

Глава 12

ДИФФУЗИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ СПЕКАНИИ ПОРОШКОВЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ И АНТИФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Л.Н. ДЬЯЧКОВА, Л.Ф. КЕРЖЕНЦЕВА

Порошковые материалы используются практически в любой области техники, и объем их применения непрерывно расширяется. К таким материалам относятся современные конструкционные, антифрикционные, фрикционные материалы, материалы медицинского назначения и другие, в том числе полученные с применением инновационных технологий (наноматериалы) на основе железа, меди, титана, алюминия, тугоплавких соединений и т.д. Наиболее востребованы и освоены в промышленности порошковые материалы на основе железа [1, 2]. Общее потребление железных порошков для различных деталей за последние два десятилетия возросло практически в два раза.

Типовыми деталями конструкционного назначения, изготавливаемыми методами порошковой металлургии, являются шестерни, звездочки, кулачки, накладки, корпуса, кольца, шайбы, крышки, фланцы, колпачки, заглушки, рычаги и др. Порошковые антифрикционные материалы применяются для изготовления деталей узлов трения – подшипников скольжения, распорных втулок, колец, торцевых уплотнений, шайб, подпятников, поршневых колец и др.

Спекание является одной из основных технологических операций порошковой металлургии. При спекании происходят сложные физические и физико-химические процессы, в том числе диффузия, играющая основополагающую роль при формировании структуры и эксплуатационных свойств порошковых изделий, особенно из многокомпонентных материалов.

Большой вклад в развитие теории и практики процессов спекания и их влияния на структуру и свойства порошковых материалов внесли Гегузин Я.Е., Пинес Б.Я., Скороход В.В., Федорченко И.М., Радомысльский И.Д., Анциферов В.Н., Ермаков С.С., Шатт В., Роман О.В., Витязь П.А., Гуляев И.А. и многие другие. Во второй половине XX века был выпущен ряд монографий, посвященных исследованию структуры порошковых материалов на основе железа [3-7].

В настоящее время расширились возможности исследования структуры материалов за счет новых методик и аппаратуры. Это позволило авторам представить результаты исследований, проведенных на современном оборудовании.

В работе освещены вопросы диффузионного взаимодействия компонентов и структурообразования при спекании порошковых конструкционных и антифрикционных материалов на основе железа.

Современные методы исследования процессов диффузии при спекании порошковых материалов.

Основным методом изучения структуры микроуровня материалов, в том числе и порошковых, является световая (оптическая) микроскопия. С ее помощью определяются размер зерен, количество, размер и форма отдельных фаз, распределение неметаллических включений. Для выявления субструктуры и распределения дисперсных добавок используют электронную микроскопию (РЭМ и ПЭМ), а добавок наноуровня – атомно-силовую микроскопию.

Для выявления качественного и количественного распределения элементов в структуре используется сканирующие электронные микроскопы с микрорентгеноспектральными анализаторами, которые позволяют производить съемку в отраженных электронах и характеристическом рентгеновском излучении в точке, по линии и по площади. Результаты микрорентгеноспектрального анализа представляются в виде спектра, линии сканирования, карты элементов. В настоящее время карты показывают распределение нескольких элементов в цветном изображении различными цветами.

Для изучения диффузионной подвижности атомов легирующих элементов в порошковых сталях используется метод радиометрического послойного анализа с измерением интегральной радиоактивности образцов при последовательном снятии слоев. Этот метод основан на возможности определения концентрации диффундирующего вещества в зоне диффузии по интенсивности излучения, испускаемого изотопами легирующих элементов, химические и физические свойства которых практически идентичны свойствам элементов.

В настоящее время известно несколько сот радиоактивных изотопов, однако в качестве меченных атомов используются только несколько десятков, в частности, изотопы: C^{11} , C^{14} , N^{13} , O^{15} , Na^{22} , Na^{24} , P^{32} , S^{35} , Ca^{45} , Ni^{63} , Cr^{51} , Fe^{59} , Co^{60} , Co^{64} .

Наиболее удобным является измерение интенсивности излучения счетчиком Гейгера – Мюллера.

Распределение концентрации легирующего элемента описывается уравнением, справедливым для диффузии из бесконечно тонкого слоя [8]

$$C(x, \tau) = \frac{q}{2\sqrt{\pi D \tau}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D\tau}\right), \quad (1)$$

где q – количество диффундирующего вещества;

τ – время диффузии (продолжительность спекания);

x – координата расстояния.

Коэффициент диффузии определяется по формуле

$$D = \frac{0,1086}{\tau \cdot \operatorname{tg} \beta}, \quad (2)$$

где β – угол наклона прямой, построенной в координатах $\lg C - f(x^2)$.

Величины эффективных коэффициентов диффузии, рассчитанные таким образом, отражают результат совместного действия объемной и граничной диффузии. В случае применения радиоактивных изотопов вместо концентрации подставляют пропорциональную ей величину интенсивности радиоактивного излучения (I), измеренную в единицах импульсы/мин.

Наглядное распределение легирующих элементов в основе материала дает метод авто-радиографии, который заключается в том, что образец, содержащий радиоактивный изотоп, приводят в контакт с фотографической эмульсией. Излучение изотопа воздействует на те участки эмульсии, в контакте с которыми он находится. При исследовании процессов диффузии в порошковых материалах на поверхность исследуемого образца наносят слой радиоактивных изотопов, проводят спекание, делают косой срез образца, и поверхность среза приводят в контакт с фотопленкой. После выдержки измеряют плотность почернения на микрофотометре, считая, что она пропорциональна концентрации радиоактивного изотопа.

Вспомогательным методом выявления распределения легирующих элементов в основе является дюрOMETРИЧЕСКИЙ анализ.

Общие закономерности спекания порошковых материалов.

При спекании порошковых материалов происходит удаление газов, адсорбированных на поверхности частиц, возгонка различных примесей, снятие остаточных напряжений на контактных участках между частицами и в самих частицах, восстановление оксидных пленок, перестройка поверхностного слоя в результате диффузии и переноса металла с одних мест в другие, рекристаллизация и т.д. Важными процессами при спекании являются качественные и количественные изменения межчастичных контактов и границ. Межчастичные границы резко отличаются от межзеренных границ по составу и строению. Они значительно шире, насыщены порами и являются скоплениями различного рода дефектов структуры, примесных атомов, оксидов, силикатов и т. п., а соседние частицы, разделенные этими границами, отличаются значительной кристаллографической разориентировкой. Если в начале спекания межчастичные границы имеют большую протяженность и контакт между частицами в основном представляется в виде оксидных пленок, то с повышением температуры спекания межчастичный контакт из оксидного превращается в металлический и за счет сращивания частиц происходит его рост, а также изменение соотношения между порами и объемом металла в сторону уменьшения объема пор.

Согласно теории спекания порошковых материалов, основанной на процессах диффузии вакансий и диффузионно-вязкого течения металла частиц, следует, что процесс спекания состоит из трех стадий [9]:

- взаимного припекания частиц, сопровождающегося увеличением площади контакта между частицами и стягиванием их между собой. На этой стадии частицы сохраняют свою струк-

ДИФфуЗИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ СПЕКАНИИ ПОРОШКОВЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ И АНТИФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

турную индивидуальность, а их межчастичные границы практически сохраняют исходное состояние;

- образования единого пористого тела, представляющего собой совокупность беспорядочно перемежающихся участков металла и пор. Поры на этой стадии спекания в основном сообщаются между собой, а межчастичные исходные границы изменяют свою форму по отношению к состоянию после прессования;

- уплотнения объема металла за счет уменьшения общей пористости и образования изолированных пор.

На последней стадии наблюдается интенсивный рост контактов между частицами и их качественное изменение, связанное с образованием металлической связи между частицами, которая, в зависимости от условий спекания и природы металла, проявляется в образовании «мостиков» между частицами либо сплошных контактов с металлической связью. Образование металлической связи способствует усадке, собирательной межчастичной рекристаллизации и слиянию отдельных частиц в единое тело.

Первые стадии спекания начинаются с процессов возврата, протекающих при низких температурах (до 300 °С). Повышение температуры до 0,35-0,4 $T_{пл}$ приводит к рекристаллизации внутри отдельных частиц порошка. При этом границы частиц сохраняются и структура представляет собой конгломерат поверхностно-деформированных хорошо различимых частиц, разделенных между собой границами и порами (рис. 1 а). Нагрев до более высоких температур – 0,4-0,5 $T_{пл}$ сопровождается межчастичной собирательной рекристаллизацией, при которой отдельные частицы растут за счет уменьшения других. Межчастичная рекристаллизация начинается после восстановления оксидов на поверхности частиц и образования металлической связи между ними. Развитие межчастичной рекристаллизации в высокотемпературной области приводит к исчезновению границ между частицами и межзеренные границы оказываются расположенными произвольно и не связаны с начальным расположением границ между исходными частицами порошка (рис. 1 б).

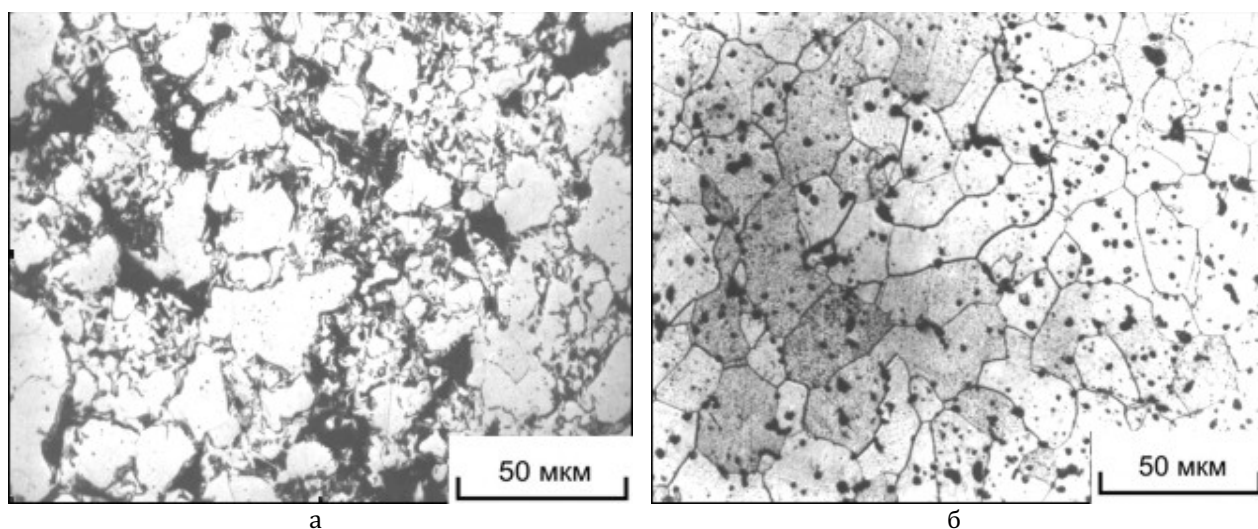


Рис. 1. Микроструктура порошкового железа, спеченного при температурах 800 °С (а) и 1250 °С (б). Травлено

Характерной особенностью порошковых материалов по сравнению с компактными является пониженная склонность к росту зерен при нагреве, которая с увеличением пористости уменьшается. Низкая склонность к росту зерна при высоких температурах объясняется наличием пор и неметаллических включений, препятствующих росту зерен аналогично действию гетерогенных включений в компактных сталях. Повышение температуры нагрева и увеличение времени выдержки способствует росту зерна, но в значительно меньшей степени. При длительных

выдержках и высоких температурах, когда начинается процесс сфероидизации и обособления пор, их тормозящее действие снижается и начинается быстрый рост зерна.

Большое влияние на процесс спекания оказывают аллотропические превращения (для железа $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -превращение), при которых происходит изменение структуры материала - образование мелких зерен (аустенита внутри крупных ферритных зерен) и с повышением температуры спекания их рост (рис. 2).

На формирование структуры и свойств при спекании большое влияние оказывают характер контакта между исходными частицами порошковых компонентов и процесс его качественного изменения [10]. Если после прессования между частицами контакт в основном оксидный, а доля металлического контакта мала, то при нагревании за счет восстановления оксидов протяженность металлического контакта увеличивается. Дальнейший нагрев и изотермическая выдержка при спекании активизируют контактные поверхности. Это приводит к объемному взаимодействию с возникновением прочных связей. Таким образом, при спекании однородных частиц важную роль играют рекристаллизационные процессы, а при спекании разнородных – гетеродиффузия. При развитии процессов гетеродиффузии большое значение приобретают активность атомов компонентов и скорость их диффузии.

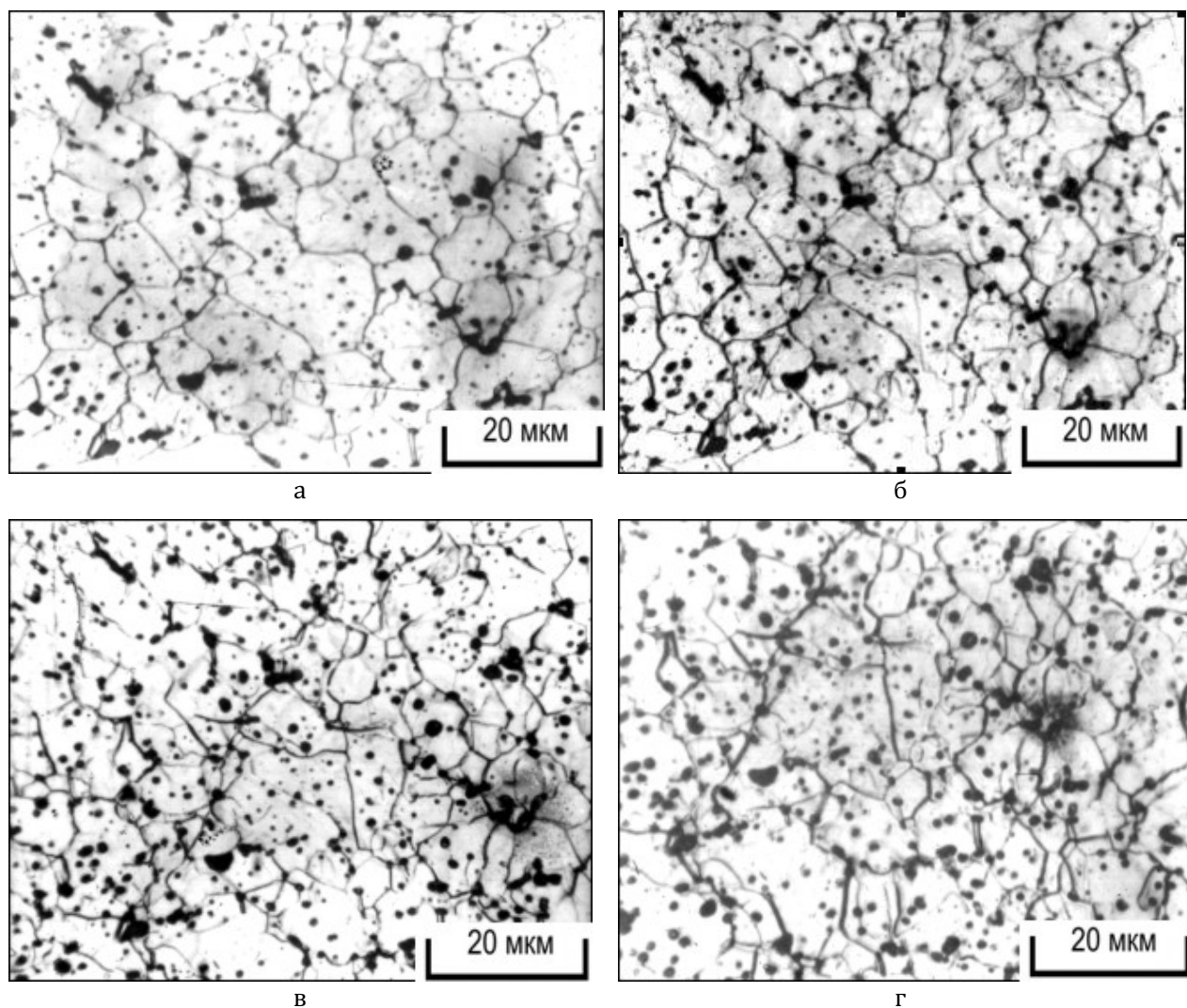


Рис. 2. Изменение структуры порошкового железа при нагреве в области полиморфного превращения в течение:
а – 5 мин; б – 10 мин; в – 30 мин; г – 60 мин

Закономерности формирования структуры порошковых углеродистых сталей.

Подчиняясь общим закономерностям структурообразования компактных сталей, формирование структуры порошковых углеродистых сталей имеет ряд отличительных особенностей, обусловленных процессом спекания.

Спекание и формирование структуры порошковых углеродистых сталей сопровождается одновременным протеканием процессов изменения состояния и протяженности контактов и диффузионным проникновением углерода вглубь аустенитных зерен. Конечная структура порошковых углеродистых сталей зависит от степени протекания этих процессов на каждой стадии спекания и выбранного режима охлаждения, при котором углерод выделяется в виде цементитных образований, которые могут быть в свободном состоянии или входить в состав перлита. Перлит в порошковых сталях образуется при более высоких температурах и менее длительных выдержках по сравнению с компактными сталями того же состава.

Полнота диффузионных процессов при спекании определяется в основном соотношением взаимодействующих компонентов, структурным состоянием и дисперсностью частиц железа и графита, степенью окисленности железного порошка, режимами прессования и спекания, характером атмосферы. Изменяя указанные факторы, можно получать разнообразные структуры: феррит со структурно свободным графитом, феррит-перлит, феррит-перлит-графит, феррит-цементит, феррит-графит-перлит-цементит, перлит, перлит-графит, перлит-графит-цементит, перлит-цементит, перлит-цементит-ледебурит. Кроме того, большую роль в процессах структурообразования играет активность углеродсодержащей добавки.

Углерод в порошковые стали вводят в виде графита различных марок [11–13], сажи [14], чугуна [15–17], методом науглероживания [18] и др. Наиболее распространенным методом является подшихтовка графитового порошка. Для конструкционных и антифрикционных материалов применяют в основном карандашный графит, для фрикционных материалов – литейный.

Количество графита вводится от 0,3–0,5% до 5–7%. Наиболее распространены композиции, содержащие 1–3 % графита в шихте. В зависимости от содержания графита и защитной среды температура спекания этих материалов находится в пределах 1050–1150 °С. Время спекания составляет 1–4 ч в зависимости от величины спекаемого изделия и требуемой структуры.

В процессе спекания графит, растворяясь, образует перлит (рис. 3 а) и цементит (рис. 3 б).

Согласно [19], процесс растворения графита делится на две стадии: переход атомов углерода через контактные участки, образовавшиеся при прессовании; переход через контактные участки, образовавшиеся в процессе спекания в результате самодиффузии железа. Управление структурообразованием происходит путем регулирования размеров контактной поверхности железо – углерод. На кинетику растворения графита в пористой железной матрице в решающей степени оказывает влияние то обстоятельство, что протекающие при спекании диффузионные процессы не в состоянии полностью восстановить и поддержать контакт между графитом и железом, нарушаемый в результате уменьшения объема растворяющейся частицы графита [20].

Насыщение железа углеродом из графита, согласно представлениям авторов [21], происходит при температурах выше фазового превращения $\alpha \rightarrow \gamma$ с образованием твердого раствора с γ -железом. При этом предполагается, что при прямом химическом взаимодействии в местах контакта частиц железа и графита образуется цементит. Неравномерное и неполное растворение углерода в аустените является причиной часто встречающейся аномальной структуры, представляющей собой выделения структурно свободного цементита в виде отдельных бесформенных включений (рис. 4 а) или сетки (рис. 4 б) в феррите. Такая структура может быть получена при пониженных температурах спекания – 950–1000 °С, но при высокой скорости охлаждения. В зависимости от состава источника науглероживания γ -железа процессы структурообразования и спекания углеродистых сталей могут происходить с присутствием жидкой фазы или в твердофазном состоянии. При образовании жидкой фазы возможно появление в структуре ледебурита (рис. 5). Установление факта появления жидкой фазы при спекании железографитовых материалов является, по мнению авторов, важным обстоятельством, позволяющим объяснить возникновение некоторых аномальных структур. Являясь насыщенным раствором углерода в железе, жидкая фаза может перемещаться по порам, концентрироваться и кристаллизоваться при охлаждении в любом благоприятном месте, в результате чего цементитные включения могут образоваться там, где не было графита, т.е. рядом с ферритом [22].

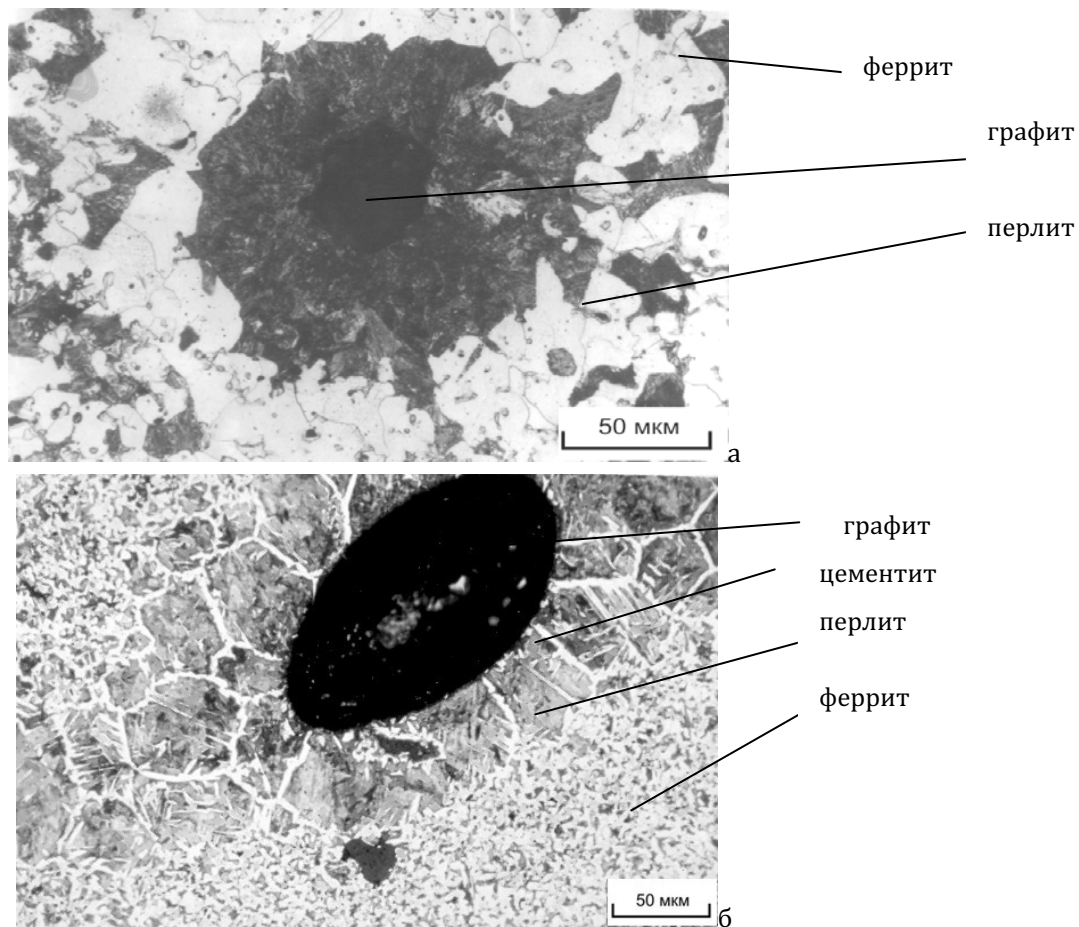


Рис. 3. Растворение частицы графита в железе в процессе спекания при температуре 1100 °С, 10 мин (а), 30 мин (б)

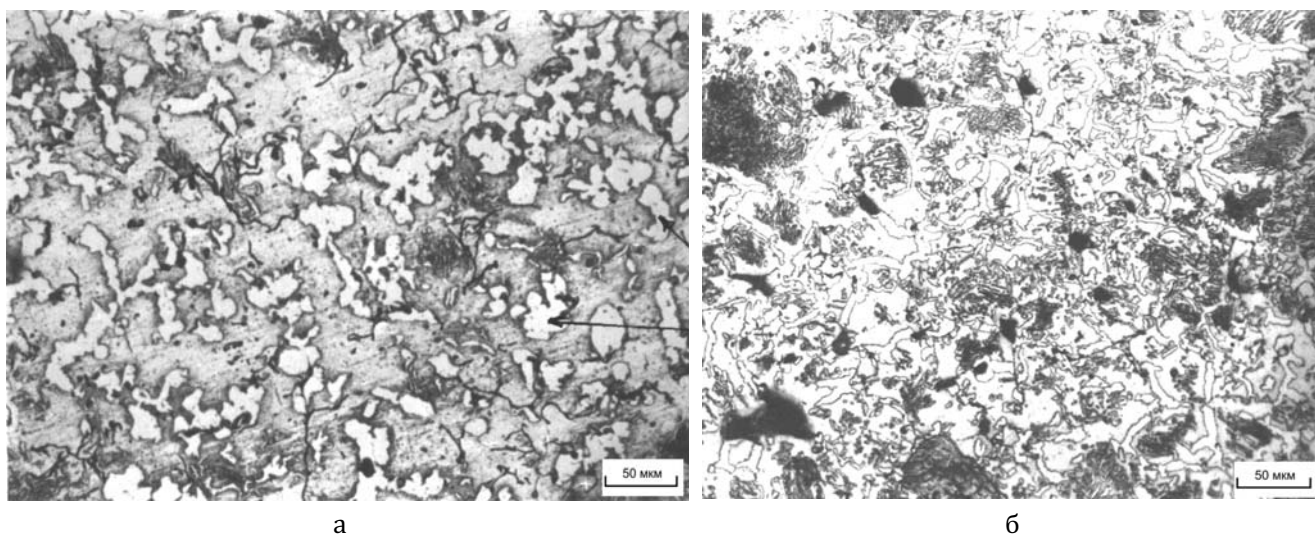


Рис. 4. Аномальная структура порошковой углеродистой стали (1,5 графита), спеченной в эндогазе при температуре 1100 °С, 2 ч: а – содержание кислорода в железной порошке 1,5 %, скорость охлаждения 5°/мин; б – содержание кислорода в железном порошке 0,5 %, скорость охлаждения 40 °/мин. Травлено

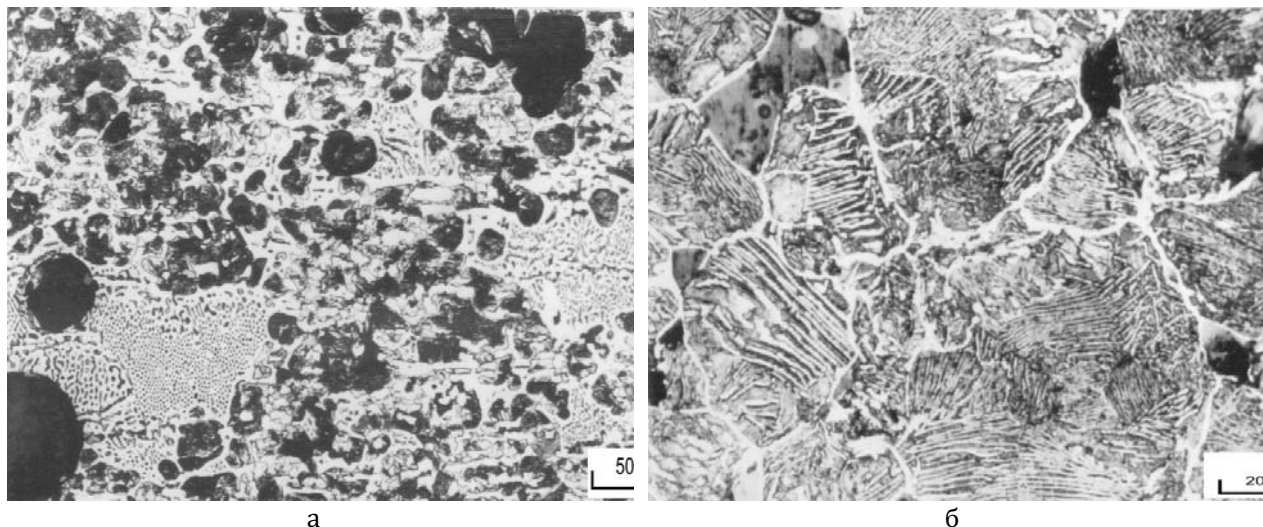


Рис. 5. Аномальная структура порошковой углеродистой стали (1,5 графита), спеченной в эндогазе при 1200 °С (а) и 1150 °С (б). 2 ч: а – карандашный графит марки ГК-2; б – литейный графит марки ГЛ

Образованию аномальной структуры способствует повышенное содержание оксидов в железном порошке, которое приводит к незначительному количеству СО, необходимому для высокой скорости науглероживания железа в процессе спекания. Включения FeO могут служить основой для образования зародышей и последующего роста цементита и феррита.

Существенное влияние на процессы структурообразования порошковых углеродистых сталей оказывает активность графита [16]. Синтетические графиты, независимо от их дисперсности, мало активны. Синтетический и природный графиты имеют одинаковое строение, при этом форма частиц у них разная, кроме того, зола в синтетическом графите находится в виде карбида кремния, в природном – в виде слюды, глины. Поэтому зола синтетического графита ухудшает структурообразование значительно больше, чем натурального.

При спекании порошковых сталей, содержащих графит различной зольности (25, 3 и 1,5%), на поверхности частицы графита образуются капельки жидкости, при этом температура образования жидкости зависит от зольности графита. Появление жидкой фазы при спекании железографитовых материалов согласуется с диаграммой состояния железо - цементит, из которой следует, что при содержании в железе до 4,3 % углерода жидкая фаза образуется при температуре 1147 °С, однако наличие зольности может снижать температуру образования жидкой фазы до 900 °С. В области этих температур и наблюдается появление жидкой фазы в образцах с низкозольными графитами. В процессе диффузии прилегающие к графиту участки железа насыщаются углеродом до содержания 4,3 % и при соответствующей температуре переходят в жидкую фазу. Увеличение площади, занимаемой ранее частицей графита, свидетельствует об образовании вокруг нее эвтектики, которая заполняет близлежащие поры. Снижение температуры появления жидкой фазы в образцах с высокозольными графитами происходит за счет наличия в золе оксидов, снижающих температуру образования эвтектики.

В материалах с добавкой литейного графита марки ГЛ вследствие плохой растворимости графита образуется неоднородная структура, около частицы графита возможно оплавление железа, в результате чего уменьшается площадь контакта графита с железом и затрудняется диффузия углерода в железо. В этом случае наблюдается крупнопластинчатый перлит и отдельные включения свободного цементита (рис. 5). При введении в качестве углеродсодержащей добавки активного карандашного графита образуется более однородная структура, однако и в этом случае возможно получение аномальной структуры.

Авторами проведены исследования по использованию в качестве углеродсодержащей добавки слоистых соединений графита (ССГ), представляющих собой продукты внедрения различных веществ (щелочных металлов, кислот, хлоридов металлов и др.) в межслоевые пространства графита [22]. Внедрение веществ в кристаллическую решетку графита приводит к ее деформации, а в некоторых случаях - к разрыву слабых связей и образованию слоистых соедине-

ний типа C_xMeCl_y . ССГ подвергают пиролизу при температурах 800-1000 °С, в результате образуется термически расщепленный графит (ТРГ). Использование ТРГ приводит к увеличению доли перлитной составляющей в порошковой стали при температурах спекания 900 и 950 °С по сравнению с углеродсодержащей добавкой в виде карандашного графита. При введении ТРГ уже в процессе спекания при 950 °С в структуре образуется 40 % перлита, а при 1000 °С - перлитная структура без свободного графита. Структура порошковой стали с содержанием 1 % карандашного графита, спеченной при 1000 °С содержит лишь 20 % перлита, феррит и свободный графит. Повышение температуры спекания до 1100 °С приводит к полному растворению карандашного графита, однако содержание перлита в этом случае меньше, чем при введении ТРГ. ТРГ не нашло практического применения вследствие существенного ухудшения технологических свойств порошковой смеси.

Этого недостатка лишены порошковые стали, содержащие в качестве углеродсодержащих добавок высокомолекулярные соединения типа полидиэтилен-гликольадипинат; полипропиленгликольадипинат, полипропиленгликольсукцинат, полипропиленгликольсебацинат [23], которые способствуют улучшению прессуемости порошковой смеси. Введение этих добавок связано с резким возрастанием подвижности атомов углерода по границам аустенитных зерен вследствие высокой скорости граничной диффузии.

Закономерности формирования структуры порошковых легированных сталей.

Большинство порошковых конструкционных и антифрикционных материалов, кроме основного компонента, содержат легирующие добавки. Легированные порошки получают распыливанием расплавов, диффузионным припеканием легирующих добавок к порошинкам железа, методами электролитического или химического осаждения (плакирования), насыщением из газовой фазы; совместным восстановлением оксидов. Легирующие элементы вводят также в виде исходных порошков при смешивании с железной основой.

В зависимости от вида и количества вводимого легирующего элемента легированные стали спекаются без образования жидкой фазы – твердофазное спекание, либо с ее образованием – жидкофазное спекание.

В порошковых сплавах на основе железа только некоторые элементы присутствуют в структурно свободном состоянии (например, свинец, висмут, иногда графит). Основная часть элементов образует новые фазы либо с железом, либо с другими легирующими компонентами в соответствии с диаграммами состояния, либо твердые растворы с ограниченной и неограниченной растворимостью. При взаимодействии с углеродом вводимые легирующие элементы могут образовывать карбидную фазу (карбидообразующие элементы) и не вступать во взаимодействие с углеродом (некарбидообразующие элементы).

Легирование порошковых материалов имеет ряд особенностей: материал основы в процессе спекания должен оставаться в твердом состоянии; легирующие элементы, особенно имеющие высокое сродство к кислороду, не должны окисляться при формировании структуры; полнота процесса растворения легирующих элементов в основе контролируется объемными изменениями, связанными с удалением влаги и газов, восстановлением оксидов, а, главным образом, с диффузионными процессами, протекающими при спекании многокомпонентных систем.

В качестве легирующих элементов в порошковых сталях применяют медь, никель, хром, молибден, фосфор, реже – ванадий, кремний и марганец. Такие легирующие элементы, как медь, никель, молибден, иногда в сочетании с углеродом и фосфором, имеют преимущества в порошковой металлургии, так как их оксиды легко восстановимы в обычных конвейерных печах в атмосфере эндогаза при температуре ниже 1150 °С, обеспечивая в то же время достаточную степень легирования. Легирующие элементы с высоким сродством к кислороду предпочтительно используют в виде соединений.

Наиболее распространенным легирующим элементом в порошковых сталях является медь. Медь повышает прочность, но снижает пластические свойства и ударную вязкость. Кроме того, введение меди в порошковую сталь улучшает обрабатываемость и повышает сопротивление атмосферной коррозии. Медь вводят в железо в количестве от 1 до 10 мас. %.

Никель повышает прочность и пластичность стали, однако легирование порошкового железа одним никелем применяется редко вследствие необходимости высоких температур и длительных выдержек при спекании для получения однородной структуры. В связи с тем, что

ДИФфуЗИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ СПЕКАНИИ ПОРОШКОВЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ И АНТИФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

никель при спекании вызывает большую усадку, для получения безусадочных изделий с высокими механическими свойствами порошковые стали легируют медью и никелем.

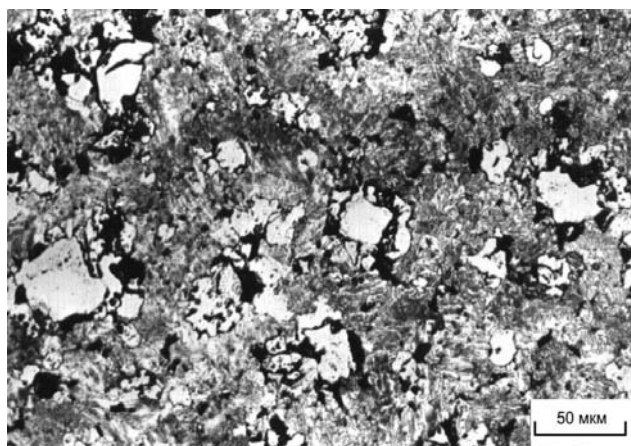
Относительно дешевым карбидообразующим легирующим элементом, вводимым в порошковые стали, является хром. Хром образует в стали двойные или сложные карбиды. Так, карбид $(\text{FeCr})_3\text{C}$ существует в стали перлитного класса с содержанием хрома до 5%, карбиды Cr_7C_3 и Cr_{23}C_6 образуются в стали мартенситного и карбидного классов. Хром вводится для повышения прочности, износостойкости и придания специфических свойств.

В ряде случаев для получения хромистых сталей, например, ШХ15 используются шламовые отходы, которые предварительно подвергаются очистке и измельчению. Такие порошки содержат повышенное количество оксидов, препятствующих процессу спекания. Для восстановления оксидов и получения качественной структуры требуется дополнительное введение графита.

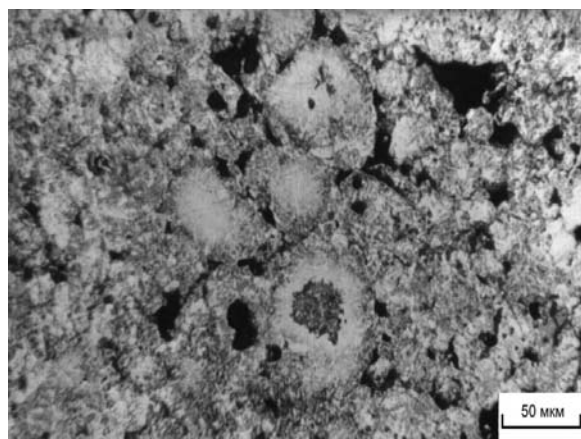
Легирование железа другим карбидообразующим элементом - молибденом ограничено содержанием 0,5-1 мас. % из-за его дороговизны и трудности получения однородного твердого раствора вследствие низкого коэффициента диффузии в α - и γ - железе. Порошковые двойные железо-молибденовые сплавы практического применения не нашли вследствие их большой усадки и интенсивного роста зерна при спекании.

В практике порошковой металлургии широкое применение находят порошковые никель-молибденовые стали с содержанием никеля 2-4 %, молибдена – 0,5-2 % и медь-никель-молибденовые с содержанием никеля 2-4 %, молибдена – 0,5-2 %, меди – 1,5 -2 %, полученные из предварительно легированных порошков. Структура сталей из порошка Н2М после спекания отличается однородностью, Н4Д2М – неоднородностью, что объясняется методом получения порошка (диффузионное легирование).

Марганец и кремний в порошковые стали вводят для повышения прочности и износостойкости в виде порошков ферросилиция и ферромарганца, имеющих осколочную форму. При спекании, благодаря поверхностной диффузии, происходит растворение выступов кремнистых и марганцовистых частиц и их скругление. Однако при этом нет полного контакта между железной основой и добавками, даже при предварительном диспергировании порошков (рис. 6 а).



а



б

Рис. 6. Микроструктура порошковых сталей, содержащих 0,8 % углерода, 1 % кремния (а) и 1 % марганца (б) после спекания при температуре 1250 °С, 2 ч. Травлено

Кремний диффундирует преимущественно по границам зерен. При температурах спекания 1200-1300 °С за счет интенсификации объемной диффузии увеличивается концентрация кремния в теле железных частиц, однако границы зерен более обогащены кремнием, что свидетельствует о преимущественной роли граничной диффузии в процессе высокотемпературного спекания.

Растворение марганца в углеродистой порошковой стали происходит более интенсивно по сравнению с кремнием (рис. 6 б). Так же, как и в случае кремнистых сталей, в марганцовистых сталях при спекании преобладает граничная диффузия, но и в этом случае полного растворения частиц не наблюдается.

В порошковой металлургии эти элементы не нашли широкого применения из-за большого сродства к кислороду, плохой восстановимости оксидов и соответственно невозможности получения однородной структуры.

Спекание многокомпонентных систем на основе железа определяется процессами восстановления оксидов железа и легирующих элементов и диффузионными процессами, которые зависят от температуры, длительности и атмосферы. Эти процессы влияют на параметры объемных изменений в процессе спекания, структурообразование и механические свойства.

Большое значение при спекании многокомпонентных сплавов приобретает характер воздействия компонентов, влияющих на состояние межчастичных контактов. Положительное влияние легирующих элементов на «рассасывание» межчастичных границ при твердофазном спекании является одной из причин повышения усадки многокомпонентных материалов.

В то же время, влияние различных легирующих элементов на объемные изменения при спекании неодинаково, например, никель способствует повышению усадки, а медь уменьшает усадку, а при определенных концентрациях, приводит к росту изделий. Наибольшая интенсивность усадки наблюдается в первые минуты изотермической выдержки при спекании вследствие сохранения высокой плотности дефектов кристаллической структуры металла. В дальнейшем скорость усадки уменьшается по параболическому закону. Элементы, близкие по своей природе к железу (хром, никель, молибден, марганец и др.) способствуют заживлению пор, однако за счет образования фаз большего объема (карбидов, интерметаллидов) могут вызывать снижение усадки, рост изделий.

Вследствие склонности некоторых легирующих элементов к окислению и карбидообразованию спекание порошковых легированных сталей проводят в восстанавливающих атмосферах, таких как водород, диссоциированный аммиак. Спекание легированных порошковых сталей с трудновосстановимыми оксидами целесообразно осуществлять в вакууме.

Формирование структуры при спекании порошковых легированных сталей определяется характером взаимодействия компонентов: образование неограниченных и ограниченных твердых растворов, химических соединений, интерметаллидов и др.

При спекании порошковых сплавов с неограниченной взаимной растворимостью, например, системы железо-хром, железо-никель, при всех концентрациях взаимодействующих компонентов должно быть образование одной фазы – однородного твердого раствора. На промежуточных стадиях спекания могут образовываться несколько фаз в виде частиц исходных чистых металлов и твердых растворов переменной концентрации. Структура при этом отличается ярко выраженной гетерогенностью. С повышением температуры спекания или увеличением изотермической выдержки происходит постепенное выравнивание химического состава сплава и образование однородного твердого раствора. Этот процесс сопровождается возникновением диффузионной пористости, являющейся характерной особенностью структуры спеченных многокомпонентных материалов. Особенно ярко образование диффузионной пористости проявляется в материалах с неограниченной взаимной растворимостью компонентов (рис. 7 а). В материалах с ограниченной растворимостью компонентов образование диффузионной пористости менее выражено (рис. 7 б).

Причиной диффузионной пористости является возникновение избыточных вакансий в компоненте с большим коэффициентом диффузии [21, 22]. Поглощение избыточных вакансий внутренними неоднородностями (микротрещины, посторонние включения, поры и т.д.), которых особенно много в порошковых телах [22], приводит к кагуляции вакансий и образованию макроскопических пор (эффект Френкеля). Одновременно с образованием диффузионной пористости происходит смещение границы раздела между разнородными металлами в сторону компоненты с большим коэффициентом диффузии (эффект Киркендалла).

Диффузионные поры могут возникать как со стороны частиц легирующей добавки, так и со стороны железной основы. Это зависит от преимущественного потока диффундирующих атомов и кристаллической структуры взаимодействующих компонентов

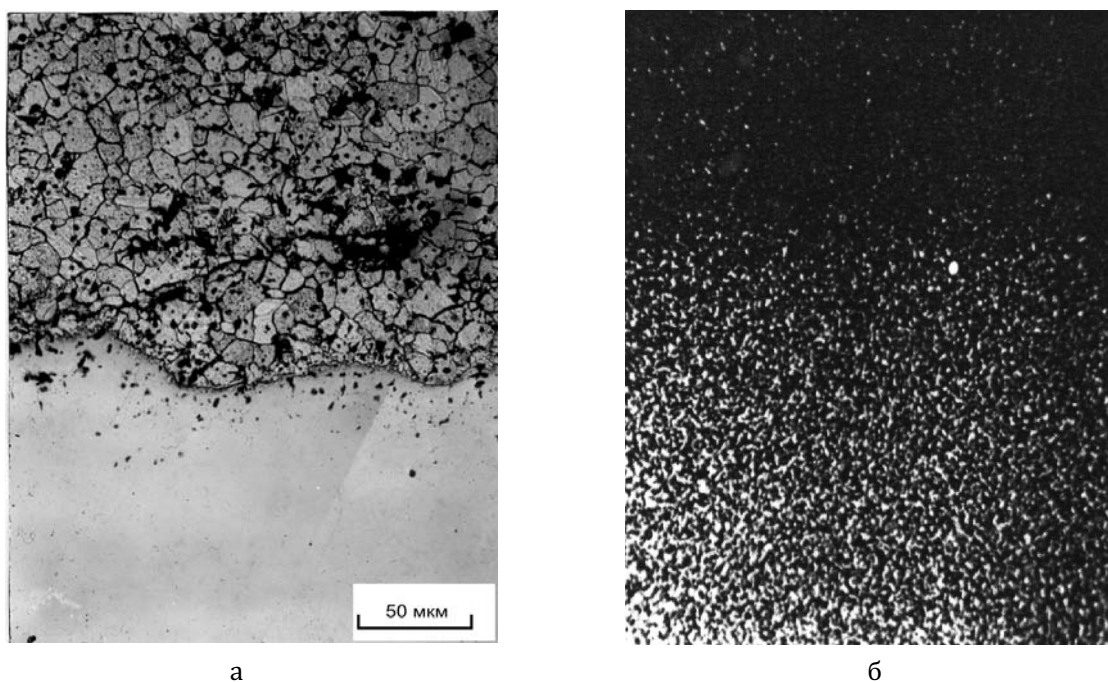


Рис. 7. Образование диффузионной пористости в порошковом железоникелевом материале, спеченном при температуре 1250 °С, 2 ч; а – металлографический анализ, б – МРСА в характеристическом рентгеновском излучении $Ni_{K\alpha}$

При спекании в твердой фазе скорость диффузии невелика, поэтому для выравнивания состава необходимы длительные выдержки, продолжительность которых определяется температурой. Температура и время гомогенизации сплавов зависят от природы легирующей добавки, дисперсности и степени окисленности ее частиц, способа введения (чистые порошки, предварительно легированные, соли и различные соединения металлов), условий прессования, спекания и др. Так, введение хрома в железную основу в виде порошка феррохрома, например, Х75, Х60, Х30, приводит к сокращению времени гомогенизации в 3-5 раз при температуре 1300 °С по сравнению с чистым хромом, образующим однородную структуру в течение 10-20 ч при той же температуре. При температуре спекания 900 °С заметного растворения хрома из частиц феррохрома в железе не происходит. Это объясняется наличием устойчивой оксидной пленки, покрывающей частицы хромосодержащего сплава, и невысокой скоростью диффузии хрома. Микроструктура сплава представляет ферритную основу и частицы высокохромистого сплава с четко очерченными границами (рис. 8 а).

Частичное восстановление оксидов, покрывающих частицы хромосодержащего сплава, и растворение последних в γ -железе с образованием оторочки твердого раствора хрома в железе начинается при 1100 °С. Со стороны высокохромистых частиц появляется диффузионная пористость вследствие преимущественного потока атомов хрома в железо, что находится в соответствии с термодинамическими параметрами и кристаллической структурой хрома и железа [24]. В результате начавшегося процесса растворения хрома четкая граница между частицами хромосодержащего сплава и железом начинает сглаживаться (рис. 8 б). При температуре 1200 °С в сплавах происходит дальнейшее развитие диффузионных процессов, связанное, в значительной мере, с интенсивным восстановлением оксидов. Восстановление оксидной пленки, покрывающей частицы, облегчает миграцию атомов хрома из частиц высокохромистого сплава в железо. В результате этого происходит расширение области твердого раствора (размытие частиц), укрупнение диффузионной пористости и постепенное выравнивание концентрации хрома. Образование однородной структуры железохромового сплава происходит при 1300 °С в течение 6 ч, причем крупные участки диффузионных пор в структуре сохраняются (рис. 8 в).

Проведенные автордиографические исследования выявили (рис. 9), что атомы хрома интенсивно диффундируют по границам частиц железа. Очертания частиц железа не образуют замкнутый контур, что, возможно, связано с неоднородным строением самих границ, а также образованием в этих местах лучшего металлического контакта. Наряду с диффузией по границам частиц железа атомы хрома располагаются и по границам новых рекристаллизованных зерен железа. При высоких температурах, несмотря на преобладающую роль объемной диффузии, граничная и поверхностная диффузия сохраняют свои значения при спекании порошкового легированного железа благодаря наследственности его структуры.

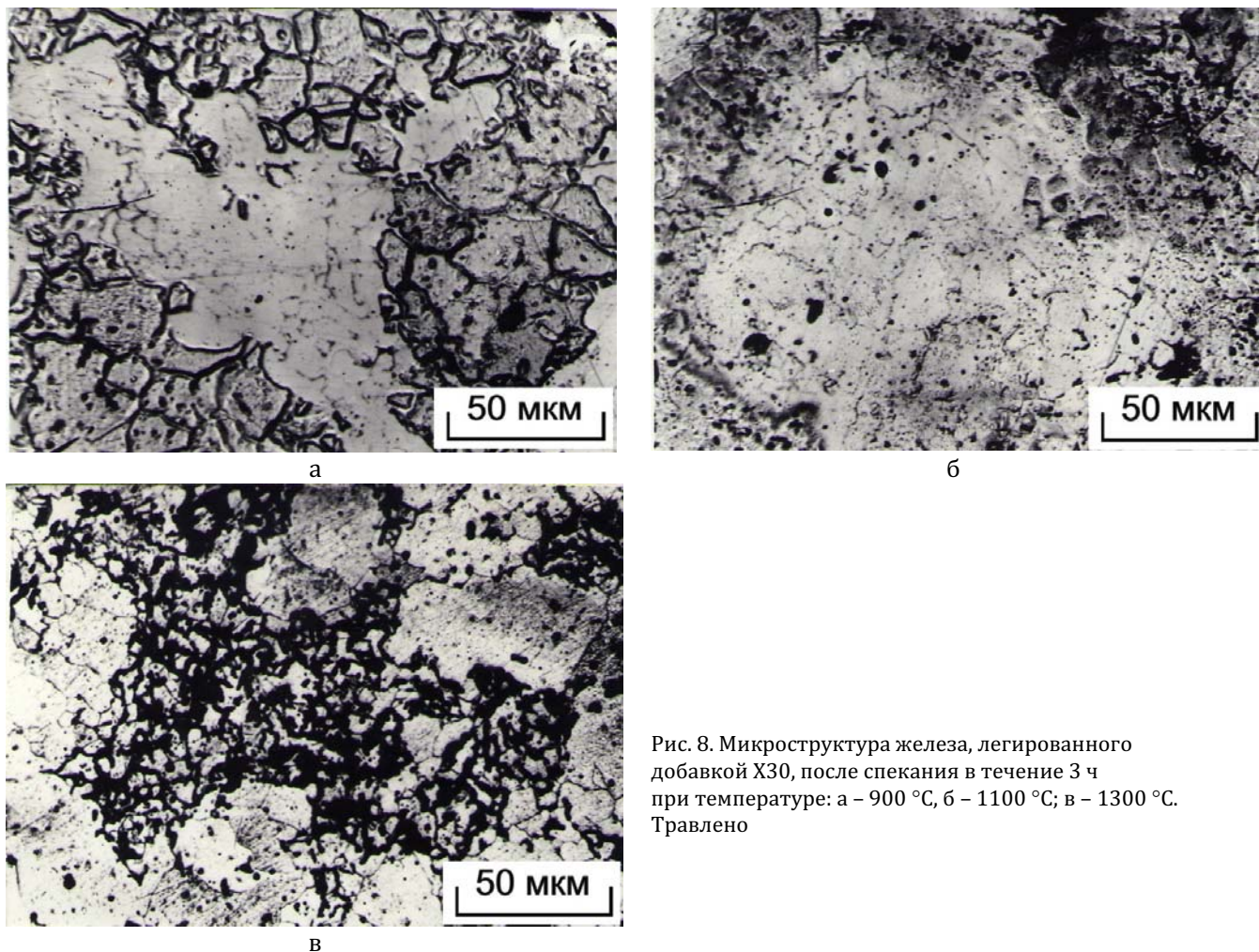


Рис. 8. Микроструктура железа, легированного добавкой X30, после спекания в течение 3 ч при температуре: а – 900 °С, б – 1100 °С; в – 1300 °С. Травлено

Формирование структуры сплавов других систем, обладающих неограниченной взаимной растворимостью в процессе спекания происходит аналогичным образом. Отличие заключается в различной форме и размерах частиц легирующих добавок. Кинетика структурообразования железоникелевого сплава, для которого характерно отсутствие оксидной пленки на границах частиц, и образование диффузионной пористости со стороны железа вокруг бывших никелевых частиц представлены на рисунке 10. Длительные выдержки при высокотемпературном спекании приводят к образованию макроскопических трещиноподобных пор (рис. 10 в).

Введение углерода в железоникелевые сплавы существенно изменяет процесс структурообразования. Под влиянием углерода значительно ускоряется диффузия никеля в железную основу, что способствует более полному выравниванию его концентрации [25]. Полная гомогенизация структуры порошковых никелевых сталей, содержащих 14% никеля и до 0,7% углерода, достигается при температуре 1220 °С и выдержке 4 ч, в то время, как в безуглеродистых сплавах железо-никель режим гомогенизации составляет 1250 °С, 8 ч [26].

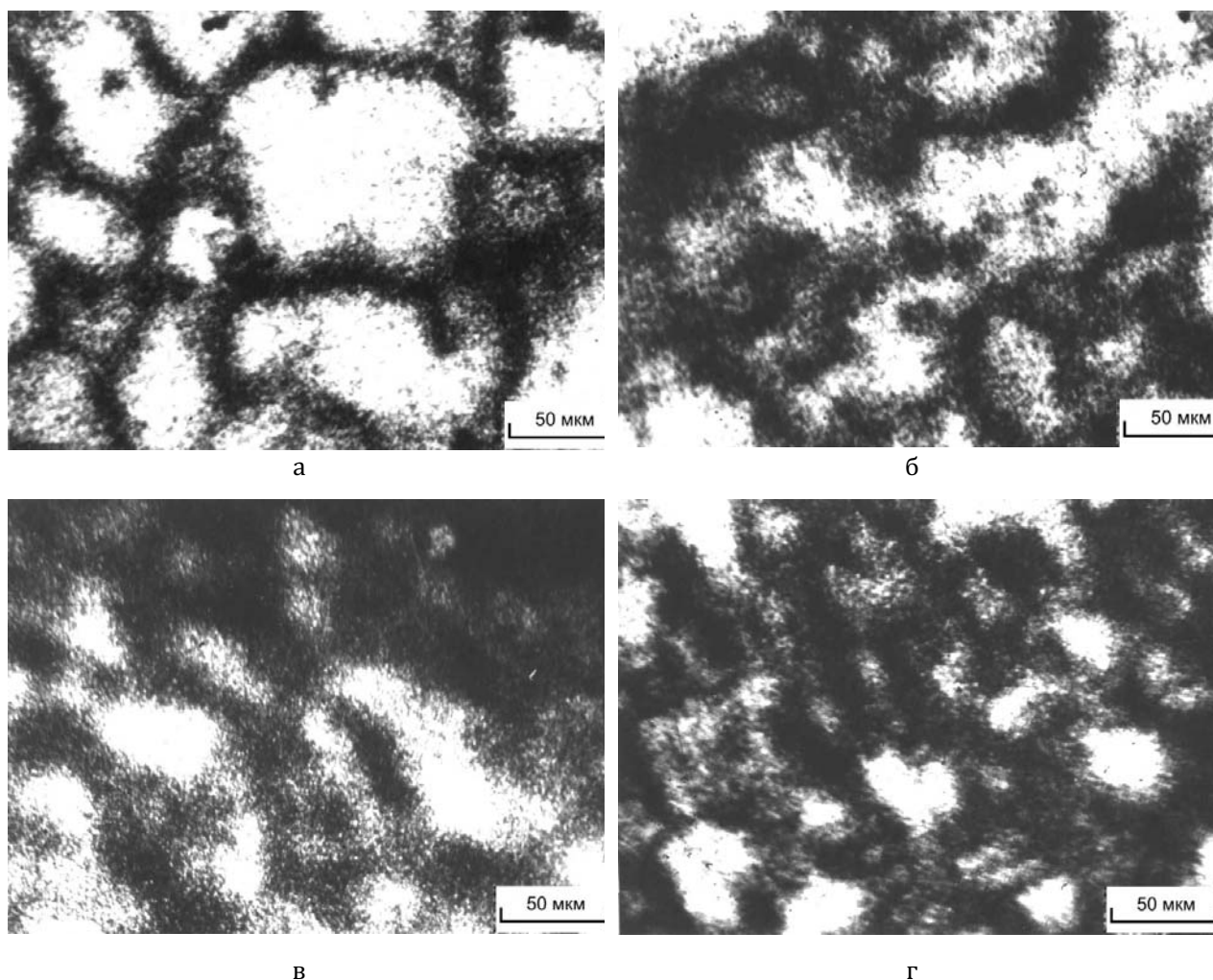
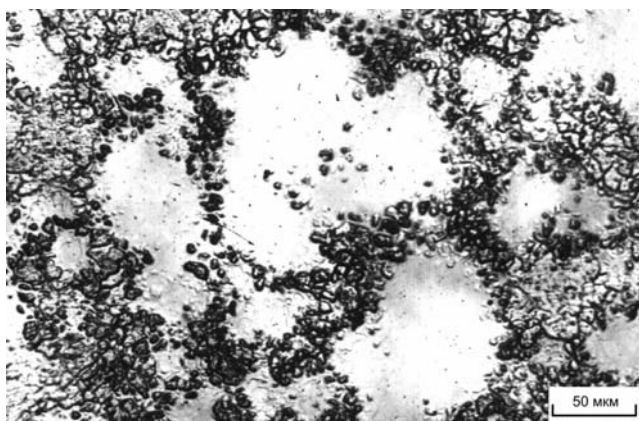


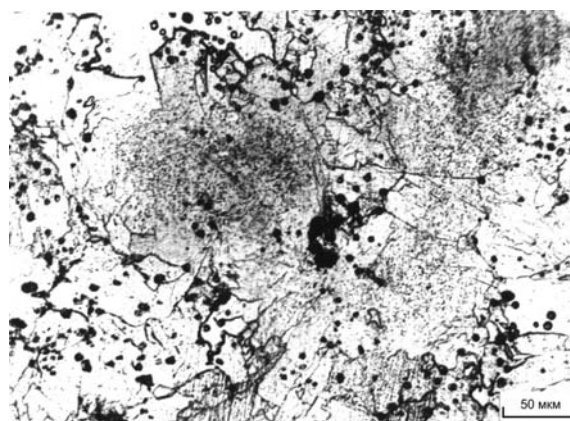
Рис. 9. Авторадиограммы образцов порошкового железа, легированного хромом, спеченного в течение 3 ч при температуре: а – 1000 °С; б – 1100 °С; в – 1200 °С; г – 1300 °С.

В хромистых сталях углерод замедляет диффузию хрома в железе и приводит к его неполному растворению. При содержании углерода 0,6-0,8 % вокруг частиц хромосодержащего сплава (X30) образуется легированный перлит с участками феррита (рис. 11 а). При повышении содержания углерода до 1-1,5 % хром из частицы X30, растворяясь в основе, образует сложные карбиды различного состава – $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$, Cr_{23}C_6 и др., затрудняющие диффузию хрома и препятствующие растворению частиц X30, основа состоит из легированного перлита и сетки карбидов (рис. 11 б). В процессе изотермической выдержки происходит некоторое выравнивание концентрации по углероду и хром. Однако даже длительные выдержки при температурах 1250-1300 °С не приводят к полной гомогенизации материала. В результате в спеченной хромистой стали присутствует широкая гамма структур, от ферритной до сорбитной со сложными карбидами.

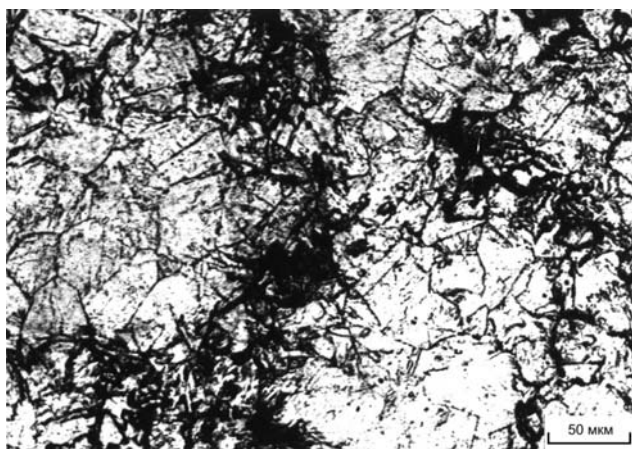
В системах с ограниченной взаимной растворимостью компонентов (железо-медь, железо-молибден, железо-кремний и др.) в зависимости от концентрации могут образовываться различные фазы. В области полной взаимной растворимости, в соответствии с диаграммой состояния, должно происходить образование одной фазы – однородного твердого раствора. В области ограниченной растворимости компонентов – двух фаз: насыщенного твердого раствора и избыточной фазы второго компонента. На промежуточных стадиях спекания в этих системах могут существовать чистые исходные компоненты, один или два насыщенных твердых раствора, твердые растворы переменной концентрации и избыточная фаза.



а

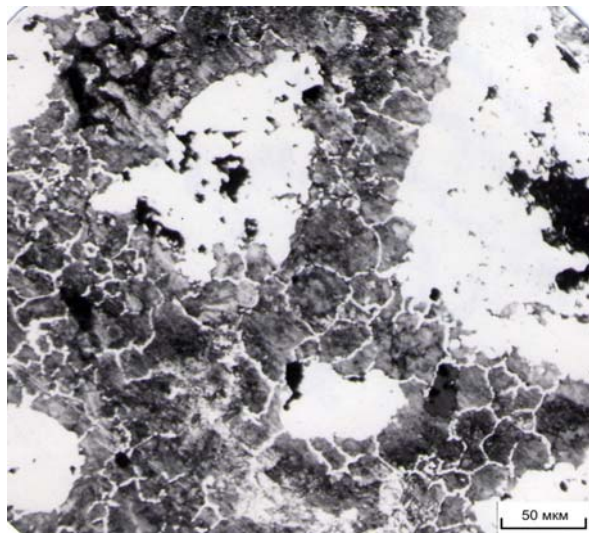


б

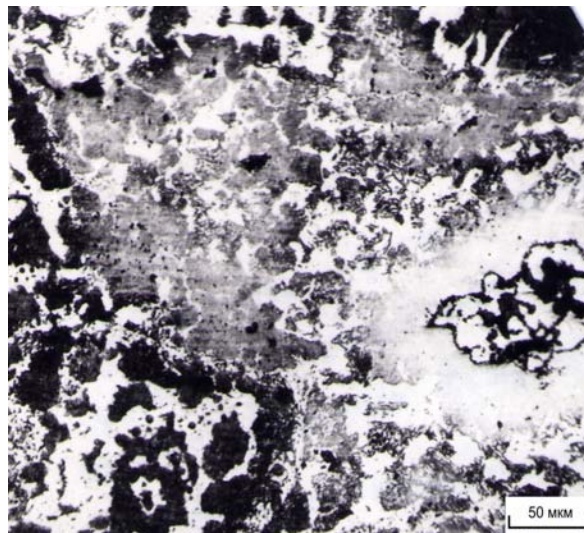


в

Рис. 10. Микроструктура композиции железо – 4 % никеля после спекания: а – 900 °С, 3 ч; б – 1300 °С, 3 ч; в – 1300 °С, 20 ч. Травлено



а



б

Рис. 11. Микроструктура порошковой хромистой стали, спеченной при температуре 1250 °С, 2 ч в водороде, и содержащей: а – 0,6 % углерода, 3 % хрома; б – 1,2 % углерода, 3 % хрома; хром введен в виде порошка $\times 30$

При спекании железомедных материалов при температуре, выше температуры плавления меди (1083 °С), медь переходит в жидкое состояние. После расплавления меди и ее растекания имеет место как растворение железа в меди, так и диффузия атомов меди в частицы железа.

ДИФфуЗИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ СПЕКАНИИ ПОРОШКОВЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ И АНТИФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

По данным [27-29] вначале имеет место растворение железа в жидкой меди до насыщения, которое осуществляется практически мгновенно, и только затем происходит диффузия атомов меди в частицы железа. В результате диффузии из жидкой фазы в твердую происходит перемещение поверхности, вызывающее объемные изменения. При введении меди в сталь 0,8-1,0 мас.% она способствует усадке, свыше 1% - усадка снижается и наблюдается рост изделий. Рост изделий компенсирует усадку железа, происходящую в процессе спекания, а при содержании около 2 мас.% меди методом однократного прессования и спекания можно получать детали с точными размерами.

Активирование диффузионного взаимодействия компонентов при спекании порошковых материалов.

Поскольку при спекании порошковых материалов первостепенными являются процессы диффузионного взаимодействия компонентов, то их активация обеспечивает снижение температуры и уменьшение длительности спекания при сохранении эксплуатационных свойств, а в ряде случаев – повышении.

Методы активированного спекания разделяются на две группы: физические и химические. Физические методы активированного спекания включают: спекание в ультразвуковом, магнитном и электрическом полях; спекание механоактивированных порошков; циклическое спекание, спекание облученных образцов и др. Химические методы - подразумевают активацию введением различных добавок, воздействующих на диффузионные процессы. В настоящей статье рассмотрены некоторые из них.

Активация спекания порошковых материалов на основе железа возможна за счет диспергирования порошков легирующих добавок и смеси порошков в целом, применения активных порошков углеродсодержащей добавки, введения ультрадисперсных микродобавок соединений щелочных и щелочноземельных металлов, оксидов, боридов и др. [30-33].

В процессе **диспергирования** порошков происходит не только измельчение частиц и увеличение их удельной поверхности, но и образование дефектов кристаллической структуры, которые влияют на скорость диффузионных процессов. В соответствии с вакансионной теорией диффузии [34], коэффициент диффузии (самодиффузии) пропорционален концентрации вакансий:

$$D = \xi \cdot D', \quad (3)$$

где ξ - концентрация вакансий; D' - коэффициент диффузии вакансий.

Дислокации не влияют на диффузию непосредственно и, хотя имеются данные об ускорении диффузии вдоль центров дислокаций, более важным представляется влияние дислокаций на скорость диффузии, имея в виду, что в течение пластической деформации дислокации вызывают образование вакансий

Влияние дефектов на скорость процесса диффузии не имеет однозначного объяснения. Если принять теорию диффузионной ползучести Пинеса, то единственной причиной ускорения переноса массы в ходе процесса спекания является увеличение коэффициента самодиффузии, как следствие наличия избытка вакансий. С другой стороны, по теории диффузионно-вязкого течения, которую разработали Набарро – Херинг – Лившиц, скорость переноса массы зависит не только от величины коэффициента самодиффузии, но и от величины области когерентности решетки в реальном кристалле, т.е., от размеров блоков мозаики.

Авторами установлено [13], что при спекании в образцах, изготовленных из диспергированной смеси порошков железа и X30, время гомогенизации сокращается в 2 раза.

Введение **ультрадисперсных добавок** позволяет существенно снизить рост зерна в процессе спекания, обеспечив получение мелкозернистой структуры и повышенных механических свойств конструкционных порошковых материалов и триботехнических – антифрикционных [30, 31] за счет увеличения суммарной граничной поверхности и соответственно скорости граничной диффузии.

Применение **порошков наноразмерного уровня** позволяет получить конструкционные материалы с уникально высокими свойствами, например, их микротвердость в 2-7 раз, проч-

ность – в 1,5-2 раза выше, чем твердость и прочность крупнозернистых аналогов [35]. В крупнозернистых материалах рост прочности и твердости при уменьшении размера зерна обусловлен введением дополнительных границ зерен, которые препятствуют движению дислокаций. При наноразмерных зернах рост прочности происходит благодаря низкой плотности имеющихся дислокаций и трудности образования новых.

Активация процессов диффузии в наноразмерных материалах связана с увеличением объемной доли границ зерен. С уменьшением размера зерна от 1 мкм до 2 нм объемная доля межзеренных границ увеличивается до 88 % [36, 37]. Атомы, расположенные на границах зерен, обладают свойствами, отличающимися от объемных, так как они связаны с окружающими их атомами по-иному, чем в объеме. В результате на границах происходит атомная реконструкция и появление другого порядка расположения атомов.

Коэффициент граничной диффузии в наноматериалах значительно выше, чем в крупнозернистых материалах, что позволяет легировать их нерастворимыми или слабо растворимыми при обычных условиях элементами благодаря более развитой зеренной структуре.

Порошковые консолидированные наноматериалы, в том числе и конструкционные, пока еще не нашли широкого применения вследствие трудности сохранения наноструктуры при спекании.

Ведение микродобавок щелочных металлов активирует процессы диффузии, как легирующих элементов, так и углерода, и сопровождается одновременным протеканием разнообразных химических и структурных взаимодействий с материалом основы в процессе спекания, обуславливающих механизм влияния его на свойства [31, 34, 35]. Образующиеся в процессе разложения бикарбоната натрия пары воды приводят к окислению поверхности железных частиц. С ростом температуры спекания происходит химическое воздействие восстановительной среды на оксидные пленки, ведущее к их восстановлению и образованию чистых металлических контактов. Это, в свою очередь, активизирует диффузию атомов углерода к контактными участкам не только по поверхности, но и по объему частиц (таблица 1). Внутреннее окисление, происходящее на ранних стадиях спекания, в дальнейшем интенсифицирует процесс спекания.

Таблица 1. Коэффициенты диффузии углерода в порошковом железе

Материал	Коэффициент диффузии углерода при различных температурах, $\cdot 10^7$, $\text{см}^2/\text{с}$			
	950 °C	1000 °C	1050 °C	1100 °C
Железо	2,26	4,36	5,75	11,4
Железо + 0,2% NaHCO_3	4,0	6,61	10,7	13,8

Формирование структуры в процессе спекания материала с добавкой бикарбоната натрия определяется газовыделением при разложении бикарбоната натрия, активацией массопереноса за счет образования жидкой фазы и внутреннего окисления, образованием атомарного активного углерода. В зависимости от количества вводимого бикарбоната натрия доминирует один из них. При большом количестве (более 1%) бикарбоната натрия происходит разрыхление и нарушение контактов в порошковых изделиях вследствие сильного газовыделения.

Влияние натрия связано также с другими эффектами его воздействия. Будучи горючим элементом по отношению к железу натрий концентрируется в основном по границам зерен и структурным неоднородностям. Поскольку по величине сродства к металлоидам щелочные элементы значительно превосходят традиционные легирующие элементы, натрий, расположенный по границам зерен материала-основы очищает их от сегрегаций вредных примесей, способствуя увеличению сил связи между зёрнами, и образует тонкодисперсные сложные соединения типа ферритов, в результате чего происходит дисперсионное упрочнение материала. Это подтвердили исследования, проведенные во вторичных и ОЖЕ- электронах. В местах преимущест-

ДИФФУЗИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ СПЕКАНИИ ПОРОШКОВЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ И АНТИФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

венного расположения натрия были обнаружены примеси серы, фосфора, кремния, являющиеся вредными примесями, отрицательно влияющими на свойства порошковой стали (таблица 2).

Таблица 2. Количественный анализ элементов примесей в порошковом железе с добавкой 0,2 % NaHCO_3 , спеченном при 900 °С

Элемент	Концентрация в участке, %				
	1	2	3	4	5
Na	0,77	1,29	3,31	1,63	8,32
S	0,33	0,52	1,47	0,97	1,94
K	1,49	0,81	2,56	1,04	1,23
Ca	4,39	1,42	2,37	10,5	2,73

Соединения натрия, кроме того, являются препятствиями росту зерен и, соответственно, способствуют замедлению скорости собирательной рекристаллизации. Средний размер зерна спеченного при 1150 °С железа равен 13 мкм, железа с добавкой 1% бикарбоната натрия – 5 мкм, спеченного при 1250 °С – 20 и 10 мкм, соответственно.

Введение соединений щелочных металлов ускоряет процессы диффузии как углерода, так и легирующих элементов.

Щелочные металлы, располагаясь в ряду напряжений левее большинства легирующих элементов стали, способны восстанавливать их из соединений, устраняя, таким образом, барьерную роль оксидов. Кроме того, адсорбируясь по границам зерен, щелочные металлы способствуют оттеснению атомов горючих элементов (Cr, Ni, C) в тело зерна и образованию однородной структуры. Повышение диффузионной активности никеля в железе при введении бикарбоната было обнаружено с помощью микрорентгеноспектрального анализа двухслойных Fe – Ni образцов, спеченных при различной температуре. Введение щелочного металла в железо-никелевый сплав показало, что коэффициент взаимной диффузии никеля и железа возрастает, особенно при невысоких температурах (таблица 3), добавка бикарбоната натрия увеличивает ширину диффузионной зоны двухслойного материала Fe-Ni, спеченного при 950 °С, с 25 до 52 мкм, при 1250 °С ширина диффузионной зоны составляет 76 мкм для исходного железа и 148 мкм для железа с добавкой 1% бикарбоната натрия.

Таблица 3. Коэффициент взаимной диффузии никеля и железа

Материал	Коэффициент взаимной диффузии, Д·10 ⁻¹² см ² /с														
	Концентрация никеля в железе, %														
	1			5			10			20			50		
	Температура, °С														
	950	1100	1250	950	1100	1250	950	1100	1250	950	1100	1250	950	1100	1250
Fe	2,65	3,39	21,83	4,0	6,16	64,55	9,48	12,9	71,0	13,4	18,1	73,1	18,6	38,3	108,9
Fe+0,2% NaHCO ₃	9,96	14,22	23,81	10,9	24,31	68,88	16,1	29,9	71,4	23,4	38,6	85,7	23,6	43,5	119,6
Fe + 0,2% С	6,42	10,15	100,8	6,89	11,73	177,1	9,78	12,9	222,9	14,7	27,0	297,3	68,9	191,1	352,2
Fe+1,0% NaHCO ₃	12,86	17,84	111,6	13,4	27,94	195,4	22,3	39,8	256,7	29,9	62,3	489,1	148,7	276,2	684,5

Одним из путей интенсификации диффузионных процессов является **введение добавок, образующих жидкую фазу при спекании**, растекающуюся, как правило, по наиболее прони-

цаемым свободным поверхностям структуры (медь, олово), либо испаряющихся и создающих, таким образом, дополнительные пути диффузии (цинк, латунь), что облегчает перенос других легирующих элементов [38]. Количество таких добавок в железные материалы составляет, как правило, менее 3%.

Радиометрический анализ выявил, что глубина проникновения хрома в железную матрицу в сплаве с добавкой латуни больше, чем в сплаве с добавкой меди и без добавок во всем интервале продолжительности изотермической выдержки (2-5 ч). При температурах 1100-1300 °С глубина проникновения хрома составила 300-410 мкм, что способствует образованию более однородной структуры (рис. 12). Численные коэффициенты диффузии представлены в таблице 4.

Таблица 4. Эффективные коэффициенты диффузии хрома в порошковых легированных сталях при различных температурах спекания, $\cdot 10^{-13}$, м²/с

Материал	Температура, °С						
	950	1000	1050	1100	1200	1250	1300
Fe – 12% Cr – 3% латуни	0,24	0,302	0,398	0,575	0,872	1,74	2,88
Fe – 12% Cr – 3% Cu	0,105	0,132	0,158	0,219	0,724	1,05	1,82
Fe – 12% Cr	0,042	0,046	0,053	0,060	0,151	0,275	0,603

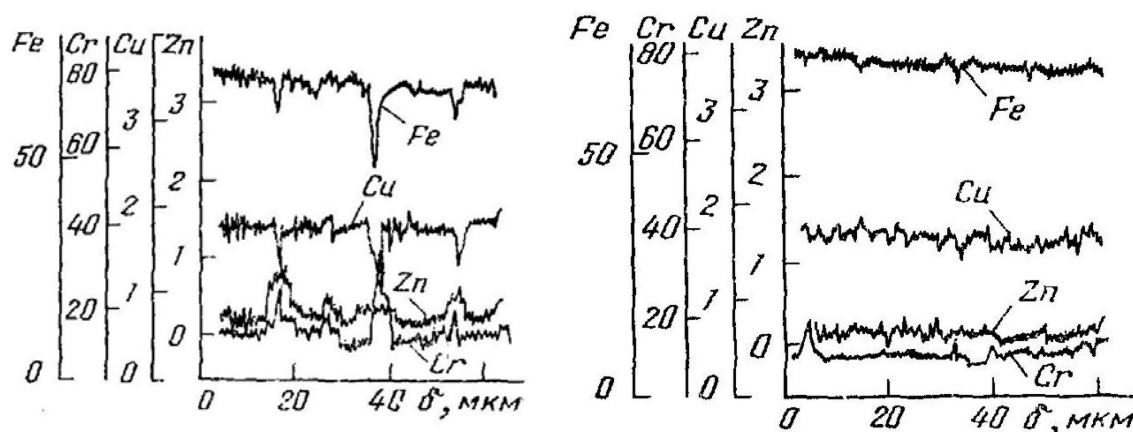


Рис. 12. Концентрационное распределение элементов в порошковой стали, содержащей 12 % хрома и 3 % латуни после спекания при температуре 1100 °С (а) и 1200 °С (б) в течение 2 ч

Следует также отметить, что вклад различных механизмов диффузии в общий процесс массопереноса с изменением температуры неодинаков – с повышением температуры доля граничной диффузии быстро уменьшается. Этим можно объяснить сближение значений эффективных коэффициентов диффузии хрома в железо в материалах с добавкой латуни и без добавки при температурах 1250-1300 °С, когда эффект интенсификации граничной диффузии за счет испарения цинка и образования микрокапиллярной структуры (т.е. облегченных путей диффузии по границам микропор) себя практически исчерпывает. Диффузия при этих температурах происходит в основном вследствие объемных процессов. Расчетная величина энергии активации диффузии хрома в железо с добавкой латуни (125 кДж/г-ат) ниже, чем в материале с добавкой меди (163 кДж/г-ат) и без добавки (230 кДж/г-ат).

ЛИТЕРАТУРА

1. Состояние и направление развития в порошковой технологии с точки зрения применимости порошковых изделий. Present status and future themes of PM technologies from parts application point of view/ Sutradhar G, Iha A.K. Kumar S. // Powder Met.. - 1997. - 40, N 3. p.1.
2. Lindner, K.-H., Neue wasserverdünste Vergütungsstahlpulver für hochfeste und verschleißfeste Sinterstähle im Automobilbau. [Text] / G.Sutradhar, R. Link // Stahl und Eisen. - 1994. - 114. - № 8. - p. 123-129.
3. Федорченко, А.М., Структура металлокерамических материалов на основе железа. [Текст] / А.М. Федорченко, Л.И. Пугина, Н.А. Филатова // М.: Металлургия, 1968. - 140 с.
4. Анциферов В.Н. Структура спеченных сталей [Текст] / В.Н. Анциферов, Т.Г.Черепанова // М.: Металлургия, 1981 - 110 с.
5. Пумпянская Т.А., Атлас структур порошковых материалов на основе железа [Текст] / Т.А. Пумпянская, В.Я. Буланов, В.Г. Зырянов // М.: Наука, 1986. - 263 с.
6. Huppmann, W.J. Metallographic Atlas of Powder Metallurgy [Text] / W.J.Hupmann, K.Dalal // Verlag Schmid GmbH, Freiburg i. Br., 1986. - 228 P.
7. Браун, Д., Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. [Текст] / Д. Брайн, У. Каплан // М.: Техносфера, 2004. - 377 с.
8. Бокштейн С.З. Диффузия и структура металлов. [Текст] // М.: Металлургия, 1973. - 206 с
9. Bradbury, S. Powder Metallurgy Equipment Manual, Metal Powder Industries Federation, 1986 - p. 113.
10. Гегузин Я.Е. Механизм и кинетика начальной стадии твердофазного спекания прессовок из порошков кристаллических тел (Активность при спекании) [Текст] / Я.Е.Гегузин, Ю.И.Клинчук // Порошковая металлургия, 1076 - №7 - с.17-25.
11. Пинес Б.Я. Самодиффузия и гетеродиффузия в неоднородных пористых телах. [Текст] / Б.Я. Пинес, А.Ф. Сиренко // ЖТФ. 1958. - XXVIII. - вып. 8. - С. 1748 - 1752.
12. Кришталл, М.А. Механизм диффузии в железных сплавах [Текст] / М.: Металлургия. 1972. - 400 с.
13. Керженцева Л.Ф. Исследование условий упрочнения спеченных материалов на основе железа путем введения дисперсных добавок хромосодержащего сплава: Автореф. Дис. ... канд. техн. наук. Минск, 1978. - 20 с.
14. Гегузин П.Л. Влияние марганца на самодиффузию железа [Текст] / П.Л. Гегузин, Б.М. Носков, В.И. Широков // Проблемы металловедения и физики металлов. М.: Металлургия. - 1955. - вып. 4. - С. 503 - 509.
15. Барщевская Л.Ф. Исследование процесса совместного восстановления окислов железа и хрома водородом [Текст] / Л.Ф. Барщевская, И.Д. Радомысльский // Порошковая металлургия, 1971. - №2. - С. 1-8.
16. Hausner H. Handbook of Powder Metallurgy, Chemical Publishing Co., New York, 1973.
17. Патент США В22F, 1/00, № (11) 52980555, (40) 940329, «Порошковые смеси на основе железа со связующей смазкой», 1995
18. Патент США В 22 F, 1/00, №95372138 (5484469А) «Состав металлического порошка и способ изготовления из него спеченной детали», 1995
19. Дымченко В.А. Структурообразование железографитовых композиций. [Текст] / В.А. Дымченко, Ю.Ф. Морозов // Порошковая металлургия, 1965. - №6, - С.18-23
20. Федорченко И.М. Исследование механических свойств металлокерамических сталей, получаемых спеканием смесей железа и графитового порошков. [Текст] / И.М.Федорченко, В.И.Чайка // Порошковая металлургия, 1965. - №1, - С. 45-52.
21. Поздняк Н.З. Исследование цементита в железографитовых изделиях [Текст] / Н.З. Поздняк, Е.К. Пономаренко / Порошковая металлургия, 1961. - №1, - С.56-62.
22. Витязь П.А. Порошковые материалы на основе железа и меди. Атлас структур / П.А. Витязь, Л.Ф. Керженцева, Л.Н. Дьячкова, Л.В. Маркова // Минск: Белорусская наука. 2008. - 155 с.
23. Дьячкова Л.Н. Активирование спекания порошковых материалов на основе железа варьированием состава атмосферы и введением углеродсодержащих добавок [Текст] / Л.Н. Дьячкова, А.Я. Волчек, И.Н. Лецко // Материалы III Междунар. Научно-техн. конф. Современные методы и технологии создания и обработки материалов, 15-17 октября 2008 г., г. Минск, Республика Беларусь. - 2008. с. 45-52
24. Ермаков С.С. Порошковые стали и изделия [Текст] / С.С. Ермаков, Н.Ф. Вязников // Л.: Машиностроение, 1990. - 319 с.
25. Zapf G. Handbuch der Fertigungstechnik, Bd. 1: Urformen, Kap.4, Hrsg.: G. Spur; München, Hansen-Verlag, 1981

26. Yoshitomo, Suzuki, Effect of Various Factors on the Dimensional Changes on Sintering of Fe-Cu-C Powder Compacts. [Текст] / Suzuki Yoshitomo, Fujinaga Masashi, Minegishi Toshiyuki, Omura Takeo, Ishikawa Hiroyuki // PM World Congress, Granada, Spain, 1998. - V.3, - P.191-196.
27. Elliott, J.E. Growth of sintered metal compacts [Текст] // Metallurgia. - 1959. - Vol. 56. N 1. - P. 17-27
28. Bockstiegel, G. Dimensional changes during sintering of iron-copper powder mixws and means to reduce them [Текст] // Metallurgie. - 1962. Vol. 3. - N 2. - P.67-78
29. Levin, L. Homogenization during sintering in a system with limited solubility of components [Текст] / L.Levin, A.Stern, S.F.Dirnfeld // Z. Metallkunde. - 1980. - Bd. 71. - N 9. S. 621-624
30. Дьячкова Л.Н. Порошковые материалы на основе железа [Текст] / Л.Н. Дьячкова, Л.Ф. Керженцева, Л.В. Маркова // Минск: ОДО «Тонпик», 2004. - 227 с.
31. Дьячкова Л.Н. Влияние ультрадисперсных добавок оксидов на триботехнические свойства порошковых медных сплавов [Текст] / Л.Н. Дьячкова, Л.Ф. Керженцева, И.Н. Лецко // Порошковая металлургия, Минск. - 2008. - выпуск 31. - С.88-92
32. Дьячкова Л.Н. Влияние дисперсных добавок боридов хрома на структуру и свойства порошковой углеродистой стали [Текст] / Л.Н. Дьячкова, И.Н.Лецко // Порошковая металлургия, Минск. - 2007. - выпуск 30. - С.67-70
33. Дьячкова Л.Н. Микролегирование щелочными металлами порошковых материалов на основе железа [Текст] / Л.Н. Дьячкова, Е.В. Звонарев, Л.Ф. Керженцева, С.И. Шидловская // МиТОМ. - 1991. - № 8. - С. 42-45
34. Герцрикен С.Д. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе [Текст] / С.Д. Герцрикен, И.Я. Дехтяр // М.: Физматгиз, 1963. - 320 с
35. Дьячкова Л.Н. Влияние микродобавок на структурообразование и свойства порошковой углеродистой стали [Текст] / Л.Н. Дьячкова, Н.П. Глухова, Е.В. Звонарев, Г.И. Самаль // МиТОМ. - 1991. - № 1. - С. 37-39
36. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы [Текст] / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля // М.: Academia. - 2005. - 180 с.
37. Попов В.А. Нанопорошки в производстве композитов [Текст] / В.А. Попов, А.Г. Кобелев, В.Н. Черныше // М.: Интермет Инжиниринг. - 2007. - 336 с.
38. Дьячкова Л.Н. Интенсификация процессов диффузии при спекании легированных материалов на железной основе [Текст] / Л.Н. Дьячкова, Л.Ф. Керженцева, Л.И. Фрайман // Порошковая металлургия. - 1991. - № 2. - С. 44-49