

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, МЕТАЛЛУРГИЯ



Научная статья
УДК 621. 762. 1

<https://doi.org/10.23947/2541-9129-2022-2-69-75>

Формирование структурных особенностей порошковых материалов при охлаждении после термической обработки

М. С. Егоров , Р. В. Егорова , Г. Г. Цорданиди 

Донской государственный технический университет (г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация)

Введение. В последнее время в порошковой металлургии все чаще стали применять спеченные материалы и изделия из них. В связи с этим остро стоит вопрос о получении спеченных изделий, обладающих высокими эксплуатационными свойствами. Чтобы добиться таких свойств, материалы подвергают термической обработке. Данная процедура значительно влияет на их структуру и механические свойства. В производстве спеченные материалы наиболее часто подвергаются последующей закалке и отпуску, вследствие чего устанавливается их равновесная структура, прекращается рост зерна, улучшаются прочностные характеристики.

В статье рассмотрены проблемы, которые возникают при формировании качественной структуры дисперсно-упрочненных сплавов в результате их термической обработки.

Постановка задачи. Задача данной работы — провести исследование фазовых изменений, происходящих при охлаждении порошковых сталей и сплавов, чтобы определить режимы их термической обработки с целью формирования оптимальных условий для мартенситного превращения аустенита.

Теоретическая часть. Фазовые превращения в порошковых сталях совершаются в интервале температур, при котором происходит перестройка их структур, а вследствие этого изменяются свойства материала. Основными факторами, влияющими на фазовые превращения, являются химический состав сплава, дефектность структуры и величина зерен. Изменения структуры и свойств сплавов рассматриваются в сравнении с компактными материалами. Термическая обработка существенно влияет на фазовые и структурные характеристики порошковых материалов, которые связаны с механическими характеристиками самих сплавов.

Выводы. Проведенные исследования показали, что с увеличением гетерогенности твердого раствора сталей температура начала мартенситного превращения повышалась. Понижение температуры мартенситного превращения с увеличением степени гомогенности твердого раствора происходит из-за обогащения его углеродом и другими легирующими элементами (хромом, молибденом). С повышением процентного содержания углерода, увеличением пористости образцов точка начала мартенситного превращения также понижается. На температуру начала мартенситного превращения не оказывают влияния карбиды, которые находятся с аустенитом. Данные выводы помогут оценить механические свойства материалов, а также выработать рекомендации для практического применения термической обработки при изготовлении изделий сложной формы.

Ключевые слова: порошковые стали, термическая обработка, фазовые превращения, мартенсит, аустенит.

Для цитирования: Егоров, М. С. Формирование структурных особенностей порошковых материалов при охлаждении после термической обработки / М. С. Егоров, Р. В. Егорова, Г. Г. Цорданиди // Безопасность техногенных и природных систем. — 2022. — № 2. — С. 69–75. <https://doi.org/10.23947/2541-9129-2022-2-69-75>

Original article

Formation of structural features of powder materials during cooling after heat treatment

M. S. Egorov¹, R. V. Egorova¹, G. G. Tsordanidi¹

Don State Technical University (Rostov-on-Don, Russian Federation)

Introduction. Recently, sintered materials and products made of them have been increasingly used in powder metallurgy. In this regard, the issue of obtaining sintered products with high performance properties is acute. To achieve such properties, the materials are subjected to heat treatment. This procedure significantly affects their structure and mechanical properties. In production, sintered materials are most often subjected to subsequent hardening and tempering, as a result of which their equilibrium structure is established, grain growth stops, and strength characteristics improve.

The article discusses the problems that arise in the formation of the qualitative structure of dispersed-hardened alloys as a result of their heat treatment.

Problem Statement. The objective of this work is to study the phase changes in the process of cooling of powder steels and alloys in order to determine the modes of their heat treatment in order to form optimal conditions for the martensitic transformation of austenite.

Theoretical Part. Phase transformations in powder steels occur in the temperature range at which their structures are rearranged, and as a result, the properties of the material change. The main factors affecting the phase transformations are the chemical composition of the alloy, the structure imperfection and the size of the grains. Changes in the structure and properties of alloys are considered in comparison with compact materials. Heat treatment significantly affects the phase and structural characteristics of powder materials, which are related to the mechanical characteristics of the alloys themselves.

Conclusions. The conducted studies have shown that with an increase in the heterogeneity of the solid solution of steels, the temperature of the beginning of the martensitic transformation increased. A decrease in the temperature of the martensitic transformation with an increase in the degree of homogeneity of the solid solution occurs due to its enrichment with carbon and other alloying elements (chromium, molybdenum). With an increase in the percentage of carbon, an increase in the porosity of samples, the starting point of martensitic transformation also decreases. The temperature of the beginning of the martensitic transformation is not affected by carbides that are with austenite. These conclusions will help us to evaluate the mechanical properties of materials, as well as to develop recommendations for the practical application of heat treatment in the manufacture of products of complex shape.

Keywords: powder steels, heat treatment, phase transformations, martensite, austenite

For citation: Egorov M. S., Egorova R. V., Tsordanidi G. G. Formation of structural features of powder materials during cooling after heat treatment. Safety of Technogenic and Natural Systems. 2022;2:69–75. <https://doi.org/10.23947/2541-9129-2022-2-69-75>

Введение. Современные технологии — трехмерная печать, инжекционное формование, искровое плазменное спекание — стали стимулом для нового витка развития порошковой металлургии. Это относится и к получению порошков с заданными свойствами, появлению новых способов оценки свойств порошков и порошковых смесей, а также к развитию комплексных методик для оценки свойств получаемых порошковых материалов.

Наиболее массовым видом продукции порошковой металлургии являются материалы и изделия конструкционного назначения, которые используются в различных узлах и механизмах машин. Эти детали в зависимости от выбранного материала и технологии могут обладать высокими твердостью, прочностью, износостойкостью, жаростойкостью и специальными свойствами.

К сожалению, особенности структуры спеченных порошковых сплавов не позволяют применять к ним параметры и режимы обычной термической обработки литых и кованных сталей. Поэтому существует проблема:

как и за счет чего повысить механические и эксплуатационные свойства таких сплавов? Решить ее можно после тщательного исследования структурных превращений спеченных порошковых сплавов.

Постановка задачи. Одним из путей решения данной проблемы является предложенное авторами исследование фазовых превращений порошковых сталей для определения рациональных режимов их термической обработки, выявления влияния свободного углерода на смещение температуры фазовых превращений при охлаждении. Процесс охлаждения порошковых сталей и сплавов является основным процессом при термической обработке. При этом необходимо подчеркнуть, что основополагающими процессами формирования спеченных сплавов являются структурообразование материала и создание качественных связей между частицами сплавов на уже имеющихся и вновь образующихся контактных поверхностях. Значение свойств порошковых сплавов во многом регламентируется плотностью материала. При достижении различными методами деформирования высоких плотностей их свойства могут превосходить свойства компактных материалов аналогичного состава. Это можно связать с их большой однородностью и мелкозернистостью, а также с отсутствием анизотропии. Такие материалы обладают широким комплексом физических, механических и эксплуатационных свойств.

Теоретическая часть. Термическая обработка порошковых сталей является эффективным способом улучшения их механических свойств и повышения износостойкости. В практике термической обработки стали превращения происходят самопроизвольно при изменении внешних условий (температуры, давления), причем превращения протекают в сторону уменьшения свободной энергии. Следует отметить, что равновесная температура A_1 , являясь термодинамическим параметром системы, не зависит от исходной структуры и скорости нагрева или охлаждения сплава. В то же время эта температура является функцией состава сплава, поэтому для порошковых сталей, характеризующихся неодинаковым содержанием углерода и легирующих элементов в структуре и в объеме, однозначно определить ее трудно [1–3].

По условиям фазового равновесия превращение аустенита в перлит может начаться только ниже температуры A_1 . Превращение состоит в перестройке решетки гамма-альфа и диффузионном перераспределении концентрации углерода между фазами. С увеличением разности свободная энергия увеличивается и образование критического зародыша аустенита уменьшается. Но диффузионная подвижность атомов также уменьшается, и поэтому кривая скорости превращения имеет максимум при степени переохлаждения порядка 150°C . Для компактных углеродистых сталей это порядка 550°C . Для порошковых пористых сталей кривые охлаждения сдвинуты вправо и вверх, причем тем больше, чем меньше по абсолютной величине энергия диффузионного насыщения. С увеличением свободной металлической поверхности пор энергия активации уменьшается, что приводит к увеличению размера критического зародыша. К такому же результату приводят увеличение неомогенности твердого раствора и повышение дефектности металлических частиц.

С увеличением в стали дисперсных неметаллических включений и ростом межчастичных границ увеличивается вероятность гетерогенного зарождения новой фазы вследствие более высокого вклада силы граничного взаимодействия в свободную энергию образования зародыша. Это также приводит к увеличению абсолютного значения энергии и уменьшению образования критического зародыша. Таким образом, чем меньше по абсолютной величине энергия уплотнения и больше сила, тем ощутимее кривые скорости превращения сдвигаются вправо и вверх.

Несмотря на высокую степень легирования у порошковых сталей инкубационный период оказался невелик. Уже на первой минуте изотермической выдержки наблюдался распад аустенита. В компактных сталях аналогичного состава инкубационный период составлял несколько минут. Таким образом, макро-микронеомогенность твердого раствора, как и плотность, способствовали уменьшению устойчивости переохлажденного аустенита. На рис. 1 показаны зависимости аутентичного превращения спеченных сталей в зависимости от скорости охлаждения при различной пористости, а также от плотности образцов. Температура выбиралась в зависимости от положения точки начала превращения A_1 .

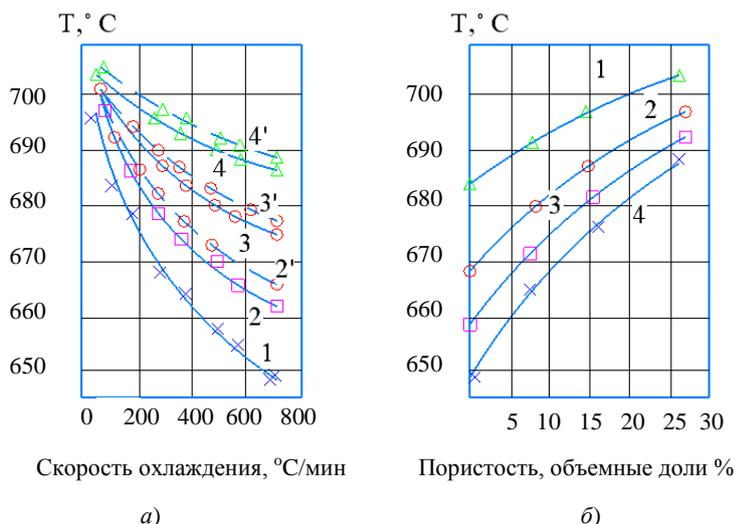


Рис. 1. Отношение линейной зависимости точек начала мартенситного превращения A_{r1} дисперсно-упрочненных сплавов: а) от максимального охлаждения (плотность – 1–0 %; 2–2' – 5–10 %; 3–3' – 12–15 % и 4–4' – 20–30 %); б) от плотности (скорость после закалки – 1 – 120 $^\circ\text{C}/\text{мин}$; 2 – 250–300 $^\circ\text{C}/\text{мин}$; 3 – 400–500 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ и 4 – 600–700 $^\circ\text{C}/\text{мин}$); сплошные линии – данные для образцов из сплава ПЛ-ПЖ4М2+0,8 % С, штриховые – данные для образцов из сплава ПЛ-ПЖ4М+0,8 % С

Максимальная скорость превращения аустенита пористых порошковых сталей больше, чем компактных. Следовательно, минимальная устойчивость пористого аустенита будет наблюдаться при температурах выше 500 $^\circ\text{C}$. Поэтому С-образные кривые изотермического превращения пористой стали эвтектоидного состава приближаются к оси ординат и смещаются вверх.

В доэвтектоидной стали изотермический распад переохлажденного аустенита начинается с выделением феррита, а в заэвтектоидной — с выделением избыточного цементита. Эти превращения на С-образной диаграмме отмечаются дополнительными линиями. Инкубационный период и время полного изотермического распада аустенита у доэвтектоидной компактной стали меньше, чем у эвтектоидной, у которой аустенит является более гомогенным и, следовательно, более устойчивым (рис. 2).

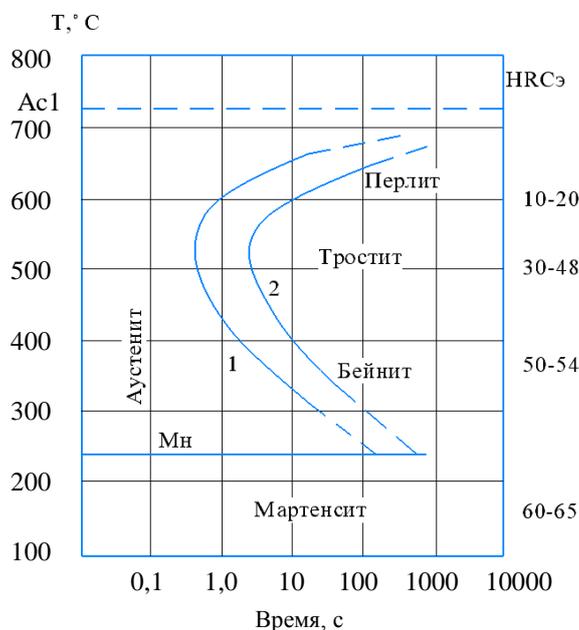


Рис. 2. График зависимости превращения аустенита эвтектоидной стали печенных образцов, полученных механическим смешиванием из шихты сплава ПЛ-ПЖ4М2+0,8 % С

Аустенит, переохлажденный до низких температур, теряет термодинамическую устойчивость, но в связи с тем, что диффузионная подвижность атомов углерода полностью подавлена, превращение не может осуществляться по перлитному механизму. Образующийся в результате бездиффузионного превращения аустенита пересыщенный твердый раствор углерода в альфа-железе с такой же концентрацией, как и у исходного аустенита, называется мартенситом. Для получения мартенситной структуры необходимо охладить

полученный образцы с критической скоростью, чтобы время его нахождения в интервале температур устойчивого состояния переохлажденного аустенита было меньше продолжительности инкубационного периода его распада. Минимальная скорость, отвечающая этим условиям, называется критической скоростью закалки. С уменьшением устойчивости переохлажденного аустенита и смещением С-образной кривой влево критическая скорость закалки увеличивается (рис. 2).

В зависимости от состава, плотности, содержания углерода и легирующих элементов, степени неоднородности, величины зерна аустенита и других особенностей структуры отмечают различные критические скорости закалки. На них большое влияние оказывает степень перегрева аустенита. Чем выше температура закалки, тем ниже ее критическая скорость. Горизонтальная линия M_n на С-образной диаграмме показывает температуру начала бездиффузионного мартенситного превращения (рис. 2). Для образцов углеродистых сталей, рассматриваемых авторами, данная температура составляет порядка 250°C . В течение 100 секунд происходит мартенситное превращение, в результате которого образуется различные твердые растворы. В отличие от перлитного превращения, температура начала мартенситного превращения не зависит от скорости охлаждения (в диапазоне скоростей, применяемых для промышленной закалки стали). Чтобы мартенситное превращение развивалось, необходимо непрерывно охлаждать углеродистую порошковую сталь в интервале рассматриваемых температур [4–6].

При быстром охлаждении углеродистых сталей аустенит успевает сильно охладиться, не потерпев диффузионного распада на феррито-цементитную смесь. Но аустенит начиная с некоторой температуры T_0 не может существовать, поскольку его свободная энергия при этой температуре оказывается выше свободной энергии пересыщенного твердого раствора углерода в альфа-железе мартенсита.

В момент превращения мартенсит имеет одинаковый состав с исходным аустенитом и отличается от него лишь типом кристаллической решетки. Мартенсит — фаза метастабильная, и поэтому на диаграмме «железо — углерод» ее нет. В равновесных условиях, когда система обладает абсолютным максимумом свободной энергии, структура стали ниже точки A_1 и состоит из смеси двух стабильных фаз — феррита (Ф) и цементита (Ц). Мартенсит при всех температурах обладает большей свободной энергией, чем перлит, поэтому бездиффузионное превращение аустенита в мартенсит приводит систему к относительному минимуму свободной энергии. Это значит, что выделение карбидов железа из пересыщенного углеродом твердого раствора феррита термодинамически вероятно при любых температурах, но при температурах, близких к 20°C , скорость этого процесса бесконечно мала.

На рис. 3 представлена зависимость начала мартенситного превращения для порошковых сталей от плотности (пористости). Практически для всех материалов зависимость носит линейный характер, и с понижением плотности происходит увеличение температуры мартенситного превращения.

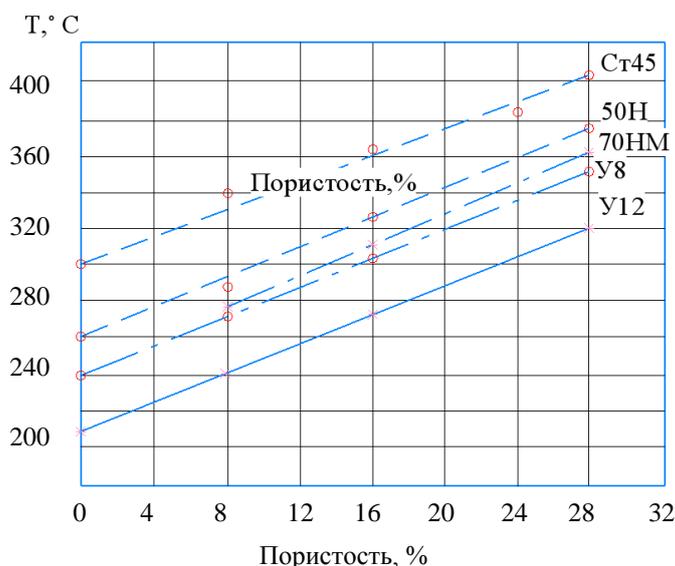


Рис. 3. Зависимость плотности образцов из порошковой стали от температуры мартенситного превращения

Линейную зависимость критических точек мартенситного превращения от плотности образцов можно объяснить тем, что общая плотность пропорциональна металлической поверхности пор, с ростом которой уменьшается степень влияния упругих сил взаимодействия [2, 7–8].

Экспериментальные исследования процессов бездиффузионного превращения пористого аустенита спеченных сплавов подтверждают сильное влияние пористости на смещение температуры начала мартенситного превращения углеродистых и легированных сталей в область более высоких температур. Как и у

компактных сталей, температура мартенситного превращения не зависит от скорости охлаждения и условий превращения аустенита (изотермического или при непрерывном охлаждении), а с увеличением углерода, легирующих элементов в спеченных сплавах с одной и той же плотностью она понижается. При увеличении плотности спеченных образцов происходит уменьшение времени инкубационного периода и устойчивость аустенита снижается. Дальнейшее уменьшение плотности или увеличение пористости образцов приводит к росту температуры M_n (рис. 4).

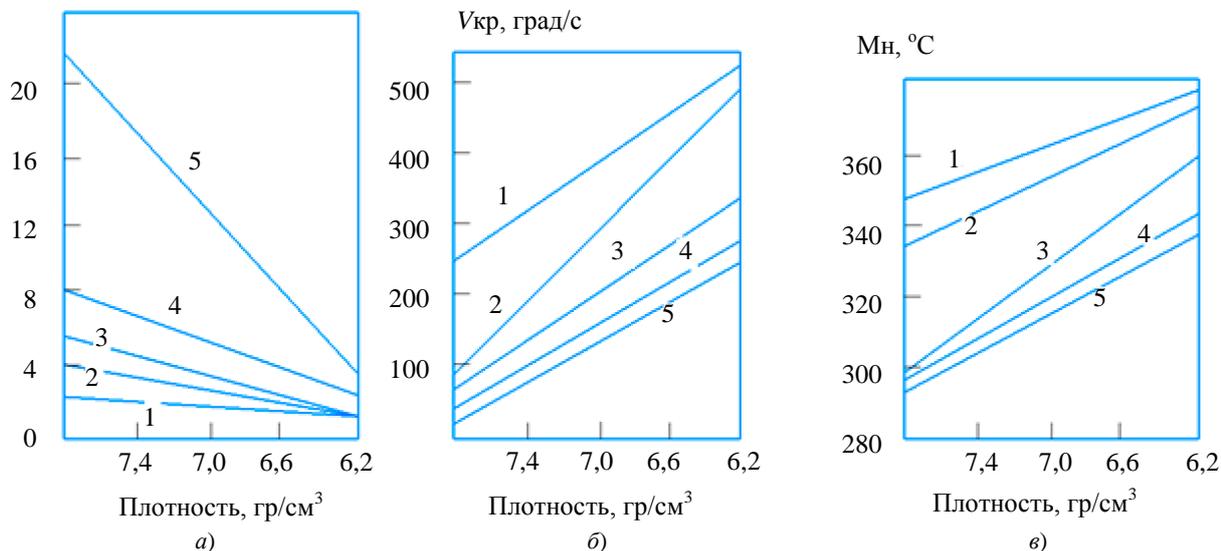


Рис. 4. Графики зависимости степени τ_{\min}^A (а), скорости охлаждения при закалке (б) и M_n (в) от плотности сплавов: 1 – ПЛ-ЖГр-0,5; 2 – ПЛ-ЖГр-0,5Х; 3 – ПЛ-ЖГр-0,5ХН; 4 – ПЛ-ЖГр-0,5Н2М; 5 – ПЛ-ЖГр-0,5ХНМ

Выводы. Применение термической обработки сплавов позволяет получать у них более высокие прочностные и пластические свойства, чем у литых сталей. Предварительно для этого требуется проведение комплексных теоретических и экспериментальных исследований. Это позволит решить проблему создания новых сплавов за счет применения рациональных режимов термической обработки.

С увеличением гетерогенности твердого раствора рассматриваемых сталей критические точки A_1 и A_3 , а также температура начала мартенситного превращения смещались в область более высоких температур. Такой характер смещения критических точек объясняется тем, что участки микронеоднородности, будучи готовыми центрами кристаллизации, являются наиболее вероятными местами гетерогенного возникновения зародышей мартенсита. Действительно, гетерогенное зарождение мартенсита связывают с особыми центрами зарождения, расположенными на микроучастках исходной фазы [8–9]. Такими центрами могут быть дефекты упаковки, возникающие при сцеплении дислокаций, различные микронеоднородности. Понижение температуры мартенситного превращения с увеличением степени гомогенности твердого раствора также можно объяснить в первую очередь обогащением его углеродом и другими легирующими элементами (хромом, молибденом).

В работе показано, что с увеличением процентного содержания углерода и пористости образцов точка начала мартенситного превращения понижается. Даже для компактных сталей содержание углерода в аустените не всегда одинаково либо из-за неравномерности его распределения, либо потому, что углерод входит в состав карбидных фаз [2, 6, 10].

Карбиды, находясь с аустенитом, на температуру начала мартенситного превращения влияния не оказывают. При повышении температуры закалки и увеличении времени выдержки, когда карбиды растворяются в аустените, концентрация углерода и легирующих в нем возрастает или выравнивается, точка M_n обязательно должна понижаться.

С увеличением гомогенности аустенита изменяется и состав твердого раствора, что оказывает решающее влияние на температуру закалки и точку M_n .

Библиографический список

1. Егоров, М. С. Методы получения железных и стальных порошков и конструкционных материалов на их основе / М. С. Егоров, Ж. В. Еремеева, Е. В. Егорова. — Ростов-на-Дону : ДГТУ, 2021. — 250 с.

2. Порошковая металлургия в автомобилестроении и других отраслях промышленности / В. Ю. Лопатин, Ж. В. Еремеева, Г. Х. Шарипзянова, Н. М. Никитин. — Москва : Университет машиностроения, 2014. — 276 с.
3. Дорофеев, В. Ю. Горячая штамповка высокохромистого порошкового белого чугуна, микролегированного кальцием / В. Ю. Дорофеев, Х. С. Кочкарова // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка = Powder Metallurgy: Surface Engineering, New Powder Composite Materials. Welding : сб. докл. 10-го Междунар. симп. — Минск : Беларуская навука, 2017. — С. 93–104.
4. Kondo, H. Current trends and challenges in the global aviation industry / H. Kondo, M. Hegedus // Acta Metallurgica Slovaca. — 2020. — Vol. 26, iss. 4. — P. 141–143. <http://dx.doi.org/10.36547/ams.26.4.763>
5. Термокинетические и изотермические диаграммы порошковых сталей: справочник / Ю. Г. Гуревич, В. Н. Анциферов, В. Я. Буланов, А. Г. Ивашко. — Екатеринбург : УрО РАН, 2001. — 260 с.
6. Егорова, Р. В. Современные технологические процессы порошковой металлургии / Р. В. Егорова. — Ростов-на-Дону : ДГТУ, 2021. — 47 с.
7. Егоров, С. Н. Горячедеформированные порошковые низколегированные конструкционные стали / С. Н. Егоров, М. С. Егоров. — Новочеркасск : Волгодонский ин-т (фил.) ЮРГТУ(НПИ), 2008. — 54 с.
8. Либерсон, Г. А. Процессы порошковой металлургии. В 2-х томах / Г. А. Либерсон, В. Ю. Лопатин, Г. В. Комарницкий. — Т. 2. — Москва : МИСиС, 2002. — 320с.
9. Robert-Perron, E. Tensile properties of sinter hardened powder metallurgy components machined in their green state / E. Robert-Perron, C. Blais, S. Pelletier // Powder Metallurgy. — 2009. — Vol. 52, iss. 1. — P. 80–83. <http://dx.doi.org/10.1179/174329007X205055>
10. German, R. M. Powder Metallurgy and Particulate Materials Processing / R. M. German. — USA : Metal Powder Industries Federation (MPIF), 2005. — 540 с.

Поступила в редакцию 05.04.2022

Поступила после рецензирования 19.05.2022

Принята к публикации 19.05.2022

Об авторах:

Егоров Максим Сергеевич, заведующий кафедрой «Инженерная и компьютерная графика» Донского государственного технического университета (344003, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), кандидат технических наук, доцент, [ORCID](https://orcid.org/0000-0001-9550-4000), aquavdonsk@mail.ru.

Егорова Римма Викторовна, доцент кафедры «Кибербезопасность» Донского государственного технического университета (344003, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), кандидат технических наук, доцент, [ORCID](https://orcid.org/0000-0001-9550-4000), rimmaruminskaya@gmail.com.

Цорданиди Георгий Георгиевич, доцент кафедры «Инженерная и компьютерная графика» Донского государственного технического университета (344003, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), кандидат технических наук, доцент, [ORCID](https://orcid.org/0000-0001-9550-4000), f972@yandex.ru.

Заявленный вклад соавторов:

М. С. Егоров — формирование основной концепции, цели и задачи исследования, проведение расчетов, подготовка текста, формирование выводов; Р. В. Егорова, Г. Г. Цорданиди — научное руководство, анализ результатов исследований, доработка текста, корректировка выводов.