

ISSN 1561-8358 (Print)

ISSN 2524-244X (Online)

УДК 621.762.8

<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2020-65-1-43-53>

Поступила в редакцию 05.02.2020

Received 05.02.2020

Л. Н. Дьячкова*Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа, Минск, Республика Беларусь*

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОРОШКОВЫХ СТАЛЕЙ С ДОБАВКАМИ, АКТИВИРУЮЩИМИ ДИФФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ СПЕКАНИИ

Аннотация. Исследовано влияние активирования процесса спекания порошковой стали, легированной никелем или хромом, за счет диспергирования исходных порошков и введения соединений щелочного металла. Изучена кинетика размола исходных порошков железа, X30 и смеси порошков железа с 4 % никеля. Показано, что в зависимости от твердости порошка его измельчение происходит в три или две стадии. При размоле более твердых порошков отсутствует стадия интенсивной деформации частиц и увеличения их размера. Дефекты кристаллической решетки, образующиеся при размоле порошков, ускоряют диффузионные процессы, что способствует при температуре спекания на 100–200 °С ниже по сравнению с температурой спекания сталей из исходных порошков образованию однородной структуры, снижению на 4–17 % пористости, а также повышению прочности порошковых сталей в 1,5–1,6 раза. Установлен механизм воздействия бикарбоната натрия на ускорение диффузии углерода, никеля и хрома в железо. При введении бикарбоната натрия под действием паров воды, образующихся при его разложении до карбоната, формируются тонкие оксидные пленки на железных частицах, активно восстанавливающиеся в защитно-восстановительной атмосфере при спекании. Это приводит к образованию металлического контакта между частицами, ускорению самодиффузии атомов железа и диффузии легирующих добавок в железо в 5–7 раз в зависимости от температуры спекания и количества вводимой добавки. Натрий образует по границам зерен железной основы нанодисперсные сложные соединения ферритного типа $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$, которые обеспечивают измельчение зерен и образование однородной структуры. Изменения в структуре порошковой стали при введении бикарбоната натрия обуславливают повышение ее прочности в 1,5–1,7 раза. Полученные результаты могут быть использованы при получении конструктивных изделий из легированных порошковых сталей.

Ключевые слова: порошковая сталь, активирующие добавки, спекание, диффузия, свойства

Для цитирования: Дьячкова, Л. Н. Особенности формирования структуры и свойств порошковых сталей с добавками, активирующими диффузионные процессы при спекании / Л. Н. Дьячкова // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2020. – Т. 65, № 1. – С. 43–53. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2020-65-1-43-53>

Larisa N. Dyachkova*O. V. Roman Powder Metallurgy Institute, Minsk, Republic of Belarus*

FEATURES OF THE FORMATION OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POWDER STEELS WITH ADDITIVES THAT ACTIVATE DIFFUSION PROCESSES DURING SINTERING

Abstract. Effect of activating the sintering process of powder steel alloyed with nickel or chromium by grinding the initial powders and introducing alkali metal compounds was investigated. The kinetics of grinding the initial iron powders, Cr30, and a mixture of iron powders with 4 % nickel was studied. It is shown that, depending on the hardness of the powder, it is grinded in three or two stages. When grinding more hard powders, there is no stage of intensive deformation of particles and an increase in their size. Crystalline lattice defects resulting from grinding of powders accelerate diffusion processes. This reduces sintering temperature by 100–200 °C compared to the sintering temperature of steels from the initial powders, contributes to a homogeneous structure, reduces porosity by 4–17 %, and increase strength of powder steels by 1.5–1.6 times. The mechanism of the effect of sodium bicarbonate on the acceleration of diffusion of carbon, nickel and chromium into iron has been established. With the introduction of sodium bicarbonate under the action of water vapor, formed upon its decomposition to carbonate, thin oxide films are formed on iron particles, which are actively recovered in a protective-recovering atmosphere during sintering. This leads to formation of a metal contact between the particles, acceleration of the self-diffusion of iron atoms and the diffusion of alloying additives into iron by 5–7 times, depending on the sintering temperature and the amount of added additive. Sodium forms nanodispersed complex compounds of the ferritic type $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ along the grain boundaries of the iron base, which provide grain refinement and the formation of a homogeneous structure. Changes in the structure of powder steel with the introduction of sodium bicarbonate cause an increase in its strength by 1.5–1.7 times. The results can be used to obtain structural products from alloyed powder steels.

Keywords: powder steel, activation additives, sintering, diffusion, properties

For citation: Dyachkova L.N. Features of the formation of the structure and properties of powder steels with additives that activate diffusion processes during sintering. *Vestsi Natsyynal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2020, vol. 65, no. 1, pp. 43–53 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2020-65-1-43-53>

Введение. Порошковая металлургия является одним из наиболее прогрессивных процессов получения изделий различного назначения. Многочисленные технологические процессы порошковой металлургии позволяют сократить расход материалов и энергозатраты, а также автоматизировать производство. Обеспечение необходимого сочетания технологичности и надежности изделий, а также требуемых свойств осуществляется путем управления процессами формирования структуры порошковых сталей. Их свойства зависят от степени однородности структуры, формирующейся при спекании, то есть протекания диффузионных процессов, которые определяются структурным состоянием и дисперсностью частиц железа и легирующих добавок, соотношением взаимодействующих компонентов, степенью окисленности исходных порошков, режимами спекания, характером атмосферы [1–3]. Изменяя указанные факторы, можно получать разнообразное сочетание структурных составляющих.

Углерод и легирующие элементы вводятся в железную основу порошковых сталей при смешивании порошков. В качестве углерода используются графит различной структуры, технический углерод и наноглеродные порошки. Наиболее распространенными добавками углерода являются порошки природного графита различных модификаций (карандашный, литейный, электроуглеродный и др.) и синтетического графита [4]. Они отличаются уровнем чистоты, кристаллографической структурой (размером и ориентацией кристаллитов) и морфологией частиц. Большую роль в процессах структурообразования порошковых углеродистых сталей играет активность углеродсодержащей добавки. Скорость и степень растворения графита возрастают с повышением его активности. Активность углеродной добавки оказывает существенное влияние на восстановление оксидов, присутствующих на поверхности порошков железа и легирующих элементов. Синтетический графит обладает наиболее высокой реакционной способностью при спекании и обеспечивает более высокие механические свойства порошковой стали [2–4].

В [5–7] исследовано влияние степени графитизации углеродной добавки на процесс спекания порошковой углеродистой стали. Показано, что наиболее перспективно применение малозольного графита, пироуглерода, высокотемпературного каменноугольного пека. При использовании искусственного графита и высокотемпературного пека основным процессом спекания является поверхностная диффузия, пироуглерода и природного графита – объемная диффузия и вязкое течение.

Для улучшения свойств порошковых сталей в качестве углеродсодержащей добавки вводятся нанопорошки углерода [8] и легирующие элементы [9]. Однако в этом случае, несмотря на высокую активность нанопорошков, невозможно получить однородную структуру во время спекания из-за неравномерного распределения углерода в порошковой смеси.

Активирование диффузионных процессов при спекании порошковых углеродистых сталей возможно также за счет введения либо углерода в виде активной углеродсодержащей добавки [10], либо добавок, вызывающих окислительно-восстановительные реакции, в результате которых образуется атомарный углерод, активно диффундирующий в железную основу.

В качестве легирующих добавок в порошковых сталях применяются те же элементы, что и в компактных сталях, но наиболее используемыми являются медь, никель, хром, молибден [11].

В порошковой стали, легированной хромом или молибденом, оксид состоит из оксида железа и более стабильного оксида хрома или молибдена. Для эффективного восстановления таких оксидов в [12] использовались графит и атмосфера различного состава. Установлено, что при использовании сочетания сухой водородсодержащей атмосферы и тонкого графита происходит восстановление оксидов.

Для получения однородной структуры в легированных порошковых сталях разработаны методы механической активации исходных порошков, а также введения различных активирующих добавок [13–20].

Активное состояние частиц порошка, характеризующееся избыточным запасом свободной энергии, может быть получено за счет повышения удельной поверхности, дефектности кристаллического строения, наличия макро- и микродефектов [15–17]. Существенного искажения кристаллической решетки, а значит повышенной активности порошков можно достичь их механической активацией в размольных аппаратах. При этом изменяется энергия кристаллической решетки порошков вследствие образования дефектов структуры (дислокаций, вакансий), растворов внедрения, новых поверхностей раздела [16]. Наведенные при механоактивации в материалах дефекты создают благоприятные условия для само- и гетеродиффузии внутри активированных частиц, что, в свою очередь, сказывается на существенном уменьшении температуры структурных превращений в материалах [16, 17].

Целью настоящей работы является исследование особенностей формирования структуры и свойств порошковых сталей при активации процесса спекания за счет механоактивации порошков и введения активирующих добавок различной природы.

Методика исследований. В качестве легирующих добавок использовали хром и никель. Хром вводили в виде порошка ПХ30 (ГОСТ 13084-88), никель – порошка ПНК (ГОСТ 9722-97). Для основы применяли железный порошок марки ПЖР (ГОСТ 9849-86) со средним размером частиц 160 мкм. Порошки смешивали в смесителе типа «пьяная бочка» в течение 3 ч.

Механоактивацию порошков проводили в вибромельнице в среде этилового спирта. Изучали кинетику измельчения порошков железа, ПХ30 и смеси железа с никелем. Время размолла составляло 5–50 ч. Средний размер частиц определяли через каждые 5 ч с помощью металлографического анализа.

Для активации диффузии легирующих элементов вводили соединения щелочных металлов (бикарбонаты натрия, калия, лития).

Чтобы исследовать влияние щелочных металлов на диффузию легирующих элементов в железо применяли метод радиоактивного и микрорентгеноспектрального анализов. Радиоактивный метод основан на определении концентрации изотопов на разных глубинах диффузионной зоны. Удельную радиоактивность снятого слоя устанавливали по разности интегральной интенсивности излучения образца до и после снятия слоя с помощью измерения интегральной радиоактивности торцевым счетчиком Т25-БФЛ на радиометре марки ДП-100. Ошибка измерения не превышала 1,5 %.

Распределение атомов диффундирующих элементов в диффузионных слоях исследовали с помощью микрорентгеноспектрального анализа методом продольного среза на двуслойных образцах, полученных прессованием последовательно засыпаемых в пресс-форму порошков железа и никеля и последующим спеканием при температурах 950, 1100, 1250 °С в течение 4 ч в атмосфере диссоциированного аммиака.

Распределение элементов в диффузионной зоне определяли построением кривых изменения интенсивности спектральных линий на анализаторе Cameca MS-46. Расшифровку концентрационных кривых проводили по методу Матано [22].

Структуру образцов исследовали на микроскопе MEF-3. Параметры решетки определяли с помощью рентгеноструктурного анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, прочность при растяжении на образцах – на испытательной машине Instron при скорости нагружения 2 мм/мин.

Результаты исследований. *Диспергирование порошков.* Исследование кинетики измельчения порошков показало, что кривые измельчения, независимо от состава порошков, носят затухающий характер (рис. 1). С увеличением времени размолла средний размер частиц уменьшается до определенной величины, после чего измельчение практически прекращается.

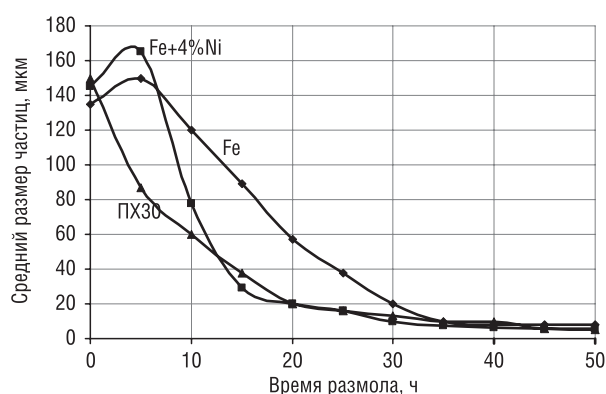


Рис. 1. Кинетические кривые измельчения порошков
Fig. 1. Kinetic powder grinding curves

Кинетика размола смеси порошков железа и 4 % никеля имеет такой же характер, как и железного порошка, однако измельчение происходит более интенсивно. Конечный размер частиц смеси порошков меньше, чем частиц железного порошка, и составляет 6–8 мкм. Объясняется это тем, что в процессе размола смеси порошков наряду с процессами, характерными для размола порошка одного материала, происходит механическое легирование железного порошка и образование твердого раствора, который имеет большую твердость. Наличие процесса механического легирования подтверждается рентгеноструктурным анализом: наблюдается сдвиг линии железа с образованием дублета K_{α_1} – K_{α_2} на больших углах отражения, что связано с формированием твердого раствора никеля в железе. Однако механическое легирование происходит не во всех частицах железного порошка. Полуколичественная оценка показала, что соотношение между легированным и нелегированным порошком составляет 70 : 30.

Частицы более твердого порошка ПХ30 после размола еще мельче – 5–6 мкм. Кроме того, у размолотого порошка ПХ30 ниже склонность к агломерации.

Процесс размола условно делится на три периода. В первом периоде, продолжительность которого составляет, как правило, 5 ч, наблюдаются увеличение среднего диаметра частиц вследствие деформации пластичных частиц железа и никеля и их расплющивание (рис. 2, *a*). При размоле порошка ПХ30, частицы которого, как уже было сказано, значительно тверже частиц железа, первая стадия измельчения практически отсутствует (рис. 1 и 2, *c*). Процесс разрушения превалирует над процессом наклепа, поэтому увеличения размера частиц не происходит, а наблюдается интенсивное измельчение. На второй стадии размола наклепанные частицы, достигшие предельно упрочненного состояния, охрупчиваются и начинают разрушаться, на этой стадии происходит наиболее интенсивное измельчение частиц. Образуются частицы осколочной формы с поверхностями, имеющими явно выраженные признаки хрупких сколов – фасетки (рис. 2, *b*, *c*). Это происходит в случае, когда скорость приложения нагрузки в циклах нагрузка – разгрузка больше скорости релаксации напряжений, а скорость увеличения поверхностной энергии при возрастании удельной поверхности больше или равна скорости уменьшения упругой энергии кристалличе-

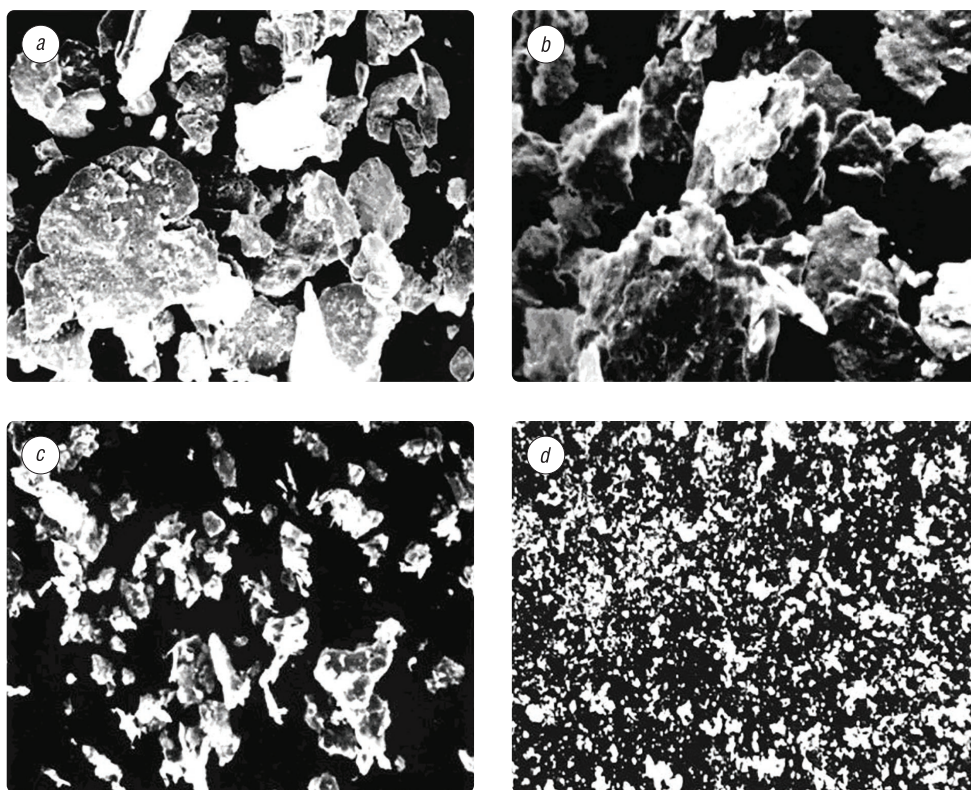


Рис. 2. Изменение формы частиц порошка железа в процессе размола: *a* – через 5 ч, *b* – через 10 ч, *c* – через 15 ч, *d* – через 30 ч

Fig. 2. Change in the shape of iron powder particles during grinding: *a* – after 5 h, *b* – after 10 h, *c* – after 15 h, *d* – after 30 h

ской решетки порошка. В третьем, конечном периоде размола скорость размола падает, достигнув определенной величины, средний размер частиц практически не изменяется, устанавливается равновесие. Скорость приложения нагрузки в цикле нагрузка – разгрузка становится равной или меньше скорости релаксации упругой энергии кристаллической решетки частиц. Частицы достаточно упрочнены, имеют на поверхности более прочную и твердую оболочку, в результате порошки не дробятся, а как бы обкатываются, приобретая округлую форму (рис. 2, *d*).

Исследование тонкой структуры показало, что на первой стадии измельчения частиц возрастают микроискажения, на рентгенограммах наблюдаются размытие интерференционных линий и увеличение физического уширения; на второй стадии уширение линий на рентгенограмме и величина микроискажений уменьшаются; на третьей стадии вновь наблюдается уширение рентгеновских линий, связанное с увеличением микроискажений (рис. 3).

Отчетливой границы между описанными стадиями размола нет, имеет место лишь преимущественное протекание процессов, характерных для той или иной стадии размола.

Дефекты кристаллической решетки, образующиеся при размоле порошков, влияют на скорость диффузионных процессов. В соответствии с вакансионной теорией диффузии [23], коэффициент диффузии пропорционален концентрации вакансий. Дислокации не влияют на диффузию непосредственно, и хотя имеются данные об ускорении диффузии вдоль центров дислокаций, более важным представляется образование вакансий в процессе пластической деформации.

Исследования структуры и свойств сталей, полученных из исходных и диспергированных порошков железа, железа с 3 % ПХ30 и железа с 4 % никеля, показали, что, благодаря ускорению диффузионных процессов в предварительно диспергированных порошках, практически однородная структура в сталях достигается при более низких температурах спекания. Кроме того, механическое диспергирование порошков снижает склонность материала к росту зерна при спекании. Температура гомогенизации материалов из диспергированных порошков на 100–200 °С ниже температуры гомогенизации материалов из исходных порошков. Это, в свою очередь, обеспечивает более высокую прочность материалов из диспергированных порошков.

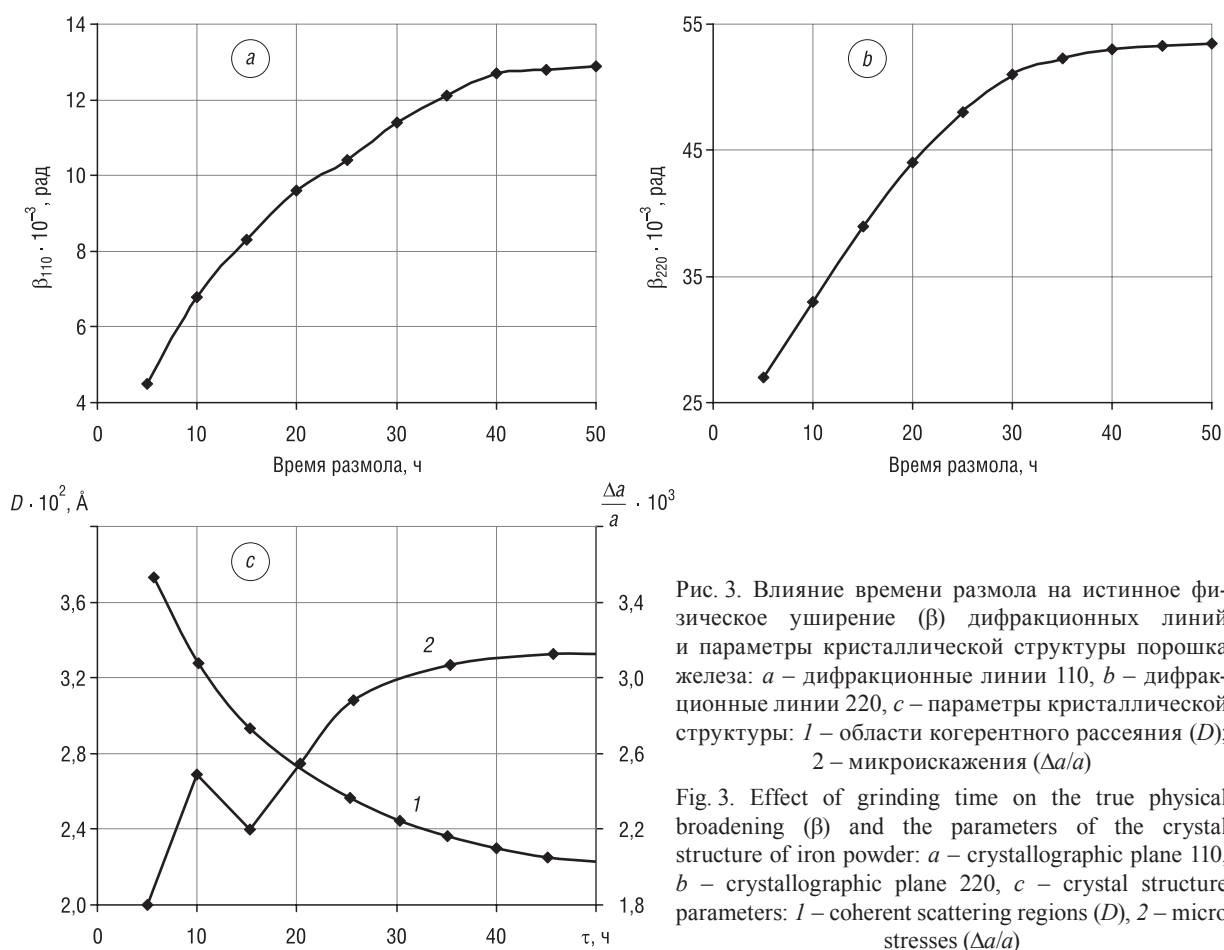


Рис. 3. Влияние времени размола на истинное физическое уширение (β) дифракционных линий и параметры кристаллической структуры порошка железа: *a* – дифракционные линии 110, *b* – дифракционные линии 220, *c* – параметры кристаллической структуры: 1 – области когерентного рассеяния (D); 2 – микроискажения ($\Delta a/a$)

Fig. 3. Effect of grinding time on the true physical broadening (β) and the parameters of the crystal structure of iron powder: *a* – crystallographic plane 110, *b* – crystallographic plane 220, *c* – crystal structure parameters: 1 – coherent scattering regions (D), 2 – micro stresses ($\Delta a/a$)

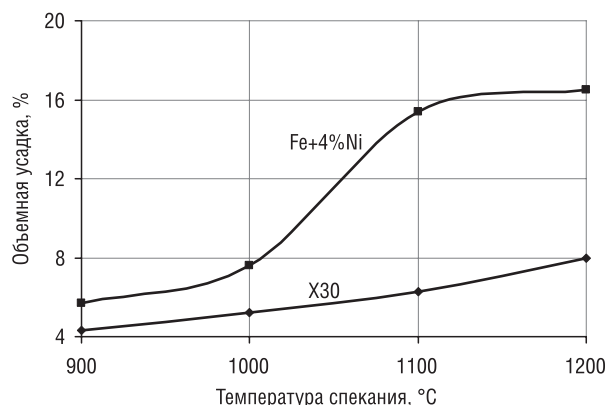


Рис. 4. Зависимость объемной усадки сталей из диспергированных порошков, легированных хромом и никелем, от температуры спекания

Fig. 4. Dependence of the volumetric shrinkage of powder steels, alloyed with chromium and nickel, on the sintering temperature

Таким образом, предварительное диспергирование порошков является весьма перспективным для активирования спекания порошковых легированных сталей. Однако в процессе спекания изделий из диспергированного порошка происходит их интенсивная усадка, что затрудняет получение точных размеров изделий.

Введение щелочных металлов. Щелочные металлы, располагаясь в ряду напряжений левее большинства легирующих элементов, вводимых в сталь, способны восстанавливать их из соединений, устраняя барьерную роль оксидов. Будучи мало растворимыми в α - и γ -железе и поверхностно активными относительно него, большинство из них сегрегирует преимущественно по границам зерен. Поверхностная энергия границ при этом понижается, повышается энергия активации роста зерна [21], что приводит к измельчению структуры при рекристаллизации. Кроме того, адсорбируясь по границам зерен, щелочные металлы способствуют оттеснению атомов гомофобных элементов (Cr, Ni, C) в тело зерна, тем самым, способствуя образованию гомогенной структуры. Кроме того, при введении соединений щелочных металлов, благодаря образованию жидкой фазы вследствие их низкой температуры плавления, ускоряются диффузионные процессы и объемные изменения при спекании.

Согласно [25], при нагреве бикарбоната натрия при температуре 160–180 °C протекает эндотермическая реакция, связанная с превращением бикарбоната в карбонат с выделением CO_2 и H_2O . Повышение температуры до 850–860 °C вызывает плавление карбоната натрия, температура плавления которого составляет 851 °C, и как следствие образование жидкой фазы.

При температуре спекания выше 850 °C в порошковых сталях с добавкой соединений щелочных металлов происходят объемные изменения: так, усадка в 2 раза больше, чем без добавки. Появление жидкой фазы способствует также ускорению диффузионных процессов и приводит к сфероидизации пор.

Эффективный коэффициент диффузии никеля в железо при введении бикарбоната натрия в порошковую сталь больше (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Эффективный коэффициент диффузии никеля в порошковое железо

T a b l e 1. Effective coefficient of diffusion of nickel into iron powder

Материал	Эффективный коэффициент диффузии никеля при различных температурах, $\times 10^{-15}$, m^2/s			
	950 °C	1150 °C	1200 °C	1250 °C
Fe	6,0	15,0	17,0	31,0
Fe + 0,5 % NaHCO_3	19,0	22,4	45,7	56,0

Так, сталь с 3 % ПХ30 из исходных порошков, спеченная при температуре 1200 °C в течение 3 ч, имеет предел прочности при растяжении 280 МПа, из диспергированных – 460 МПа; с 4 % никеля – 320 и 530 МПа соответственно. Увеличение прочности объясняется не только более однородной и мелкозернистой структурой, но и большей плотностью стали, так как скорость уплотнения образцов при спекании обратно пропорциональна размеру частиц исходного порошка не менее чем в первой степени [24].

Исследования показали, что при спекании все образцы из диспергированных порошков испытывали объемную усадку в пределах 4–17 % в зависимости от состава материала и температуры спекания (рис. 4). Прочность сталей при этом повышается в 1,5–1,6 раза.

Температурная зависимость коэффициента диффузии никеля в спеченном железе и железе с добавкой 0,5 % бикарбоната натрия описывается следующими уравнениями:

$$D = 6,7 \cdot 10^{-4} \exp \left[-\frac{183500 \pm 8000}{RT} \right], \quad (4)$$

$$D = 1,3 \cdot 10^{-5} \exp \left[-\frac{127500 \pm 700}{RT} \right]. \quad (5)$$

При изучении диффузионной активности никеля в железе с помощью микрорентгеноспектрального анализа в железо добавляли 0,2 и 1,0 % бикарбоната натрия или 0,2 и 1,0 % графита. Графит вводили с целью исключения положительного влияния углерода, содержащегося в бикарбонате натрия, на диффузию никеля в железо.

Исследование микроструктуры двуслойных железо-никелевых образцов, спеченных при различной температуре, показало, что введение бикарбоната натрия приводит к расширению диффузионной зоны (рис. 5). Добавка бикарбоната натрия увеличивает ширину диффузионной зоны двуслойного материала Fe–Ni, спеченного при 950 °С, с 25 до 52 мкм. Бикарбонат натрия повышает диффузионную подвижность никеля в железе в 2,5–3 раза при низких температурах, с повышением температуры влияние несколько ослабевает. После спекания при 1250 °С ширина диффузионной зоны составляет 76 мкм для исходного железа и 148 мкм для железа с добавкой 1,0 % бикарбоната натрия.

По кривым изменения интенсивности спектральных линий железа и никеля рассчитывали коэффициент взаимной диффузии, который имеет иную физическую сущность по сравнению с эффективным коэффициентом диффузии. Это обусловило разницу в их абсолютных значениях (табл. 2). Введение графита также способствует повышению коэффициента взаимной диффузии никеля и железа благодаря восстановлению оксидов и образованию ювенильных поверхностей, однако его действие менее эффективно, чем бикарбоната натрия. Интенсификация диффузии при введении бикарбоната натрия происходит за счет не только восстановления оксидов легирующих элементов, но и снижения энергии границ зерен вследствие их рафинирования.

Как видно из табл. 2, коэффициент диффузии никеля в железо при введении бикарбоната натрия увеличивается в 5–7 раз в зависимости от температуры спекания и количества вводимой добавки.

Таблица 2. Значения коэффициента взаимной диффузии никеля и железа в образцах, спеченных при различной температуре

Table 2. Values of the coefficient of mutual diffusion of nickel and iron in samples sintered at different temperatures

Концентрация никеля в образце, %	Температура спекания, °С	Коэффициент взаимной диффузии никеля и железа, $\times 10^{-16}$ м ² /с, в образцах			
		Fe	Fe + 0,2 % NaHCO ₃	Fe + 0,2 % C	Fe + 1 % NaHCO ₃
1	950	2,65	9,96	6,42	12,86
	1100	3,39	14,22	10,15	17,84
	1250	21,83	23,81	100,8	111,6
5	950	4,0	10,9	6,89	13,4
	1100	6,16	24,31	11,73	27,94
	1250	64,55	68,88	177,1	195,4
10	950	9,48	16,1	9,78	22,3
	1100	12,9	29,9	12,9	39,8
	1250	71,0	71,4	222,9	256,7
20	950	13,4	23,4	14,7	29,9
	1100	18,1	38,6	27,0	62,3
	1250	73,1	85,7	297,3	489,1
50	950	18,6	23,6	68,9	148,7
	1100	38,3	43,5	191,1	276,2
	1250	108,9	119,6	352,2	684,5

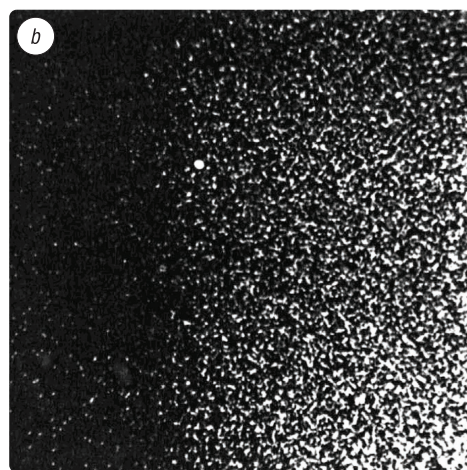
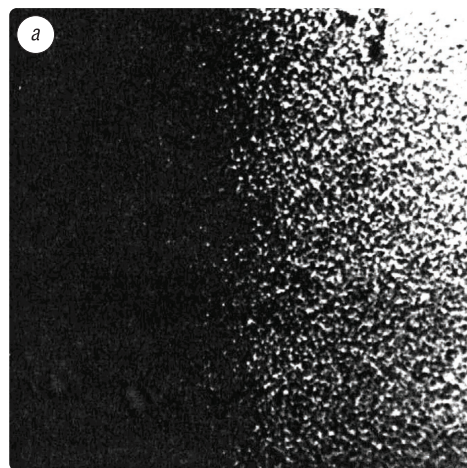


Рис. 5. Микрорентгеноспектральный анализ в никелевом излучении границы раздела двуслойного порошкового железо-никелевого материала, спеченного при температуре 950 °С: а – Fe–Ni, б – (Fe + 1 % NaHCO₃)–Ni

Fig. 5. X-ray microanalysis in nickel radiation of the interface of a two-layer powder-iron-nickel material sintered at a temperature of 950 °C: a – Fe–Ni; b – (Fe + 1 % NaHCO₃)–Ni

С помощью просвечивающей электронной микроскопии на фольге образцов различного состава было установлено (рис. 6), что при введении бикарбоната натрия по границам зерен железа образуются выделения нанодисперсных сложных соединений ферритного типа $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$

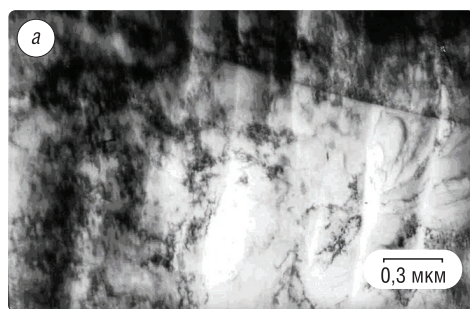


Рис. 6. Структура спеченного при 900 °С порошкового железа с добавкой 0,2 % бикарбоната натрия: *a* – ПЭМ; *b, c, d* – электронограмма: *b* – включение $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$, *c* – включение FeO , *d* – включение FeC

Fig. 6. The structure of powder iron with the addition of 0.2 % sodium bicarbonate sintered at 900 °C: *a* – transmission electron microscope; *b, c, d* – electron diffraction pattern: *b* – inclusion of $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$; *c* – inclusion of FeO ; *d* – inclusion of FeC

(рис. 6, *b*), оксиды железа типа FeO (рис. 6, *c*) и нестойкие карбиды FeC (рис. 6, *d*), а в местах расположения соединений натрия с помощью исследований, проведенных во вторичных и ОЖЕ-электронах, обнаружены примеси серы, фосфора, кремния (табл. 3).

Рентгеноструктурный анализ показал, что в железе с добавкой бикарбоната натрия происходит сдвиг линий (310), (220), (211) спектра $\alpha\text{-Fe}$ в сторону больших углов, что свидетельствует об уменьшении параметра кристаллической решетки (табл. 4) вследствие рафинирования натрием не только границы, но и тела зерна.

Нанодисперсные выделения способствуют измельчению структуры, средний размер зерна железа, спеченного при 1150 °С, составляет 13 мкм, железа с добавкой 1,0 % бикарбоната натрия – 5 мкм; спеченного при 1250 °С – 20 и 10 мкм соответственно.

Однородная мелкозернистая структура обеспечивает повышение прочности порошковых сталей (рис. 7). Оптимальным содержанием бикарбоната натрия для легированных сталей является 0,5 %.

Введенный в порошковую сталь бикарбонат калия или лития оказывает такое же действие, как и бикарбонат натрия, однако менее эффективное.

Т а б л и ц а 3. Микрорентгеноспектральный количественный анализ участков соединений натрия в спеченном при 900 °С железе с добавкой 0,2 % NaHCO_3

Table 3. Micro X-ray spectral quantitative analysis of sites of sodium compounds in iron sintered at 900 °C with the addition of 0.2 % NaHCO_3

Элемент	Концентрация в участке, %				
	1	2	3	4	5
Na	0,77	1,29	3,31	1,63	8,32
S	0,33	0,52	1,47	0,97	1,94
K	1,49	0,81	2,56	1,04	1,23
Ca	4,39	1,42	2,37	10,50	2,73

Т а б л и ц а 4. Параметр кристаллической решетки (*a*) спеченного при 1150 °С железа

Table 4. The crystal lattice parameter (*a*) of iron sintered at 1150 °C

Материал	θ , град	<i>a</i> , нм
Fe	80,6417	0,28667
	61,9700	0,28674
	49,8460	0,28687
Fe + 0,5 % NaHCO_3	80,7858	0,28654
	62,0127	0,28660
	49,9000	0,28663

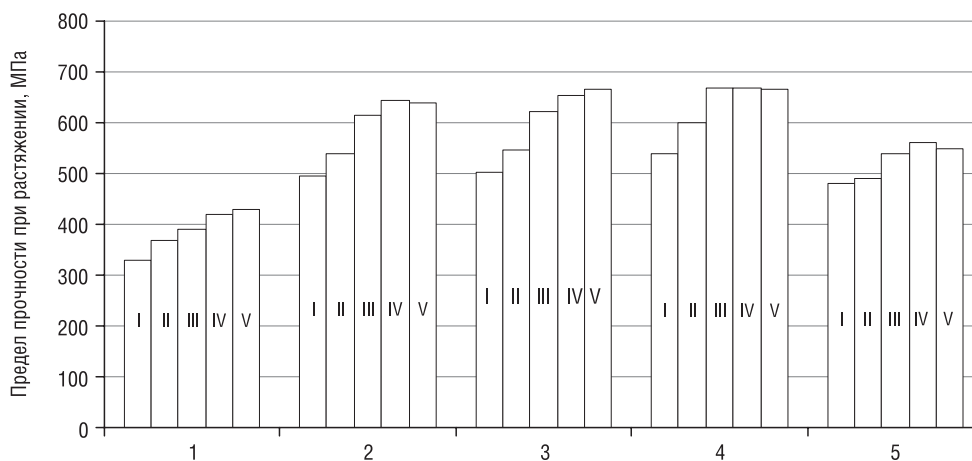


Рис. 7. Влияние добавки бикарбоната натрия на предел прочности при растяжении порошковой стали с 4 % Ni: 1 – 0 % NaHCO_3 , 2 – 0,1 % NaHCO_3 , 3 – 0,2 % NaHCO_3 , 4 – 0,5 % NaHCO_3 , 5 – 1,0 % NaHCO_3 ; I – 900 °C; II – 1000 °C; III – 1100 °C; IV – 1150 °C; V – 1250 °C

Fig. 7. Effect of sodium bicarbonate additive on tensile strength of powder steel with 4 % Ni: 1 – 0 % NaHCO_3 , 2 – 0.1 % NaHCO_3 , 3 – 0.2 % NaHCO_3 , 4 – 0.5 % NaHCO_3 , 5 – 1.0 % NaHCO_3 ; I – 900 °C, II – 1000 °C, III – 1100 °C, IV – 1150 °C, V – 1250 °C

Заклучение. Исследовано влияние активирования процесса спекания порошковой стали, легированной никелем или хромом, за счет диспергирования исходных порошков и введения соединений щелочного металла. Изучена кинетика размла исходных порошков железа, ПХ30 и смеси порошков железа с 4 % никеля, показано, что в зависимости от твердости измельчение порошка происходит в три или две стадии. На первой стадии происходит деформация частиц, возрастают микроискажения, на рентгенограммах наблюдается размытие интерференционных линий, увеличение физического уширения и размера частиц. На второй стадии наклепанные частицы охрупчиваются и разрушаются, при этом происходит интенсивное измельчение частиц, в то время как уширение линий на рентгенограмме и величина микроискажений уменьшаются. На третьей стадии скорость размла падает, достигнув определенной величины, средний размер частиц практически не изменяется, однако вновь наблюдается уширение рентгеновских линий, связанное с увеличением микроискажений, частицы порошка приобретают округлую форму. При размле твердых порошков ПХ30 первая стадия размла отсутствует. Дефекты кристаллической решетки, образующиеся при размле порошков, ускоряют диффузионные процессы, способствуют образованию однородной структуры и снижению на 4–17 % пористости при температуре спекания на 100–200 °C ниже по сравнению с температурой спекания сталей из исходных порошков. Это обеспечивает повышение прочности порошковых сталей в 1,5–1,6 раза.

Установлен механизм воздействия бикарбоната натрия на активацию диффузии углерода, никеля и хрома в железо. Показано, что при введении бикарбоната натрия под действием паров воды, образующихся при разложении бикарбоната натрия, формируются тонкие оксидные пленки на железных частицах, которые активно восстанавливаются в защитно-восстановительной атмосфере. Это способствует образованию металлического контакта между частицами и обеспечивает ускорению диффузии легирующих элементов в железо в 5–7 раз в зависимости от температуры спекания и количества вводимой добавки. Натрий образует по границам зерен железной основы нанодисперсные сложные соединения ферритного типа $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$, препятствующие собирательной рекристаллизации и движению дислокаций, способствуя тем самым измельчению структуры. Имея высокое сродство к металлоидам, натрий взаимодействует с примесями (сера, фосфор, кремний), расположенными на границах зерен железа, обеспечивая рафинирование границ зерен и способствуя увеличению сил связи между ними. Образование однородной мелкозернистой структуры, а также более чистых прочных границ зерен позволяет повысить прочность порошковой стали в 1,5–1,7 раз в зависимости от температуры спекания и количества добавки.

Полученные результаты могут быть использованы при получении конструкционных изделий из легированных порошковых сталей.

Список использованных источников

1. Ермаков, С. С. Порошковые стали и изделия / С. С. Ермаков, Н. Ф. Вязников. – М.: Машиностроение, 1990. – 319 с.
2. Reactivity of Carbon Based Materials for Powder Metallurgy Parts and Hard Metal Powders Manufacturing / R. Gilardi [et al.] // *J. Jpn. Society of Powder and Powder Metallurgy*. – 2016. – Vol. 63, № 7. – P. 548–554. <https://doi.org/10.2497/jjspm.63.548>
3. Hryha, E. Effect of Carbon Source on Oxide Reduction in Cr-Prealloyed PM Steels [Electronic resource] / E. Hryha, L. Nyborg, L. Alzati // *Proceedings of the 2012 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition, Yokohama, 2013/Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 16A-T9-11*. – CD-ROM.
4. Фиалков, А. С. Углерод, слоистые соединения и композиты на их основе / А. С. Фиалков. – М.: Аспект Пресс, 1997. – 718 с.
5. Влияние характеристик углеродосодержащих компонентов шихты на структурообразование и свойства порошковых горячедеформированных сталей. Сообщение 1 / Ю. Г. Дорофеев [и др.] // *Порошковая металлургия*. – 1994. – № 9–10. – С. 94–99.
6. Влияние характеристик углеродосодержащих компонентов шихты на структурообразование и свойства порошковых горячедеформированных сталей. Сообщение 3 / Ю. Г. Дорофеев [и др.] // *Порошковая металлургия*. – 1995. – № 1–2. – С. 119–125.
7. Влияние типа углеродсодержащего компонента и способа формования шихты на химический состав железистоуглеродистых материалов / В. Ю. Дорофеев [и др.] // *Металлург*. – 2002. – № 8. – С. 45–47.
8. Еремеева, Ж. В. Особенности применения наноразмерных порошков углерода и хрома на процессы подготовки шихты и прессования порошковых сталей / Ж. В. Еремеева, Н. М. Ниткин, Г. Х. Шарипзянова // *Изв. МГТУ МАМИ*. – 2011. – № 2 (12). – С. 123–127.
9. Активирование процесса спекания железных порошков путем введения нанодисперсных добавок / С. В. Матренин [и др.] // *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. – 2009. – № 2. – С. 11–16.
10. Дьячкова, Л. Н. Влияние микродобавок на структуру и свойства углеродистой порошковой стали / Л. Н. Дьячкова, Н. П. Глухова, Г. И. Самаль // *Металловедение и терм. обработка металлов*. – 1991. – № 1. – С. 37–39.
11. Анциферов, В. Н. Порошковые легированные стали / В. Н. Анциферов, В. Б. Акименко, Л. М. Гревнов. – М.: Металлургия, 1991. – 318 с.
12. Hryha, E. Effectiveness of reducing agents during sintering of Cr-prealloyed PM steels // *E. Hryha, L. Nyborg // Powder Metallurgy*. – 2014. – Vol. 57, № 4. – P. 245–250. <https://doi.org/10.1179/0032589914Z.000000000192>
13. Мейлах, А. Г. Влияние добавок оксалатов железа, кобальта и никеля на уплотнение при спекании и свойства порошковой меди / А. Г. Мейлах, Р. Ф. Рябова // *Физика и химия обработки материалов*. – 1998. – № 1. – С. 15–19.
14. Ускокович, Д. П. Активированное спекание / Д. П. Ускокович, Г. В. Самсонов, М. М. Ристич. – Белград: Междунар. ин-т науки о спекании, 1974. – 374 с.
15. Либенсон, Г. А. Процессы порошковой металлургии / Г. А. Либенсон, В. Ю. Лопатин, Г. В. Комарницкий. – М.: МИСиС, 2001. – 367 с.
16. Авакумов, Е. Г. Механические методы активации химических процессов / Е. Г. Авакумов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 307 с.
17. Ермилов, А. Г. Интенсификация твердофазных взаимодействий с помощью предварительной механической активации / А. Г. Ермилов // *Известия вузов. Цветная металлургия*. – 1997. – № 1. – С. 53–61.
18. Мейлах, А. Г. Эффективность и механизм активирования спекания порошковой стали за счет добавок меди и углерода / А. Г. Мейлах, Р. Ф. Рябова // *Физика и химия обработки материалов*. – 2002. – № 4. – С. 73–78.
20. Мейлах, А. Г. Активирование спекания порошков Cr–Ni стали добавками порошка графита и ультрадисперсного никеля / А. Г. Мейлах, Р. Ф. Рябова // *Физика и химия обработки материалов*. – 2002. – № 5. – С. 44–49.
21. Браун, М. П. Физика металлов / М. П. Браун. – Киев: Наук. думка, 1986. – 343 с.
22. Райченко, А. И. Диффузионные расчеты для порошковых смесей / А. И. Райченко. – Киев: Наук. думка, 1969. – 102 с.
23. Герцрикен, С. Д. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе / С. Д. Герцрикен, И. Я. Дехтяр. – М.: Физматгиз, 1963. – 320 с.
24. Ивенсен, В. А. Кинетика уплотнения металлических порошков при спекании / В. А. Ивенсен. – М.: Металлургия, 1971. – 269 с.
25. Крашенинников, С. А. Технология соды / С. А. Крашенинников. – М.: Химия, 1988. – 303 с.

References

1. Ermakov S. S. *Powder Steels and Products*. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1990. 319 p. (in Russian).
2. Gilardi R., Alzati L., Oro R., Hryha E., Nyborg L., Berg S., Radicchi L. Reactivity of Carbon Based Materials for Powder Metallurgy Parts and Hard Metal Powders Manufacturing. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 2016, vol. 63, no. 7, pp. 548–554. <https://doi.org/10.2497/jjspm.63.548>
3. Hryha E., Nyborg L., Alzati L. Effect of Carbon Source on Oxide Reduction in Cr-Prealloyed PM Steels. *Proceedings of the 2012 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition, Yokohama, 2013. Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 16A-T9-11* (CD-ROM).
4. Fialkov A. S. *Carbon, Interlayer Compounds and Composites Based on It*. Moscow, Aspect Press Publ., 1997. 718 p. (in Russian).

5. Dorofeev Yu. G., Dorofeev V. Yu., Ereemeeva J. V., Goncharova T. V. Influence of the characteristics of carbon-containing components of the charge on the structure formation and properties of powder hot-deformed steels. Message 1. *Poroshkovaya metallurgiya = Powder Metallurgy*, 1994, no. 9–10, pp. 94–99 (in Russian).
6. Dorofeev Yu. G., Dorofeev V. Yu., Ereemeeva J. V., Goncharova T. V. Influence of the characteristics of carbon-containing components of the charge on the structure formation and properties of powder hot-deformed steels. Message 3. *Poroshkovaya metallurgiya = Powder Metallurgy*, 1995, no. 1–2, pp. 119–125 (in Russian).
7. Dorofeev V. Yu., Ereemeeva J. V., Yaitskii D. L., Ufanovskii A. P. Effect of the type of carbon-containing component and the method of forming the charge on the chemical composition of iron-carbon materials. *Metallurgist*, 2002, vol. 46, no. 7–8, pp. 241–243. <https://doi.org/10.1023/a:1020919501675>
8. Ereemeeva J. V., Nitkin N. M., Sharipzyanova G. Kh. Features of the use of nanosized carbon and chromium powders on the processes of preparing the charge and pressing powder steels. *Izvestiya MGTU MAMI*, 2011, no. 2 (12), pp. 123–127 (in Russian).
9. Matrenin S. V., Il'in A. P., Slosman A. I., Tolbanova L. O. Activation of the sintering process of iron powders by introducing nanodispersed additives. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2009, vol. 50, no. 5, pp. 513–517. <https://doi.org/10.3103/s1067821209050149>
10. D'yachkova L. N., Glukhova N. P., Zvonarev E. V., Samal' G. I. Effect of microadditions on the structure and properties of powder carbon steel. *Metal Science and Heat Treatment*, 1991, vol. 33, no. 1, pp. 64–68. <https://doi.org/10.1007/BF00775040>
11. Anciferov V. N., Akimenko V. B., Grevnov L. M. *Alloyed Powder Steels*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1991. 318 p. (in Russian).
12. Hryha E., Nyborg L. Effectiveness of reducing agents during sintering of Cr-prealloyed PM steels. *Powder Metallurgy*, 2014, vol. 57, no. 4, pp. 245–250. <https://doi.org/10.1179/0032589914Z.000000000192>
13. Meilakh A. G., Ryabova R. F. Influence of iron, cobalt and nickel oxalates additives on compaction during sintering and properties of powder copper. *Fizika i khimiya obrabotki materialov = Physics and Chemistry of Materials Treatment*, 1998, no. 1, pp. 15–19 (in Russian).
14. Uskokovich D. P., Samsonov G. V., Ristic M. M. *Activated Sintering*. Belgrade, International Sintering Science Institute, 1974. 374 p. (in Russian).
15. Libenson G. A., Lopatin V. Yu., Komarnitsky G. V. *Powder Metallurgy Processes*. Moscow, Moscow Institute of Steel and Alloys, 2001. 367 p. (in Russian).
16. Avakumov E. G. *Mechanical Methods of Activation of Chemical Processes*. Novosibirsk, Nauka Publ., 1986. 307 p. (in Russian).
17. Ermilov A. G. Intensification of solid-phase interactions using preliminary mechanical activation. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya = Universities' Proceedings. Nonferrous Metallurgy*, 1997, no. 1, pp. 53–61 (in Russian).
18. Meilakh A. G., Ryabova R. F. Efficiency and activation mechanism of sintering of powder steel due to the addition of copper and carbon. *Fizika i khimiya obrabotki materialov = Physics and Chemistry of Materials Treatment*, 2002, no. 4, pp. 73–78 (in Russian).
20. Meilakh A. G., Ryabova R. F. Activation of sintering of Cr–Ni powders became additives of graphite powder and ultrafine nickel. *Fizika i khimiya obrabotki materialov = Physics and Chemistry of Materials Treatment*, 2002, no. 5, pp. 44–49 (in Russian).
21. Braun M. P. *Physics of Metals*. Kiev, Naukova dumka Publ., 1986. 343 p. (in Russian).
22. Raichenko A. I. *Diffusion Calculations for Powder Mixtures*. Kiev, Naukova dumka Publ., 1969. 102 p. (in Russian).
23. Herzriken S. D., Dehtyar I. Ya. *Diffusion in Metals and Alloys in the Solid Phase*. Moscow, Fizmatgiz Publ., 1963. 320 p. (in Russian).
24. Ivensen V. A. *Sintering Kinetics of Metal Powders during Sintering*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1971. 269 p. (in Russian).
25. Krashennnikov S. A. *Soda Technology*. Moscow, Khimiya Publ, 1988. 303 p. (in Russian).

Информация об авторе

Дьячкова Лариса Николаевна – доктор технических наук, доцент, заведующий лабораторией, Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа (ул. Платонова, 41, 220005, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dyachkova@tut.by. <https://orcid.org/0000-0003-1850-6221>

Information about the author

Larisa N. Dyachkova – D. Sc. (Engineering), Associate Professor, Head of the Laboratory, Academician O. V. Roman Powder Metallurgy Institute (41, Platonov Str., 220005, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dyachkova@tut.by. <https://orcid.org/0000-0003-1850-6221>