

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ Н-СЛОЕВ С ПОРОШКАМИ ЖЕЛЕЗА.

В. Ю. Карпов*, д. т. н., проф., **А. В. Толстенко****, **В. В. Карпов***

**Национальная металлургическая академия Украины,*

***Днепропетровский государственный аграрный университет.*

Введение

Обнаруженное явление возникновения водородонасыщенных метастабильных подвижных зон в полиморфных металлах (Открытие №313) дало толчок к исследованиям взаимодействия водорода с металлами при циклическом изменении температуры (термоциклическая обработка – ТЦО) металла вблизи его критических точек. Водородонасыщенные зоны (Н-слои) представляют собой слои металла на границе двух фаз при полиморфном превращении. За счет различия растворимости водорода в фазах (для железа - γ и α фазы) Н-слои при определенных условиях насыщаются до очень высоких концентраций водорода (10 и более ат.%). Такое пресыщение водородом существует только при движении границы фронта превращения. При остановке превращения эта зона рассасывается ввиду высокой подвижности водорода при высоких температурах. Свойства металла в Н-слое изменяются и приближаются к свойствам вязкой жидкости, что приводит к проявлению эффекта самопроизвольной деформации. Эффект за один цикл нагрев-охлаждение не велик, при повторении десятки раз накапливается и становится весьма заметен. Движение Н-слоя по монолитному металлу приводит к захвату дислокаций и вакансий, которые переносятся в центр образца (при радиальном движении) или на один из его краев (при продольном движении Н-слоя) [1]. При этом наблюдается увеличение дефектности металла в зоне распада Н-слоя и эта дефектность растет вплоть до образования макро дефектов в виде пор.

Эти исследования проводились на плотном металле. В связи с этим интересно было изучить взаимодействие Н—слоев с порошковыми металлами, которые представляют собой заведомо высоко дефектные материалы.

Взаимодействие водорода с порошками железа

Образцы для экспериментов приготавливались в виде брикетов из порошкового железа марок ПЖ-3, ПЖ-4. Порошки рассеивались по крупности на две фракции 0-200 мкм и 300-700 мкм и прессовались в пресс-форме без применения каких-либо связующих веществ. Для получения брикетов различной конечной пористости и размеров при их постоянном диаметре 15мм прессование проводили при различных нагрузках. Исходная пористость образцов находилась в пределах 20 - 35%. Образцы предварительному спеканию не подвергались. Для части экспериментов образцы из порошка не прессовались, а использовалась их свободная засыпка в керамическую форму. Пористость образца при этом составляла 55-60%.

В результате экспериментов ожидалось, что ТЦО образца из порошка в водороде ускорит процессы его спекания при более низких температурах.

Для определения влияния факторов на процесс спекания эксперименты проводились с использованием математического планирования по трем основ-

ным параметрам: скорость охлаждения (интервал 0,5-5К/с), давление водорода (диапазон 0,1 – 5 МПа), интервал температур термоциклирования (1000 – 1300 К). Функцией отзыва служила конечная пористость образца.

Эксперименты показали, что для увеличения плотности образца необходимо:

- смещение интервала температур циклирования в высокотемпературную область α - γ превращения;
- увеличение давления водорода;
- снижение скорости охлаждения образца.

Полученные параметры режима спекания в общих чертах хорошо согласуются с теорией Н-слоя [2] и характером его взаимодействия с монокристаллическими металлами. Однако тенденция к снижению скорости охлаждения непонятна, так как для формирования Н-слоя в мелких частицах порошка необходимо увеличение скорости движения межфазной границы. Получается, что для увеличения плотности спеченных порошков необходимо снижать возможность зарождения Н-слоев. С другой точки зрения такой вывод вполне логичен, так как при образовании и движении Н-слоев образуются высоко дефектные области в образце, особенно в центральной его части. Из этих рассуждений следует, что если стремиться сформировать Н-слой в порошковом материале, то это приведет к росту его пористости. Этот вывод был подвергнут экспериментальной проверке. Все параметры режима ТЦО порошковых образцов были скорректированы для получения их максимальной пористости.

Было установлено, что существует область параметров ТЦО, при которых происходит интенсивное увеличение пористости металла. Образец буквально «распухает», увеличивая свой объем в 1,5-2,5 раза (рис.1). Форма частиц металла трансформируется из сферической и дискообразной в волокнообразную (рис.2). Подобная форма частиц без четких границ прослеживается по всему объему образца и отличается от его традиционной структуры.

Установлено, что с началом процесса ТЦО, когда частицы порошка связаны между собой чисто механически - спрессованы, образующиеся Н-слои практически не оказывают влияния на процесс спекания. После взаимного спекания частиц по точкам контактов взаимодействие Н-слоев с частицами порошка меняется.

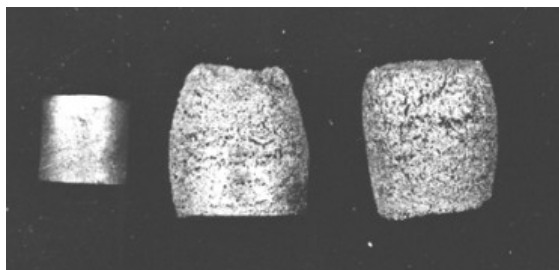


Рис. 1. Изменение вида порошковых образцов до и после ТЦО в водороде (100 термо циклов)

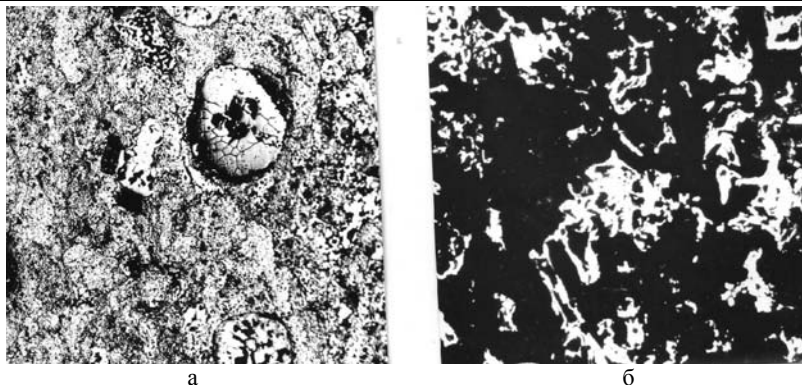


Рис. 2. Изменение микроструктуры порошка а – до ТЦО в водороде, б – после ТЦО (100 термо циклов), x200

Образование Н-слоев при спекании пойдет интенсивнее за счет уменьшения поверхности границ частиц и увеличения их объема. Н-слой, подходя к границе частицы порошка, распадется там, где есть свободная поверхность, а по точкам контакта, где произошло сращивание частиц, он пройдет в следующее зерно. При этом время жизни Н-слоев увеличивается, что приведет к более интенсивному деформированию частиц металла. Поскольку на этой стадии размер частиц соизмерим с размером пор, то деформация частиц по объему идет более равномерно. Учитывая хаотичное расположение пор и контактов между зернами, деформация каждой частицы идет в своем направлении, что в итоге приводит к распуханию образца.

На этой стадии процесса большую роль играет поровое пространство. Оно формирует направление движения Н-слоев по двум факторам:

- поровое пространство является стоком для водорода из Н-слоев;
- поровое пространство формирует теплоотвод от соседних частиц и определяет направление движения Н-слоев, а также деформацию частиц порошка (рис.3).

Для проверки предложенного механизма деформации была проведена серия экспериментов с различным числом термоциклов при постоянных прочих условиях (рис. 3.). Выяснено, что после первых термоциклов наблюдается некоторая усадка образца (до 1-1,5%), а затем брикет начинал увеличиваться в размерах практически прямо пропорционально числу термоциклов. При этом пустоты между порами увеличиваются, а частицы порошка трансформируются в волокнообразные. Хотя строение волокон поликристаллическое, их границы в микроскопе не просматриваются (рис.2 б).

Подобные эксперименты были проведены с порошками фракцией 300—700 мкм при тех же условиях. Оказалось, что процесс их распухания идет нестабильно, часто образцы имеют разрывы на поверхности, внутренняя макроструктура неоднородна. Анализ факторов эксперимента позволил сделать следующие выводы:

- - при изготовлении образцов из крупного порошка (300—700 мкм) его частицы имеют меньшую степень контакта между собой;
- - частицы порошка достаточно велики, поэтому в начале термоциклирования внутри их возможно образование Н—слоев и пластическая деформация частиц.

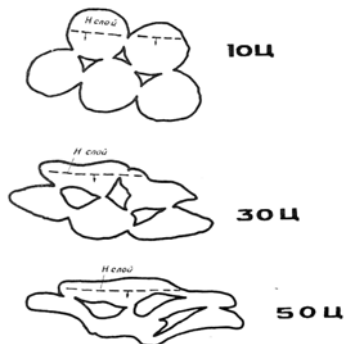


Рис. 3. Вероятный механизм деформации частиц порошка под действием Н – слоев.

К моменту деформации процесс спекания только начался и частицы порошка еще не успели соединиться между собой. Их пластическая деформация в произвольном направлении приводит к ослаблению и даже разрыву контактов между одними частицами и усилению с другими. Это снижает однородность движения фронта полиморфного превращения, что отражается на равномерности процесса распухания и макро однородности образца.

Следовательно, существует некоторый оптимальный размер частиц, изделия из которых будут равномерно деформироваться - распухать при оптимальных параметрах процесса и их структура будет достаточно однородна.

Этот вывод хорошо согласуется с расчетами размерного фактора образца при самопроизвольной деформации железа, сделанными Я.Е.Гегузиным с сотрудниками [3]. Согласно их расчетам, критический размер частиц, в которых возможна деформация за счет образования Н-слоя, равен:

$$L = T_f \times V_T / bq (\nabla T)^2, \quad (1)$$

где: L – критический размер, определяющий необходимую для формоизменения фазовую поверхность, T_f – температура фазового превращения, V_T – скорость нагрева, охлаждения образца, b – эффективная подвижность фазовой границы, q – тепловой эффект фазового превращения, ∇T – градиент температуры в образце.

Для условий наших экспериментов: $V_T = 2\text{К/с}$; $T_f = 1200\text{К}$; $q = 1,5 \times 10^{-21}$ Дж; $b = 8 \times 10^{19}$ м/с • Дж; $\nabla T = 6 \times 10^3$ К/м. Расчеты дали критический размер частицы – $L = 5,5 \times 10^{-4}\text{м} = 550$ мкм. Следовательно, минимальный размер сферической частицы, в которой возможно зарождение Н-слоя при данных условиях, должен быть порядка 550 мкм. Эти данные хорошо согласуются с полученными экспериментальными результатами. Для мелкой фракции порошка (до 200 мкм) необходимо время для спекания в более массивные образования, которые начнут деформироваться под действием Н-слоя. Естественно, что за

это время связь между отдельными частицами порошка станет достаточно прочной. Порошки крупной фракции (300-600 мкм) начинают деформироваться сразу с началом термоциклирования, когда взаимное спекание частиц еще не произошло или только началось. Это и приводит к нарушению однородности межфазной границы и равномерности процесса распухания. Образование волокнообразной структуры частиц порошка образцов так же связано с процессом спекания их между собой. Частица получается закрепленной в нескольких точках контактов с другими частицами и может деформироваться только между ними. При этом любой вид деформации - сжатие или растяжение приведет к вытягиванию одних частиц и сжатию других. Растяжение вызывает утончение частиц и прекращение деформации за счет Н-слоя, а сжатие приводит к интенсивной деформации. Деформация частиц порошка в разных плоскостях приводит к эффекту равномерного распухания и трансформации частиц в волокнообразную форму.

Эксперименты на монолитных образцах показали, что Н-слои очищают металл от дефектов по пути своего движения. Образцы из порошка также подверглись ТЦО для проверки этого вывода. В тигель засыпался порошок железа, насыпная пористость порошка - 51-52%. После спекания в образце образовалась зона с пористостью 5-10% (рис.4.). Анализ условий ТЦО показал, что эта зона образуется в месте зарождения и максимальной скорости движения Н-слоев. Увеличение скорости охлаждения приводило к увеличению размеров этой зоны, а снижение к уменьшению и даже к исчезновению. Этот эксперимент подтверждает возможность захвата и переноса Н-слоем дефектов в порошке металла. На это указывают и эксперименты, при которых внутри порошкового образца образовывались макропустоты (рис.4).

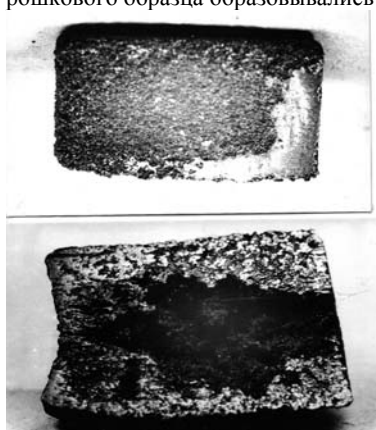


Рис. 4. Вид уплотненного слоя и макро-пустот в порошковых образцах после ТЦО в водороде.

Исследование механических свойств спеченных брикетов показали, что образцы, термоциклированные в водороде, имеют более высокую (на 10-30%) пластичность по сравнению с образцами, спеченными при изотермической выдержке и более высоких температурах [4]. Время спекания образцов в 1,5-2 раза меньше, а температура на 250-400К ниже, чем традиционные режимы.

Остальные параметры образцов практически одинаковы.

Обнаруженный эффект «распухания» порошковых материалов из железа может служить основой для технологии получения изделий с заданной пористостью без усадки в процессе спекания. Материалы с высокой пористостью и волокнообразной структурой могут найти применение в качестве нетканых фильтров для фильтрации не агрессивных по отношению к железу газов и жидкостей. При проведении химико-термической обработки полученных изделий или заготовок из порошков возможно преобразование их в обычные или легированные стали и сплавы. В этом случае материал приобретает более высокие эксплуатационные свойства.

Выводы:

- доказана возможность образования Н-слоев в порошковых материалах низкой плотности и активное взаимодействие с макро дефектами структуры, изменение ее параметров;

- изменяя параметры спекания с использованием ТЦО в водороде можно влиять на конечную пористость изделия: снижать до 5-7%, увеличивать до 60-70%;

- использование термоциклирования при спекании порошковых материалов сокращает время и снижает температуру спекания;

- структура спеченных изделий из порошков при термоциклировании переходит в волокнообразную без видимых границ зерен;

- полученные пористые изделия можно использовать в качестве фильтров органических жидкостей (масла, топливо), облегченных изделий, работающих в неагрессивной для железа среде;

- возможно получение достаточно прочных и стойких к окружающей среде пористых материалов после химико-термической обработки исходных порошковых заготовок, подвергнутых термоциклированию в среде водорода.

Использованная литература

1. Карпов В.Ю. Влияние водорода на реологическое поведение полиморфных металлов // Докт. дис. Днепропетровск, 1991, 195 с.
2. Карпов В. Ю., Толстенко А.В. Особенности образования водородонасыщенных зон в железе и железоуглеродистых сплавах// Физика металлов и материаловедение, 1990. №7. С. 94-99.
3. Гегузин Я.Е., Кибец В.И.,Чеканов М.И. Влияние направления $\alpha - \gamma$ превращения на ползучесть поликристаллического железа.// Физика металлов и материаловедение, 1980. т.49,- вып.5, С. 1088 – 1092.
4. Карпов В. Ю. Фізико-механічні властивості газарів // ФХММ, №5, 2007р.