

УДК 621.762.8

DOI 10.17073/1997-308X-2015-2-8-14

## Влияние дисперсных микродобавок на структуру и свойства порошковых углеродистой и высокохромистой сталей

© 2015 г. Л.Н. Дьячкова, М.М. Дечко

Институт порошковой металлургии (ИПМ) НАН Беларуси, г. Минск

Белорусский государственный аграрный технический университет (БГАТУ), г. Минск, Республика Беларусь

Статья поступила в редакцию 15.05.14 г., доработана 17.06.14 г., подписана в печать 30.06.14 г.

**Дьячкова Л.Н.** — докт. техн. наук, гл. науч. сотр. лаборатории композиционных материалов ИПМ НАНБ (220005, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Платонова, 41). E-mail: dyachkova@tut.by.

**Дечко М.М.** — канд. техн. наук, доцент кафедры основ научных исследований и проектирования БГАТУ (220023, Республика Беларусь, г. Минск, пр. Независимости, 99). E-mail mdechko@rambler.ru.

Исследовано влияние дисперсных микродобавок различной природы на объемные изменения при спекании и прочность порошковых углеродистой и высокохромистой сталей. Описаны механизмы воздействия добавок на формирование их структуры. Показано, что наибольшее упрочнение углеродистой стали обеспечивает введение бикарбоната натрия, а высокохромистой стали – добавки нитрида бора. При этом уровень повышения прочности зависит от температуры спекания и количества добавки.

**Ключевые слова:** порошковые стали, микродобавки, структура, свойства, упрочнение, спекание.

The influence of dispersed microadditives of different nature on bulk changes during sintering and strength of powder carbon and high-chromium steel is investigated. Mechanisms of the influence of additives on their structure formation are described. It is shown that the largest hardening of carbon steel is provided by the introduction of sodium bicarbonate, while of high-chromium steel – of boron nitride additives. The level of hardness increase depends on the sintering temperature and additive amount.

**Keywords:** powder steels, microadditives, structure, properties, hardening, sintering.

### Введение

Наиболее эффективным способом повышения механических свойств материалов на металлической основе являются легирование и модифицирование структуры [1]. Легирующие элементы (ЛЭ), применяемые для получения компактных сплавов, используются и в порошковой металлургии. Однако легирование порошковых материалов имеет ряд особенностей, так как степень растворения ЛЭ в основе при спекании определяется не только диффузионными процессами, протекающими при спекании многокомпонентных систем, но и объемными изменениями, связанными с удалением влаги и газов и восстановлением оксидов [2].

В качестве ЛЭ в порошковых сталях применяют медь, никель, хром, молибден, фосфор, реже — ванадий, кремний и марганец [3]. Такие легирующие элементы, как Cu, Ni, Mo, иногда в сочетании с углеродом и фосфором, имеют преимущества в порошковой металлургии, так как их оксиды лег-

ко восстанавливаются в обычных конвейерных печах в атмосфере эндогаза при температуре ниже 1150 °С, наиболее часто применяемой в производстве порошковых изделий и обеспечивающей в то же время достаточную степень легирования.

В ряде случаев, когда необходима умеренная прочность материала, можно избежать затрат на дорогостоящие легирующие элементы и применять микролегирование либо введение добавок, обеспечивающих модифицирование структуры, количество которых, как правило, составляет 0,1—5,0 % [4].

Большими возможностями при микролегировании обладают дисперсные добавки, так как материалы, получаемые из ультра- и нанодисперсных порошков, имеют уникальные физические и механические свойства [5].

Упрочнение может происходить и при дисперсионном твердении при выделении когерентных

соединений. Так, введение нанопорошков меди или лигатуры Fe—Cu в порошковый материал на основе железа привело к повышению прочности, твердости, плотности, а также снижению температуры спекания [6]. Для улучшения свойств материалов на железной основе применяются также добавки порошков керамики, в частности оксидов, боридов, карбидов [7—11].

Согласно [12] основное различие между системами с когерентными выделениями и инертными дисперсными упрочняющими частицами, помимо различий их коэффициентов упрочнения, состоит в разной температурной зависимости этих коэффициентов. Вследствие относительно слабой реакционной способности некогерентных систем упрочнение ими сохраняется до высоких температур спекания. Упрочнение же когерентными выделениями ограничено по температуре развитием термически активируемых процессов. Существенное различие между этими системами связано с распределением частиц и их объемным содержанием. Для повышения эффективности упрочнения частицами необходима однородность их распределения.

Цель данной работы — исследование влияния микродобавок дисперсных частиц различной природы на объемные изменения при спекании, формирование структуры и прочность порошковых углеродистой и высокохромистой сталей.

## Методика исследования

В качестве объектов исследования выбраны порошковые углеродистая (ПК80) и высокохромистая (ПКХ13) стали, получаемые смешиванием в шаровом смесителе при соотношении шары : шихта = 2 : 1 в течение 1,5 ч исходных порошков железа марки ПЖР2.200.28 (ГОСТ 9849-86), графита карандашного ГК-1 (ГОСТ 4404-78) и высокохромистого сплава ПХ30-56-26 (ГОСТ 13084-88), полученного гидридно-кальциевым методом. В качестве микродобавок использованы следующие порошки:

- натрий двууглекислый (бикарбонат натрия  $\text{NaHCO}_3$  (ГОСТ 2156-76)) со средним размером частиц  $d = 10 \div 13$  мкм;
- молибдат кальция  $\text{CaMoO}_4$  (ГОСТ 2677-78) с  $d = 3 \div 5$  мкм;

— нитрид бора BN гексагональной модификации (ТУ 2112-003-49534204-2002) с  $d = 2 \div 8$  мкм.

Средний размер частиц определяли на приборе для гранулометрического анализа «Master Seizer» (Великобритания).

Полученную смесь порошков прессовали до плотности 83—85 %. Спекание прессовок из порошковой углеродистой стали проводили в течение 2 ч при температурах  $t = 900 \div 1150$  °C в атмосфере эндогаза, а из высокохромистой стали — при  $t = 1000 \div 1300$  °C в вакууме.

Объемные изменения при спекании определяли на образцах диаметром 20 мм, высотой 20 мм по изменению линейных размеров. Испытания на трехточечный изгиб осуществляли на испытательной машине «Instron» со скоростью деформации 1 мм/мин на стандартных образцах. Структуру изучали на оптическом микроскопе МЕТ-3. Шлифы изготавливали по стандартной методике. Шлифы из порошковой углеродистой стали травили 4 %-ным раствором пикриновой кислоты в этиловом спирте, а из высокохромистой — 3 %-ным раствором азотной кислоты в этиловом спирте. После травления их промывали в ультразвуковой ванне для разрушения поверхностной оксидной пленки.

## Результаты и их обсуждение

Исследование прессуемости шихты порошковой углеродистой стали показало, что введение вышеуказанных соединений в количестве 0,2 и 0,5 % практически не влияет на плотность прессовок, а добавки 1 % молибдата кальция или нитрида бора снижают этот показатель на 1—2 %. Незначительное ухудшение прессуемости шихты при введении  $\text{CaMoO}_4$  или BN обусловлено высокой дисперсностью порошков и неполной однородностью их распределения.

Влияние добавок на объемные изменения и прочность порошковой стали изучали с помощью метода математического планирования. Для данного экспериментального исследования за основу был взят полный факторный план  $3^3/27$ . Дискретный фактор  $X_1$  в модели регрессии представлен комбинацией 2 факторов  $X_1^{(0)}$  и  $X_1^{(1)}$ , уровни которых соответствуют: 0, 1 —  $\text{NaHCO}_3$ ; 1, 0 —

CaMoO<sub>4</sub>; -1, -1 — BN. Факторы  $X_2$  и  $X_3$  соответствуют температуре спекания и количеству добавки, нормированным на [-1, +1]. Экспериментальные данные объемных изменений образцов из порошковой углеродистой стали в зависимости от исследованных факторов, полученные по реализованному плану эксперимента, представлены в табл. 1.

Регрессионный анализ данных табл. 1 с учетом статистической значимости коэффициентов показал, что эта зависимость может быть описана уравнением

$$Y = -1,07 + 0,61X_1^{(0)} - 0,49X_1^{(1)} - 0,96X_2 - 0,32X_3 + 0,63X_1^{(0)}X_2 - 0,34X_1^{(1)}X_2.$$

Анализ коэффициентов этого уравнения показывает, что наибольшее влияние на объемные изменения оказывает температура спекания, причем эта зависимость различна для использованных добавок. Максимальные объемные изменения в образцах из углеродистой стали наблюдаются при введении NaHCO<sub>3</sub> и BN. Это объясняется реакциями окисления—восстановления при разложении бикарбоната натрия и образованием карбоборидов при введении нитрида бора.

Известно [14], что при  $t = 160 \div 180$  °C происходит реакция превращения бикарбоната в карбонат с выделением паров воды и диоксида углерода, при  $t > 700$  °C — диссоциация карбоната с формированием оксида натрия и диоксида углерода, а при  $t > 850 \div 860$  °C карбонат натрия плавится и образует-

Таблица 1. Влияние добавок на объемные изменения при спекании образцов из порошковой углеродистой стали ПК80

Добавка	Количество, мас. %	Объемные изменения, %, при температуре спекания		
		900 °C	1000 °C	1100 °C
—		-0,1	-0,8	-1,5
NaHCO <sub>3</sub>	0,5	-0,1	-0,8	-2,5
NaHCO <sub>3</sub>	1,0	-0,3	-2,6	-3,1
CaMoO <sub>4</sub>	0,5	-0,1	-0,2	-0,4
CaMoO <sub>4</sub>	1,0	-0,2	-0,7	-1,2
BN	0,5	0	-0,3	-2,4
BN	1,0	-0,2	-1,4	-2,8

Примечание. Минус означает рост образцов при спекании.

Таблица 2. Влияние добавок на объемные изменения при спекании образцов из высокохромистой стали ПКХ13

Добавка	Количество, мас. %	Объемные изменения, %, при температуре спекания		
		1000 °C	1100 °C	1200 °C
—		4,1	4,8	12,2
NaHCO <sub>3</sub>	0,2	-1,1	-0,6	2,6
NaHCO <sub>3</sub>	0,5	-1,5	-0,9	2,6
NaHCO <sub>3</sub>	1,0	-2,8	-1,7	2,6
CaMoO <sub>4</sub>	0,2	0	2,8	5,2
CaMoO <sub>4</sub>	0,5	0	0,2	5,0
CaMoO <sub>4</sub>	1,0	0	0,3	3,5
BN	0,2	0,2	0,5	4,9
BN	0,5	0	0,5	3,9
BN	1,0	-0,2	-0,4	-0,9

ся жидкая фаза. Процессы газовой выделения при повышении содержания NaHCO<sub>3</sub> интенсифицируют рост образцов при спекании.

Молибдат кальция имеет температуру плавления ~965 °C [14], и в процессе спекания вследствие перегруппировки частиц при образовании жидкой фазы рост образцов уменьшается.

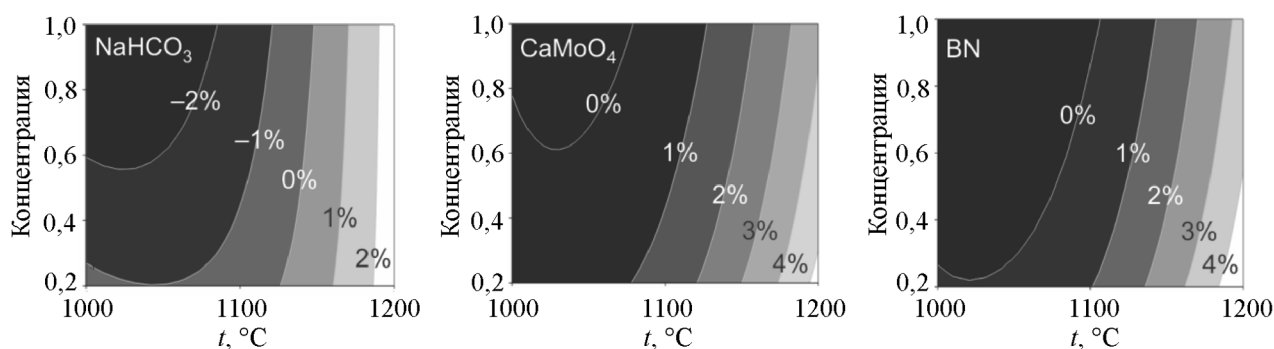
Увеличение содержания добавки, независимо от ее состава, приводит к большим объемным изменениям при всех температурах спекания.

Экспериментальные данные исследования объемных изменений образцов из хромистой стали с добавками представлены в табл. 2. В результате регрессионного анализа ее данных получено следующее уравнение:

$$Y = 0,08 + 0,82X_1^{(0)} - 1,16X_1^{(1)} + 2,17X_2 + 1,49X_2^2 - 0,55X_3 - 0,33X_1^{(0)}X_2X_3 + 0,52X_1^{(1)}X_2X_3.$$

Оценка его коэффициентов показывает, что для высокохромистой стали с добавками влияние температуры на объемные изменения более значимо, чем для углеродистой порошковой стали. Для наглядной интерпретации полученной регрессионной зависимости объемных изменений образцов из высокохромистой стали от исследованных факторов построены графики в виде линий уровней (рис. 1).

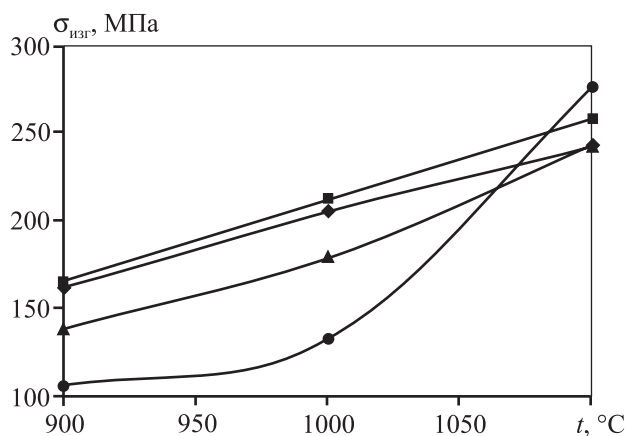
Рост образцов из высокохромистой стали при введении NaHCO<sub>3</sub> после спекания при  $t = 1000$  и



**Рис. 1.** Влияние температуры спекания, состава и концентрации легирующих добавок на объемные изменения образцов из высокохромистой стали

1100 °C и усадка после спекания при  $t = 1200$  °C объясняются влиянием вышеописанных реакций окисления, приводящих к образованию оксидов хрома, которые при повышении температуры диссоциируют. А некоторое увеличение образцов с добавкой 1 % BN обусловлено образованием эвтектики, располагающейся по границам зерен, как будет показано ниже.

Влияние состава добавки на прочность порошковой стали при различных температурах спекания неоднозначно (рис. 2). Для экспериментальных исследований за основу был взят дробный факторный план  $3^5/27$ , который обеспечивает несмешиваемые между собой оценки всех главных факторов и несмешиваемые с ними оценки двухфакторных взаимодействий первого фактора с остальными главными факторами [13]. В регрессионную модель добавлены дополнительно



**Рис. 2.** Влияние введения добавки на прочность при изгибе порошковой углеродистой стали  
 ▲ — без добавки, ◆ — 0,5 %  $\text{NaHCO}_3$ , ● — 0,5 %  $\text{CaMoO}_4$ , ■ — 0,5 % BN

факторы  $X_4$  (состав порошковой стали — углеродистая или высокохромистая) и  $X_5$  (способ введения добавки — в исходном состоянии или в виде лигатуры).

Оценка влияния исследуемых факторов на прочность порошковых сталей с помощью статистического анализа позволила получить уравнение регрессии вида

$$Y = 218,8 + 93,6X_2 + 49,0X_2^2 + 86,6X_4 + (-25,7X_1^{(0)} + 3,2X_1^{(1)})X_3 + (-28,3X_1^{(0)} + 20,2X_2^{(1)})X_4 + 18,4X_2X_4 + 20,2X_3X_4 + 16,2X_3X_5,$$

анализ которого позволил сделать некоторые выводы. Максимальное упрочнение углеродистой стали обеспечивает введение бикарбоната натрия, а высокохромистой — нитрида бора. Повышение температуры спекания в большей степени сказывается на увеличении прочности высокохромистой стали по сравнению с углеродистой, что очевидно, так как диффузия хрома, обеспечивающая однородность структуры, происходит при большей температуре, чем углерода.

Введение  $\text{NaHCO}_3$  существенно повышает прочность углеродистой стали после спекания при  $t = 900$  и  $1000$  °C и незначительно — при  $1100$  °C. Объясняется это следующими процессами, описанными в [15].

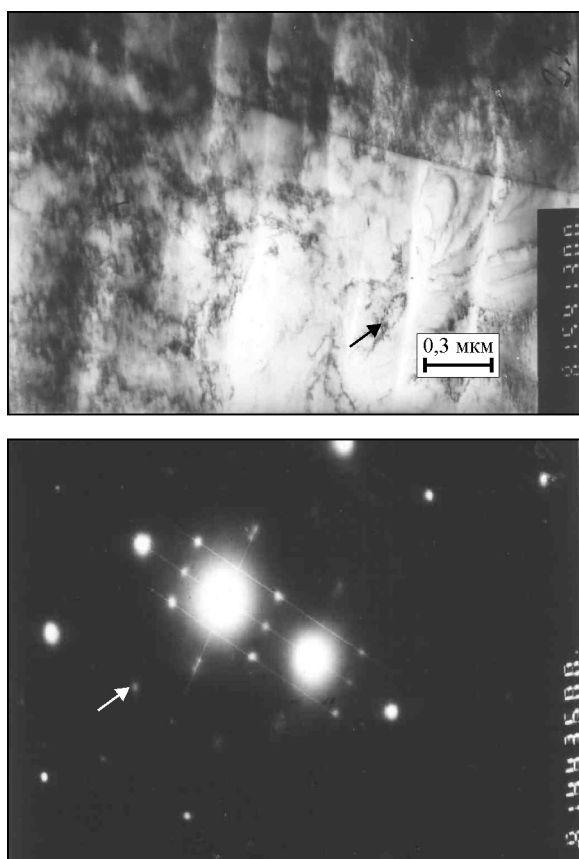
Образующиеся при разложении бикарбоната натрия пары воды способствуют окислению частиц Fe и появлению на поверхности оксидной пленки, которая под воздействием восстановительной атмосферы, применяемой для спекания, активно восстанавливается, формируя металлический контакт между частицами. Это способствует ускорению самодиффузии атомов железа и диффузии углерода



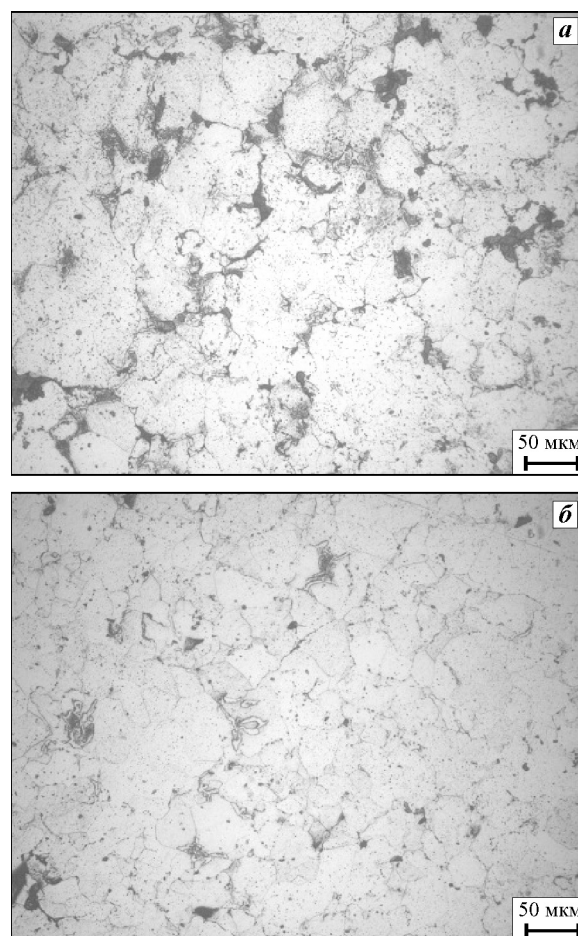
в железо [16]. В углеродистых сталях вводимый в шихту графит взаимодействует с диоксидом углерода, выделяющимся при разложении бикарбоната натрия, в результате образуется активный атомарный углерод, т.е. имеет место самогенерация науглероживающей атмосферы.

Таким образом, на формирование структуры при спекании порошковой углеродистой стали с добавкой  $\text{NaHCO}_3$  влияет и газовыделение, возникающее при разложении бикарбоната натрия, и активация массопереноса за счет процессов окисления—восстановления, а также образования жидкой фазы и атомарного активного углерода, происходящих на ранних стадиях спекания. В зависимости от количества вводимой добавки доминирует один из этих процессов: так, при более 1 %  $\text{NaHCO}_3$  происходят разрыхление и нарушение контактов в порошковых изделиях вследствие сильного газовыделения.

Введение бикарбоната натрия оказывает также модифицирующее действие при спекании порош-



**Рис. 3.** Электронограмма порошковой стали с добавкой 0,2 % бикарбоната натрия, спекенной при  $t = 900^\circ\text{C}$



**Рис. 4.** Структура спекенной при  $900^\circ\text{C}$  (а) и  $1100^\circ\text{C}$  (б) порошковой стали ПК80 с добавкой 0,5 %  $\text{CaMoO}_4$  ( $\times 200$ )

ковых углеродистых сталей. С помощью ПЭМ на фольгах по границам зерен в образцах с добавкой  $\text{NaHCO}_3$  обнаружено выделение сложных соединений ферритного типа  $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$  (рис. 3), располагающихся по границам зерен, которые препятствуют их росту.

Введение молибдата кальция в порошковую углеродистую сталь, спекенную при температурах 900 и 1000 °С, приводит к некоторому снижению прочности (см. рис. 2). Это объясняется тем, что до плавления  $\text{CaMoO}_4$  его частицы располагаются преимущественно по границам зерен (рис. 4, а), ослабляя их. Однако прочность стали с этой же добавкой после спекания при 1100 °С повышается — за счет образования выделений оксидов кальция при разложении  $\text{CaMoO}_4$  (рис. 4, б), способствующих модификации структуры, и легирования железа молибденом после плавления  $\text{CaMoO}_4$  [16].

Влияние добавки нитрида бора на прочность порошковой углеродистой стали оказалось значимым при всех температурах спекания. Дисперсные частицы BN действуют как модификаторы, а при  $t > 1000$  °C образуют твердые дисперсные выделения карбоборидов. Повышение содержания BN до 1 % приводит к незначительному снижению прочности порошковой стали из-за неоднородного распределения его частиц.

Такая же зависимость прочности от количества добавки наблюдалась при введении в порошковую сталь и бронзу оксидов алюминия и циркония [17, 18].

Закономерности влияния добавок молибдата кальция, нитрида бора и бикарбоната натрия на свойства порошковой высокохромистой стали отличаются от воздействия на углеродистую сталь ПК80.

У образцов с 0,2 и 0,5 %  $\text{NaHCO}_3$  повышение прочности наблюдалось только при температуре спекания 1300 °C (рис. 5), так как при более низких ее значениях образующиеся под воздействием добавки оксиды хрома восстанавливаются не полностью (рис. 6).

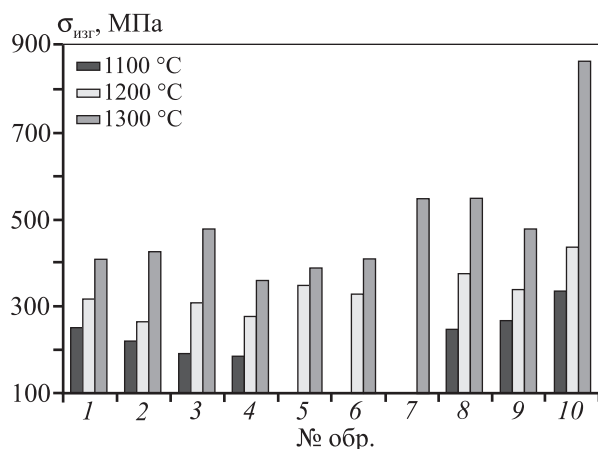


Рис. 5. Влияние введения добавки и ее количества на прочность порошковой высокохромистой стали

№ обр.	Добавка	Кол-во, %
1	—	—
2	$\text{NaHCO}_3$	0,2
3		0,5
4		1,0
5	$\text{CaMoO}_4$	0,2
6		0,5
7		1,0
8	BN	0,2
9		0,5
10		1,0

Введение 0,2 %  $\text{CaMoO}_4$  обеспечивает некоторое повышение прочности порошковой хромистой стали (см. рис. 5), спекенной при  $t = 1200$  °C,

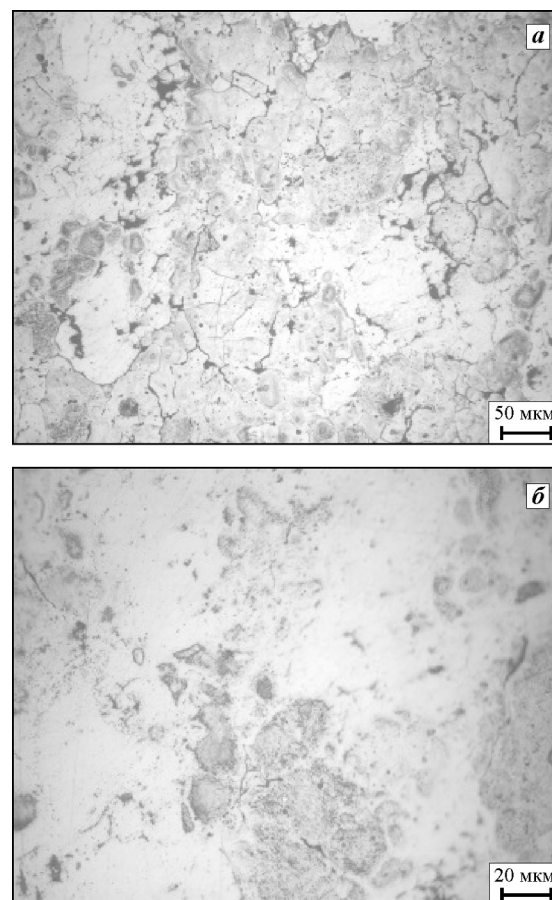


Рис. 6. Структура спекенной при 1100 °C (а) и 1300 °C (б) стали ПКX13 с добавкой 0,5 %  $\text{NaHCO}_3$  (×200)

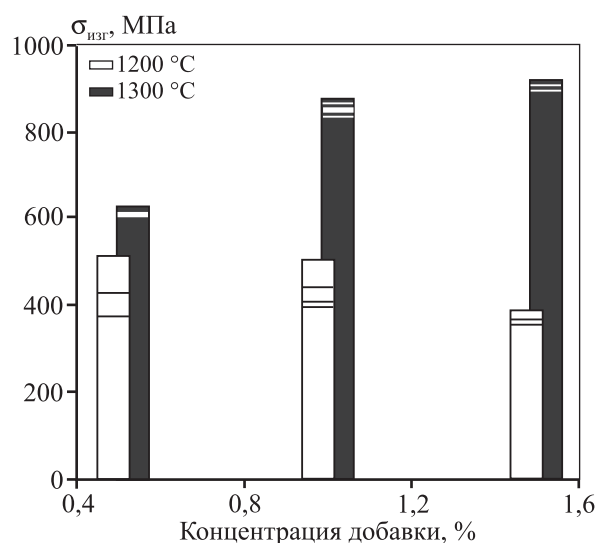
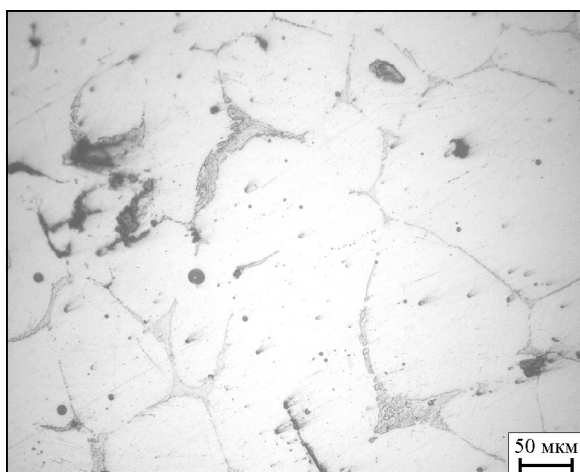


Рис. 7. Влияние температуры спекания и концентрации добавки нитрида бора на прочность порошковой высокохромистой стали



**Рис. 8.** Структура спеченной при 1300°C стали ПКХ13 с добавкой 1,5 % нитрида бора (×200)

благодаря легированию железа молибденом, а увеличение количества добавки до 1 % и повышение температуры спекания до 1300 °С позволили повысить прочность в 1,3–1,4 раза еще и за счет восстановления оксидов хрома кальцием, ускорения диффузии хрома в железо и образования более однородной структуры.

Наиболее существенный рост прочности порошковой хромистой стали достигается при введении нитрида бора, но он также зависит от температуры спекания и количества добавки (рис. 7). При введении 1,5 % BN и  $t = 1300$  °С прочность указанной стали повысилась практически в 2 раза, что объясняется образованием эвтектики (рис. 8).

## Выводы

1. В результате проведенного исследования влияния дисперсных микродобавок бикарбоната натрия, молибдата кальция и нитрида бора на объемные изменения при спекании порошковых углеродистой и высокохромистой сталей установлено, что они зависят от вида, количества и природы этих добавок, причем степень этого влияния определяется температурой спекания.

2. Выявлены также закономерности влияния добавок на прочность исследуемых сталей. Показано, что наибольшее упрочнение углеродистой стали обеспечивает введение бикарбоната натрия, а высокохромистой стали — добавки нитрида бора. Уровень увеличения прочности также зависит от температуры спекания и количества добавки.

Так, введение 1,5 % BN и повышение температуры спекания до 1300 °С позволили повысить прочность порошковой высокохромистой стали практически в 2 раза.

3. Установлены механизмы воздействия добавок бикарбоната натрия, молибдата кальция и нитрида бора на формирование структуры углеродистой и высокохромистой сталей, представляющие собой процессы окисления—восстановления, модификации, легирования и образования жидкой фазы.

## Литература

1. Гуляев А.П. Металловедение. М.: Металлургия, 1986.
2. Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В. Процессы порошковой металлургии. М.: МИСиС, 2001. Т. 1.
3. Анциферов В.Н., Акименко В.Б., Гревнов Л.М. Порошковые легированные стали. М.: Металлургия, 1991.
4. Sadykov F.A., Barykin N.P., Aslanyan I.R. // Wear. 1999. Vol. 225–229. P. 649–655.
5. Barlak M. // Kompozyty. 2001. № 1. P. 12–15.
6. Li Ai-min, Kangning Sun, Jiangiang Bi // Trans. Nonferrous Metals Soc. China. 2003. Vol. 13, № 4. P. 860–863.
7. Xiong Yong-sun, Zhi-gian Deng, Xin-zhu Ling, Ling Jiang // J. Cent. S. Univ. Technol. Natur. Sci. 2001. Vol. 32, № 3. P. 294–297.
8. Velasco F. // Rev. Met. CENIM. 2002. Vol. 38, № 2. P. 83–93.
9. Zhang J.Y. // Acta Metal. Sin. 1995. Vol. 12, № 4. P. 395–400.
10. Tjong S.C. // Mater. Lett. 1999. Vol. 41, № 4. P. 153–158.
11. Дьячкова, Л.Н., Глухова Н.П., Звонарев Е.В., Самаль Г.И. // Митом. 1991. № 1. С. 37–39.
12. Тьен Дж. К. Проблемы разработки конструкционных сплавов М: Металлургия, 1980. С. 204–229.
13. Бродский В.З. Введение в факторное планирование эксперимента. М.: Наука, 1976.
14. Крашенинников С.А. Технология соды. М.: Химия, 1988.
15. Дьячкова Л.Н., Керженцева Л.Ф. // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функц. покрытия. 2012. № 4. С. 32–37.
16. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянц. М.: Советская энциклопедия, 1992. Т. 3.
17. Дьячкова Л.Н., Лецко И.Н. // Весці НАН Б. Сер. физ.-техн. наук. 2007. № 3. С. 21–26.
18. Feldshtein E., Dyachkova L. // Composites. Pt. B: Engineering. 2013. Vol. 45, № 1. P. 239–247.