

УДК 621.762

А.В. Мазеин, К.Л. Саенков**A.V. Mazein, K.L. Saenkov**

Пермский национальный исследовательский политехнический университет
Perm National Research Polytechnic University

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ СПЕКАНИЯ В ПОРОШКОВЫХ СИСТЕМАХ ЖЕЛЕЗО – НИКЕЛЬ С НАНОДИСПЕРСНЫМ ПОРОШКОМ НИКЕЛЯ

RESEARCH ENERGY ACTIVATION OF SINTERING IN POWDER SYSTEMS IRON – NICKEL WITH ADDITION NANOSTRUCTURED NICKEL POWDER

Приведены результаты исследования энергии активации в системах железо – никель с нанодисперсным порошком никеля. Вычислена энергия активации спекания. Рассмотрена зависимость величины энергии активации от дисперсности никеля и режима спекания. Исследованы процессы усадки при плазменно-искровом спекании.

Ключевые слова: нанопорошки, структура, железо, никель, плазменно-искровое спекание, энергия спекания, активация спекания.

The paper presents results of a study activation energy of in the iron – nickel with nanostructured nickel powder. Calculated activation energy of sintering. Dependence the activation energy on the dispersion of nickel and the sintering conditions. The processes of shrinkage spark plasma sintering.

Keywords: nanopowders, structure, iron, nickel, spark plasma sintering, sintering energy, activation of agglomeration.

Разработку новых материалов и технологий их получения и обработки в настоящее время относят к ключевым аспектам основы экономической мощи и обороноспособности государства. Одним из приоритетных направлений развития современного материаловедения являются наноматериалы и нанотехнологии.

Одну из важных позиций в получении наноструктурированных материалов занимает порошковая металлургия. Технологии порошковой металлургии используются для получения и консолидации нанодисперсных порошков,

а также получения из них изделий. Получение материалов с наноструктурой позволяет повысить свойства уже используемых материалов и создавать новые с улучшенными свойствами.

Спекание – это важный технологический процесс порошковой металлургии, при котором в основном и происходит получение требуемых свойств материала. Процессы, происходящие при спекании, имеют сильное влияние на формирование структуры и свойств материала.

Цель работы – исследование кинетики спекания и энергии активации спекания порошковых систем железо – никель.

Методика исследования. Образцы для исследований энергии активации в системе железо – никель готовились с использованием порошков железа ВМ с размером частиц 3–9 мкм, никеля карбонильного ПНК УТ-3 с размером частиц 3–5 мкм, нанодисперсного никеля, восстановленного из соли $(\text{NiNO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (размер частиц 40–60 нм) [1].

Были спрессованы образцы для ТМА-анализа диаметром 6,8 мм и образцы для плазменно-искрового спекания диаметром 20,4 мм. ТМА-анализ проводился при температурах 900–1100 °С в течение 3 ч с изотермической выдержкой 1 ч.

Для спекания образцов в системах порошков железо – никель использовали установку искрового плазменного спекания Dr. Synter SPS-1050b в атмосфере аргона при температуре 900 °С и давлении 30 МПа с выдержкой 5 мин. Производили расчеты энергии активации по формуле Ивенсона [2]:

$$V = V_n(qmt + 1)^{-1/m}.$$

Необходимо было рассчитать коэффициенты q и m . Расчеты коэффициента m проводили по выведенной формуле [2]:

$$((V_n/V_2) - 1)^m / ((V_n/V_1) - 1)^m = t_2/t_1,$$

где $V_n = V_c/V_n$, V_n – объем пор до спекания, V_c – объем пор в начале изотермической выдержки; V_1 и V_2 – V_n для t_1 и t_2 .

Результаты исследования. Пористость образцов спеченных плазменно-искровым спеканием снизилось с 30 до 1,9–3,9 % что указывает на незначительный эффект от активации спекания путем добавления нанодисперсных порошков. Пористость при спекании в процессе термомеханического анализа снизилась до 3,3–15,1 %, ощутимая разница в показаниях может быть вызвана фазовым переходом α – γ -Fe при изменении режима ТМА (табл. 1).

Особенности механизма плазменно-искрового спекания дают возможность получать практически беспористую заготовку. По результатам термомеханического анализа были сделаны расчеты коэффициентов и энергии активации (табл. 2). Коэффициент m отражает интенсивность снижения скорости сокращения объема пор. Коэффициент q показывает скорость относительного сокращения объема пор в момент начала изотермической выдержки. Коэффици-

коэффициент αN показывает величину концентрации несовершенств в начале изотермической выдержки [2]. Коэффициент m увеличивается в случае добавления нанодисперсного никеля, что указывает на снижение интенсивности спекания по сравнению с интенсивностью при использовании микродисперсного порошка никеля. Коэффициент q в случае добавления нанодисперсного никеля увеличивается при увеличении температуры изотермической выдержки от 900 до 1100 °С. В случае добавления нанодисперсного порошка никеля в шихту наблюдается повышение энергии активации спекания. Изменение величин q и m , повышение энергии активации указывают на торможение процесса усадки. Причиной этого мог стать фазовый переход α -фазы железа в γ -фазу, где диффузионные процессы в сравнении с α -модификацией проходят медленнее. Также могла повлиять высокая дефектность на границе зерен с нанодисперсным никелем, что подтверждается ростом коэффициента αN , а малый размер зерна нанодисперсного порошка никеля мог повлиять на движение дислокаций через границу зерна.

Таблица 1

Плотность и пористость образцов (до и после спекания, верхняя и нижняя строка соответственно)

SPS:	ρ , г/см ³	П, %
+Ni микродисперсный (м)	5,45	32,7
	7,77	3,9
+Ni нанодисперсный (м)	5,62	30
	7,93	1,9
TMA:		
+Ni карбонильный (к), 900 °С	4,94	39
	6,85	15,1
+Ni (к), 1100 °С	4,72	41,7
	7,8	3,3
+Ni (н), 900 °С	4,98	38,4
	7,45	7,7
+Ni (н), 1100 °С	5,24	35,3
	7,6	5,8

Таблица 2

Результаты расчетов коэффициентов и энергии спекания

	m	q , ч ⁻¹	αN , ч ⁻¹	E_a , Дж/моль
+Ni (к), 900 °С	8,1	0,17	639	45 915
+Ni (к), 1100 °С	5,85	1,69	1424	
+Ni (н), 900 °С	10,5	1,97	2744	70 948
+Ni (н), 1100 °С	6,2	0,37	5393	
+Ni (к)	36,2	0,05		
+Ni (н)	28,8	0,03		

На графиках (рис. 1–4) показаны зависимости температуры и усадки прессовок от времени. Красным выделен график зависимости температуры от времени, из которого следует, что нагрев образца до температуры выдержки происходил в течение 1 ч, затем следовала изотермическая выдержка длительностью 1 ч.

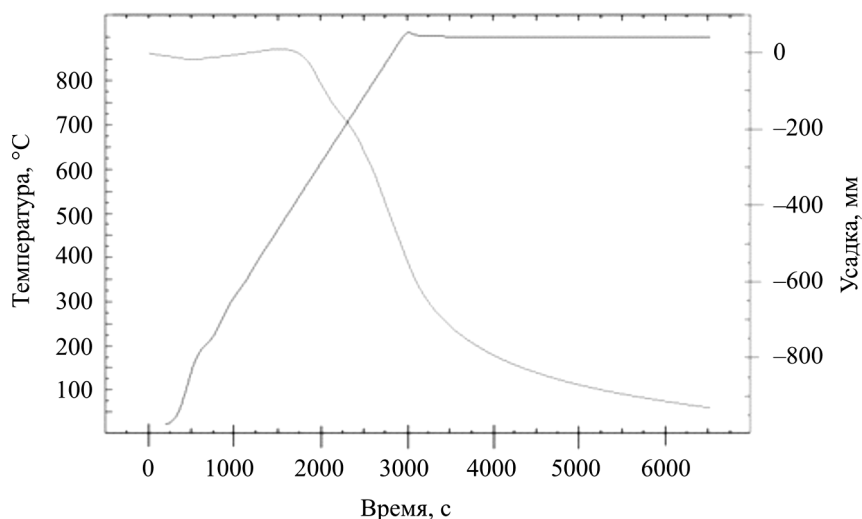


Рис. 1. Зависимость температуры и усадки прессовок от времени для системы железо – карбонильный никель, 900 °C

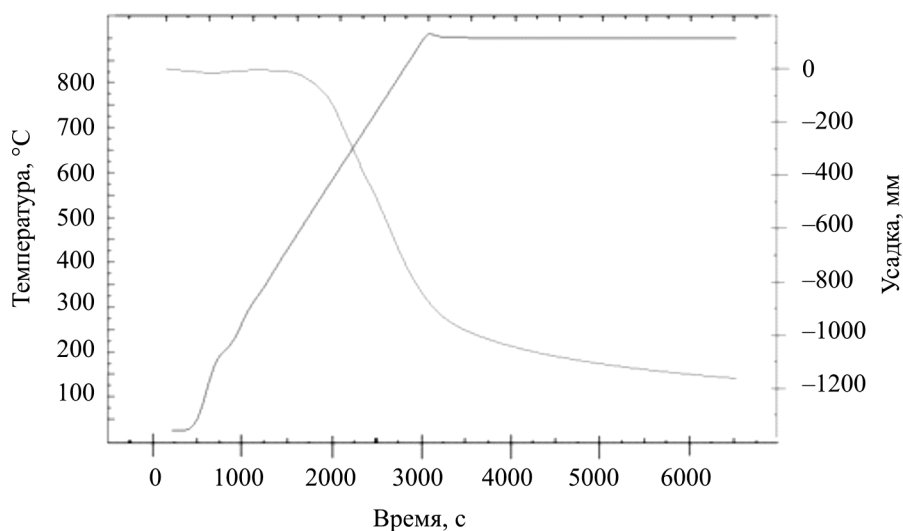


Рис. 2. Зависимость температуры и усадки прессовок от времени для системы железо – нанодисперсный никель, 900 °C

Для вычисления коэффициентов и энергии спекания берутся показания усадки в течение изотермической выдержки. Вычисляется относительный объем пор в начале изотермической выдержки, по истечении половины времени и в конце выдержки. Полученные данные используются в формуле Ивенса для расчета энергии активации (см. табл. 2). На рис. 2–4 наблюдается более сильная усадка по сравнению с рис. 1, что подтверждает правильность расчетов пористости табл. 1.

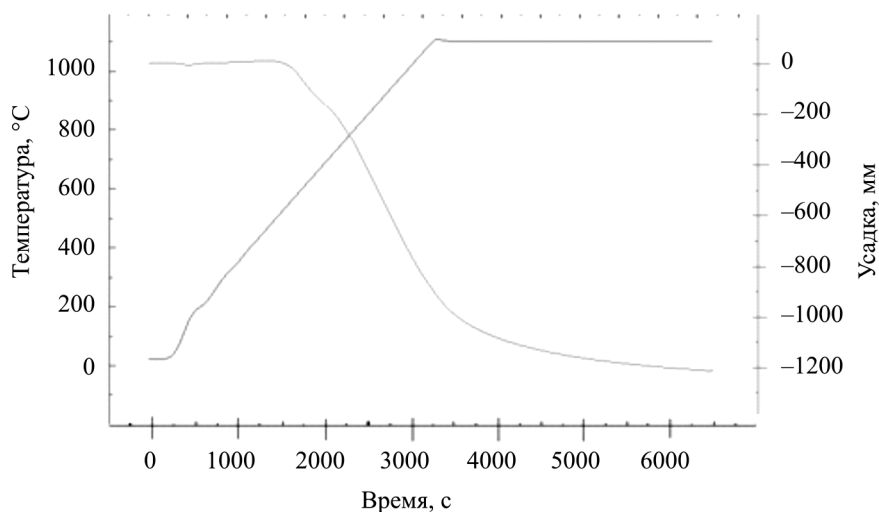


Рис. 3. Зависимость температуры и усадки прессовок от времени для системы железо – карбонильный никель, 1100 °C

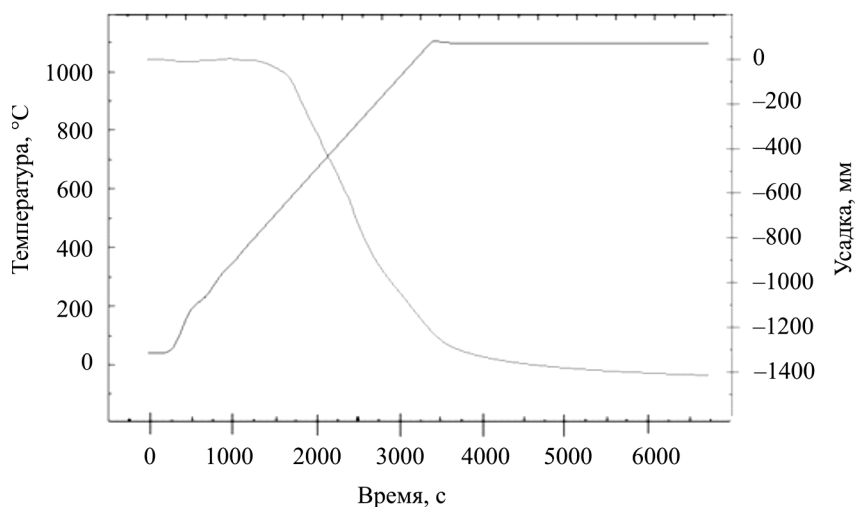


Рис. 4. Зависимость температуры и усадки прессовок от времени для системы железо – нанодисперсный никель, 1100 °C

Таким образом, проведены исследования порошковых сталей состава Fe + 31 % Ni + 0,38 % C. По полученным данным термомеханического анализа вычислена энергия активации спекания. При спекании образцов с добавлением нанодисперсного никеля наблюдается повышение энергии активации. Это может быть вызвано тем, что спекание проходит при температурах фазового перехода α - γ -Fe. В γ -Fe диффузионные процессы проходят медленнее по сравнению с α -железом. Также на повышение энергии активации могла повлиять высокая дефектность кристаллической структуры нанопорошка никеля и малый размер зерна.

Список литературы

1. Исследование процесса получения наноразмерных порошков никеля и железа методом восстановления водородом из солей / С.А. Оглезнева, В.Я. Буланов, Ю.В. Концевой, И.Э. Игнатьев // Металлы. – 2012. – № 4. – С. 115–120.
2. Ивенсон В.А. Феноменология спекания. – М.: Металлургия, 1985. – 249 с.

Получено 10.04.2015

Мазин Антон Владимирович – магистрант, ПНИПУ, МТФ, гр. МНТ-13-1м, e-mail: frost-blablaba@mail.ru.

Саенков Константин Леонидович – магистрант, ПНИПУ, МТФ, гр. МНТ-13-1м, e-mail: severskl@mail.ru.