

РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕГИРОВАННЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, УПРОЧНЕННЫХ НАНОУГЛЕРОДОМ*



*В.Н. Анциферов,
академик РАН,
доктор технических наук,
научный руководитель
Научного центра порошкового
материаловедения Пермского
государственного технического
университета*



*С.А. Оглезнева,
доктор технических наук,
профессор кафедры порошкового
материаловедения,
Пермский государственный
технический университет*

В 2009–2010 гг. проведены работы по созданию новых материалов на основании комплексных экспериментальных и теоретических исследований процессов формирования структурно-фазового состава и заданных свойств многокомпонентных порошковых материалов, содержащих метастабильные и наноуглеродные фазы. Исследованы формирование структуры и свойства порошковых материалов системы «металл-углеродные фазы» для изготовления алмазного инструмента. Показана зависимость физико-механических свойств сталей от объема деформационного фазового превращения аустенита в мартенсит. Установлено, что напряжения, возникающие при фазовом превращении во время спекания, достаточны для реализации превращения графита, входящего в состав стали, в фуллерит. Инструмент характеризуется высокими эксплуатационными характеристиками и более низкой себестоимостью.

Цель работы – исследование фазовых превращений в структуре стальной связи, содержащей метастабильный аустенит, и выявление связи объема фазовых превращений на свойства и кинетику синтеза фуллеридов.

Для изготовления образцов использовали порошки железа, никеля и карбида титана с размерами частиц 3–5 мкм. Порошки компонентов смешивали, прессовали холодным способом при давлении 400–600 МПа и спекали в атмосфере во-

дорода. Структуру, фазовый состав и триботехнические характеристики изучали на образцах сталей, содержащих по 8 % (масс.) карбида титана, 6–18 % (масс.) Ni, 0,2–0,3 % C, остальное – Fe. Структуру изучали методами световой микроскопии и микродюриметрии, фазовый состав – методом рентгенофазового анализа на установке ДРОН-4 в кобальтовом K_{α} -излучении. Количественное содержание фаз определяли по интенсивностям отраженного рентгеновского излучения, которые

* Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ № 09-08-99107-р_офи.

вычисляли по площадям пиков дифрактограмм. Для испытаний режущих свойств к каждому составу добавляли по 12,5 % (об.) синтетического алмазного порошка АС 65 зернистостью 400/315. Коэффициент шлифования (отношение массы сошлифованного материала к потере массы инструмента) определяли на машине трения СМЦ-2 при трении по абразивному телу из корунда по лабораторной методике [2] и в производственных условиях.

Устойчивость переохлажденного аустенита исследуемых сталей определяли на анисометре системы Н.С. Акулова, принцип работы которого основан на

(КВК) V

$$V = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x)^2}{(Nx)^2}}, \quad (1)$$

где $(x_i - x)$ – дисперсия концентрации легирующего элемента, x – среднее значение концентрации, N – число измерений.

После спекания в сталях сформировалась структура, состоящая из феррита (α -фаза), перлита и аустенита (γ -фаза), количество которого было прямо пропорционально содержанию никеля: от 3 до 95 % (об.) (рис. 1).

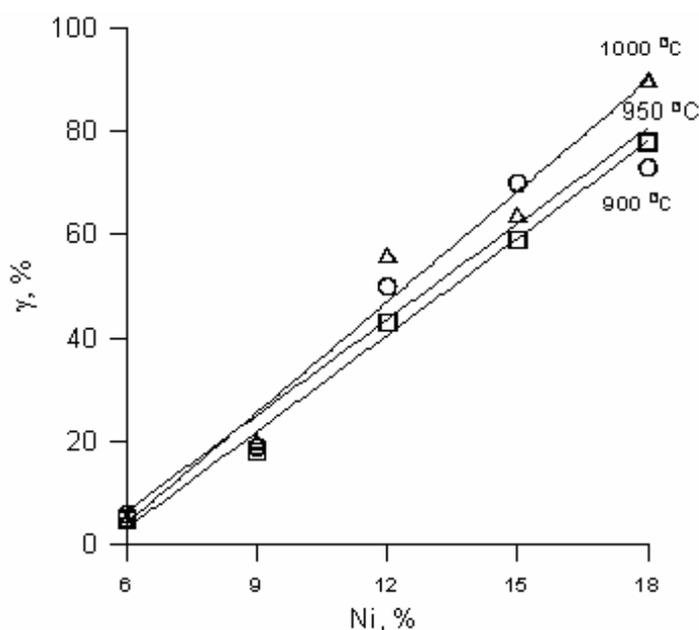


Рис. 1. Количество γ -фазы в зависимости от содержания никеля в образцах, спеченных при 900, 950 и 1000 °C

действии магнитного поля на испытуемый образец, подвешенный на упругой нити в горизонтальном положении под небольшим начальным углом к направлению магнитного поля. Об изменении содержания ферромагнитной фазы при изменении состава стали и температуры можно судить по изменению угла закручивания, как функции магнитной восприимчивости [1]. Неоднородность распределения никеля устанавливали на стандартном микрорентгеноспектральном анализаторе марки MAP-2 (локальность 10–100 мкм³). В качестве меры концентрационной неоднородности использовали коэффициент вариации концентрации

Пористость исследованных образцов составляла 20–25 %. Образование твердых растворов при относительно низких температурах (950±50 °C) обусловлено активированным спеканием примененных порошков за счет их дисперсности и примесей фосфора.

Диффузию и гомогенизацию в системе железо-никель изучали на диффузионных парах с помощью микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа (МРСА).

После спекания сформировались α -фаза (феррит + перлит) и γ -фаза (аустенит) в различных соотношениях. Образование твердых растворов при довольно

низкой температуре (850 ± 50 °С) обусловлено активированным спеканием порошков за счет их дисперсности. Более активная диффузия в дисперсных системах согласуется с уравнениями диффузии, если рассматривать задачу выравнивания концентрационной неоднородности как решение задачи о взаимной диффузии в плоской диффузионной паре. Толщина диффузионного слоя h здесь равна диаметру частицы порошка. Для достижения определенного уровня гомогенизации по никелю при такой постановке задачи должно соблюдаться соотношение

$$\frac{\sqrt{Dt}}{h} \geq K_1, \quad (2)$$

где D – коэффициент диффузии железа в Ni, K_1 – константа, близкая по величине к 1.

Если сравнить время диффузии в системах порошков со средним размером частиц 160 мкм (технический распыленный) и порошков с размером частиц 5 мкм (карбонильный), воспользовавшись уравнением, то коэффициент диффузии, вычисленный из отношения $h_{кр. част.} / h_{мелк. част.}$ в дисперсных системах при тех же температурах и длительностях спекания будет в 4–6 раз больше, чем в крупных (табл. 1).

Вышеизложенное можно подтвердить данными исследования влияния температуры, длительности спекания и дисперсности порошков на диффузию в системе железо-никель.

Результаты исследований показали, что ширина диффузионной зоны в системе железо-никель при температуре спекания 850 °С, 5 ч составила не менее 80 мкм, что превышает размеры частиц порошков распыленного железа почти в

20 раз и не может быть интерпретирована как результат механического перемешивания при изготовлении диффузионной пары. Ширина диффузионной зоны в парах, изготовленных на основе дисперсных порошков и спеченных при температуре 850 °С, 5 ч, только в 2 раза меньше ширины зоны в паре с размером частиц железа 160 мкм, спеченной при 1200 °С, 6 часов. Таким образом, образование твердых растворов железо-никель происходит уже при температурах 850...900 °С.

КВК (коэффициент вариации концентрации) никеля с размерами частиц 10 мкм был выше в 1,5 раза по сравнению с наноразмерными ввиду обширной площади межфазного контакта и известного свойства никеля активно диффундировать по поверхности частиц. Пористость и прочность на растяжение слабо зависели от размеров частиц легирующей добавки, однако ударная вязкость возросла в 4 раза, а твердость – в 1,5 раза.

Увеличение механических характеристик с уменьшением размеров частиц порошков можно объяснить следующим образом. Известно, что литых материалах нижний предел текучести обратно пропорционален квадратному корню диаметра зерна и описывается законом Холла–Петча:

$$\sigma_T = \sigma_0 + \frac{K}{d^{0,5}}, \quad (3)$$

где σ_T – предел текучести, σ_0 – некоторое напряжение трения, которое необходимо для скольжения дислокаций в монокристалле, K – коэффициент пропорциональности Холла–Петча, d – диаметр зерна.

Однако для порошков такое объяснение не подходит, так как часть границы

Таблица 1

Ширина диффузионной зоны в парах железо-никель

№ п/п	Марка и средний размер частиц железного порошка	Температура, °С – время спекания, ч	Ширина диффузионной зоны, мкм, определенной методом	
			МРСА	микродюретрии
1	P-10, 5 мкм	850 – 2	45-68	210
2	P-10, 5 мкм	850 – 5	80-120	300
3	ПЖР 3.200.28, 160 мкм	850 – 5	88-100	270
4	ПЖР 3.200.28, 160 мкм	1200 – 6	200-250	450

частиц порошка приходится на пору, где напряжения можно принять равными нулю, а уменьшение размеров частиц приводит к росту именно таких границ и снижению площади контакта между соседними частицами, что само по себе не может

эффиценту вариации концентрации никеля, зависела от температуры спекания и концентрации никеля. Чем выше температура и чем больше никеля в стали, тем однороднее формировался твердый раствор (рис. 2).

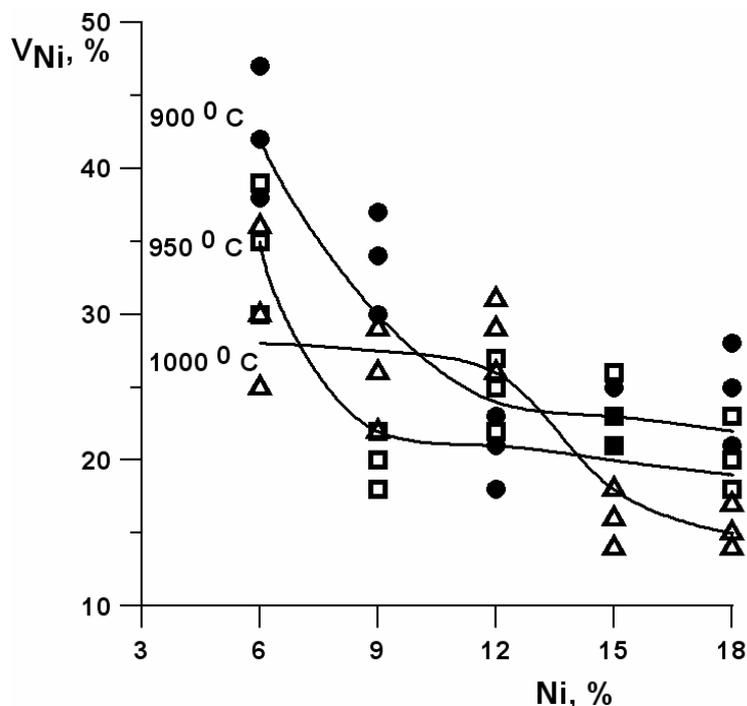


Рис. 2. Коэффициент вариации концентрации никеля в спеченных при 900, 950 и 1000 °C порошковых сталях (давление прессования 400 МПа)

увеличить сопротивление деформации.

Объяснение видится обратным тому, что утверждал Петч. Каждая частица порошка состоит из нескольких зерен. Межзеренные границы имеют дефекты, например микротрещины Гриффитса. При уменьшении размеров частицы снижается количество зерен в ней, а следовательно, и количество дефектов. Таким образом, уменьшение размеров зерна ведет к достижению истинного сопротивления деформации материала порошка, а не наоборот. Это подтверждается экспериментальными данными по деформированию УДП железа, когда размер частицы становится сравним с размером зерна, рост сопротивления деформации прекращается, спеченные образцы такого порошка после деформации обладают большей пластичностью.

Гомогенность распределения никеля в сталях при спекании, определяемая по ко-

На рис. 3 представлены диаграммы изотермического распада аустенита исследуемых сталей. Анализ С-образных кривых показал, что увеличение содержания никеля и повышение температуры спекания приводят к повышению устойчивости аустенита. Видно, что с увеличением концентрации никеля от 6 до 12 % в стали, спеченной при 900 °C, С-образные кривые смещаются вправо, т. е. в сторону увеличения продолжительности распада. При этом если в стали с 6 % Ni 20 % аустенита распадается при температуре 400 °C в течение 3 с (рис. 3, а), то в стали с 9 % Ni – в течение 25 с (рис. 3, б). В стали с 12 % Ni такое же количество аустенита распадается в течение 55 с (рис. 3, в). Аналогичная зависимость устойчивости переохлажденного аустенита от содержания никеля наблюдается в сталях, спеченных при 1000 °C. Так, в стали с 6 % Ni 40 % аустенита распадается при 400 °C

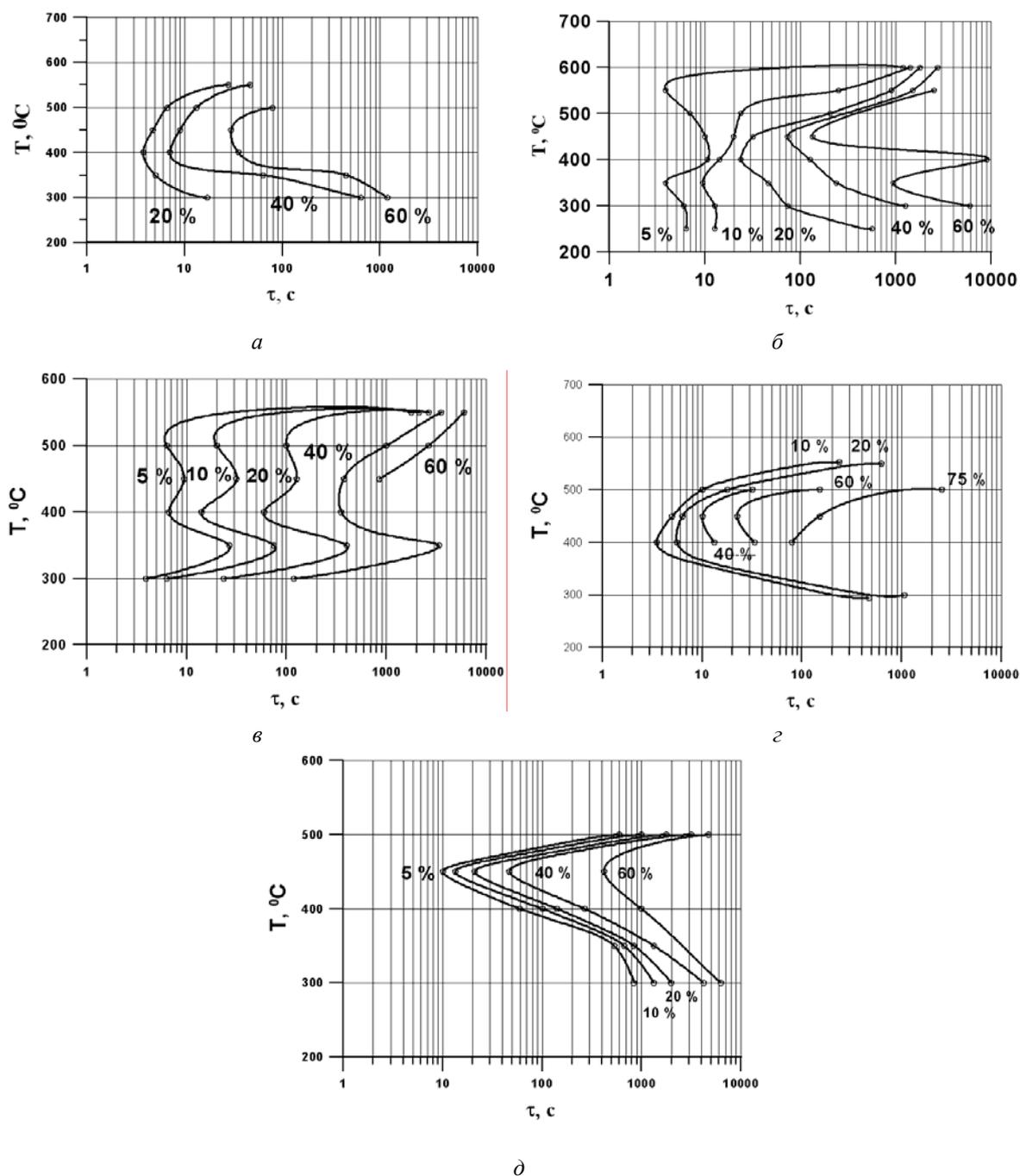


Рис. 3. Диаграммы изотермического распада аустенита порошковых сталей с разным содержанием никеля, спеченных при различных температурах: а – 6 % Ni, $t_{\text{cn}} = 900^\circ\text{C}$; б – 9 % Ni, $t_{\text{cn}} = 900^\circ\text{C}$; в – 12 % Ni, $t_{\text{cn}} = 900^\circ\text{C}$; г – 6 % Ni, $t_{\text{cn}} = 1000^\circ\text{C}$; д – 9 % Ni, $t_{\text{cn}} = 1000^\circ\text{C}$

в течение 15 с (рис. 3, г), а в стали с 9 % Ni – в течение 280 с (рис. 3, д). В стали с 12 % Ni, спеченной при 1000°C , распад аустенита при температуре 400°C не начался даже после 3 ч выдержки.

Исследования показали также, что устойчивость переохлажденного аустенита возрастает с повышением температуры спекания. Так, 20 % аустенита в стали с 6 % Ni, спеченной при 900°C , распадается при температуре 400°C в течение 3 с

(рис. 3, а), а спеченной при 1000°C – в течение 6 с (рис. 3, г).

Известно, что карбиды и пористость материалов как факторы, увеличивающие межфазные поверхности, ускоряют распад аустенита. Однако вклад этих факторов в распад переохлажденного аустенита данных сталей не рассматривали вследствие того, что содержание карбидов во всех сталях и пористость были одинаковыми. Тем не менее важно отметить, что

негомогенность твердого раствора системы Fe–Ni оказывает большее влияние на кинетику распада переохлажденного аустенита – устойчивость аустенита более гомогенных растворов в данных сталях (спеченных при 1000 °С) высока даже при наличии пористости и карбидов.

Особенности структуры исследованных порошковых никелевых сталей, выявленные при изучении распада переохлажденного аустенита, оказали существенное влияние на их свойства. При испытаниях на трение γ -фаза (аустенит) превращалась в α' -фазу (мартенсит деформации) (рис. 4). Объем фазовых превращений ($\Delta V_{\gamma-Fe}$) был максимален в сталях с содержанием никеля 12–15 %. Максимум твердости (рис. 5), обусловленный превращением метастабильного аустенита в мартенсит при вдавливании индентора, наблюдали в сталях при таких же концентрациях никеля. Аналогичные зависимости были получены при исследовании микротвердости и испытаниях на прочность и ударную вязкость.

Незначительный объем фазовых превращений и пониженные значения твердости наблюдали в сталях при содержа-

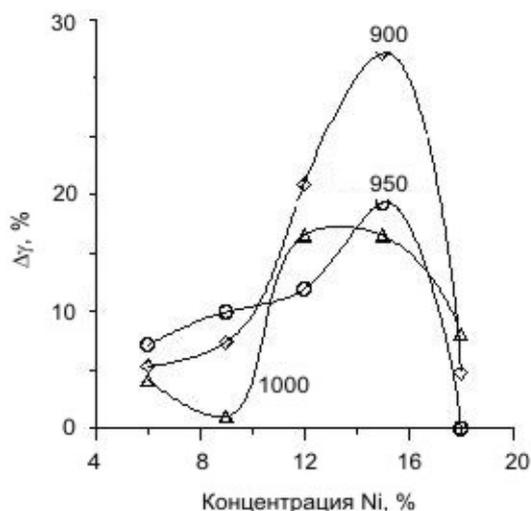


Рис. 4. Объем фазовых превращений при трении в сталях с разным содержанием никеля, спеченных при 900, 950 и 1000 °С

нию никеля 6–9 % и 18 %. В первом случае это обусловлено низким содержанием аустенита в исходной структуре, а во втором – более высокой стабильностью аустенита. Стабилизации аустенита способствует также повышение температуры спекания, рис. 4, 3.

Исследования влияния концентрации никеля в количестве 5–20 % на кинетику синтеза фуллеренов показали, что наибо-

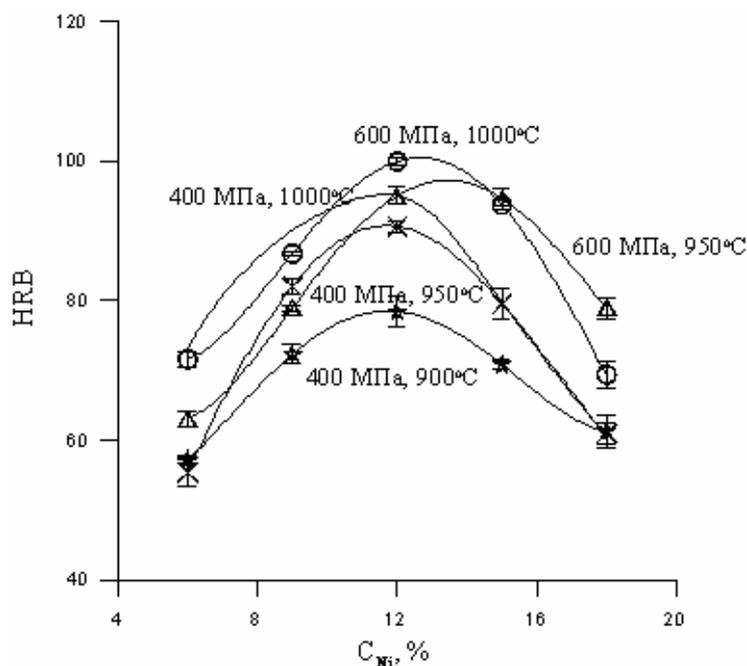
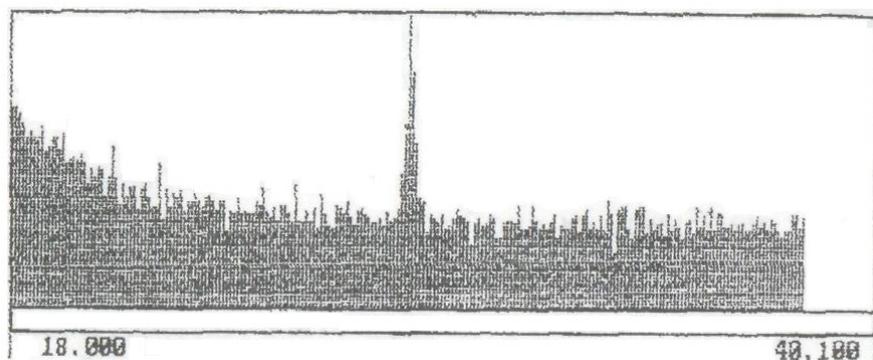


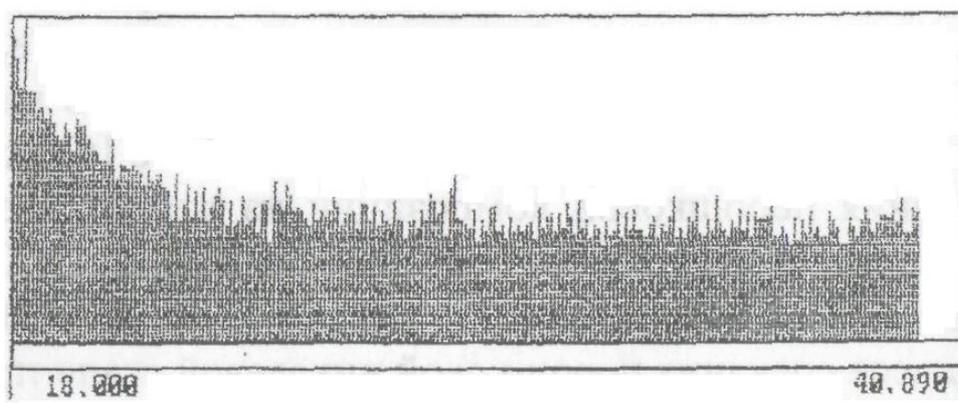
Рис. 5. Зависимость твердости сталей, спрессованных при давлении 400 и 600 МПа и спеченных при разных температурах, от содержания никеля: $p = 600$ МПа, $t_{cn} = 1000$ °С; $p = 600$ МПа, $t_{cn} = 950$ °С; $p = 400$ МПа, $t_{cn} = 1000$ °С; $p = 400$ МПа, $t_{cn} = 950$ °С; $p = 400$ МПа, $t_{cn} = 1000$ °С

лее активно синтез идет в системах, содержащих 5–10 % никеля, спеченных при 850 °С, 5 ч. Вероятно, это связано с наличием фазовых превращений метастабильного аустенита в сталях с содержанием никеля менее 20 %, которые можно проследить по изменению микротвердости аустенитных участков (рис. 6). При кон-

центрации никеля 20 % и более формируется стабильная аустенитная структура, не способная к организации внутренних напряжений для синтеза фуллеренов. Таким образом, обнаружено образование металлофуллеритов в стальной матрице, изготовленной на основе дисперсных порошков с пористостью 17 % и размерами



a



b

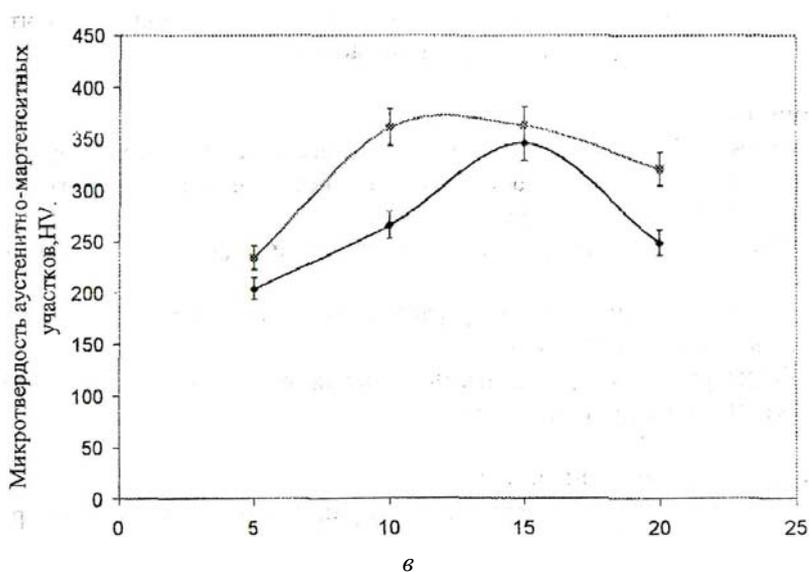


Рис. 6. Дифрактограммы сталей с линиями металлофуллерита (а, б) сталей с 10 % никеля (а) и 20 % никеля (б), изменение микротвердости аустенитных участков сталей с различным содержанием никеля (в), нижняя кривая – на основе технического железа, верхняя кривая – на основе карбонильного железа

пор меньше 5 мкм. Предположительно, локальное давление при малых размерах пор существенно искажает кристаллическую решетку графита и интенсифицирует синтез металлофуллеритов. В упругом приближении с учетом низкой величины модуля Юнга графита деформации могут достигать сотых долей процента. Кроме указанного влияния кривизны поверхности, не исключено действие фазовых превращений матрицы, сопровождающихся изменениями объемов и давления, создаваемого в порах. Наличие фуллеренов в стали понизило коэффициент трения в 2 раза.

Порошковые метастабильные стали, содержащие металлофуллерит и карбид титана, обладают высоким запасом вязкости и достаточным уровнем прочности, а кроме того, повышенной активностью по отношению к спеканию. На основе исследованных сталей разработан алмазосодержащий инструмент для резки природного камня. Фазовые превращения при трении по корунду способствовали и увеличению коэффициента шлифования в алмазном инструменте со связкой из сталей с оптимальным содержанием никеля (рис. 7).

Организовано опытное производство и выпущены опытные партии алмазно-фуллеритового инструмента, которые прошли промышленные испытания. Исследовали различные производственные факторы на производительность алмазного инструмента и расход алмазов в нем. Варьировали расход воды, давление прижима и твердость обрабатываемой поверхности (то есть породу камня). Испытаны 3 состава, отличающиеся содержанием никеля, в которых с повышением содержания никеля в связке увеличивалось количество γ -фазы. Из табл. 2 видно, что составы с различным содержанием Ni имеют близкую пористость.

Твердость связок с 6 % и 18 % Ni состава одинакова, а с 12 % Ni выше. Данная связка обладает большей твердостью, микротвердостью и абразивной стойкостью. При трении алмазного инструмента по абразиву (корунду) в лабораторных условиях в структуре матрицы наблюдали фазовые превращения метастабильного аустенита в мартенсит деформации. Количество остаточного аустенита после трения образцов уменьшалось в два раза в связках с 6 % и 12 % Ni, так как аустенит здесь метастабилен, в связке с 18 %

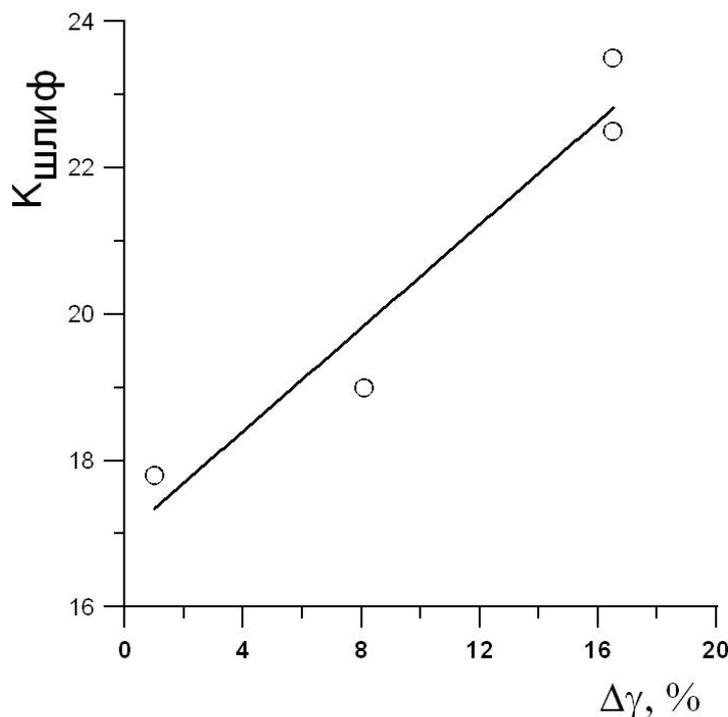


Рис. 7. Зависимость коэффициента шлифования алмазного инструмента на стальной связке от содержания никеля в сталях, спеченных при 1000 °C

Таблица 2

Фазовый состав и свойства связок алмазного инструмента				
Содержание Ni, %	Твердость HRB	γ , %	γ , % после трения	K (коэффициент шлифования)
6	70	9,2	4,0	17,5
12	95	43,5	16,5	24
18	70	82	8,0	20

Ni уменьшается всего на 10 %, так как аустенит здесь более стабилен. Коэффициент шлифования в связке с 12 % Ni выше, чем с 6 % и 18 %, это связано с превращением метастабильного аустенита в мартенсит, т.е. чем больше изменение $\Delta\gamma$, тем выше коэффициент шлифования (рис. 6). Шлифование в производственных условиях проводили по камням с различными прочностью и истираемостью. Испытания показали, что при содержании 12 % Ni в шихте наблюдали самый низкий расход алмазов, это объясняется тем, что при нагрузках метастабильный аустенит распадается и образуется мартенсит деформации, чем больше изменение $\Delta\gamma$, тем тверже становится связка и выше производительность, ниже расход алмазов (рис. 8). Данные коррелируют с коэффициентом шлифования. Установлено, что расход алмазов зависел от прочности камня: чем прочнее камень, тем больше износ; про-

изводительность работы инструмента от прочности камня зависела незначительно. Эти зависимости характерны для шлифовки пород камня с различной твердостью. Максимальный расход алмазов наблюдали по камню «Цветок Украины». Производственные испытания алмазного инструмента при резке мраморов типа Коелгинского показали удельный расход алмазов 0,05 карат/м², что в 3 раза меньше существующей нормы (норматив удельного расхода алмазов при резке этой же породы мрамора: природных – 0,07 карат/м², синтетических – 0,15 карат/м²). Удельный расход алмазов в инструменте на разработанной стальной связке, определенный в производственных условиях при резке мрамора, был на 40 % ниже, чем в традиционном инструменте на бронзовой связке. Известно, что объем фазового превращения зависит от величины нагрузки [3], поэтому установленные

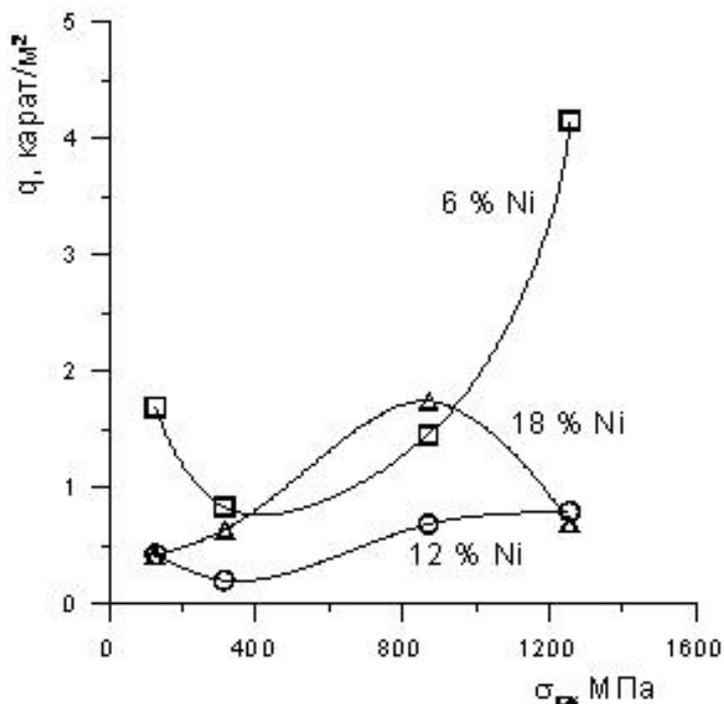


Рис. 8. Зависимость расхода алмазов от предела прочности камня

закономерности открывают возможности для создания универсального алмазного инструмента для обработки различных материалов.

ВЫВОДЫ

1. По мере увеличения концентрации никеля в интервале 6–18 % и повышения температуры спекания от 900 до 1000 °С количество аустенита возрастает и устойчивость его повышается.

2. Формирование метастабильного аустенита в сталях с 12–15 % Ni обеспечи-

вает повышение физических, механических и триботехнических свойств при распаде аустенита во время испытаний за счет расхода части энергии на фазовое превращение, а не на разрушение.

3. Установлено, что напряжения, возникающие при фазовом превращении аустенита в мартенсит, достаточны для реализации фазового превращения графита, входящего в состав стали, в фуллерит. Выявлена связь устойчивости аустенита и кинетики фазового превращения «графит-фуллерит».

Список обозначений

γ – аустенит

α – феррит

α' – мартенсит деформации

Δq – удельный расход алмазов, карат/м²

$\Delta \gamma$ – объем превращения аустенита в мартенсит, %

Библиографический список

1. *Апаев Б.А.* Фазовый магнитный анализ сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 289 с.
2. *Оглезнева С.А.* Экспресс-метод определения удельного расхода алмазов в лабораторных условиях // Цветная металлургия. – 2000. – № 5. – С. 65–67.
3. On the deformation behavior and martensitic transformation of metastable austenite steels / *M. Onyuna, H. Oettel, U. Martin, A. Weifi* // Advanced engineering materials. – 2004. – Vol. 6. – № 7. – P. 529–535.