

УДК 669.15-194.621.762.5

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ  
СПЕЧЕННЫХ МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫХ  
СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА**С.В. Матренин, А.О. Белокрылова, Б.Б. Овечкин,  
А.А. КондратюкТомский политехнический университет  
E-mail: msv@tpu.ru**Матренин Сергей Вениаминович**, канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения в машиностроении Института физики высоких технологий ТПУ.

E-mail: msv@tpu.ru

Сфера научных интересов: консолидация порошковых систем.

**Белокрылова Александра Олеговна**, аспирант кафедры материаловедения в машиностроении Института физики высоких технологий ТПУ.

E-mail: msv@tpu.ru

Сфера научных интересов: консолидация порошковых систем.

**Овечкин Борис Борисович**, канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения в машиностроении Института физики высоких технологий ТПУ.

E-mail: msv@tpu.ru

Сфера научных интересов: композиционные материалы.

**Кондратюк Алексей Алексеевич**, канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения в машиностроении Института физики высоких технологий ТПУ.

E-mail: msv@tpu.ru

Сфера научных интересов: полимерные композиты.

Представлены результаты исследования процесса механического легирования порошковых материалов на основе железа, структуры и механических свойств спеченных сплавов. Установлен эффект значительного повышения механических свойств термообработанных спеченных механически легированных сплавов Fe-Cr-TiC. Это свидетельствует о структурных изменениях в данных сплавах при закалке и последующем отпуске. Рентгенографическое исследование показало, что во время механической обработки в планетарной мельнице порошка железа с добавкой хрома образуется твердый раствор Cr в  $\alpha$ -Fe. Полученный результат может быть использован для разработки альтернативных энергоэффективных способов легирования порошковых сплавов.

**Ключевые слова:**

Механическое легирование, порошковый сплав, спекание.

**Введение**

В настоящее время основным по объему видом продукции порошковой металлургии являются изделия, получаемые спеканием порошков на основе железа [1, 2]. Качество этих изделий в значительной мере зависит от физических и технологических свойств исходных порошков и условий протекания процесса спекания. Поэтому поиск новых направлений более эффективного спекания для улучшения качества изделий имеет важное практическое значение.

Одним из направлений активирования спекания порошковых материалов является предварительная механическая обработка исходной шихты в энергонапряженной планетарной мельнице. В процессе такой обработки, с одной стороны, происходит значительное увеличение структурной и поверхностной активности порошков [3]. С другой стороны, показано [4, 5], что во время обработки может происходить «холодное» легирование основного компонента порошковыми добавками. Можно предполагать, что вследствие существенной интенсификации диффузионных процессов при спекании механически легированных порошков спеченный материал будет обладать повышенным уровнем физико-механических свойств.

Целью данной работы являлось исследование процесса механического легирования порошковых материалов на основе железа, структуры и физико-механических свойств спеченных сплавов.

### Эксперимент

В качестве исходных материалов использовали порошковые шихты следующих составов: 99 % Fe – 1 % Cr, 95 % Fe – 5 % Cr, 94 % Fe – 5 % Cr – 1 % TiC, 90 % Fe – 5 % Cr – 5 % TiC, 85 % Fe – 5 % Cr – 10 % TiC (табл. 1). Порошок TiC вводили с целью получения спеченных дисперсноупрочненных сплавов.

Механическую обработку исходных порошков проводили в энергонапряженной планетарной шаровой мельнице «Активатор 2SL», оснащенной двумя размольными стаканами общей вместимостью 270 см<sup>3</sup>. В качестве мелющих тел использовали шары, изготовленные из стали марки ШХ15, имеющие диаметр 10 мм. При механическом легировании был использован один режим обработки для порошков всех составов: соотношение масс шаров и обрабатываемого порошка – 3 : 1, частота вращения размольных стаканов – 30 Гц, время обработки – 10 мин. Насыпную плотность порошков  $\rho_{\text{нас}}$  определяли в соответствии с ГОСТ 19440-74 «Порошки металлические. Определение насыпной плотности».

Прессовки формовали методом холодного статического одноосного прессования в жесткой пресс-форме с помощью гидравлического пресса Р-20 с номинальным усилием 20 т, давление прессования составляло 200, 400, 600 МПа.

Спекание прессовок проводилось в камерной вакуумной печи типа СНВЭ при температуре изотермической выдержки 1180 °С. Часть спеченных образцов подвергали последующей термообработке, заключающейся в закалке после нагрева при температуре 870 °С в воду и отпуске при температуре 500 °С.

Путем измерений и взвешивания определяли размеры и массу образцов. Затем рассчитывали плотность  $\rho_n$  и  $\rho_c$  и относительную плотность  $\Theta_n$  и  $\Theta_c$  прессовок и спеченных образцов соответственно.

Полированные поверхности образцов травили в 4%-м спиртовом растворе HNO<sub>3</sub>. Микроструктуру исследовали с использованием металлографического микроскопа «ЛабoМет» и системы анализа изображений «SIAMS Photolab».

Рентгенофазовый анализ был проведен с помощью дифрактометра ДРОН-3, использовалось CuK<sub>α</sub> – излучение.

Индентирование осуществляли с помощью прибора Nano Indenter G200. В качестве индентора использовали пирамиду Берковича, нагрузка составляла 500 мН (50 г). По диаграмме внедрения прибор автоматически рассчитывал модуль упругости  $E_{IT}$  и микротвердость  $H_{IT}$  в соответствии со стандартом ISO 14577 «Metallic materials. Instrumented indentation test for hardness and materials parameters».

В табл. 1 приведены значения насыпной плотности механически обработанных порошков, теоретической плотности материалов  $\rho_T$  и их отношения  $(\rho_{\text{нас}}/\rho_T) \times 100$  %.  $\rho_T$  рассчитывали по формуле аддитивности [6] в соответствии с процентным содержанием компонентов:

$$\rho_T = \frac{100\rho_1\rho_2\rho_3}{P_1\rho_2\rho_3 + P_2\rho_1\rho_3 + P_3\rho_1\rho_2},$$

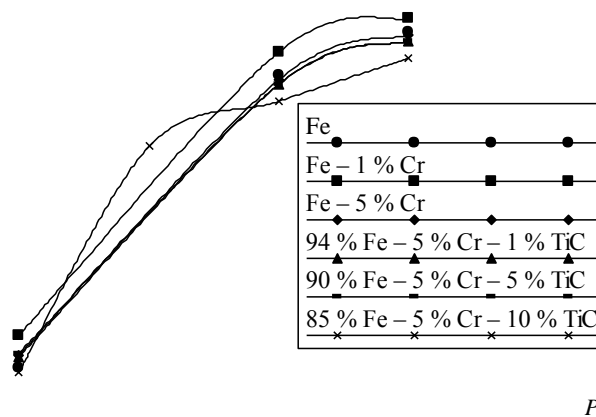
где  $\rho_1, \rho_2, \rho_3$  – плотность компонентов в беспористом состоянии, г/см<sup>3</sup>,  $P_1, P_2, P_3$  – процентное (по массе) содержание компонентов.

**Таблица 1.** Насыпная плотность порошков

№ состава	Состав	$\rho_{\text{нас}}$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_T$ , г/см <sup>3</sup>	$(\rho_{\text{нас}}/\rho_T) \times 100$ %
1	Fe*	2,12	7,87	26,90
2	Fe	2,27	7,87	28,84
3	99 % Fe – 1 % Cr	2,63	7,86	33,46
4	95 % Fe – 5 % Cr	2,39	7,83	30,52
5	94 % Fe – 5 % Cr – 1 % TiC	2,37	7,79	30,42
6	90 % Fe – 5 % Cr – 5 % TiC	2,34	7,61	30,75
7	85 % Fe – 5 % Cr – 10 % TiC	2,07	7,39	28,01

\*Железный порошок, фракция –008+0063, не обработан в мельнице.

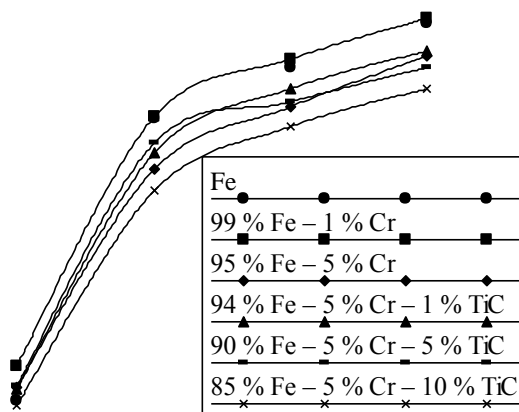
На рис. 1 представлена зависимость относительной плотности прессовок от давления прессования. Нулевому значению давления прессования соответствуют значения насыпной плотности порошков, приведенные в табл. 1. С увеличением давления прессования плотность образцов, спрессованных из порошков всех составов, возрастает, прирост замедляется после достижения давления 400 МПа. Порошки, содержащие карбидную фазу в виде TiC, обладают пониженной прессуемостью вследствие жесткости и отсутствия пластичности карбидных частиц.

$$\theta_n, \%$$


$$P, \text{МПа}$$

**Рис. 1.** Зависимость относительной плотности прессовок от давления прессования

На рис. 2 представлена зависимость плотности образцов, спеченных из механически легированных порошков, от давления прессования.

$$\theta_c, \%$$


$$P, \text{МПа}$$

**Рис. 2.** Зависимость плотности спеченных образцов от давления прессования

Максимальное значение плотности имел образец, спеченный из механически легированного порошка состава 99 % Fe – 1 % Cr, спрессованный при давлении 600 МПа. Легирующие добавки приводят к снижению плотности, причем больший вклад в этот эффект вносит TiC при его массовом содержании выше 5 %. Очевидно, присутствие карбидной фазы в таких количествах существенно тормозит процесс массопереноса при спекании.

На рис. 3, 4 представлены результаты наноиндентирования спеченных образцов, не подвергнутых дополнительной термической обработке (ТО).

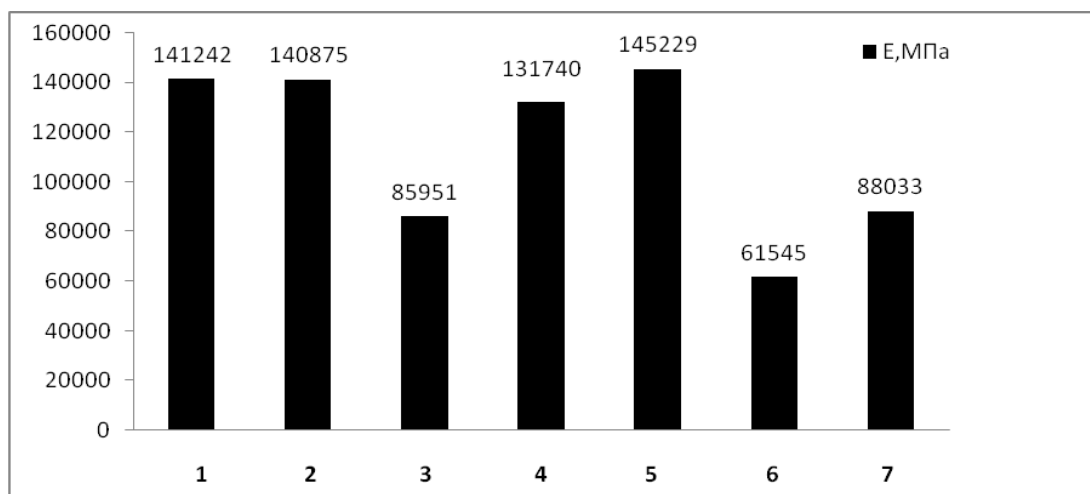


Рис. 3. Модуль упругости спеченных образцов (1–7 – номера составов в соответствии с табл. 1)

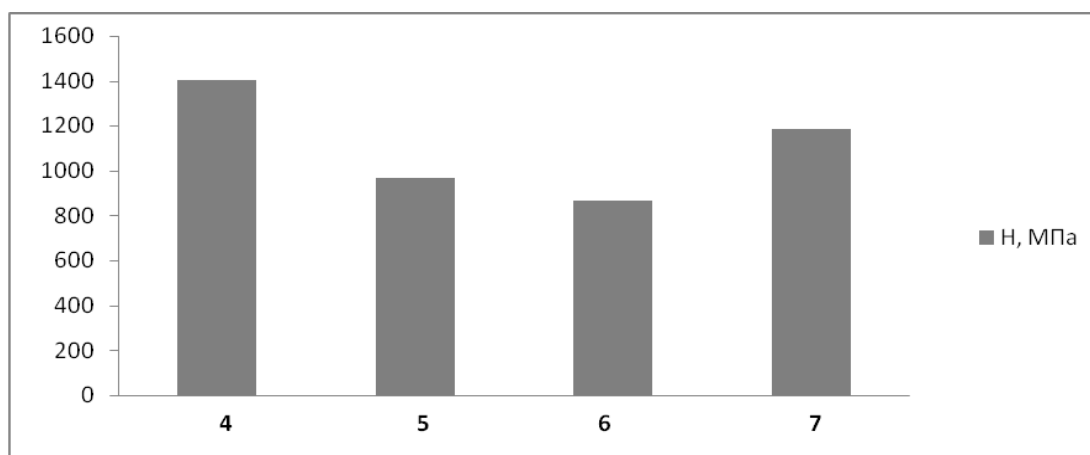


Рис. 4. Твердость спеченных образцов (4–7 – номера составов в соответствии с табл. 1)

На рис. 5, 6 представлены результаты наноиндентирования образцов после дополнительной термической обработки.

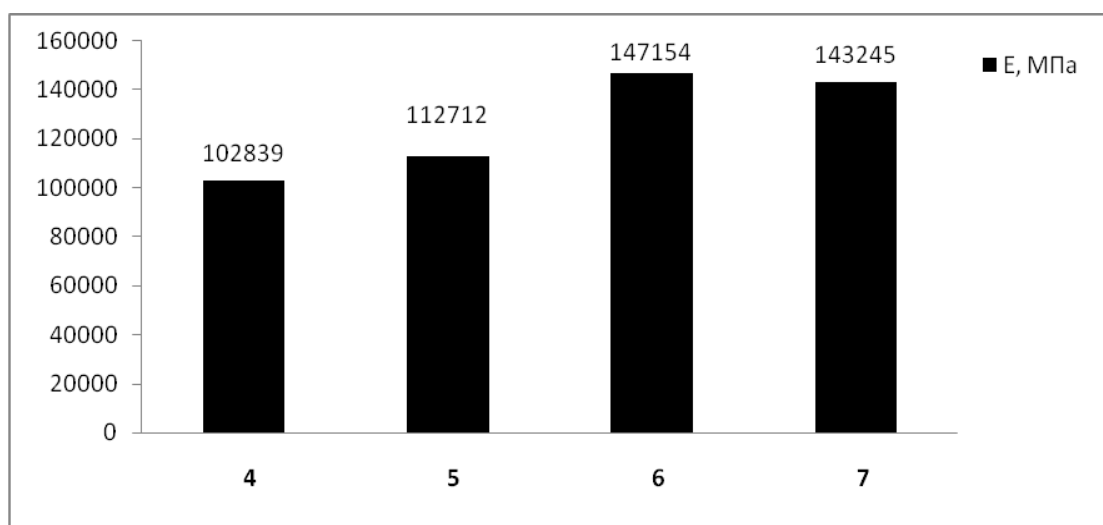
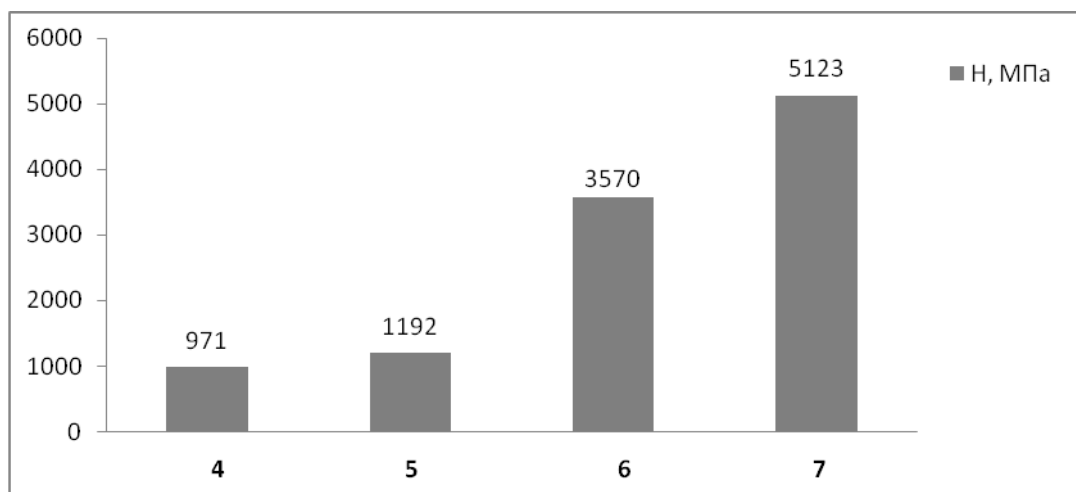


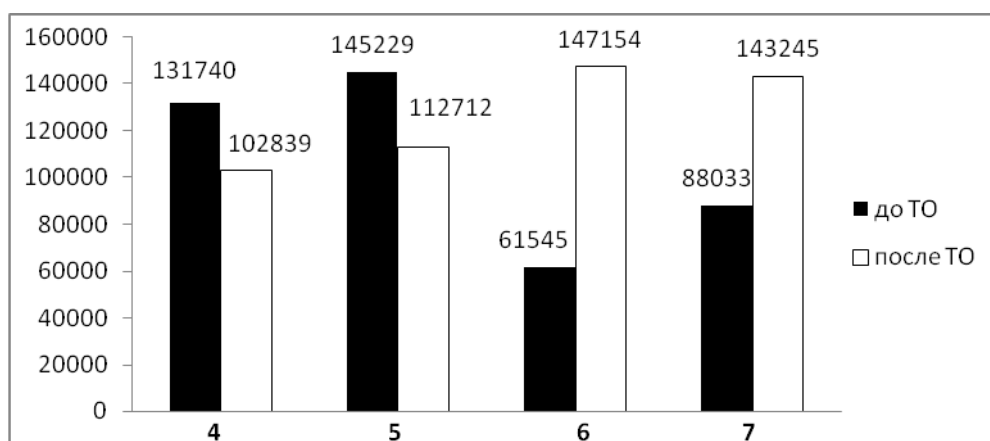
Рис. 5. Модуль упругости образцов после дополнительной ТО (4–7 – номера составов в соответствии с табл. 1)



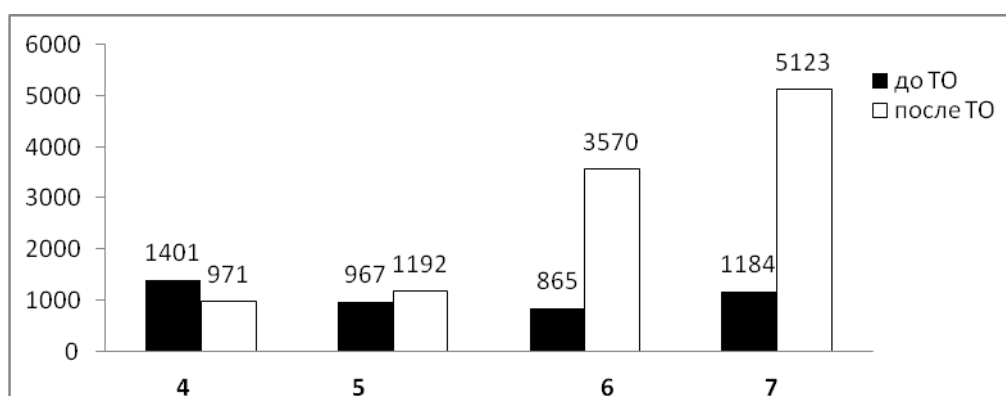
**Рис. 6.** Твердость образцов после дополнительной ТО (4–7 – номера составов в соответствии с табл. 1)

Видно, что модуль упругости и твердость образцов, подвергнутых дополнительной термической обработке, увеличиваются с повышением содержания TiC. Так, максимальную твердость имеет образец, спеченный из механически легированного порошка состава 85 % Fe – 5 % Cr – 10 % TiC.

На рис. 7, 8 представлены сравнительные диаграммы модулей упругости и твердости образцов.



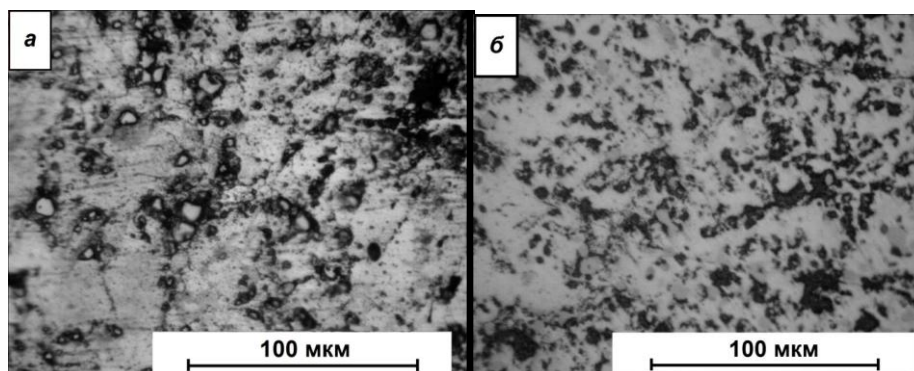
**Рис. 7.** Сравнительная диаграмма модуля упругости материалов до и после ТО (4–7 – номера составов в соответствии с табл. 1)



**Рис. 8.** Сравнительная диаграмма твердости образцов до и после ТО (4–7 – номера составов в соответствии с табл. 1)

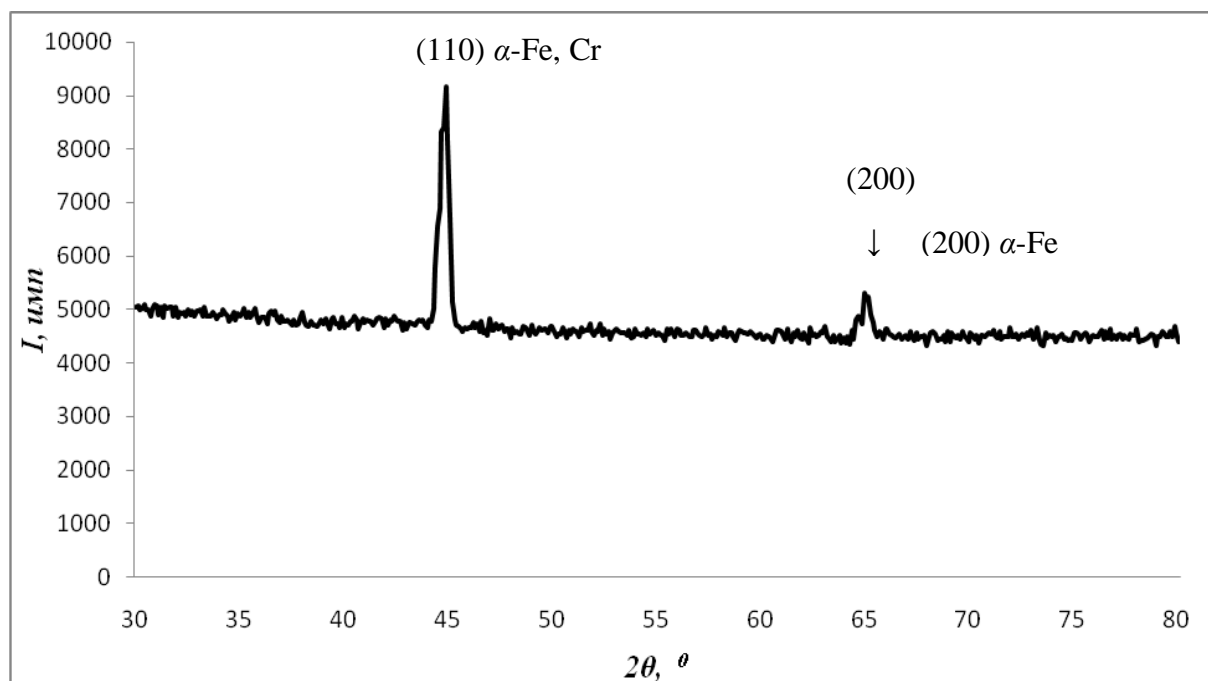
Дополнительная термическая обработка привела к снижению механических свойств образцов, не содержащих TiC. Это объясняется тем, что в соответствии с диаграммой состояния Fe–Cr после термообработки структур закалки не образуется. Наоборот, сплав переходит в равновесное состояние. Сплавы, содержащие карбидную фазу, после термообработки имеют существенно более высокий уровень механических свойств по сравнению со спеченными.

Особенно значительное повышение свойств (более чем в 4 раза) наблюдается у сплавов, спеченных из механически легированных порошков составов 90 % Fe – 5 % Cr – 5 % TiC и 85 % Fe – 5 % Cr – 10 % TiC и затем подвергнутых термообработке. Такое качественное изменение свойств свидетельствует о структурных изменениях в данных сплавах при их закалке и последующем высоком отпуске. В этих условиях возможно сложное взаимодействие Fe и Cr с Ti и C с образованием и выделением мелкодисперсных зерен интерметаллидов  $TiFe_2$ ,  $TiCr_2$  и карбидов. Это подтверждается металлографическими исследованиями данных сплавов (рис. 9).



**Рис. 9.** Фотографии микроструктуры образцов, спеченных из порошка состава 85 % Fe – 5 % Cr – 10 % TiC (600 МПа): а) до термической обработки; б) после термической обработки

С целью оценки возможности и степени механического легирования железного порошка хромом в условиях его обработки в планетарной мельнице были проведены исследования фазового состава порошковых смесей. На рис. 10, 11 представлены дифрактограммы порошка состава 95 % Fe – 5 % Cr.



**Рис. 10.** Дифрактограмма необработанного порошка 95 % Fe – 5 % Cr

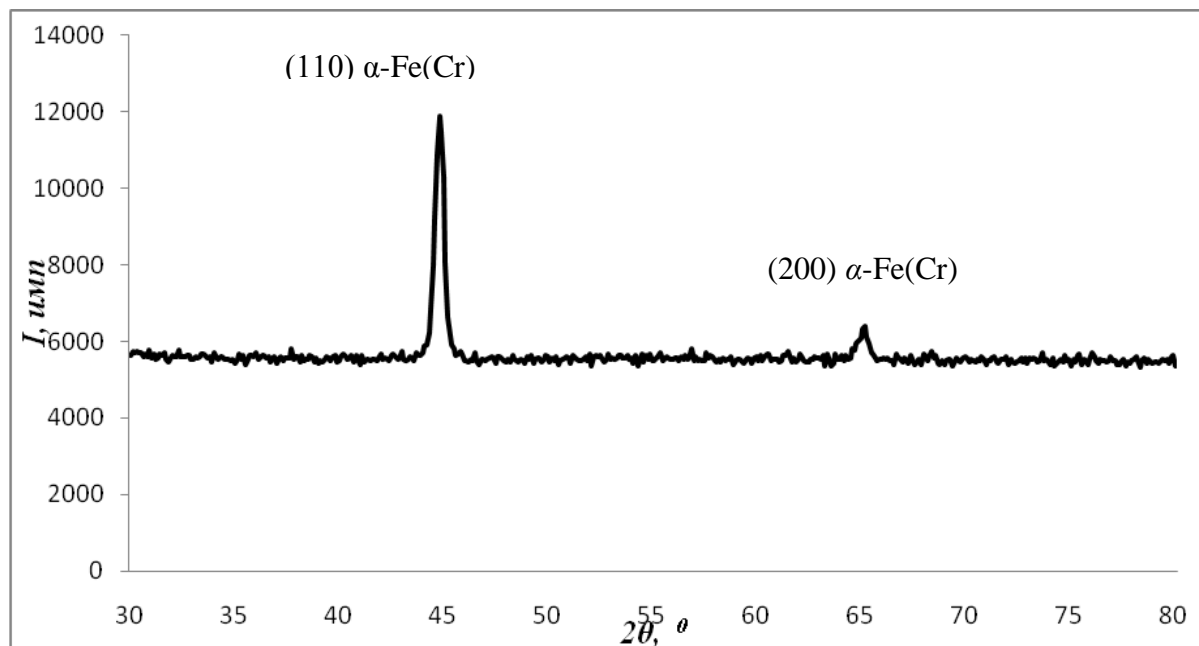


Рис. 11. Дифрактограмма механически легированного порошка состава 95 % Fe – 5 % Cr

На дифрактограмме порошковой смеси, не подвергавшейся механической обработке, присутствуют рефлексы, соответствующие  $\alpha$ -Fe и Cr. Структура решетки обоих металлов объемно-центрированная, параметры ячейки Cr (2,885 Å) и  $\alpha$ -Fe (2,866 Å) очень близки, что существенно усложняет анализ, поскольку углы дифракции от одних и тех же плоскостей также весьма близки. На малых углах пики  $\alpha$ -Fe и Cr совпадают. Однако на больших углах отчетливо видны отдельные пики  $\alpha$ -Fe и Cr.

На дифрактограмме обработанного порошка рефлекс от плоскостей (200) не разделяется, что свидетельствует о заметном снижении количества хрома в порошковой смеси. Это подтверждает возможность механического легирования сплавов на основе компонентов с взаимной растворимостью. В случае совместной механической обработки в планетарной мельнице порошка железа с добавкой хрома образуется твердый раствор Cr в  $\alpha$ -Fe.

### Заключение

Установлен эффект значительного повышения физико-механических характеристик у сплавов, спеченных из механически легированных порошков составов 90 % Fe – 5 % Cr – 5 % TiC и 85 % Fe – 5 % Cr – 10 % TiC и затем подвергнутых термообработке (более чем в 4 раза). Такое качественное изменение свойств свидетельствует о структурных изменениях в данных сплавах при их закалке и последующем высокотемпературном отпуске. В этих условиях возможно сложное взаимодействие Fe и Cr с Ti и C, ведущее к образованию и выделению мелкодисперсных зерен интерметаллидов  $TiFe_2$ ,  $TiCr_2$  и карбидов. Это подтверждается металлографическими исследованиями данных сплавов. Данный эффект может иметь важное практическое значение для разработки высокопрочных порошковых сплавов на основе железа.

Показано, что на дифрактограмме порошковой смеси, не подвергавшейся механической обработке (рис. 10), присутствуют рефлексы, соответствующие  $\alpha$ -Fe и Cr. Структура решетки обоих металлов объемно-центрированная, параметры ячейки Cr (2,885 Å) и  $\alpha$ -Fe (2,866 Å) весьма близки; тем не менее, на больших углах видны отдельные пики  $\alpha$ -Fe и Cr. На дифрактограмме обработанного порошка рефлекс от плоскостей (200) не разделяется, что свидетельствует о заметном снижении количества хрома в порошковой смеси. В случае совместной механической обработки в планетарной мельнице порошка железа с добавкой хрома образуется твердый раствор Cr в  $\alpha$ -Fe. Полученный результат может иметь приклад-

ное значение для разработки альтернативных энергоэффективных способов легирования порошковых сплавов.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 13-03-98011.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федорченко И.М., Францевич И.Н., Радомысельский И.Д., Ковальченко М.С. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения: справ. – Киев: Наукова думка, 1985. – 624 с.
2. Маслюк В.А., Львова Г.Г. Перспективные тенденции развития методов получения порошковых конструкционных материалов // Порошковая металлургия. – 2006. – № 5/6. – С. 92–100.
3. Ускокович Д.П., Самсонов Г.В., Ристич М.М. Активированное спекание. – Белград: Факультет электроники. НИШ и Международный институт науки о спекании, 1974. – 395 с.
4. Shingu H. Mechanical Alloying // J.Jap. Soc. Technol. Plast. – 1991. – V. 32, № 368. – P. 1116–1120.
5. Кузьмич Ю.В., Колесникова И.Г., Серба В.И., Фрейдин Б.М. Механическое легирование. – М.: Наука, 2005. – 213 с.
6. Ермаков С.С., Вязников Н.Ф. Порошковые стали и изделия. – Л.: Машиностроение, 1990. – 319 с.

Поступила 05.11.2013 г.