

УДК 621.921.343-492.2.541.128.13

В. С. Панов, Ж. В. Еремеева, доктора техн. наук; **Р. А. Скориков**

*ФГОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
г. Москва, Россия*

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ СТАЛЕЙ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЛЕГИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ

Приведены результаты исследования влияния легирующих наноразмерных добавок («Таунит» волокон, фуллеренов, Al_2O_3 и Si_3N_4) на структуру и свойства порошковых сталей. Представлены свойства используемых наноразмерных порошков, и методы исследования. Показано влияние наноразмерных добавок и параметров спекания на объемную усадку и прочность на разрыв.

Ключевые слова: *волокна, фуллерены, наноразмерный порошок, объемная усадка прочность на разрыв.*

Наноразмерные легирующие добавки к порошковым сталям привлекают к себе все большее внимание исследователей во всем мире.

В настоящей работе показано влияние наноразмерных добавок на процессы формирования структуры и свойств порошковых сталей на стадии спекания.

Технологический процесс изготовления порошковых образцов состоял из следующих основных операций: приготовление и смешивание компонентов шихты. Статическое холодное прессование (СХП) осуществляли на гидравлических прессах 2ПГ-125, П-250 в лабораторных пресс-формах, изготовленных из сталей У8, 9ХС, У10А, Х12М при давлении прессования 600–1000 МПа. В состав порошковой шихты входили следующие компоненты: порошок железный марки ПЖР 2.200.28, графит специальный искусственный малозольный ГИСМ (ТУ 48-20-54-84), а также вводили различные наноразмерные добавки. В качестве наноразмерных добавок использовали: нановолокна марки «Таунит», фуллерены, наночастицы Al_2O_3 и Si_3N_4 . Углеродные нановолокна марки «Таунит» представляет собой одномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита в виде сыпучего порошка черного цвета и имеют структуру спутанных пучков многостенных трубок. Их свойства приведены в таблмце.

Основные свойства углеродных нановолокон марки «Таунит»

Параметры	
Наружный диаметр, нм	20÷70
Внутренний диаметр, нм	5÷10
Длина, μ м	2 и более
Общий объем примесей, % (после очистки)	до 5 (до 1)
Насыпная плотность, г/см ³	0,4÷0,6
Удельная геометрическая поверхность, м ² /г	120÷130 и более
Термостабильность, °С	до 600

Нанопорошок Al_2O_3 имел насыпную плотность 0,6– 1,7 г/см³. Содержал в основном фазу α - Al_2O_3 . Частицы имели сферическую форму. Удельная поверхность, измеренная методом БЭТ равнялась 35–40 м²/г. Средний размер 36 нм; средний размер по поверхности

частиц 45 нм; средний массовый размер 54 нм. Температура плавления 2000 °С. Порошок пожаро- и взрывобезопасен.

Нанопорошок нитрида кремния имел удельную поверхность 42000–43000 м²/кг, соответствующий размеру частиц 53–55 нм.

Пористость холоднопрессованных заготовок составляла 8–35%. Призматические образцы имели размеры основания 9,5×54,3 мм. Гомогенизирующее спекание проводили в муфельных печах с силитовыми нагревателями в защитно-восстановительной среде осушенного диссоциированного аммиака. Холоднопрессованные спекали в засыпке Al₂O₃. Режим спекания: температура – 900–1200 °С, время выдержки 5–120 мин.

Зависимости усадки образцов, содержащих различные наноразмерные добавки, от времени спекания при 1100°С приведены на рис. 1, а от содержания наноразмерных добавок при 1100 °С, 2 ч – на рис. 2. Во всех случаях наибольшая усадка достигается при использовании шихты с наночастицами Al₂O₃ или Si₃N₄, а наименьшая при использовании нановолокон «Таунит» и фуллеренов, что необходимо связывать с растворимостью углерода в процессе спекания и прохождения восстановительных процессов. Уменьшение интенсивности усадки с течением времени можно объяснить, как и обычно при спекании, приближением системы к равновесному состоянию. Увеличение количества образующегося цементита тормозит усадку, поэтому она оказывается наименьшей для шихты с наночастицами Al₂O₃ или Si₃N₄ и монотонно снижается с увеличением содержания всех использованных видов углерода в шихте. В связи с тем, что часть графита теряется на стадии смешивания, его необходимо вводить на 0,2–0,3% больше расчетного значения.

Испытания на растяжение с целью определения основных механических свойств проводили в соответствии с ГОСТ 1497-84 на электрогидравлической разрывной машине HUS-2010Z системы MFL в автоматическом режиме с помощью персонального компьютера IBM PX при скорости нагружения 2,5 мм/мин для определения $\sigma_{0,2}$ и 10 мм/мин – для определения σ . Для этого из порошковых заготовок изготавливали стандартные образцы с отношением длины рабочей части к её диаметру $l/d = 5$.

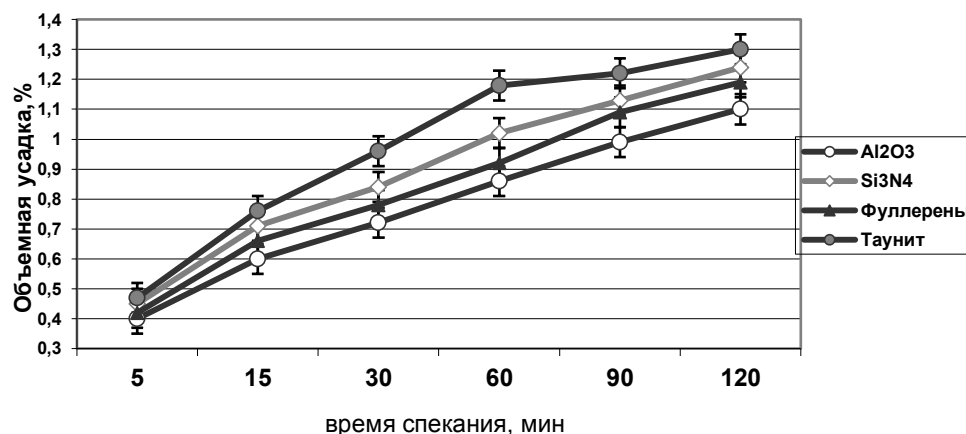


Рис. 1. Зависимость усадки образцов, содержащих различные наноразмерные добавки в количестве (0,5%), от продолжительности спекания (1100 °С)

Исследование химической неоднородности железоуглеродистых порошковых материалов проводили методом спектроскопии Оже-электронов на электронном спектрометре «ЭСКАЛАБ-МК-2» фирмы «Вакуум-Дженерейтос». Электронный спектрометр снабжен анализатором энергии в виде полусферического конденсатора, устройствами для нагрева и охлаждения образца. Образцы в виде шлифов перед исследованием для удаления

адсорбированных примесей на поверхности подвергали предварительной очистке ионами аргона при разряджении 10 Па, силе тока 20 мкА в течении 5 мин. Затем образец помещали в рабочую камеру спектрометра и охлаждали до -170°C . В условиях глубокого вакуума порядка 10–8 Па проводили съемку Оже-спектров в условиях неподвижного положения пучка электронов или при его развертке вдоль линии, пересекающей различные структурные составляющие на поверхности шлифа. Ускоряющее напряжение составляло 3кВ, напряжение модуляции – 2 В, скорость записи спектров – 2,8 имп./с.

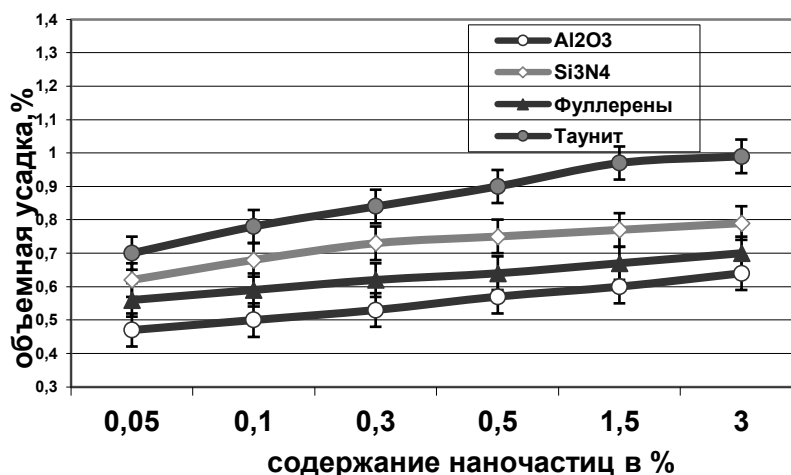


Рис. 2. Зависимость усадки образцов от содержания наноразмерных добавок (1100°C , 2 ч)

Влияние вида наночастиц на временное сопротивление разрыву после спекания исследовали при варьировании температуры (850 – 1200°C , 1 ч, рис. 3) и длительности (5–120 мин, 1100°C , рис.4) процесса. Для сравнения использовали шихту с искусственным специальным малозольным графитом без введения нанодобавок.

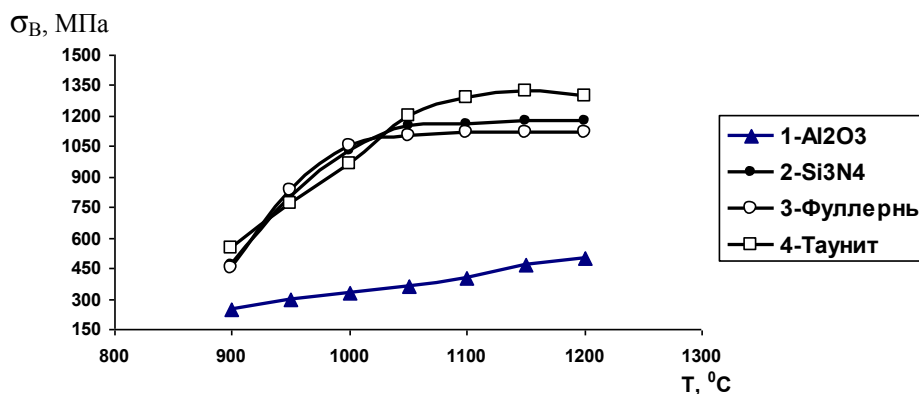


Рис.3. Влияние вида наночастиц на временное сопротивление разрыву после спекания, при варьировании температуры (850 – 1200°C), и продолжительности спекания 1ч

В случае использования ГИСМ и всех исследуемых нанодобавок при температуре 1000°C была получена структура однородного мелкозернистого перлита. При 1100°C еще более интенсифицируется восстановление оксидов и растворение углерода, что благоприятно сказывается на формировании структуры. Дальнейшее повышение температуры до 1200°C также приводит к получению равномерной структуры, однако с точки зрения обеспечения удовлетворительных свойств достаточен нагрев до 1100°C . Увеличение содержания нанодобавок всех видов до 0,5% приводит к увеличению прочности.

Увеличение продолжительности спекания при 1100 °С приводило к возрастанию σ_b , причем его темп уменьшался с увеличением количества введенных нанодобавок в шихте из-за увеличения количества диффундирующих атомов углерода и активации процесса спекания. Увеличение содержания нановолокон «Таунит» и фуллеренов, а следовательно их активности обусловило повышенное значение σ_b при всех значениях τ .

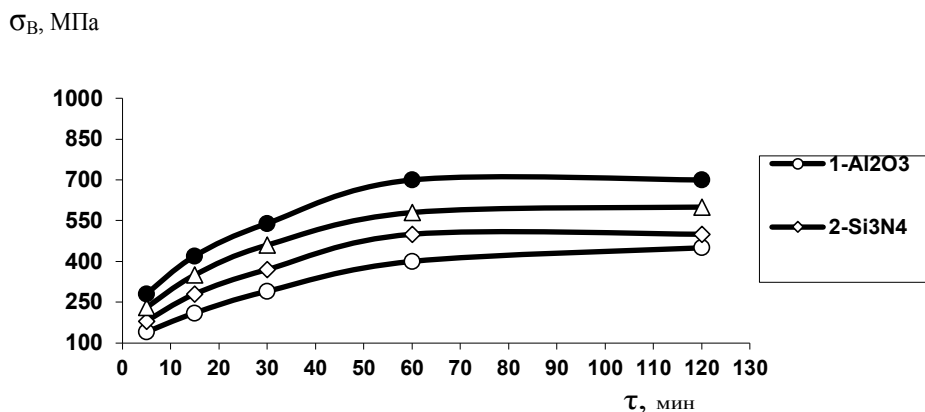


Рис. 4. Влияние вида наночастиц на временное сопротивление разрыву после спекания при варьировании продолжительности спекания 5–120 мин и температуре спекания 1100 °С

Полученные результаты подтверждены многочисленными исследованиями микроструктуры образцов и характером распределения в них углерода полученным с помощью Оже-спектрального анализа. В частности изучено влияние характеристик структуры образующегося при спекании аустенита на конечную структуру материала и его свойства. Зародыши аустенита возникают в местах сегрегации углерода на границах зерен и в наиболее дефектных зонах [1–7]. Количество таких зародышей и скорость их роста определяют в конечном итоге размеры зерен аустенита и продуктов его распада.

При наличии наночастиц в шихте в процессе спекания возникает большее количество зародышей аустенита, очагов растворения углерода и более мелкозернистый аустенит. Многочисленность границ зерен аустенита приводит к возникновению перлитных колоний, которые мешают росту друг друга, а в случае медленного охлаждения происходит изотермическая выдержка и сфероидизация перлита. Кроме того, при введении Al_2O_3 и Si_3N_4 не были зафиксированы избыточные фазы феррита и цементита, структура получалась равномерной даже при более низких температурах спекания, чем в случае использования шихты только с ГИСМ.

В процессе спекания наиболее полно происходит растворение углерода, при содержании в шихте фуллеренов и нановолокон углерода. Уже при 850 °С и выдержке в течении 30 мин. свободного графита обнаружено не было. При нагреве шихты на поверхностях частиц порошка образуется атомарный углерод. Эти процессы происходят в зоне непосредственного разогрева частицы. При содержании с шихте наночастиц Al_2O_3 и Si_3N_4 полное растворение углерода наблюдается при 1000–1050 °С (30 мин). Процесс спекания идет интенсивнее, чем при содержании только ГИСМ. При использовании Al_2O_3 и Si_3N_4 химическая неоднородность образцов незначительна, при введении фуллеренов и углеродных нановолокон она отсутствует.

Выводы

1. Рассмотрены закономерности спекания формовок, содержащих различные нанодобавки в шихте, формирования структуры и свойств получаемых материалов.

2. Установлено, что при введении нанодобавок в виде нанопорошков Al_2O_3 и Si_3N_4 волокон «Таунита» и фуллеренов наблюдается существенное ускорение процесса спекания.

Гомогенизации материала, и улучшение всего комплекса механических свойств по сравнению с шихтой содержащей только ГИСМ.

3. Применение фуллеренов и углеродных нановолокон улучшает условия восстановления поверхностных оксидов

4. Показано, что при использовании в шихте фуллеренов и углеродных нановолокон химическая неоднородность практически отсутствует, а при использовании Al_2O_3 и Si_3N_4 – незначительна.

Наведено результати дослідження впливу легуючих нанорозмірних добавок («Тауніте» волокон, фулеренів, Al_2O_3 і Si_3N_4) на структуру і властивості порошкових сталей. Представлені властивості використаних нанорозмірних порошків, і методи дослідження. Показано вплив нанорозмірних добавок і параметрів спікання на об'ємно усадку і міцність на розрив.

Ключові слова: волокна, фулерени, нанорозмірний порошок, об'ємна усадка міцність на розрив.

The results of investigation of effect of alloying nanosized additives ("Taunite" fibres, fullerenes, Al_2O_3 and Si_3N_4) on structure and properties of powder steels are described. The properties of used and research techniques are presented. The influence of nanosized additives and sintering parameters on volume shrinkage and tensile strength is shown.

Key words: fibre, fullerene, nanosized powder, volume shrinkage, tensile strength.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 13-08-0257.

Литература

1. Фиалков А. С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. – М.: Аспект Пресс, 1997. – 718 с.
2. фуллеренсодержащих деформированных порошковых сталей / В. Н. Анциферов, Л. М. Гревнов, М. Ф. Торсунов, В. А. Бояршинов. Структура // Порошковая металлургия. – № 3. – 2012. – С. 7–11.
3. Анциферов В. Н., Гревнов Л. М., Торсунов М. Ф. Формирование фуллеренсодержащей структуры в процессе спекания порошковых железографитовых композиций // Перспективные материалы. – № 6. – 2009. – С. 15–22.
4. Гревнов Л. М., Дунюшкин А. Н. Образование фуллеренсодержащих фаз в железоуглеродистом сплаве. // Уральская металлургия на рубеже тысячелетий: тез. докл. международной конф. – ЮУр ГУ, 1999. – 120. с.
5. Анциферов В. Н., Оглезнева С. А., Пещеренков С. Н. Механическое легирование железа фосфором и углеродом // Физика металлов и металловедение. – 1998. – 85, Вып. 2. – С. 98–104.
6. Анциферов В. Н., Пещеренко С. Н., Курилов К. П. Взаимная диффузия и гомогенизация в порошковых материалах. – М.: Металлургия, 1988. – 152 с.
7. Дорофеев Ю. Г., Мариненко Л. Г., Устименко В. И. Конструкционные порошковые материалы и изделия. – М.: Металлургия, 1986. – 296 с.

Поступила 19.03.13