период цитирования, усредним уравнение (45) по времени. При этом будем интересоваться только основным объемом образца, где макроскопическая неоднородность распределения избыточных вакансий несущественна. Эта неоднородность существенна только в поверхностном слое, толщина которого порядка $[D\tau\tau_1/(\tau + \tau_1)]^{1/2}$.

В таком приближении получаем:

$$\left\langle \frac{N_{p_1} - N}{\tau_1} \right\rangle_t + \left\langle D \frac{\tilde{K}_T}{x \langle T \rangle} (\sigma E^2 - C \partial \langle T \rangle / \partial t) \right\rangle_t + \left\langle \frac{\partial N}{\partial t} \right\rangle_t = \left\langle \frac{N - N_p}{\tau} \right\rangle_t. \quad (46)$$

Правая часть уравнения (46) представляет скорость процесса спекания, так как относится к процессам первой группы. Левая часть представляет среднее действие различных источников и движущих сил диффузионных процессов. Первое слагаемое представляет собой традиционные источники и движущие силы печного спекания» второе слагаемое описывает вклад расходящихся термодиффузионных потоков, возникающих в результате неоднородности градиента температуры при джоулевым нестационарном нагреве, в диффузионные процессы спекания. Третье слагаемое описывает вклад релаксации образовавшихся в процессе мартенситного наклепа избыточных вакансий в процессы спекания. Очевидно, чем больше это слагаемое, тем эффективнее увеличение скорости спекания. Таким образом, эффективность воздействия циклического (пульсирующего) режимов должна повышаться с увеличением частоты циклирования.

При обычном режиме печного спекания встречаются два случая.

1. Предположим, что $N_p < N < N_{p_1}$. В этом случае источники второго типа излучают вакансии, которые аннигилируют на источниках первого типа, в чем и состоит диффузионный механизм спекания. При этом $N_p - N > 0$ и вклад первого и третьего слагаемых в ле-

вой части (26) имеют один и тот же знак. Это значит, что при увеличении частоты циклирования от нуля и далее процесс спекания монотонно ускоряется.

2. Предположим, что $N_{p_1} < N < N_p$. В этом случае диффузионный процесс спекания состоит в том, что источники первого типа излучают вакансии, а источники второго типа поглощают их. Поэтому увеличение концентрации избыточных вакансий в этом случае противодействует работе источников первого типа, то есть препятствует процессу спекания. Поэтому в рассматриваемом случае может наблюдаться снижение скорости спекания в результате циклирования.

Экспериментальные данные, приведенные в [13], показывают, что при длительном спекании, особенно при высоких температурах, все более проявляется влияние способа нагрева. Это объясняется возрастающим вкладом процессов, протекающих в установившемся режиме, для которого и были получены теоретические результаты, показывающие наибольшую эффективность вклада рассмотренного типа движущихся сил в случае стационарного режима. Из рассмотренных результатов следует, что при джоулевом спекании получают образцы со специфической дефектной структурой, которая оказывает заметное влияние на их механические свойства. Это представляет определенный интерес для практического материаловедения.

Приведенные выше теоретические исследования показывают, что применение скоростного нагрева для спекания металлических порошков может привести к созданию высокопрочных мелкокристаллических малопористых материалов, а при разработке новых технологий электроспекания с целью дальнейшего уплотнения пористости — к созданию наноструктурных материалов, наносистем и разработки нанотехнологий.

Для внедрения техники скоростного индукционного или контактного электронагрева при спекании требуется техническое решение задачи об эффективной системе подвода энергии. При решении этой задачи ожидается также технико-экономический выигрыш по сравнению со способом печного нагрева — повышение производительности труда при сокращении производственных площадей, энергетических затрат и численности персонала.

3. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ НАГРЕВА НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ СПЕКАНИИ ЖЕЛЕЗА

3.1. Методика исследования процесса скоростного электроконтактного спекания металлических порошков

Для исследования процесса спекания порошковых материалов в условиях электроконтактного нагрева нами создана опытная установ-

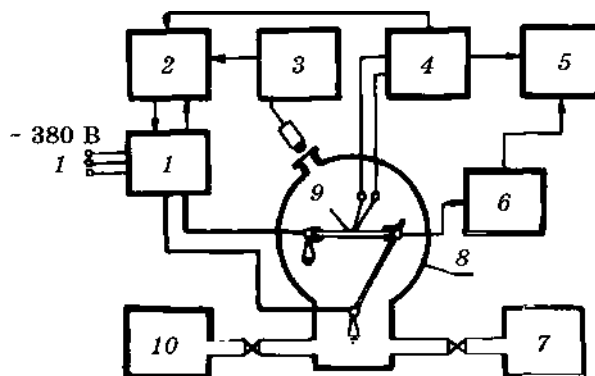


Рис. 1. Блок-схема установки: 1 — силовой блок; 2 — блок управления; 3 — фотоэлектрический пирометр; 4 — блок регистрации температуры; 5 — самопишущий потенциометр; 6 — электрический dilatометр; 7 — газовая система; 8 — рабочая камера; 9 — образец; 10 — вакуумный пост.

ка, позволяющая нагревать непосредственным пропусканием электрического тока Э (переменного или постоянного) предварительно спрессованные образцы длиной от 50 до 150 мм и поперечным сечением до 50 мм². Диапазон скоростей нагрева от 10 град/мин до 500 град/с. Максимальный ток нагрева образца 1500 А, а диапазон значений прикладываемого к тоководам напряжения — до 50 В.

Установка конструктивно оформлена подобно установкам для комплексного исследования компактных материалов [15] и состоит из трех основных блоков (рис. 1): силового блока, блока управления и автоматики с регистрирующей частью и рабочей камеры. Силовой блок с помощью тиристоров, включенных в первичную цепь силового трансформатора, формирует и подает на образец рабочее напряжение определенной длительности и амплитуды.

Блок управления тиристорами представляет собой генератор импульсов, синхронизированных с моментами перехода через нуль фазных напряжений сети. Поэтому изменяя длительность импульсов, можно управлять мощностью, подаваемой на образец, и таким образом управлять нагревом при больших скоростях.

Блок управления и регистрации имеет систему, которая позволяет в автоматическом режиме производить нагрев образцов по следующим программам;

- нагрев с выбранной скоростью до заданной температуры;
- скоростной нагрев до температуры изотермической выдержки с последующей выдержкой при этой температуре (до 30 мин);
- скоростной нагрев до заданной температуры, охлаждение до температуры изотермической выдержки и с выдержкой при этой температуре;
- термоциклическая обработка по режимам 1–3.

Система регистрации позволяет производить измерение и непрерывную запись температуры спекаемого образца, изменения его поперечных размеров, напряжения и силы нагревающего тока во всем диапазоне скоростей нагрева.

Исследуемый образец крепится внутри рабочей камеры с помощью водоохлаждаемых токоподводов, один из которых неподвижен, а другой выполнен в виде вертикального рычага с осью качания в нижней его части. Длина рычага от зажима образца до оси качания (500 мм) рассчитана так, чтобы при изменении размеров образца верхний конец рычага совершал практически прямолинейное движение. В качестве датчика для измерения температуры используется термопара ВР5/20 с диаметром проволок до 0,08 мм.

Экспериментом установлено, что при использовании проволок диаметром 0,08–0,12 мм погрешность измерений при скоростях нагрева до 2000 град/с не превышает $\pm 10^\circ\text{C}$ [16]. Термопара для снижения уровня помех, вносимых нагревающим током, приваривается к образцу точечной электросваркой так, чтобы точки приварки

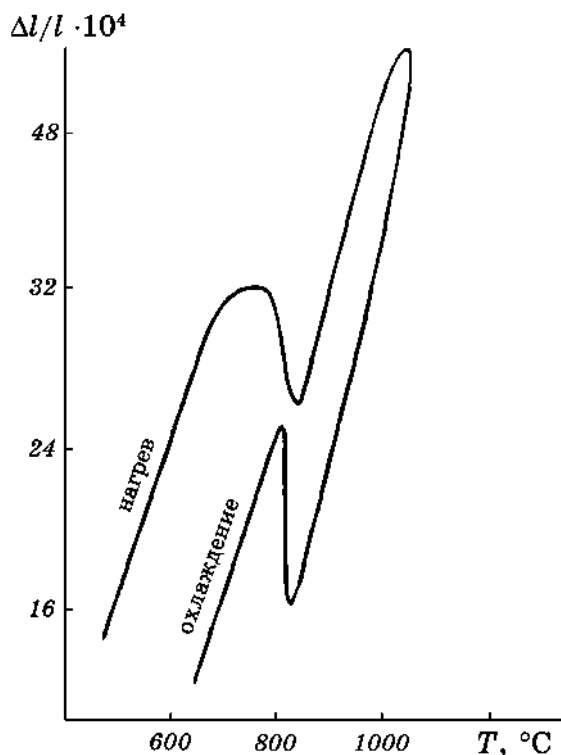


Рис. 2. Зависимость изменения поперечных размеров образца, спрессованного из порошка железа ($\rho_0 = 7,1 \text{ г/см}^2$) от температуры при электроконтактном спекании.

термопарных электродов всегда находились в плоскости, перпендикулярной продольной оси образца.

В диапазоне температур от 800 до 1300°C предусмотрена возможность измерения температуры с помощью фотоэлектрического пирометра ФЭП-4М, имеющего многопозиционный регулятор, применяемый в условиях программного нагрева. Подвижный рычаг возле оси качания находится в соединении с мягким сильфоном. Поэтому давление подвижного рычага на образец вдоль его оси регулируется противовесами так, чтобы суммарное усилие, действующее на образец, было минимальным.

Спекание образцов проводится в вакууме, в защитной среде аргона или в водороде. Газовая система обеспечивает плавную регулировку расхода аргона и водорода и отдельную их подачу в камеру спекания. Объемное содержание H_2 в газовой смеси во время спекания определяется автоматическим газоанализатором ТП-1120.

Дилатометрические измерения образцов при нагреве осуществляются в координатах изменения размеров — температура с помощью поперечного дилатометра, в котором в качестве датчика используется механотрон типа 6МХИС. На рисунке 2 приведен график зависимости изменения поперечных размеров предварительно прессованного образца от температуры при электроконтактном спекании на описываемой установке. Конструктивное оформление установки позволяет применить лазерный или телевизионный дилатометры для бесконтактных дилатометрических измерений, что может существенно повысить точность последних.

Данная установка используется для изучения физической природы активирующего влияния скоростного электронагрева. Проведенные на ней эксперименты по спеканию порошковых материалов с помощью электрического тока позволили получить образцы со специфической структурой, которая характеризуется в два раза большей плотностью пор n_p , чем при нагреве в сравнимых условиях тепловым излучением (рис. 3, а). Полученные данные подтверждают результаты теоретических исследований [17], согласно которым при электроконтактном спекании залечивание пор ускоряется, но, в то же время, они не растут за счет малых, как в условиях нагрева излучением. Поэтому залечивание малых пор тормозится, в результате чего общее число пор при электроконтактном спекании убывает в меньшей степени, чем при нагреве излучением.

Теоретически также показано, что при электроконтактном спекании средние размеры пор n_p должны быть меньше, чем при радиационном нагреве. Результаты экспериментальных исследований подтверждают также этот вывод. Из рисунка 3, б видно, что значения d_{50} при электроконтактном спекании значительно меньше, чем при нагреве излучением. Это свидетельствует о том, что при электроконтактном нагреве процесс залечивания пор теряет свою

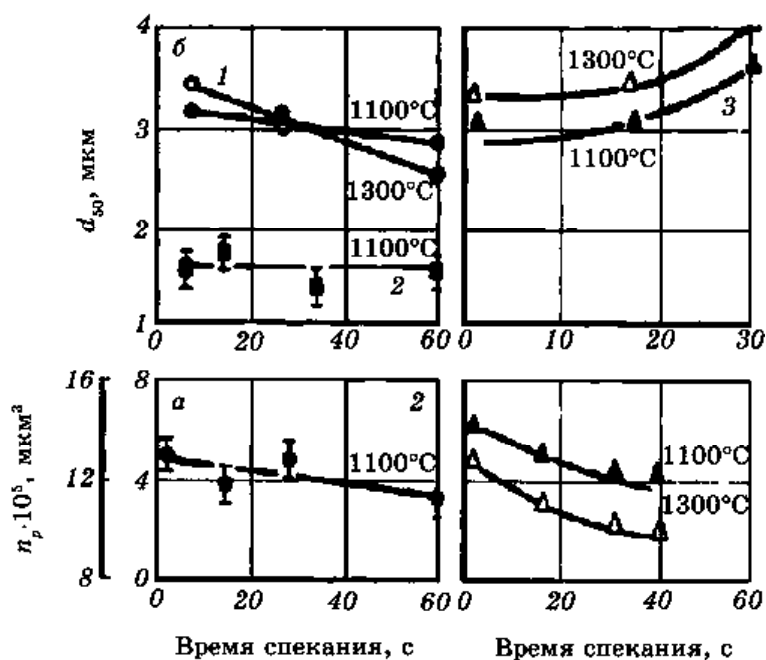


Рис. 3. Влияние времени и способа нагрева на плотность n_p (а) и среднюю величину пор d_{50} (б) спеченного железа: 1 — индукционный; 2 — электроконтактный; 3 — радиационные нагревы. Скорость нагрева для 1 и 2 — 1000 град/мин.

ведущую роль, в том числе и из-за малого времени спекания по сравнению с радиационным нагревом, хотя процессы, обусловленные действием поверхностного натяжения, протекают параллельно. С увеличением времени спекания, особенно при высоких температурах, все более проявляется влияние электрического тока на формирование структуры спекаемого материала (рис. 4).

Для исследования процесса скоростного электроконтактного спекания металлических порошков на вышеупомянутой установке было проведено спекание образцов железа различной плотности (6,3, 6,7, 7,1 кГ/см³) при температурах 1100–1300°C в течение 0–110 с, т.е. изучалось влияние давления прессования на изменение физических и механических свойств спеченных образцов. Кроме того, изучалось также влияние скорости нагрева и времени спекания, влияние постоянного и переменного тока на процессы спекания, влияние размеров частиц порошка (меньше и больше 160 мкм) на процессы спекания. Таким образом, проведено экспериментальное исследование свойств около 300 спеченных электроконтактным методом образцов железа в зависимости от вышеупомянутых параметров спекания и исходных данных.

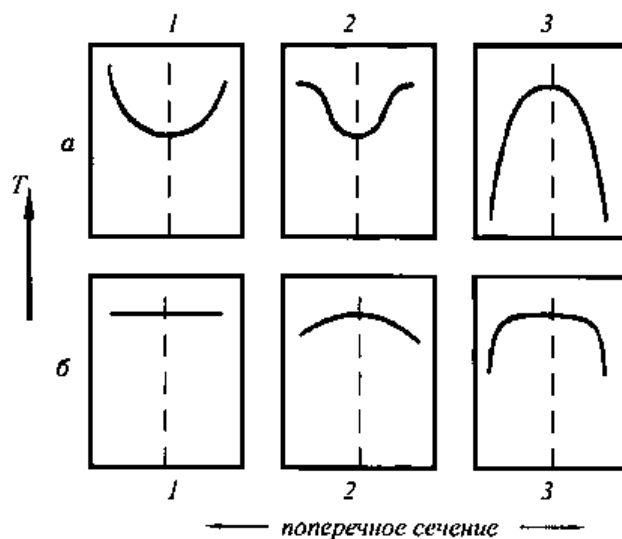


Рис. 4. Схема распределения температуры в поперечном сечении тела при нагреве (а) и во время изотермического спекания (б). 1, 2 и 3 — соответственно печной, индукционный, электроконтактный способы нагрева; ----- — осевая линия образца.

3.2. Условия для экспериментального доказательства

Подходящий метод исследования эффективности электрических полей в качестве движущей силы в процессе спекания обеспечивается количественным анализом структуры пор. Из соображений переноса массы, обусловленного диффузией, можно вывести три существенных предпосылки эффективного применения электрического тока в процессе спекания.

1. Реализация высокой напряженности электрического поля.
2. Существование предпочтительно больших пор.
3. Большие свободные длины пробега для диффузионного перемещения вакансий, т.е. низкая плотность стока.

Последнее необходимое условие является недостаточным и, вряд ли практически реализуемо в прессованной детали или в слабо спеканном состоянии. Оно равносильно требованию по минимальному содержанию 1- и 2-мерных дефектов кристаллической структуры, которые, однако, в реальной системе неизбежно присутствуют в большом количестве и, со своей стороны, образуют существенную предпосылку для протекания процесса спекания» управляемого лапласовым давлением.

Таким образом, экспериментальные условия для проведенных модельных исследований на реальной системе «железо» частично весьма далеки от упомянутых требований!

1. При помощи разработанной установки для электроконтактного спекания в режиме работы на постоянном или переменном токе [18] реализуемы только напряженности поля порядка 1 В/см (нормальный режим: 0,2 В/см).

2. При таком заданном экспериментальном значении в работе [13] оценивалась критическая величина пор, для которых в части залечивания пор напряжение Лапласа и градиент напряженности поля эффективны в одинаковой мере. При этом предопределялись свободные диффузионные длины порядка величин $1/2$ средней величины зерна. Определенная критическая величина пор в 5 мкм соответствует измеренным длинам пересечений (средним длинам пересечения пор). При этих условиях нужно было иметь возможность структурно аналитически доказать также аддитивное наложение обоих

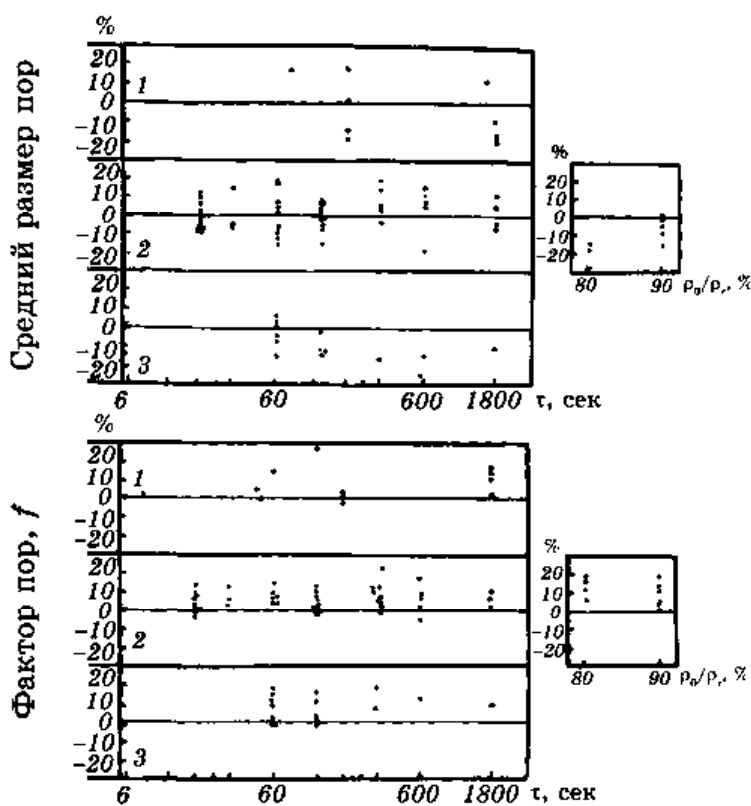


Рис. 5. Разброс значений параметров пористой структуры θ и n_p между краем и серединой прессовки железного порошка в зависимости от времени изотермического спекания; 1, 2 и 3 — соответственно печной, индукционный и электроконтактный способы нагрева; $\rho_0/\rho_{теор}$ — исходная плотность прессовки, %.

составляющих спекания. Опыты с применением крупнозернистого порошка и низких давлений прессования для стимулирования распространения крупных пор и достижения дальнейшего перемещения составляющих, чтобы продемонстрировать пользу эффекта, не привели к значительному эффекту в желательном направлении. Однако количественное ограничение для эффективной составляющей спекания, индуцируемой полем, и его экспериментальная доказуемость определяется фактическими плотностями стока. Даже пренебрегая активными для спекания дислокациями, верхнее предельное значение задается измеренным в имеющейся системе средним пространственным расстоянием между порами порядка 2–3 мкм. Следовательно, это значение находится примерно на порядок величины ниже порядка величин для размеров зерен, измеренных перед ощутимыми процессами рекристаллизации. Отсюда возникают благоприятные условия для восстановления вакансий, имитируемых предпочтительно малыми порами у больших пор под влиянием напряжения Лапласа. В балансе приводных сил доминирует составляющая Лапласа. Отсюда можно сделать вывод, что нельзя ожидать значительного микроструктурного эффекта электрического поля в исследовавшемся случае моделирования и сопоставимых реальных системах в области порошковой металлургии.

3.3. Экспериментальные особенности

При обсуждении эволюции свойств в процессе спекания должны приниматься во внимание технологические краевые условия процесса прессования и различных способов нагрева.

Упругое восстановление после воздействия давления прессования обуславливает вблизи наружной поверхности формованного изделия:

- более высокие значения пористости;
- большие средние диаметры пор;
- сокращение удельного числа пор (плотности пор);
- в результате потери слабых контактов образования дополнительных каналов пор — еще более значительное отдаление от идеальной сферической геометрии пор (увеличение формаструктурного фактора).

Соответствующие тенденции находят свое выражение в измеренных различиях для края и середины (см. рис. 5 и 6). Эти неоднородности структуры модифицируются различным образом в зависимости от метода нагрева. На рисунке 4 схематически показано отклонение радиального хода температуры в образце от идеального прямоугольного профиля для фазы нагрева и стационарного режима.

В зависимости от рода и места теплообразования, а также скорости нагрева эти различия могут проявляться в виде выравнивания или усиления обусловленного от края к середине прессованием спа-

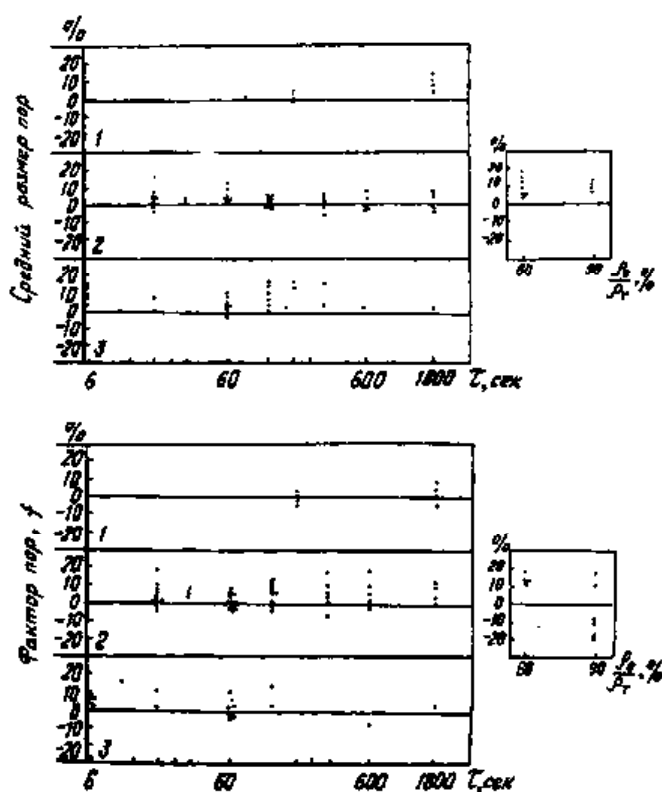


Рис. 6. Разброс значений параметров пористой структуры d , и f между краем и серединой прессовки железного порошка в зависимости от времени, изотермического спекания. 1, 2 и 3 — соответственно печной, индукционный и электроконтактный способы нагрева. $\rho_0/\rho_{теор}$ — исходная плотность прессовки, %.

да параметра структуры пор.

Распределение температур (рис. 4) обеспечивается только радиационным нагревом в печи для спекания. Возможный для металлической системы непосредственный нагрев за счет прохождения тока в стационарном случае связан с сильными макроскопическими температурными градиентами. Этот эффект проявляется тем больше, чем больше коэффициент теплопередачи «металл-атмосфера» спекания и чем меньше удельная теплопроводность спекающейся системы. В результате конвекции и излучения, особенно при электроконтактном спекании, образуются сильные спады температуры в зонах, близких к поверхности образца. Индуктивное спекание также, несмотря на непосредственное теплообразование в тонком поверхностном слое после типичной начальной фазы (нагревание согласно рис. 1), отличается аналогичной, но более пологой характе-

ристической кривой. Кроме того, при оценке результатов измерений по электроконтактному спеканию должен приниматься во внимание или по возможности исключаться обусловленный аппаратурой высокий температурный градиент в продольном направлении образца.

3.4. Неоднородность характера структуры, обусловленная способом изготовления

Особенности распределения температуры создают для явления спекания, как термически активированного процесса, различные условия. Благодаря отдельной классификации структуры в наружной и внутренней областях образца можно сделать заключение о тенденциях воздействия этих макроскопических температурных градиентов с одной стороны и электрического тока с другой стороны. Для иллюстрации этого на рис. 5 и 6 нанесены относительные различия между краевыми и серединными зонами важнейшего, линейно аналитически описываемого параметра структуры пор согласно

$$E_{n_1, \text{факт.}} = 2 \frac{E_{n, \text{нар.}} - E_{n, \text{внутр.}}}{E_{n, \text{нар.}} - E_{n, \text{внутр.}}}, \quad (47)$$

для различных способов нагрева, в зависимости от эффективного времени изотермического спекания.

Поскольку не обнаруживались никакие систематические особенности относительно температуры спекания и плотности прессования эти условия в представлении отчетливо не выражены. Для сравнения приведены различия между наружной и внутренней зонами, обусловленные прессованием. Вообще, при индуктивном спекании намечается уменьшение этой местной неоднородности, которое становится заметным уже после очень коротких периодов спекания (начальная фаза на рис. 7). Это может быть увязано с непосредственным воздействием электрического тока в краевой области образца. При выбранных экспериментальных условиях (Fe, 580 кГц) на глубине внедрения около 0,4 мм следует ожидать дополнительного воздействия иницируемой полем микроскопической температурной неоднородности, которая поддерживает механизм Лапласа и ускоряет процесс спекания.

Уничтожение мелких пор сравнительно задерживается, крупные поры сильнее сокращаются и разделяются замыканием каналов, вследствие этого удельное число пор (плотность пор) в краевой области спекенного изделия снижается не очень сильно, тогда как средний диаметр пор в этом случае, — в противоположность основной тенденции в зоне сердцевины (см. рис. 8 и 9), — практически не увеличивается. Однако в результате очень хорошей теплопроводности и специфических условий излучения такое развитие приводит к стаг-

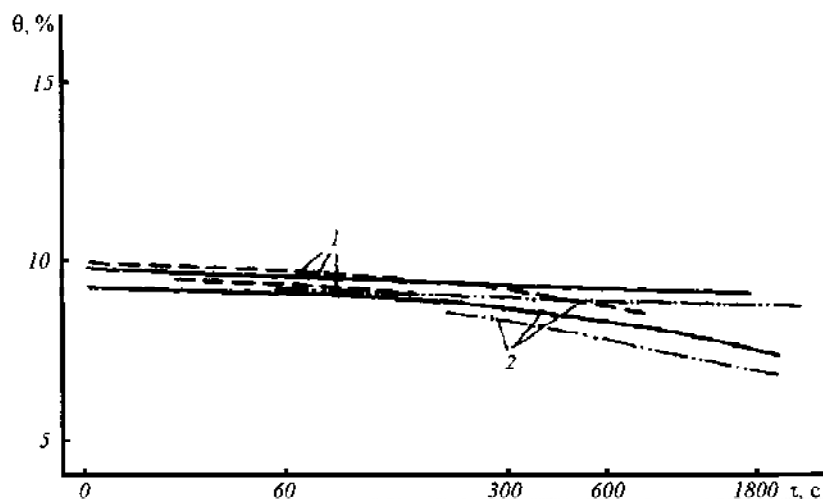


Рис. 7. Изменение общей пористости прессовок железного порошка в процессе изотермического спекания. Исходная плотность 90%. Способы нагрева: — индукционный; — · — электроконтактный; — — — печной. 1 и 2 — соответственно 1100 и 1300°C.

нации и не продолжается в более длительные периоды спекания.

Поэтому привести убедительного доказательства влияния тока на структуру спекания прессованных изделий на Fe не представля-

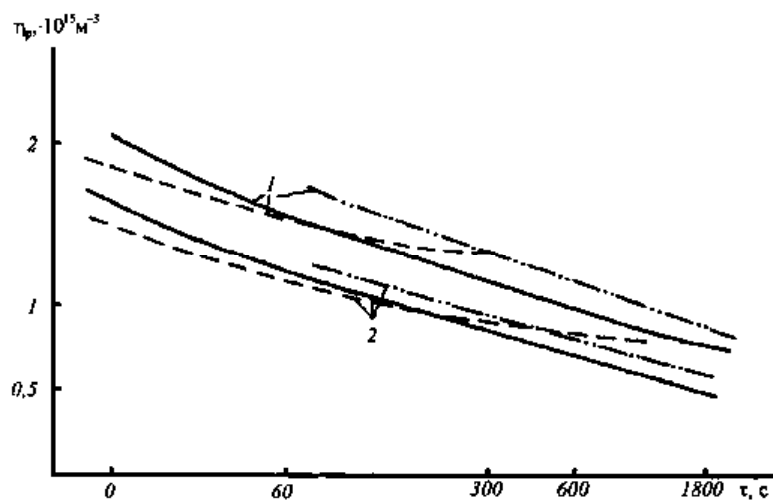


Рис. 8. Изменение удельного числа пор n_p в прессовке железного порошка в процессе изотермического спекания. Исходная плотность — 90%. 1 и 2 — соответственно 1100 и 1300°C. Способы нагрева; — индукционный; — · — электроконтактный; — — — печной.

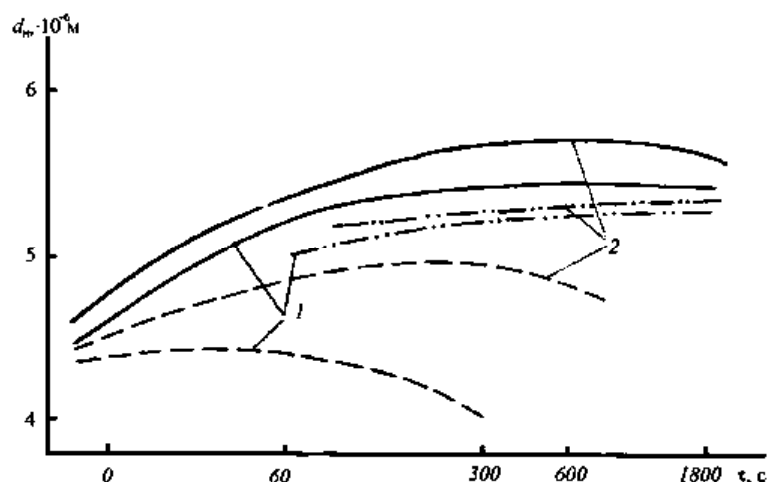


Рис. 9. Изменение средней величины пор d_n в процессе изотермического спекания прессовки железного порошка. Исходная плотность 90%. 1 и 2 соответственно 1100 и 1300°C. Способы нагрева: — стационарный индукционный; —·—·— электроконтактный; — печной.

ется возможным, а можно говорить только о тенденции.

При печном спекании (радиационный нагрев) также вследствие возникновения контактов переориентации частиц, особенно в сильной пористой краевой области с ослабленными связями материала, можно установить тенденцию к сглаживанию различий в краевой и серединной областях.

И напротив, после электроконтактного спекания неоднородности, обусловленные прессованием, сохраняются в среднем неизменными и частично еще и усиливаются. Основной причиной этого является повышенный макроскопический температурный градиент согласно рис. 4.

3.5. Развитие пористой структуры непосредственно под воздействием прохождения тока

С учетом выгодных условий применения метода электроспекания экспериментальные исследования концентрировались на области кратковременного спекания. Относительно проблем подготовки образцов, стабилизации пористой структуры можно сослаться на литературные источники [19]. Обобщенное представление о временном развитии существенных параметров пористой структуры при применении железного порошка DV0,16 и относительной плотности прессования 90% проиллюстрировано на рис. 4–9. Полученные результаты нанесены в зависимости от времени эффективного изотер-

мического спекания, которое содержит оцененную по модели корректировочную составляющую из фазы нагрева. Это время для скоростей нагрева 1000 К/мин практически пренебрежимо мало (10 с), однако для экспериментов ограничивается имеющимся в распоряжении диапазоном значений порядка 60 с в случае $t_{\text{изотерм.}} \geq 0$ с.

Для достижения аналогичного эффекта печному спеканию требуются соответственно большие значения времени для полной обработки. Графические подтверждают мнение о том, что значительные, обусловленные протеканием тока различия между способами спекания в этом выборочном случае моделирования для многих систем на основе порошковой металлургии отсутствуют. В рамках наибольших погрешностей эксперимента следует установить значительное совпадение хода кривых для различных методов нагрева, тогда как с другой стороны доказуемыми являются однозначные эффекты вариации температуры спекания. В соответствии с мало-значными различиями между процессами снаружи и внутри при индукционном спекании результаты измерений усреднялись по всему поперечному сечению образца, в то время как для оценки электроконтактного спекания наружные зоны не включались вследствие больших макроскопических температурных градиентов. Наиболее благоприятные условия для подтверждения теоретически обоснованных воздействий поля на развитие пористой структуры представляют результаты электроконтактного спекания, поскольку электрический ток проходил через все поперечное сечение образца, подвергавшееся оценке. При сопоставимом сокращении общей пористости согласно рис. 7 для отдельных параметров струк-

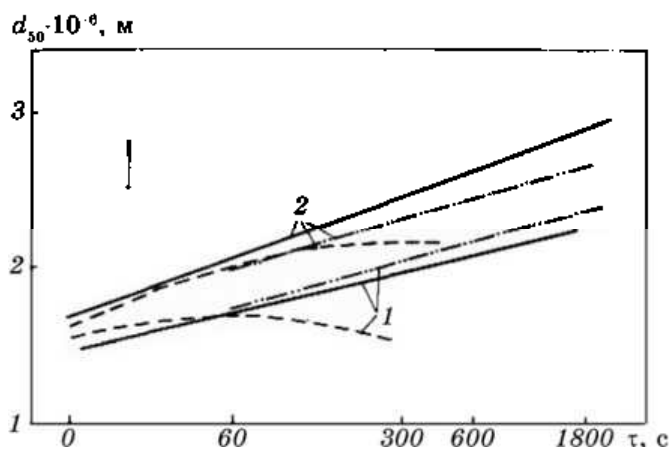


Рис. 10. Изменение среднестатистического размера пор d_{50} в процессе изотермического спекания прессовки железного порошка. Исходная плотность 90%. Способы нагрева: ————— индукционный; — · — · — электроконтактный; ————— печной.

туры намечаются тенденции, которые могут быть приняты в качестве подтверждения теоретической модели, однако, вследствие их незначительного воздействия, они не представляют собой никаких определяющих воздействий для практики спекания.

В частности, в сравнении с обычным радиационным нагревом (печь) получается, согласно рис. 9, 10, замедленный рост среднего диаметра пор. В этом отражается обусловленное действие тока сокращение крупных пор. Явно выраженное исчезновение малых пор при печном спекании несколько сдерживается благодаря влиянию обусловленного давлением Лапласа переноса вакансий, уничтожения вакансий и коалесценции пор.

Одновременно ожидаемое уменьшение плотности пор при электроконтактном спекании однозначно установить на рис. 4 не представляется возможным. Более ясные указания в этом смысле дает график на рис. 10 при использовании большего поля параметров, особенно для низких плотностей прессования (что соответствует большим средним диаметрам пор).

Другим признаком структуры, полученной методом электроконтактного спекания, являются минимальные коэффициенты формы пор согласно рис. 12. Эта вызванная в первую очередь микроскопическими температурными градиентами, обусловленными прохождением тока, более сильная сфероидизация пор на периферии частиц без непосредственной составляющей спекания, должна, согласно смысловому значению параметра формы пор, оказывать благоприятное влияние на механические свойства, особенно на характер разрушения [20, 21].

Для того чтобы получить комплексную картину о комбинирова-

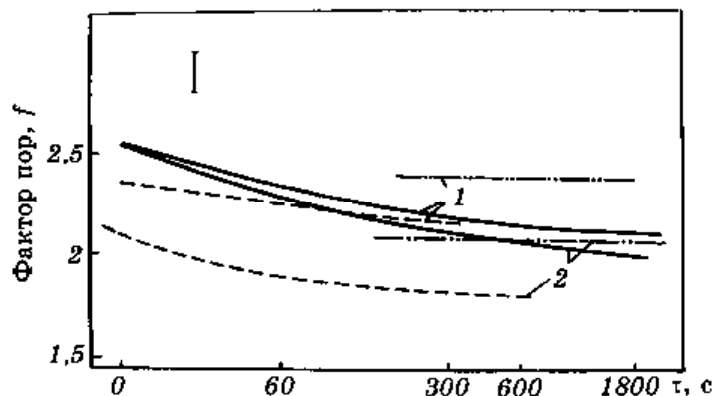


Рис. 11. Изменение ширины распределения размеров пор σ_p в процессе изотермического спекания прессовки железного порошка. Исходная плотность 90%. 1 и 2 – соответственно 1100 и 1300°C. Способы нагрева: — индукционный; — · — · — электроконтактный; — — — печной.

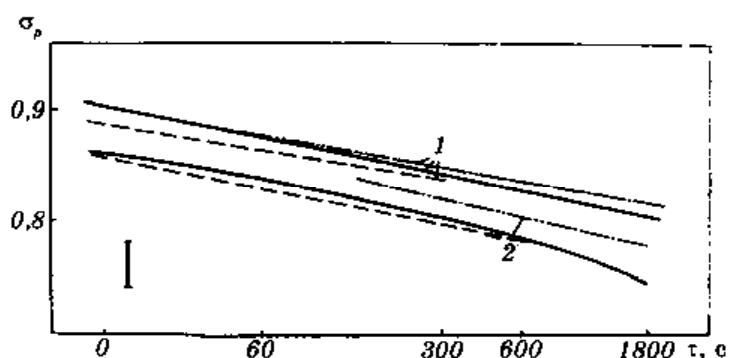


Рис. 12. Изменение фактора пор f в процессе изотермического спекания железного порошка. Исходная плотность 90%. 1 и 2 — соответственно 1100 и 1300°C. Способы нагрева: ————— индукционный; электроконтактный; ———— печной.

нии воздействия технологически важных параметров влияния с использованием методов математической теории планирования эксперимента, исследовались для всех трех обсуждаемых способов спекания воздействия плотности прессования, температуры спекания и продолжительности спекания на развитие репрезентативного параметра структуры пор. В качестве собственно эталона сравнения для оценки эффектов тока при спекании были выбраны результаты при радиационном нагревании. Однако для технологически интересных и поэтому специально учитываемых впоследствии кратковременных диапазонов спекания на основе относительно малых реализуемых скоростей нагревания имеют место ограничения в вариациях продолжительностей спекания. Наряду с использованием уже обсуждавшейся приближенной конгруэнтности результатов радиационного нагревания и индукционного прямого нагрева для случая моделирования Fe ниже сопоставляется развитие пористой структуры индукционного (усредненного по всему сечению) и электроконтактного (сердцевинной зоны с равномерной температурой) спекания. Для этого воздействие трех основных параметров влияния количественно оценивалось с помощью квадратического регрессионного анализа, согласно математической записи модели:

$$Z = Z_0 + \sum_{i=1,2,3} (p_{ii}x_i + p_{ii}x_i^2) + \sum_{i < K, K=1,3} p_{iK}x_{iK}x_K + p_{1,2,3}x_1x_2x_3 + \varepsilon. \quad (48)$$

Положенные в основу нормирующие определения параметров влияния x_i описываются выражением

$$x_i = \frac{2\tilde{x} - (\tilde{x}_{\max} - \tilde{x}_{\min})}{\tilde{x}_{\max} - \tilde{x}_{\min}} \quad \text{для } |x_i| \leq 1 \quad (49)$$

с размерными величинами непосредственных измерений. Экспериментальные предельные значения с соответствиями ($x_i = -1$ и $+1$) приведены на рис. 13, а. Значением Z_0 обозначается требуемая величина Z (параметр пористой структуры) при нормирующем значении нуль всех 3-х параметров влияния ($\rho_0/\rho_T = 85\%$, $T_{\text{сп}} = 1200^\circ\text{C}$; $t_{\text{сп}} = 65$ с); p_i и p_{ii} — соответственно линейные и квадратичные основные коэффициенты воздействия; p_{iK} — взаимодействие i -го порядка, $p_{1,2,3}$, ε — погрешность согласования модели. Вследствие малости членов взаимодействия можно отказаться от полного воспроизведения вычисленных коэффициентов и выбрать для более наглядных графических вариантов представления результатов, в которых

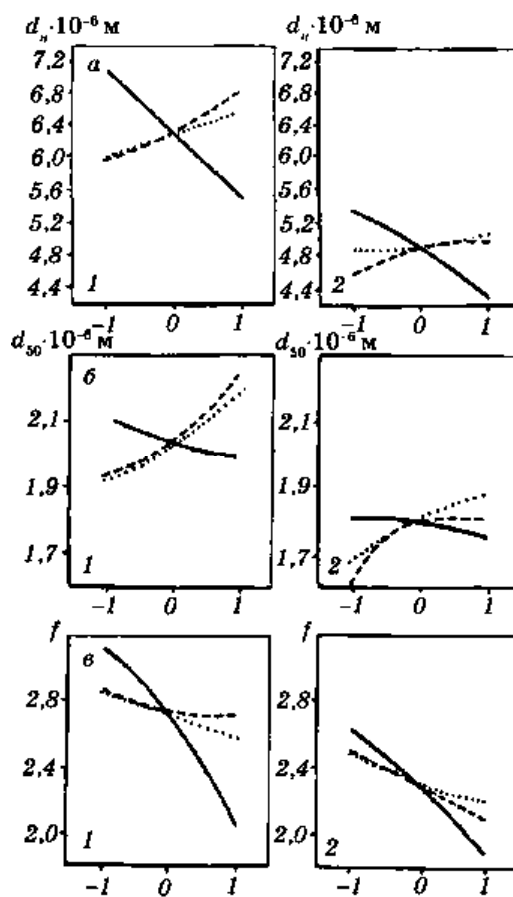


Рис. 13. Влияние параметров спекания на изменение показателей пористой структуры в процессе изотермического спекания опрессовки железного порошка. 1 и 2 соответственно индукционный стационарный и электроконтактный способы нагрева. — плотность; — · — температура; — — — время спекания.

учитываются p_i и p_{ii} . Естественно, в каждом отдельном случае характеристической является общая точка пересечения всех 3-х зависимостей при Z_0 . Каждый отрезок кривой характеризует влияние одного символически упорядоченного технологического параметра, в то время как другие два параметра следует рассматривать в качестве постоянных с нормирующим значением 0. По полученным данным можно, при необходимости, построить соответствующие представления для одновременного отклонения нескольких параметров влияния от среднего значения.

Из сопоставления данных следует, что при аналогичном ходе изменения пористости согласно рис. 13, б в условиях электроконтактного спекания обнаруживается замедленное возрастание средних размеров пор (длины сечения поры d_n , среднего статистического диаметра пор d_{50}) и в соответствии с рис. 14 имеет место лучшая сфероидизация пор.

В равной мере в качестве подтверждения предварительно рассчитанных теоретических тенденций можно рассматривать эволюцию удельного числа пор согласно рис. 13, в, который отчетливей, чем рис. 8 (особенно для незначительных плотностей прессования) указывает на интенсивное сокращение малых пор в процессе спекания, управляемом исключительно лапласовым давлением. Если даже в случае серьезных, технически полезных силиновых разработок материалов открытые эффекты в области физики спекания относительно образования структуры не доказуемы, все же экспериментальные результаты выявляют:

— правильность теоретических представлений с точки зрения тенденции;

— некоторые, связанные с экономикой процесса, преимущества способа прямого электрического ускоренного нагревания (снижение потери активности, сокращение общей продолжительности спекания и, тем самым, также тепловой нагрузки, что имеет особое значение для нестабильных материальных систем);

— благоприятные условия метода ускоренного нагревания для исследования механизмов спекания основных процессов, области кратковременного спекания, решающей для эволюции свойств.

Таким образом, из сказанного выше можно сделать следующие выводы.

1. Экспериментальные результаты показывают, что при длительном спекании, особенно при высоких температурах, все более проявляется влияние способа нагрева. Это объясняется возрастающим вкладом процессов, протекающих в установившемся режиме, для которого и получены теоретические результаты, показывающие наибольшую эффективность вклада рассмотренного типа движущихся сил в случае стационарного режима. Из рассмотренных результатов следует, что при джоулевом спекании получают об-

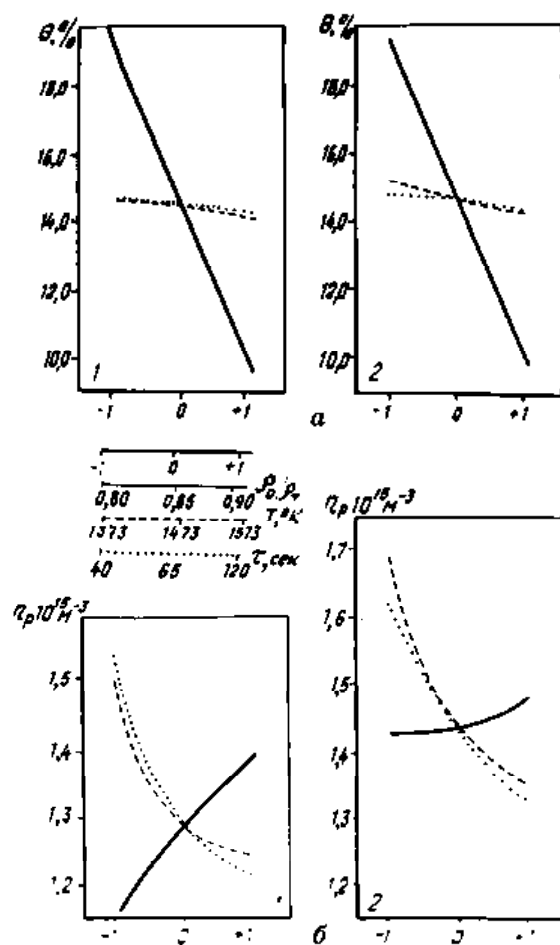


Рис. 14. Влияние параметров спекания на изменение показателей пористой структуры в процессе изотермического спекания опрессовки железного порошка. 1 и 2 соответственно индукционный стационарный и электроконтактный способы нагрева. ————— плотность; — · — · — температура; ————— время спекания.

разцы со специфической дефектной структурой, которая оказывает заметное влияние на их механические свойства. Это представляет интерес для практического материаловедения.

2. На основании расширенных представлений и движущей сил спекания при электронегре с учетом вклада поверхностного натяжения и температурных градиентов, возникающих в объеме образца за счет выделения джоулева тепла, теоретически предсказано и экспериментально подтверждено, что спекание при электроконтактном нагреве сопровождается ускоренным залечиванием боль-

ших пор и замедлением залечивания малых пор. В результате в спеченном с применением электроконтактного нагрева материале формируется особая дефектная структура, которая обладает благоприятным комплексом механических свойств, при этом время операции спекания по сравнению с печным нагревом может быть уменьшено на один — два порядка;

3. Экспериментальные результаты по изучению физических процессов при электроконтактном спекании показывают благоприятность условий метода ускоренного нагревания при спекании для исследования механизмов спекания.

Для внедрения техники скоростного электроконтактного спекания требуется техническое решение задачи активной системы подвода энергии. При решении этой задачи технико-экономический выигрыш по сравнению со способом печного спекания значительно возрастает.

4. О ДВИЖУЩИХ СИЛАХ И КИНЕТИКЕ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ СПЕКАНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

Направления и скорости процессов диффузионного переноса определяются термодинамическими движущими силами и кинетическими характеристиками системы. Движущие силы определяются, в частности, разницей химических потенциалов атомов на их источниках и стоках, которыми служат не только свободные поверхности образца и пор, но и дефекты структуры (дислокации, дефекты упаковки, границы зерен и др.). Эта разница химических потенциалов определяется разницей значений энтальпии связи атомов со стоками. В случае дислокаций последняя определяется запасенной упругой энергией. К кинетическим характеристикам системы относятся величины кинетических коэффициентов (например, коэффициента диффузии, длины пробега носителей), а также условия реализуемости того или иного механизма массопереноса. Наиболее распространенным для кристаллов случаем является вакансионный механизм, при котором скорость диффузионных процессов существенно зависит от средней, определяемой близостью поверхности и дефектной структурой реального кристалла, длины пробега избыточной вакансии.

В настоящем параграфе дается теоретический анализ зависимости скорости диффузионных процессов от реальной дефектной структуры кристалла для объяснения новых экспериментальных данных, полученных на образцах спеченного чистого железа и никеля, подвергнутых различным усилиям при прессовании. В соответствии с этим изучались образцы с различной дефектностью. Дефектность образцов до и после спекания контролировалась рентгеновскими методами [22].

Результаты теории. При отсутствии выделения тепла в объеме об-

разца термодинамической движущей силой диффузионного процесса является упомянутая разность химических потенциалов. Например, в случае спекания важную роль играет избыточная поверхностная энергия [1]. При объемном нагреве возникают расходящиеся локальные градиенты температуры и связанные с ними дополнительные расходящиеся потоки атомов [4]. Причем из приведенных в [4] результатов видно, что дополнительный вклад объемного нагрева в скорость диффузионных процессов определяется выражением

$$\dot{n} = D\tilde{K}_T(\dot{q} - c \langle \dot{T} \rangle) / x \langle T \rangle, \quad (50)$$

где \dot{n} — число атомов, приходящих (или покидающих) в единицу объема материала; D — коэффициент диффузии вакансий; q — количество тепла, выделяющегося в единице объема материала в единицу времени (в случае электронагрева — это джоулево тепло; $q = \sigma E^2$, где σ удельная электропроводность; E — напряженность электрического поля; c — теплоемкость единицы объема; $\langle T \rangle$ — скорость изменения средней температуры образца $\langle T \rangle$; x — коэффициент теплопроводности; K_T — приведенное теплодиффузионное отношение, определение которого дано в [4].

При электронагреве тепло в объеме образца выделяется неравномерно. Неравномерность, вызванная наличием пор, рассматривалась в [4]. Там было показано, что учет ее не приводит к существенному изменению результатов. Исследование показывает также, что перегрев в области межчастичных контактов имеет существенное значение только на ранних стадиях спекания при незначительном уплотнении материала» Здесь же исследуются главным образом заключительные стадии спекания, когда межчастичные контакты уже вносят малый вклад в общее выделение тепла.

Вклад, обусловленный объемным нагревом, в случае электроспекания образцов тоньше 10^{-3} м (в этом случае можно применять напряженности электрического поля E порядка и более 100 В/м) оказывается весьма существенным [13].

Как в случае объемного нагрева, так и нагрева с поверхности, скорость диффузионного процесса зависит от длины пробега избыточной вакансии l_i по отношению к стокам различной природы i . Это могут быть, примерно, поля, границы зерен, дислокации. Вклад различных типов стоков в данный диффузионный процесс определяется соотношением

$$n = (D_{n_p} / k \langle T \rangle) \sum_i (U_i - U) / l_i^2, \quad (51)$$

где n_p — равновесное число вакансий в единице объема при температуре $\langle T \rangle$, k — постоянная Больцмана, U — работа образования вакансии в данном диффузионном процессе массопереноса, U_i —

работа образования вакансии на источнике (стоке) i -го типа.

Из (51) видно, как скорость данного процесса массопереноса зависит от термодинамических движущих сил $(U_i - U)$ и кинетических характеристик D и l_i . С уменьшением l_i скорость данного диффузионного переноса возрастает. Приведем выражения для l_i [23] в случае границ зерен длину пробега можно оценить как $0,2d$ (d — размер зерна), а l^2 — как $24/d^2$; в случае пор размера $r_0 l^2 = 4 \pi r_0 n_n$, где n_n — число указанных пор в единице объема материала; в случае дислокаций l^2 — пропорционально суммарной длине подвижных дислокационных линий в единице объема образца, т.е. плотности подвижных дислокаций n_i . Плотность подвижных дислокаций немонотонно зависит от полной плотности дислокаций в случае их хаотического расположения [9]. При повышении плотности дислокаций образуется много коротких отрезков дислокационных линий, заблокированных пересечениями с линиями других дислокаций. Такие отрезки не могут продолжительное время служить источниками (стоками), так как работа их в качестве последних приводит к искривлению сегментов дислокаций между точками закрепления, а, следовательно, и к увеличению работы образования вакансий на этом участке (особую роль в закреплении точек пересечения, по-видимому, играют примесные атомы). Расчет показывает [4], что

$$n_i = n(1 + nS)\exp(-nS), \quad (52)$$

где n — полная плотность дислокаций, S — параметр, определяемый минимальной длиной подвижного сегмента.

Уравнения (27) и (28) описывают суммарный процесс массопереноса. Следует иметь в виду, что часть фигурирующих в них избыточных вакансий расходуется на образование субструктуры и переползание дислокаций, а оставшаяся часть вносит вклад в уплотнение материала.

Анализ экспериментальных данных, полученных на деформированном ОЦК-железе с малым содержанием примесей [12], проведенный в [9] привел к значению S , равному $7,6 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2$. При этом n_i , согласно (29), достигает максимума, равного $1,1 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$, при $n = 2,22 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$. При дальнейшем увеличении n n_i экспоненциально убывает, что приводит к резкому возрастанию l и уменьшению скорости диффузионных процессов.

В тех случаях, когда процесс зависит от массопереноса между поверхностями (например, поверхностями пор, что важно для процесса спекания), его скорость во многом определяется структурой и качеством поверхности [24].

Обычно предполагается, что концентрация вакансий в тонком слое возле поверхности равна равновесной по отношению к образованию вакансий в данном месте поверхности. Это так только в случае,

когда интервал времени, в течение которого на поверхности образуется вакансия, значительно меньше времени, в течение которого вакансия находится в упомянутом слое. Это условие обычно выполняется в совершенных кристаллах, так как в них диффузионные потоки, как правило, невелики, а в реальных кристаллах они могут быть настолько интенсивны, что упомянутое равновесие нарушается. Скорость приближения концентраций вакансий к равновесной вблизи поверхности зависит от плотности источников (стоков) вакансий на поверхности (дефектов поверхности). При достаточно большой плотности этих дефектов упомянутая скорость велика, процесс массопереноса идет быстро и поверхность заметно перемещается. В противоположном случае скорость перемещения поверхности мала. Скорость изменения радиуса поры содержит множитель [24] $V/[(D + lV)r_0]$, где параметр V характеризует скорость восполнения ушедших вакансий поверхностными источниками.

Из всего сказанного можно сделать вывод, что скорость данного диффузионного процесса определяется: способом нагрева (объемный, поверхностный); дефектной структурой (зависимость от плотности дислокаций немонотонная, имеющая максимум); способностью источников вакансий восполнять недостающие до равновесного числа вакансии.

Результаты экспериментальных исследований. Рентгеновским методом изучена дефектность образцов спеченных железа и никеля в зависимости от усилий прессования, температуры и времени спекания.

Кинетика уплотнения при спекании в значительной степени восполнять недостающие до равновесного числа определяется несовершенствами кристаллического строения [25]. Поэтому следует ожидать интенсификации процессов спекания порошковых материалов на основе железа в условиях скоростного электронагрева, так как высокотемпературная фаза (аустенит) при этом характеризуется большой протяженностью границ, более мелкими субзернами к повышенной плотностью дислокаций [26]. Длина пробега избыточной вакансии в такой структуре, как было показано выше, невелика, что соответствует высокой скорости диффузионных процессов. Однако процессы спекания, особенно в условиях прямого пропускания электрического тока через спекаемый образец, изучены недостаточно.

Нами выполнено рентгеновское исследование образцов, полученных из спеченных в условиях электроконтактного нагрева пресовок железа и никеля. Исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-ЗМ. Образцы спекали на специально созданной опытной установке, позволяющей спекать предварительно спрессованные образцы в среде аргон-водород непосредственным пропусканием электрического тока через них. Конструкция установки позволяет нагревать образцы с любой скоростью до температуры спекания, которую в зависимости от спекаемого мате-

риала и задачи исследования можно менять до 1900 К. На установке смонтирован поперечный дилатометр, позволяющий измерять объемные изменения образцов в процессе нагрева и спекания. Для сравнения параллельно проводилось также печное спекание образцов при тех же температурах.

Спеканию подвергались прессованные брикеты распыленного железного порошка марки Ihalb (производство ГДР) с размером частиц менее 160 мкм. Плотность спрессованных образцов составляла 7,1; 6,7 и $6,3 \cdot 10^3$ кг/м³ (соответственно 90, 85 и 80% плотности компактного железа). Использовали также электролитический порошок никеля марки ПНЭ-1, ГОСТ 9722-79. Исходная плотность образцов никеля составляла 6,24 и $7,42 \cdot 10^3$ кг/м³ (соответственно 70 и 84% плотности компактного никеля). Спекание проводили при 1373–1573 К в течение $0-1,2 \cdot 10^3$ с. Скорость нагрева составляла 16,67 К/с. Размер спекаемых образцов $3 \times 10 \times 100$ мм.

Рентгеновским методом исследовалось изменение физического уширения линий (110) и (220) в зависимости от прикладываемого при прессовке порошков давления, температуры и продолжительности спекания. По уширению линий рассчитывались величина микронапряжений ($\Delta a/a$), расстояние между блоками мозаики D_M , а также общее число содержащихся в единице объема дислокаций и распределение их в виде стенок (n_c) и хаотически расположенных (n_x). На рисунке 15 показана зависимость величины микронапряжений от времени и температуры спекания. Видно, что их уровень как в железе, так и в никеле значительно изменяется уже на начальных стадиях спекания (до 5 мин), а затем меняется очень мало. Это, по-видимому,

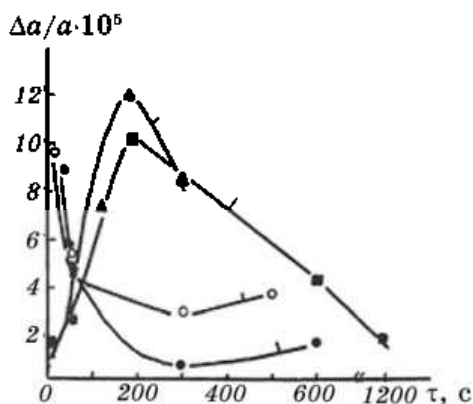


Рис. 15. Влияние параметров спекания (относительной плотности Π_0 и температуры спекания T) на изменение величины микронапряжений $\Delta a/a$ в прессовках порошков Fe и Ni: 1 — Ni, $\Pi_0 = 70\%$, $T_{\text{сп}} = 1573$ К; 2 — Ni, $\Pi_0 = 84\%$, $T_{\text{сп}} = 1573$ К; 3 — Fe, $\Pi_0 = 90\%$, $T_{\text{сп}} = 1373$ К; 4 — Fe, $\Pi_0 = 90\%$, $T_{\text{сп}} = 1573$ К.

связано со снижением концентрации дефектов в результате интенсификации диффузионных процессов на начальных стадиях спекания и установления более однородной пористой структуры преимущественно с порами малого размера после выдержки свыше 5 мин. С повышением температуры спекания от 1373 до 1573 К величина микронапряжений еще более интенсивно понижалась при одном и том же времени спекания. Это говорит о том, что чем выше температура спекания, тем более интенсивно протекают диффузионные процессы в образцах, в результате которых наблюдаются более интенсивное залечивание пор большого диаметра и установление равномерного распределения по объему образца пор малого диаметра.

Оказалось, что в спеченных образцах железа и никеля общая плотность дислокаций составляет $10^9-10^{10} \text{ см}^{-2}$, причем дислокации расположены преимущественно в виде стенок, тогда как число хаотически расположенных дислокаций примерно на два порядка ниже ($n_c \approx 10^9-10^{10}$, а $n_x = 10^7-10^8$).

Установлено, что общее количество дислокаций при электроконтактном спекании значительно изменяется на начальных стадиях спекания (для железа уменьшается, а для никеля увеличивается), а затем изменяется мало (рис. 16).

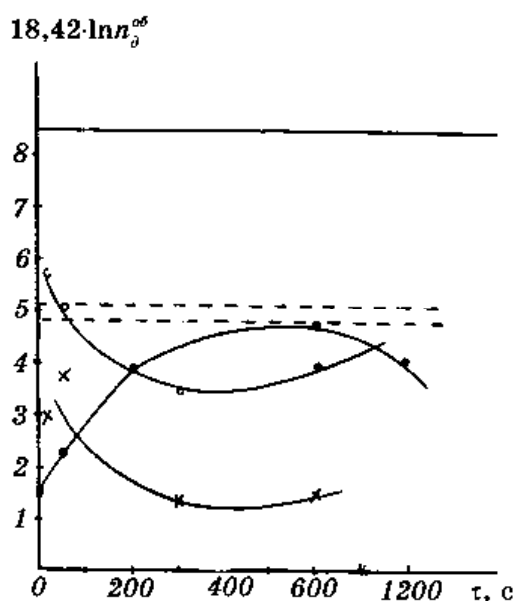


Рис. 16. Влияние параметров спекания на изменение общего числа дислокаций n в прессовках порошков Fe и Ni: 1 — Ni, $P_0 = 84\%$, $T_{\text{сп}} = 1573 \text{ К}$; 2 — Fe, $P_0 = 90\%$, $T_{\text{сп}} = 1573 \text{ К}$; 3 — Fe, $P_0 = 90\%$, $T_{\text{сп}} = 1373 \text{ К}$ (— уровень дислокаций в неспеченных прессовках; --- — то же для Fe, $T_{\text{сп}} = 1573 \text{ К}$ (радиационный нагрев); --- — то же для Fe, $T_{\text{сп}} = 1473 \text{ К}$ (радиационный нагрев)).

Существенное уменьшение количества дислокаций на начальных стадиях спекания железа можно объяснить большой скоростью прохождения диффузионных процессов релаксации, движущей силой которых является упругая энергия дислокаций.

Никель — намного более пластичный материал, чем железо. Поэтому в никеле, по-видимому, при прессовании образуется большее число изолированных полостей, чем в железе. При этом атмосферный газ в полостях имеет повышенное давление (в соответствии с давлением прессования). При повышении температуры изолированные полости превращаются в изолированные поры. Давление газа в них еще более возрастает как за счет повышения температуры, так и за счет уменьшения объема пор при спекании. Если это давление превосходит стартовое напряжение работы источников дислокаций при температуре спекания, то число дислокаций возрастает. Этим можно объяснить увеличение числа дислокаций в никеле на начальных стадиях спекания.

По-видимому, на характер изменения количества дислокаций на начальных стадиях спекания влияет также и форма частиц спекаемого порошка. В данном случае частицы порошка железа имели более правильную (шарообразную) форму (порошок получали распылением), чем никель, порошок которого получали электролитическим способом, поэтому его частицы имели дендритную форму.

Интересен также тот факт, что при печном спекании даже при более высоких температурах и при значительно больших временных выдержках при температуре спекания общее количество дислокаций в образцах значительно выше, чем при электроконтактном спекании (рис. 16). Это также подтвердило выводы теоретических исследований о том, что при электроспекании интенсивность диффузионных процессов значительно выше, чем при обычном печном спекании. Об этом свидетельствует также тот факт, что при печном спекании выводы теоретических исследований о том, что при электроспекании интенсивность диффузионных процессов значительно выше, чем при обычном печном спекании. Об этом свидетельствует также тот факт, что при печном спекании величина микронапряжений и количество дислокаций изменяются при выдержке до $3,6 \cdot 10^4$ с и более, а при электроспекании эти характеристики изменяются мало уже после выдержки в течение 300 с.

5. СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЕЧЕННОГО ЭЛЕКТРОКОНТАКТНЫМ НАГРЕВОМ ЖЕЛЕЗА

В работах [22, 27–31] было исследовано изменение характеристик пористости спеченного различными методами порошкового железа. Установлено [28], что спекание железа методом электроконтактного нагрева позволяет получить материал, обладающий однородной структурой.

турой с равномерным распределением пор малого диаметра по всему объему спеченного образца. Пористость спеченного таким образом железа оказалась значительно ниже пористости образцов, полученных при той же температуре традиционными методами спекания. Экспериментально было показано, что протекание электрического тока через спекаемый образец приводит к активированию процесса спекания. Позже аналогичные результаты были получены при электроконтактном спекании порошкового хрома [32, 35]. Эти экспериментальные данные хорошо согласуются с теоретическими исследованиями [4, 9]. Было высказано предположение, что спеченный методом электроконтактного нагрева материал со специфической пористой структурой должен обладать и улучшенными механическими свойствами.

Ниже приведены результаты дальнейшего изучения влияния скоростного электроконтактного нагрева на структуру и механические свойства спеченного железа. Поскольку ранее [22, 27–32] нами было замечено, что формирование структуры спеченного материала при скоростном нагреве происходит в основном уже в процессе нагрева до температуры спекания, здесь же основное внимание уделено изучению начальной стадии спекания.

Образцы для исследований размером $100 \times 10 \times 3$ мм получали прессованием распыленного железного порошка с размером частиц менее 0,16 мкм. Изучалось влияние температуры спекания, времени изотермической выдержки и давления прессования на изменение структуры и механических свойств спеченных образцов. Были исследованы образцы, спрессованные при давлениях 6,3, 6,7, 7,4 кг/см² и спеченные при температурах 1100–1300°C в течение 0–1800 с. Спекание предварительно спрессованных образцов проводилось путем прямого пропускания электрического тока через образец в атмосфере осушенного водорода с точкой росы от –40 до –60°C. Пористость структуры исследовали при травлении спеченных образцов, предварительно пропитанных серебряным припоем, с помощью анализатора «Квантимер».

Влияние давления прессования на изменение пористой структуры материала и его механических свойств было исследовано на образцах, спеченных в течение 50 с при температуре 1200°C (табл. 1). Установлено, что увеличение давления прессования приводит к сниже-

ТАБЛИЦА 1. Влияние давления прессования на параметры пористой структуры спеченного железа ($T_{\text{сп}} = 1200^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{сп}} = 50$ с).

| $\rho_0 \cdot 10^{-3}$, кг/см ³ | θ , % | $d_{\text{н1}}$ мкм | $n_p \cdot 10^{-15}$, м ⁻³ | f | σ_T , МПа | δ , % |
|--|--------------|---------------------|--|------|------------------|--------------|
| 6,3 | 13,9 | 5,5 | 1,64 | 2,62 | 85 | 2,3 |
| 6,7 | 10,6 | 4,7 | 1,34 | 2,17 | 105 | 2,5 |
| 7,1 | 8,2 | 4,9 | 1,47 | 2,0 | 136 | 3,0 |

нию общей пористости. При повышении давления прессования форма пор в спеченном материале несколько меняется от угловатой (коэффициент формы пор $f = 2,62$) до округлой ($f = 2,0$). Но это изменение геометрии пор не связано с относительным сокращением общего объема пор при спекании (табл. 1). Так, минимальная плотность пор, имеющих меньший средний диаметр, наблюдается в материале, исходная плотность прессования которого составляла $6,7 \cdot 10^3$ кг/м³. Однако улучшение формы пор в спеченном железе при повышении давления прессования порошка оказывает благоприятное влияние на механические свойства: лучшими механическими свойствами обладает материал, исходная плотность которого наибольшая ($\rho_0 = 7,1 \cdot 10$ кг/м³). Упругое восстановление после прекращения воздействия давления прессования приводит к некоторому увеличению пористости и большим средним диаметрам пор, сокращению плотности пор, образованию дополнительных каналов пор в результате потери слабых контактов и, следовательно, к еще более значительному отдалению от идеальной сферической геометрии пор (увеличение коэффициента формы пор).

На рисунках 17–20 показано изменение характеристик пористо-

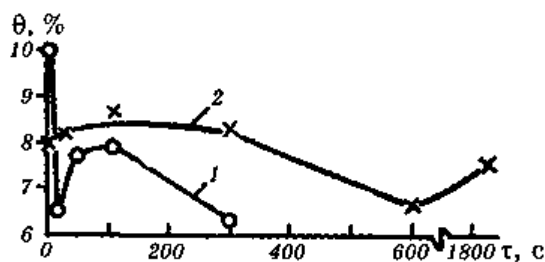


Рис. 17. Изменение общей пористости θ спеченного порошкового железа в процессе изотермической выдержки. Здесь и далее на рис. 2–5 кривые 1 и 2 получены при $T_{\text{сп}} = 1100^\circ\text{C}$ и $T_{\text{сп}} = 1300^\circ\text{C}$ соответственно.

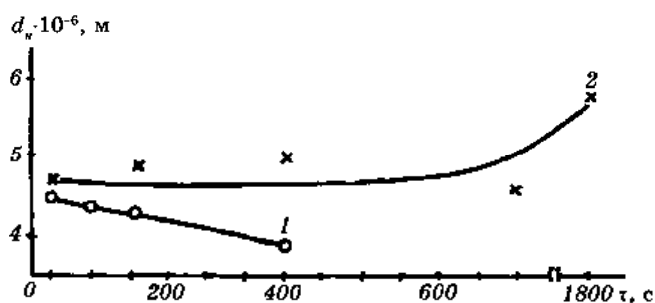


Рис. 18. Изменение среднего диаметра пор d_n в процессе изотермического спекания порошкового железа.

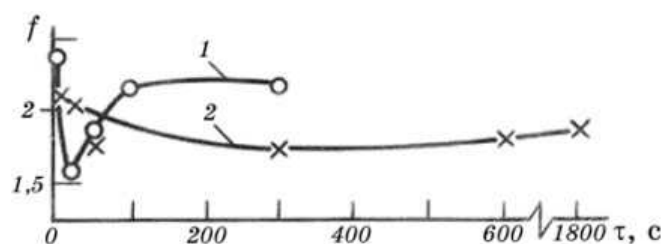


Рис. 19. Изменение коэффициента формы пор f в процессе изотермического спекания порошкового железа.

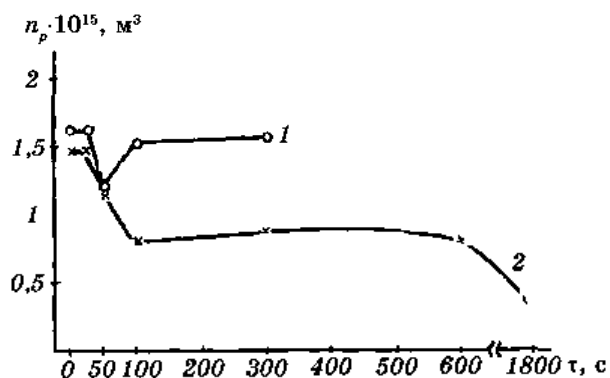


Рис. 20. Изменение удельного числа пор n_p в спекленном порошковом железе в процессе изотермической выдержки.

сти спекенного при температурах 1100 и 1300°C железа в процессе изотермической выдержки. Видно, что при кратковременных изотермических выдержках (20–50 с) общая пористость θ , плотность пор n_p и коэффициент формы пор f для образцов, спекенных при температуре 1100°C, резко уменьшаются, в то время как средний размер пор d_H изменяется незначительно. Одновременно происходит резкое ухудшение механических свойств (рис. 21 и 22); при выдержке до 20 с пластичность материала падает почти до нуля. Эти данные, можно, по-видимому, объяснить следующим образом. Так как время выдержки очень мало, то диффузионные процессы, обусловленные нагревом под воздействием электрического тока, еще не успевают развиться. Под воздействием электрического тока переменной частоты в материале, вероятно, происходит некоторая перегруппировка и разворот частиц, что приводит к уменьшению числа мелких пор и значительной сфероидизации более крупных пор.

Из рисунков 19 и 20 видно, что на начальной стадии электроконтактного спекания (время выдержки не превышает 60 с) коэффициент формы пор f является более температурочувствительной вели-

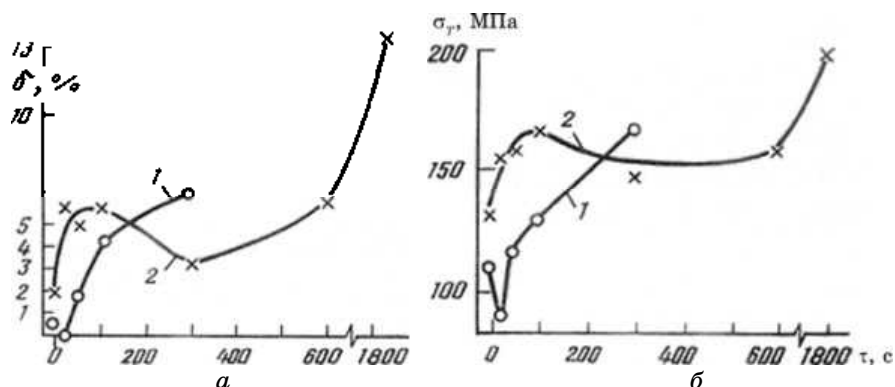


Рис. 21. Изменение механических свойств. *a* — относительное удлинение δ ; *б* — предел текучести спеченного порошкового железа в зависимости от времени изотермической выдержки.

чиной, чем плотность пор n_p . При температуре спекания 1100°C скорость сглаживания рельефа поверхности пор (уменьшение коэффициента формы пор f) превосходит скорость сокращения плотности пор при одном и том же времени изотермической выдержки. Повышение температуры спекания до 1300°C приводит к более резкому увеличению скорости сокращения плотности пор по сравнению со скоростью сокращения поверхности пор. Эти экспериментальные данные могут быть объяснены разной температурной зависимостью процессов объемного течения и поверхностной миграции вещества при спекании, которые, согласно [13], являются двумя основными процессами, участвующими в спекании пористого тела. Из них лишь объемное течение вещества обуславливает сокращение плотности пор. Поверхностная миграция вещества приводит к упрощению формы и уменьшению поверхности пор, но не оказывает влияния на объем пор [13]. В то время как сглаживание рельефа пор и сокращение поверхности пор может быть вызвано поверхностной миграцией и объемным течением вещества.

Изменение объема пор является результатом только объемного течения вещества. Разные температурные зависимости объемного течения и поверхностной миграции вещества обусловлены разными энергиями активации процессов. Повышение температуры приводит к намного большему ускорению объемного течения по сравнению с поверхностной миграцией вещества.

При увеличении продолжительности спекания до 110 с общая пористость, плотность пор и коэффициент формы пор возрастают до значений, близких к получаемым после скоростного нагрева до температуры спекания. Вероятно, дальнейшему уплотнению материала противодействует давление газа в замкнутых порах. Извест-

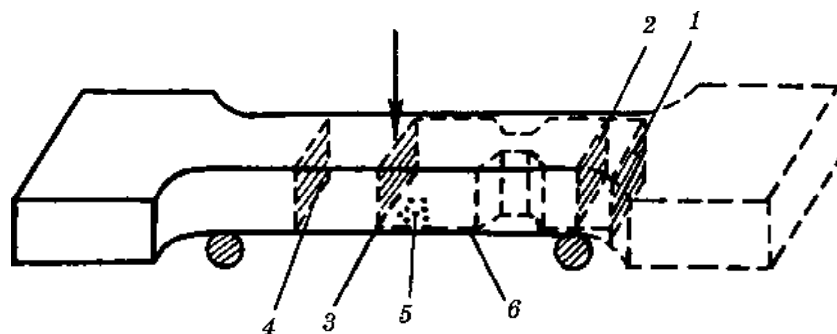


Рис. 22. Схема исследования структуры и изучения механических испытаний «пуговичным методом»: 1 — микроструктура; 2 — предел текучести; 3 — фактография излома; 4 — предел прочности при изгибе; 5 — твердость; 6 — «пуговичная прочность»

но, что при нагревании содержание газа в веществе пористого тела снижается медленно и постепенно. При выдержке в течение первых двух минут при температуре 1100°C «открытая» пористость в спеченном железе не изменяется, а «закрытая» пористость растет. Выделение в поры сорбированных порошком газов приводит к расширению спекаемого тела. Этот эффект не наблюдается в образцах, спеченных при температуре 1300°C , т.к. при повышении температуры образование замкнутых пор «компенсируется», значительным уменьшением открытой пористости в течение первых двух минут спекания. Увеличение изотермической выдержки до 300 с не приводит к существенному изменению плотности пор n_p и коэффициента формы пор f , а общая пористость уменьшается до 6,5% (рис. 17, 19, 20). Из рисунка 18 видно, что при температуре 1100°C в течение всего процесса спекания средний диаметр пор d_H уменьшается и после выдержки в течение 300 с составляет 3,5 мкм.

При температуре спекания 1300°C на начальной стадии процесса (время изотермической выдержки не превышает 50 с) плотность пор n_p , общая пористость θ и коэффициент формы пору f (рис. 17, 19, 20) уменьшаются при незначительном изменении среднего диаметра пор d_H (рис. 18). Эти параметры пористой структуры существенно не меняются с увеличением времени изотермической выдержки до 600 с, а затем наблюдается снижение удельного числа пор. Далее при выдержке до 1800 с все больше сказывается специфика действия электрического тока, приводящая к уменьшению размера крупных пор и более сильной сфероидизации пор на периферии частиц, что, в свою очередь, благоприятно сказывается на механических свойствах — они улучшаются (рис. 21).

Попытаемся объяснить полученные результаты, сопоставляя их с проведенными ранее экспериментальными и теоретическими иссле-

дованиями. Известно, что при анализе процесса спекания обычно различают начальную, промежуточную и конечную его стадии [13]. Установлено [1], что конечная стадия обычного печного спекания характеризуется наличием в образце изолированных крупных пор, возникающих в результате коагуляции. Это оказывает существенное, часто негативное влияние на физико-механические свойства материалов. Спекание порошковых материалов методом электроконтактного нагрева не только активизирует сам процесс спекания, но и позволяет получить материал со специфической структурой, обладающей хорошим комплексом физико-механических свойств. Выполненные в последнее время экспериментальные и теоретические исследования [4, 9, 13, 22, 27–31] позволили дать физическое объяснение процессов, происходящих на заключительных стадиях спекания, когда время изотермической выдержки составляет 120–1800 с. На основании расширенных представлений о движущей силе процесса спекания при электронагреве с учетом вклада поверхностного натяжения и температурных градиентов, возникающих в объеме образца за счет выделения джоулева тепла, показано, что при электроконтактном нагреве спекание сопровождается ускоренным залечиванием больших пор. Общее число пор при этом убывает в меньшей степени, чем при печном нагреве до той же температуры, а средний диаметр пор, имеющих более правильную форму, в материале, спеченном методом электроконтактного нагрева, меньше. Поэтому при электроспекании число пор в единице объема может быть больше, чем при печном спекании в тех же условиях. В результате в спеченном материале формируется особая дефектная структура с равномерным распределением пор малого диаметра по всему объему образца, обладающая благоприятным комплексом механических свойств. При этом время операции спекания по сравнению с печным нагревом может быть уменьшено на один-два порядка.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что формирование специфической пористой структуры, решающей для эволюции механических свойств, происходит в процессе скоростного электронагрева до температуры спекания и на начальной стадий спекания (время изотермической выдержки до 110 с). Дальнейшее увеличение времени изотермической выдержки не оказывает существенного влияния на изменение параметров пористой структуры. Известно, что при кратковременном спекании образующиеся между частицами контакты вносят главный вклад в электросопротивление спекаемого образца. В местах этих контактов из-за различных площадей соприкасающихся частиц и, следовательно, различных электросопротивлений, возможен локальный разогрев, приводящий к оплавлению контактов. Жидкий металл, вероятно, заполняет мелкие локальные неровности — выступы и впадины, а крупные поры изменяют свою геометрию.

рию — наблюдается их сфероидизация. Возможно также замыкание каналов и, как следствие, дробление крупных пор на более мелкие. Однако необходимо отметить, что температура спекания 1100°C и малое время изотермической выдержки недостаточны для получения материала со структурой, обуславливающей хорошие механические свойства: общее число пор и коэффициент формы пор при этой температуре выше, чем в материале, спеченном при температуре 1300°C . Поэтому механические свойства железа, спеченного при температуре 1100°C хуже, чем у образцов, полученных спеканием при температуре 1300°C .

6. ФОРМИРОВАНИЕ МЕЖЧАСТИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ЭЛЕКТРОКОНТАКТНОМ СПЕКАНИИ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Спекание — одна из наиболее важных и продолжительных: операций в порошковой металлургии. Интенсификация этого процесса, особенно с применением новых технологий, представляет важную как технико-экономическую, так и научную задачу.

Выше было показано, что значительно интенсифицировать процесс спекания металлических порошков можно с помощью применения метода скоростного электроконтактного нагрева предварительно спрессованных образцов и последующей изотермической выдержки не очень продолжительное время при температуре спекания. Однако для широкого применения этого метода необходимо всестороннее изучение физических процессов, происходящих при электроконтактном спекании. В зависимости от этих процессов формируется та или иная структура, которая, в свою очередь, определяет свойства спеченного материала. Необходимо отметить, что в значительной степени свойства спеченного материала определяет процесс формирования межчастичных контактов, возникающих между спекаемыми порошинками при высокой температуре. Если при традиционном печном спекании, широко применяемом в порошковой металлургии, эти процессы более-менее изучены, то при электроконтактном спекании этот процесс практически не изучен.

В связи с этим в этом параграфе проводится теоретическое и экспериментальное изучение возможности локального повышения температуры вблизи межчастичных контактов при электроконтактном спекании и, если этот эффект существует, то выяснение его влияния на свойства спеченного материала, в частности, спеченных порошковых сталей. Следует отметить, что при традиционном печном спекании эффекты локального повышения температуры вблизи межчастичных контактов отсутствуют. В случае электроконтактного спекания локальное повышение температуры в приконтактной области может быть обусловлено сгущением линий тока в

этой зоне, что приводит к существенному увеличению джоулева тепла в ней. Как будет показано ниже, при этом основную роль играет повышенное электросопротивление контакта, которое может быть обусловлено как наличием окислов, так и сложной геометрической структурой контакта.

6.1. Расчет разности температур в зоне контакта и глубине зерна

Для количественной оценки разности температур в зоне электрического контакта и в глубине зерна в условиях джоулева нагрева следует исходить из уравнения теплопроводности

$$X\Delta T + q = \bar{c} \partial T / \partial t, \quad (53)$$

где X — коэффициент теплопроводности; $q = \rho J^2$ — мощность тепловыделения в единице объема материала (джоулево тепло); ρ — удельное сопротивление; J — локальная плотность тока; \bar{c} — теплоемкость единицы объема; T — температура; t — время; Δ — оператор Лапласа.

При решении уравнения (30) примем, что тепловой поток через токонесущий контакт отсутствует. Такое предположение соответствует симметрии задачи. При этом подразумевается, что тепло может отводиться через другие, нетоконесущие контакты. Представим температуру в виде двух слагаемых

$$T(r, t) = \langle T \rangle + (T - \langle T \rangle), \quad (54)$$

где T — усредненная по объему отдельной частицы температура.

Подставляя (54) в (53), получаем:

$$X\Delta(T - \langle T \rangle) + q = \bar{c} \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial t} + \bar{c} \frac{\partial(T - \langle T \rangle)}{\partial t}. \quad (55)$$

Далее будем рассматривать случай большого тепловыделения, когда тепло, отводимое от образца в единицу времени пренебрежимо мало по сравнению с выделяющимся джоулевым теплом. В этом случае $\langle q \rangle \approx \bar{c} \partial \langle T \rangle / \partial t$ и зависимость температуры от координат определяется уравнением

$$X\Delta(T - \langle T \rangle) + (q - \langle q \rangle) = \bar{c} \frac{\partial(T - \langle T \rangle)}{\partial t}. \quad (56)$$

Джоулево тепло выделяется существенно неоднородно. Если площадь электрического контакта мала, то плотность тока (а соответственно и джоулево тепло) в приконтактной области существен-

но выше, чем в глубине частицы. Кроме того обычно контакт имеет повышенное электрическое сопротивление, обусловленное тем, что реально электрический контакт осуществляется только в отдельных точках, большая часть площади оказывается покрытой изолирующими окислами, либо точечные микроконтакты определяются сложной формой поверхности частиц. Сгущение линий тока в области контакта и повышенное электросопротивление в этой области обуславливает повышенную температуру вблизи контакта. Перепад температуры зависит также от условий теплообмена внутри частицы. Характерное время теплообмена между контактом и центральной областью частицы

$$\tau \approx \bar{c} d^2 / 4\pi X, \quad (57)$$

где d — размер частицы.

Заметим, что даже при $d = 0,2$ мм, $\bar{c} = 2 \cdot 10^5$ Дж/м³·К; $X = 2$ Дж/м·с·К получается 10^{-4} с. Это значит, что даже при нагреве со скоростью $\langle \dot{T} \rangle = 10^3$ К/с $\langle T \rangle = 0,1$ К, т.е. за время, требующееся для теплообмена, средняя температура зерна не успевает измениться заметно. Это значит, что в таких условиях в уравнению (33) можно пренебречь правой частью по сравнению со свободным членом. Поэтому задача сводится к решению стационарного уравнения

$$X \Delta(T - \langle T \rangle) + (q - \langle q \rangle) = 0 \quad (58)$$

с условием отсутствия теплового потока на контакте (ввиду того, что из уравнения (35) находится разность температур на контакте и в глубине частицы, достаточно одного граничного условия).

Рассмотрим модель, наиболее удобную для расчета. Представим частицу фигурой вращения, образованной вращением квадрата вокруг диагонали. Длина диагонали d . Считаем, что направление средней по объему плотности тока $\langle J \rangle$ совпадает с осью вращения. Углы фигуры на концах оси вращения срезаны для образования токонесущих контактов. Диаметр контакта a . Рассмотрим случай $a \ll d$.

В результате рассмотрения такой модели получаем формулу, описывающую искомую разность температур

$$\partial T = \frac{1}{5} \frac{\rho}{X} \frac{d^2}{a^2} \frac{I^2}{S^2}, \quad (59)$$

где I — величина тока, проходящего через образец; S — поперечное сечение образца. При $I = 10^3$ А, $S = 3 \cdot 10^{-5}$ м², $\rho = 1,2 \cdot 10^{-5}$ Ом, $d = 10$ мкм, $d/a = 60$, $X = 30$ Дж/м·с·К из (36) получается $\partial T = 3,2$ К. Значения ρ и X взяты из справочника [36] для железа и интервале температур 1100–1300°С. Полученное значение ∂T незначительно и не

может привести к образованию жидкой фазы. В случае, когда на контакте имеется тонкий слой, оказывающий основное сопротивление току, причем толщина этого слоя $l \ll a/2$, а удельное сопротивление $\rho_l \gg a\rho/2l$, вместо (36) получается

$$\partial T = \frac{4}{5} \frac{\rho_l}{X} \frac{l}{a} \frac{d^4}{d^2} \frac{I^4}{S^2}. \quad (60)$$

Повышенное сопротивление тока в области контакта может быть обусловлено измененным химсоставом (в результате окисления, сегрегации и др. причин), а также сложной структурой электрического контакта, состоящего как бы из некоторого числа мелких контактов. При принятых ранее значениях параметров и $4\rho_l l/a\rho = 50$ получается $T = 160$ К. Такой перепад T вполне может привести к образованию жидкой фазы на конечных стадиях скоростного нагрева.

6.2. Результаты экспериментальных исследований

В связи с тем, что выше теоретически была показана возможность локального повышения температуры в области межчастичных контактов в случае электроконтактного нагрева и предсказана возможность образования из-за этого жидкой фазы, в этом параграфе была предпринята попытка экспериментально обнаружить этот эффект с помощью фрактографических и металлографических исследований структуры спеченных с помощью электроконтактного нагрева порошковых сталей. Исследовали сплавы на основе железа двух составов А и С, процентное содержание легирующих элементов в которых приведено в табл. 2.

Следует заметить, что составы исследуемых материалов были подобраны таким образом, чтобы кроме влияния углерода на температуру их плавления существенное влияние оказывают также легирующие элементы, в частности Cr, Ni и Mo. Как видно из таблицы 2, отличие сплавов А и С заключается в том, что сплав А содержит почти вдвое больше молибдена, и значительно больше никеля. В связи с этим температура плавления сплава А выше, чем температура плавления сплава С. Такой подбор сплавов, как будет показано ниже, оказался очень удобным для обнаружения эффекта локального расплавления при электроконтактном нагреве.

ТАБЛИЦА 2.

| % содержания материал | С | S | Cr | Mn | Mo | Ni | O ₂ |
|--------------------------|------|-------|------|------|------|------|----------------|
| А | 0,08 | 0,011 | 0,05 | 0,29 | 0,53 | 1,92 | 0,18 |
| С | 0,11 | 0,028 | 0,32 | 0,52 | 0,3 | 0,26 | 0,23 |

В смеси порошков на основе материалов А и С также добавляли графит до 0,6 весовых процента и образцы из этих смесей прессовали при давлениях 400, 600 и 800 МПа. Затем их спекали на специально созданной опытной установке, позволяющей спекать предварительно спрессованные образцы в атмосфере остроосушенного водорода непосредственным пропусканием через них электрического тока [18].

Для сравнения структуры и свойств спеченных с помощью электроконтактного нагрева материалов нами параллельно было проведено спекание этих же материалов классическим способом в полупромышленной печи. Цикл классического спекания представлял собой нагрев до температуры спекания 1473 К в течение 50 мин (скорость нагрева 16 К/мин), выдержка при температуре спекания 30 мин, охлаждение до комнатной температуры в течение 80 мин (скорость охлаждения меньше 15 К/мин). Для сравнения отметим, что скорость нагрева при электроконтактном спекании составляла 1200 К/мин, а скорость охлаждения составляла 250 К/мин. Температуры электроконтактного спекания составили 1373, 1473 и 1573 К с выдержкой 1,5, 15 и 30 мин., а классического спекания 1373, 1473 и 1573 К с выдержкой только 30 мин.

После спекания на металлографическом микроскопе NEOFOT-2 было проведено металлографическое исследование структуры спеченных материалов, в результате которых дана металлографическая оценка структуры, особенно с точки зрения распределения углерода, морфологии пор и гетерогенности структуры матрицы.

С помощью фрактографических исследований излома образцов методом растровой электронной микроскопии на сканирующем микроскопе TESLA была проведена оценка развития межчастичных контактов, изучена их структура и геометрическое совершенство, а также определена общая плотность соединений или же плоскостная пористость P_x .

Еще до этого после спекания были проведены механические испытания образцов, в результате которых определены прочность при трехточечном изгибе R_{PO} , твердость HV_{10} , прочность разрушения на излом R_{FR} и плотность образцов. Образцы для исследования этих свойств были изготовлены из средней части спеченного образца, в которой практически отсутствовал градиент температуры при спекании. Прочность разрушения на излом R_{FR} исследована нестандартным «пуговичным» методом, схема которого приведена на рис. 22. Испытания типа «пуговичного» используются в случае, когда нет возможности приготовить образцы для испытаний на растяжение типа «гантелей».

Прочность при трехточечном изгибе R_{PO} определялась при следующих условиях. Расстояние между точками приложения усилия составляло 25 мм и прочность на изгиб рассчитана как максимальное напряжение по формуле

$$R_{po} = \frac{3FL}{2bh^2}, \quad (61)$$

где F — усилие, прилагаемое к образцу; L — расстояние между точками приложения усилия; b, h — размеры образца.

Исследования в полном объеме подтвердили высказанное ранее предположение о положительном влиянии активации диффузионных процессов на формирование и рост межчастичных соединений в процессе электроконтактного спекания. Металлографические исследования проводились не только с точки зрения исследования микроструктуры, а прежде всего, с точки зрения исследования морфологии имеющихся после спекания пор. Если поры будут иметь после спекания сферический характер, то можно ожидать, что это является следствием присутствия жидкой фазы в течение спекания. Прочность на излом характеризует структуру материала, прежде всего, за счет структурного и геометрического совершенства межчастичных соединений. Для изучения их совершенства нами проведено микрофрактографическое исследование поверхности излома материалов обоих составов после электроконтактного и классического спекания. На рисунке 23 приведены фрактограммы излома спеченного электроконтактным (*а*) и классическим методом (*б*) материала С, а на рис. 24 приведены фрактограммы поверхности излома материала А также после электроконтактного (*а*) и классического (*б*) спекания.

Для сравнения были выбраны образцы, спрессованные под давлением прессования 600 МПа, с содержанием графита 0,2% в исходном состоянии, в которых при спекании наиболее однородно происходи-

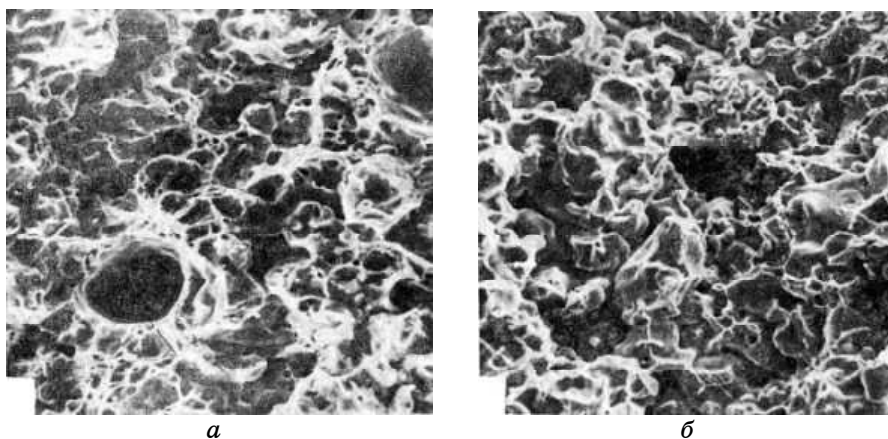


Рис. 23. Фрактограммы излома спеченного электроконтактным нагревом (*а*) и классическим методом (*б*) материала С с содержанием графита 0,2% масс. в исходном состоянии, спрессованного при давлении 600 МПа.

ло распределение углерода во всем объеме. Это было сделано для того, чтобы можно было проверить морфологию поверхности излома с точки зрения обнаружения локального образования жидкой фазы в течение спекания. Температура спекания в обоих случаях составляла 1473 К. На рисунке 23, *а* видно, что в этом материале после электроконтактного спекания появились гладкие поверхности пор, имеющие типичную форму, которая не наблюдалась на поверхности излома образцов этого же материала, спеченного классическим методом (рис. 23, *б*). По-видимому, образующаяся при спекании в местах межчастичных контактов в результате локального повышения температуры из-за увеличения электросопротивления жидкая фаза обволакивает поверхность пор, заполняет все неровности и делает их гладкими. Анализ излома у электроконтактно спеченных образцов (рис. 23, *а*) показывает по сравнению с классическим спеканием (рис. 23, *б*), наличие более крупных структурно и геометрически более совершенных межчастичных соединений. Они имеют ямочный или линейный характер, что свидетельствует об их хорошем развитии. В этом же случае очень часто присутствуют точечные соединения, что свидетельствует о большой интенсивности спекания. Можно предположить, что жидкая фаза появляется на начальном этапе спекания, а с ростом времени изотермической выдержки при спекаемой температуре преобладают диффузионные процессы массопереноса, определяющие в основном дальнейшее формирование и рост межчастичных соединений. В результате этого не наблюдается присутствие жидкой фазы в чистом виде.

На фрактограммах поверхности излома для материала А (рис. 24)

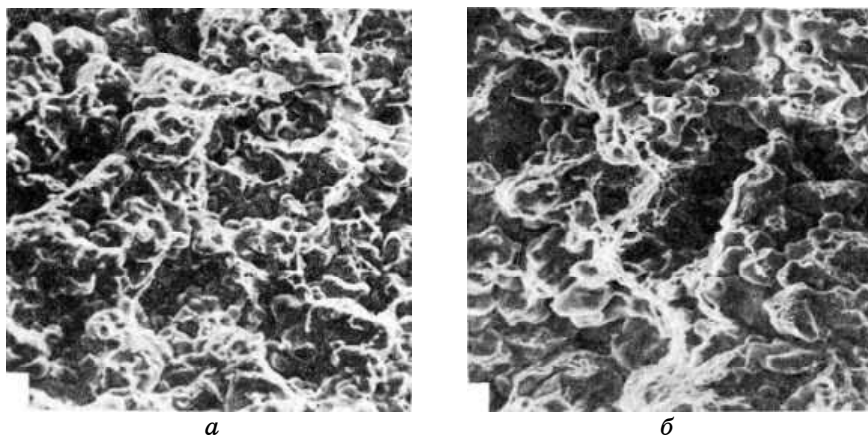


Рис. 24. Фрактограммы излома спеченного электроконтактным нагревом (*а*) и классическим методом (*б*) материала А с содержанием графита 0,2% масс. в исходном состоянии, спрессованного при давлении 600 МПа.

имеющего более высокую температуру плавления, мы не видим ни после электроконтактного (рис. 24, *a*), ни после классического спекания характерной картины, наблюдаемой для материала С после электроконтактного спекания. Если в этом материале при электроконтактном спекании и образуется жидкая фаза, то она присутствует в значительно меньшем количестве.

Если для материала С управляющим механизмом электроконтактно спеченных образцов является вязкое межчастичное разрушение с ямковидной морфологией, то для материала А после такого же спекания было замечено редкое появление фасеток транскристаллического разрушения стеклом. Плоскостная пористость электроконтактно спеченных образцов составляет 35–40%, а спеченных классически 40–55%.

На рисунках 25 и 26 приведена микроструктура спеченных электроконтактным нагревом (*a*) и классическим методом (*б*) материалов С и А соответственно с 0,6% графита в исходном состоянии, спрессованных при давлении 600 МПа. Температура спекания в обоих случаях составляла также 1473 К. Обращает на себя внимание присутствие сферических пор в материале С после электроконтактного спекания (рис. 25, *a*), которые могли образоваться в результате присутствия жидкой фазы. При классическом спекании пор такой формы не наблюдается (рис. 25, *б*). Аналогичная картина наблюдается и для материала А. Здесь после электроконтактного спекания видны сферические поры. Это свидетельствует о том, что при электронагреве в этом материале, как и в материале С, локаль-

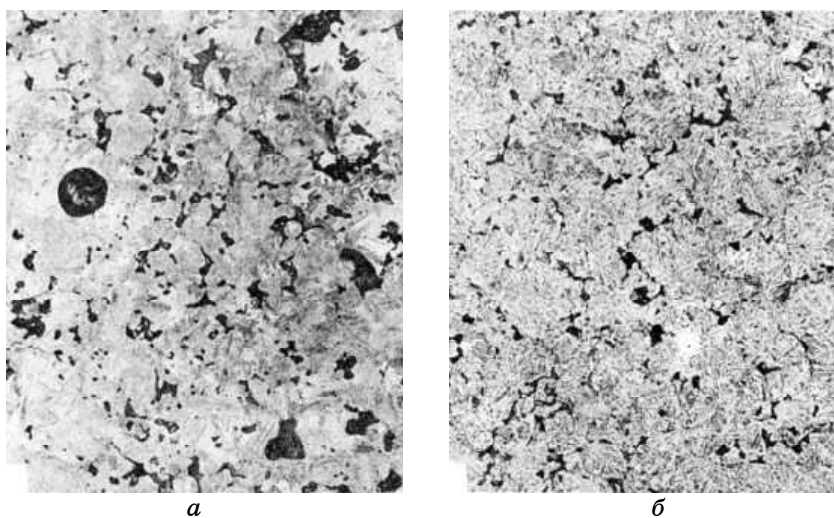


Рис. 25. Микроструктура спеченного электроконтактным нагревом (*a*) и классическим методом (*б*) материала с содержанием графита в исходном состоянии 0,6%, спрессованном при давлении 600 МПа.

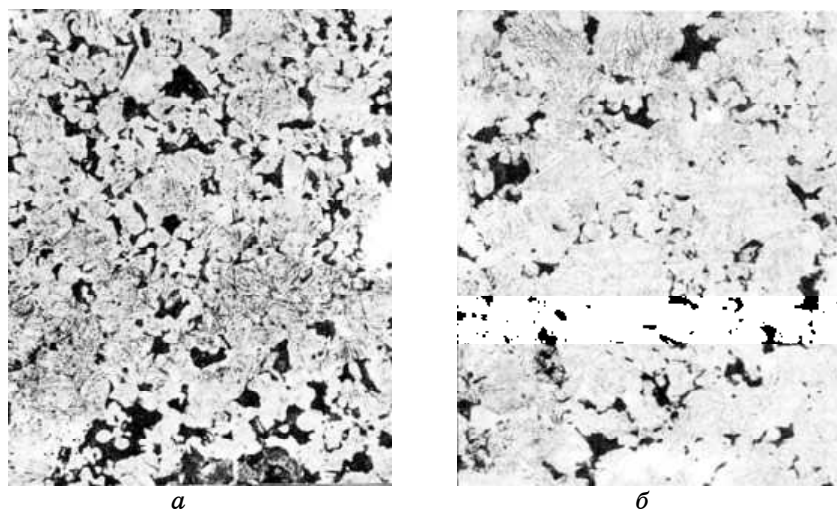


Рис. 26. Микроструктура спеченного электроконтактным нагревом (а) и классическим методом (б) материала А с содержанием графита в исходном состоянии 0,6%, спрессованном при давлении 600 МПа.

но образуется жидкая фаза. Однако фрактографические исследования показывают, что в материале А её образуется значительно меньше, и мы не видим следов её на поверхности пор при изломе в этом материале. Из металлографических исследований также видно, что структура матрицы после электроконтактного спекания отличается от таковой после классического спекания. Это отличие можно объяснить различной скоростью охлаждения образцов после спекания. Как указано выше, скорость охлаждения после электроконтактного спекания составляла 250 К/мин, а после классического меньше 15 К/мин. В результате структура электроконтактно спеченных образцов обоих материалов является ферритно-бейнитно-мартенситной с преобладанием мартенситной в результате большой скорости охлаждения. После электроконтактного спекания наблюдается также высокая гетерогенность, обусловленная неравномерным распределением углерода после спекания. Это особенно заметно для образцов с малыми изотермическими выдержками (1 и 5 мин), при которых углерод не успевает перераспределиться равномерно по всему объему образца. При более высоких содержаниях добавляемого графита (0,4% и более) в структуре идентифицированы остатки нерастворенного графита.

Для материала С наряду с сфероидизованными порами наблюдаются и следы эвтектики, что свидетельствует о локальном образовании жидкой фазы в процессе электроконтактного спекания. После классического спекания структура матрицы в обоих материа-

лах является перлитной и в большей степени гомогенной.

Подтверждением правильности сделанных на основе фрактографических и металлографических исследований выводов о локальном образовании при электроконтактном спекании в местах межчастичных контактов жидкой фазы являются результаты изучения механических свойств этих же материалов после спекания, приведенные в табл. 3.

Видно, что в зависимости от содержания углерода и параметров спекания увеличилась прочность при изгибе R_{PO} после электроконтактного спекания по сравнению с классическим на 200–500 МПа, прочность разрушения R_{FR} увеличилась на 100–250 МПа. Способы спекания влияют на изменение плотности незначительно. При измерении твердости был обнаружен большой разброс у электроконтактно спеченных образцов, особенно для составов, содержащих 0,4–0,6% графита. Это связано с тем, что углерод не успевал равномерно перераспределиться по всему объему образца и в некоторых местах наблюдались скопления нерастворенного углерода. Тот факт, что механические свойства электроконтактно спеченных образцов значительно выше таковых для спеченных образцов значительно выше таковых для спеченных классическим методом, можно объяснить образованием при электроконтактном спекании более крупных, структурно и геометрически более совершенных межчастичных контактов по сравнению с классическим спеканием, что было установлено фрактографическими исследованиями. Некоторый вклад вносит и тот факт, что скорость охлаждения при электроконтактном спекании значительно выше, чем при классическом и в структуре присутствует мартенсит, который повышает механические свойства. Но основной вклад в это, на наш взгляд, вносит все же наличие прочных, хорошо сформированных межчастичных соединений.

Таким образом, результаты экспериментальных исследований (свойства, структура, качество межчастичных соединений) подтверждают теоретические расчеты локального повышения температуры в области контактов частиц при электроконтактном спекании, приводящим к появлению жидкой фазы в местах контактов. Это, в свою очередь, приводит к образованию более крупных структурно и геометрически более совершенных межчастичных соединений, в результате чего при изломе возникает вязкое межчастичное разрушение с ямковидной морфологией. Поэтому механические свойства образцов, спеченных электроконтактным методом значительно выше, чем у образцов полученных классическим печным спеканием.

Результаты дальнейших как теоретических [38], так и экспериментальных исследований свойств кольцеобразных образцов порошковых сталей (табл. 3), спеченных электроконтактным нагрее-

ТАБЛИЦА 3.

| Материал А | | | | | | Fe-Ni-Mo-C | | | |
|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------|-------------------|-----------|----------------------------------|-------------------|-------------------|-----------|
| Электроконтактное спекание | | | | | | Классическое спекание | | | |
| Давление прессован., МПа | Содержание графита масс. % | Плотность, г·см ⁻³ | R_{PO} , МПа | R_{FR} , МПа | HV_{10} | Плотность, г·см ⁻³ | R_{PO} , МПа | R_{FR} , МПа | HV_{10} |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 600 | 0 | 6,85 | 471 | 285 | 96 | 6,75 | 544 | 114 | 95 |
| 800 | 0 | 7,03 | 600 | 331 | — | 7,13 | 744 | 207 | — |
| 600 | 0,2 | 6,75 | 701 | 208 | 149 | 6,85 | 638 | 188 | 119 |
| 800 | 0,2 | 7,12 | 841 | 348 | — | 7,03 | 877 | 238 | — |
| 600 | 0,4 | 6,70 | 1050 | 305 | 255 | 6,74 | 691 | 187 | 126 |
| 800 | 0,4 | 7,01 | 1221 | 313 | — | 7,08 | 882 | 302 | — |
| 600 | 0,6 | 6,64 | 947 | 443 | 288 | 6,70 | 745 | 209 | 156 |
| 800 | 0,6 | 7,06 | 975 | 354 | — | 7,06 | 1100 | 314 | — |
| Материал А | | | | | | Fe-Ni-Mo-C | | | |
| 600 | 0 | 6,93 | 447 | 124 | 82 | 6,91 | 506 | 151 | 96 |
| 800 | 0 | 7,18 | — | 266 | 94 | 7,20 | 685 | 228 | 122 |
| 600 | 0,2 | 6,94 | 807 | 276 | 131 | 6,95 | 603 | 182 | 128 |
| 800 | 0,2 | 6,70 | 848 | 296 | 152 | 7,21 | 803 | 330 | 157 |
| 600 | 0,4 | 6,78 | 881 | 298 | 191 | 6,87 | 676 | 202 | — |
| 800 | 0,4 | 7,06 | 1054 | 325 | 198 | 7,07 | 812 | 278 | 162 |
| 600 | 0,6 | 6,74 | 1002 | 254 | 191 | 6,87 | 812 | 225 | 165 |
| 800 | 0,6 | 6,89 | 1050 | 374 | 212 | 7,10 | 932 | 299 | 169 |

вом [39, 41], а также сталей с добавками меди [42, 43] подтвердили как теоретические, так и экспериментальные выводы по влиянию скоростного электронагрева на структуру и свойства порошковых материалов. Более того, основываясь на этих результатах экспериментально можно получить как мелкодисперсную структуру спеченных электронагревом металлов, так и получить наноструктурные состояния этих материалов.

7. ВЫВОДЫ

1. Экспериментально при спекании чистого железа показано, что при длительном спекании, особенно при высоких температурах, все более проявляется влияние способа нагрева. Это объясняется возрастающим вкладом процессов, протекающих в режиме, для которого получены теоретические результаты, показывающие наибольшую эффективность вклада рассмотренного типа движущих сил в случае стационарного режима. Эти результаты показывают, что при джоулевом спекании, получают образцы со специфической дефектной структурой, которая оказывает заметное влияние

на их механические свойства. Это представляет интерес для практического материаловедения.

2. Разработана технология и создана опытная установка для электроконтактного спекания металлических образцов.

3. На основании расширенных представлений о движущей силе спекания при электронагреве с учетом вклада поверхностного натяжения и температурных градиентов, возникающих в объеме образца за счет выделения джоулева тепла, теоретически предложено и экспериментально подтверждено, что спекание при электроконтактном нагреве сопровождается ускоренным залечиванием больших пор и замедленным залечиванием малых пор. В результате в спеченном с применением электроконтактного нагрева материала формируется особая дефектная структура, которая обладает благоприятным комплексом механических свойств; при этом время операции спекания по сравнению с печным нагревом может быть уменьшено на один — два порядка.

4. Экспериментально на чистых железе, никеле и хrome, а также на сталях, спеченных электроконтактным нагревом, показана:

а) правильность теоретических представлений в этой области;

б) преимущество способа прямого электроконтактного спекания перед другими методами с точки зрения экономичности процесса (сокращение времени общей продолжительности спекания почти на порядок, удешевление используемого оборудования, спекание энергетических затрат я численности работающих);

в) благоприятность условий метода ускоренного нагревания при спекании для исследования механизма спекания.

г) получение путем электроконтактного спекания специфической однородной структуры с равномерным распределением малых по размеру пор по всему объему образца, что должно обеспечить более высокий уровень физических и механических свойств спеченного материала.

5. Теоретически показано, что скорость диффузионного процесса при спекании определяется способом нагрева (объемных, поверхностный), дефектной структурой (зависимость от плотности дислокаций немонотонная, имеющая максимум), способность источников вакансий восполнить недостающие до равновесного числа вакансии. Изучение дефектности структуры спеченного с помощью электроконтактного нагрева железа и никеля рентгеновские методов подтвердило эти теоретические выводы.

6. Экспериментально показано, что формирование специфической пористой структуры при электроконтактном спекании является решающим фактором для эволюции механических свойств, причем оно происходит уже в процессе скоростного нагрева до температуры спекания и на начальной стадии. Дальнейшее увеличение времени изотермической выдержки не оказывает значительного влияния на

изменение характеристик пористости.

7. Результаты исследования свойств и структуры порошковых сталей, спеченных электроконтактным нагревом, в сопоставлении с таковыми для печного спекания подтвердили правильность результатов электроконтактно спеченных чистых железа, никеля и хрома. Исследование свойств, структуры и качества межчастичных соединений подтвердило теоретически рассчитанное, локальное повышение температуры в области контакта частиц при электроконтактном спекании. Экспериментально установлено, что в области контактов при электроконтактном спекании появляется жидкая фаза. Это, в свою очередь, приводит к образованию более крупных структурно и геометрически более совершенных межчастичных соединений, в результате чего при изломе возникает вязкое межчастичное разрушение с ямковидной морфологией. Как следствие механические свойства образцов, спеченных электроконтактным методом, значительно выше, чем у образцов такого же состава, спеченных классическим методом.

Анализ приведенных выше теоретических и экспериментальных результатов показывает, что с помощью скоростного электроконтактного нагрева в спеченных материалах можно получить высокопрочные мелкокристаллические структуры, а при определенных экспериментальных доработках — наноструктурные состояния и разработка нанотехнологии.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Я. Е. Гегузин, *Физика спекания* (Москва: Наука: 1984).
2. С. В. Венглинская, Ю. Корнюшин, *Металлофизика*, № 61: 71 (1975).
3. Ю. В. Корнюшин, *УФЖ*, 26, № 12: 2050 (1981).
4. Ю. В. Корнюшин, *Явления переноса в реальных кристаллах во внешних полях* (Киев: Наукова думка: 1981).
5. J. Adda and J. Philibert, *Paris Univ. France*, 2: 881 (1966).
6. А. И. Райченко, *Математическая теория диффузии в приложениях* (Киев: Наукова думка: 1981).
7. Ю. В. Корнюшин, *Металлофизика*, 5, № 3: 116 (1983).
8. U. V. Kornjushin, *J. Mater. Sci.*, 17, No. 12: 3423 (1982).
9. Ю. В. Корнюшин, *Металлофизика*, 5, № 2: 104 (1983).
10. U. V. Kornjushin, *VII Int. Pulvermetallurgische Lagung in der DDR* (Dresden: 1981), Bd. 2, s. 139.
11. М. Н. Беякова, Ю. В. Корнюшин, Л. Н. Лариков, *ФХОМ*, № 4: 109 (1982).
12. Ю. В. Корнюшин, Л. Н. Лариков, *Металлофизика*, № 73: 66 (1978).
13. В. Гермель, Ю. З. Корнюшин, С. П. Ошкадеров и др., *Металлофизика*, 2, № 5: 74 (1980).
14. Л. Н. Лариков, В. М. Фальченко, *Диффузия в металлах и сплавах* (Тула: Изд. ТПИ: 1968), с. 333.

15. В. Н. Гриднев, А. Д. Евпрев, К. Я. Мешков и др., *Приборы для исследования физических свойств металлов* (Киев: Наукова думка: 1974), с. 87.
16. В. Н. Гриднев, Ю. Я. Мешков, С. П. Ошкадеров, В. И. Трефидов, *Физические основы электротермического упрочнения стали* (Киев: Наукова думка: 1973).
17. W. Hermel, Y. Kornjushin, S. Siegel, and S. Venglinskaja, *Pulvermetallurgische Lagung in der DDR* (Dresden: 1977), Bd. 1, s. 4.1.
18. В. Гермель, С. Зигель, С. П. Ошкадеров, П. О. Андрущик, В. А. Швитай, В. В. Яремчук, *Порошковая металлургия*, № 1: 23 (1986).
19. S. Siegel, C. Lesza, and E. Muller, *Neve Hutte*, **22**, No. 1: 26 (1978).
20. W. Kreher, S. Siegel, C. Lesza, *VI Int. Pulvermetallurgische Lagung in der DDR* (Dresden: 1977), Bd. 1, s. 13.1.
21. G. Pusch, *Neve Hutte*, **17**, No. 4: 239 (1972).
22. Л. О. Андрущик, О. Н. Балакшина, Ю. В. Корнюшин, С. П. Ошкадеров, В. А. Швитай, *Металлофизика*, **9**, № 2: 32 (1987).
23. Ю. В. Корнюшин, *Процессы переноса в реальных кристаллах во внешних полях* (дис. ... д-ра физ.-мат. наук) (Киев: 1981).
24. U. V. Kornyuschin, *J. Mater. Sci.*, **17**, No. 12: 3423 (1982).
25. В. А. Ивенсен, *Кинетика уплотнения металлических порошков при спекании* (Москва: Металлургия: 1971).
26. И. М. Кидин, *Физические основы электротермической обработки металлов и сплавов* (Москва: Металлургия: 1969).
27. Л. О. Андрущик, О. Н. Балакшина, В. Гермель, С. Зигель, С. П. Ошкадеров, *Порошковая металлургия*, № 1 (1991).
28. В. Гермель, Л. О. Андрущик, С. П. Ошкадеров и др., *Физическая природа процессов при электроспекании* (Препринт ИМФ 5.86) (Киев: 1986).
29. В. Гермель, Л. О. Андрущик, С. П. Ошкадеров и др., *Порошковая металлургия*, **1**: 40 (1987).
30. L. O. Andrushik, O. N. Balakshina, and S. P. Oshkaderov, *XIII-th Conference of Applied Crystallography* (Poland: 1988), vol. 2, p. 330.
31. L. O. Andrushik, U. V. Kornyushin, and S. P. Oshkaderov, *Science of Sintering*, **21**, No. 1: 3 (1989).
32. Л. О. Андрущик, О. Н. Балакшина, С. П. Ошкадеров и др., *Порошковая металлургия*, № 2: 35 (1987).
33. Л. О. Андрущик, О. Н. Балакшина, С. П. Ошкадеров и др., *Адгезия расплавов и пайка материалов* (Киев: Наукова думка: 1986), вып. 21, с. 48.
34. Л. О. Андрущик, О. Н. Балакшина, С. П. Ошкадеров и др., *Электрофизические технологии в порошковой металлургии: Сб. научных трудов* (Киев: ИПМ АН УССР: 1989), с. 96.
35. Л. О. Андрущик, О. Н. Балакшина, С. П. Ошкадеров, *Порошковая металлургия*, № 3: 34 (1990).
36. *Handbook of Thermophysical Properties of Solid Materials. Elements* (New-York: The Machilean Company: 1961).
37. Л. О. Андрущик, Ю. В. Корнюшин, С. П. Ошкадеров, М. Ляшук, Э. Дудрова, М. Кабат, М. Кабатова, М. Шлесар, *Металлофизика*, **12**, № 10: 110 (1990).
38. Yu. Kornyusin, *Science of Sintering*, **36**: 43 (2004).
39. Л. О. Андрущик, Э. Дудрова, С. П. Ошкадеров, И. Кабанова, *Порошковая металлургия*, № 7–8: 13 (1997).

40. Л. О. Андрущик, С. П. Ошкадеров, *Порошковая металлургия*, № 7–8: 16 (2003).
41. Л. О. Андрущик, С. П. Ошкадеров, В. І. Курпас, *Металознавство та обробка металів*, № 2: 40 (2005).
42. Л. О. Андрущик, А. П. Шпак, С. П. Ошкадеров, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, 2, вип. 4: 1331 (2005).
43. Л. О. Андрущик, А. П. Шпак, С. П. Ошкадеров, В. І. Курпас, *Металознавство та обробка металів*, 2 (2006).