

## ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В КАРБИДОСТАЛЯХ НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ПРИ ТРЕНИИ

<sup>1</sup> Оглезнева С.А.,<sup>1</sup> Мазеин А.В.,<sup>1</sup> Саенков К.Л.

<sup>1</sup>Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29), [osa@pm.pstu.ac.ru](mailto:osa@pm.pstu.ac.ru)

В работе приведены результаты исследования фазового состава карбидосталей на основе порошковых нанодисперсных систем «железо–никель» с добавлением синтетических алмазов. Нанодисперсный порошок железа получали химико–металлургическим методом восстановления солей FeCl<sub>3</sub>. Для консолидации образцов применяли плазменно–искровое спекание (SPS) на установке Dr. Synter SPS-1050b. Спеченные образцы испытаны на трение. По результатам рентгенофазового анализа можно сделать вывод о том, что после плазменно-искрового спекания в карбидостаях сформировались твердые растворы  $\alpha$ -железа и  $\gamma$ -железа. После испытаний на трение по абразиву в сплавах увеличилась объемная доля  $\alpha$ -железа и уменьшилось количество  $\gamma$ -железа, кроме того, повысились твердость и микротвердость сплавов, что обусловлено фазовым превращением метастабильного аустенита в мартенсит деформации при трении. Коэффициент потери массы алмазосодержащего композита был меньше в сплавах с большим объемом фазового превращения.

Ключевые слова: порошковая металлургия, нанопорошки, структура, железо, никель, карбид титана, алмаз, плазменно-искровое спекание, аустенитно-мартенситные превращения, мартенсит деформации.

## RESEARCH OF PHASE TRANSFORMATIONS IN CARBIDOSTEELS BASED NANO-DISPERSED POWDER BY FRICTION

Oglezneva S.A.<sup>1</sup>, Mazein A.V.<sup>1</sup>, Saenkov K.L.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Perm national research polytechnic university, Russia, Perm, 614990, Komsomolsky Av. 29, [osa@pm.pstu.ac.ru](mailto:osa@pm.pstu.ac.ru)

The results of the study in the phase composition carbidosteels a powdered nano-dispersed systems "iron - nickel" with the addition of synthetic diamonds. Nano-dispersed iron powder to obtain chemical - metallurgical method recovery salts FeCl<sub>3</sub>. To consolidate the samples used the spark plasma sintering installation in Dr. Synter SPS-1050b. Were held tests of friction. According to the results, we can conclude that after the spark plasma sintering in carbidosteels formed solid solutions "alpha"-iron and "gamma"-iron. After the test, to friction an abrasive material in the alloys increased volume fraction of  $\alpha$ -iron and reduce the amount of  $\gamma$ -iron, moreover, increased hardness and microhardness of alloys due to the phase transformation of the metastable austenite to martensite during deformation friction. The coefficient of mass loss of diamond composite was lower in alloys with a large amount of transformation.

Keywords: powder metallurgy, nanopowders, structure, iron, nickel, titanium carbide, diamond, spark plasma sintering, austenitic - martensitic transformation, martensit.

Использование нанодисперсных металлических порошков позволяет повысить комплекс физико-механических свойств порошковых материалов, улучшить структуру и понизить температуру спекания [2; 6]. Кроме того, метод порошковой металлургии позволяет реализовать одно из перспективных направлений повышения эксплуатационных свойств материалов - создание термодинамически неравновесной структуры. Термодинамически неравновесные состояния обеспечивают большее разнообразие свойств, поскольку возрастает число независимых параметров, влияющих на состояние системы. Существуют условия, когда энергия внешнего воздействия может быть израсходована на образование новой фазы, например мартенсит деформации в метастабильных аустенитных сталях, получаемый в результате фазового перехода в процессе эксплуатации [1; 4]. Данный

метод применяется для повышения эксплуатационных свойств алмазного инструмента. Формирование метастабильных фаз в связке алмазного инструмента способствует лучшему закреплению алмазных зёрен и повышению прочности связки [5].

В порошковых материалах объём фазовых превращений метастабильного аустенита и уровень физико–механических свойств зависят от степени гомогенности твёрдых растворов [5], которые могут контролироваться параметрами спекания.

**Цель работы:** исследование фазового состава карбидосталей на основе нанодисперсных порошковых систем «Fe – Ni – TiC», «Fe – Ni – TiC – алмаз» после плазменно–искрового спекания и трения.

### **Материалы и методы исследования**

Образцы для исследований фазового состава карбидосталей готовились с использованием порошков нанодисперсного железа, восстановленного из солей  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (размер частиц 40–60 нм); нанодисперсного никеля, восстановленного из соли  $(\text{NiNO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (размер частиц 40–60 нм); порошка карбида титана, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза со средним размером частиц 50 нм [6].

Карбидостали содержали 12% никеля, 4% карбида титана, остальное – нанодисперсное железо. Для изготовления алмазосодержащего композиционного материала к карбидостали добавляли 7,5 мас. % синтетического алмазного порошка AC65.

Прессовали образцы под давлением 600 МПа. Прессовки предварительно отжигали в вакууме при 900 °С в течение 1 ч, затем проводили плазменно–искровое спекание (SPS) образцов на установке Dr. Synter SPS-1050b в атмосфере аргона при температуре 900 °С и давлении 30 МПа с выдержкой 5 мин, в цилиндрической пресс–форме диаметром 20,4 мм.

Полученные образцы поделили каждый на два. Часть от каждого образца дополнительно спекали в вакууме при 900 °С с изотермической выдержкой 2 часа. Микротвёрдость HV измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,2–0,5 Н в соответствии с ГОСТ 9450-76, погрешность измерений 10%. Твёрдость спеченных сплавов измеряли по методу Роквелла на приборе ТК – 2М в соответствии с ГОСТ 9013-59.

Исследования фазового состава проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре *XRD-6000 Shimadzu*. Количественные соотношения фаз рассчитывали по интенсивности пиков дифрактограмм. Спеченные образцы подвергались испытаниям на трение на точильно-шлифовальном станке 3E881 NERIS по закреплённому абразиву из карбида кремния с зернистостью 63–90 мкм. Истирание каждого образца проводилось в течение 10 минут под нагрузкой 140 МПа при скорости вращения планшайбы 110 об/мин. Образцы взвешивали до и после проведения испытаний.

Степень износа считали по формуле:

$$J = \Delta m / m_0,$$

где  $J$  – коэффициент потери массы;  $\Delta m$  – изменение массы образца за время трения;  $m_0$  – масса образца до испытаний.

### Результаты исследования и их обсуждение

Результаты рентгенофазового анализа показали, что после плазменно-искрового спекания в карбидостаялях сформировались твёрдые растворы «железо – никель» на основе железа с ОЦК и ГЦК решетками ( $\alpha$ -FeNi и  $\gamma$ -FeNi), отдельные фазы железа и никеля не обнаружены. Наличие двойных пиков на дифрактограммах свидетельствует о негомогенности твёрдых растворов «железо-никель».

В таблице 1 приведены межплоскостные расстояния фаз образца Fe14Ni4TiC после SPS и после SPS и дополнительного отжига.

**Таблица 1**

Фазовый состав и межплоскостные расстояния образца Fe14Ni4TiC после спекания

Угол 2 $\theta$ , град.	Межплоскостные расстояния, Å		Интенсивность, %		Ширина пика, отн. ед.		Табличные значения межплоскостных расстояний фаз, Å [3]	
	SPS	SPS+отжиг	SPS	SPS+отжиг	SPS	SPS+отжиг	$\alpha$ -FeNi	$\gamma$ -FeNi
43.771	2.0665	2.0695	19,5	100	0.206	0.183		2.0740
44.718	2.0249	2.0267	100	43,2	0.183	0.224	2.0223	
50.908	1.7922	1.7945	6,2	43,4	0.233	0.211		1.7960
65.020	1.4332	1.4347	7,5	2,1	0.253	0.196		1.2700
82.307	1.1705	1.1706	16,4	4,4	0.240	0.258	1.1853	

Увеличение межплоскостных расстояний в твердых растворах после дополнительного отжига свидетельствует об изменении концентрации никеля в железе и повышении степени гомогенности твердых растворов. Изменение интенсивности рентгеновских пиков показывает, что после отжига доля аустенита ( $\gamma$ -FeNi) в образце увеличилась. Ширина пиков уменьшается, что обусловлено уменьшением степени искажения кристаллической решетки растворов при отжиге.

РФА-анализ показал, что в образце Fe14Ni4TiC после испытания на трение произошли изменения интенсивности пиков. Интенсивность пиков, соответствующих фазе твердого раствора  $\alpha$ -FeNi, возросла.

В таблице 2 указаны межплоскостные расстояния фаз образца Fe14Ni4TiC, испытанного на трение.

Таблица 2

Фазовый состав и межплоскостные расстояния образца Fe<sub>14</sub>Ni<sub>4</sub>TiC после трения

Угол 2 $\theta$ , град.	Межплоскостные расстояния, Å	Интенсивность, %	Ширина пика, отн. ед.	Табличные значения межплоскостных расстояний фаз, Å [3]	
				$\alpha$ -FeNi	$\gamma$ -FeNi
43.671	2.0710	6.6	0.233		2.0532
44.566	2.0314	100	0.219	2.0240	
50.788	1.7962	3.1	0.253		1.7487

Схожие изменения интенсивности наблюдались в остальных образцах. По интенсивности вычислили количество фаз твёрдых растворов  $\alpha$ -FeNi и  $\gamma$ -FeNi во всех образцах, до и после испытания на трение. Количественное соотношение фаз занесено в таблицу 3.

Таблица 3

Количественное соотношение фаз в спеченных материалах до и после трения

	Фазы	Количество фаз в Fe <sub>14</sub> Ni <sub>4</sub> TiC, %		Количество фаз в Fe <sub>14</sub> Ni <sub>4</sub> TiC7C, %	
		после SPS	после SPS и отжига	после SPS	после SPS и отжига
До испытаний на трение	$\alpha$ -Fe	72	59	55,7	30
	$\gamma$ -Fe	23	41	44,3	70
После испытаний на трение	$\alpha$ -Fe	81	70	62	34
	$\gamma$ -Fe	9	30	38	66

По результатам РФА можно сделать вывод о том, что при проведении триботехнических испытаний произошло фазовое превращение аустенита в мартенсит деформации. Объём фазовых превращений в образцах состава Fe<sub>14</sub>Ni<sub>4</sub>TiC составил 11–14%, в образцах состава Fe<sub>14</sub>Ni<sub>4</sub>TiC7C составил 4–6%, причем в материалах после SPS и отжига объём фазовых превращений был меньше, чем после только SPS, так как после отжига система стала более гомогенной и аустенит более устойчивым. Меньшее значение объёма превращения в образцах с алмазами объясняется тем, что образцы с добавлением синтетических алмазов были меньше подвержены износу при проведении испытаний на трение.

Коэффициенты потери массы, рассчитанные после триботехнических испытаний, показывают, что образец состава Fe<sub>14</sub>Ni<sub>4</sub>TiC после плазменно–искрового спекания был более износоустойчив, чем образец Fe<sub>14</sub>Ni<sub>4</sub>TiC после отжига. Это может быть следствием большего объёма фазового превращения менее гомогенной метастабильной фазы аустенита в мартенсит деформации и увеличения твердости за счет большой доли мартенсита.

Низкий коэффициент потери массы у образцов состава Fe<sub>14</sub>Ni<sub>4</sub>TiC + 7.5% СА является следствием того, что испытания проводились на абразивном материале с меньшей

твёрдостью, чем алмаз. Расчёты коэффициентов потери массы занесены в таблицу 4.

Твёрдость HRB для состава до триботехнических испытаний составляла: 95 для образца после SPS и 89 для образца после SPS и отжига. Твёрдость HRB для состава Fe<sub>14</sub>Ni<sub>4</sub>TiC после триботехнических испытаний составляет: 98 для образца после SPS спекания и 89 для образца после отжига. Твёрдость образцов коррелирует с данными измерения микротвёрдости. Микротвёрдость измерялась в плоскости перпендикулярной поверхности трения и по мере удаления от неё уменьшалась. Причиной повышенной твердости является наличие наклёпа и фазового превращения на поверхности трения после триботехнических испытаний.

**Таблица 4**

Коэффициенты потери массы

Состав и технология	Коэффициент потери массы
Fe <sub>14</sub> Ni <sub>4</sub> TiC, SPS	0,03
Fe <sub>14</sub> Ni <sub>4</sub> TiC, SPS + отжиг	0,04
Fe <sub>14</sub> Ni <sub>4</sub> TiC <sub>7</sub> C, SPS	0,003
Fe <sub>14</sub> Ni <sub>4</sub> TiC <sub>7</sub> C, SPS + отжиг	0,001

Результаты измерения микротвёрдости занесены в таблицу 5. Глубина слоя с повышенной микротвёрдостью в образцах после SPS составила 360 мкм, в образцах после SPS и отжига – 480 мкм. Микротвёрдость отожженных образцов была меньше.

**Таблица 5**

Микротвёрдость образцов состава Fe<sub>14</sub>Ni<sub>4</sub>TiC

Расстояние от поверхности трение, мкм	Микротвёрдость, МПа	
	Fe <sub>14</sub> Ni <sub>4</sub> TiC, SPS	Fe <sub>14</sub> Ni <sub>4</sub> TiC, SPS +отжиг
0	3290	2770
120	3070	2600
240	2840	2520
360	2520	2300
480	2440	1990

Таким образом, превращения аустенита в мартенсит деформации, обнаруженные РФА, подтвердились и результатами измерения физических и триботехнических свойств.

**Выводы:**

1. Установлено что после плазменно–искрового спекания в карбидосталях и алмазных композитах сформировались твердые растворы на базе «альфа-железа» и «гамма-железа».
2. После трения по абразиву в сталях произошло превращение метастабильного аустенита в мартенсит деформации, при этом чем больше был объём превращения, тем выше были твёрдость, микротвёрдость и износостойкость.

## Список литературы

1. Малинов Л.С., Малинов В.Л. Ресурсосбережение за счёт применения экономолегированных сплавов и упрочняющих технологий, обеспечивающих получение многофазных метастабильных структур и управление структурными и фазовыми превращениями // Новые материалы и технологии в металлургии и машиностроении. – 2011. - № 1. - С. 93–105.
2. Матрёнин С.В. Спекание нанодисперсного порошка железа / Матрёнин С.В., Ильин А.П., Слосман А.И., Толбанова Л.О. // Перспективные материалы. - 2008. - № 4. - С. 81-87.
3. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. - М. : Физматлит, 1961. - 863 с.
4. Оглезнева С.А. Материаловедение и технологии современных и перспективных материалов: учеб. пособие. – Пермь : Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2012. – 307 с.
5. Оглезнева С.А. Алмазный инструмент на стальной метастабильной связке // Трение и износ. – 2011. - № 4. - С. 409–414.
6. Оглезнева С.А., Буланов В.Я., Крашанинин В.А. Стали, легированные наноразмерными порошками // Конструкции из композиционных материалов. – 2006. - № 4. - С. 110–114.
7. Оглезнева С.А. Исследование процесса получения наноразмерных порошков никеля и железа методом восстановления водородом из солей / Оглезнева С.А., Буланов В.Я., Концевой Ю.В., Игнатъев И.Э. // Металлы. - 2012. - № 4. - С. 115-120.

### Рецензенты:

Беленький В.Я., д.т.н., профессор, декан МТФ ПНИПУ, г. Пермь;

Сиротенко Л.Д., д.т.н., профессор, сотрудник кафедры МТиКМ, г. Пермь.