

УДК 621.762/.791  
DOI 10.17513/snt.39971

## ПОДБОР МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК ДЛЯ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ ГОРЯЧЕДЕФОРМИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Кочкарова Х.С.

ФГБОУ ВО «Северо-Кавказская государственная академия», Черкесск,  
e-mail: halimat\_kochkarova@mail.ru

**Аннотация.** Целью исследований является подбор модифицирующих добавок для микролегирования горячедеформированных порошковых материалов на основе железа. В работе рассмотрены методы горячей штамповки при изготовлении заготовок. Однако после применения способов горячего прессования, прессования – спекания наблюдается остаточная пористость в заготовке, не позволяющая применять такие детали при высоком уровне динамических нагрузок. Надо вводить дополнительную технологическую операцию поверхностного доуплотнения. Было доказано, что после горячей деформации полученные материалы имеют негативное свойство межзеренного разупрочнения из-за кратковременности термического и механического воздействия на материал. Это происходит потому, что когезионные связи между поверхностями частиц порошка с микродобавками не всегда успевают возникнуть. Автором предлагается для улучшения физико-механических характеристик металлических горячедеформированных порошковых материалов при помощи увеличения межкристаллических связей сращивания осуществить подбор наиболее оптимального состава добавок легирующих элементов. Для решения данной проблемы автором были проведены следующие исследования: детально изучены основные факторы, которые воздействуют на физико-механические характеристики качества межкристаллического сращивания, способности формирования «живучей» структуры и «улучшенных» свойств горячедеформированных порошковых материалов на основе металлов, предложены модифицирующие добавки для микролегирования горячедеформированных порошковых материалов на основе железа. В результате определены закономерности повышения уровня характеристик интеркристаллитного сращивания, структурообразующих свойств, при микролегировании горячедеформированными порошковыми смесями на основе железа (натрием Na, алюминием Al, кальцием Ca).

**Ключевые слова:** горячедеформированные порошковые материалы, микролегирование, модифицирующие добавки, отжиг, сплав, шихта, штамповка

## SELECTION OF MODIFYING ADDITIVES FOR MICRO-ALLOYING HOT-DEFORMED IRON-BASED POWDER MATERIALS

Kochkarova Kh.S.

North Caucasian State Academy, Cherkessk, e-mail: halimat\_kochkarova@mail.ru

**Annotation.** The purpose of the research is to select modifying additives for micro-alloying hot-deformed iron-based powder materials. The main goal of this article is to take a view of methods of hot stamping in the manufacture of blanks. However, after using methods of hot pressing, pressing – sintering, residual porosity is observed in the workpiece, which does not allow the use such parts under high level of dynamic loads. It is necessary to introduce an additional technological operation of surface compaction. It has been proven that after hot deformation, the materials have the negative property of intergranular softening due to the short duration of thermal and mechanical effects on the material. This occurs because cohesive bonds between the surfaces of powder particles with microadditives do not always have time to arise. The author proposes that in order to improve the physical and mechanical characteristics of metal hot-deformed powder materials by increasing intercrystalline splice bonds, select the most optimal composition of alloying element additives. To solve this problem, the author conducted the following studies: the main factors that affect the physical and mechanical characteristics of the quality of intercrystalline bonding, the ability to form a “survivable” structure and the “improved” properties of hot-deformed powder materials based on metals have been studied in detail, modifying additives for micro-alloying hot-deformed iron-based powder materials have been proposed. As a result: the patterns of increasing the level of intercrystalline bonding characteristics and structure-forming properties during microalloying with hot-deformed iron-based powder mixtures (sodium Na, aluminum Al, calcium Ca) were determined.

**Keywords:** hot-deformed powder materials, micro-alloying, modifying additives, annealing, alloy, charge, stamping

Большую долю продукции порошковой металлургии используют при изготовлении изделий композиционного и конструкционного использования. По статистической информации Ассоциации порошковой металлургии Евросоюза в 2020 г. было изготовлено 286 тыс. т порошковых материалов (80% – конструкционные изделия). В связи с большой динамикой рыночной потреб-

ности в такой продукции изготовителям необходимо увеличивать ассортимент (номенклатуру) изделий, создаваемых технологиями порошковой металлургии. На данный момент при изготовлении конструкционных изделий применяют технологию прессования спеканием. Но эти материалы получают пористыми (микропоры), ухудшаются механические свойства изделия.

Проблема пористости материала решается использованием метода горячей обработки давлением [1, 2]. В связи с этим разработана эффективная технология получения горячедеформированных порошковых материалов с высоким уровнем характеристик межзеренного (интеркристаллитного), а в идеале транскристаллитного срачивания является актуальной научной задачей.

Целью исследования является подбор модифицирующих добавок для микролегирования горячедеформированных порошковых материалов на основе железа.

### Материалы и методы исследования

Материалы: железные порошки: распыленный водой ASC 100.29, хромомолибденовый AstaloyCrM, ПЖВ 2.160.26 и ПЖВ 4.160.26.

Методы: изучение, анализ и выводы, позволившие выбрать модифицирующие добавки для микролегирования горячедеформированных порошковых материалов.

### Результаты исследования и их обсуждение

Проведя анализ поверхностной активности различных химических элементов, увеличенными свойствами энергии сцепления между атомами обладают: алюминий (*Al*), бор (*B*), барий (*Ba*), висмут (*Bi*), кальций (*Ca*) и натрий (*Na*). Например, добавление 0,2 мас. % бора в порошковый материал *Astaloy Mo* увеличивает ударную вязкость и прочность за счет уменьшения геометрических размеров пор [3]. Но при увеличении процентного содержания бора в шихте показатели пластичности и прочности существенно уменьшаются из-за влияния боридной эвтектики, ведущей к хрупкости материала [4]. Бор также используется для ускорения процесса спекания материалов.

Также большое использование при микролегировании получил алюминий (*Al*), но закономерности его положительного

влияния на прочностные характеристики изделий до конца не изучены. Поскольку он гидрофильный по границам кристаллов железа, при окислении, образуя ( $Al_2O_3$ ) на поверхностном слое зерен аустенита, адсорбируется, что препятствует росту трещин при повышении температуры и понижает процент интеркристаллитного разрушения. Наряду с этим алюминий, обладая свойством инактивности (гидрофобный), способствует увеличению свободной энергии границ кристаллитов, что положительно влияет на хладостойкость материала [5]. Из вышеизложенного следует, что прогнозировать эффекты воздействия при введении добавок алюминия на формирование свойств, характеристик и структуру горячедеформированных порошковых материалов только на теоретической основе сложная задача. Одним из важных свойств основных характеристик является уменьшение пористости порошковых материалов, что увеличит объемы и номенклатуру изготавливаемых изделий.

В настоящее время для производства высокоплотных порошковых материалов широко применяются термомодеформация и штамповка пористых заготовок. И все же при получении горячедеформированных порошковых материалов бывает брак по причине отсутствия качества межзеренного срачивания.

Автор выбрал для изготовления заготовок, структурных и механических исследований следующие железные порошки:

- распыленный водой ASC 100.29;
- хромомолибденовый AstaloyCrM;
- ПЖВ 2.160.26 и ПЖВ 4.160.26.

Изначальный состав выбранных железных порошков представлен в таблице.

При изготовлении горячедеформированных порошковых чугунов автор использовал измельченные на мелкие фракции порошки белых чугунов, выплавленных в индукционной печи.

Химический состав железных порошков [6]

Марка порошка		ASC	AstaloyCrM	ПЖВ 2.160.26	ПЖВ 4.160.26
Содержание, мас. %	<i>Fe общ</i>	99,05	<i>Cr</i> 3,0	98,60	96,81
	<i>Fe мет</i>	98,74	<i>Mo</i> 0,5	98,20	93,24
	<i>Mn</i>	0,060	–	0,360	0,30
	<i>Si</i>	0,007	–	0,130	0,13
	<i>P</i>	0,0005	–	0,010	0,01
	<i>S</i>	0,010	–	0,020	0,007
	<i>O</i>	0,112	0,21	0,327	1,3
<i>C</i>	0,016	< 0,01	0,030	0,08	

Затем, последовательно измельчая заготовки до порошкообразного состава (зерна – 1,0 мм), просеиваем. С полученным порошковым материалом можно работать, внося в смесь микродобавки натрия Na, алюминия Al и кальция Ca, чтобы выявить особенности новых сформировавшихся структур и свойств композита при раз-

личных технологиях термодинамического воздействия [6].

Легированные элементы Na, Al, Ca должны вводиться как бикарбонат натрия  $\text{NaHCO}_3$ , ферроалюминия ФА-50, карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$ , доля в объеме вещества должна быть:  $\text{CNa} = 0,2$  мас.%;  $\text{CAI} = 0,4$  мас.%;  $\text{ССa} = 0,3$  мас. %.

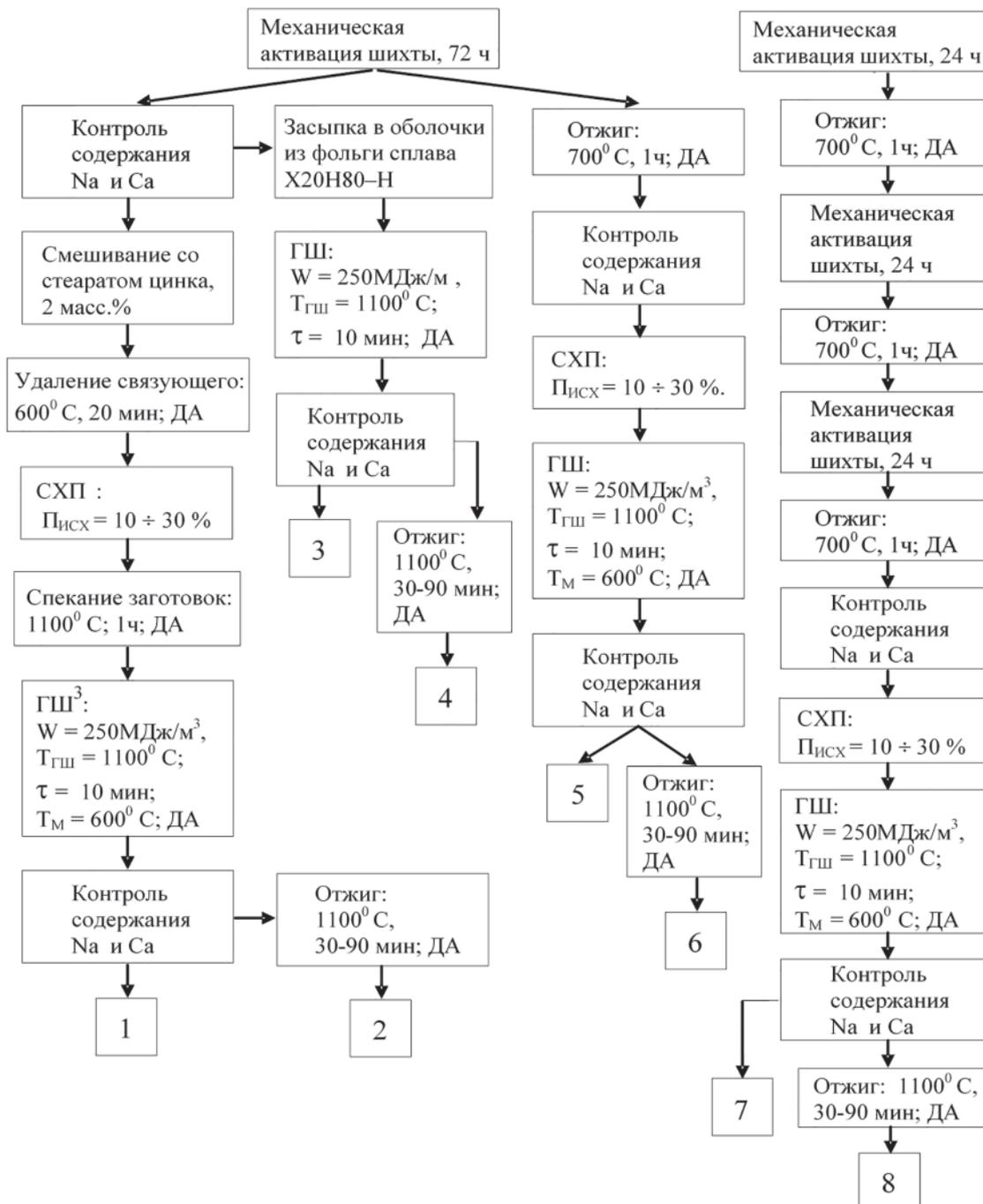


Рис. 1. Блок-схема технологии изготовления образцов горячедеформированных порошковых материалов с микродобавками Na и Ca: W – приведенная работа уплотнения, TМ – температура нагрева формы для горячей штамповки, СХП – статическое холодное прессование, TГШ – температура нагрева образцов перед горячей штамповкой, ДА – диссоциированный аммиак, Pисх – пористость исходная, ГШ – горячая штамповка, τ – время нагрева образцов [6]

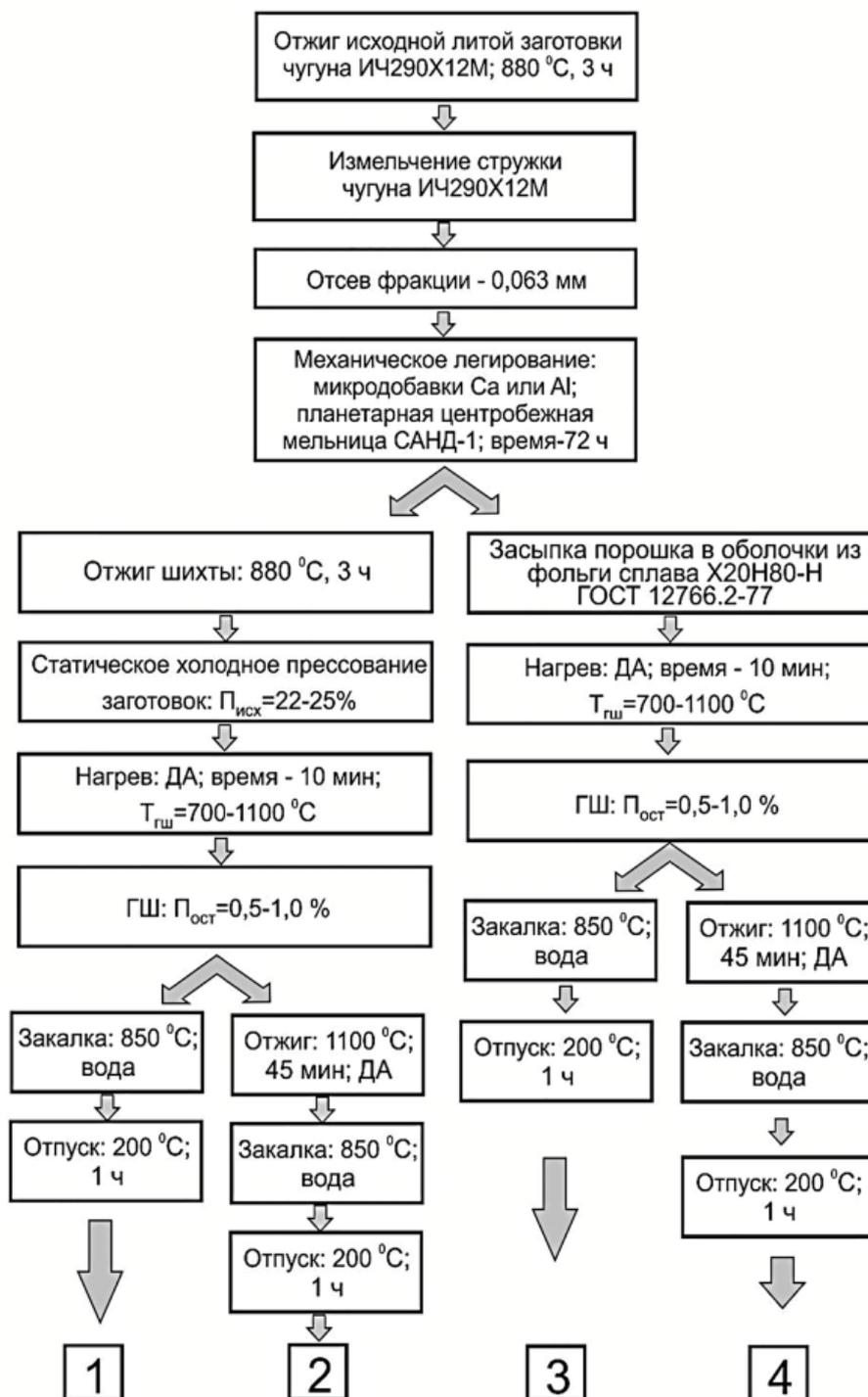


Рис. 2. Технологическая схема изготовления микролегированных порошковых белых чугунов ИЧ290Х12М

Перемешивание состава шихты осуществляли в двухконусном смесителе, используя центробежную мельницу САНД-1, и доливали этиловый спирт по объему 2:1 для исключения реакции окисления. Длительность операции перемешивания шихты периодически изменяли. Соотноше-

ние масс шихта/шары 1/2,5, а неоднородность в объеме смесей микролегирующих добавок не более 10%. Для лучшего уплотнения порошковую смесь отжигали после механической активации (рис. 1, схемы 1, 2) или оборачивали фольгой Х20Н80-Н (рис. 1, схемы 3, 4).

Температуру нагрева и пористость формованных образцов периодически изменяли. Стенки формовочной матрицы нагревали до  $+600^{\circ}\text{C}$  для предотвращения охлаждения поверхности образцов. По окончании всех операций получаем образцы  $10 \times 10 \times 55$  мм для дальнейшего исследования физико-механических характеристик горячедеформированных порошковых материалов. После горячей штамповки получили значения: плотность –  $(7,72 \div 7,79) 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, пористость остаточная – 0,5–1 %.

В целях предотвращения влияния эффекта цементита при появлении внутри зерен и на их поверхностях на чистоту эксперимента, исследование закономерностей воздействия распределения легирующих добавок на улучшение свойств и трансформационного сращивания горячедеформированных порошковых материалов выполняли на безуглеродистых заготовках. Микролегирующими добавками выбрали карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) и бикарбонат натрия ( $\text{NaHCO}_3$ ), составляющие 0,27 мас. %.

Как в вышеописанной технологии для уменьшения пористости проводили отжиг  $+700^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч в диссоциированном аммиаке. При высокой термической обработке пористых порошковых образцов выделяется атомарный углерод из углекислого газа [7]. Для уменьшения потерь кальция и натрия высоким уровнем термического дополнительного уплотнения воздействовали на холоднопрессованные образцы с пористостью 15 %, что способствовало уменьшению процентного отношения открытых вентилируемых пор к объему образца.

Используя тот же алгоритм, проведем исследования физико-механических свойств хромомолибденового ИЧ290Х12М и высокохромистого ЧХ32 белых чугунов.

Для последовательного упрочнения порошковых материалов мы предлагаем два метода:

1) закалка  $1000^{\circ}\text{C}$  в 10 % растворе NaCl и постепенное охлаждение в течение 1 ч до  $200^{\circ}\text{C}$ ;

2) высокотемпературная термомеханическая обработка после горячей штамповки (температура горячей штамповки  $1200^{\circ}\text{C}$ , пластическая деформация 35–40 %). Подогрев охлажденных заготовок перед закалкой необходимо провести в течение 3 мин при  $1000^{\circ}\text{C}$ , последующий отпуск в течение 1 ч при  $200^{\circ}\text{C}$ .

Для проведения анализа возможности увеличения характеристик интеркристаллитного сращивания горячедеформированных порошковых материалов с микродобавками натрия Na, алюминия Al и кальция

Ca, после термомеханического воздействия на исходные шихты, мы предлагаем технологические схемы изготовления заготовок (рис. 1, 2).

В целях проведения испытаний прочностных свойств (упругость, пластичность) горячедеформированных порошковых материалов изготовили образцы  $10 \times 10 \times 55$  мм.

В результате эксперимента получены значения максимально допустимого напряжения при растяжении  $[\sigma_p]$  цилиндрических образцов ( $d = 5$  мм,  $l = 25$  мм) на лабораторном испытательном стенде УММ-5 (ГОСТ 1497-2023). Также по методу трехточечного изгиба (ГОСТ 18228-94) получили предельные значения напряженного состояния образца на изгиб  $[\sigma_{изг}]$ . При проведении испытаний на ударостойкость образец устанавливался на плите шабота, и по нему наносились циклические ударные нагрузки ( $m = 50$  кг,  $h = 1$  м) количество которых  $N_{уд}$  записывали до полного разрушения образца. Одновременно экспериментировали с образцами литых белых чугунов (ИЧ290Х12М, ЧХ32) и горячедеформированных порошковых чугунов без микродобавок. Гидростатическим взвешиванием на весах WA – 35 (точность 0,0001 г) получены значения плотности образцов с погрешностью 0,9 %.

Полученные зависимости трещиностойкости  $K_{IC}$  горячедеформированных порошков с добавкой алюминия, при холодном прессовании и спекании от испытываемого образцом напряжения на растяжение  $\sigma_B$  представлены на рис. 3, 4.

Значения микротвердости изготовленных образцов, легированных и нелегированных, снимали цифровым микротвердометром HVS-1000 и твердометром TP5056 УХЛ для большей достоверности.

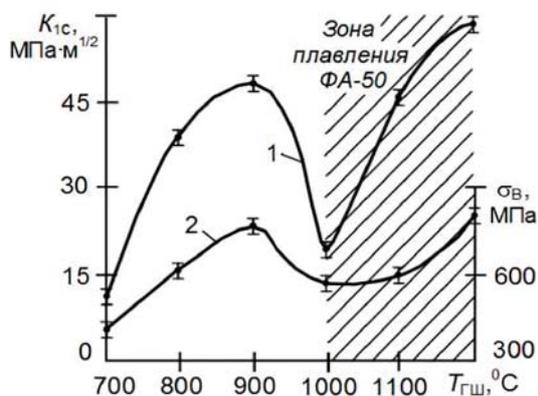


Рис. 3. График значений  $K_{IC}$ ,  $\sigma_B$  (ССШ) горячедеформированных порошковых сталей, с добавкой алюминия (Al):  
1–3 –  $K_{IC}$ ; 4 –  $\sigma_B$ . СА1: 1 – 0,027 мас. %; 2 – 0,135 мас. %; 3, 4 – 0,27 мас. %

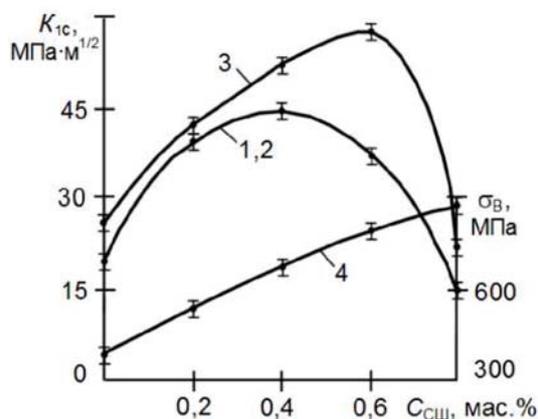


Рис. 4. График значений  $K_{1C}$ ,  $\sigma_b$  ( $T_{гш}$ ) горячедеформированных порошковых сталей, с добавкой алюминия (Al):  $C_{Al} = 0,27$  мас.%;  $C_{СШ} = 0,6$  мас.%; 1 –  $K_{1C}$ ; 2 –  $\sigma_b$

Качество сращивания зерен оценивали по значениям трещиностойкости  $K_{1C}$  в транскристаллитных зонах способом индентирования наконечника алмазной пирамиды [6]. Данный метод позволяет определить размеры зерна, прост в применении и имеет высокую сходимость замеров.

Методом Оже-электронной спектроскопии провели исследование содержания микролегирующих и инородных элементов, а также распределение на поверхностном слое изломов, при  $150^\circ\text{C}$ . Толщина слоя, Оже-переходов, как правило, для алюминия, натрия, кальция в сплавах составляет 2–3 атомных слоя. Фрактограммы зон изломов испытанных горячедеформированных порошковых материалов микролегированных Ca, Al, Na представлены на рис. 5.

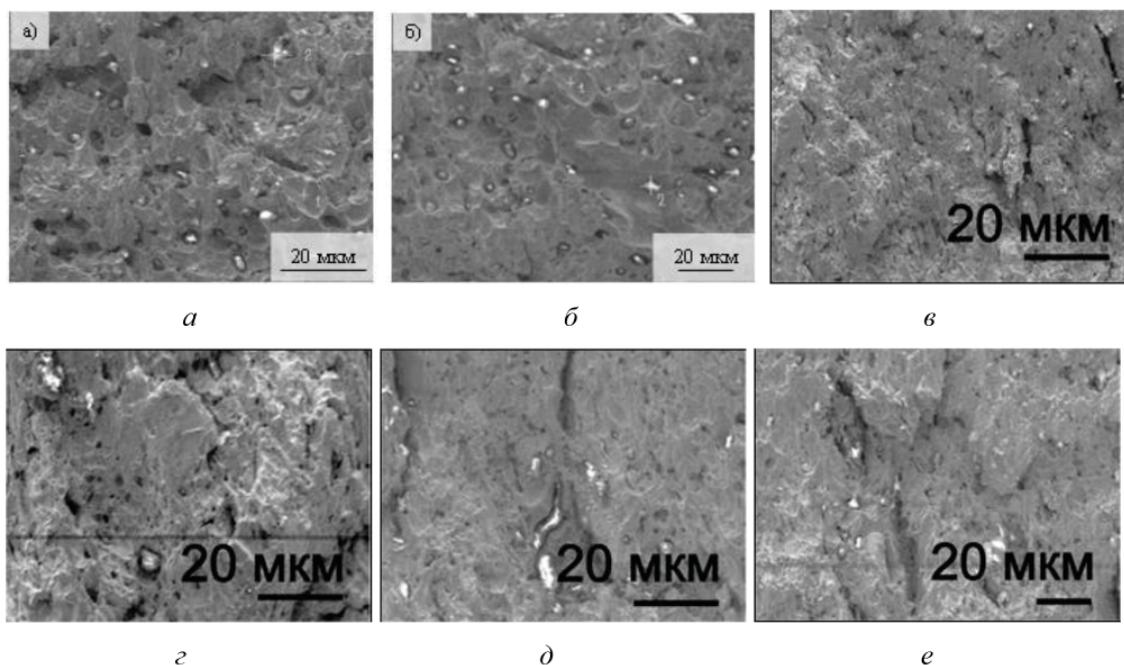


Рис. 5. Фрактограммы зон изломов испытанных горячедеформированных порошковых материалов, легированных Ca, Al, Na: а – скол в микропоре, микродобавка 0,27 мас. % Ca; б – поверхность транскристаллитной трещины, микродобавка 0,27 мас. % Ca; в – скол в образце, микролегирован 0,27 мас. % Al; г – межчастичное расслоение по микропорам, легирован 0,27 мас. % Al; д – скол в образце, легирован 0,27 мас. % Na; е – межчастичное расслоение по микропорам, легирован 0,27 мас. % Na

### Заключение

В результате проведенной научно-исследовательской работы определены закономерности увеличения характеристик интеркристаллитного сращивания, структурообразующих свойств, при микролегировании горячедеформированными порош-

ковыми смесями на основе железа (натрием Na, алюминием Al, кальцием Ca).

Автором предлагается для улучшения физико-механических характеристик металлических горячедеформированных порошковых материалов, при помощи улучшения межкристаллических связей сращивания

осуществить подбор наиболее оптимального состава добавок легирующих элементов.

В процессе исследования выполнены следующие работы:

– проведен анализ технологии изготовления горячедеформированных порошковых материалов;

– детально изучены основные факторы, которые воздействуют на физико-механические характеристики качества межкристаллического сращивания, способности формирования «живучей» структуры и «улучшенных» физических характеристик горячедеформированных порошковых материалов;

– предложены модифицирующие добавки для микролегирования горячедеформированных порошковых материалов.

#### Список литературы

1. Дорофеев В.Ю., Свиридова А.Н., Кочкарова Х.С. К вопросу применимости концепции активированного спекания, предложенной Г.В. Самсоновым, при изучении процессов деформации порошковых материалов // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2018. № 4. С. 6–14. DOI: 10.17073/1997-308X-2018-4-6-14.
2. Бессарабов Е.Н., Дорофеев Ю.Г., Дорофеев В.Ю., Ганшин А.В. Порошковые горячештампованные биметаллы железографит-карбидосталь, технология получения, структура, свойства // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2014. № 3 (178). С. 54–58.
3. Дорофеев В.Ю., Свиридова А.Н., Самойлов В.А. Формирование структуры и свойств горячедеформированных порошковых сталей, микролегированных натрием и кальцием, при термической и термомеханической обработках // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2021. Т. 15, № 3. С. 22–33. DOI: 10.17073/1997-308X-2021-3-22-33.
4. Еремеева Ж.В., Ниткин Н.М., Коробов Н.П., Тер-Ваганянц Ю.С. Исследование процессов термической обработки порошковых сталей, легированных наноразмерными добавками // Нанотехнологии: наука и производство. 2016. № 1. С. 63–74.
5. Жилин С.Г., Комаров О.Н. Перспективные методы формирования биметаллических композитных изделий с высокой прочностью зоны соединения разнородных материалов // Металлург. 2023. № 7. С. 80–90.
6. Кочкарова Х.С. Микролегированные горячедеформированные порошковые материалы на основе железа: специальность 05.16.06 «Порошковая металлургия и композиционные материалы»: дис. ... канд. техн. наук. Новочеркасск, 2020. 205 с.
7. Орлов В.М., Прохорова Т.Ю. Исследование термической обработки магнетермических порошков тантала и ниобия // Металлы. 2017. № 6. С. 3–10.