



Л. Н. Дьячкова

ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА
С ПОВЫШЕННЫМИ
МЕХАНИЧЕСКИМИ И
ТРИБОТЕХНИЧЕСКИМИ
СВОЙСТВАМИ



УДК 621.762.2

Дьячкова, Л. Н. Порошковые материалы на основе железа с повышенными механическими и триботехническими свойствами / Л. Н. Дьячкова. – Минск : Беларуская навука, 2020. – 203 с. – ISBN 978-985-08-2610-7.

В книге рассмотрены вопросы получения порошковых материалов на основе железа с повышенными механическими и триботехническими свойствами методами легирования, активирования процессов спекания, инфильтрацией, термической и термомеханической обработками. Обобщены и систематизированы данные, полученные отечественными и зарубежными учеными в области порошкового материаловедения, а также собранные автором за многие годы работы в области процессов получения порошковых материалов на основе железа и изделий из них.

Издание предназначено для научных и инженерно-технических работников, занимающихся проблемами получения порошковых сталей и изделий из них, и студентов вузов.

Табл. 26. Ил. 126. Библиогр.: 194 назв.

Р е ц е н з е н т ы :

доктор технических наук, профессор Л. М. Акулович,
доктор технических наук, доцент В. И. Жорник

ISBN 978-985-08-2610-7

© Дьячкова Л. Н., 2020

© Оформление. РУП «Издательский дом
«Беларуская навука», 2020

ПРЕДИСЛОВИЕ

Технология порошковой металлургии является наиболее перспективной для получения деталей из металлов и сплавов, поскольку позволяет в одном технологическом процессе создавать изделия заданной конфигурации с требуемым уровнем свойств. Применение порошковых материалов наилучшим образом отвечает условиям экономической целесообразности, поскольку дает возможность заменить дорогие и дефицитные материалы, повысить производительность труда, высвободить производственные площади.

Наибольшее применение в современном машино-, автомобилестроении, строительстве и других отраслях промышленности нашли порошковые материалы на основе железа. Передовые в техническом отношении страны неуклонно наращивают мощности порошковой металлургии. Это выражается в стабильном увеличении номенклатуры и объемов отрасли. Основной потребитель деталей из порошковых материалов – автомобильная промышленность. На автомобиль приходится 23,6 кг порошковых изделий из материалов на основе железа, и ежегодно увеличиваются запросы на порошковые изделия на 10–12 %.

Все порошковые материалы по своей природе являются гетерогенными, поскольку достичь абсолютно однородной структуры практически невозможно.

Ученые, работающие в области порошкового материаловедения, использовали эту особенность порошковых материалов и создали материалы, обладающие уникальным комплексом

свойств, способные работать в условиях механических нагрузок и интенсивного износа.

Существенным фактором, ограничивающим область применения порошковых сталей для тяжело нагруженных конструкций, является наличие пористости, вызывающей невысокий уровень механических и трибологических свойств.

Значительное повышение физико-механических и трибологических свойств порошковых материалов на основе железа достигается снижением пористости, легированием, различными методами обработки. Все эти методы имеют свои преимущества и недостатки.

Метод легирования отличается простотой, высокой экономической эффективностью и возможностью создавать материалы практически любого химического состава с требуемым уровнем свойств [1]. Порошковые стали и сплавы из поликомпонентной шихты уступают по механическим свойствам компактным из-за гетерогенности структуры. Для исключения этого проводят высокотемпературное продолжительное спекание, которое приводит к растворению добавок, выравниванию химического состава, кроме того, при спекании происходит залечивание макро- и микродефектов и снижение остаточной пористости. Однако длительные режимы спекания приводят к повышению энергетических затрат, снижению долговечности технологического оборудования и, как следствие, повышению стоимости готовых порошковых изделий. Поэтому актуальной является разработка технологии получения легированных порошковых сталей с оптимальным распределением компонентов в результате активизации диффузионных процессов [2, 3].

Для снижения пористости разработан и находит всё большее применение метод теплового прессования (130–150 °С), обеспечивающий получение плотности 7,1–7,4 г/см³ [4, 5]. Применяются также методы пластической деформации (штамповка, экструзия, горячее изостатическое и динамическое прессование [6–8]), жидкофазное спекание [9] и инфильтрация [10, 11].

При жидкофазном спекании в многокомпонентных порошковых телах происходит диффузионное взаимодействие твердой и жидкой фаз, а также существенные объемные превращения,

что приводит к изменению размеров изделий. Это является главным недостатком данного метода.

Метод инфильтрации пористых металлических материалов легкоплавкими металлами позволяет существенно снизить их пористость и в 3–5 раз повысить физико-механические свойства [10, 11], однако и в этом случае возможно изменение размеров изделий.

Как и в компактных сталях, процессы термической и термомеханической обработки также приводят к повышению механических свойств порошковых материалов на основе железа [12–14].

В монографии рассмотрены вопросы получения порошковых материалов на основе железа с повышенными механическими и триботехническими свойствами методами: легирования, активирования процессов спекания, инфильтрацией, термической и термомеханической обработкой. Описаны особенности формирования структуры и свойств порошковых углеродистых и легированных сталей при спекании, термической и термомеханической обработках, представлены результаты исследования влияния введения активирующих добавок различной природы на диффузию углерода и легирующих элементов в порошковое железо, показаны особенности формирования структуры и свойств в псевдосплавах, полученных при инфильтрации каркасов на основе железа медными сплавами различного состава, а также особенности режимов термической (ТО) и термомеханической (ТМО) обработок псевдосплавов, представлены примеры использования порошковых углеродистых, легированных сталей и псевдосплавов для изделий конструкционного и антифрикционного назначения.

В книге обобщены и систематизированы данные, полученные отечественными и зарубежными учеными в области порошкового материаловедения, а также собранные автором за многие годы работы в области разработки процессов получения порошковых материалов на основе железа и изделий из них, и данные, имеющиеся в настоящее время в научно-технической литературе.

Данное издание содержит литературные источники по рассматриваемым в нем проблемам и представляет интерес для специалистов в области порошковой металлургии, а также для инженеров-производственников, интересующихся процессами получения порошковых изделий и свойствами порошковых материалов на основе железа конструкционного и антифрикционного назначения.

ПРОЦЕССЫ ЛЕГИРОВАНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

1.1. Применяемые для изготовления порошковых материалов железные порошки

Металлические порошки – основное сырье порошковой металлургии.

Основными промышленными методами производства порошков на основе железа являются восстановление и распыление [15]. В последние годы в производстве железного порошка всё шире распространяется метод распыления, который отличается низкой стоимостью, относительно небольшими капитальными затратами, простотой технологических операций и позволяет, кроме того, использовать отходы металлообрабатывающих производств [16–20]. Для распыления железа применяют воду и воздух, а для некоторых легированных сталей – азот или аргон, либо распыление проводят в вакууме.

В последнее время наиболее интенсивно проводятся работы по созданию производства порошков железа с высокой уплотняемостью и относительно высокими показателями формуюемости. Такие порошки получают распылением расплавов водой. Этот метод менее затратен по сравнению с распылением воздухом и позволяет в более широких пределах регулировать размер и форму частиц. Из распыленных водой железных порошков получают высокоплотные изделия и заготовки.

Фирмой Höganas разработаны и производятся порошки для теплового прессования. В этом случае порошки железа или низколегированных сталей покрывают специальным органическим полиамидным связующим, являющимся продуктом реакции 10–30 % $C_6 - C_{12}$ линейной дикарбоновой кислоты, 10–30 % $C_{10} - C_{22}$ монокарбоновой кислоты и 40–80 % диамина, имеющего формулу $(CH_2)_x(NH_2)_2$, где x – число от 2 до 6 [5].

Порошки характеризуются химическими, физическими и технологическими свойствами.

Химический состав порошка определяется производителем и указывается в сертификате на порошок. В железном порошке, как правило, определяют содержание кислорода, углерода и примесей. Методики определения состава порошка зависят от вида порошка и оговорены определенным ГОСТом.

Физические свойства порошков – это плотность, форма, размер частиц, удельная поверхность, микротвердость. Данные характеристики поставщик не определяет.

Технологические свойства – насыпная плотность, текучесть, формуемость и прессуемость.

Методы определения характеристик порошков, марки железного и легированных порошков, способы их получения, характеристики и производители описаны в [21, 22].

Легирующие элементы, применяемые для получения компактных сплавов, могут быть использованы и в порошковой металлургии. Однако легирование порошковых материалов имеет ряд особенностей: материал основы в процессе спекания должен оставаться в твердом состоянии, а легирующие элементы, особенно имеющие высокое сродство к кислороду, не должны окисляться при формировании структуры. Полнота процесса растворения легирующих элементов в основе может контролироваться объемными изменениями, связанными с удалением влаги и газов, восстановлением оксидов, а главным образом, с диффузионными процессами, протекающими при спекании многокомпонентных систем [23].

Структура и свойства порошковых легированных материалов зависят от способов их получения: смешивание порошков железа и легирующих элементов; применение готовых легированных порошков; насыщение из газовой фазы; совместное восстановление оксидов и др. Наиболее высоким уровнем свойств обладают стали, полученные из готовых легированных порошков, имеющие более однородную структуру по сравнению со сталями, полученными из смеси исходных порошков. Однако легированные порошки обладают невысокой прессуемостью. В стра-

нах СНГ легированные порошки выпускают в ограниченном ассортименте, поэтому до настоящего времени легированные порошковые стали получают смешиванием исходных компонентов.

В качестве легирующих элементов в порошковых сталях применяют углерод (как правило, в виде порошка графита), медь, никель, хром, молибден, фосфор, реже – ванадий, кремний и марганец, так как эти элементы обладают повышенным сродством к кислороду и их оксиды плохо восстанавливаются. 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.

Марки порошков графита и легирующих элементов, способы их получения, характеристики и производители описаны в [21].

1.2. Структура и свойства порошковых материалов на основе железа, легированных различными элементами

Спекание многокомпонентных систем на основе железа определяется процессами восстановления оксидов железа и легирующих элементов и диффузионными процессами, приводящими к образованию твердых растворов или химических соединений, которые зависят от температуры, длительности и атмосферы. Вышеперечисленные процессы влияют на параметры объемных изменений в процессе спекания, на структурообразование и механические свойства порошковых материалов.

Большое значение при спекании многокомпонентных сплавов приобретает характер воздействия компонентов, влияющих на состояние межчастичных контактов. Положительное влияние легирующих элементов на «рассасывание» межчастичных границ является одной из причин повышения усадки при спекании многокомпонентных изделий. В то же время влияние различных легирующих элементов на объемные изменения при спекании неодинаково, например, никель способствует повыше-

нию усадки, а медь уменьшает усадку, а при определенных условиях приводит к росту изделий. Для изотермической области спекания характерна наибольшая интенсивность усадки на начальной стадии спекания вследствие сохранения при невысоких температурах большой плотности дефектов кристаллической структуры в порошке и ее исправления в процессе выдержки. Скорость усадки материалов на основе железа зависит от температуры спекания. При 1150 °С максимальная скорость усадки наблюдается через 30 с, а при 1050 °С – через 180 с. В дальнейшем скорость усадки уменьшается по параболическому закону [24].

Для увеличения усадки и повышения механических свойств порошковых сталей целесообразно вводить в них элементы, образующие с железом при спекании легкоплавкие эвтектики, растворы и т. п., которые активизируют процесс спекания. Лучшие результаты достигаются при комплексном легировании углеродом, медью, никелем, молибденом и другими элементами.

Наиболее распространенный в практике порошковых сталей легирующий элемент медь повышает их прочность, но снижает пластичность и ударную вязкость. Медь, кроме того, улучшает обрабатываемость и повышает сопротивление атмосферной коррозии порошковой стали.

Медь вводят в железо в количестве 1–10 мас.%. При спекании железомедных материалов при температуре, которая выше температуры плавления меди (1083 °С), медь переходит в жидкое состояние, взаимодействует с железом и образует твердый раствор замещения на основе γ -железа с максимальной концентрацией меди в растворе до 8 %. При медленном охлаждении медь выделяется по границам зерен железа в виде богатой медью ϵ -фазы (рис. 1.2.1), в α -железе содержание меди уменьшается до 0,20–0,35 %.

Характерной особенностью при легировании медью является ее неоднозначное влияние на объемные изменения при спекании. При введении 0,8–1,0 % меди в сталь 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 % меди методом однократного прессования и спекания можно получать детали



Рис. 1.2.1. Микроструктура порошковой стали ПК10Д5, спеченной при температуре 1150 °С

с точными размерами [25]. Влияние плотности порошковых сталей, легированных медью, на механические свойства представлено на рис. 1.2.2.

Варьированием содержания легирующих элементов в железных материалах и режимов получения можно добиться различного сочетания механических и эксплуатационных характеристик материала. В работе [26] показано, что правильный выбор технологии спекания железомедных материалов обеспечивает более высокую теплопроводность при снижении содержания меди благодаря воздействию на микроструктуру, фазовый состав и распределение меди в железной матрице. Влияние содержания меди в железных материалах изучалось также в работах [27–30]. В [28] изучены возможности использования нанокристаллических порошков для изготовления композитов Fe – 40 мас.%, Cu и также показано влияние режимов процесса спекания на механические свойства материала. В [29] выполнен сравнительный анализ механических свойств композитов Fe – Cu в зависимости от содержания железа и меди. В [30] рассмотрены технологии изготовления и некоторые свойства материалов Fe, Fe – 2 Cu и Fe – 2 Cu – 0,8 Gr и показано, что, независимо от состава, все образцы имеют почти аналогичную плотность после спекания.

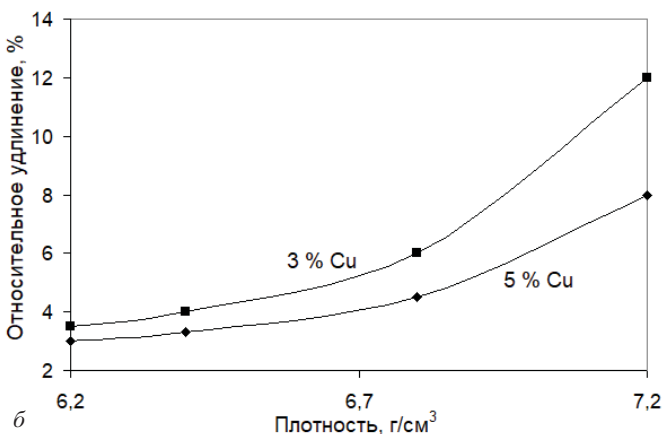
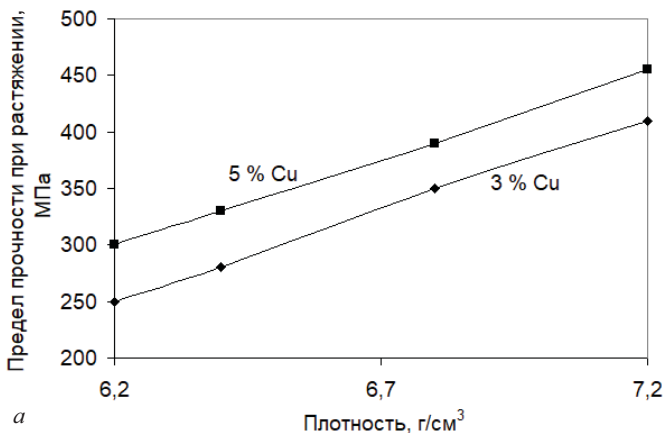
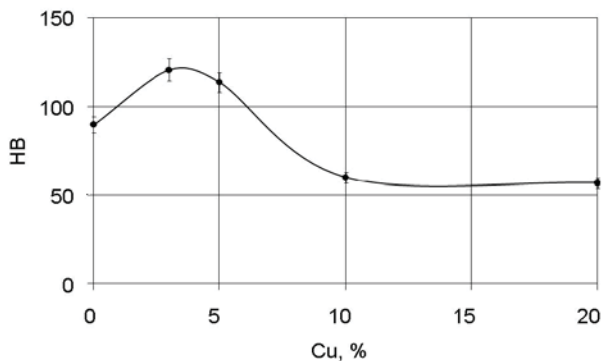
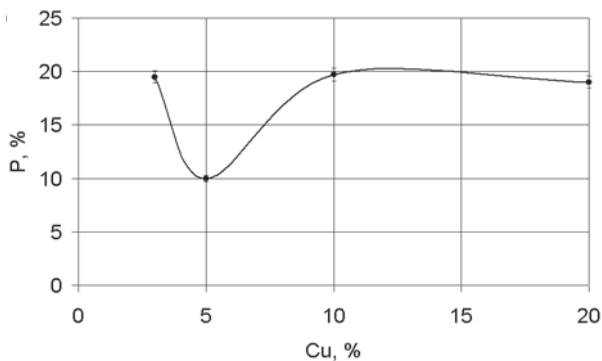


Рис. 1.2.2. Зависимость прочности (а) и пластичности (б) от плотности порошкового железа, легированного медью

Проведенные автором с коллегами исследования [31] влияния содержания вводимой в железо меди на его свойства показали, что максимальной твердостью и минимальной пористостью обладает железо с добавкой 3 % меди. При увеличении содержания меди до 5 % пористость снижается на 5–10 %, а при содержании меди 10 % пористость возрастает, а твердость падает (рис. 1.2.3).



a



б

Рис. 1.2.3. Влияние содержания меди на твердость (*a*) и остаточную пористость порошкового железа (*б*)

При повышении содержания меди до 20 % изменений свойств композита не наблюдается. Уменьшение пористости при содержании меди 5 % объясняется эффектами жидкофазного спекания вследствие плавления меди, располагающейся по границам частиц в виде тонких прослоек (рис. 1.2.4). Несмотря на то, что растворимость меди в железе при комнатной температуре менее 1 %, при содержании меди 3 % медная фаза в структуре практически не идентифицируется (рис. 1.2.4, *a*). Возможно лишь появление отдельных небольших включений меди.

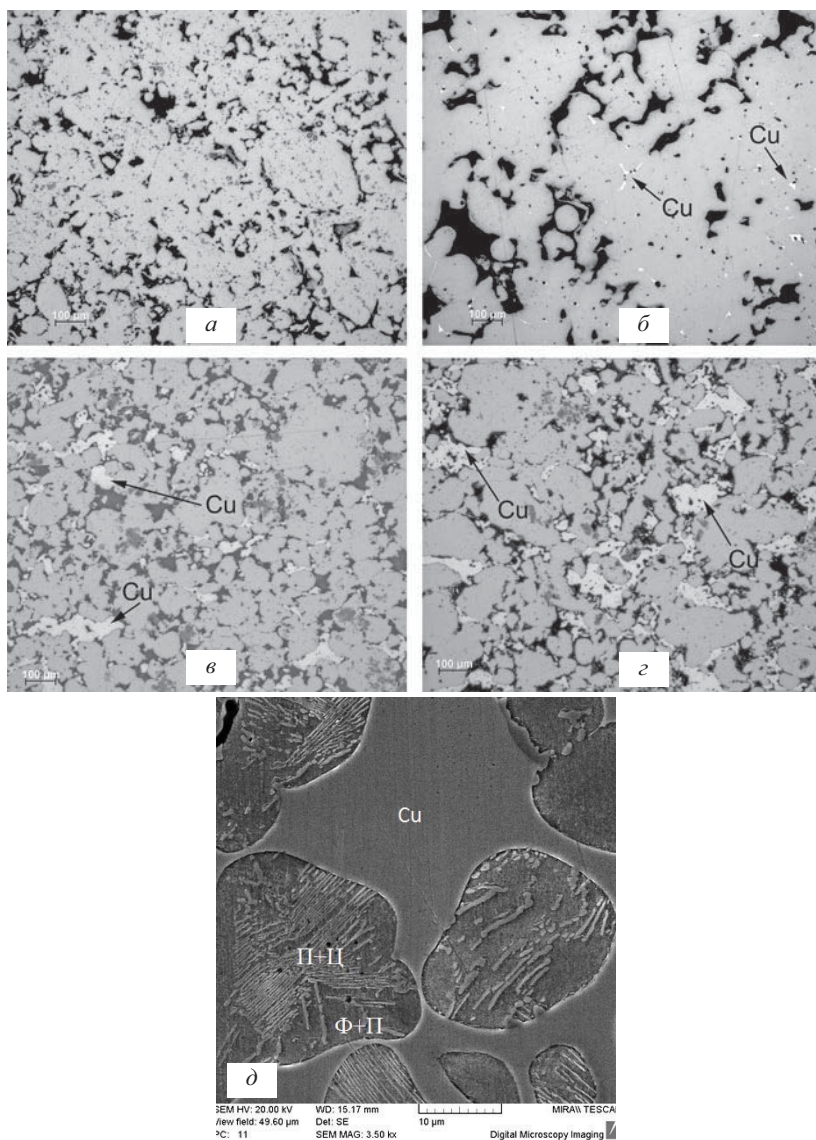


Рис. 1.2.4. Микроструктура порошкового материала Fe – Cu:
 а – 3 % Cu; б – 5 % Cu; в – 10 % Cu; г, д – 20 % Cu;
 а–г – металлография, не травлено; д – СЭМ

Исследование материала Fe – С с содержанием меди 10 % позволило выявить эффект, который при меньшем содержании меди не выявляется: происходит растворение железа в жидкой медной фазе и проникновение медной фазы в железо-углеродную основу преимущественно по границам зерен. При этом происходит «растравливание» основы вплоть до полного отделения фрагментов железа и, соответственно, увеличивается пористость материала. Медная фаза в железной основе располагается неравномерно (рис. 1.2.4, в). При содержании меди 20 % равномерность распределения медной фазы в железной основе повышается за счет увеличения ее объема (рис. 1.2.4, з). Кроме того, наличие меди влияет на формирование структуры в железо-углеродной матрице, происходит перераспределение содержания углерода в частицах стали на границе с медной фазой. Медь, находящаяся в приграничных участках частиц основы, оттесняет углерод вглубь частиц, и в железной фазе отмечается образование области, обедненной углеродом (рис. 1.2.4, д), в которой возможно образование тройной железо-медно-углеродистой фазы с температурой плавления около 1100 °С, при которой производится спекание материала. Появление жидкой фазы приводит к некоторому снижению пористости и повышению свойств материала.

Трибологические исследования железомедных материалов выполнялись на машине трения А–135 при использовании схемы «ролик – колодка» в условиях концентрированного контакта при скорости скольжения 0,45 м/с. Колодки выполнялись из исследуемых материалов, ролики – из стали 40Х, закаленной до твердости 45–50 HRC. В качестве смазки использовалось машинное масло L-AN 68 с расходом 30 капель/мин. Трибологические испытания проводились при постоянном усилии нагружения 1000 Н либо при возрастающем на 100 Н в диапазоне 300–1000 Н каждые 5 мин. Время испытаний составляло 1 ч. В ходе испытаний определяли мгновенный коэффициент трения, температуру в зоне трения и интенсивность изнашивания образцов из исследуемых материалов по методике, описанной в [32].

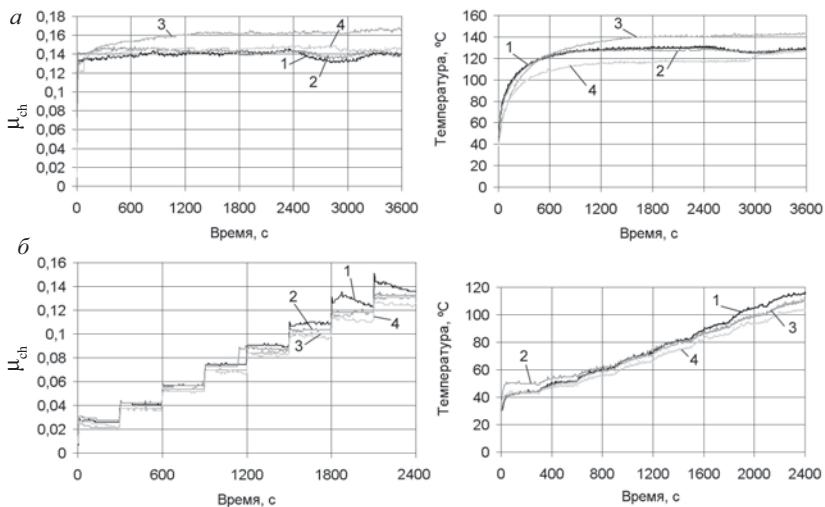


Рис. 1.2.5. Изменения во времени коэффициента трения и температуры в зоне трения в условиях стабильной (а) и возрастающей (б) нагрузки:
 1 – 3 % Cu; 2 – 5 % Cu; 3 – 10 % Cu; 4 – 20 % Cu

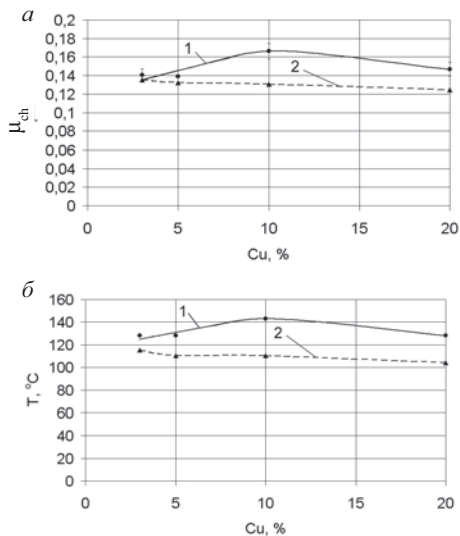


Рис. 1.2.6. Влияние содержания меди на мгновенный коэффициент трения (а) и температуру (б) при трении Fe – C – Cu материала:
 1 – стабильная нагрузка; 2 – возрастающая нагрузка

Исследования изменений коэффициента трения и температуры во времени позволили установить, что исследуемые величины изменяются в зависимости от условий трения (рис. 1.2.5). При стабильных условиях нагружения эти различия более заметны (рис. 1.2.6).

Наивысшие значения коэффициента трения и температуры наблюдаются при содержании меди 10 %. При возрастающей нагрузке исследуемые величины незначительно, но стабильно снижаются по мере роста содержания меди. Это обусловлено изменениями условий адгезионного взаимодействия меди с контртелом. В результате этого взаимодействия в поверхностных, менее прочных, слоях материала с более высоким содержанием меди имеет место массоперенос, и на поверхности стального контртела образуется тончайшая медная пленка. Как известно, медь в зоне трения действует как твердый смазочный материал, снижая коэффициент и температуру трения и улучшая условия изнашивания.

Условия трения пары композит – сталь 40Х влияют на интенсивность изнашивания трущихся поверхностей. Наиболее интенсивное изнашивание наблюдается в материалах, у которых максимальные коэффициент трения и температура в зоне трения (рис. 1.2.7).

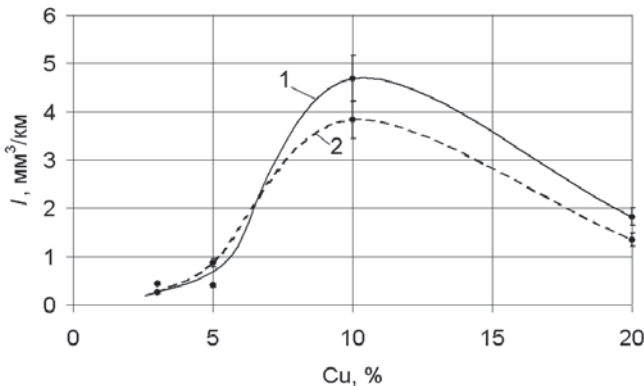


Рис. 1.2.7. Влияние содержания меди на интенсивность изнашивания композитов Fe – C – Cu: 1 – стабильная нагрузка; 2 – возрастающая нагрузка

В условиях постоянно изменяющегося уровня нагружения (возрастание нагрузки) налипание не происходит, что способствует снижению износа на 20 %.

Электронно-микроскопический анализ поверхностей трения зафиксировал изменения, подтверждающие описанное выше влияние содержания меди (рис. 1.2.8). Присутствие в композите 3 % меди обеспечивает формирование микролакун (рис. 1.2.8, *а*), способствующих удержанию смазочного материала на поверхности. Возрастание содержания меди до 5 % уменьшает их количество, но характер поверхности трения не меняется (рис. 1.2.8, *б*). При наличии в композите 10 % меди неоднородность материала, повышенная пористость и низкая прочность приводят к ускоренной изнашиванию (рис. 1.2.8, *в*). При содержании 20 % меди на поверхности трения наблюдается образование микропористости (рис. 1.2.8, *г*), являющейся дополнительным резервуаром для смазки, кроме того, повышается теплопроводность материала

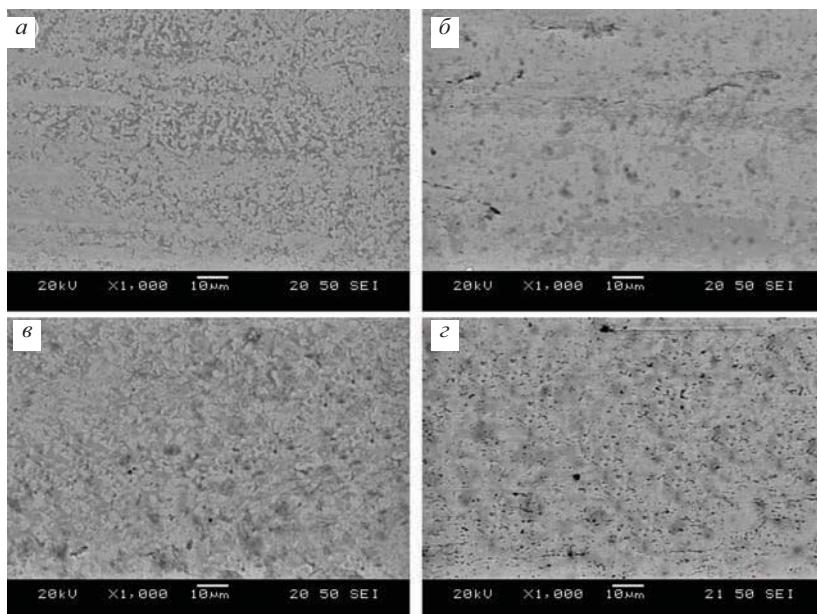


Рис. 1.2.8. Морфология изношенных поверхностей Fe – С – Cu материала:
1 – 3 % Cu; 2 – 5 % Cu; 3 – 10 % Cu; 4 – 20 % Cu

[26], что способствует снижению интенсивности изнашивания. Выявленные закономерности изнашивания обнаружены на площадках контакта при значительных (до 15 МПа) давлениях.

Таким образом, увеличение содержания меди в Fe – C – Cu порошковых материалов на их свойства имеет немонотонный характер. Максимальными трибологическими и механическими свойствами обладает материал с содержанием меди 3 %, минимальными – 10 %. Увеличение содержания меди до 10 % приводит к повышению интенсивности изнашивания более чем в 10 раз, тогда как дальнейшее увеличение содержания меди до 20 % обеспечивает снижение интенсивности износа до гораздо более низких значений. Коэффициент трения и температура в зоне трения во времени Fe – C – Cu порошковых материалов изменяются в зависимости от условий нагружения при трении. При возрастающей нагрузке коэффициент трения и температура несколько снижаются по мере роста содержания меди. При стабильных условиях нагружения эти различия более заметны. Условия трения оказывают также влияние на интенсивность изнашивания трущихся поверхностей. Следует отметить, что выявленные закономерности характерны для значительных давлений на площадках контакта (минимум 15 МПа) как в условиях стабильного, так и возрастающего во времени нагружения.

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.

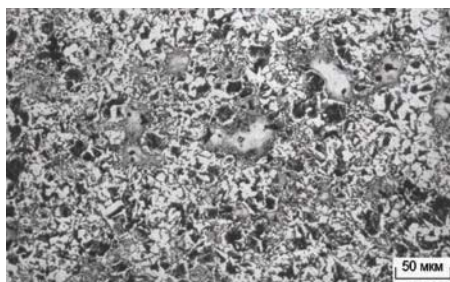
Введение углерода в железоникелевые сплавы существенно изменяет процесс структурообразования. Под влиянием углерода значительно ускоряется диффузия никеля в железную основу, что способствует более полному выравниванию его концентрации [33].

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 [34]. Порошковые никелевые стали,

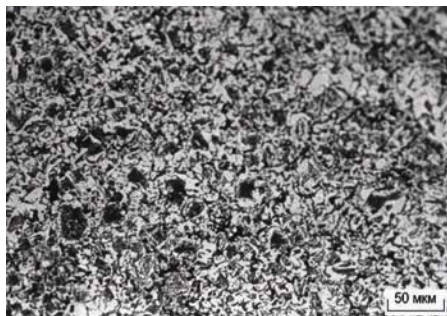
не достигшие полной гомогенизации, имеют феррито-перлитную структуру с участками не полностью растворившегося никеля (рис. 1.2.9, *а*), структура гомогенных сталей представляет однородный твердый раствор никеля в железоуглеродистой основе (рис. 1.2.9, *б*).

Никель в меньшей степени повышает прочность порошковой стали, чем медь (рис. 1.2.10), поэтому для достижения одной и той же прочности необходимо вводить больше никеля. Пластичность легированных никелем сталей выше. Повысить прочность железоникелевых и железомедных порошковых материалов можно введением углерода, однако, как и в компактных сталях, пластичность при этом снижается.

В связи с тем, что никель при спекании вызывает большую усадку, для получения безусадочных изделий с высокими меха-



а



б

Рис. 1.2.9. Микроструктура порошковой стали ПК80Н4, спеченной в течение 2 ч при температурах: *а* – 1150 °С; *б* – 1250 °С

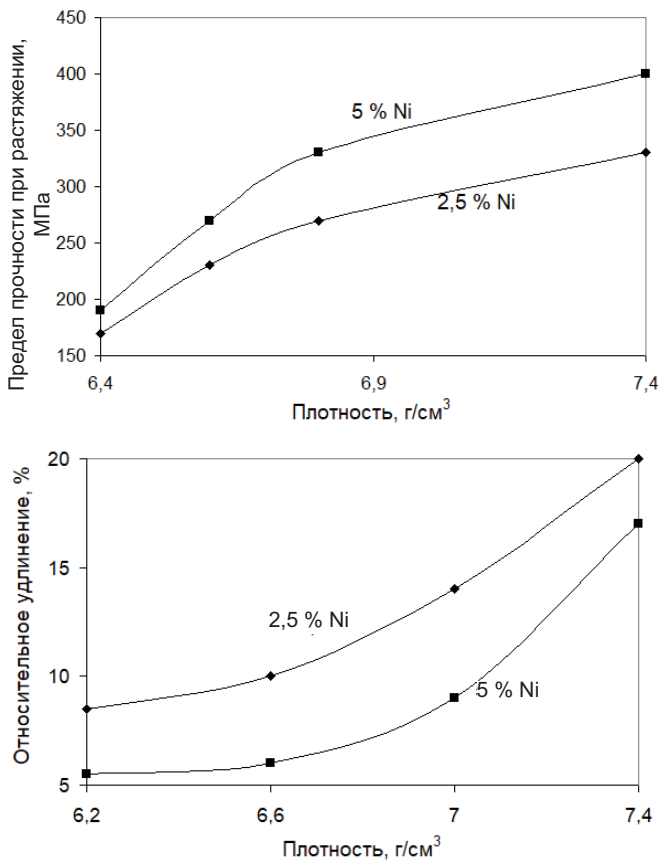


Рис. 1.2.10. Зависимость прочности и пластичности от плотности порошкового железа, легированного никелем

ническими свойствами порошковые стали легируют медью и никелем. Повышение прочности при этом больше, чем при использовании этих элементов в отдельности. Прочность железа, легированного медью и никелем, достигает 750 МПа при оптимальном сочетании меди и никеля. Однако пластичность и вязкость при этом по сравнению с материалом, легированным только никелем, заметно ниже.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Процессы легирования порошковых материалов на основе железа	
1.1. Применяемые для изготовления порошковых материалов железные порошки	
1.2. Структура и свойства порошковых материалов на основе железа, легированных различными элементами	9
Глава 2. Повышение механических и триботехнических свойств порошковых материалов на основе железа инфильтрацией медными сплавами	
Глава 3. Повышение прочности порошковых материалов на основе железа термической, термомеханической обработкой	3
3.1. Термическая обработка	3
3.2. Термомеханическая обработка	5
Глава 4. Примеры применения порошковых материалов на основе железа	
4.1. Примеры применения порошковых углеродистых и легированных сталей	
4.2. Примеры применения композиционных материалов на основе железа, получаемых инфильтрацией порошковых каркасов медными сплавами	9
Литература	9