

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЗАВАДЮК СЕРГІЙ ВІКТОРОВИЧ

УДК : 621.762.5

ДИСЕРТАЦІЯ
КЕРУВАННЯ ПРОЦЕСАМИ ФОРМУВАННЯ ІЗ ПОРОШКІВ СПЛАВІВ ЗАЛІЗА
ДЕТАЛЕЙ СКЛАДНОЇ ФОРМИ З ПІДВИЩЕНИМИ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИМИ
ВЛАСТИВОСТЯМИ

13 – Механічна інженерія
132 – Матеріалознавство

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, наукових результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело _____ Завадюк Сергій Вікторович

Науковий керівник: академік НАН України, д. т. н., професор Лобода П. І.

Київ – 2024

АНОТАЦІЯ

Завадюк С. В. Керування процесами формування із порошків сплавів заліза деталей складної форми з підвищеними фізико-механічними властивостями. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 13 Механічна інженерія за спеціальністю 132 Матеріалознавство. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2024.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню актуальної проблеми, а саме дослідженню матеріалів та технологічних параметрів, які використовуються при виготовленні деталей складної форми з підвищеними фізико-механічними властивостями за технологією інжекційного лиття порошків (ІЛП).

Технологія ІЛП набула широкого поширення у виготовленні деталей вогнепальної зброї та спецзасобів. Дана технологія дозволяє виготовляти складні деталі у великих кількостях з низькою собівартістю. Проте, до таких деталей пред'являються підвищені вимоги щодо надійності та безвідмовності впродовж всього терміну експлуатації виробу. Деталі вогнепальної зброї переважно працюють в умовах ударно-абразивного зносу, тому матеріали, які використовуються для їх виготовлення повинні мати високі показники втомної міцності, твердості та ударної в'язкості. Як відомо, механічні характеристики спечених матеріалів залежать від різних факторів, таких як вміст вуглецю та мікроструктура. Остання включає в себе такі параметри, як пористість, розмір зерна, розмір пор, форма пор та гомогенність хімічного складу. В роботі проведено аналіз спечених сталей Catamold8740 та PolyPOM8740. Зазначені матеріали широко застосовуються в технології ІЛП при виготовленні деталей стрілецької зброї.

У роботі поставлені та вирішені актуальні наукові завдання щодо підвищення фізико-механічних властивостей деталей складної форми, що виготовляються за технологією інжекційного лиття порошків із низьколегованих сталей шляхом

встановлення впливу хімічного складу вихідних порошків, технологічних параметрів процесів формування, видалення зв'язки, спікання та термообробки на структурно-геометричні характеристики (розмір зерна, пористість), міцність, пластичність, твердість, ударну в'язкість матеріалу виробу.

За результатами системних досліджень встановлено вплив:

- хімічних та фізичних властивостей порошків Catamold8740 та PolyPOM8740 на процеси ущільнення та формування мікро-структури та фазового складу порошкового матеріалу під час формування та спікання в умовах промислового виробництва та на виробничому обладнанні;

- параметрів процесів лиття, видалення зв'язки та спікання на величину залишкової пористості, розмір пор, розмір зерна та визначити можливі шляхи підвищення щільності та механічних властивостей матеріалу виробів із порошків Catamold8740 та PolyPOM8740;

- технологічних параметрів процесів виготовлення і наступної термообробки на механічні властивості спечених низьколегованих сталей ІЛП.

- гранулометричного складу, середнього розміру частинок порошку заліза на напружено-деформований стан пресовок під час та після спікання, ступінь ущільнення, форми і розміри пор;

- напружено-деформованого стану спеченого матеріалу із суміші порошків Catamold8740 та PolyPOM8740 на ударну в'язкість;

Аналіз отриманих результатів дозволив сформулювати теоретичні та технологічні засади отримання із порошків промислових марок виробів складної форми конструкційного призначення з заданим рівнем властивостей.

У роботі представлено аналітичний огляд наукових джерел за тематикою дисертаційного дослідження. Зроблено порівняння процесу ІЛП з іншими способами формування деталей, показано основні переваги та недоліки процесу. Проведено аналіз хімічного складу та фізико-механічних властивостей найбільш поширених матеріалів для процесу ІЛП.

У розділі 2 описано вихідні матеріали, методику виготовлення зразків, методи дослідження мікроструктури, хімічного і фазового складу та фізико-механічні властивості.

У розділі 3 проведено аналіз гранулометричного та хімічного складу вихідних матеріалів. Встановлено, що порошки Catamold8740 та PolyPOM8740 суттєво відрізняються за гранулометричним складом та середнім розміром частинок порошку – середній розмір частинок порошку PolyPOM8740 менший ніж у Catamold8740. Аналіз рентгенограм показав відсутність мікронапружень для обох вихідних порошків. Встановлено велику кількість локальних дефектів. Як показав локальний мікрорентгеноспектральний хімічний аналіз, такі неоднорідності є включеннями оксидів кремнію.

У розділі 4 описано вплив параметрів спікання, гранулометричного складу порошків на пористість після спікання. Для з'ясування впливу локально-неоднорідного ущільнення на швидкість і повноту спікання пресовок досліджували кінетику процесів усадки пресовок із суміші порошків заліза з розміром частинок 5 і 100 мкм взятих в співвідношенні 100% – 5 мкм, 70/30, 50/50, 30/70, 100% – 100 мкм. Зі збільшенням вмісту фракції порошку в суміші збільшується неоднорідність пор за розмірами, що дозволяє змодельовати в рамках фізичного експерименту вплив локально-неоднорідного розподілу рушійних сил на локально-неоднорідне ущільнення і відповідно на усадку та формування мікроструктури по об'єму пресовки.

Доведено, що швидкість ущільнення (кінетичні криві) збільшується по мірі зменшення середнього розміру частинок порошку заліза в суміші. Підвищення швидкості нагрівання активує процес ущільнення. Найбільший рівень мікронапружень формується в спечених пресовках з найменшим розміром частинок порошку 5 мкм. Зняття напружень корелює з розмірами областей когерентного розсіювання. Чим більші області когерентного розсіювання, тим менші напруження виявляються в пресовці після спікання, що може бути свідченням більш повного протікання процесу спікання в локально-неоднорідних областях пресовки.

У розділі 5 показано вплив технологічних параметрів виготовлення та термічної обробки на механічні властивості матеріалів Catamold 8740 та PolyPOM 8740. Виявлено, що при спіканні матеріалу PolyPOM 8740 за температури 1340°C, зі швидкістю нагріву 5°C/хв та витримкою 30 хв, ударна в'язкість за Шарпі для зразків з надрізом є найвищою порівняно з іншими випробуваними зразками. Встановлено, що матеріал PolyPOM 8740 відрізняється більшою ударною в'язкістю як після спікання, так і після термічної обробки в порівнянні з Catamold 8740 за рахунок більш дисперсних частинок вихідного порошку, більшої щільності та хімічної однорідності. Встановлено, що дані матеріали мають суттєву варіацію границі міцності після спікання, що може бути пов'язано з різним фазовим складом та розміром зерен. Після вирівнювання фазового складу шляхом термічної обробки, зразки мають однакові значення граничної міцності, яка не залежить від густини матеріалу.

З метою вивчення впливу залишкової пористості на ударну в'язкість спеченого матеріалу Catamold8740 проведено експерименти по підвищенню щільності спечених матеріалів методом гарячого ізостатичного пресування. В результаті експерименту було встановлено незначне підвищення ударної в'язкості безпосередньо після ГП (12,31 Дж/см²), що пов'язано зі значним розміром зерен. Натомість, наступна термообробка дозволяє оптимізувати мікроструктуру та досягти рівня ударної в'язкості – 19,9 Дж/см².

Таким чином, встановлено, що процес гарячого ізостатичного пресування дозволяє значно підвищити щільність спечених матеріалів та ударну в'язкість.

Проте наявність сторонніх включень для спечених матеріалів без оптимізації параметрів спікання не дозволяє отримати ударну в'язкість на рівні кованих матеріалів.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ВИЛИВОК, ГУСТИНА, ЗВ'ЯЗУВАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ, МІКРОСТРУКТУРА, НЕМЕТАЛЕВІ ВКЛЮЧЕННЯ, ПОРОШКОВІ ВУГЛЕЦЕВІ СТАЛІ, ПОРОШОК, ТВЕРДІСТЬ, ТЕРМОЦИКЛУВАННЯ, ФАЗОВИЙ СКЛАД

ABSTRACT

Zavadiuk S. V. “Control of the process for forming iron-based alloy powders to produce parts with complex geometry and improved physical and mechanical properties”. - Qualifying scientific work. As a manuscript.

Thesis for the Doctor of Philosophy Degree in specialty 132 Materials Science. - National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, 2024.

The dissertation work is devoted to the solution of an actual problem, specifically the investigation of materials and technological parameters used in the manufacturing of components with complex shapes and enhanced mechanical properties using the Powder Injection Molding (PIM) technology.

The PIM technology has gained widespread use in the production of components for firearms and special equipment. This technology enables the production of complex parts in large quantities at low cost. However, these components are subject to increased requirements for reliability and faultlessness throughout the entire product's operational life. Components of firearms predominantly operate under conditions of impact-abrasive wear, hence the materials used in their production must exhibit high fatigue strength, hardness, and impact toughness. Mechanical properties of sintered materials are influenced by factors such as carbon content and microstructure, including porosity, grain size, pore size, pore shape, and homogeneity of chemical composition. The study analyzes sintered steels Catamold 8740 and PolyPOM 8740, which are widely used in the PIM technology for manufacturing components of firearms.

In the work, relevant scientific tasks have been formulated and solved regarding the improvement of the mechanical properties of components with complex shapes manufactured using the Powder Injection Molding (PIM) technology from low-alloy steels. This is achieved by investigating the influence of the chemical composition of the initial powders, technological parameters of forming processes, debinding, sintering, and

heat treatment on structural-geometric characteristics (grain size, porosity), strength, plasticity, hardness, and impact toughness of the material.

The results of the systematic research have identified the influence of:

- the chemical and physical properties of Catamold8740 and PolyPOM8740 powders on the processes of compaction, formation of microstructure, and phase composition of the powder material during shaping and sintering in industrial production conditions and on production equipment;
- the parameters of molding, binder removal, and sintering processes on the residual porosity, pore size, grain size, and possible ways to increase the density and mechanical properties of products made from Catamold8740 and PolyPOM8740 powders;
- technological parameters of manufacturing processes and subsequent heat treatment on the mechanical properties of sintered low-alloy steels ILP.
- the granulometric composition, average particle size of iron powder before and after sintering, the stress-strain state of compacts during and after sintering, degree of compaction, shapes, and sizes of pores;
- the stress-strain state of the sintered material from a mixture of Catamold8740 and PolyPOM8740 powders on impact toughness.

The analysis of the obtained results allowed formulating theoretical and technological principles for obtaining industrial-grade products of complex shape and structural purpose from specified powders.

The dissertation includes an analytical review of scientific sources related to the theme of the research. A comparison of the PIM process with other methods of forming components is presented, outlining the main advantages and disadvantages of the process. An analysis of the chemical composition and physic-mechanical properties of the most widely used materials for the PIM process is conducted.

Chapter 2 describes the raw materials, the methodology for producing material samples, methods for studying microstructure, chemical and phase composition, and physic-mechanical properties.

Chapter 3 conducts an analysis of the granulometric and chemical composition of the initial materials. It is established that Catamold8740 and PolyPOM8740 powders significantly differ in granulometric composition, with the average particle size of PolyPOM8740 being smaller than that of Catamold8740. X-ray analysis shows the absence of micro-stresses for both initial powders but reveals a large number of local defects. Local micro X-ray spectral chemical analysis indicates that these inhomogeneities are inclusions of silicon oxide.

In Chapter 4, the influence of sintering parameters and the granulometric composition of powders on porosity after sintering is described. To understand the impact of locally uneven compaction on the speed and completeness of sintering, the kinetics of compaction processes of compacts made from a mixture of iron powders with particle sizes of 5 and 100 μm were investigated. The mixtures were taken in proportions of 100% - 5 μm , 70/30, 50/50, 30/70, 100% - 100 μm . As the content of the powder fraction in the mixture increases, the heterogeneity of pores in terms of size increases, allowing the modeling, within the framework of a physical experiment, of the influence of locally uneven distribution of driving forces on locally uneven compaction and, consequently, on shrinkage and the formation of microstructure throughout the volume of the compact.

It is demonstrated that the compaction rate (kinetic curves) increases as the average particle size of iron powder decreases in the mixture. The increase in heating rate activates the compaction process. The highest level of micro-stresses is formed in sintered compacts with the smallest particle size of 5 μm . Stress relief correlates with the sizes of coherent scattering regions. The larger the coherent scattering regions, the lower the stresses observed in the compact after sintering, indicating a more complete progress of the sintering process in locally uneven areas of the compact.

Thus, it is established that sintering polydisperse powders intensifies locally uneven compaction, which in turn leads to an increase in coherent scattering regions and stress relief.

In Chapter 5, the influence of manufacturing and heat treatment parameters on the mechanical properties of Catamold 8740 and PolyPOM 8740 materials is demonstrated.

It has been determined that the Charpy impact toughness is at its peak for notched samples of PolyPOM 8740 when sintered at a temperature of 1340°C, with a heating rate of 5°C/min and a dwell time of 30 minutes, in comparison to other samples.

PolyPOM 8740 material exhibits higher impact toughness both after sintering and after heat treatment compared to Catamold8740, attributed to the more dispersed particles in the initial powder, higher density, and chemical homogeneity. It is found that these materials have a significant variation in tensile strength after sintering, which may be related to different phase compositions and grain sizes. After heat treatment, the samples have the same tensile strength values independent of material density.

It's worth noting that even samples with low density (7.27-7.28 g/cm³) have high tensile strength values of 1000-1100 MPa, corresponding to the mechanical properties of forged steel 40X under the given heat treatment conditions (1150 MPa with a hardness of 326 HB).

To study the influence of residual porosity on the impact toughness of the sintered Catamold8740, experiments were conducted to increase the density of sintered materials using the hot isostatic pressing (HIP) method. The experiment showed a slight increase in impact toughness immediately after HIP (12.31 J/cm²) due to significant grain size. However, subsequent heat treatment allows optimizing the microstructure and achieving an impact toughness level of up to 19.9 J/cm².

Thus, it is established that the hot isostatic pressing process significantly increases the density and impact toughness of sintered materials. However, the presence of foreign inclusions in sintered materials without optimizing sintering parameters does not allow achieving impact toughness at the level of forged materials.

KEYWORDS: MOLDING, DENSITY, BINDER MATERIALS, MICROSTRUCTURE, NON-METALLIC INCLUSIONS, SINTERED CARBON STEELS, POWDER, HARDNESS, THERMAL CYCLING, PHASE COMPOSITION.

ПЕРЕЛІК ПУБЛІКАЦІЙ

1. **Zavadiuk S.V.**, Loboda P.I., Soloviova T.O., Trosnikova I.I., Karasevska O.P. Fracture Features of Low-Alloy Steel Produced by Metal Injection Molding // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2021. – Vol. 59, № 11-12. – P. 641 – 650. DOI: 10.1007/s11106-021-00199-0. (Особистий внесок: виготовив дослідні зразки, брав участь у обробленні й обговоренні результатів, підготував статтю до друку).

2. **Zavadiuk S.V.**, Loboda P.I., Soloviova T.O., Trosnikova I.I., Karasevska O.P. Optimization of the Sintering Parameters for Materials Manufactured by Powder Injection Molding // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2020. – Vol. 59, №1-2. – P. 22 – 28. DOI: 10.1007/s11106-020-00134-9(Особистий внесок: виготовив дослідні зразки, брав участь у обробленні й обговоренні результатів).

3. Remizov D.O., Stepanchuk A.M., Soloviova T.O., Loboda P.I., **Zavadiuk S.V.** The use of self-fluxing alloys as a source of alloying elements in producing powder products of construction purpose from low-alloyed iron // *KPI Science News*. – 2021. – №. 4. – P. 58–68. doi: 10.20535/kpissn.2021.4.263195. (Особистий внесок: виготовив дослідні зразки, брав участь у обробленні й обговоренні результатів)

4. Karasevskaya O., Trosnikova I., Solovyova T., **Zavadyuk S.**, Loboda P. Influence of heat treatment on stress deformed state for materials obtained by powder injection molding // *Міжвузівський збірник «Наукові нотатки»*. – 2021. – № 72. – С. 94-100. DOI 10.36910/775.24153966.2021.72.14. (Особистий внесок: виготовив дослідні зразки, брав участь у обробленні й обговоренні результатів)

5. Писаренко В.Г., **Завадюк С.В.** Дослідження ударної в'язкості матеріалу отриманого за технологією інжекційного лиття порошку // *Проблеми трибології*. – 2018. – № 3. DOI:10.31891/2079-1372-2018-89-3-42-46. (Особистий внесок: виготовив дослідні зразки, брав участь у обробленні й обговоренні результатів, підготував статтю до друку)

6. **Zavadyuk S.V.**, Loboda P.I., Soloviova T.O., Trosnikova I.Yu. Influence of heat treatment on the impact strength of materials produced via metal injection molding // *Міжвузівський збірник «Наукові нотатки»*. Луцьк. – 2020. – №70. – С. 65-70.

DOI 10.36910/6775.24153966.2020.70.9 (*Особистий внесок*: виготовив дослідні зразки, брав участь у обробленні й обговоренні результатів, підготував статтю до друку)

7. Соловйова Т.О., **Завадюк С.В.**, Штофель О.О., Троснікова І.Ю., Лобода П.І., Карасевська О.П. «Встановлення відмінностей характеристик зразків, отриманих за технологією інжекційного лиття порошків» // Школа-конференція молодих вчених. Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології. Ужгород Водограй Україна, 4 - 8 жовтня. 2021р. – С. 146-147. (*Особистий внесок*: брав участь в отриманні, обробленні та обговоренні результатів).

8. **Завадюк С.В.** Визначення впливу параметрів спікання на мікроструктуру матеріалу виготовленого за технологією інжекційного лиття порошку // *XLVIII Науково-технічна конференція факультету машинобудування та транспорту*, 2019. – С. 1-2. (*Особистий внесок*: брав участь в отриманні, обробленні та обговоренні результатів)

9. **Завадюк С.В.**, Лобода П.І., Соловйова Т.О., Троснікова І.Ю. Вплив процесу гарячого ізостатичного пресування на динамічні властивості порошкових матеріалів // *Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 10»*, Київ, Україна, 10 – 11 грудня 2020 р. – С. 30-34. (*Особистий внесок*: брав участь в отриманні, обробленні та обговоренні результатів)

ЗМІСТ

1 СТАН ПРОБЛЕМИ ВИГОТОВЛЕННЯ ВИРОБІВ СКЛАДНОЇ ФОРМИ.....	20
1.1 Порівняння процесу ІЛП з іншими технологіями формування деталей	20
1.2 Хімічний склад порошкових матеріалів на основі заліза, виготовлених ІЛП	23
1.3 Вплив легувальних добавок на структуру порошкових сталей	27
1.4 Вплив різних факторів на механічні властивості сталей ІЛП	32
1.5 Вплив технологічних параметрів процесу на властивості ІЛП матеріалів....	40
1.5.1 Інжекційне лиття порошкових сумішей.....	40
1.5.2 Видалення зв'язувальної речовини (дебайдинг)	41
1.5.3 Спікання	43
1.6 Висновки до розділу 1	44
2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ЩОДО ВІДПРАЦЮВАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ДЕТАЛЕЙ СКЛАДНОЇ ФОРМИ ІЗ ПОРОШКІВ Catamold8740 ТА PolyPOM8740.....	47
2.1 Хімічний склад вихідних порошків вказаних виробником	47
2.2 Інжекційне лиття	48
2.3 Видалення зв'язки	49
2.4 Спікання	50
2.5 Термообробка	50
2.6 Ізостатичне пресування	51
2.7 Вимірювання щільності.....	51
2.8 Вимірювання ударної в'язкості	52
2.9 Дослідження мікроструктури матеріалів. Вимірювання розмірів зерен	52

2.10 Рентгенівський флуорисцентний аналіз	53
2.11 Рентгенофазовий аналіз та визначення залишкових напружень	54
2.12 Визначення твердості та міцності на розтяг.....	55
3 ВПЛИВ ХІМІЧНИХ ТА ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОРОШКІВ НА ФОРМУВАННЯ МІКРОСТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОРОШКОВОЇ СТАЛІ	56
3.1 Аналіз фізико-хімічних властивостей вихідних порошків.....	56
3.2 Вплив технологічних параметрів процесу отримання на структуру, фазовий склад та властивості матеріалу Catamold8740	60
3.2.1 Вплив легуючих добавок на мікроструктуру порошкового матеріалу Catamold8740.....	60
3.2.2 Рентгенофазовий аналіз вихідних порошків та матеріалів після спікання	63
3.2.3 Неметалеві включення та їх вплив на механічні характеристики.....	65
3.2.4 Термічне видалення зв'язки у атмосфері водню	68
3.3 Вплив параметрів спікання на структуру матеріалів Catamold8740 та PolyPOM8740.....	72
3.3.1 Вплив параметрів спікання на мікроструктуру матеріалів ІЛП	72
3.3.2 Вплив параметрів спікання на пористість матеріалів ІЛП.....	79
3.4 Висновки до розділу 3	92
4 ВПЛИВ ГРАНУЛОМЕТРИЧНОГО СКЛАДУ ТА ТЕМПЕРАТУРИ СПІКАННЯ ВИХІДНОГО ПОРОШКУ НА ЗАЛИШКОВІ МІКРО- І МАКРОНАПРУЖЕННЯ МАТЕРІАЛУ СПЕЧЕНИХ ПРЕСОВКАХ.....	93
4.1 Дослідження впливу гранулометричного складу та напружено- деформованого стану на кінетику процесу ущільнення пресовок під час спікання	95

4.2 Вплив фазового перетворення в порошках заліза на величину напружень в пресовці під час спікання.	101
4.3 Вплив технологічних параметрів спікання на фрактографію сталей ІЛП... ..	106
4.4 Висновки до розділу 4	115
5 ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ Catamold 8740 та PolyPOM8740	117
5.1 Вплив параметрів спікання та процесу термообробки на ударну в'язкість спечених матеріалів Catamold 8740 та PolyPOM8740	117
5.2 Рентгеноструктурний аналіз матеріалів Catamold8740 та PolyPOM8740	126
5.3 Випробування матеріалів ІЛП на розтяг	130
5.4 Гаряче ізостатичне пресування (ГІП).....	132
5.5 Висновки до розділу 5	135
ВИСНОВКИ.....	136

ВСТУП

Актуальність теми. Сучасне машинобудування використовує велику номенклатуру деталей надскладної форми, які можуть бути виготовлені тільки в результаті застосування чисельних технологічних операцій та механічної обробки, що потребує витрат інструменту, супроводжується втратами матеріалу в стружку, зростанням енергоємності та трудовитрат. Зокрема, розвиток інжекційного лиття структурованих багатофазних матеріалів, особливо порошкових технологій нового покоління, суттєво впливає на рівень сучасних і перспективних виробництв різних за своєю складністю виробів. Сучасні технології інжекційного лиття структурованих багатофазних матеріалів, такі як технологія інжекційного лиття полімерно-порошкових сумішей (ІПП), має великий попит в зарубіжній промисловості.

Зростання вимог до фізико-механічних властивостей матеріалів та їхньої стабільності під час роботи в екстремальних умовах часто приводить до потреби розробки конструкційних матеріалів для проектування виробів. Це вимагає взаємодії між конструкторськими та матеріалознавчими дослідженнями.

Як альтернатива традиційним технологіям, методи порошкової металургії швидко розвиваються та вдосконалюються. Процес гранулювання та сфероїдизації частинок твердої фази проводиться на етапі підготовки сплаву, що передуює етапу лиття. На основі цього розвиваються та впроваджуються нові технології, такі як технології інжекційного лиття структурованих багатофазних матеріалів, відомі як технології РІМ (МІМ, СІМ). Ці технології об'єднують в собі як елементи порошкової металургії, так і ливарного виробництва, що відображено у їхній назві, яка включає терміни "powder, injection, molding". Методи інжекційного формування виробів із порошків металів та сплавів забезпечують велику виробничу потужність, проте деталям властива низька ударна в'язкість, обумовлена залишковою пористістю та напруженнями після спікання та термообробки. Тому керування параметрами спікання, термічної обробки і вихідними властивостями порошків для інжекційного формування є актуальною проблемою сьогодення не тільки в Україні, а і у всьому світі.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами. Робота виконувалась на кафедрі високотемпературних матеріалів та порошкової металургії Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» і мала зв'язок з науково-дослідною роботою «Створення фізичних основ керування ущільненням порошків під час інжекційного формування деталей для екстремальних умов експлуатації» (номер державної реєстрації: 0120U102142).

Метою роботи є підвищення фізико-механічних властивостей деталей складної форми, що виготовляються за технологією ІЛП із низьколегованих сталей. Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні **задачі дослідження**:

1. Визначити вплив хімічних та фізичних властивостей порошків Catamold8740 та PolyPOM8740 на процеси ущільнення та формування мікроструктури.

2. Встановити вплив параметрів процесів спікання на величину залишкової пористості, розмір пор, розмір зерна, фазовий склад.

3. Встановити взаємозв'язок між технологічними параметрами процесів виготовлення та механічними властивостями спечених низьколегованих сталей.

Об'єкт дослідження – процеси формування мікроструктури та механічні властивості матеріалів на основі заліза, легованого сплавами металів.

Предмет дослідження – встановлення впливу природи матеріалу пресовки, сформованої інжекційним формуванням на її ущільнення, формування мікроструктури, фазового складу, фізико-механічних властивостей, напружено-деформованого стану готового виробу в залежності від хімічного та гранулометричного складу вихідних металевих та легуючих порошків.

Методи дослідження: для дослідження мікроструктури, хімічного та фазового складу спечених матеріалів застосовували скануючу електронну мікроскопію, енергодисперсійний та рентгенофазовий аналізи. Дослідження фрактографії проводили з використанням скануючої електронної мікроскопії. Механічні властивості отриманих матеріалів визначали за стандартними

методиками визначення міцності на розтяг, ударну в'язкість вимірювали за методом Шарпі.

Наукова новизна:

1. Вперше на сумішах порошків для інжекційного формування PolyPOM8740 і Catamold8740 доведено, що частинки порошку лігатур крупністю ≥ 40 мкм активують процес локально неоднорідного ущільнення, який призводить до формування крупних пор та зниження ударної в'язкості спеченої порошкової сталі.

2. Вперше встановлено взаємозв'язок між ступенем та швидкістю об'ємного та локально неоднорідного ущільнення пресовки із порошків заліза з розміром частинок 5 мкм, 100 мкм та їх еквімолярних сумішей, величиною залишкових напружень та областей когерентного розсіювання. В рамках фізичного експерименту доведено, що в порошковій пресовці залишкові напруження тим більші, чим більша швидкість та ступінь об'ємного ущільнення пресовки і чим менше реалізується процес локально неоднорідного ущільнення в мікрооб'ємах, ступінь реалізації якого корелює з розміром областей когерентного розсіювання, що збільшуються по мірі збільшення полідисперсності порошків, що спікаються.

3. Вперше встановлено величину напружень, що виникають в пресовці, що спікається внаслідок фазового переходу альфа заліза в гамма залізо під час нагрівання і в зворотному напрямку під час охолодження. Доведено, що величина напружень розтягування та стиснення в матеріалі частинок порошку перевищує межу пластичності і спричиняє формування сходинок проковзування дислокацій, що виявляються растровою електронною мікроскопією.

4. Вперше доведено, що величина напружень в порошковій пресовці під час спікання тим більша, чим менший середній розмір порошку і міцніші зв'язки між частинками порошку. Іншими словами, напруження в пресовці тим більші, чим більша міцність міжчастинного контакту зусилля розтягування, що обумовлені локально неоднорідним ущільненням в макрооб'ємах.

5. Встановлено, що механічна міцність спечених сталей після

термообробки практично не залежить від величини щільності, яка значно змінює механічні характеристики міцності, пружності та граничного видовження сталей після спікання.

6. В роботі вперше встановлено можливість покращення ударної в'язкості низьколегованих порошкових сталей, отриманих інжекційним формуванням, за рахунок термоциклічного спікання в зоні температур фазового перетворення.

Практичне значення отриманих результатів. Отримані результати з впливу параметрів спікання на властивості матеріалів, отриманих методом інжекційного формування, реалізовано в КНВО «ФОРТ» для виготовлення компонентів стрілецької зброї, що працюють в умовах ударно-абразивної взаємодії.

Особистий внесок здобувача. Основні результати, що відображені у дисертаційній роботі, отримані здобувачем особисто. Постановка задач дослідження та обговорення отриманих результатів проведені з науковим керівником академіком НАН України, д. т. н., професором Лободою П. І. Автор брав безпосередню участь у плануванні та проведенні експериментів, аналізі та обговоренні отриманих результатів. Результати експериментальних досліджень у вигляді опублікованих статей, тез доповідей оформлювалися та готувалися до друку за активної участі здобувача.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові положення та результати роботи представлено та обговорено на наступних конференціях: XLVIII Науково-технічна конференція факультету машинобудування та транспорту (2019), Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 10» (2020), Школа-конференція молодих вчених. Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології (2021).

Публікації. За результатами досліджень опубліковано 9 наукових публікацій, у тому числі:

– 4 статті у наукових фахових виданнях України (на момент опублікування) за спеціальністю 132 Матеріалознавство, в т.ч. 3 статті, у яких число співавторів (разом із здобувачем) більше двох осіб;

– 2 статті у періодичних наукових фахових виданнях, проіндексованих у базах Scopus з квантилем Q3.

Структура та обсяг дисертації.

Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, переліку використаної літератури.

Загальний обсяг дисертації складає 145 сторінок, у тому числі 54 рисунки, 22 таблиці, список використаних джерел зі 63 найменувань.

1 СТАН ПРОБЛЕМИ ВИГОТОВЛЕННЯ ВИРОБІВ СКЛАДНОЇ ФОРМИ

Технологія інжекційного лиття порошків (ІЛП) дозволяє виготовляти вироби складної конфігурації у великих об'ємах з низькою собівартістю. У якості матеріалу для порошку можуть бути використані як металеві сплави, так і керамічні матеріали. Формування порошкової заготовки відбувається шляхом використання формуючої порожнини та процесу інжекційного лиття, аналогічного методу лиття термопластичних полімерів. Тому, рівень складності компонентів прирівнюється до складності деталей з пластику [1].

У технології ІЛП можуть використовуватись, будь-які порошки конструкційних матеріалів, що здатні спікатись до високої щільності без зміни хімічного складу. Механічні властивості матеріалів ІЛП кращі за більшість продуктів традиційного лиття металів та дещо гірші за ковани та прокатані сталі та сплави. Мікроструктурні пори або пустоти, як результат процесу виробництва, наявні як в литих, так і в ІЛП матеріалах. Проте, якщо в литих матеріалах пустоти можуть бути великі та локалізовані (завдяки охолодженню розплаву до твердого стану), то пори у ІЛП-матеріалах, як правило, дрібні та рівномірно розподілені по об'єму. Таким чином, великі, локалізовані пори в литих сталях та сплавах знижують механічні властивості значно більше, ніж дрібні пори у ІЛП. Пори, які залишилися після процесу спікання, мають невеликий розмір (менший, ніж розмір порошку) і розподілені однорідно.

1.1 Порівняння процесу ІЛП з іншими технологіями формування деталей

Виробництво деталей складної форми засновано на трьох основних підходах: адитивний, субтрактивний, та процес розмноження. Зазвичай, адитивні процеси, такі як селективне лазерне спікання, не є конкурентними під час виробництва більше, ніж 10 деталей. Субтрактивна машинна обробка переважає в тому випадку, якщо форма проста, кількість видаленого матеріалу невелика та обробка має

однакову орієнтацію. Наприклад, обробка на токарному автоматі дуже продуктивна при формуванні циліндричних компонентів. Копіювальні технології, такі як: ІЛП, порошкова металургія, більш корисні при великих об'ємах виробництва тривимірних форм. Сюди входить пресування, ізостатичне пресування, штампування, профільне кування та декілька процесів лиття. Головна оснастка створюється з негативним відображенням компонента, після чого її заповнюють для створення позитивної копії.

ІЛП має великий успіх в якості розмножувальної технології, оскільки її можна використати до майже всіх матеріалів, вона забезпечує чудові властивості та створює компоненти значної геометричної складності. На відміну від методів порошкової металургії, де вироби мають переважно просту осьову геометричну форму, яку можна легко вилучити з матриці, методами ІЛП можливо досягнути як складних переходів по висоті виробу, асиметричних виступів, так і рівномірного розподілу щільності. Відсутність рівномірного розподілу щільності під час використання методів порошкової металургії зумовлено наявністю між частинкового тертя, яке інколи знижують введенням твердих мастил в порошкову суміш, проте це не дозволяє в повній мірі вилучити даний фактор та нівелювати градієнт щільності по висоті пресовки. Градієнти щільності викликають деформацію під час спікання, однорідна щільність в матеріалах із змішаними порошками забезпечує більш рівномірні розміри після усадки [2]. Зазвичай, матеріали виготовлені за технологією ІЛП орієнтовно у два рази міцніші, мають значно кращу в'язкість та вищу втомну міцність.

Високі властивості деталей ІЛП відкривають широкі інженерні можливості щодо виробництва різноманітних деталей, проте однією з найбільших проблем у виробництві деталей методами ІЛП є виготовлення оснастки. Тому сьогодні знаходить широкого застосування методи адитивних технологій, а саме *BinderJetting*. В даному випадку проводять друк філаментом з низьким вмістом зв'язки, який наноситься на дисперсний порошок основного матеріалу та твердіє під дією ультрафіолетового випромінювання. В подальшому відбувається видалення зв'язки та спікання виробів до щільності 94-99 %. Безперечно

використання адитивних технологій виключає необхідність в створенні оснастки для литва виробів, та дозволяє виготовляти малі партії, чи прототипувати вироби. Проте, на великих партіях даний метод все ще є малопродуктивним та економічно не вигідним [3].

Під час багатосерійного виробництва на рівні ІЛП також застосовують лиття в оболонкові форми. Обидві технології мають високу ефективність для виробництва деталей складної форми та зазвичай використовуються для різної ваги деталей. Деталі вагою менше 20 г. у 90% випадків виготовляються за допомогою ІЛП, що забезпечує більшу економію матеріалу. З іншого боку, деталі вагою більше 100 г. у більшості випадків виготовляються литтям в оболонкові форми [4]. При збільшенні ваги деталі існує ряд недоліків процесу ІЛП перед литтям, а саме:

- висока собівартість дрібних порошків для ІЛП;
- велика стінка деталей погіршує видалення зв'язки;
- значна розбіжність у товщині стінок може призводити до деформації;
- конструкція деталі ІЛП потребує плоскої поверхні для установлення на піддон.

Важливо зазначити, що більшість деталей порошкової металургії складної форми мають вагу меншу за 100 г. Тому основою сучасної промисловості в галузі виробництва багатосерійних деталей складної форми закріплює за собою технологія ІЛП. У таблиці 1.1 наведена порівняльна характеристика для основних технологічних методів виготовлення деталей.

Таблиця 1.1 – Порівняльна характеристика методів виготовлення деталей

Характеристика	ІЛП	Порошкова металургія	Лиття	Машинна обробка
щільність	98%	90%	95-99%	100%
міцність	100%	70%	98%	100%
магнітні властивості	100%	70%	95%	98%
обробка поверхні	0,4-0,8μм	2μм	3 μм	0,4-2 μм

Продовження таблиці 1.1

товщина стінки	10-0,1мм	2мм	5мм	2мм
комплексність	висока	низька	середня	висока
гнучкість дизайну	висока	середня	висока	низька
виробництво	великий обсяг	великий обсяг	великий обсяг	низький обсяг
діапазон матеріалів	великий	середній	середній	середній
діапазон габаритів	0,003-0,5кг	0,1-10кг	більше 1г	більше 0,1г

Основою методу ІЛП є суміш порошку з полімером, який заповнює під тиском порожнину форми. В залежності від виробника та виду вихідної продукції можливі значні зміни і в формоутворенні та подальшій термічній обробці деталей. Розглянемо більш детально основні види вихідних порошків для ІЛП.

1.2 Хімічний склад порошкових матеріалів на основі заліза, виготовлених ІЛП

У процесі виробництва ІЛП, вибір порошків є суттєво взаємопов'язаним з використанням методів легування. Порошок може мати гомогенний хімічний склад або являти собою суміш різних металів та сплавів. У останній ситуації легуючі порошки комбінуються з порошком основного компонента (наприклад, карбонільне залізо) з метою досягнення потрібного хімічного складу матеріалу [1].

Існує три основних методи компонування сплавів для інжекційного лиття порошків (ІЛП):

а) комбінація елементів полягає у поєднанні металів технічної чистоти з потрібним хімічним складом. Наприклад, порошкова суміш нікелевої сталі буде включати порошки карбонільного заліза та нікелю, а вуглець може бути введений за рахунок добавок графіту [1]. Для отримання магнітних сплавів з вмістом нікелю 50% можна також використовувати метод комбінації порошків елементів. Важливо дбати про те, щоб при виготовленні комбінації ретельно контролювати

гранулометричний склад частинок та їх розподіл за розмірами, оскільки це сильно впливає на однорідність усадки та розмірів готових виробів [1];

б) використання гомогенного за хімічним складом порошку, що вдається досягнути завдяки методами розпилювання розплавів газом або водою високого тиску. Наприклад, цей процес використовується для виготовлення порошків нержавіючих сталей, жароміцних сплавів на основі нікелю та титанових сплавів. Зазвичай розмір частинок порошку виявляє стабільність [1].

в) Комбінація чистих порошків та сплавів передбачає легування за допомогою змішування основного компоненту із сплавами, які насичені легуючими елементами. Порошки сплавів отримують методами атомізації, розпиленням газом або водою. Наприклад, змішуючи одну частину порошку сплаву $55\text{Cr}38\text{Ni}7\text{Mo}$, отриманого розпиленням у газовому середовищі, із двома частинами карбонільного заліза після процесу спікання, можна отримати хімічний склад нержавіючої сталі 316L [1].

Часто в технології ЛПП застосовується комбінація порошків різних хімічних елементів [1]–[7]. На процеси спікання значною мірою впливає взаємодія порошків елементів між собою. Використання технічно чистих порошків елементів є економічно вигідним лише у тому випадку, коли вони не мають високої реакційної здатності з киснем та високий коефіцієнт дифузії.

При змішуванні різних за хімічним складом порошків під час спікання можуть проходити наступні процеси, які залежать від фізико-хімічних властивостей матеріалів:

- взаємне розчинення компонентів під дією термічного впливу. Пришвидшення процесу спікання та досягнення високої однорідності сплаву відбувається у тому випадку, коли елемент матриці розчиняється у легуючому компоненті;
- розчинення лише одного компонента в іншому, проте не навпаки. Внаслідок різних швидкостей дифузії, за рахунок переважного розчинення легуючого компонента в матриці, в процесі спікання виникає залишкова

пористість. Пори можуть укрупнюватись і не зникнути в матеріалі після спікання, що значно погіршує механічні властивості;

– відсутність взаємної розчинності матриці та легуючих компонентів; такі елементи вибирають в тому випадку, коли потрібно отримати композиційний матеріал, де систему використовують, коли така ситуація часто виникає у випадку виготовлення композиційних матеріалів, коли потрібно зберегти індивідуальність кожного.

Такі легуючі компоненти як Cr, Mn, Si широко використовуються в порошкових сталях. Проте, ці елементи мають сильну схильність до окислення. Одним із можливих способів уникнення окислення є введення даних компонентів у поєднанні з іншими елементами з низькою чутливістю до окислення (наприклад Fe) [8]. У такий спосіб хімічна активність елементів до окислення може бути істотно зменшена [8].

Додавання лігатури з підвищеним вмістом легуючих компонентів при легуванні спечених сталей сприяє швидшому проходженню процесу спікання через утворення рідкої фази з низькою температурою плавлення. [9], [10]. В таблиці 1.2 подана порівняльна характеристика для двох найбільш поширених способів легування для елементів, які схильні до окислення.

Загалом існує декілька варіантів отримання даних сталей з використанням різних шляхів легування [11]:

- а) використання готового сплаву з необхідним хімічним складом (prealloyed-PA);
- б) суміш порошку карбонільного заліза (carbonyl iron powder - CIP) та основної лігатури (masteralloy –MA), як правило, у трикратній концентрації;
- в) суміш декількох лігатур та карбонільного заліза - CIP+FeCr-FeMo (+FeNi або карбонільний нікель).

Як було зазначено, використання сумішей лігатур та карбонільного заліза у технології ІПП має ряд переваг, а саме:

- точний контроль хімічного складу матеріалу;

- використання суміші дрібного порошку СІР та більш грубого порошку лігатури (МА) значно підвищує міцність “сирого” відливка та знижує рівень деформації при спіканні;
- використання дрібного порошку СІР також прискорює процеси спікання при низьких температурах, тим самим покращує кінцеву щільність та механічні властивості;
- з комерційної точки зору, суміш лігатур з СІР є значно дешевшою для низьколегованих сталей у порівнянні з готовим сплавом.

Таблиця 1.2 – Порівняльна характеристика для двох найбільш поширених способів легування

Характеристика	Готовий сплав	Сплави лігатур
<i>Хімічна активність</i>	Низька та однорідна хімічна активність елементів до окислення	Хімічна активність залежить від активності лігатури. Неоднорідна активність між основним порошком (матрицею) та лігатурою
<i>Стиснення</i>	Нижче ніж для змішаних порошків	Низька кількість лігатури дозволяє зберегти здатність до стиснення основного порошку
<i>Гнучкість до хімічного складу</i>	Фіксований хімічний склад	Хімічний склад може змінюватись шляхом змінення кількості лігатури
<i>Однорідність легуючих компонентів</i>	Повністю гомогенна мікроструктура	Гомогенність залежить від швидкості дифузії легуючих компонентів у основну матрицю. Може бути покращена шляхом створення лігатури з формуванням рідкої фази
<i>Вартість</i>	Висока вартість	При додаванні невеликої кількості сплаву лігатури вартість може бути знижена

В роботі [12] порівнювалися технології виготовлення нержавіючої сталі 316L з використанням порошку готового сплаву (pre-alloyed) та суміші лігатур (masteralloyed). В роботі [12] зазначено, що чим нижче температура плавлення рідкої фази, тим краще відбувається змочування залізної матриці і тим більш однорідна мікроструктура формується після спікання. Для утворення рідкої фази у сплаві часто використовують кремній (Si) у кількості від 1-2%. У невеликих

кількостях кремній здатен удвічі збільшити дифузію легувальних елементів у матрицю. Частково це може пояснити взаємодією кремнію з оксидами, які присутні на поверхні порошку.

Легування порошкових сталей за методом суміші лігатур вперше було зазначено в патенті №US40711354A від 1978 року [13]. Основною проблемою при використанні суміші лігатури є отримання гомогенного розподілу легуючих елементів в залізній матриці. Так як дифузія атомів під час твердофазного спікання обмежена кількістю контактів між частинками порошку, даний процес досить повільний і не дозволяє отримати повну гомогенність суміші. Тому суміш порошку лігатури підбирають таким чином, щоб під час спікання утворювалась невелика кількість рідкої фази, яка здатна у разі прискорити процес дифузії елементів. Рідка фаза лігатури повинна мати високу текучість та високу здатність до змочування основної залізної матриці.

В таблиці 1.3 наведено хімічний склад найбільш поширених у технології ІЛП низьколегованих сталей згідно стандарту MPIF 32 2016, США [5].

Таблиця 1.3 – Хімічний склад низьколегованих сталей найбільш поширених у технології ІЛП

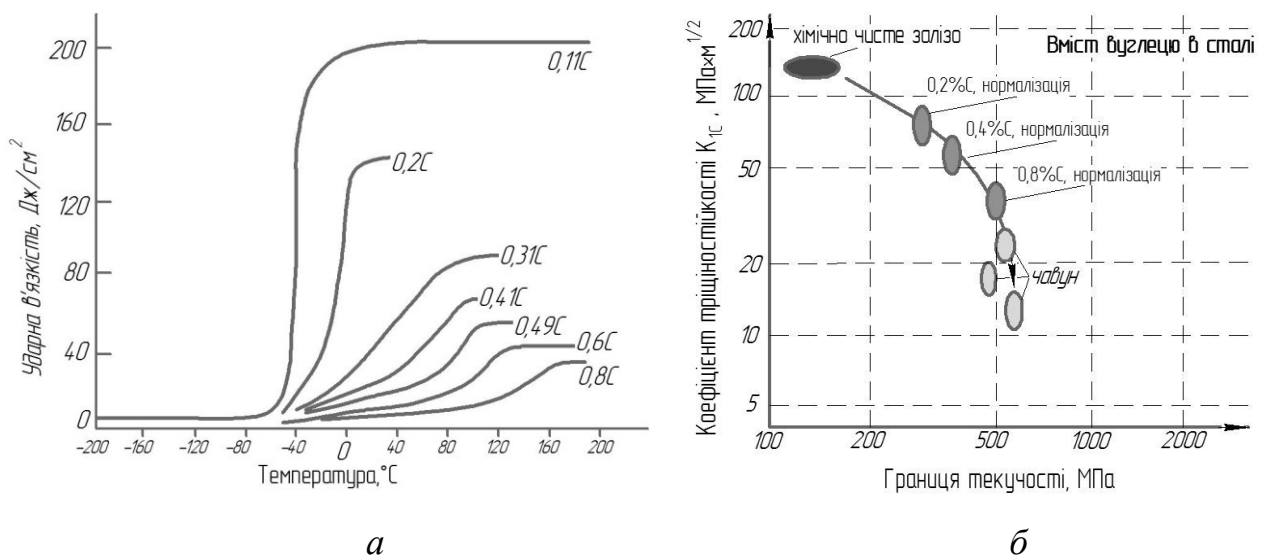
Код матеріалу	Хімічний склад, %						
	Ni	Mo	C	Cr	Si (max)	Mn(max)	Fe
МІМ-2200	1.5-2.5	0.5 max	0.1max	—	1.0	—	залишок
МІМ-2700	6.5-8.5	0.5 max	0.1 max	—	1.0	—	залишок
МІМ-4140	—	0.2-0.3	0.3-0.5	0.8-1.2	0.6	1.0	залишок
МІМ-4605	1.5-2.5	0.2-0.5	0.4-0.6	—	1.0	—	залишок

1.3 Вплив легувальних добавок на структуру порошкових сталей

Під час формування мікроструктури, фазового складу та кінцевих експлуатаційних властивостей ливарних та порошкових сталей ключову роль відіграють легувальні елементи. В залежності від природи легувальних добавок,

можливо керувати механічними, хімічними (окисна, корозійна стійкість), магнітними властивостями тощо [14].

Вуглець найважливіший легуючий елемент, який збільшує міцність сталей та здатність до гартування. Концентрація вуглецю також суттєво впливає на параметри ударної в'язкості. В наслідок формування в мікроструктурі сталей перлітних областей відбувається зниження пластичності та в'язкості вуглецевих сталей. Наприклад, температура в'язко-крихкого переходу поступово збільшується зі зростанням вмісту вуглецю (рис.1.1) [15]. Присутність перліту у мікроструктурі створює умови для легкого зародження тріщин, в особливості на ферито-перлітній границі. Оскільки тріщина може поширюватися у фериті лише на невеликій відстані до того, як зустріне іншу ламель твердого цементу, енергія поглинається під час розповсюдження тріщини. Як результат, існує широкий діапазон температурного переходу. Втім, низька здатність протидіяти ударним навантаженням перлітної структури виникає у зв'язку з зародженням великої кількості мікротріщин на границі з перлітом, що разом з високою швидкістю деформаційного зміцнення (наклепу) зменшує область пластичної деформації в околицях тріщини.



а – температуру в'язко-крихкого переходу; б – коефіцієнт тріщиностійкості (K_{IC})
вуглецевої сталі

Рисунок 1.1 – Вплив вмісту вуглецю на властивості сталей [15]

Нікель (Ni), як легуючий елемент широко використовують у порошковій металургії. Він має низьку схильність до окислення, проте повільно дифундує у залізо, тому потребує високих температур спікання та збільшення часу витримки. Нікель покращує механічні властивості сталей, а також збільшує усадку порошкових заготовок.

Гетерогенна мікроструктура з локальним підвищеним вмістом нікелю зменшує чутливість до надрізу, а також збільшує міцність та ударну в'язкість термооброблених матеріалів [16] [17]. На рисунку 1.2 зображено графік залежності ударної в'язкості (метод Шарпі без надрізу) порошкових сталей від вмісту нікелю.

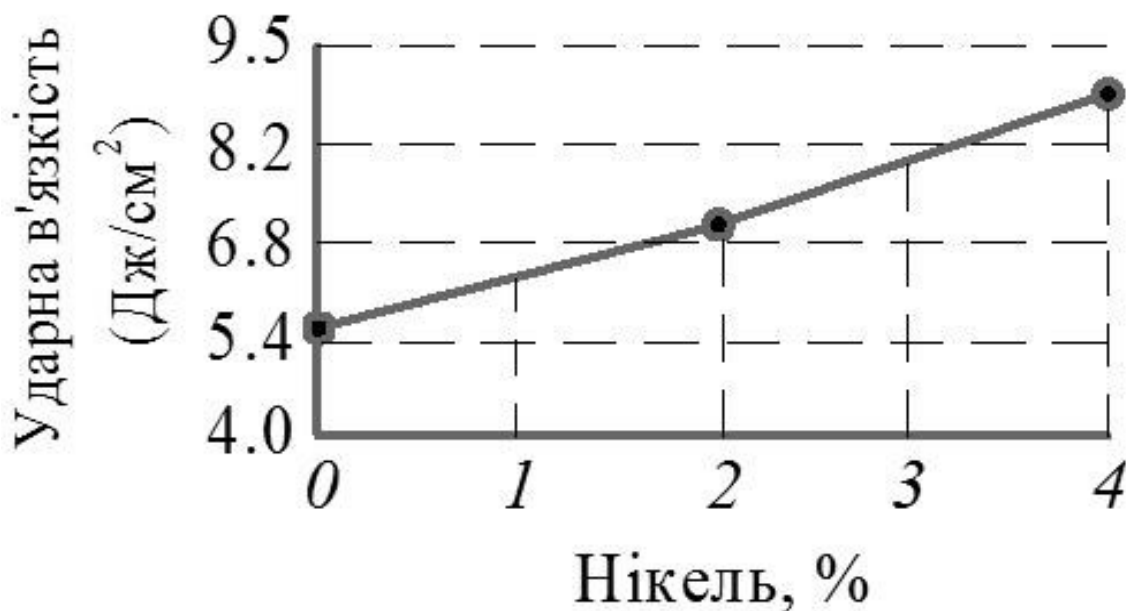


Рисунок 1.2 – Графік залежності ударної в'язкості порошкових сталей від вмісту нікелю [18]

За результатами проведених досліджень встановлено, що гетерогенна структура в сталях ІЛП Fe-Ni може забезпечувати високі механічні характеристики, виявляючи добре збалансовану взаємодію між міцністю та пластичністю [19].

Молібден (Mo) —це тугоплавкий метал, який збільшує механічну міцність при високих температурах, покращує зносостійкість та прогартовуваність. Молібден сильний карбідоутворюючий елемент, який утворює з вуглецем стійкі

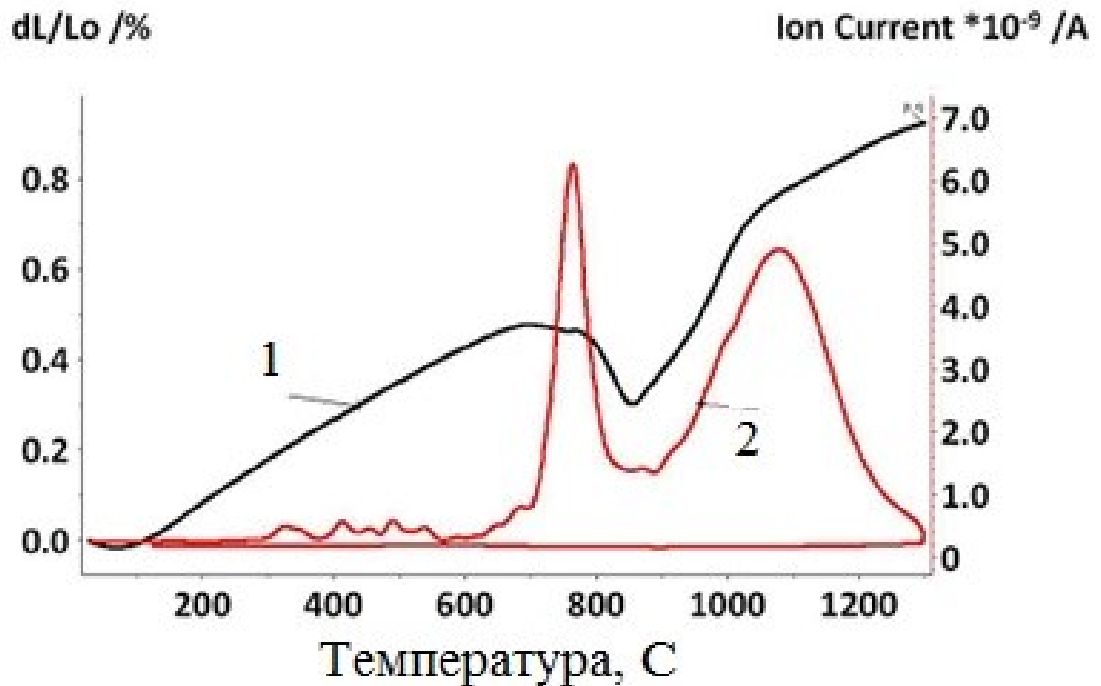
карбіди MoC та Mo_2C . Він підвищує стійкість сталей проти відпуску та у невеликих кількостях покращує пластичність порошкових сталей.

Кремній (Si) — належить до сталей, які звужують γ – область на діаграмі Fe-Si. Кремній дешевий елемент, при концентраціях більше 0,3-0,4% він вважається легуючим елементом, який вводиться для підвищення міцності феритної матриці.

Хром (Cr) — використовується у порошкових сталях з метою підвищення міцності, зносостійкості та отримання особливих фізико-хімічних властивостей. Хром значно підвищує інкубаційний період повного розпаду аустеніту при його ізотермічному перетворенні. Хромиста сталь менш схильна до перегріву, на відміну від простої вуглецевої сталі. Також, хром є сильним карбідоутворюючим елементом [14].

Використання у порошковій металургії легуючих елементів, таких як: хром (Cr), марганець (Mn) та кремній (Si) ускладнено по причині їх схильності до окислення. Окрім того, оксиди таких елементів дуже стабільні при високій температурі. Проте, перевага легування хромом – низька ціна у порівнянні з нікелем. Також, використання даних елементів дозволяє отримати мікроструктуру з високими механічними властивостями без необхідності високих швидкостей охолодження. Відновлення оксидів Cr, Mn, Si є досить не простим завданням тому введення даних легуючих вимагає високих температур спікання, а також захисну атмосферу з низьким вмістом кисню та водяних парів [20]. Відновлення оксидів може відбуватись у інертній атмосфері за допомогою хімічної реакції із вуглецем в інтервалі температур від 700 до 750°C (рис.1.3).

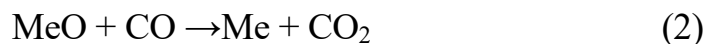
Як зазначено в роботі [8], відновлення оксидів металів мають проходити шляхом реакції газового чи твердого відновника з виведенням продуктів відновлення через відкриті пори. Проте за рахунок реакції продуктів відновлення з легувальними елементами, які знаходяться на шляху потоку газу, легуючі “захоплюють” кисень з внутрішньої атмосфери, формуючи набагато стабільніші окисли, для відновлення яких потрібні високі температури.



крива 1 – усадка порошкової пресовки ; крива 2 – аналіз мас-спектрометрії
видалення вуглекислого газу

Рисунок 1.3 – Результати термічного аналізу порошку Fe-0.5%C [8]

У таких випадках є доцільним використання активної атмосфери водню для відновлення оксидів заліза при низьких температурах (400-450°C). Важливо відзначити, що під час процесу нагрівання вуглецевих сталей у чистому водні виникає значна кількість метану (CH_4). Утворення метану активізується за участю домішок елементів Cr, Mn, Si, що призводить до інтенсивної декарбідизації обробленого матеріалу. Всі металеві порошки, які використовуються в промисловості покритті оксидними плівками, які необхідно відновлювати для забезпечення формування контактів під час спікання. Оксиди металів можна відновити за участю активної атмосфери водню (див. рівняння 1) або через прямі або непрямі реакції з вуглецем, який присутній у вуглецевих сталях (див. рівняння 2 та 3). Поза процесом відновлення оксидів, важливо відзначити також реакцію (4), де при високих температурах наявність монооксиду вуглецю CO виявляється більш ймовірною.



В роботі [21] встановлено температури відновлення чистих оксидів металів карботермічним шляхом під час спікання. Оксиди заліза повністю відновлюються у діапазоні температур від 800 до 1050 °C; для Cr_2O_3 починає відновлюватись при температурі близько 1136°C; оксид MnO_2 відновлюється до MnO при температурі 1000°C проте відновлення MnO потребує значно вищих температур ~ 1373°C. Оксид кремнію SiO_2 найбільш стабільний оксид, його карботермічна реакція відновлення розпочинається при температурі 1200°C і повністю завершується лише за 1400°C, що значно перевищує температуру спікання вуглецевих сталей.

1.4 Вплив різних факторів на механічні властивості сталей ІЛП

Механічні властивості спечених матеріалів піддаються впливу різноманітних факторів, таких як: мікроструктура, вміст вуглецю, розмір зерен, розмір пор, пористість, форму пор і однорідність хімічного складу. Для зменшення концентрації напружень, найбажанішими є сферичні пори. Зростання рівня міцності пов'язано зі зменшенням розміру пор та їх сфероїдизації [22]. Якщо для кованих сталей існує зворотна залежність між в'язкістю та межею текучості, то для порошкових сталей спостерігається пряма залежність між ударною в'язкістю та щільністю. В результаті проведених досліджень встановлено, що для порошкових сталей з відносною щільністю $\geq 94\%$, механічні властивості проявляють схожість з кованими сталями [23]. Загалом залишкова пористість для сталей ІЛП складає: 4%-5% — для низьколегованих сталей та 3%-2% — для корозійностійких сталей.

В роботі [24] проведено дослідження впливу залишкової пористості після спікання на механічні властивості низьколегованої порошкової сталі 0.45% Mn, 0.45% Cr, 0.9% Ni, 1.0%Mo, 2% Cu, 0,65-0,8 % C. У ході дослідження проведено

виміри механічних параметрів після спікання та відпуску при 205 °С протягом 60 хвилин. Показано, що міцність на розрив лінійно зростає зі щільністю для обох концентрацій вуглецю. У матеріалах з меншою кількістю вуглецю (0,65%) – найбільша міцність на розрив при максимальній щільності. З ростом щільності зразків з 6,8 г/см³ до 7,7 г/см³, міцність на розрив для сталі з 0,65% С зросла з 900 МПа до 2050 МПа. Слід зазначити, що, навіть, при максимальній щільності матеріалу, відсоток відносного видовження для обох сталей значно нижчий, у порівнянні з кованими сталями. Ударна в'язкість швидко підвищується зі зростанням щільності. Нижче 7,15 г/см³ обидва матеріали мають схожу ударну в'язкість, проте зі зростанням щільності, матеріал з 0,65 % С набуває значно вищих показників ударної в'язкості. Ізостатичне гаряче пресування (ГП) може застосовуватись з метою покращення механічних характеристик порошкових сталей, зокрема ударної в'язкості та втомної міцності.

В роботі [25] показано вплив ГП на низьколеговану спечену сталь МІМ-8740 (0.55Ni-0.5Cr-0.25Mo). Додаткове пресування спечених зразків відбувалось при температурі 1121°С та 1163°С. Гартування проводилось при температурі аустенізації 885°С, температура відпуску 260 °С – одна година. Результати випробування зразків на розтяг та ударну в'язкість (за методом Шарпі без надрізу) показані в таблиці 1.5.

Таблиця 1.5 – Результати випробування зразків на розтяг та ударну в'язкість після спікання та ГП [25]

Стан матеріалу	Границя пластичності, МПа	Границя міцності, МПа	Відносне видовження, %	Твердість, HV	Ударна в'язкість, Дж/см ²
Спікання	452±58,7	753±64,7	9±2,2	156	49
Термообробка	1159±36	1723±65	2,3±0,6	487	14
ГП (1121°С)	511±72,9	841±66,1	11±2,3	—	103
ГП (1163°С)	474±26,6	830±27,2	10±2,7	216	103
ГП (1121°С)+ТО	1675±36,8	1936±42,7	6±0,6	505	191
ГП (1163°С)+ТО	1674±50,4	1936±56,6	6±0,7	547	189

Відповідно до отриманих даних (табл. 1.5) порошкові сталі після ГП мають практично безпористий стан (99 % щільність), високу міцність та відносне видовження. Проте основний вплив даної технологічної операції є лише зміна щільності, суттєвий стрибок властивостей досягається під час використання комбінації ГП + ТО.

У дослідженні [26] аналізувався вплив різної ступені пористості на механічні характеристики порошкових залізних сталей. На Рисунку 1.4 представлено відношення механічних властивостей, таких як межа міцності, пластичність та ударна в'язкість, до рівня пористості.

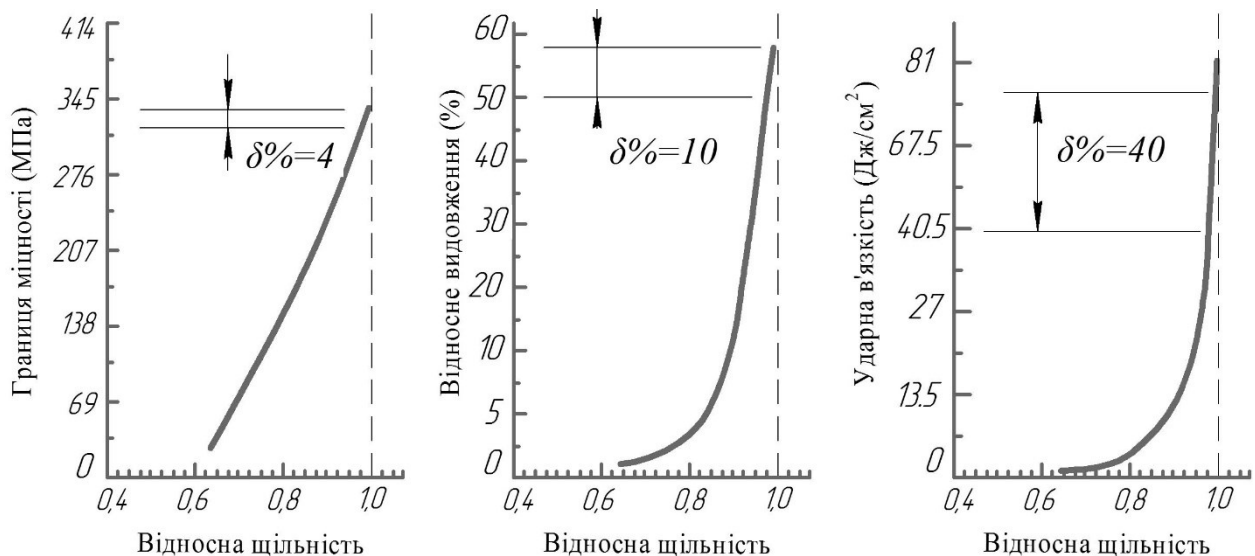


Рисунок 1.4 – Зв'язок між механічними властивостями (межею міцності, пластичністю, ударною в'язкістю) і залишковою пористістю після спікання [26]

Безпористий матеріал має відносну щільність “1”. Нахил лінії на кожному із графіків визначає чутливість параметру до залишкової пористості. Як показано на рисунку 1.4 залишкова пористість 2% впливає на кожен параметр по різному. Наприклад, зниження межі міцності очікується лише на 4%, на 10% знизиться пластичність по відношенню до матеріалу зі 100% щільністю. Проте, найбільш чутливим параметром до залишкових пор є ударна в'язкість. Для матеріалу, який має лише 2% пор, ударна в'язкість знизиться на 40%. Згідно з проведеними експериментальними дослідженнями, виявлено, що ефективність підвищення

властивостей, таких як ударна в'язкість та границя втомної міцності, найвища при видаленні залишкових пор.

У дослідженні [27] аналізувався вплив ізостатичного гарячого пресування (ГП) на механічні характеристики спеченої сталі МІМ 17-4РН. Було використано різну температуру спікання зразків (1260°C та 1285°C), а також різну температуру ізостатичного пресування (1121°C та 1163°C). Параметри для ГП: тиск пресування 103МПа, витримка 4 години. Ударна в'язкість виміряна за методом Шарпі на зразках з V-подібним надрізом. Отримані дані у процесі дослідження показано у таблиці 1.6.

Таблиця 1.6 – Ударна в'язкість сталі МІМ 17-4РН за методом Шарпі на зразках з надрізом [27]

	Ударна в'язкість (V-надріз), Дж/см ²	
	1260°C; 1 година спікання	1285°C; 1 година спікання
Після спікання	5,4	6,8
ГП 1121 °C	24,4	21,7
ГП 1163 °C	17,6	20,3

З таблиці 1.6 зрозуміло, що існує значне збільшення ударної в'язкості для зразків після ГП. Розбіжність у даних для різних температур може бути пов'язана зі збільшенням розміру зерен.

Іншою перевагою використання процесів ГП у технології ІЛП є підвищення геометричної точності деталей. У процесі ізостатичного пресування деталі ущільнюються до теоретичного максимуму, тому градієнт температури в середині печі під час спікання не впливає на різницю щільності деталей, а отже і на геометричну стабільність. Також відомо, що з підвищенням щільності деталей під час ГП покращуються твердість та міцність на розрив, проте особливе значення дана операція набуває при збільшенні динамічних характеристик матеріалу таких як: видовження, втомна міцність, ударна в'язкість [28]. В таблиці 1.7 показано деякі механічні властивості матеріалів ІЛП до та після ГП.

Слід зазначити, що залишкова пористість це лише один із типів мікроструктурних дефектів, що присутні у ІЛП матеріалах. Сторонні включення, у формі оксидів, сульфідів, силікатів та ін. можуть погіршувати механічні властивості, так само, як і залишкова пористість. Велика кількість таких включень, може значно знизити властивості матеріалу після ГП [29].

В роботі [30] проведено дослідження механічних властивостей спеченої корозійностійкої сталі аустенітного класу МІМ-304L. Використовувалися різні типи порошків, отриманих розпиленням у газовому середовищі та у воду (ГР та ВР, відповідно). Вміст кисню для порошків, отриманих розпиленням у воду, складає 0,39%, натомість порошки, отримані розпиленням у газовому середовищі, містять лише 0,07% кисню.

Таблица 1.7 –Механічні властивості матеріалів ІЛП після ГП [28]

№	Назва матеріалу	Щільність, г/см ³	Границя текучості, МПа	Границя міцності, МПа	Відносне видовження, %	Ударна в'язкість, Дж/см ²
1	17-4pH (prealloy) ІЛП	98,51	—	—	—	5,4
2	17-4pH (prealloy) ІЛП + ГП	99,89	—	—	—	9,5
3	17-4pH (masteralloy) ІЛП	92.39	—	—	—	6.8
4	17-4pH (masteralloy) ІЛП + ГП	100	—	—	—	20.3
5	F2886 (F75) ІЛП	95	552	897	15	—
6	F2886 (F75) ІЛП + ГП	100	552	897	20	—
7	F562 ІЛП	95	379	758	30	—
8	F562 ІЛП+ГП	100	345	793	60	—
9	Ti-6Al-4V ІЛП	97	869	910	13,5	—
10	Ti-6Al-4V ІЛП + ГП	100	958	980	13,0	—

Встановлено, що міцність на розрив для порошків ВР, спечених при температурі 1397°C, схожа до міцності для порошків ГР, спечених при 1410°C.

Проте, відносне видовження матеріалу з порошку ГР значно перевищує порошок ВР. Границя втомної міцності складала приблизно 300МПа для порошку ВР та 310МПа для порошку ГР. Отримані результати дещо менші, ніж для кованих сталей схожого хімічного складу.

Наявність залишкової пористості в ІЛП сталях впливає не лише на міцність та пластичність, але й на ударну в'язкість. Ударна в'язкість для сталей ІЛП регламентується тільки для зразків без надрізу (MPIF Standart 59, переріз 5мм x 10мм). Натомість, даний показник для кованих та прокатаних сталей зі 100% щільністю, у довідниках приводиться тільки для зразків з надрізом. В основному, це пов'язано з залишковою пористістю, яка присутня у ІЛП сталях [6].

У роботі [6] проведено порівняння ударної в'язкості спеченої порошкової та кованої сталі 17-4РН. Для вимірювання використовували зразки з розмірами 5x10x55мм та 10x10x55мм, отримані після спікання і термічної обробки (з параметрами H900). Експериментальні дослідження показують, що зниження ударної в'язкості для зразків, виготовлених за допомогою ІЛП, відбувається головним чином через залишкову пористість та розміри зерен.

Спечені зразки з надрізом мають значно нижчі значення ударної в'язкості порівняно зі зразками без надрізу, що вказує на чутливість до дефектів. Так, за відсутності надрізу, ковані зразки лише деформуються, без втрати своєї цілісності, а спечені руйнуються. Дане дослідження підтверджує значний вплив залишкової пористості на здатність спечених матеріалів, отриманих за допомогою ІЛП, чинити опір ударному навантаженню [45].

В таблиці 1.8 приведено значення ударної в'язкості матеріалів ІЛП для зразків з надрізом та без надрізу по методу Шарпі [2].

Таблиця 1.8 – Значення ударної в'язкості за методом Шарпі для матеріалів ІЛП [6, 36, 45]

Тип сплаву	Тип тестового зразка	Хімічний склад	Енергія удару, Дж/см ²
Корозійностійкі сталі			
17-4 PH	V-подібний надріз	Fe-Cr-Ni-Cu-Nb-Si	16
	Без надрізу 10 x10мм		70
316L	V-подібний надріз	Fe-Cr-Ni-Mo-Mn	30
	Без надрізу 10 x10мм		190
410	V-подібний надріз	Fe-Cr-C	44
Низьколеговані сталі			
MIM-2200	Без надрізу 10 x10мм	Fe-Ni-Mo-<C	135
MIM-2700	V-подібний надріз		48
MIM-2700	Без надрізу 10 x10мм	Fe-Ni-Mo-<C	175
MIM-4140	U-подібний надріз	Fe-Cr-Mn-Mo-C	17
MIM-4140 (гартування)	U-подібний надріз		10
MIM-4605	V-подібний надріз	Fe-Ni-Mo-C	14
MIM-4605	Без надрізу 10 x10мм		70
MIM-4605 (гартування)	Без надрізу 10 x10мм		55

Як можна помітити з таблиці 1.8 існує велика різниця між ударною в'язкістю зразків з надрізом та без надрізу. Також даний показник зменшується після гартування. Сталі з низьким вмістом вуглецю мають порівняно високу ударну в'язкість, проте низьку твердість, що обмежує їх використання.

В таблиці 1.9 продемонстровано вплив зниження рівня пористості у порошковій сталі Fe-Ni-Mo-Cr на її механічні характеристики [14]. Для отримання високої щільності заготовки були подвійно пресовані та подвійно спечені при температурі 1120 °C з витримкою 30 хв. Очевидно, що зниження рівня пористості від 5% до 0 призводить до підвищення всіх механічних показників матеріалу, зокрема варто відзначити значне зростання коефіцієнта тріщиностійкості на 40% та ударної в'язкості на 300%.

Таблиця 1.9 – Механічні характеристики подвійно пресованої та спеченої сталі Fe-1.8Ni-0.5Mo-0.5C [14]

Пористість, %	Щільність, г/см ³	Модуль Юнга, ГПа	Границя пластичності, МПа	Границя міцності, МПа	Відносне видовження, %	Ударна в'язкість, Дж/см ²	Коеф. тріщино-стійкості, МПа√м
0	7,9	190	590	800	19	12	65
5	7,4	180	425	610	5	4	38
10	7,1	145	370	460	3	4	28
16	6,6	110	280	350	2	3	19

У таблиці 1.10 зведені міцності на розтяг матеріалів Catamold®. Вироби, отримані з даного матеріалу, мають високу міцність на розтяг порівняно з матеріалами, отриманими технологіями порошкового пресування [2, 36].

Таблиця 1.10 – Міцність на розтяг виробів, отриманих з матеріалів Catamold® [2, 36]

Catamold®	4605	FN0205	4340
Після спікання	600 МПа	380 МПа	700 МПа
Після термообробки	1300 МПа	800 МПа	1450 МПа

Даний результат показує, що матеріали ІЛП можуть мати високу міцність на розтяг, яка підвищується більш ніж в 2 рази після термічної обробки.

Зразки з матеріалу МІМ-4340 мають високу якість поверхні після спікання, з мінімальними порами на поверхні та всередині, хоча загальна пористість становить 4%. З літературних джерел для кованої сталі SAE4340, втомна міцність на згин (10^6 циклів) після термообробки складає близько 660 МПа. Для спечених сталей МІМ-4340 границя втомної міцності склала 500 МПа [11].

На ударну в'язкість сильно впливають не лише щільність спеченого матеріалу, але й його температура та тривалість спікання (рис. 1.5) [25].

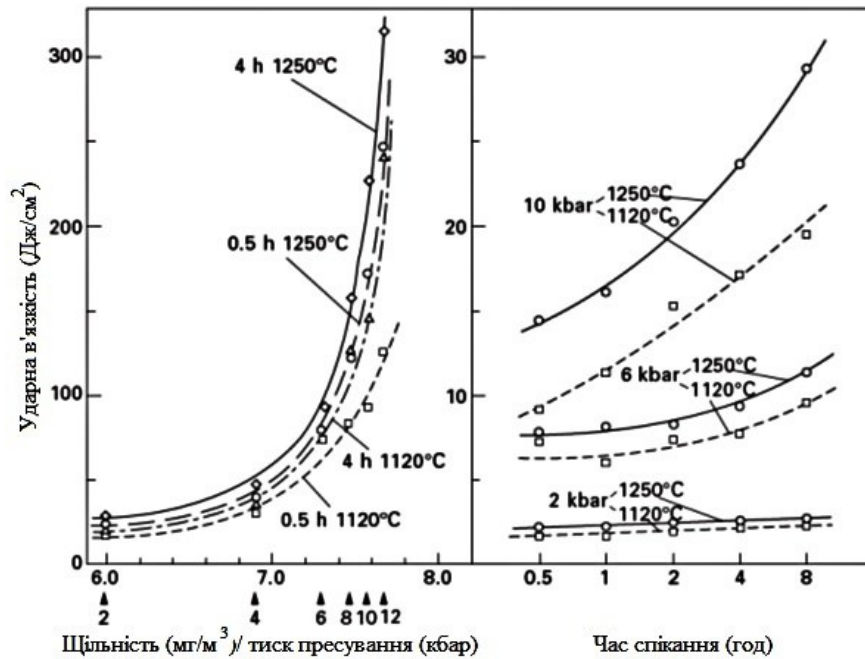


Рисунок 1.5 – Ударна в'язкість (без надрізу) для чистого спеченого заліза як функція від щільності та часу спікання [25]

1.5 Вплив технологічних параметрів процесу на властивості ІЛП матеріалів

1.5.1 Інжекційне лиття порошкових сумішей

Якісний виливок повинен мати однорідний розподіл порошку у зв'язувальній речовині, а його поверхня повинна бути високої якості без дефектів [36]. Важливо уникати утворення лінійних з'єднань потоків матеріалу або розташовувати їх на нечутливих ділянках деталі. Однак на практиці процес формування потоку суміші під час заповнення форми визначається складною взаємодією кількох параметрів, серед яких: тиск, температура прес-форми та циліндра, швидкість впорскування тощо [36].

Висока швидкість потоку розплавлених гранул, а також різка зміна траєкторії їх руху можуть призвести до сегрегації порошку і в'язучої речовини. Це може призвести до градієнта щільності та неоднорідної усадки деталей під час спікання.

Такі типи дефектів можуть з'являтися в місцях, які піддавались значному зсуву, зі швидкістю вищою за критичну.

Розпад полімеру у зв'язці може бути причиною зникнення прошарку пластифікатору між частинками порошку, що призводить до утворення конгломератів, які після спікання є причиною утворення локально-неоднорідного ущільнення. При низькій швидкості потоку суміші, близькій до нуля, може викликати ефект «зависання потоку». Розплавлений фідсток ніби застигає, що негативно впливає на структурну цілісність виливка. У продукті інжекційного лиття можуть навіть виникати залишкові напруження, внаслідок градієнтів температур та не вірно підбраного високого тиску впорскування, що виявляються на наступних етапах видалення зв'язки, спричиняючи тріщини та деформації [31].

1.5.2 Видалення зв'язувальної речовини (дебайдинг)

Сировина для ІЛП представляє собою суміш зв'язки (полімеру) та металевого порошку, що робить суміш придатною для лиття на інжекційних машинах. Необхідною умовою для полімеру є легкість його видалення без руйнування геометрії деталі.

Як правило, зв'язувальна речовина складається з двох основних компонентів. Перший компонент повинен легко видалятися з деталі при низькій температурі, це створює відкриту пористу систему для видалення іншого компонента. Друга складова зв'язки, скріплює частинки порошку між собою до того, поки температура буде достатньо високою для початку утворення дифузійних зв'язків між металевими частинками [31]. Таким чином, полімерні зв'язки другого компонента поступово змінюються на металеві, а полімер видаляється з деталі термічним шляхом. Інші компоненти додаються до зв'язки для змочування поверхні порошку, а також створення зв'язку між двома компонентами [31].

Два основних компонента потребують дві окремі операції видалення зв'язки (дебайдинг). Їх, зазвичай, називають первинний та вторинний дебайдинг. Всі компоненти зв'язки повинні бути видалені на початку нагріву. Температура

спікання набагато вища, ніж температура термічного розкладання полімеру. Тому, будь-які залишки полімеру, які присутні у матеріалі під час нагріву до високих температур, можуть привести до внутрішнього тиску та руйнування деталі [31].

Однією із найпоширеніших готових сумішей для ІЛП є система Catamold, виробник компанія BASF, Німеччина. Дана система зв'язки складається з двох основних компонентів: (а) поліоксиметилен (POM), також відомий як поліацеталь і поліформальдегід, а також (б) поліетилен (C_2H_4)_n. Поліацеталь, який має формулу $(-H_2-C-C-)_n$, розкладається на формальдегід ($H_2-C=O$) у парах нітратної кислоти (HNO_3) у діапазоні температур від 100°C до 140°C та залишає за собою поліетилен. Каталітичне розщеплення поліформальдегіду проходить нижче температури плавлення, тому зв'язка залишається жорсткою, забезпечуючи стабільність геометрії форми. Перший патент на видалення зв'язки (поліацеталю) у парах кислот був виданий у 1991 році US№5043121 “Process for removing polyacetal binder from molded ceramic green bodies with acid gases”[32].

В таблиці 1.11 наведено основні фізичні характеристики компонентів зв'язки Catamold, BASF та їх орієнтовна процента кількість у зв'язці [32].

Таблиця 1.11 – Фізичні характеристики компонентів зв'язки Catamold [32, 33]

Назва компоненту	Абревіатура	Щільність ISO 1133, г/см ³	Температура плавлення, °C	Молекулярна вага, г/моль	Відносна кількість у зв'язці, %
Поліетилен	PE	0,918	108	від 50000 до 250000	15%
Поліацеталь	POM	1,41	166	від 10240 до 129300	85%

Для каталітичного дебайдингу найчастіше використовується чиста азотна кислота (HNO_3 , 100%). Незважаючи на її високу окислювальну активність, пари кислоти не реагують з більшістю поширених порошків, таких як Fe, Ni, Cr, Mo, Si, Ti, WC, Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 та ін. [34].

В технології ІЛП, деформація деталей вважається однією з ключових проблем, яка має суттєвий вплив на кінцеві характеристики отриманих спечених виробів. В результаті проведених досліджень встановлено, що основною причиною деформації під час термічного видалення зв'язки є в'язка повзучість матеріалу [31]. У іншому дослідженні [34] вказано, що частинки порошку, які мають сферичну форму, проявляють значно менший опір деформації під час спікання порівняно з частинками неправильної форми. Крім того, виявлено, що опір деформації збільшується при зменшенні середнього розміру порошку. Інше дослідження [35] підкреслює, що нерівномірна усадка зразків може наростати внаслідок нерівномірності щільності матеріалу через локальний градієнт температур та вплив сил гравітації.

1.5.3 Спікання

Спікання матеріалів ІЛП має свої особливості. Для отримання складної геометричної форми деталей, використовується суміш порошку з великою кількістю полімеру (близько 60% по об'єму), що призводить до значної усадки під час спікання (від 16 до 22%). Також, на відміну від класичної порошкової металургії для ІЛП, як правило, використовуються набагато дрібніші порошки (від 1 до 10 мкм), що значно збільшує сумарну поверхневу енергію та інтенсифікує спікання на початковому етапі. Проте, це також збільшує схильність до окислення, тому атмосфера спікання відіграє важливу роль під час спікання матеріалів ІЛП [36].

Серед технологічних параметрів процесу спікання, які значно впливають на властивості виробів можна виділити наступні:

- температура спікання;
- швидкість нагріву;
- витримка за максимальної температури;
- атмосфера спікання.

В роботі [27] досліджували вплив захисних газів під час спікання на властивості корозійностійкої ІЛП сталі 17-4РН. Порошок представляє собою суміш

легуючих елементів та порошку карбонільного заліза. Сировина виготовлена на фірмі BASF, Німеччина. Зразки спікались у робочих газах: азот, водень а також у вакуумі. У ході дослідження було встановлено, що зразки матеріалу, які спікались при парціальному тиску азоту мають найменшу щільність ($7,29 \text{ г/см}^3$).

На рисунку 1.10 представлена фрактографія зламу зразків матеріалу спечених у азоті. Атмосфера азоту реагує з легуючими компонентами, формуючи нітриди хрому. У свою чергу, нітрид хрому виступає у ролі дифузійного бар'єру, який затримує процеси спікання та ущільнення. Як бачимо на рисунку 1.6 зразки спеченого матеріалу мають значний вміст сторонніх включень зокрема оксидів кремнію та хрому. Такі включення здатні знижувати механічні властивості, зокрема пластичність матеріалу. Для інших зразків, які спікались у водні та вакуумі, щільність зразків склала близько $7,66 \text{ г/см}^3$ та $7,62 \text{ г/см}^3$ відповідно. Найкращі механічні властивості для матеріалу ІЛП 17-4РН були отримані під час спікання у водні.

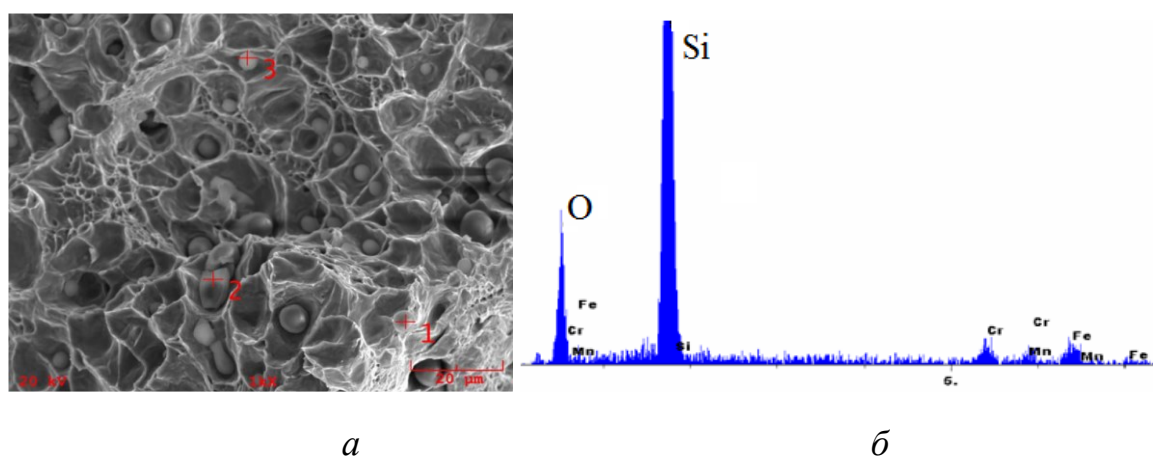


Рисунок 1.6 – Фрактографія зламу зразків матеріалу ІЛП 17-4РН, спечених у атмосфері азоту (а) та хімічних аналіз сторонніх включень на поверхні зламу (б) [27]

1.6 Висновки до розділу 1

Поєднання інжекційного лиття полімерів та спікання металевих порошків відкриває нові можливості для отримання точних деталей складної геометричної форми у великій кількості. Такі механічні властивості сталей ІЛП як гранична

міцність на розрив, модуль Юнга та твердість можна прирівняти до кованих сталей (відповідного хімічного складу), проте динамічні характеристики (ударна в'язкість, відносне видовження, втомна міцність) значно поступаються відповідним кованим матеріалам. Для спечених матеріалів ІЛП слід виділити наступні чинники, які негативно впливають на вище вказані параметри:

- залишкова пористість (величина залишкової пористості, форма та розмір пор);
- окисли (особливо, у випадку легування такими елементами як Cr, Mn, Si);
- неоднорідність хімічного та фазового складу, розподіл легуючих елементів;
- залишкові напруження після спікання та термообробки (мікро- та макронапруження);
- мікроструктура (розмір, стан границь зерен).

Тому метою роботи є підвищення фізико-механічних властивостей деталей складної форми, що виготовляються за технологією ІЛП із низьколегованих сталей шляхом встановлення впливу хімічного складу вихідних порошків, технологічних параметрів процесів формування, видалення зв'язки, спікання та термообробки на структурно-геометричні характеристики (розмір зерна, пористість), міцність, пластичність, твердість, ударну в'язкість матеріалу виробу.

Постановка задачі дослідження:

1. Визначити вплив хімічних та фізичних властивостей порошків Catamold8740 та PolyPOM8740 на процеси ущільнення та формування мікроструктури та фазового складу порошкового матеріалу під час формування та спікання в умовах промислового виробництва та на виробничому обладнанні.

2. Встановити вплив параметрів процесів лиття, видалення зв'язки та спікання на величину залишкової пористості, розмір пор, розмір зерна та визначити можливі шляхи підвищення щільності та механічних властивостей матеріалу виробів із порошків Catamold8740 та PolyPOM8740.

3. Встановити взаємозв'язок між технологічними параметрами процесів виготовлення і наступної термообробки та механічними властивостями спечених низьколегованих сталей ІЛП.

4. Визначити вплив фазового складу, чистоти границь зерен, залишкової пористості та форми і розміру пор, напружено-деформованого стану спеченого матеріалу із суміші порошків Catamold8740 та PolyPOM8740 на ударну в'язкість та надати рекомендації щодо вдосконалення технології виготовлення відповідальних важко навантажених деталей з підвищеними механічними властивостями.

2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ЩОДО ВІДПРАЦЮВАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ДЕТАЛЕЙ СКЛАДНОЇ ФОРМИ ІЗ ПОРОШКІВ Catamold8740 ТА PolyPOM8740

2.1 Хімічний склад вихідних порошків вказаних виробником

Оскільки властивості порошків переважно впливають на швидкість і повноту процесів ущільнення під час формування та спікання, технологічні параметри цих процесів, а так ж в зв'язку з тим, що постачальники порошків завжди вказують властивості порошків в певному діапазоні, під час зберігання порошки можуть змінювати свої властивості, то важливо для встановлення причин низьких механічних властивостей матеріалу спечених виробів складної форми визначити реальні структурно-геометричні характеристики та неоднорідність хімічного складу вихідних порошків.

У якості вихідних матеріалів використано фідсток сталі AISI8740: Catamold 8740, виробництво фірми BASF, Німеччина; PolyPOM8740 виробництва фірми PolyMIM, Німеччина.

Таблиця 2.1 – Хімічний склад матеріалів Catamold8740 та PolyPOM8740 [46]

Хімічний склад обох матеріалів представлений у таблиці 2.1.

Матеріал	C, мас. %	Cr, мас.%,	Mo, мас.%,	Ni, мас. %	Mn, мас.%,	Si, мас. %	Fe, мас. %
Catamold8740	0.45- 0.55	0.40- 0.60	0.25-0.40	0.50-0.80	≤0.1	0.3- 0.55	Залишок
PolyPOM8740	0.45- 0.55	0.40- 0.60	0.25-0.40	0.50-0.80	≤0.1	0.3- 0.55	Залишок

2.2 Інжекційне лиття

Виготовлення пробних зразків проведено на інжекційному термопластавтоматі Power 250/50 виробництва компанії Engel, Австрія, використовуючи модифікований інжекційний циліндр для обробки сумішей ІЛП діаметром 25 мм.

В якості тестових виливків використовувались деталі у формі паралелепіпедів з розмірами: 66,7x12x6 (мм). На рисунку 2.1 показано зовнішній вигляд виливки, яка складається з центрального ливника та розвідних каналів.



Рисунок 2.1 – Тестові відливки з розвідними ливниковими каналами

Місце впорскування знаходиться на торці виливки, що дозволяє уникнути впливу додаткових концентраторів напруги під час вимірювання механічних характеристик.

Параметри процесу виготовлення тестових зразків були наступні: температура інжекційного циліндру – 160-190 °С; температура прес-форми – 130 °С; тиск впорскування та тиск підживлення - 900 бар; швидкість впорскування – 15 см³/с; час витримки для підживлення був 5 секунд; час виділений для охолодження – 10 секунд; а тиск протидії становив 100 бар. (параметри надані у специфікації виробника і є стандартними).

2.3 Видалення зв'язки

Процес каталітичного видалення зв'язки був проведений за допомогою обладнання від компанії ELNIK, США - піч CD3045. Для початкового видалення пластифікатора (поліацеталю) використовували пари азотної кислоти ($\text{HNO}_3 > 98\%$) за температури $115\text{ }^\circ\text{C}$, згідно рекомендацій виробника матеріалу. Процес вважається завершеним, якщо втрата ваги деталей становить не менше 10,5%.

Параметри процесу каталітичного видалення зв'язки включають: температура камери, яка була встановлена на рівні $115\text{ }^\circ\text{C}$; час витримки перед початком подачі кислоти – 1 година; тривалість дебайдингу – 15 годин; швидкість подачі кислоти у камеру – 2,4 мл/хв; швидкість подачі азоту – 50 л/хв; та швидкість обертання вентилятора камери – 1700 об/хв (параметри надані у специфікації виробника і є стандартними).

На рисунку 2.2 показана схема проведення процесу видалення зв'язувальної речовини (дебайдинг). Вироби розташовуються в печі на спеціальних пластинах. Щоб забезпечити ефективне перемішування газової суміші, піч оснащена вентилятором. Невелику кількість каталізатора дозується і подається в піч за допомогою насоса, після чого каталізатор випаровується в керамічній або металевій чаші. Азот використовується, як транспортний газ для видалення продуктів розкладання. Для лабораторної печі об'ємом 50 літрів потрібно приблизно 40 г на годину азотної кислоти та 500 літрів на годину азоту.

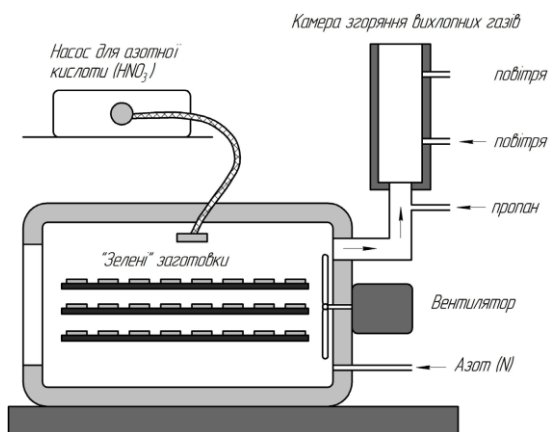


Рисунок 2.2 – Схема видалення зв'язки в печі каталітичного дебайдингу

2.4 Спінання

Процедура спінання була виконана за допомогою горизонтальної вакуумної печі МІМ3045 виробництва компанії ELNIK, США. На рисунку 2.3 зображено режим спінання деталей, отриманих ІЛП.

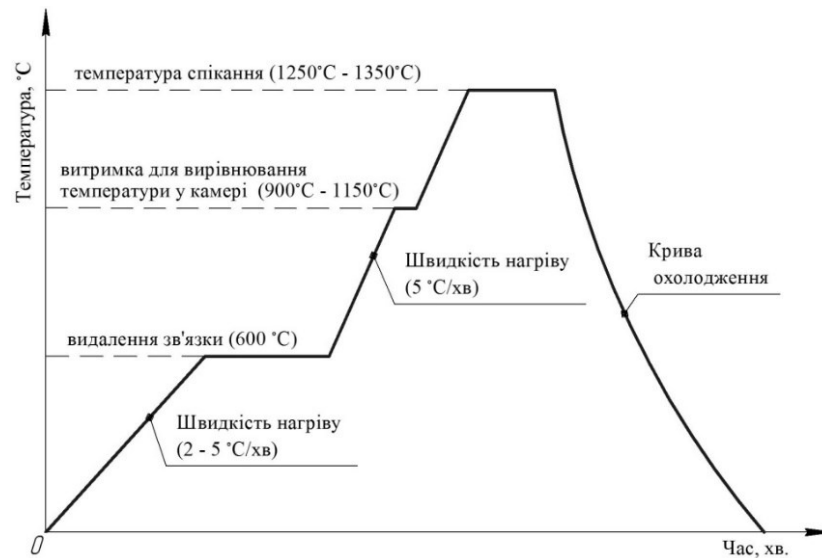


Рисунок 2.3 – Типовий графік спінання деталей ІЛП

У сучасних печах, використовуваних для технології ІЛП, проводиться термічне видалення зв'язки при температурі $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$, яке комбінується з операцією спінання, що економить час і ресурси.

2.5 Термообробка

Термообробка деталей здійснюється для покращення механічних властивостей виробів (твердість, міцність, зносостійкість). Нагрів під аустенізацію відбувався в соляній ванні ($\text{NaCl } 75\%$; $\text{KCl } 25\%$), температура нагріву 850°C , час витримки 2-7хв. (в залежності від товщини деталі). Охолодження у селітрі (NaNO_3 ; NaNO_2 ; KNO_3), температура охолодження для дрібних деталей 170°C , для крупногабаритних деталей $280^{\circ}\text{C} - 320^{\circ}\text{C}$. Операція відпуску проведена у камерній печі з витримкою 60хв.

2.6 Ізостатичне пресування

Пресування тестових деталей здійснено після попереднього спікання на газостаті QIH-15 (AVURE, Швеція). В таблиці 2.4 вказано технологічні параметри, згідно яких було проведено операції попереднього спікання зразків з наступним гарячим ізостатичним пресуванням.

Таблиця 2.4 – Технологічні параметри процесів спікання та ГІП

№	Параметр	Спікання	ГІП
1	Температура, °C	1340	1050
2	Швидкість нагріву, °C/хв.	2	1
3	Парціальний тиск, атм.	0.394	1000
4	Час витримки, хв.	30	150
5	Атмосфера у камері	азот	аргон

У якості робочого тіла для передачі тиску у газостаті використовується газ аргон (99,998%) у зв'язку з тим, що даний газ не здатен до дифузії у металах.

2.7 Вимірювання щільності

З міркувань того, що у сталей ІЛП залишкова пористість не перевищує 5%, пори взаємно не пов'язані. Щільність таких матеріалів можна виміряти згідно зі стандартом ISO 3369. Зазначений метод базується на вимірюванні щільності матеріалів шляхом розрахунку на основі вимірювань ваги деталей у повітрі та у дистильованій воді.

2.8 Вимірювання ударної в'язкості

Стандарт ASTM Standard E23 (тип A) [37], широко відомий у довідковій літературі для кованих сталей, передбачає використання тестових зразків розміром 10x10x55 мм із V-подібним надрізом, глибиною 2 мм та кутом 45° . Пористість матеріалів ІЛП становить 2-5%, що може бути порівняне з кованими сталями із 100% щільністю. Дослідження показують, що стандарт ASTM з надрізом забезпечує більш стабільні результати з коефіцієнтом розбіжності $\pm 11\%$ [6]. Таким чином, використання ASTM Standard E23 є обґрунтованим для сталей ІЛП. Концентратор напруг виконаний методом фрезерування згідно з рисунком 2.4.

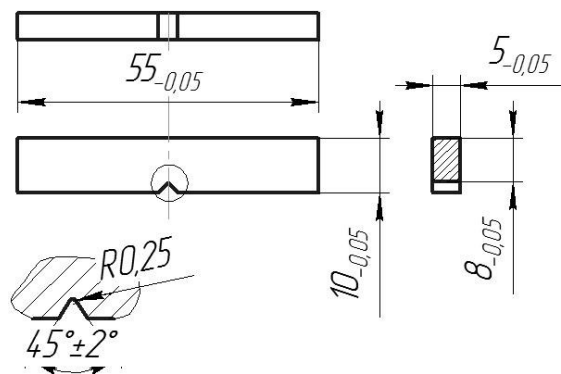


Рисунок 2.4 — Приклад тестових зразків для визначення ударної в'язкості

Для оцінки ударної в'язкості за методом Шарпі використовувалась маятникова копра, яка відповідає вимогам ДСТУ 3669-97. Швидкість руху маятника в момент удару становила $5 \pm 0,5$ м/с, а номінальна потенційна енергія маятника дорівнювала 50 Дж [38].

2.9 Дослідження мікроструктури матеріалів. Вимірювання розмірів зерен

Дослідження мікроструктури сталей зразки запресовували в обойму з бакеліту для отримання плоскопаралельної поверхні та шліфували на папері SiC

різної зернистості (від P400 до P2500). Після цього зразки полірували на суспензії Al_2O_3 з розміром зерен 0,05 мкм. Для виявлення структури з метою вимірювання розмірів зерен використовували реактив- 3% розчин азотної кислоти в спирті, час травлення - 10 с. Отриманий мікрошліф знімали на оптичному мікроскопі «MeijiTechno» при збільшеннях від x50 до x500. Для визначення ціни поділки використовували об'єкт мікрометр, відзнятий при збільшеннях за яких проводили зйомку. Вимірювання розмірів зерен ферито-перлітної сталі проводили методом січних за стандартом ASTM E112 у програмі ImageJ Pro.

Для проведення локального мікрорентгеноспектрального аналізу, оцінки однорідності розподілу добавок лігатури та неметалевих включень (оксидів тощо) непротравлені шліфи знімали на растровому електронному мікроскопі РЕМ 106И (Україна) з приставкою Oxford x-act (США).

2.10 Рентгенівський флуорисцентний аналіз

Для визначення хімічного складу вихідних порошків використовувався метод рентгенівської флуоресценції з аналізатором хімічного складу Expert 3L. В цьому методі атоми об'єкта дослідження збуджуються рентгенівським, гамма- або іонізуючим випромінюванням. При взаємодії атомів матеріалу з випромінюванням високої енергії, електрони, розташовані близько до ядра атома, вилітають зі своїх орбіт. Це призводить до того, що електрони з більш високих енергетичних орбіталей займають їхнє місце, при цьому вони виділяють фотони - характеристичне флуоресцентне випромінювання. Іншими словами, відбувається емісія випромінювання з меншою енергією, ніж та, яку поглинуто.

Аналізуючи положення максимумів у спектрі випромінювання, можна провести якісний елементарний аналіз такого спектру флуоресценції. За величиною цих максимумів і використовуючи еталонні зразки, можна виконати кількісний аналіз.

2.11 Рентгенофазовий аналіз та визначення залишкових напружень

Рентгеноструктурні дослідження зразків проводили в мідному випромінюванні з довжиною хвилі $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 0,154187$ нм на дифрактометрі Ultima IV фірми “Rigaku” (Японія) за розподілом інтенсивності ($I_{\mathbf{q}}||$) вздовж дифракційного вектора ($\mathbf{q}$) на « $\theta-2\theta$ » дифрактограмах із кроком зйомки по $2\theta - 0,04^\circ$ та витримкою 1 с. [45].

Дифрактограми оброблялися з використанням пакету програм RIR та Рітвельда в програмному забезпеченні PDXL. Положення кутів і ширина піків інтенсивності від фаз на рентгенограмах використовували для оцінки залишкових напружень I та II роду. Макронапруження фазових складових розраховували за зсувом дифракційних максимумів за формулою Гука:

$$\sigma = \varepsilon(-E/\mu),$$

де ε – відносна деформація;

E – модуль пружності I роду;

μ – коефіцієнт Пуассона[45].

Дані для визначення розмірів областей когерентного розсіювання (ОКР) та величини мікронапружень отримували за методом Вільямсона – Холла. За формулою Селякова-Шеррера розраховували розмір ОКР (D):

$$D = \lambda / (\beta \times \cos \theta).$$

Мікронапруження (мікродеформацію) розраховували за законом Гука:

$$\varepsilon_{\text{мікро}} = \Delta d/d = (\beta/4) \operatorname{ctg} \alpha.$$

Для спостереження утворення структурної неоднорідності було використано метод сканування оберненого простору, що базується на вимірюванні інтенсивності (I_{hkl}) інтерференцій hkl для різних положень зразка.

2.12 Визначення твердості та міцності на розтяг

Метою визначення однорідності розподілу легуваних домішок та виявлення структурних неоднорідностей в мікрооб'ємах проводили вимірювання мікротвердості за методом Віккерса за ДСТУ ISO 6507-3:2008 [39].

Механічні випробування на розтяг зразків спечених матеріалів проводились при кімнатній температурі з використанням універсальної розривної машини 1958 У-10-1. Дослідження проводились згідно стандарту ДСТУ ISO 6892-1:2019 Металеві матеріали. Випробування на розтяг [40].

Тестування на розтягнення вважається одним з найбільш фундаментальних та широко використовуваних методів випробувань. Характеристики, отримані в результаті таких експериментів, дозволяють оцінити міцність і пластичність матеріалу при статичних навантаженнях і є ключовими при проведенні розрахунків на міцність компонентів машин та конструкційних елементів.

У даному дослідженні застосовані стандартизовані методики для вивчення структури та характеристик матеріалів.

Застосовані методики є адекватними для ефективного контролю процесів виробництва матеріалів із заданою структурою та властивостями, а також для формування чітких висновків.

3 ВПЛИВ ХІМІЧНИХ ТА ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОРОШКІВ НА ФОРМУВАННЯ МІКРОСТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОРОШКОВОЇ СТАЛІ

3.1 Аналіз фізико-хімічних властивостей вихідних порошків

На анізотропію усадки деталей під час спікання впливають реологічні властивості в'язучих систем, гранулометричний склад вихідних порошків, температура спікання, сила тяжіння. Фізичні властивості порошків суттєво впливають на в'язкість суміші, на процес спікання та механічні властивості спечених ІЛП деталей. Проте, у специфікації до гранул для лиття надається лише хімічний склад, густина та механічні властивості готового виробу. Тому в роботі були вирішено дослідити фізичні та хімічні властивості порошків однієї марки (сталь AISI 8740), проте різних виробників: Catamold8740 (фірма BASF, Німеччина) та PolyPOM8740 (фірма PolyMIM, Німеччина). Ця сталь відноситься до низьколегованих бюджетних сталей, де сумарна кількість легуючих компонентів не перевищує 3%. Загальний хімічний склад обох матеріалів представлений у Розділі 2, таблиці 2.1. На зображеннях з електронного мікроскопу було проведено кількісний металографічний аналіз (рис.3.1).

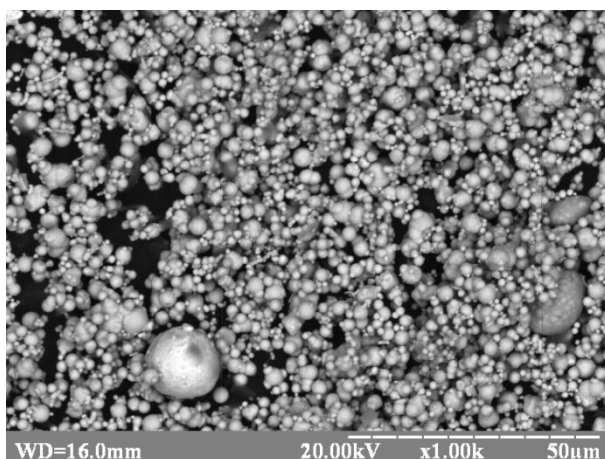
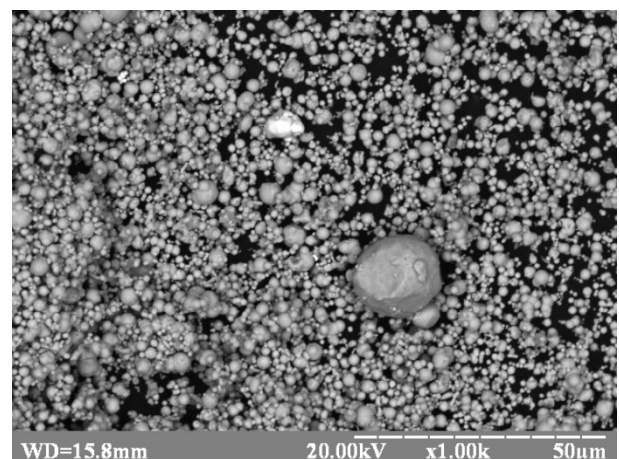
*a**б**a* – Catamold8740; *б* – PolyPOM8740

Рисунок 3.1 – Мікроструктура порошків

Частинки порошків карбонільного заліза мають сферичну форму, що забезпечує високу текучість порошку і дозволяє щільно укласти частинки в литому зразку. Розміри частинок знаходяться в діапазоні від 0,5 до 2 мкм, для PolyPOM8740, і 0,5-5 мкм Catamold8740. Порошки лігатури виготовляють методом розпилення у газовому середовищі, що забезпечує їх переважно сферичну форму (рис. 3.1). Легуючі компоненти введено у вигляді крупних частинок, розміром до 40 мкм.

Результати вимірювань середнього розміру частинок карбонільного заліза та їх розподіли за розмірами представлені на рисунку 3.2. Для аналізу розміру порошку використовували програму ImageJ 1.48V (США).

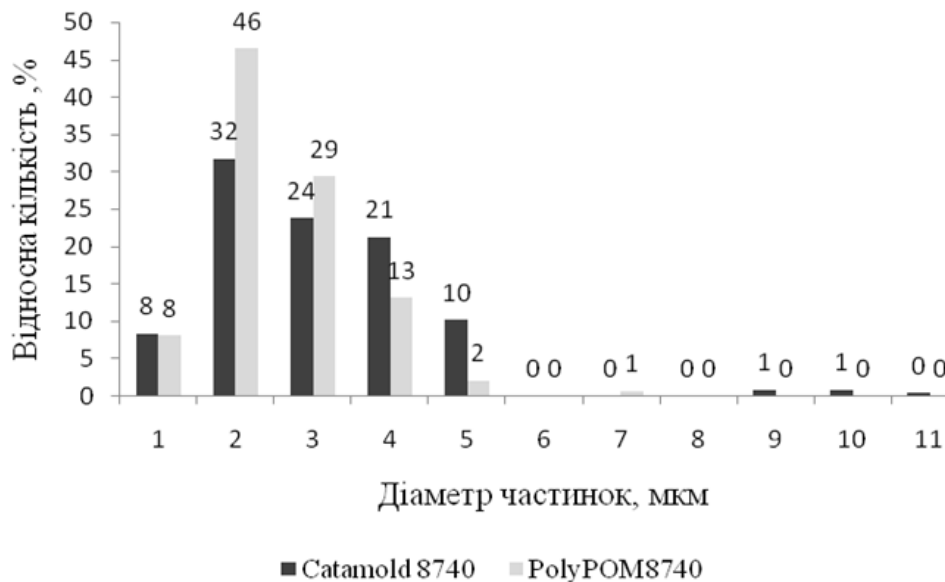


Рисунок 3.2 – Гістограма розподілу порошків за розміром

З рисунку 3.2 отримано фізичні характеристики сумішей порошків двох виробників, а також статистичні параметри розсіювання за розміром (табл. 3.1).

Як видно з таблиці 3.1 порошки Catamold8740, на відміну від PolyPOM8740 мають вищий коефіцієнт варіації, що характеризує широту розподілу частинок за розмірами.

Таблиця 3.1 – Статистичні параметри розсіювання частинок порошку за розміром

Назва параметру	Catamold8740	PolyPOM8740
Середній розмір, мкм	2,94	2,13
Максимальний розмір, мкм	19,35	13,67
Мінімальний розмір, мкм	0,58	0,56
Медіана, мкм	2,4	1,9
Стандартне відхилення, σ	2,67	1,25
Коефіцієнт варіації, C_v	91%	58%

Різний фракційний склад частинок буде визначати щільність укладання під час лиття, завдяки тому, що частинки дисперсної фракції щільно укладаються між пустотами, створюваними частинками крупної фракції. Менші частинки порошку PolyPOM8740 забезпечують більш високу ефективність ущільнення під час лиття та подальшого спікання, ніж Catamold8740 [41], що може бути пов'язано з локально-неоднорідним ущільненням порошків, а також з розміром і хімічним складом введених легуючих компонентів. Проте, зменшення розміру частинок порошку негативно відображається на реологічних властивостях вихідної суміші. Зниження в'язкості формуючої суміші, зі зменшенням розмірів порошків, призводить до структурних дефектів під час інжекційного формування виливків [2], [36]. Тому в даному розділі буде більш детально розглянуто вплив гранул Catamold8740 на формування структури і властивостей сталі, отриманої ІЛП.

За результатами локального мікрорентгеноспектрального аналізу матеріал Catamold8740 містить у своєму складі порошок Ni з середнім розміром частинок 2 мкм (рис. 3.3) та лігатури: Fe - Cr; Fe – Mo; Fe – Si (табл.3.2).

Введення дисперсного нікелю (≤ 5 мкм) пов'язано з тим, що він не утворює міцні оксидні плівки, на відміну від Cr, Si та Mo.

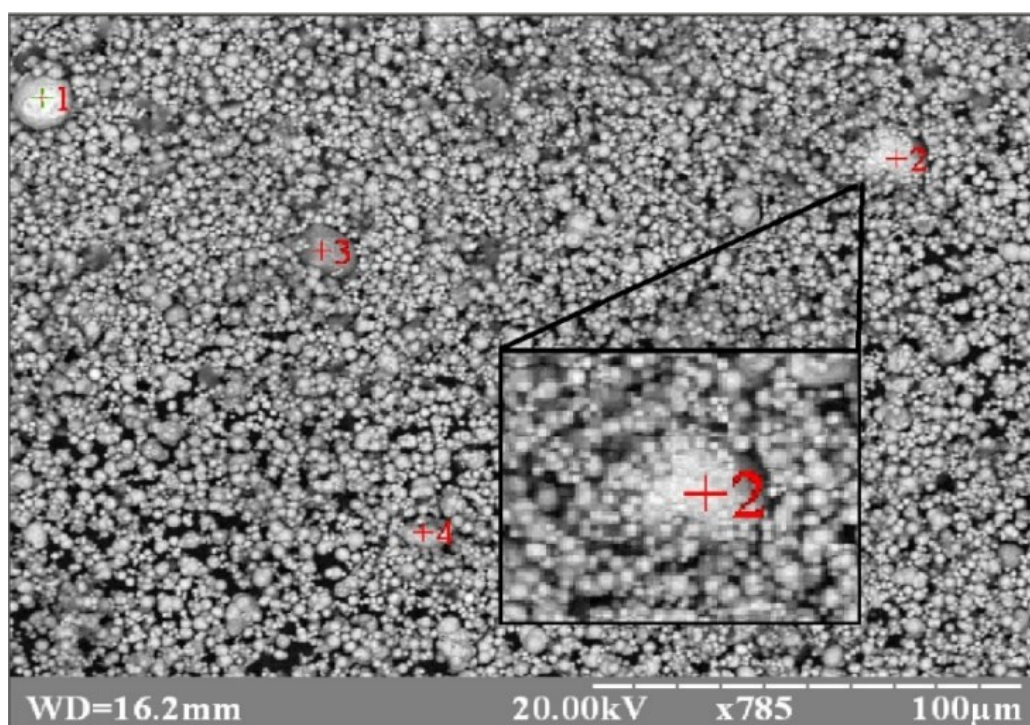


Рисунок 3.3 – Мікрознімок порошку нікелю (точка 2) у суміші
Catamold 8740

Таблиця 3.2 – Хімічний склад та розміри порошоків лігатур у суміші
Catamold 8740

Хімічний елемент	Fe, мас.%	Cr, мас.%	Mo, мас.%	Si, мас.%	Розмір частинок порошку, мкм
Fe-Cr					
Максимальне значення	59,8	52,5	0,2	0,2	17,4
Мінімальне значення	47,1	40,2	0,1		6,7
Середнє значення	51,6	48,2	0,1	0,1	11,1
Fe-Mo					
Максимальне значення	97,4	0,7	13,0	0,3	21,2
Мінімальне значення	86,5	0,1	2,4	0,0	8,2
Середнє значення	89,6	0,3	10,1	0,1	12,6
Fe-Si					
Максимальне значення	94,1	0,5	0,2	16,4	40,6
Мінімальне значення	82,9	0,0	0,1	5,8	8,8
Середнє значення	88,8	0,2	0,1	10,9	16,8

3.2 Вплив технологічних параметрів процесу отримання на структуру, фазовий склад та властивості матеріалу Catamold8740

3.2.1 Вплив легуючих добавок на мікроструктуру порошкового матеріалу Catamold8740

З метою дослідження впливу порошків лігатури на проходження процесів ущільнення та формування мікроструктури, на різних етапах спікання проводили локальний мікрорентгеноспектральний аналіз. На рисунку 3.4 показано мікроструктуру матеріалу Catamold8740 після спікання за температури 900°C. Хімічний склад спечених зразків наведено у таблиці 3.3. Результати мікроскопічних досліджень показують, що після спікання на місці введення легуючих компонентів залишаються області розміром до 20 мкм, з неоднорідним розподілом легуючих елементів. Важливим при спіканні порошкових матеріалів з додаванням крупних легуючих є утворення порових прошарків на границі розділу із залізною основою. Нікель, на відміну від інших елементів, за рахунок більш високої дисперсності порошку такі прошарки не утворює.

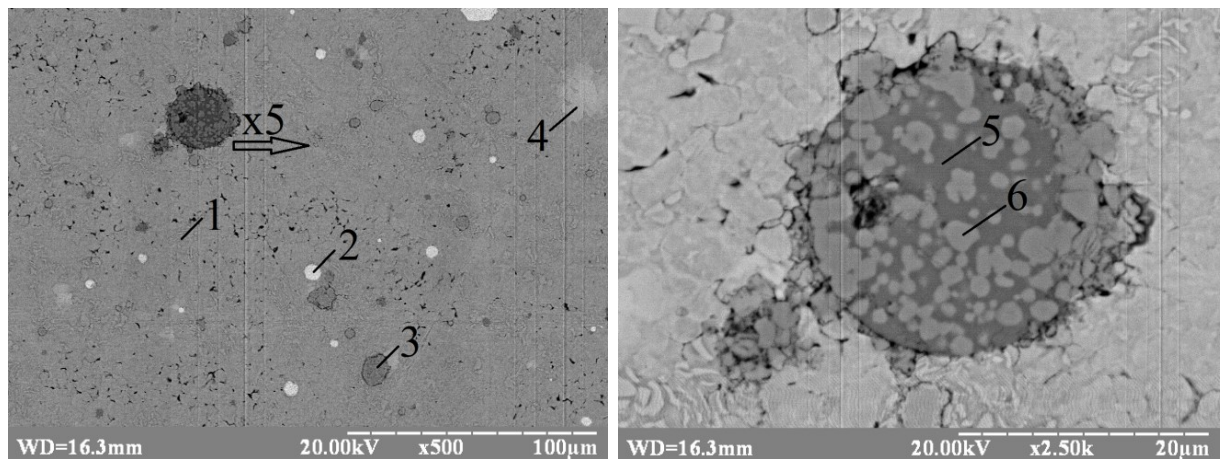


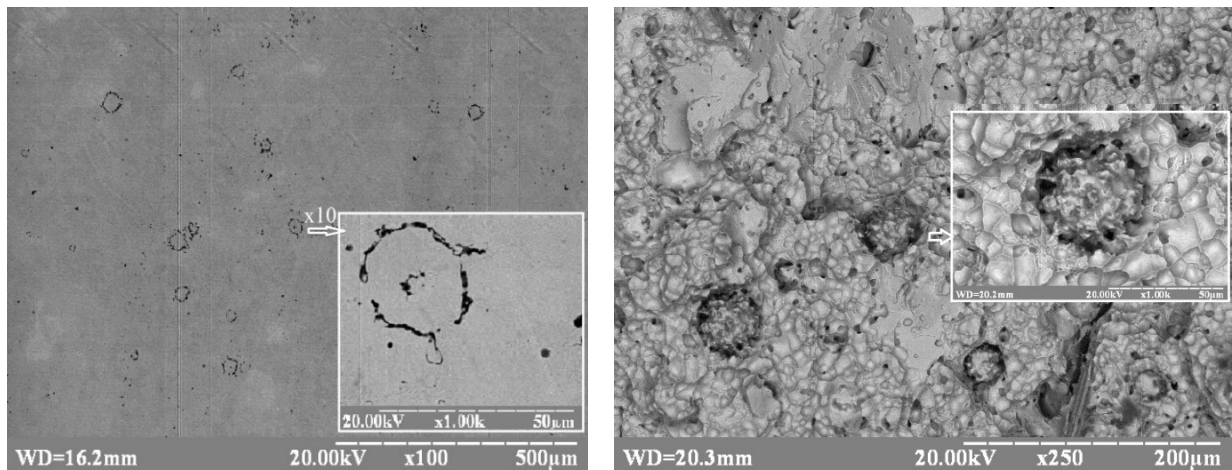
Рисунок 3.4 –Мікроструктура матеріалу Catamold 8740 після спікання за температури 900 °С з витримкою 60 хв

Таблиця 3.3 – Локальний хімічний склад спечених зразків за температури 900 °C з витримкою 60 хв.

Хімічний елемент	Вміст, мас. %					
	т.1	т.2	т.3	т.4	т.5	т.6
Si	0.08	0.39	0.18	0.05	24.32	12.61
Mn	0.4		1.00	0.04	0.22	0.31
Fe	99.49	77.32	64.68	42.79	75.16	86,8
Cr	0.02	0.57	33.99	0.1	0.19	0.2
Ni		0.56		56.37		
Mo		21.16		0.43		0.04
Ca			0.15	0.21	0.1	
S	0.01					

Відомо, що Fe-Si лігатура утворює із залізом рідку фазу нижче температури спікання [42]. Усадка починається у місцях високої концентрації кремнію, і спричиняє виникнення порового прошарку навколо даних локальних областей [42].

Тому для отримання гомогенної твердої суміші в спечених залізо-кремнієвих матеріалах необхідно використовувати високі температури спікання та довготривалі витримки [43]. Процеси дифузії, які протікають під час спікання, не здатні повністю відновити та підтримувати контакт між залізом та частинками кремнію, що порушується в результаті зменшення об'єму в процесі розчинення кремнію. З підвищенням температури спікання до 1270°C (витримка 30 хв) механізм розчинення кремнію у залізній основі можливо представити у наступному вигляді. До температури 1200 °C кремній лише частково розчиняється у залізній основі. Нерозчинені кристали кремнію повністю зберігають форму та колір, які мали після формування. На місці розчинених частинок кремнію виникають області з підвищеним вмістом кремнію, облямовані темними контурами (рис. 3.5), наявність яких пояснюється недосягненням повного контакту між частинками кремнію та заліза в процесі формування.



а

б

а – поверхня мікрошліфу ($\times 100$) та ($\times 1000$); б – поверхня руйнування

Рисунок 3.5 – Мікроструктура матеріалу Catamold8740 (температура спікання 1270°C , витримка 30 хв)

Атоми заліза, які надходять шляхом самодифузії, розподіляються по всій поверхні намагаючись зайняти положення з найменшим запасом вільної енергії, заповнюють переважно мікропори та тріщини, а не виступаючі ділянки, які могли стати контактними. Розчинення виступів та згладжування мікрорельєфу відбувається також завдяки поверхневій дифузії. Результатом всіх цих процесів, які підсилюються переважанням дифузії кремнію в залізі над самодифузією заліза є зберігання темних контурів навколо ділянок з підвищеним вмістом кремнію навіть при зростанні температури (рис. 3.5) [44].

На рисунку 3.6 представлено фрактографію зламу зразків після спікання за температури 1270°C з витримкою 30 хв. Зони з підвищеним вмістом кремнію призводять до утворення структурної неоднорідності та сторонніх включень.

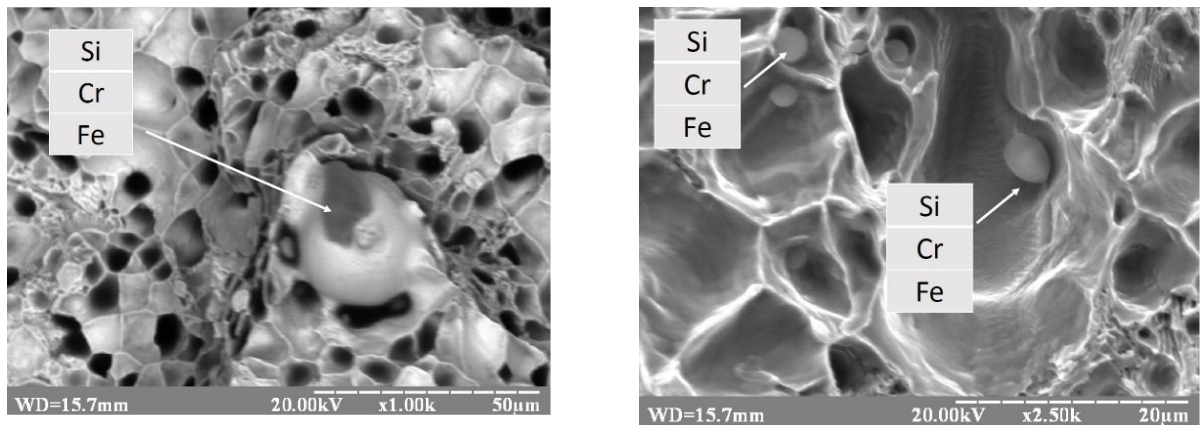


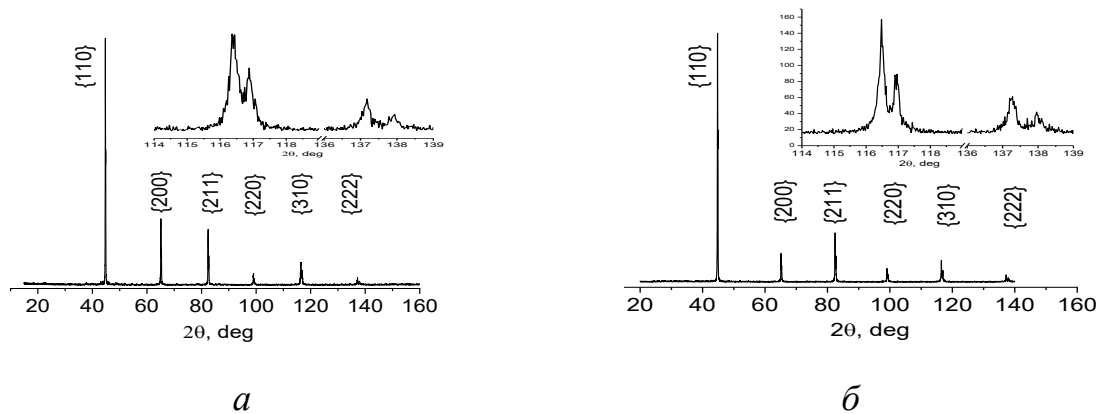
Рисунок 3.6 – Поверхня руйнування Catamold8740 (температура спікання 1270°C, витримка 30 хв)

В області, яка прилягає до контурів кремнію, спостерігається підвищена пористість. Відомо, що при спіканні двокомпонентних систем одночасно з власною об'ємною усадкою, рекристалізацією та заліковуванням мікро дефектів кристалічної ґратки відбуваються процеси взаємної дифузії (ефект Френкеля), що призводить до гомогенізації порошкової суміші та виникненню дифузійної пористості внаслідок нерівності парціальних коефіцієнтів дифузії [43]. При дифузії кремнію в хімічно неоднорідному твердому розчині відбувається процес зародження та зростання мікропор за наступним механізмом: тверді розчини заміщення кремнію в залізі мають щільну упаковку атомів, в якій рух атомів відбувається за рахунок вакансій (К. П. Бунін). Дифузія кремнію в залізі відбувається швидше ніж самодифузія заліза. Зона з підвищеним вмістом кремнію втрачає більше атомів заліза і таким чином насичується вакансіями. В результаті утворюються мікропори з розмірами від 10^{-6} до $4 \cdot 10^{-5}$ м.

3.2.2 Рентгенофазовий аналіз вихідних порошків та матеріалів після спікання

У роботі було отримано рентгенограми від вихідних порошкових матеріалів Catamold8740 та PolyPOM8740. На рисунку 3.7 представлено результати

рентгенівської зйомки цих матеріалів, які за фазовим складом не відрізняються, оскільки відповідають одній марці сталі. Проте, в діапазоні кутів від 20 до 60 град спостерігаються додаткові рефлекси малої інтенсивності, що свідчать про наявність, крім ОЦК заліза додаткових фаз/компонентів. Внаслідок недостатньої кількості відбитків, вміст фаз можна лише оцінити з використанням методу Рітвельда (~ 0.2 мас. %). В обох матеріалах звертає на себе увагу розширення рефлексів на великих кутах ($2\theta \sim 114^\circ$ і $\sim 140^\circ$), які вирізняються чітким розділенням дублету рентгенівського випромінювання ($\kappa_{\alpha 1}$, $\kappa_{\alpha 2}$) і встановлюють відсутність напружень в порошкових сумішах цих матеріалів [45].



a – Catamold8740; *б* – PolyPOM8740

Рисунок 3.7 – Рентгенограми вихідних матеріалів

Дослідження мікроструктури вказують на те, що під час процесу спікання матеріалу Catamold8740 виникає структурна неоднорідність та утворюються дрібнокристалічні сторонні включення. Метод зйомки полюсних фігур (сканування вузла оберненої ґратки), який базується на рентгенівському дослідженні, був використаний для вивчення цього явища (див. рис. 3.8).

На рисунку 3.8 а на полюсній фігурі чітко видно додаткові фази, які співпадають із кутами відбиття для неметалевих включень (карбідів, оксидів Мо, Сг тощо). З великою кількістю дрібних відбитків та значною варіацією можливих фаз стандартні методи кількісного аналізу, такі як методи Рітвельда, Патерсона та

інші, стають непридатними для визначення кількісного фазового складу додаткових фаз.

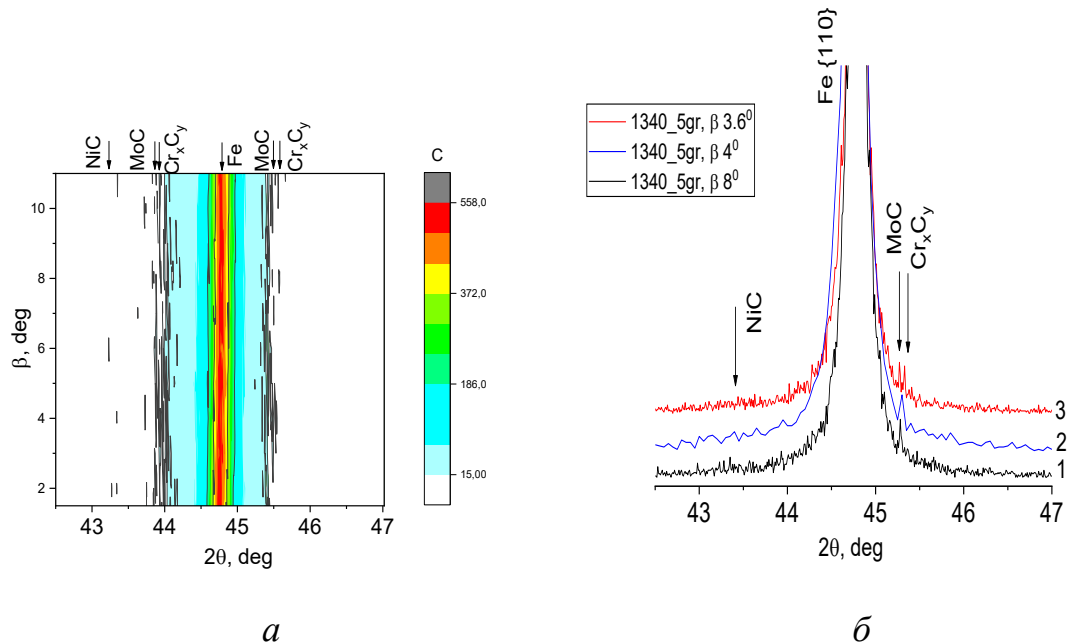


Рисунок 3.8 – Рентгенограми Catamold8740 за методом зйомки вузла оберненої ґратки (а) і " θ – 2θ " (б) при дискретних значеннях кута β повороту зразка крива 1 = $\beta=3.6^\circ$, крива 2 – $\beta=4^\circ$, крива 3 – $\beta=8^\circ$ [45]

За умови використання більш детальної зйомки (крок пересування зразка по осям « β » і « 2θ » становив 0.1° , витримка 2 с) з малим кроком пересування та спеціальних положень зразків, виявляються додаткові дрібні включення різної інтенсивності. На " θ – 2θ " рентгенограмі, відзнятій в тому ж кутовому інтервалі що і полюсна фігура (рис. 3.8 б), присутні піки інтенсивності, які знаходяться на кутах, що можуть відповідати карбідам металів, які присутні у сплаві [45].

3.2.3 Неметалеві включення та їх вплив на механічні характеристики

На рисунку 3.9 зображено фрактографію поверхні руйнування для спечених матеріалів Catamold 8740. Як видно з рисунку 3.9 для даного матеріалу характерна наявність структурних дефектів та оксидних включень, які переважно складаються із оксидів кремнію та силіцидів

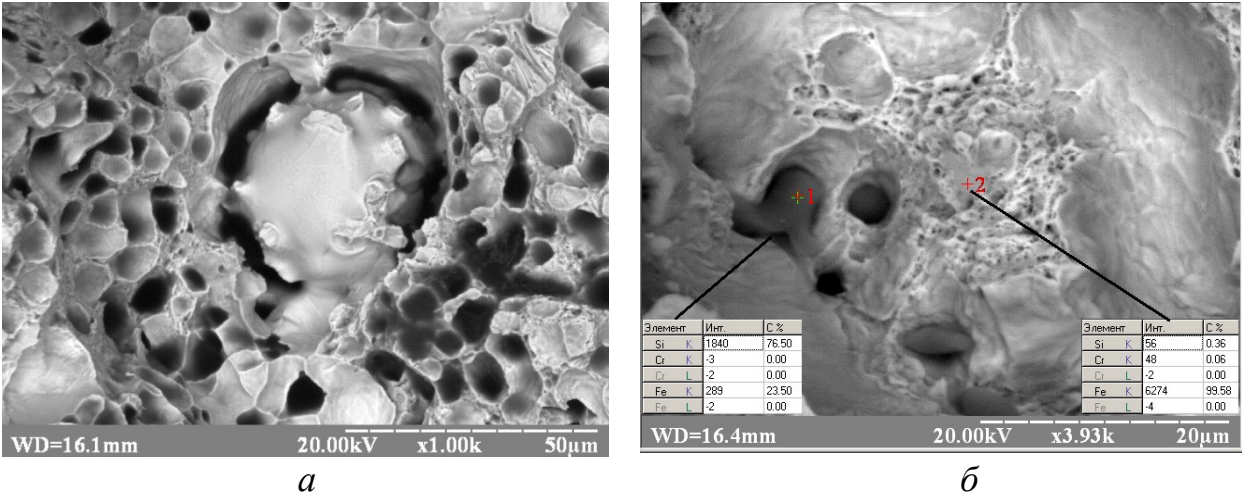


Рисунок 3.9 – Фрактографія зламу з дефектами структури (а) та оксидні включення для Catamold8740 (б)

На рисунку 3.10 зображено фрактографію руйнування для матеріалу PolyPOM8740.

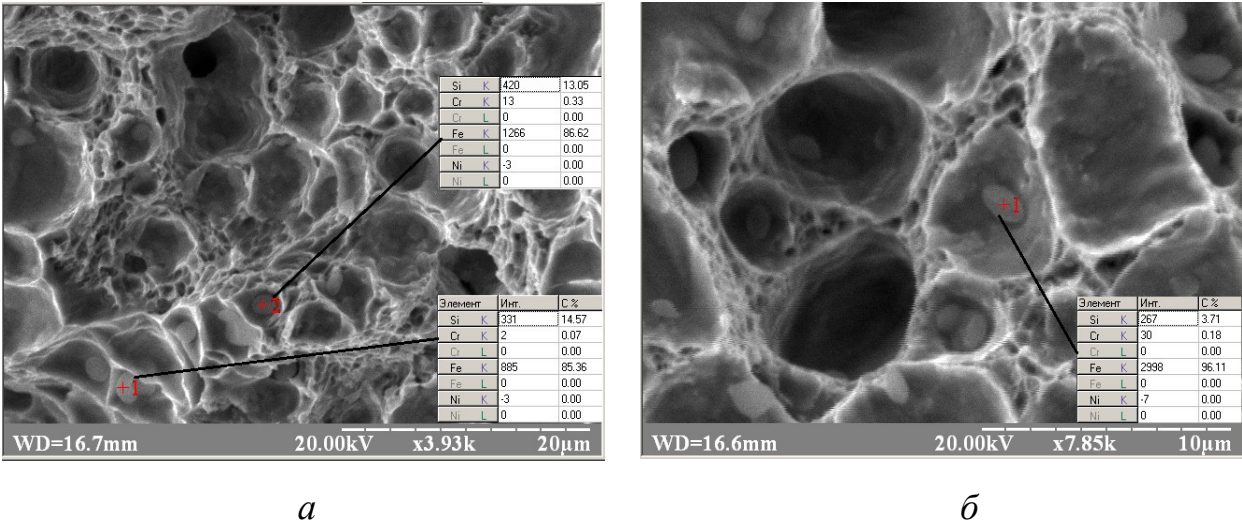


Рисунок 3.10 – Фрактографія зламу (а) та оксидні включення у PolyPOM8740 (б)

Концентрація кремнію у сторонніх включеннях для PolyPOM 8740 складає від 3 до 15 %. Натомість, для Catamold8740 вміст кремнію і заліза у виявлених сторонніх включеннях може досягати 70 % і 30 %, відповідно. Різниця полягає у способі легування порошків. Матеріал PolyPOM8740, як було встановлено раніше,

відрізняється більш однорідною дисперсністю частинок з меншим середнім розміром.

На рисунку (3.11 *a*) зображено мікрошліф матеріалу “Catamold 8740” після спікання. Видно велику кількість локальних дефектів. Як показав хімічний аналіз (рис. 3.11 *б*), отриманий за допомогою енергетично-дисперсійного рентгенівського спектрометра, такі неоднорідності є включеннями оксидів кремнію.

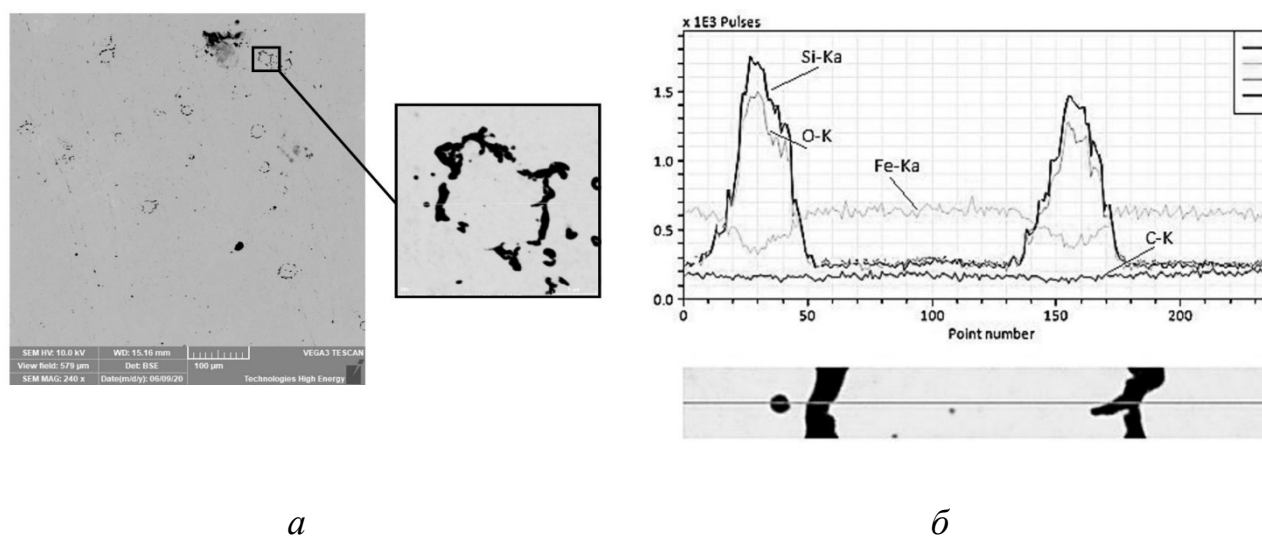


Рисунок 3.11 – Мікроструктура сторонніх включень для матеріалу “Catamold 8740” (*a*) та діаграма енергетичної інтенсивності (*б*); кожна крива відповідає окремому хімічному елементу (Si-Kα — кремній, O-K — кисень, Fe-Kα — залізо, C-K — вуглець)

Оксидна плівка на поверхні частинок порошку сповільнює механізми транспортування матеріалу під час процесу спікання, що відіграє негативну роль у отриманні бажаних властивостей спечених сталей. Тому, важливо під час спікання створити такі умови, що забезпечують повне, або хоча б, часткове відновлення оксидів на поверхні контакту. Оксиди таких металів як Fe, Ni, Mo можуть бути легко відновлені у діапазоні температур від 700°C до 900°C за допомогою вуглецю. Проте, більш стабільні оксиди таких металів як Cr, Mn, Si можуть відновлюватись лише при високих температурах спікання ($\geq 1200^\circ\text{C}$ для Cr) або не відновлюватись зовсім, як у випадку з оксидами кремнію. Такі залишкові включення значно

погіршують механічні властивості металів (пластичність, ударну в'язкість, втомну границю міцності) [46].

Утворення тріщин в матриці поблизу сторонніх включень являє собою складний, багатостадійний процес, що розвивається на атомному, фрагментарному та мікроскопічному рівнях. Вимогою високої міцності металів та сплавів є висока щільність дислокацій, рух яких повинен бути сповільнений різними бар'єрами, до числа яких відносяться неметалеві включення. Як правило, такі включення металевої природи являються "жорстким" бар'єром на шляху руху дислокацій та сприяють локалізації напружень у сталій матриці. Такі напруження можуть перевищити величину границі міцності та привести до локального руйнування. Руйнування матриці поблизу включення можливо представити як наслідок двох конкуруючих процесів: накопичення у ході пластичної деформації внутрішніх напружень, внаслідок сповільнення руху дефектів кристалічної будови та їх пластичної релаксації. Якщо пластична релаксація напружень стає неможливою, вони релаксують шляхом утворення тріщини у матриці [47], [48].

3.2.4 Термічне видалення зв'язки у атмосфері водню

Аналіз мікроструктури спеченого матеріалу Catamold8740 показав значну кількість локальних дефектів у вигляді оксидів кремнію (рис. 3.11) на відміну від матеріалу PolyPOM8740. З метою відновлення оксидів металів на ранньому етапі спікання, проведено операцію термічного видалення зв'язки у атмосфері водню для матеріалу Catamold8740.

Первинне видалення зв'язки на відлитих зразках з матеріалу Catamold8740 було здійснено шляхом каталітичного дебайдингу в парах азотної кислоти при температурі 120°C.

Термічне видалення зв'язки та попереднє спікання зразків проводилось за наступних режимів:

- нагрів до 600°C; витримка 120 хв. (атмосфера –водень);
- нагрів до 800°C; витримка 30 хв. (атмосфера –водень);

– остаточне спікання проведено у атмосфері азоту (400 мбар), швидкість нагріву $5^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$; температура спікання 1340°C ; витримка 30хв.

Для попередження знеуглецювання під час I експерименту у засипку до Al_2O_3 додавали графітовий зразок, а II – графітову стружку у кількості 20 об. %.

Вимірювання хімічного складу після спікання показало значне знеуглецювання зразків до 0,1% С. Вимірювання ударної в'язкості зразків проведено за методом Шарпі з надрізом (табл.3.4).

Для порівняння в таблиці (табл.3.4) наведено контрольні зразки матеріалу після спікання у атмосфері азоту. Зменшення щільності зразків Catamold 8740 + H_2 можна пояснити відновленням оксидів на поверхні частинок порошку, що призвело до інтенсифікації поверхневої дифузії під час спікання та уповільненням об'ємної дифузії. З метою вивчення впливу термоциклічного спікання на ударну в'язкість зразків, проведено повторне спікання зразків (два цикли).

Слід зазначити, що для зразків Catamold8740 помітне значне зростання ударної в'язкості при відновленні зв'язки у водні. Проте, відсутність вуглецю у сталі, робить неможливим отримання необхідної твердості та міцності деталей. Для попередження зменшення концентрації вуглецю можна дошихтовувати лігатурами з підвищеним вмістом вуглецю, або просто вводити частинки чавуну.

Окрім того, твердість порошкової сталі можна підвищити за рахунок суміщення операції спікання з поверхневою термохімічною обробкою, або нітроцементатації на стадії термічної обробки закалювання та відпуску.

Значне зниження ударної в'язкості для зразків з підвищеним вмістом вуглецю Catamold 8740 (контрольні зразки) пояснюється присутністю крихкої цементитної фази.

Натомість, зразки Catamold 8740 + H_2 після спікання мають структуру легованого фериту, що забезпечує пластичність матеріалу. А, як відомо, пластичні матеріали добре протидіють концентраторам напруження.

Також слід зазначити, що хоча ударна в'язкість зразків Catamold 8740 + H_2 значно зросла, вона не досягає рівня кованих сталей. Це можна пояснити

залишковою пористістю у деталях, яка навіть після повторного спікання становить 6-7%.

Таблиця 3.4 – Ударна в'язкість матеріалу Catamold 8740 після відновлення у атмосфері водню

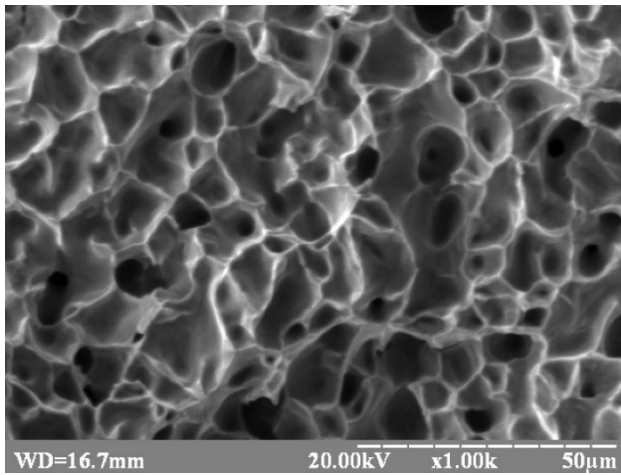
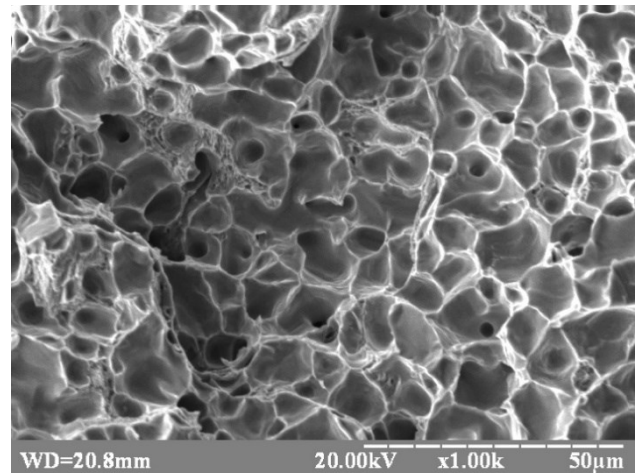
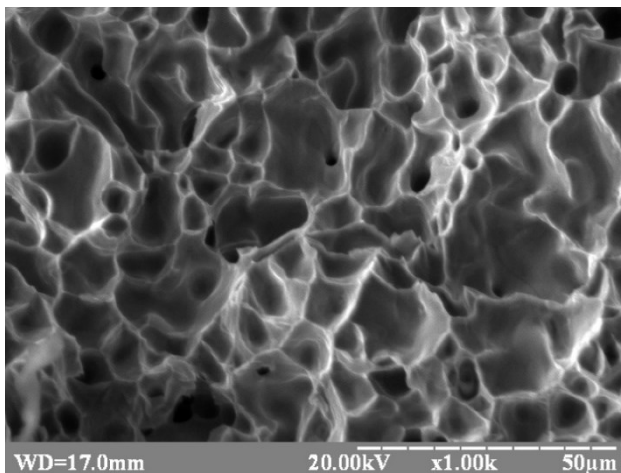
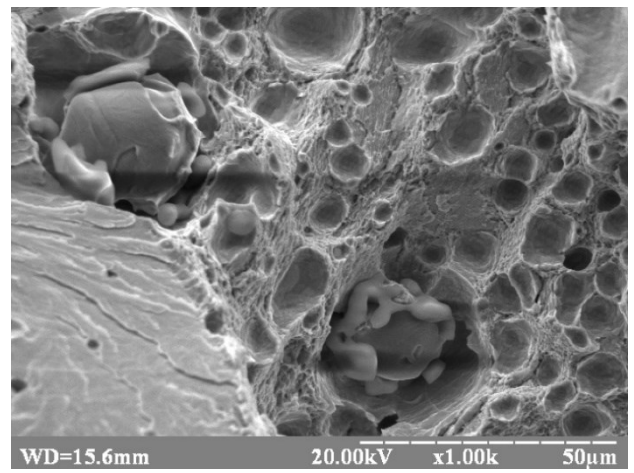
№	Технологічні параметри	Кількість циклів спікання	Щільність, г/см ³	Середня ударна в'язкість, Дж/см ²
1	Catamold 8740 + H ₂	Один цикл	7,2	21,55
2	Catamold 8740 (контрольні зразки)		7,49	13,66
3	Catamold 8740 + H ₂	Два цикли	7,29	26,93
4	Catamold 8740 (контрольні зразки)		7,52	12,17

На рисунку 3.12 зображено фрактографію поверхні руйнування для зразків Catamold 8740 + H₂. Як видно з рисунку 3.12 після повторного спікання форма і розмір ямок руйнування у зразків, спечених у водні, не змінюється. При спіканні в середовищі азоту з'являються ділянки з крихким руйнуванням. Це можна пояснити утворенням твердого розчину втілення азоту в залізі.

Пористість спечених у водні матеріалів можна довести до рівня спечених по традиційній технології за рахунок режимів спікання та термообробки.

З метою вивчення впливу азоту під час спікання на процеси руйнування зразків Catamold 8740 проведено спікання при однакових режимах в середовищі азоту та вакуумі.

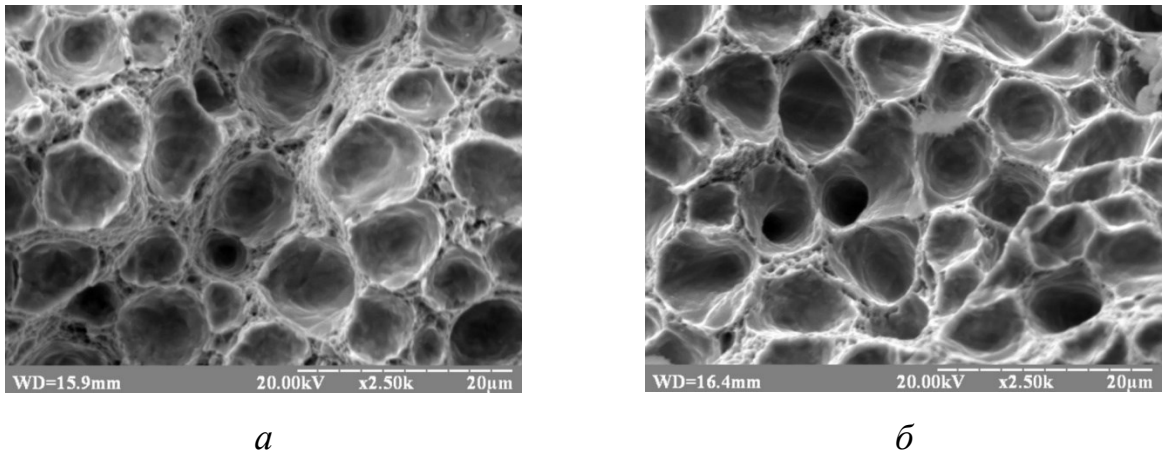
На рисунку 3.13 зображено фрактографію поверхні зламу зразків матеріалу Catamold8740 після спікання (середовище: азот рис.3.13а; вакуум рис.3.13б) та термообробки (твердість 30-35HRC). Термообробка зразків після спікання проводилась з метою вирівнювання розміру зерен та фазового складу.

*a**б**в**г*

a, б – I цикл спікання; *в, г* – II цикли спікання

Рисунок 3.12 – Фрактографія поверхні руйнування зразків Catamold 8740 + H₂ (*a, в*) і Catamold8740 + азот (*б, г*)

Як відмічалось раніше на рисунку 3.13, для зразків спечених у вакуумній атмосфері (рис.3.13б) притаманні більш гострі кромки між димпами пластичного руйнування. Натомість, для зразків (рис.3.13а) характерна велика кількість мікроямок на границях розділу. Таким чином, можливо припустити наявність у сталях спечених у атмосфері азоту включень нітридів. Такі, сторонні включення можуть збільшувати твердість та міцність матеріалу, проте негативно позначаються на пластичності.



a – спікання в атмосфері азоту; *б* – спікання у вакуумі

Рисунок 3.13 – Фрактографія поверхні зламу зразків матеріалу Catamold8740 після спікання та термообробки

3.3 Вплив параметрів спікання на структуру матеріалів Catamold8740 та PolyPOM8740

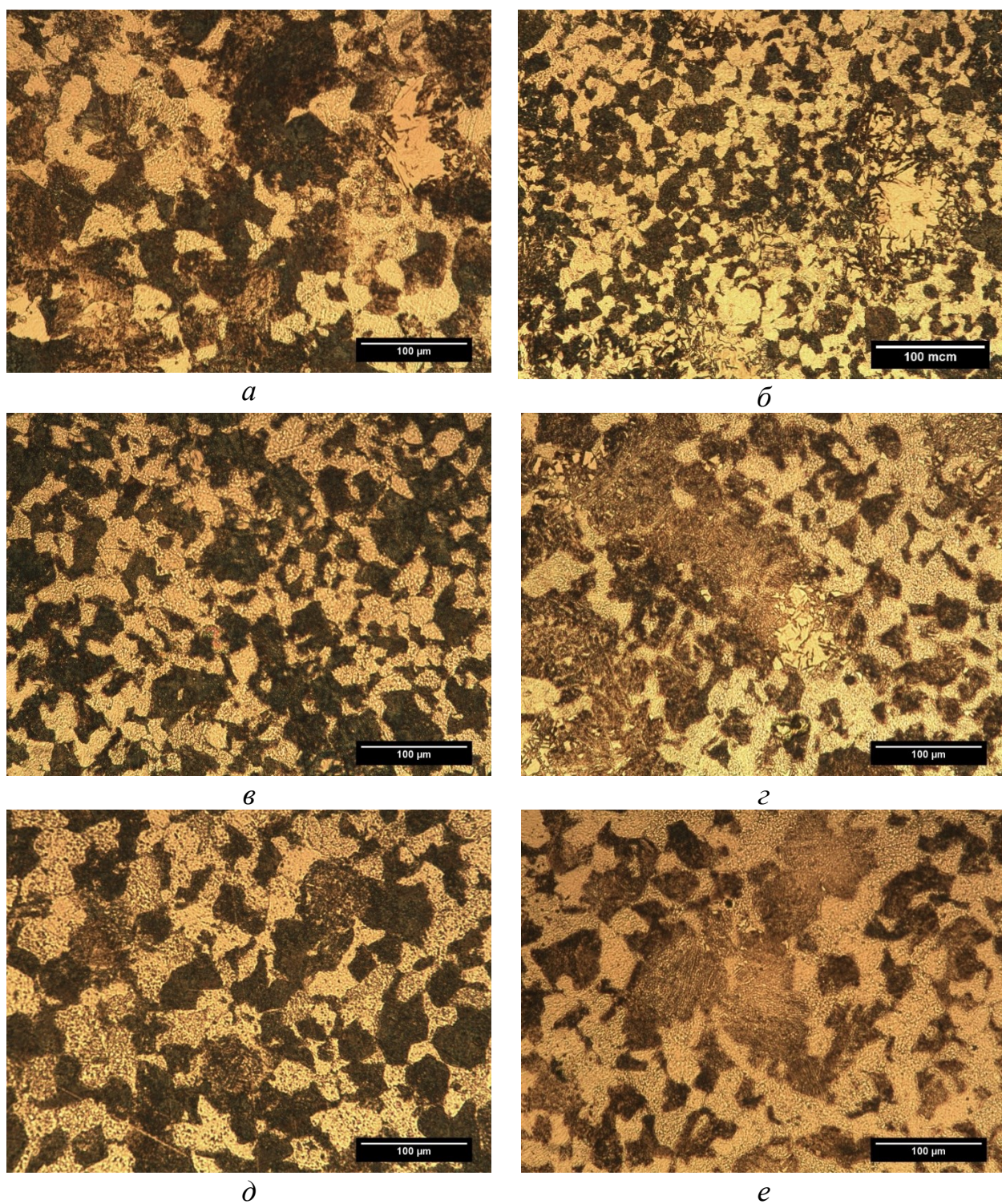
3.3.1 Вплив параметрів спікання на мікроструктуру матеріалів ІЛП

У роботі проведено аналіз мікрошліфів матеріалів Catamold8740 та PolyPOM8740 спечених з витримкою 30 хв та 120 хв, швидкістю нагріву складала від 2°C/хв до 5°C/хв, температура 1270°C та 1340°C з метою дослідження формування структури та вимірювання пористості.

На рисунку 3.14 зображено мікрознімки дослідних сталей Catamold8740 та PolyPOM8740 після травлення.

На кінцеві механічні властивості порошкових сплавів впливають не лише розмір та форма пор, але й розмір зерен. Інтенсифікація росту зерна спостерігається зі збільшенням відносної щільності матеріалу та температури спікання. В основі процесу росту лежить дифузійний масообмін через межі зерен. В той же час процес спікання потребує також активації дифузійних потоків і вздовж меж зерен.

Наявність пор в структурі матеріалу, суттєво знижує контактну площу між зернами та пригнічують рух границь зерен. За рахунок проходження даних процесів відбувається уповільнення росту зерна.



a, ∂ – 1270°C ; $2^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$; 30хв.; δ – 1270°C ; $5^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$; 30хв;
 ϵ – 1270°C ; $5^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$; 120хв; $г, e$ – 1340°C ; $5^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$; 30хв.

Рисунок 3.14 – Мікроструктура спечених матеріалів Catamold8740 ($a, \delta, в, г$) та PolyPOM8740 (∂, e) після травлення ($\times 200$)

За рахунок скорочення пористості під час спікання різко зростає площа контактів між зернами, що призводить до їх укрупнення. Відповідно до даних міркувань об'єм зерен під час спікання пропорційний збільшенню часу ізотермічної витримки $Q^3 \sim t$. Залежність між розміром зерна та пористістю визначається формулою:

$$Q = \frac{A \cdot N_0}{\sqrt{\varepsilon}},$$

де N_0 – вихідний розмір зерна;

A – константа (0,6) [49].

У таблиці 3.5 показано результати експериментальних досліджень з впливу параметрів спікання на площу зерен та щільність матеріалу.

Таблиця 3.5 Результати вимірювань розміру зерен для матеріалів Catamold8740 та PolyPOM 8740

Матеріал	Температура спікання, °С	Швидкість нагріву, °С/хв.	Час витримки, хв.	Площа зерна, мм ²	Бал зерна	Щільність, г/см ³
Catamold 8740	1270	2	30	0.00144	6	7,45
		5		0.00054	8	7,03
			120	0.00082	7	7,3
	1340	5	30	0.00115	6-7	7,46
PolyPOM 8740	1270	2	30	0,00204	6	7,64
	1340	5		0,00219	5-6	7,65

Як видно з таблиці 3.5, оптимальними умовами для спікання сталі Catamold8740 є температура 1340°C, швидкість нагрівання 5°C/хв та час ізотермічної витримки 30 хв. Даний режим дозволяє отримати комбінацію високої щільності 7,46 г/см³ та малої площі зерен 0,00115мм². За інших рівних умов спікання сталь PolyPOM8740, має щільність 7,65 г/см³, що суттєво вище в

порівнянні з Catamold8740. Вищі показники щільності також відображаються і на стрімкому рості площі зерна з 0.00115 мм^2 для Catamold8740 до $0,00219 \text{ мм}^2$ для PolyPOM8740.

На рисунку 3.15 показано взаємозв'язок між розміром зерна спеченого матеріалу. На рисунку 3.16 наведено зміну розмірів феритних зерен в сталі Catamold8740 залежно від часу спікання (температура спікання 1270°C). Збільшення часу ізотермічної витримки до 120 хв збільшує на 18 % вміст зерен фериту в діапазоні 20-35 мкм.

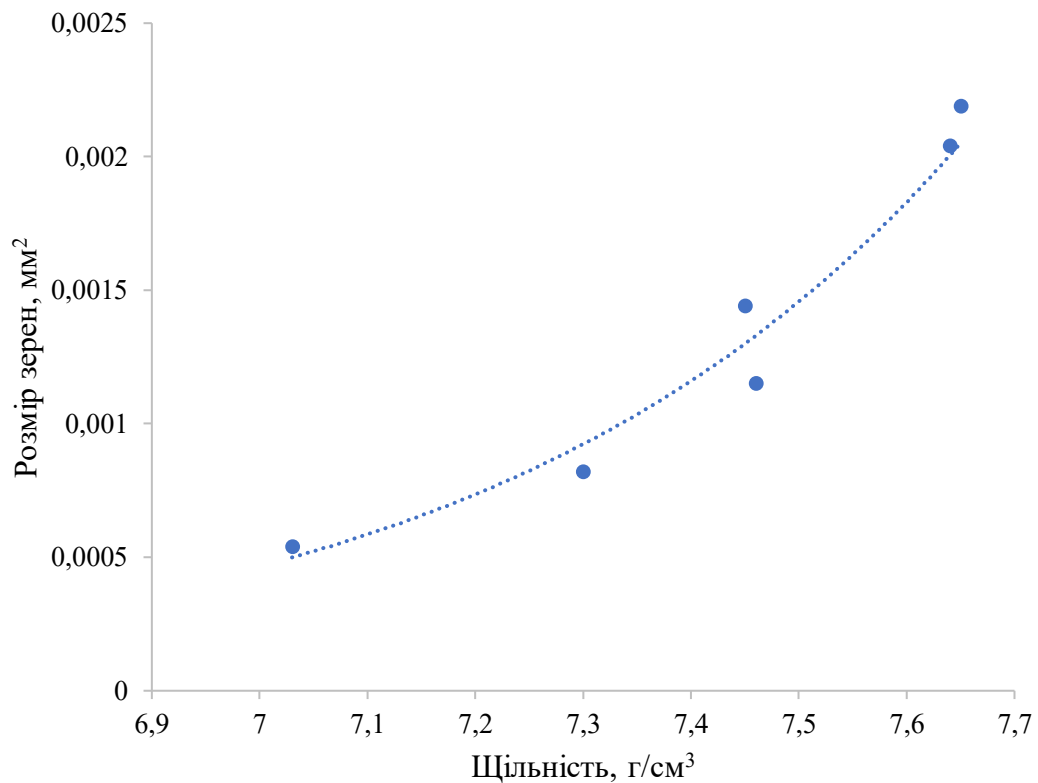


Рисунок 3.15 – Взаємозв'язок між щільністю та розміром зерен в спеченій пресовці для матеріалів PolyPOM8740 та Catamold8740

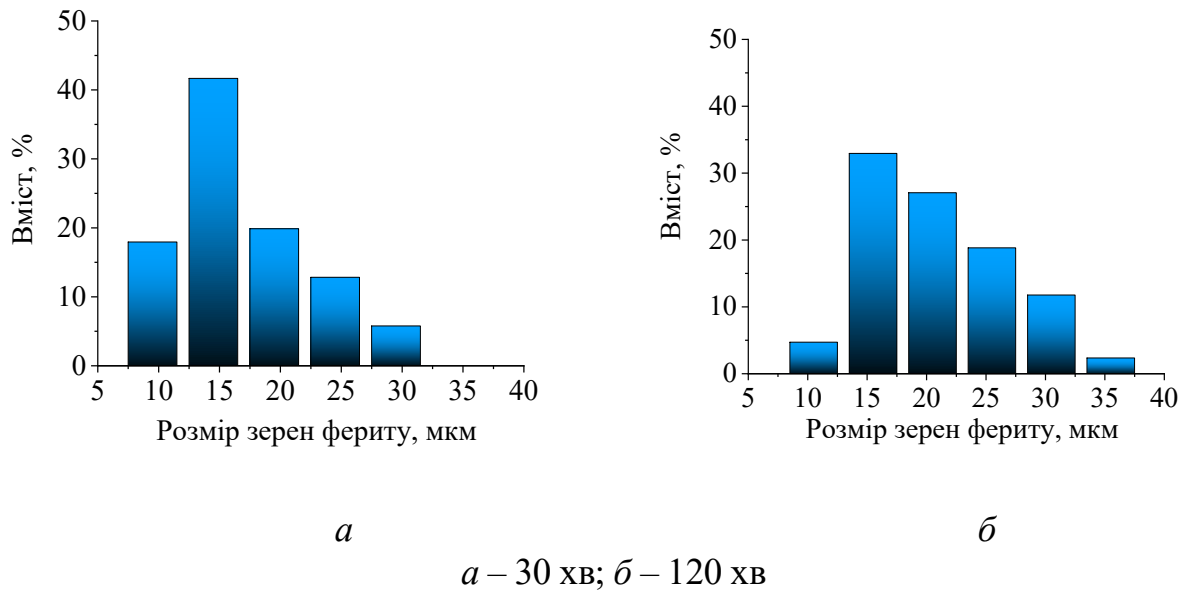
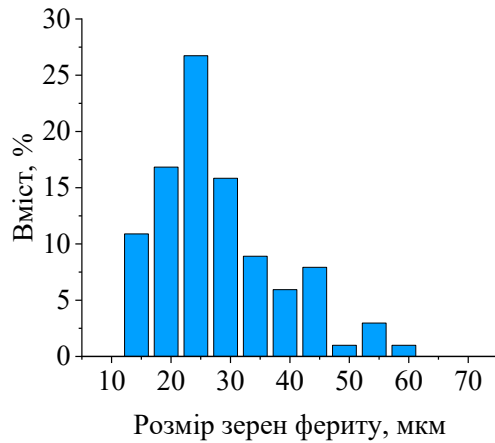
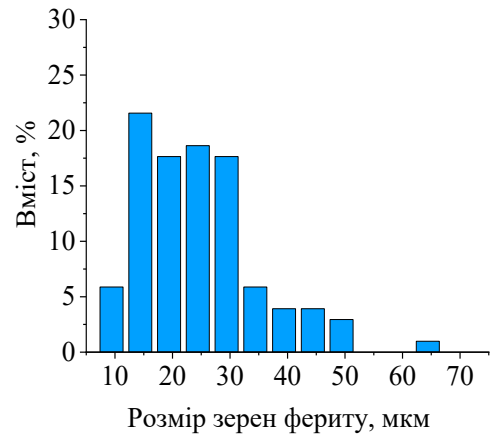
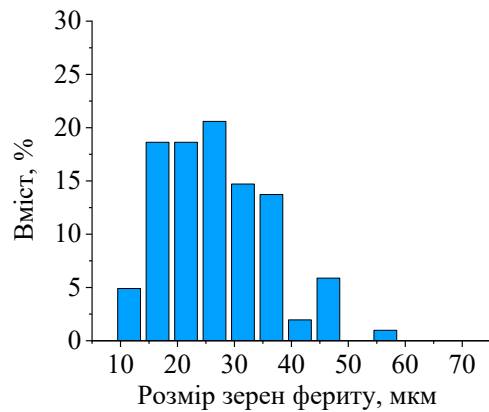
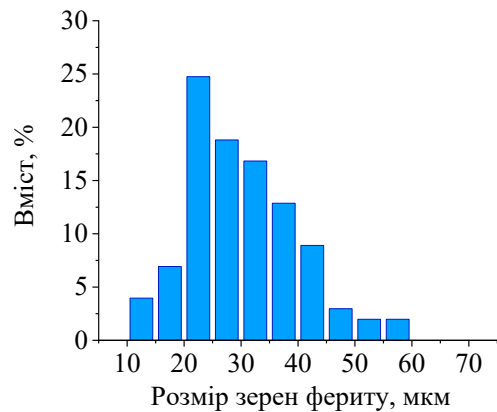


Рисунок 3.16 – Вплив часу ізотермічної витримки під час спікання матеріалу Catamold8740 за 1270°C зі швидкістю нагрівання 5°C/хв на розподілу зерен фериту

На рисунку 3.17 наведено порівняльну характеристику зміни розмірів фериту від температури спікання для сталей Catamold8740 та PolyPOM8740.

За температури спікання 1270 °C, сталь Catamold8740 має практично 25 % фериту із середнім розміром 22-25 мкм. Збільшення температури спікання до 1340 °C призводить до вирівнювання середнього розміру феритних фаз розміром 20-30 мкм до близько 18%. Спостерігається збільшення вмісту зерен від 11 % до 21 % з розміром менше 15 мкм

Для дослідних сталей марки PolyPOM8740 спостерігається протилежна залежність, а саме збільшення температури спікання призводить до збільшення розміру зерен розміром 20 – 40 мкм на 10 %. Зміна розміру зерен за однакових умов спікання сталей PolyPOM8740 і Catamold8740, зумовлена різним розміром зерен вихідних порошків. Для порошкової суміші PolyPOM 8740 середній розмір частинок складає 2,13 мкм, а для сталі Catamold8740 – 2,94мкм. За рахунок використання дрібніших порошків, які мають вищу поверхневу енергію відбувається активація процесів спікання за нижчих температур. Під дією механізмів поверхневої дифузії відбувається активний ріст зерен.

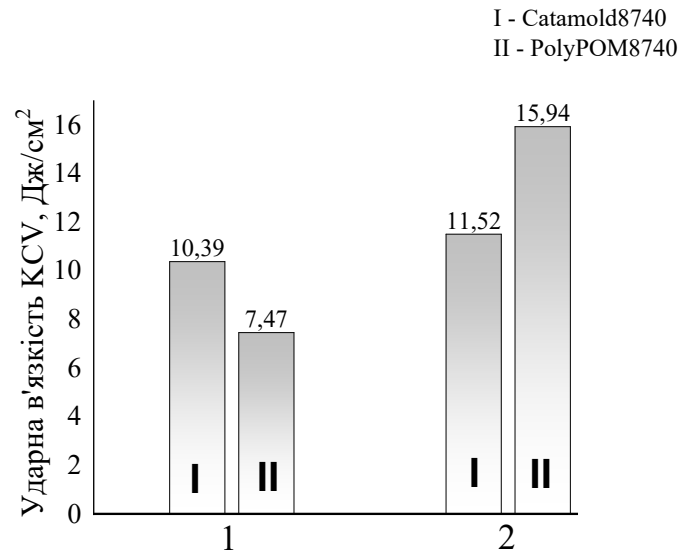
*a**б**в**г*

a, в – 1270°C, швидкість нагрівання 2°C/хв; *б, г* – 1340°C, швидкість нагрівання 5°C/хв

Рисунок 3.17 –Вплив температури спікання матеріалів Catamold8740 (*a, б*) та PolyPOM 8740 (*в, г*) на розподіл зерен фериту за розмірами

Мікроструктура спечених сталей PolyPOM8740 і Catamold8740 мають перліто-феритну структуру з вмістом перлітної фази 50-60 %

На рисунку 3.18 показано як змінюється ударна в'язкість матеріалів PolyPOM8740 і Catamold8740 в залежності від зміни швидкості нагрівання і температури спікання.

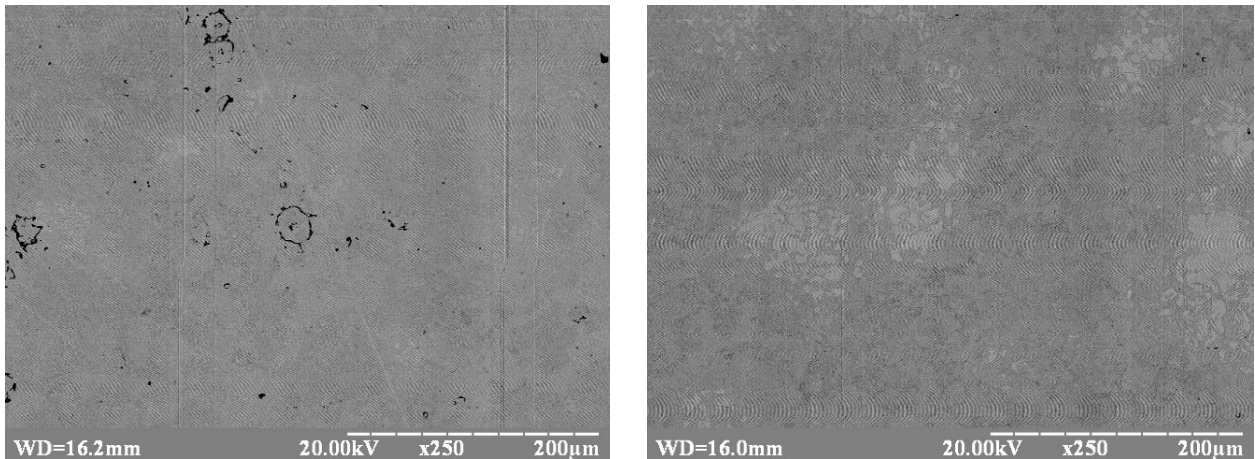


I – 1270 °C, 2 °C/хв; 2 – 1340 °C, 5 °C/хв

Рисунок 3.18 – Ударна в'язкість, визначена за методом Шарпі (зразки з надрізом) для матеріалів PolyPOM8740 та Catamold8740 після спікання за різних температур з часом витримки 30 хв та різною швидкістю нагрівання

Як видно з рисунку 3.18 збільшення швидкості нагрівання від 2°C/хв до 5°C/хв та температури спікання від 1270°C до 1340°C сприяє підвищенню ударної в'язкості обох матеріалів.

Під час дослідження було встановлено, що збільшення швидкості нагрівання в діапазоні температур від 600°C до 1270 °C матеріалу Catamold8740, сприяє зниженню неоднорідності розподілу пор по об'єму та більш повного проходження процесів формування структури. Вплив швидкості нагрівання на мікроструктуру сталій наведено на рисунку 3.19.



a

б

a – швидкість нагріву 2 °C/хв.; *б* – швидкість нагріву 5 °C/хв.

Рисунок 3.19 – Мікроструктура сталі Catamold8740 отриманої спіканням за 1270°C протягом 30 хв та різною швидкістю нагріву [50]

Було встановлено, що зі збільшенням температури нагріву від 2°C/хв. до 5°C/хв мікроструктура порошкового сплаву гомогенізується за рахунок пригнічення усадки за низьких температурах. Це призводить до формування великої кількості контактів між частинками, зниженню неоднорідності усадки та інтенсифікації сплавоутворення [50].

Головною причиною утворення пор з розмірами до 20-30 мкм під час спікання суміші порошків є локально неоднорідне ущільнення, обумовлене хімічною неоднорідністю вихідної суміші, і перш за все крупними розмірами частинок порошку із лігатур.

3.3.2 Вплив параметрів спікання на пористість матеріалів ІЛП

Механічні властивості порошкових сталей залежать не тільки від мікроструктури матриці, а також від розміру, розподілу та морфології пор. Загалом, пористість знижує механічні властивості спечених сталей. Для матеріалів ІЛП притаманна закрита залишкова пористість від 2% до 5 %. Пори виступають у ролі

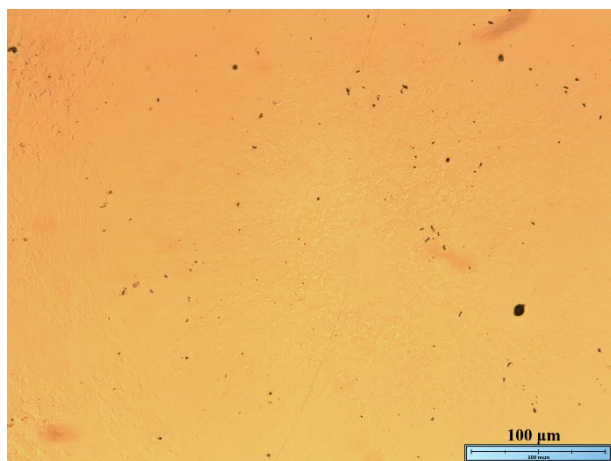
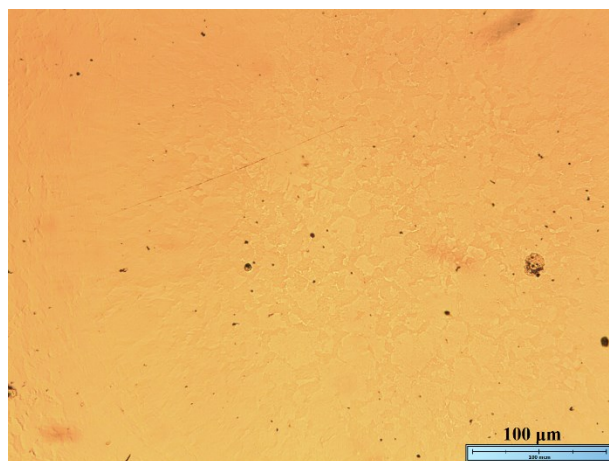
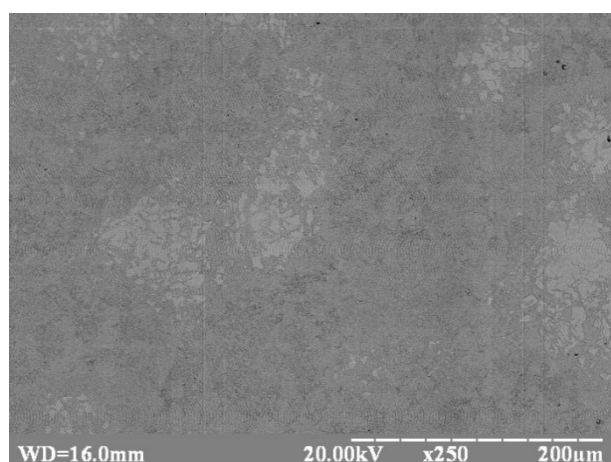
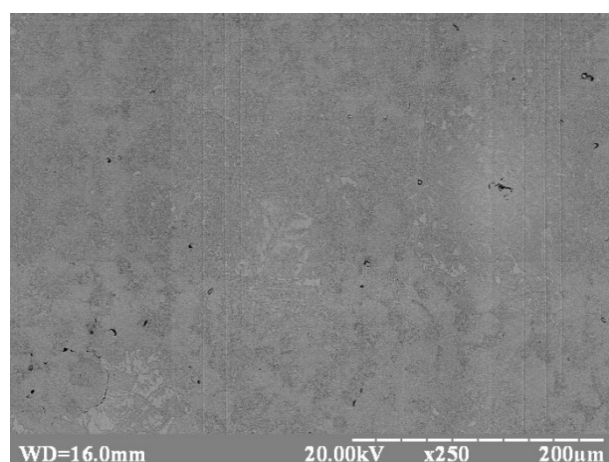
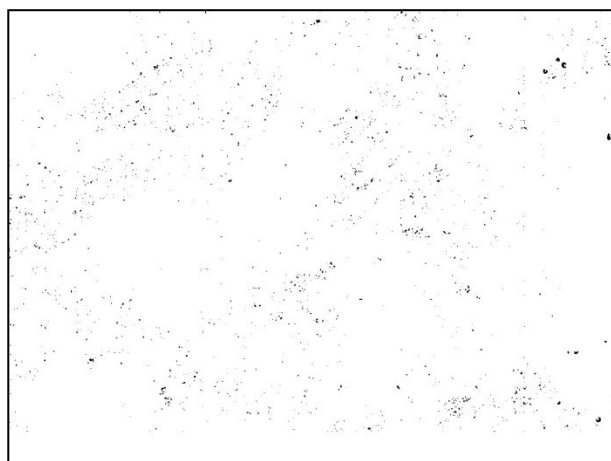
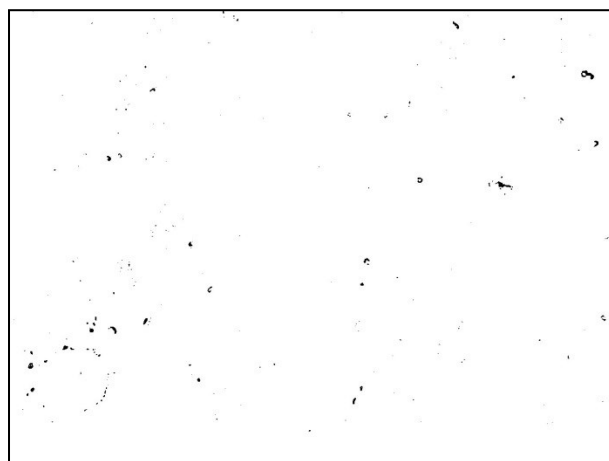
концентраторів напружень під час навантажень. Геометрія пори може бути описана розміром та її формою; орієнтацією та типом локального розподілу у матеріалі [51].

Для сферичних частинок порошків вплив їх розмірів на механічні властивості визначається особливостями укладки під час інжекційного формування. Зі зменшенням розміру частинок порошків збільшується площа їх поверхні і, відповідно, кількість міжчастинних контактів під час пресування, тому міцність неспечених пресовок зростає. Сферичні частинки можуть вкладатися різним способом. Від виду укладки залежить величина і форма пор між ними.

З метою вивчення впливу гранулометричного складу порошків та умов спікання на залишкову пористість, матеріалів Catamold 8740 та PolyPOM8740 було проведено кількісний металографічний аналіз мікрошліфів отриманих з різною швидкістю нагріву; температурою та витримкою під час спікання.

На рисунку 3.20 представлено мікроструктура непротравленої поверхні матеріалу Catamold8740 з витримкою 30хв та 120хв при максимальній температурі 1270°C та швидкості нагрівання 5 °C/хв. Для наочності на рисунку 3.20 виділено залишкову пористість після спікання. Аналіз було проведено в програмі ImageJ 1.48V National Institute of Health.

На рисунку 3.21 представлена гістограма розподілу пор за їх площею для матеріалу Catamold8740 в залежності від часу витримки (30 хв та 120 хв). Як видно, зразки з часом витримки 30 хв мають значно більшу кількість дрібних пор до 1 мкм². Зі збільшенням часу спікання, дрібні пори, як правило, зникають, проте великі не змінюються або навіть збільшуються у розмірах. Це свідчить про протікання процесу коалесценції пор, що не супроводжується усадкою, як правило.

*a**б**в**г**д**е*

a, в, д – час витримки 30 хв; *б, г, е* – час витримки 120 хв

Рисунок 3.20 – Мікроструктура матеріалу отриманого із суміші порошків Catamold8740 після спікання при температурі 1270 °С, швидкість нагрівання 5 °С/хв

Тріщини у порошкових матеріалах розповсюджуються від однієї пори до іншої. Тому зменшення їх розмірів, кількості та збільшення відстані між ними, повинно сприяти підвищенню міцності матеріалів (особливо, ударних навантажень).

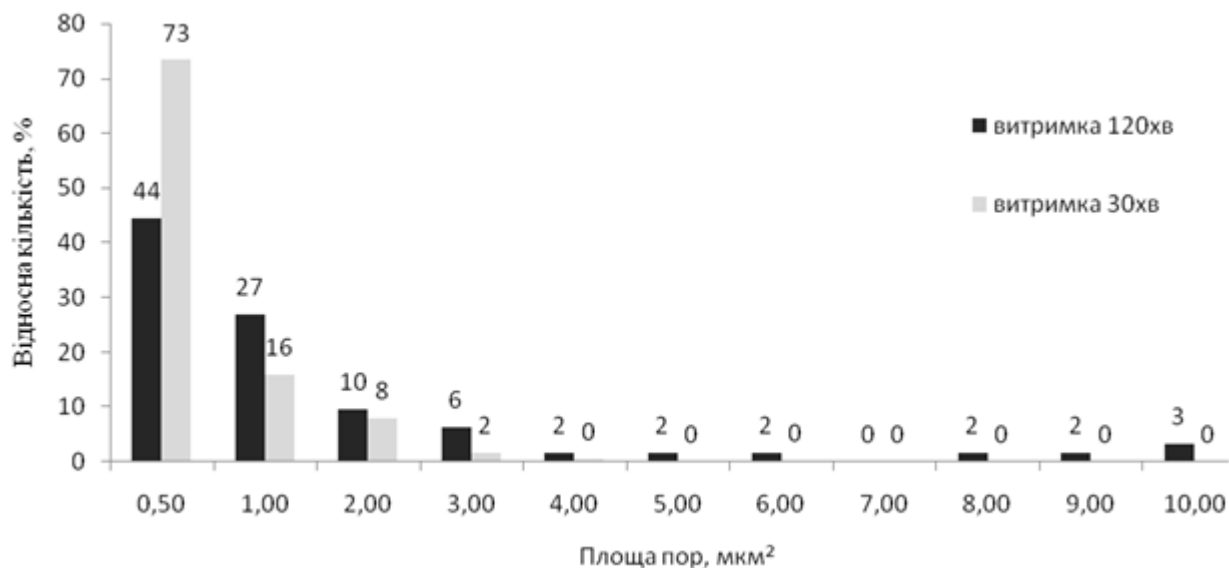
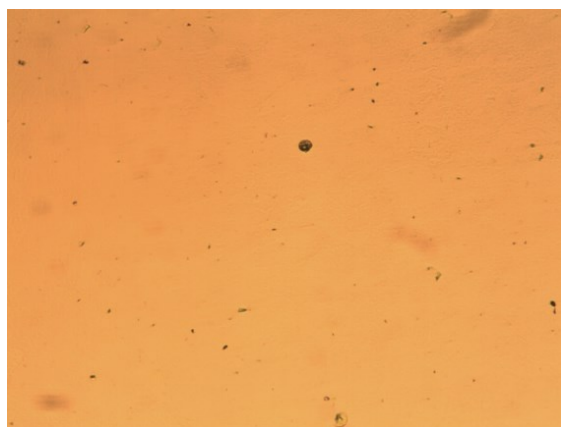
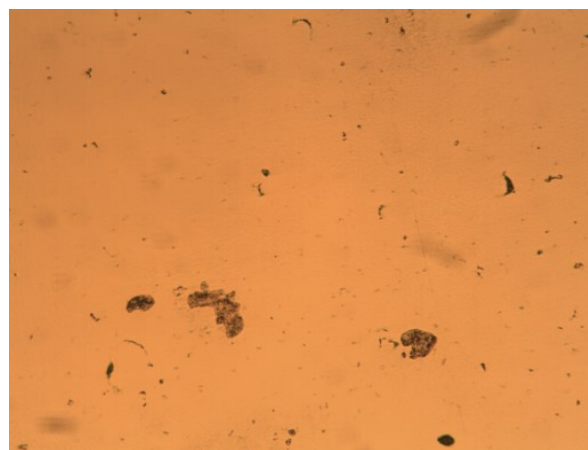
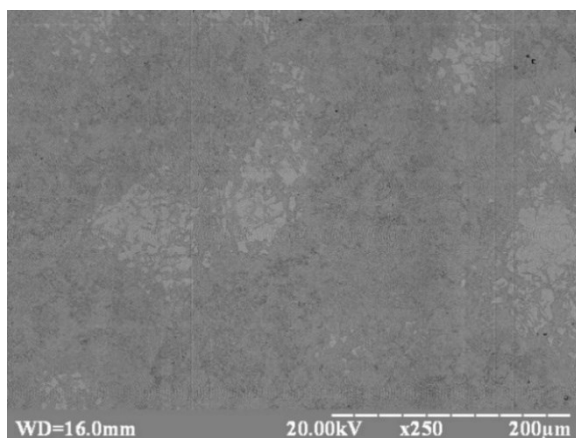
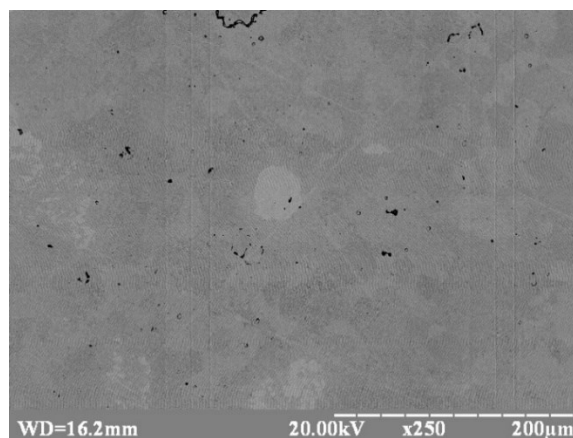
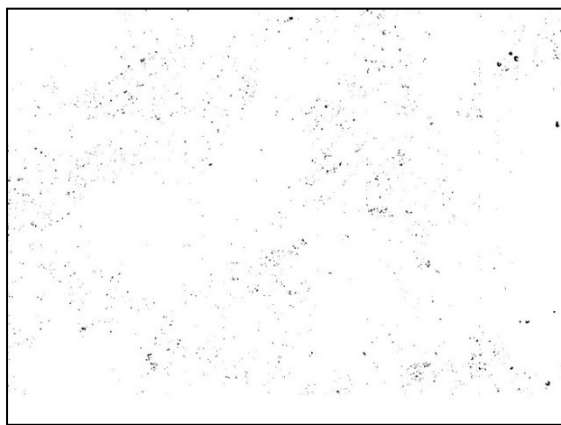
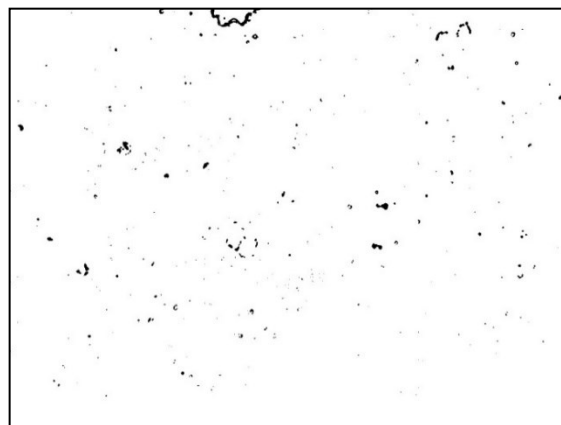


Рисунок 3.21 – Гістограма розподілу пор за їх площею для матеріалу Catamold8740 з різним часом витримки (30 та 120хв)

На рисунку 3.22 представлено мікроструктури нетравленої поверхні матеріалу Catamold8740 з швидкістю нагріву 5°C/хв та 2°C/хв при максимальній температурі 1270°C та часом витримки 30 хв.

*a**б**в**з**д**е*

a, в, д – швидкість нагріву $5^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$; *б, з, е* – швидкість нагріву $2^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$

Рисунок 3.22– Мікроструктура матеріалу Catamold8740 після спікання при температурі 1270°C , час витримки 30 хв.

На рисунку 3.23 представлена гістограма розподілу пор за їх площею для матеріалу Catamold8740 в залежності від швидкості нагріву $5^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$ та $2^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$

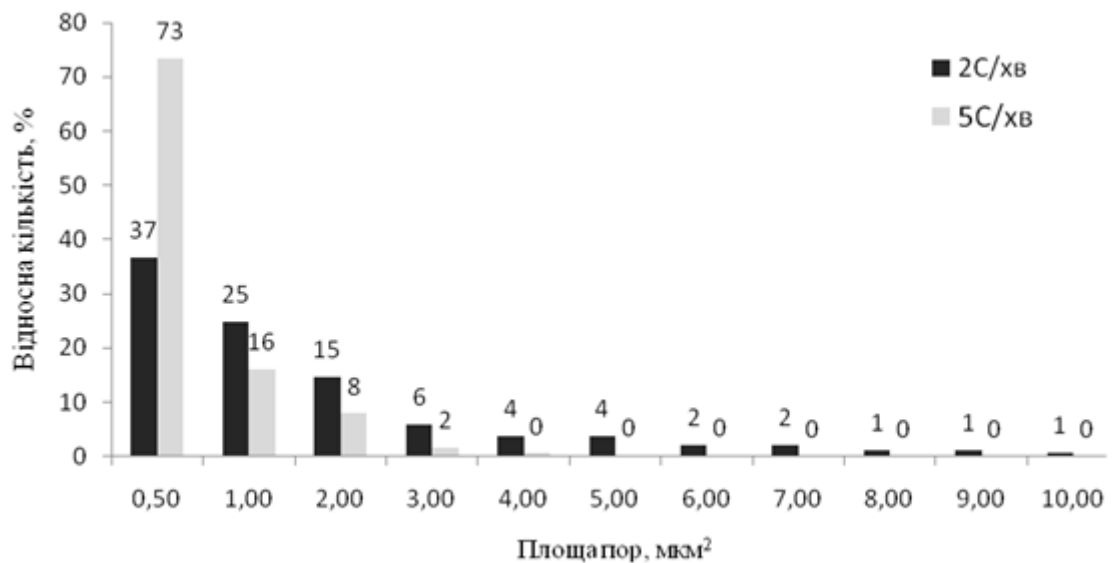


Рисунок 3.23 – Гістограма розподілу пор за їх площею для матеріалу Catamold8740 з часом витримки під час спікання 120хв та 30хв

Підвищення швидкості нагріву забезпечує більш однорідну мікроструктуру сталі та рівномірний розподіл пор. Це може бути зумовлено тим, що під час високої швидкості нагріву вдається знизити величину поверхневої дифузії на ранніх етапах спікання та збільшити вклад об'ємної дифузії легувальних елементів за високих температур.

На рисунку 3.24 представлено мікрознімки нетравленої поверхні матеріалу Catamold8740 з різною температурою спікання 1270°C та 1340°C, зі швидкістю нагріву 5°C/хв та часом витримки 30хв.

На рисунку 3.25 показано розподілу пор за їх площею відповідно до різної температури спікання.

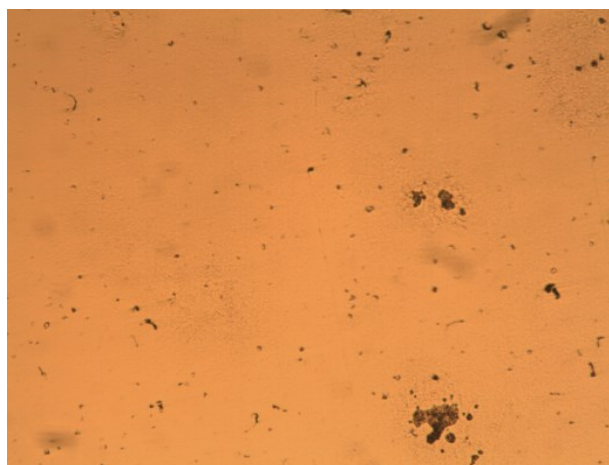
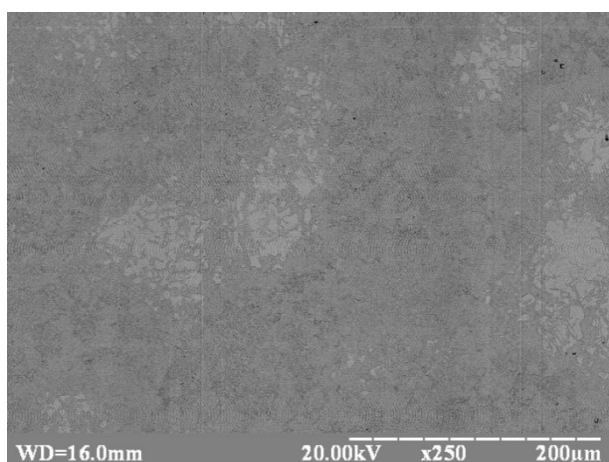
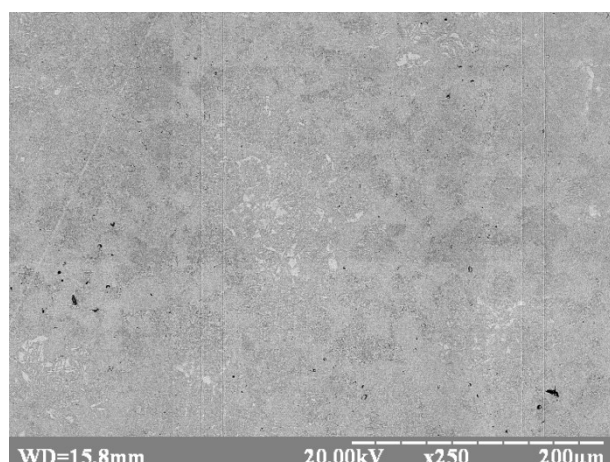
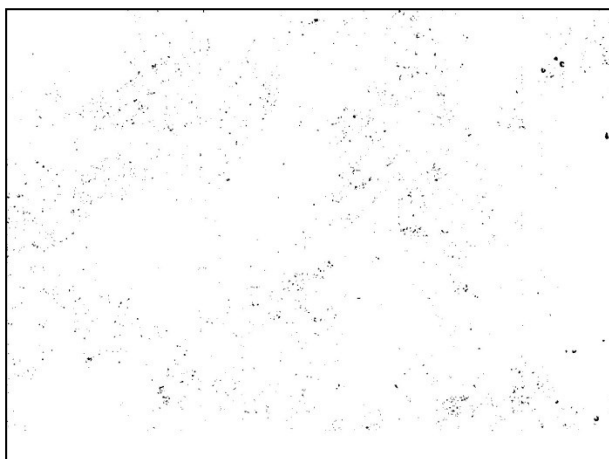
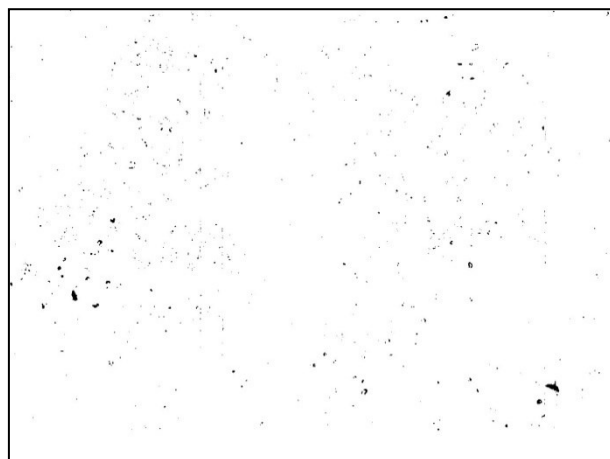
*a**б**в**г**д**е*

Рисунок 3.24 – Мікроструктура матеріалу Catamold8740 після спікання при температурі 1270 °C (*a, в, д*) та 1340 °C (*б, г, е*)

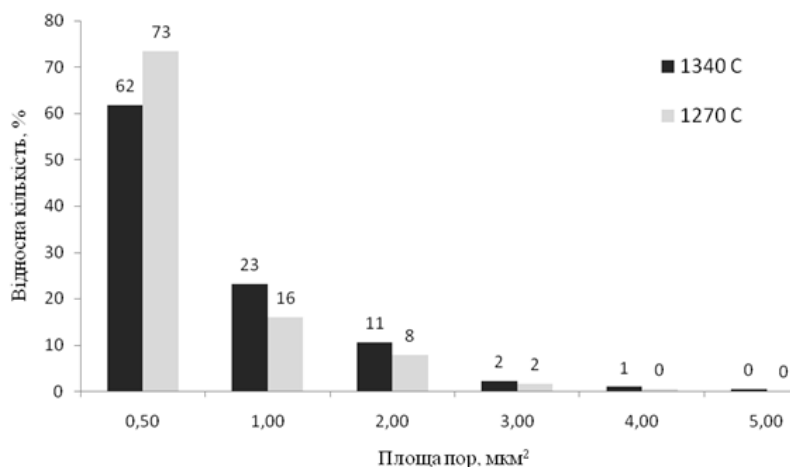


Рисунок 3.25 – Гістограма розподілу пор за їх площею для матеріалу Catamold8740 за різних температур спікання

На рисунку 3.26 представлена гістограма розподілу пор за їх площею для матеріалу Catamold8740 та PolyPOM8740.

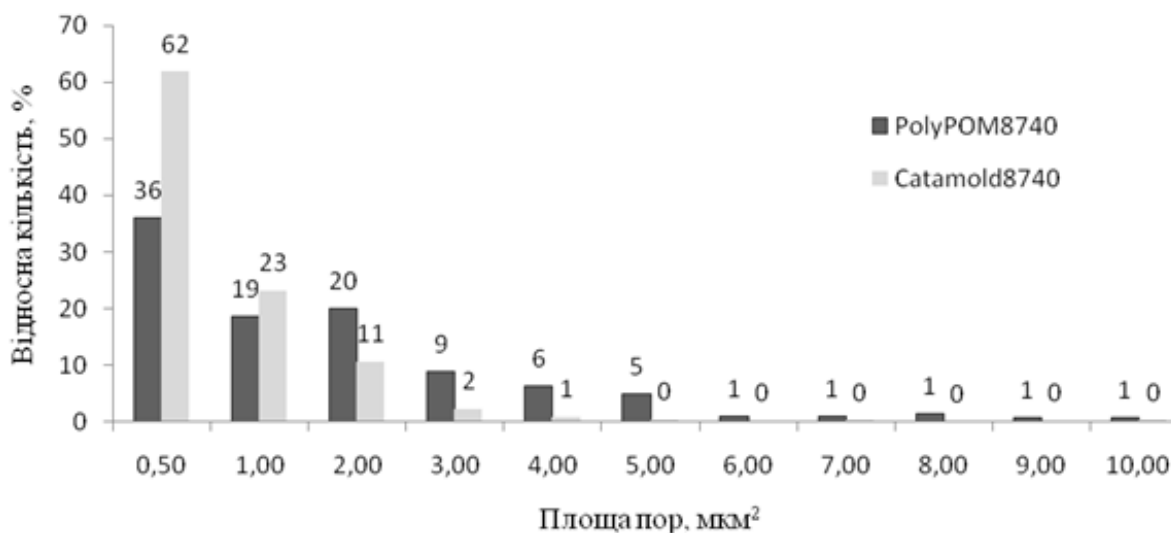


Рисунок 3.26 – Гістограма розподілу пор за їх площею для матеріалів Catamold 8740 та PolyPOM 8740 після спікання за температури 1340°C протягом 30 хв

На рисунку 3.27 представлено мікрознімки нетравленої поверхні для матеріалу Catamold8740 та PolyPOM 8740 з однаковими режимами спікання: температурою спікання 1340°C; швидкістю нагріву 5°C/хв.; часом витримки 30хв.

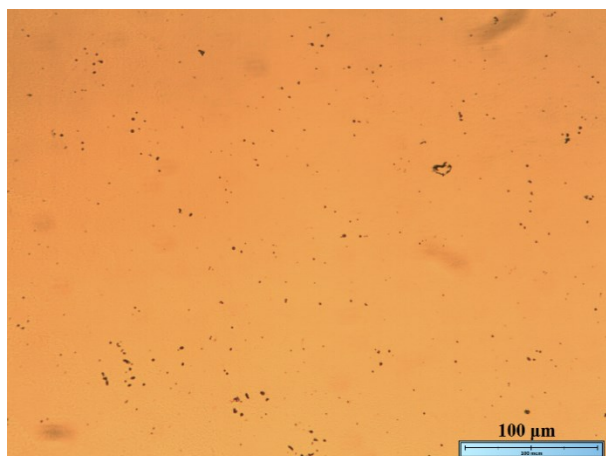
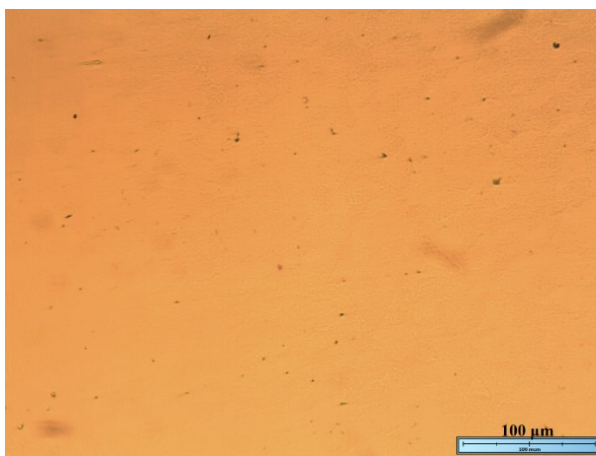
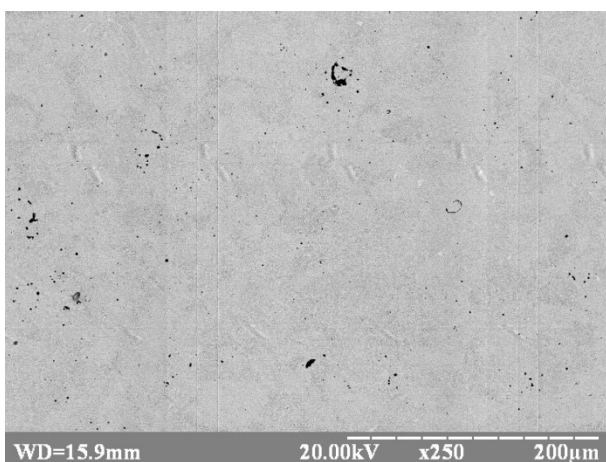
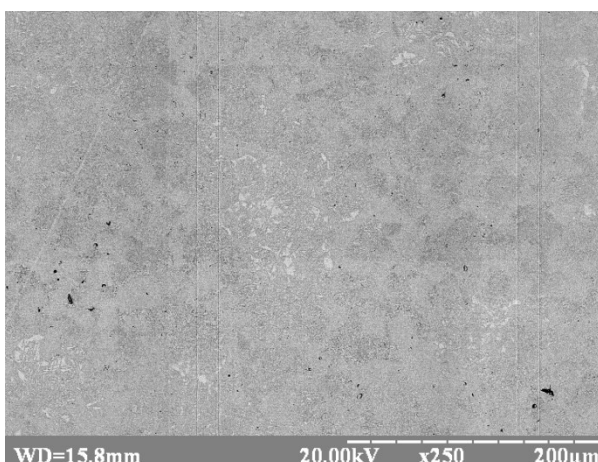
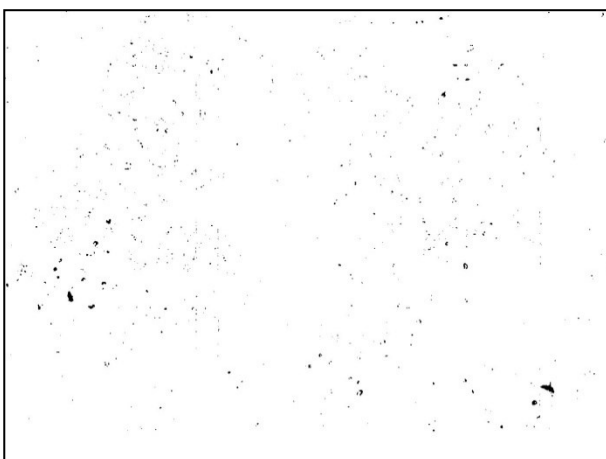
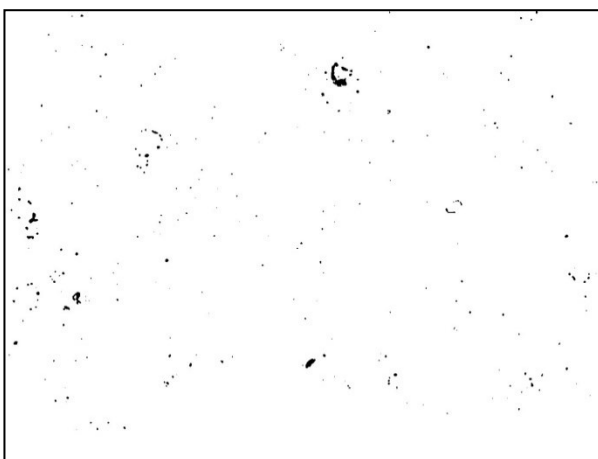
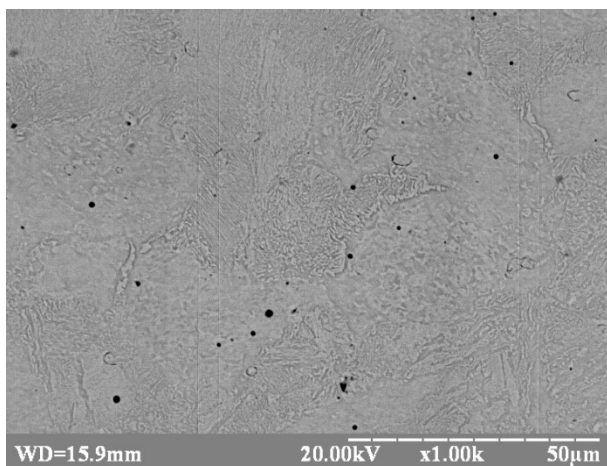
*a**б**в**г**д**е*

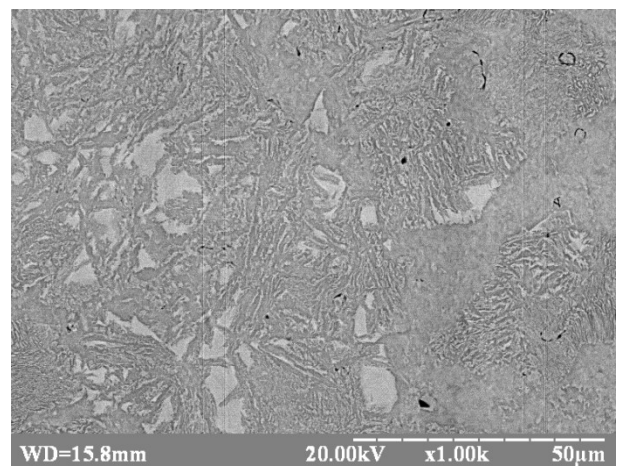
Рисунок 3.27 – Мікроструктура матеріалу Catamold8740 (*a, в, д*) та матеріалу PolyPOM8740 (*б, г, е*) після спікання за температури 1340°C протягом 30 хв

Слід зазначити, що матеріал PolyPOM8740 відрізняється значно меншим відсотковим вмістом малих пор (до $0,5\text{мкм}^2$), а також значною варіацією розмірів пор.

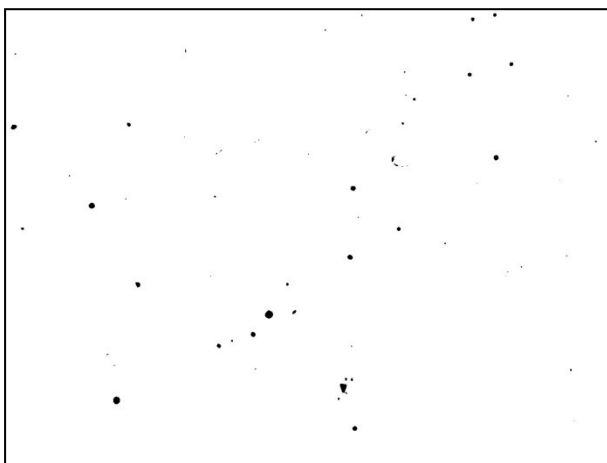
Крім того, як показано на рисунку 3.28 (1340°C $5^\circ\text{C}/\text{хв.}$; 30хв.), для матеріалу PolyPOM8740, на відміну від Catamold8740, характерна округла форма пор, що свідчить про протікання спікання за дифузійно в'язким механізмом, швидкість якого значно більша у пресовок з меншим розміром частинок порошку, які формують границі зерен, точніше розгалужену сітку границь зерен, шляхів зернограничного перенесення маси.



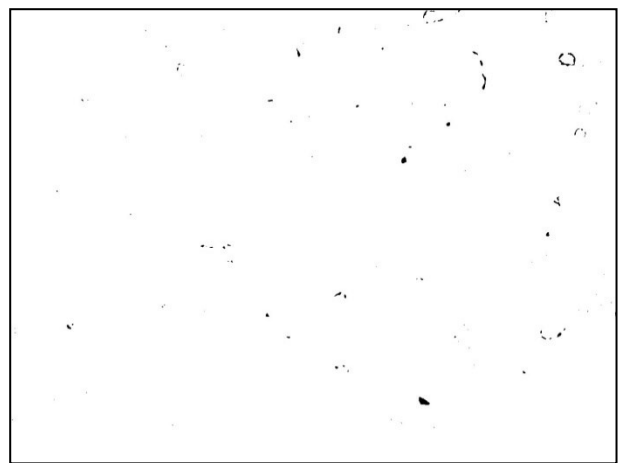
а



б



в



з

а, в – матеріал PolyPOM 8740; б, з – Catamold 8740

Рисунок 3.28 – Мікроструктура та морфологія пор ($\times 1000$)

На рисунку 3.29 представлено аналіз округлості пор, які за своєю поперечною площею більше 1 мкм² для матеріалів PolyPOM 8740 та Catamold 8740. Коефіцієнт округлості розраховується за формулою:

$$C = 4\pi \cdot \frac{A}{P^2},$$

де А – площа перерізу пори;

Р – периметр пори.

Якщо значення коефіцієнту дорівнює одиниці, пора представляє собою ідеальну сферу. При наближенні даного параметру до нуля, пора видовжується у одному із напрямків.

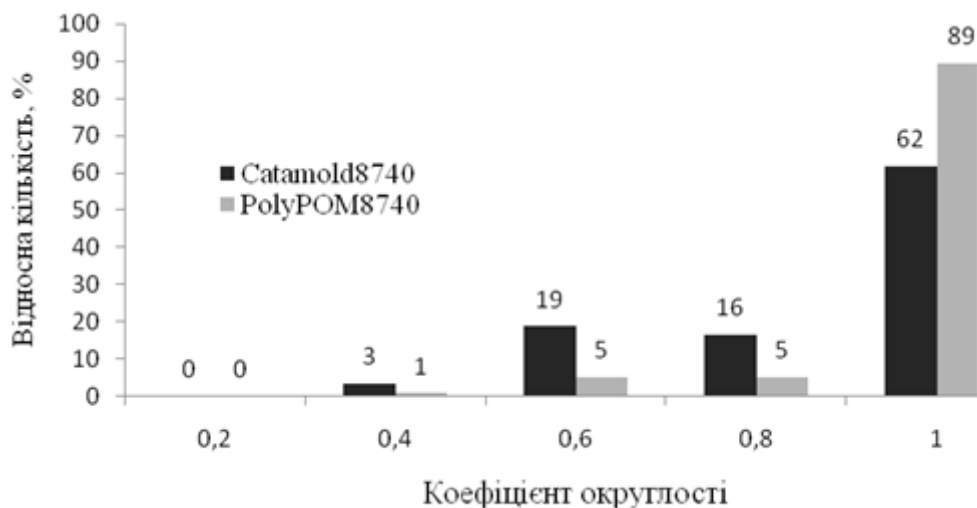


Рисунок 3.29 – Аналіз округлості пор для матеріалу PolyPOM 8740 та Catamold8740 (пори, які за площею більше ніж 1мкм²)

Як видно з рисунку 3.29, для матеріалу PolyPOM8740 характерні переважно сферичні пори (округлі пори з коефіцієнтом більше 0,8 становлять 94% всіх пор, більших за 1мкм²).

У зв'язку з тим, що пори можуть виступати у якості концентраторів напружень під час механічних навантажень, їх форма та розміри відіграють важливу роль для матеріалів ІЛП. Якщо напруження, що виникають під час

навантаження зразка матеріалу, більше певної величини (напруження Гріффітса), то створюються умови для розповсюдження крихкої тріщини. Досягнення такої критичної величини може відбуватись при відносно невеликих значеннях прикладених напружень. Це обумовлюється тим, що при наявності у зразках матеріалу тріщини або надрізу створюється концентрація напружень при вершині дефекту[47]:

$$S_{max} = 2\bar{S} \sqrt{\frac{c}{r}},$$

де S_{max} – локальне напруження при вершині концентратора, МПа;

$\bar{S}$ – середня величина розтягуючих напруження, МПа;

c – глибина тріщини (половина її довжини), мм;

r – радіус кривизни при вершині тріщини, мм.

Після спікання у матеріалу PolyPOM8740 пори мають більший розкид за розмірами і округлу форму, на відміну від Catamold8740, що позитивно впливає на підвищення ударної в'язкості.

З метою визначення впливу температури спікання на лінійну усадку та ударну в'язкість матеріалу Catamold8740 (для двох різних партій) та матеріалу PolyPOM8740, проведено декілька дослідів з різною кінцевою температурою спікання. Параметри спікання наведено в таблиці 3.6.

Таблиця 3.6– Параметри спікання

№	Температура, °C	Швидкість нагрівання, °C/хв.	Витримка, хв.
1	600	5°C/хв.	120
2	800		30
3	1050		30
4	1200		30
5	1340		30

Ударна в'язкість визначена за методом Шарпі на зразках без надрізу з розмірами: 5мм x 10мм x 55мм згідно ДСТУ 3669-97.

Значення усадки та ударної в'язкості зразків наведено на графіку (рис.3.30).

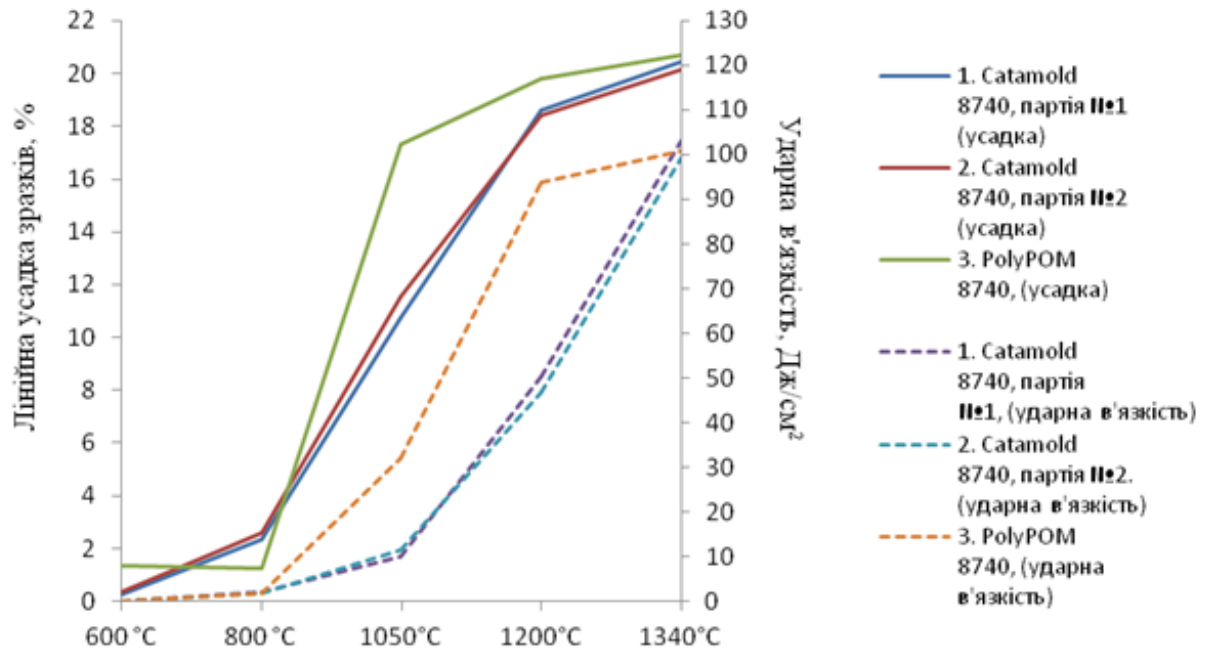


Рисунок 3.30 – Вплив температури спікання на усадку та ударну в'язкість матеріалів Catamold 8740 та PolyPOM 8740

Як можна помітити з рисунку 3.30, ударна в'язкість спеченого матеріалу різко збільшується зі збільшенням об'ємної усадки та температури. Для сталей PolyPOM8740 порівняно з Catamold8740 усадка за температури вище 1050°C має інший характер зміни, що зумовлено різним гранулометричним складом вихідної шихти. Дрібні порошки PolyPOM8740 мають більшу поверхневу енергію, що у свою чергу, інтенсифікує процеси спікання за нижчих температур. Більш дрібні порошки утворюють більшу кількість між частинних контактів на всіх стадіях спікання. Розмір пор приблизно залишається таким, як і розмір частинок порошку, а контакти між частинками порошку збільшуються за площею та міцністю. В результаті зростає ударна в'язкість, як за рахунок зменшення розміру пор, як тріщиноподібних дефектів, так і роботи руйнування

міжчастинних контактів. Вірогідно на стадії прикінцевого спікання відбувається витіснення домішок на поверхні пори та границі зерен, що і призводить до зниження ударної в'язкості, оскільки на границі розподілу тугоплавкі неметалеві включення, чи включення інтерметалідів є також тріщино-подібними дефектами.

Окрім того поверхня спеченого матеріалу, як правило покрита поверхневими порами, тобто, надрізами. Величина поверхневих пор залежить від розміру частинок вихідного порошку. Саме тому тріщиностійкість спеченого матеріалу з порошоків PolyPOM8740 повинна бути вищою за тріщиностійкість спеченого матеріалу Catamold8740.

3.4 Висновки до розділу 3

В ході дослідження встановлено, що порошки Catamold8740 та PolyPOM8740 суттєво відрізняються за гранулометричним складом та середній розмір частинок порошку PolyPOM8740 менший ніж у Catamold8740. Аналіз рентгенограм показав відсутність мікро напружень для обох вихідних порошоків.

Встановлено велику кількість локальних дефектів у спечених сталях. Як показав локальний мікрорентгеноспектральний хімічний аналіз, такі неоднорідності є включеннями оксидів кремнію. Оксидна плівка на поверхні частинок порошку Fe-Si блокує дифузії кремнію у феритну матрицю і може призводити до утворення дефектів, що представляють собою частинки лігатури відділені від пресовки крупною порою.

Встановлено, що збільшення швидкості нагрівання від 2°C/хв до 5°C/хв та температури спікання від 1270°C до 1340°C сприяє підвищенню ударної в'язкості матеріалу, що пов'язано з відсутністю локально-неоднорідного ущільнення навколо частинок порошку лігатури залізо-кремній.

4 ВПЛИВ ГРАНУЛОМЕТРИЧНОГО СКЛАДУ ТА ТЕМПЕРАТУРИ СПІКАННЯ ВИХІДНОГО ПОРОШКУ НА ЗАЛИШКОВІ МІКРО- І МАКРОНАПРУЖЕННЯ МАТЕРІАЛУ СПЕЧЕНИХ ПРЕСОВКАХ

Порошкова металургія в традиційному виконанні заснована на одновісному пресуванні порошків перед спіканням, а в сучасному варіанті все більше застосовується формування виробів необхідної форми інжекційним методом [1-2]. При одновісному навантаженні тиск пресування коливається в межах від 0,3 – 0,8 ГПа, а в інжекційному методі спікання порошкова суміш вприскується в форму під тиском 60 – 120 МПа. Стиснення порошку викликає перегрупування і деформацію його частинок, яка суттєво залежить від форми цих частинок. Частинки порошків заліза мають дві принципово різні форми: сферичні частинки, отримані переважно розпиленням порошку газами (або карбонільним методом) і частинки із складною морфологією поверхні, отримані розпиленням порошків водою. Різна морфологія поверхні частинок визначає області контакту між частинками та формування перешийків, які зумовлюють механізми переносу матеріалу при відновленні та спіканні [52-54]. На поверхні частинок порошків заліза, як і багатьох інших металів утворюються шари оксидів, а кисень присутній і в об'ємі частинок. Якщо кисень не видалити, ці домішки можуть утворювати прості та складні оксиди (шпінелі). Деякі з цих оксидів мають міжплощинні відстані близькі Fe_{α} - фази, стійкі до досягнення звичайної температури спікання залізних порошків 1050° С – 1350 °С. Утворення додаткових фазових компонентів (ДФК) відбувається переважно на границях зерен або субзерен, істотно змінюють структуру та міцність спечених сталевих виробів за рахунок блокування росту Fe частинок при спіканні, викликають їх деформацію, збільшують кількість дефектів, формують залишкові напруження у виробах [55-57].

Таким чином початковий процес спікання, який визначає формування залишкових напружень в матеріалі можна умовно розділити на два етапи: видалення кисню в частинках заліза та їх зростання на основі утворення перешийків між ними.

У даному розділі вимірювали розмір залишкових напружень на пресовках з різним співвідношенням розмірів порошків: 70%P10-30%P100; б – 50%P10-50%P100; в – 30%P10-70%P100 (P10- карбонільне залізо, P100 – ПЖР2.200.26, розміром 100 мкм).

Рентгенівський аналіз спечених за двома режимами зразків показав, що залишкові напруження (ЗН) змінюються із зміною гранулометричного складу подібно при спіканні за різних температур. Можна відмітити найменші ЗН при складі порошків 50 мас.%P10/50 мас.%P100 і значні при спіканні 100 мас.% порошку карбонільного заліза (рис.4.1 а та б). Дещо нижчі ці напруження при високій температурі спікання і швидкості нагрівання.

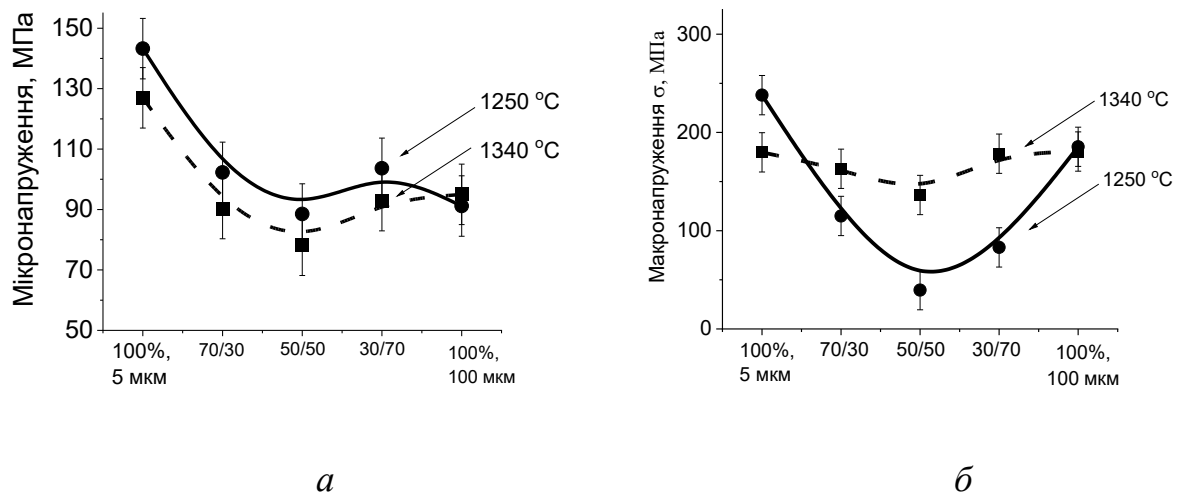
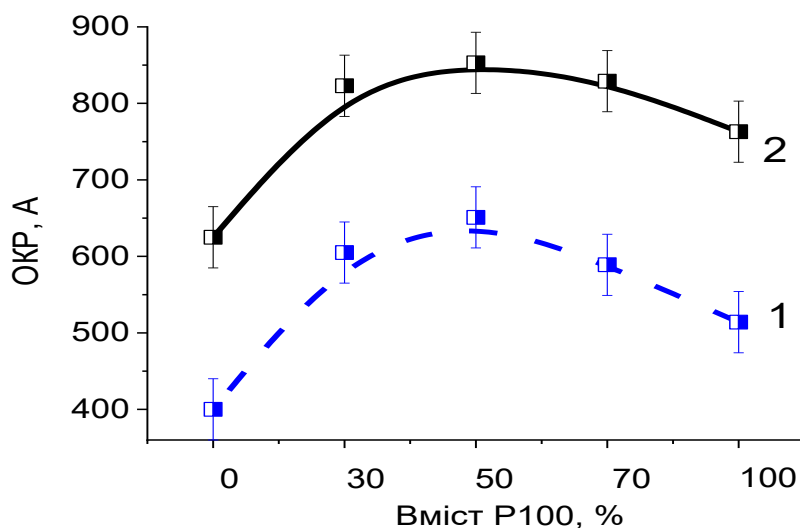


Рисунок 4.1 – Вплив розмірів порошків заліза на величину

мікронапружень (а) та макронапружень (б) в матеріалі спечених пресовок заліза

При вищій температурі спікання розмір ОКР більший і він має однакову зміну зі зміною гранулометричного складу порошків (рис. 4.2).

Більший розмір ОКР співпадає з послабленням інтенсивності дислокаційного масопереносу, так як відповідає зменшенню вільних дислокацій. Блоки існують в динамічній рівновазі, в якій конкурують процеси побудови і розсіпу дислокаційних границь. Методами рентгенофазового аналізу встановлено, що залишкові напруження значно сильніше залежать від гранулометричного складу порошка при спіканні 1225°C, ніж при 1340°C (рис. 4.1).



1 – 1250°C; 2 – 1340°C

Рисунок 4.2 – Вплив величини порошків на величину областей когерентного розсіювання матеріалу після спікання

Втім, значення ЗН залишаються високими і практично однаковими при спіканні за 1340°C, а при спіканні 1225°C є значне (в 4 -6 разів) зменшення ЗН при складі порошків 50 мас.%P10/50 мас.% P100.

Таким чином, встановлено, що спікання полідисперсних порошків інтенсифікує локально-неоднорідне ущільнення, яке у свою чергу спричиняє збільшення областей когерентного розсіювання і зняття напружень, що сумарно призводить до зниженню дифузійного потоку атомів в більш крупні в порівнянні з порами локально-неоднорідних областей, пори пресовки.

4.1 Дослідження впливу гранулометричного складу та напружено-деформованого стану на кінетику процесу ущільнення пресовок під час спікання

У ході аналізу напружень, що виникають в матеріалі пресованої заготовки під час циклічного нагрівання та охолодження, було виявлено, що ці напруження можуть бути як стискаючими, так і розтягуючими, досягаючи значень у декілька

сотень мегапаскалів. Це взаємодія визначалася рівнем тиску під час пресування в сталевих формах. Після цього був проведений аналіз впливу гранулометричного складу та фазового перетворення на кінетику процесу ущільнення під час безперервного нагрівання в дилатометрі в умовах вакууму.

Динаміка ущільнення порошкових пресовок залежить від ряду факторів, таких як розмір частинок порошку, гранулометричний склад, температура, тривалість спікання та швидкість нагрівання. Під час вивчення процесу спікання в умовах дилатометричних випробувань спостерігаються одночасно як процеси нагрівання, що призводять до збільшення розмірів пресовки, так і процеси охолодження, які зумовлюють її зменшення. Крім того, в процесі спікання відбувається зміна розмірів через фазове перетворення α -Fe в γ -Fe. Розмір цього фазового перетворення становить 6-7% об'єму під час нагрівання, оскільки α -Fe має ОЦК, тоді як γ -Fe має ГЦК, що призводить до зменшення об'єму пресовки при температурах 900-950°C [58].

У додаток до цього, зафіксовано як збільшення, так і стиснення, як правило, викликане ущільненням пресованої заготовки через переміщення атомів із об'єму частинок на міжчастинні переходи, а також з границь зерен чи об'єму матеріалу частинок в порах. Даний фізичний процес ущільнення відбувається за рахунок зменшення пористості шляхом поатомного переміщення матеріалу в область міжчастинних переходів та пор. Обидва ці процеси відбуваються одночасно, і кожен з них впливає на кінетику зміни розмірів пресованої заготовки і процесу ущільнення, що призводить до зменшення пористості та укріплення міжчастинних переходів. З цією метою, зразки піддавалися неперервному нагріванню в дилатометрі, з фіксацією змін їх геометричних розмірів, зокрема висоти. Було побудовано залежність лінійного ущільнення від температури при різних швидкостях нагрівання.

Додатково, для вивчення впливу фазового перетворення на процес усадки була зареєстрована крива зміни розмірів як під час нагрівання, так і під час охолодження. Виявлено, що розмір частинок має суттєвий вплив на кінетику ущільнення пресовок. У випадку великих частинок розміром 100 мкм (рис. 4.3),

майже відсутній ефект ущільнення, спостерігається зміна розмірів всередині 1%, що пов'язано з тепловим розширенням. Розрахунки свідчать, що зміна розмірів пресовки висотою 10 мм через теплове розширення під час нагрівання залишається в межах 1%. Такий самий розмір усадки можна спостерігати на рисунку 4.3 під час постійного нагрівання пористих пресовок із 29% пористістю, отриманих з порошків з розміром частинок 100 мкм. Зміна розмірів залишається в межах 1 %, що дозволяє стверджувати, що спікання і усадка не відбуваються.

Спікання на міжчастинних переходах виявилося незначним, і зміна розмірів виникає лише внаслідок теплового розширення та стиснення під час нагрівання та охолодження. Гранулометричний склад модифікували, додаючи до порошків із середнім розміром частинок 100 мкм (P100) порошки із середнім розміром 5 мкм (P10) у кількості 30%, 50% та 70% за масою. Формування сумішей проводили за 150 МПа. Пресовки виявили вищу щільність на 5-10% порівняно із пресовками із частинками розміром 100 мкм, приблизно зберігаючи однакове значення для різних гранулометричних складів (в діапазоні 32-39%).

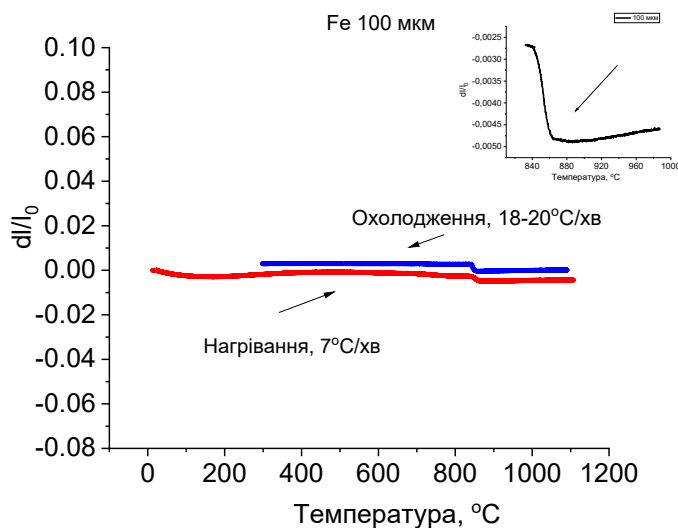


Рисунок 4.3 – Вплив температури на зміну висоти пористих пресовок з порошків P100

Відповідно до дилатометричного аналізу, збільшення вмісту порошків з розміром частинок 5 мкм, призводить до збільшення величини усадки (рис. 4.3–4.7).

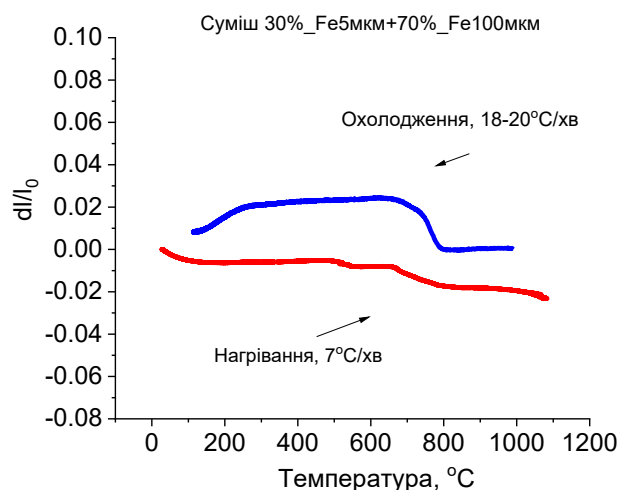


Рисунок 4.4 – Вплив температури на зміну висоти пресовок із суміші порошків 30 мас.% P10 та 70 мас.% P100

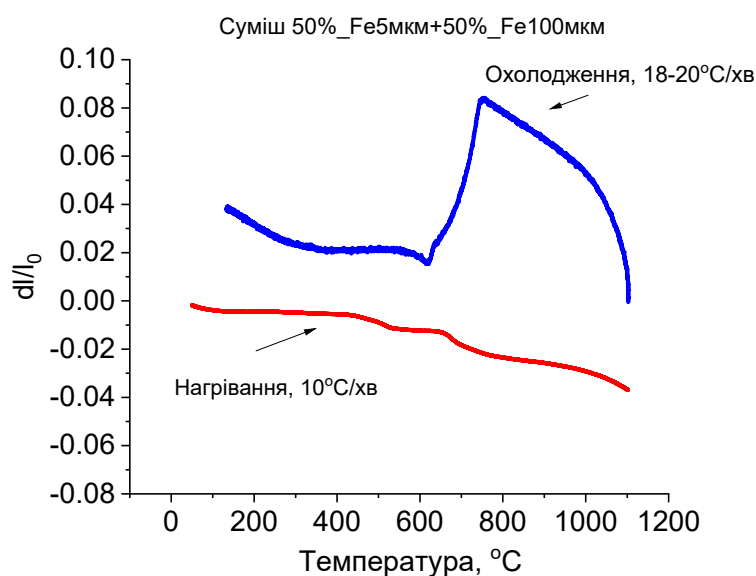


Рисунок 4.5 – Вплив температури на зміну висоти пресовок із суміші порошків 50 мас.% P10 та 50 мас.% P100

Додатково, зі збільшенням різноманітності розмірів спостерігається варіація та закономірність у зміні розмірів пресовок. Під час охолодження усі пресовки майже однаково проходять перегин у зоні фазового перетворення α -Fe в γ -Fe. Важливо відзначити, що температура початку цього перегину, зростаючи

різноманітність, зміщується в напрямку зниження температур. Це призводить до розширення температурного діапазону фазового перетворення. Процес охолодження майже у всіх пресовок з усіма різнорозмірними порошками призводить до збільшення їхніх розмірів, тоді як пресовки із найдрібнішими порошками відзначаються зменшенням розмірів.

Під час охолодження, коли ще залишається висока дифузійна рухливість, фазове перетворення, що розпочинається, активує процес ущільнення, і процес спікання відбувається із більшою інтенсивністю, ніж під час нагрівання.

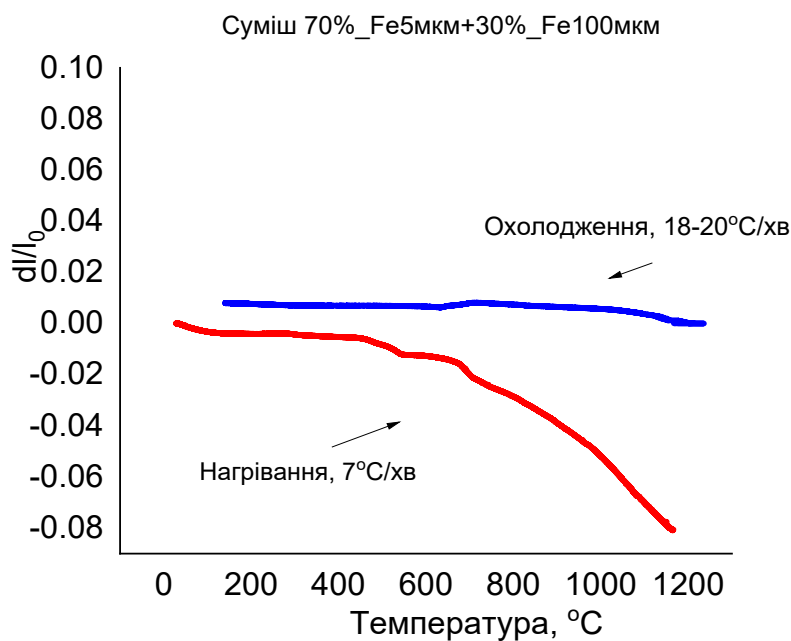
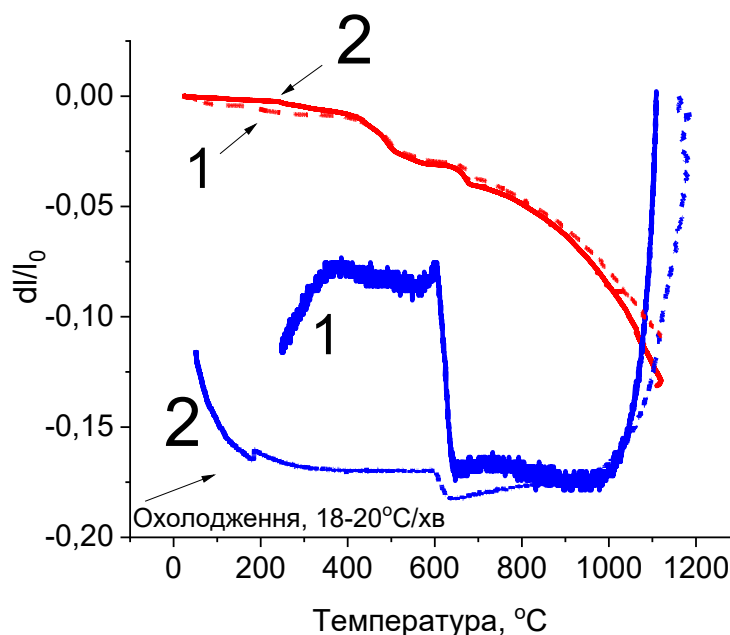


Рисунок 4.6 - Вплив температури на зміну висоти пресовок із суміші
70 мас.% P10 та 30 мас.% P100

Фазове перетворення розгортається в ширшому температурному діапазоні у пресовках із монодисперсними порошками розміром 5 мкм, і водночас спостерігається інтенсивне ущільнення до моменту 930–940 °C, тобто температури початку фазового перетворення. Найбільший ефект усадки та найвища швидкість спостерігаються для порошків з розміром частинок 5 мкм (рис. 4.7).

Взаємодія процесів масопереносу та фазового перетворення, разом із перебудовою ґратки, призводить до підвищення коефіцієнтів дифузії і спостерігається активізація процесу ущільнення. Під час поступового охолодження

відбувається зменшення розмірів, що обумовлене термічною усадкою. Встановлено, що термічні напруження, викликані фазовим перетворенням у пресовці, сприяють активації процесу спікання під час охолодження. Процес спікання відбувається в умовах стискаючих напружень і супроводжується дифузійним переносом в пори матеріалу, що призводить до отримання практично безпористих виробів із порошку заліза.



крива 1 – нагрівання зі швидкістю 7 °C/хв;

крива 2 - нагрівання зі швидкістю 15 °C/хв

Рисунок 4.7 – Вплив температури на зміну висоти пресовок із залізного порошку Р10 під час нагрівання у вакуумі

У пресовці напруження можуть почати ініціювати процес спікання лише тоді, коли утворюються стійкі міжчастинні контакти, що вказує на наявність міцного жорсткого каркасу в пресовці. Без цього каркасу будь-які напруження, викликані фазовим перетворенням чи термічним розширенням, не здатні запустити процес ущільнення.

4.2 Вплив фазового перетворення в порошках заліза на величину напружень в пресовці під час спікання.

В чистому залізі та порошкових сплавах, що формуються з суміші порошків заліза та легуючих елементів, може відбуватися перетворення фази α -заліза із ОЦК у фазу γ -заліза із ГЦК при температурі 930 °С, що призводить до зменшення об'єму елементарної ґратки на 17%. Фазовий перехід зі зміною об'єму може спричиняти значні напруження в матеріалі частинок порошкової пресовки та впливати на швидкість і ступінь ущільнення. Тому в даному дослідженні проведено аналіз змін мікро- та макронапружень в матеріалі пресовки товщиною 100-120 мкм під час неперервного нагрівання в високотемпературній рентгенівській камері. Результати досліджень, покадрова зйомка дифрактограм наведена на рисунку 4.8.

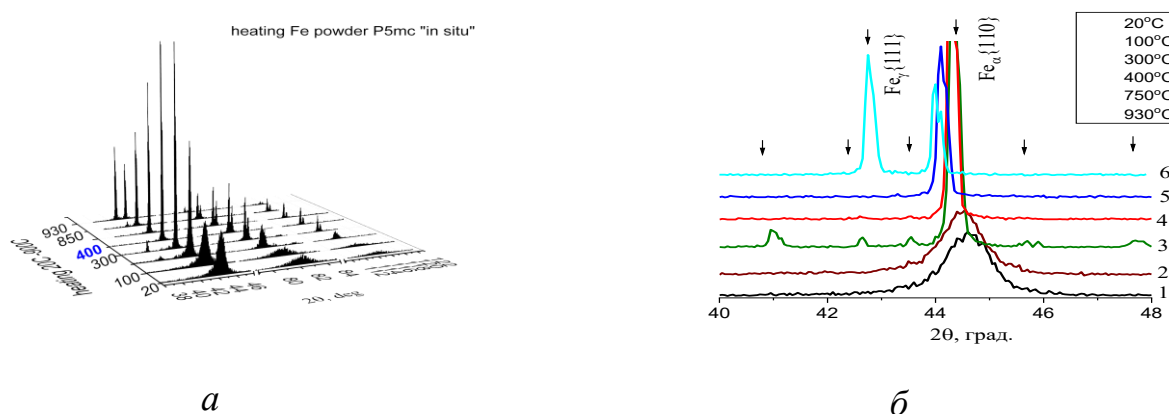
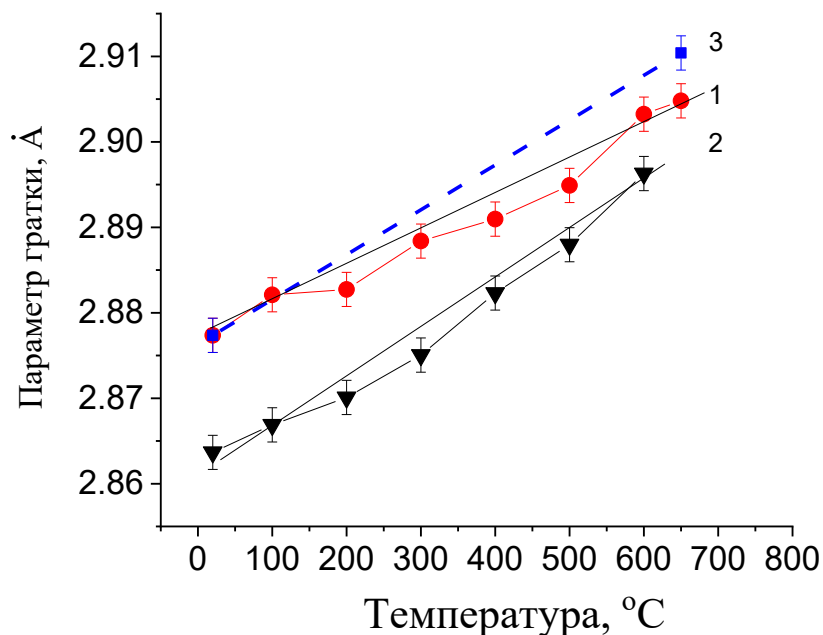


Рисунок 4.8 – " θ - 2θ " рентгенограми порошків P10 (а) і розподіл $I_{q\parallel}$ поблизу $\{110\}$ рефлекса

До особливостей розподілів $I_{q\parallel}$ в умовах "in situ" (рис. 4.8) можна відзначити наступне:

- поступове зростання значень інтенсивності протягом температурного діапазону від 20 °С до 400-500 °С, за яким слідує зменшення поблизу температури фазового перетворення;
- в інтервалі температур 200–400 °С біля відбитків ОЦК заліза з'являються піки ДФК, які можуть відповідати оксидам заліза чи домішкам;
- при температурі нагріву вище 400 °С відбиття від ДФК не зафіксовано.

В умовах високотемпературної рентгенівської камери з високим вакуумом ($\sim 10^{-7}$ мм рт.ст.), який технічно необхідно забезпечити перед початком нагріву та утримувати протягом всього експерименту, спостерігається більш інтенсивне виділення кисню. Також, у цих умовах, ДФК перебувають у нестабільних станах і розпадаються при підігріванні вище 400 °С. При застосуванні радіаційного спікання, ДФК, які були сформовані в діапазоні температур 300-400 °С при відповідній тривалості (20-30 хв), також можуть бути відновлені. Однак, при безперервному підігріванні приблизно до 400 °С, ДФК досягають стану рівноваги і залишаються у цьому стані до температури близько 900 °С. Зміна параметра ґратки заліза під час послідовного нагріву і охолодження відображена на рисунку 4.9.

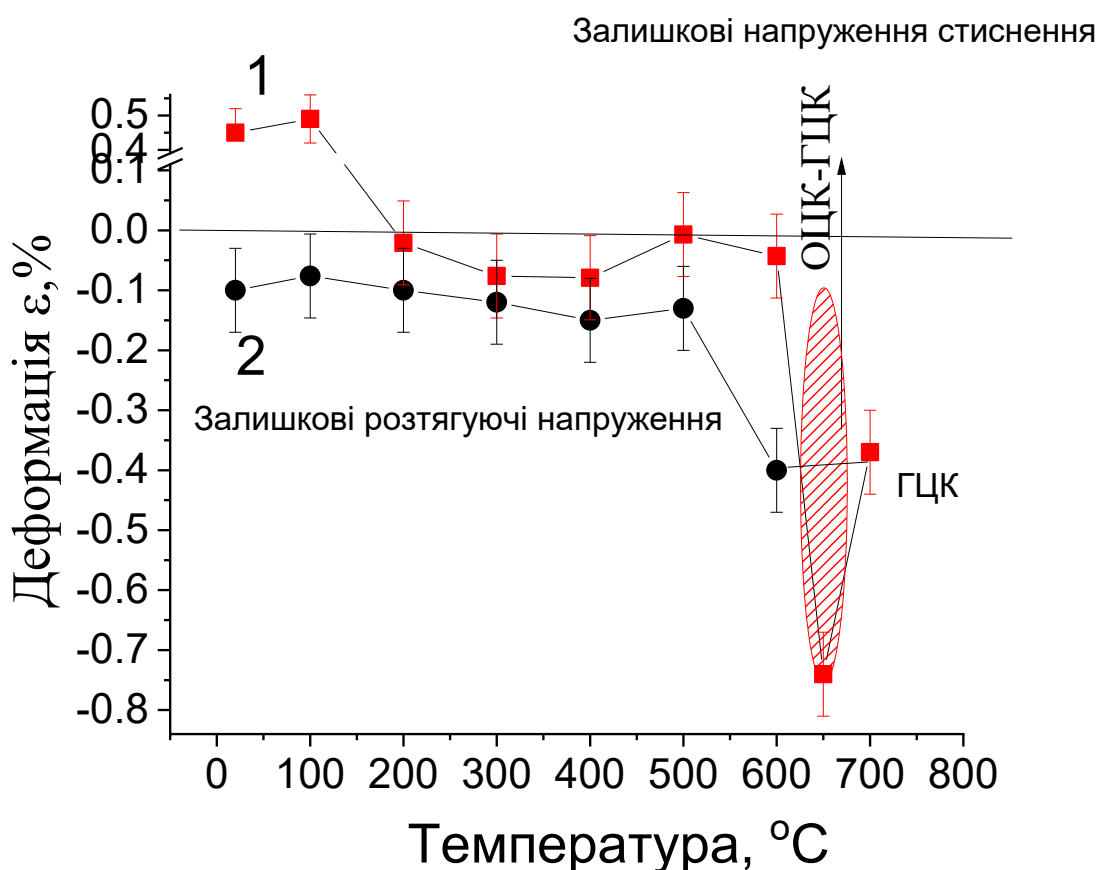


1 – нагрівання; 2 – охолодження; 3 – коефіцієнт термічного розширення

Рисунок 4.9 – Зміна параметру ґратки порошків Р10 під час нагрівання та охолодження

Табличне значення коефіцієнта температурного розширення (КТР) практично збігається з параметром ґратки під час нагріву. КТР виявляється меншим під час нагріву, ніж під час охолодження, для послідовного нагріву зразків у 1.17 разів. КТР порошку заліза зростає при послідовному нагріві в 1.04 рази, а при охолодженні в 1.6 рази (при швидкості охолодження 50 °С/хв).

У процесі охолодження розмір ОКР для всіх температур нагріву зменшується в порівнянні із значеннями при максимальній температурі. Зміна макронапружень в матеріалі з розміром 5 мкм при послідовному нагріві та охолодженні визначається зсувом рефлексів. Високі числові значення макронапружень в початковому стані порошків можуть виникати через різницю у об'ємі поверхневого окисленого шару на різних кутах відбиття, що призводить до різних зсувів цих рефлексів. Починаючи з нагрівання до 300 °С, відбувається спікання і деформація частинок, що може бути причиною залишкових напружень розтягу (рис. 4.10). При охолодженні частково спеченого порошку залишкові напруження розтягу виявляються вищими, ніж під час нагрівання (рис. 4.10).

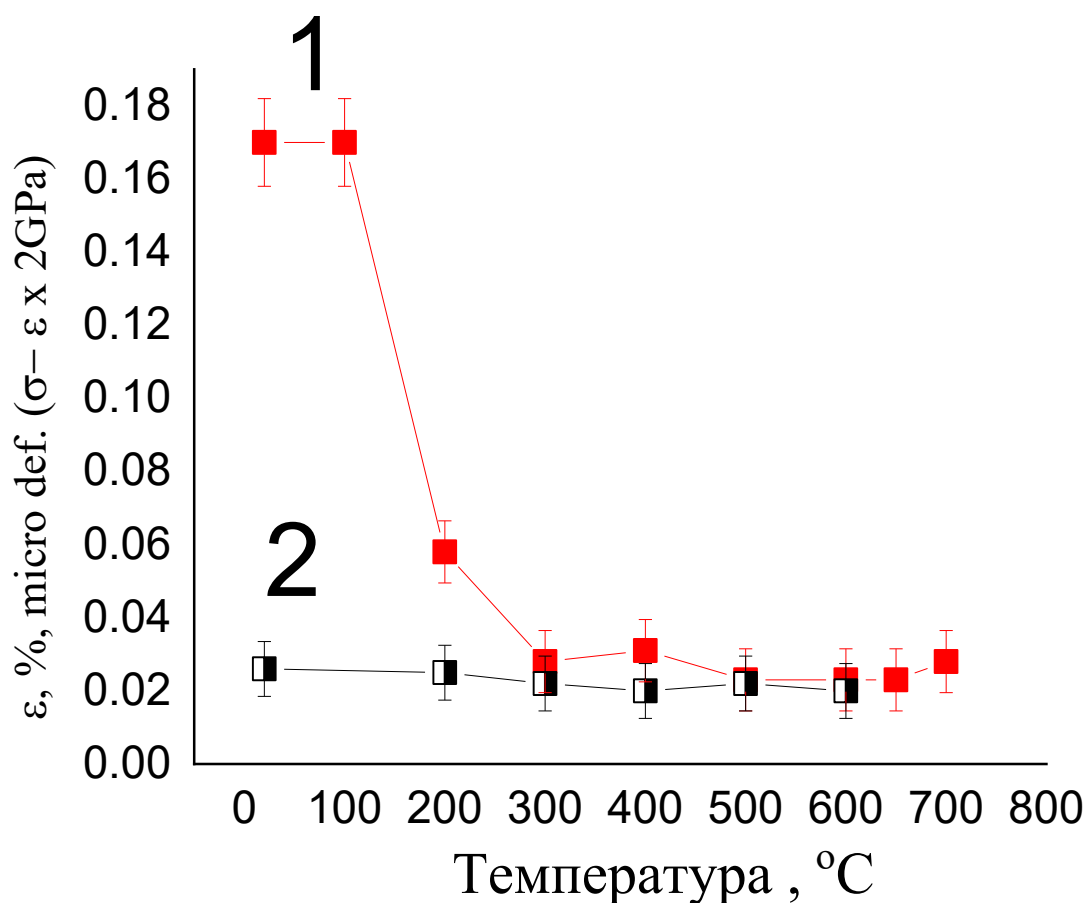


1 – нагрівання; 2 - охолодження

Рисунок 4.10 – Зміна макронапружень в порошках P10 при неперервному послідовному нагріві і охолодженні

Рисунок 4.11 відображає зміну залишкових мікронапружень в матеріалі P10 під час послідовного нагріву до 700 °С та охолодження до температури 20 °С. Під час нагрівання залишкові напруження швидко зменшуються і практично не

змінюються під час охолодження. Проведення послідовного охолодження та отримання рентгенограм (15-20 хв.) сприяє наближенню структури залишкових мікронапружень до рівноважного стану. Зміна мікронапружень під час нагріву та охолодження до 20 °С представлена окремо для кожного зразка.



1 – нагрівання; 2 – охолодження

Рисунок 4.11 – Зміна залишкових мікронапружень в Р10 при послідовному нагріві до 700°C та охолодженні до 20°C

Майже всі зразки мають подібні мікронапруження після охолодження до 20 °С, з різницею не більше 5%. Однак спостерігається відмінність між значеннями при температурах 600-700 °С та 750-800°C. Зображення мікроструктури порошку Р10, отримане внаслідок нагрівання у високотемпературній рентгенівській камері, наведено на рисунку 4.12.



Рисунок 4.12 – Лінії ковзання в частинках порошку P10 після високотемпературних рентгенівських досліджень

Лінії ковзання, викликані деформаціями, представлені на рисунку 4.12. Виникнення цих ліній пояснюється тим, що нагрівання порошку P10 призводить до переміщення речовини в область контакту між сферичними частинками, де формуються перешийки. У цих перешийках лапласівський тиск діє на об'єм речовини, викликаючи тангенційні напруження, які призводять до обертання частинок порошку. При швидкому рості об'єму контактної області обмеження обертань частинок виникає внаслідок гальмуючого впливу сусідніх частинок. Гальмування обертань частинок призводить до виникнення тангенційних напружень і деформації, як в перешийках, так і в прилеглих об'ємах частинок. Деформація об'єднаних об'ємів частинок призводить до складнонапруженого стану у спечених зразках. Початкові значення ЗН у порошках P10 швидко зменшуються з підвищенням температури і зростають в області поліморфного перетворення. У зоні α - γ перетворення макронапруження в частинках порошку характеризуються великими коливаннями по кристалографічних площинах.

В результаті проведених експериментів було визначено, що в порошку P10 насипної щільності відновлення поверхневих оксидів відбувається у діапазоні (400–450 °C). Пресовані порошки P10 вимагають обов'язкової витримки на цьому етапі при низькій температурі, що дозволяє зменшити вміст поверхневих оксидів заліза. У випадку відсутності такої витримки при безперервному нагріванні до температури 930°C, домішкові елементи утворюють прості або складні оксиди

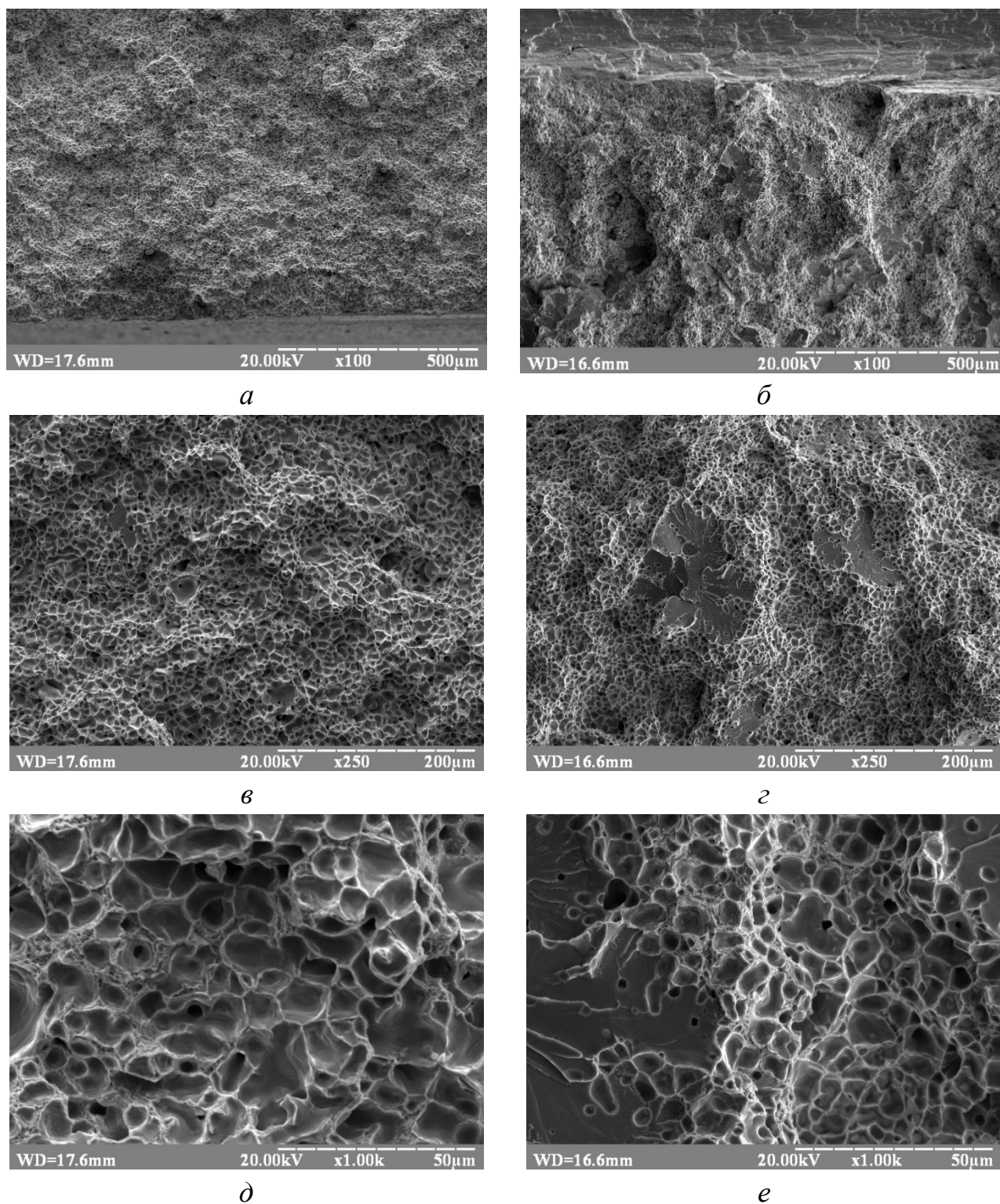
(шпінелі). Високе значення питомої поверхневої енергії спричиняє спікання частинок, формування закритої пористості та зменшення ефективності процесу відновлення. Після відновлення при температурах 400°C і 930°C макронапруження в порошку P10 майже ідентичні (близько 300 МПа) і поверхневою енергією частинок порошоків. Після відновлення за 400 °C мікронапруження менше в 3 рази, а розмір зерен кристаліту вищий в 1,4 рази, ніж після відновлення при 930 °C. У розпиленому водою порошку P100 відновлення відбувається етапами з утворенням проміжних оксидних фаз, контрольованих процесами дифузії, які лімітуються температурами (> 900 °C). Залишкові напруження в порошку P100 зменшуються, а розмір ОКР збільшується зі збільшенням температури відновлення.

Використання отверджувача для зв'язки під час пресування стримує відновлення порошоків оксиду заліза за рахунок утворення фізичних бар'єрів, що заважають видаленню продуктів розпаду, і призводить до утворення небажаних фазових компонентів. Додавання твердих сферичних порошоків до порошоків, які розпилюються водою, сприяє створенню каркасу, що уберігає ці частинки від руйнування та зменшує утворення фізично закритих об'ємів під час пресування. Оптимальне зменшення залишкових напружень досягається при використанні 30-70 мас.% дрібних порошоків.

4.3 Вплив технологічних параметрів спікання на фрактографію сталей ІЛП

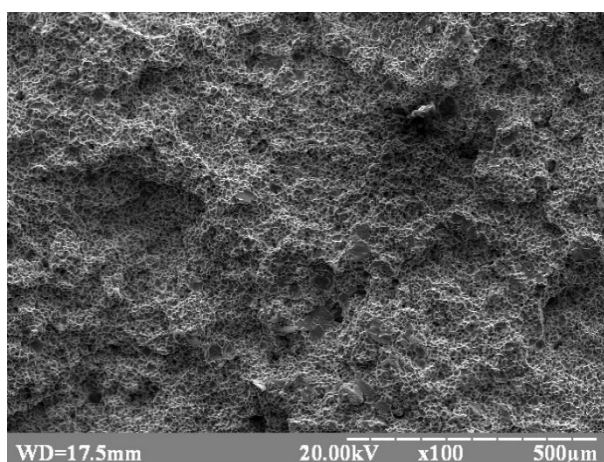
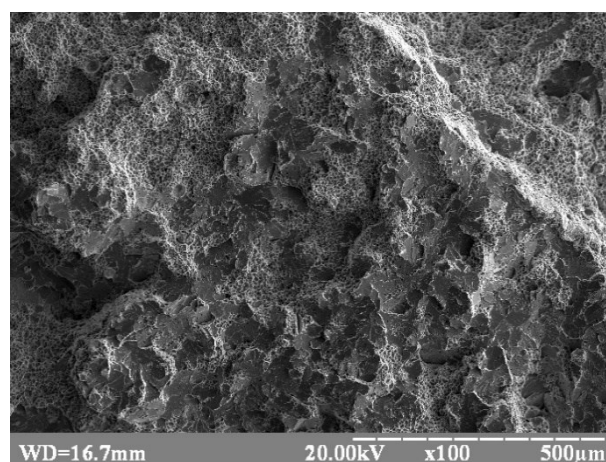
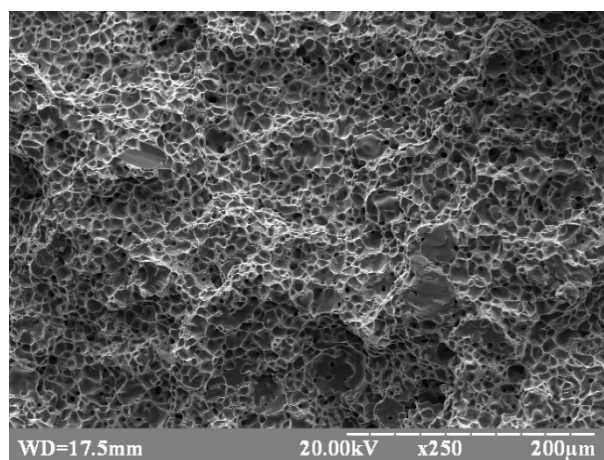
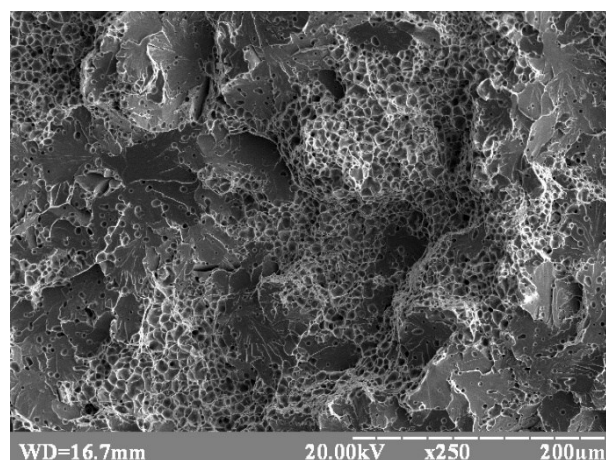
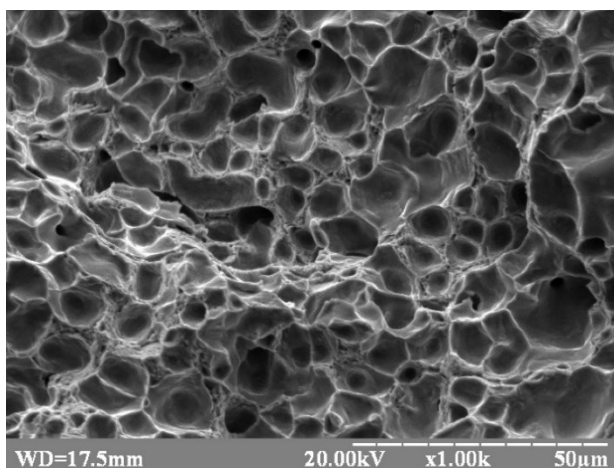
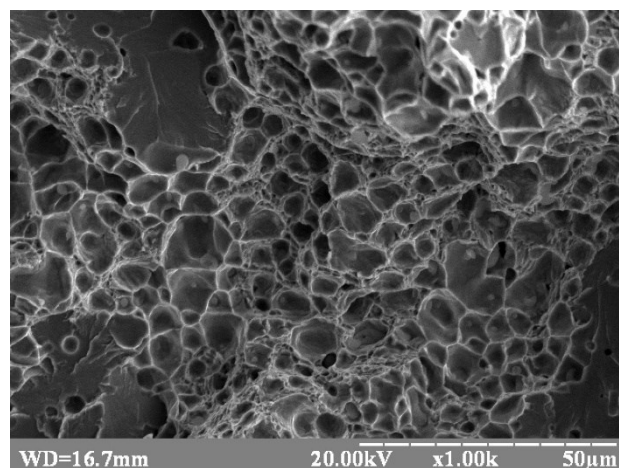
Під час виготовлення спечених сталей за технологією ІЛП не можливо уникнути типових структурних дефектів виробів. До основних дефектів матеріалів отриманих за ІЛП можна віднести ансамблі пор, висока гетерогенність мікроструктури, наявність меж зерен. Наявність того чи іншого типу дефектів структури знижуватимуть механічні властивості сталей за рахунок зародження та поширення тріщин під час прикладання навантаження. Виходячи з проблематики вказаної предметної області, важливим етапом досліджень під час розробки матеріалів за технологією ІЛП є аналіз зламів та визначення механізмів руйнування.

Поверхні руйнування матеріалів Catamold 8740 та PolyPOM8740 показано на рисунках 4.13-4.15.



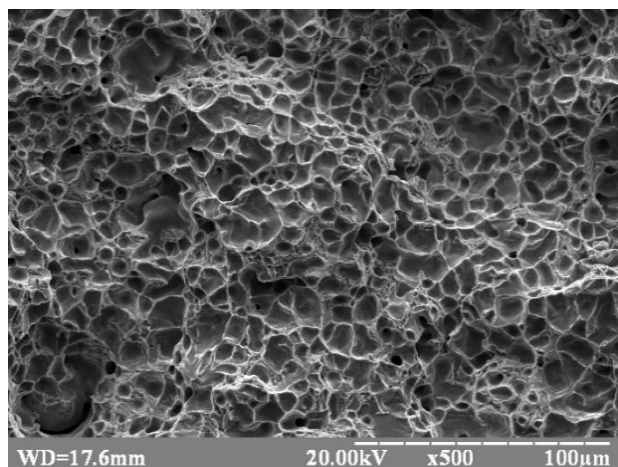
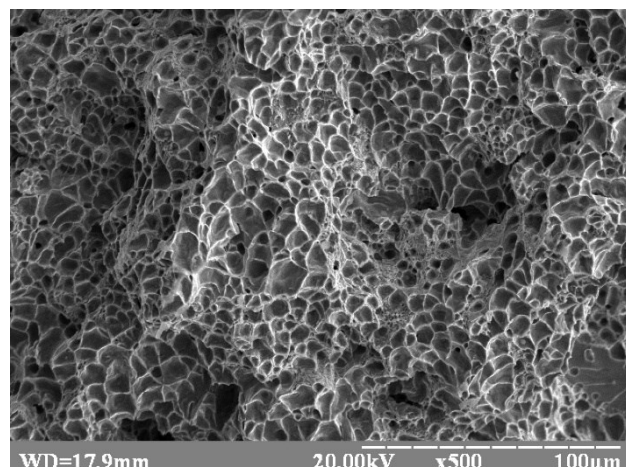
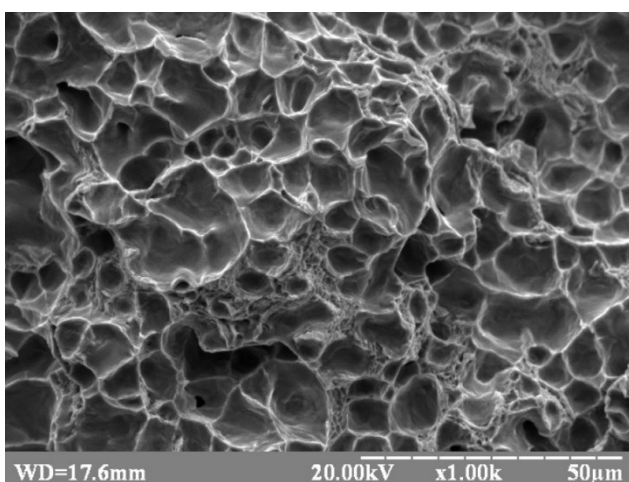
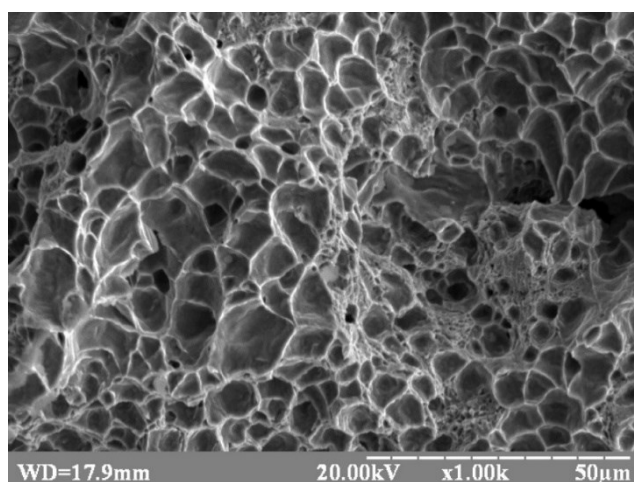
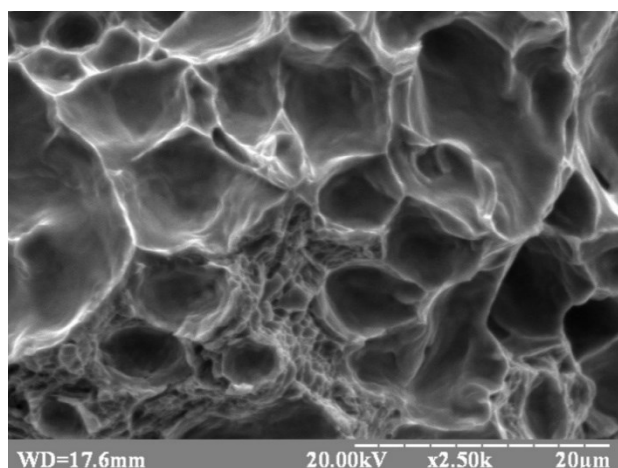
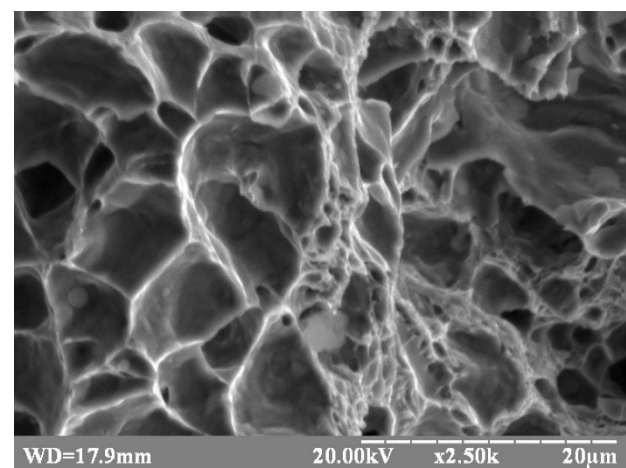
a, *в*, *д* – Catamold 8740; *б*, *з*, *е* – PolyPOM8740

Рисунок 4.13 – Фрактографія поверхні руйнування у зоні біля «надрізу» після спікання при температурі 1340°C (швидкість нагрівання 5°C/хв, час витримки 30 хв)

*a**б**в**г**д**е*

a, в, д – Catamold 8740; *б, г, е* – PolyPOM8740

Рисунок 4.14 – Фрактографія поверхні руйнування у зоні «середина» після спікання при температурі 1340°C (швидкість нагрівання 5°C/хв, час витримки 30 хв)

*a**б**в**г**д**е*

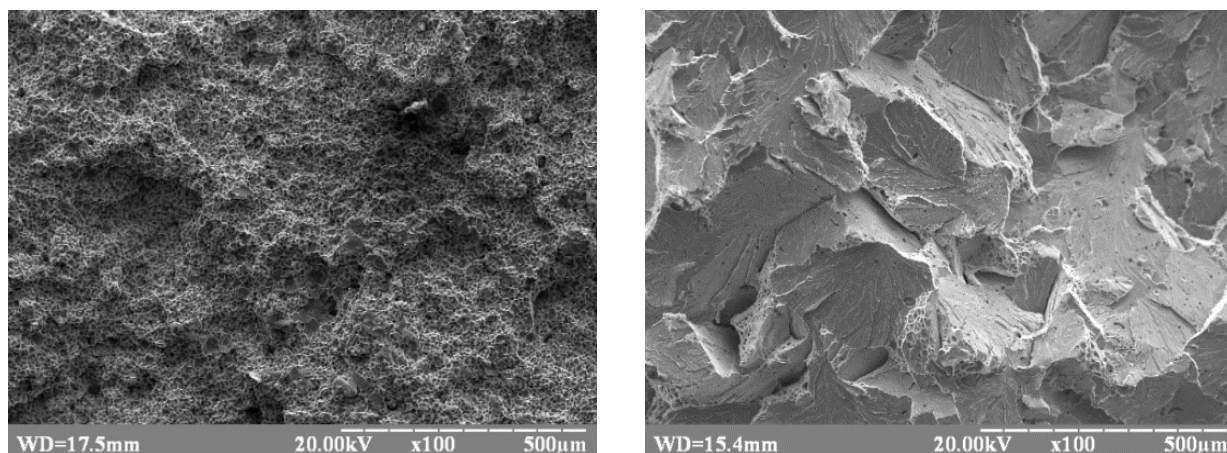
a, в, д – Catamold 8740; *б, г, е* – PolyPOM8740

Рисунок 4.15 – Фрактографія поверхні руйнування у зоні «долом» після спікання при температурі 1340°C (швидкість нагрівання 5°C/хв, час витримки 30 хв)

Вимірювання ударної в'язкості проводили за методом Шарпі на зразках з надрізом. Поверхні зламів мають типовий в'язкий злам з проявами ямкового руйнування. Присутні також локальні прояви транскристалічного зламу. Іншим важливим дефектом структури під час ІЛП є неоднорідність структурних складових яка виникає під час лиття, та оксиди на поверхні металів та легуючих які мають підвищену спорідненість до кисню.

Оскільки було встановлено наявність залишкових напружень в зоні поліморфного перетворення для порошку 5мкм, які сприяють інтенсифікації процесів спікання під час охолодження, було вирішено провести дослідження впливу циклічних процесів нагрівання та охолодження на ударну в'язкість матеріалу Catamold 8740.

На рисунку 4.16 зображено фрактографію поверхні руйнування зразків після спікання.



a

б

a – після 1-го циклу; *б* – після 5-го циклу

Рисунок 4.16 – Фрактографія поверхні руйнування зразків після спікання

Як можна побачити з рисунку 4.16, підвищення часу ізотермічної витримки сприяє переходу від в'язкого до повністю крихкого транскристалічного руйнування, що пов'язано зі значним зростанням розміру зерен (3-4 бали за ДСТУ 8972:2019).

На рисунку 4.17 наведено зміну щільності та ударної в'язкості матеріалу Catamold 8740 залежно від кількості циклів спікання.

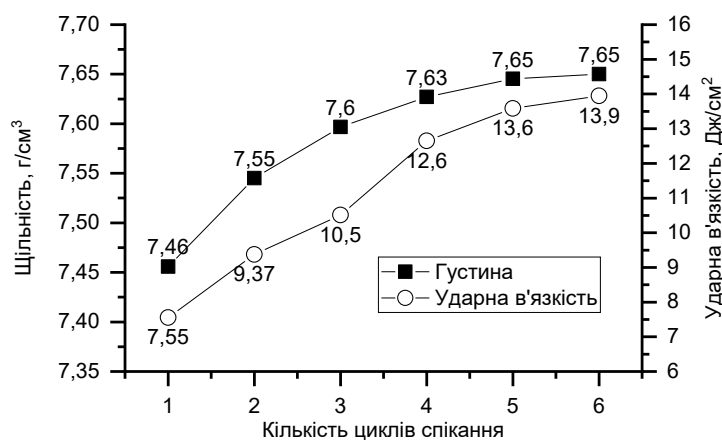


Рисунок 4.17 – Залежність щільності та ударної в'язкості від кількості циклів спікання матеріалу [46]

Залежність ударної в'язкості від щільності спечених зразків для матеріалу “Catamold 8740” зображено на рис. 4.18. Загалом характер залежності ударної в'язкості від щільності можна описати поліноміальною функцією виду:

$$y = A + B_1x + B_2x^2,$$

де y — ударна в'язкість;

x — щільність зразків;

коефіцієнти: $A = 8585,67 \pm 2225,36$; $B_1 = -2302,4 \pm 589$; $B_2 = 154,5 \pm 39$.

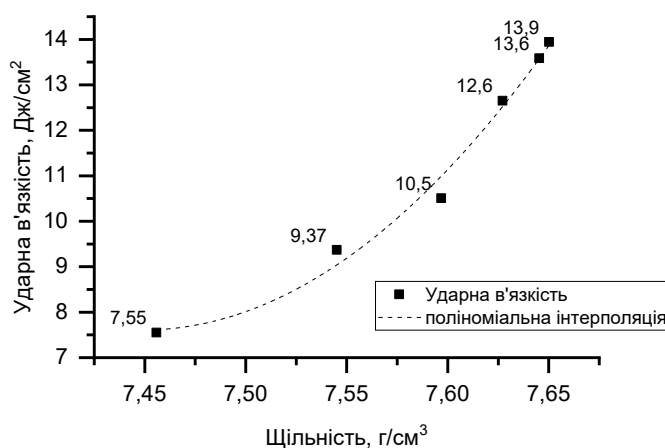


Рисунок 4.18 – Залежність ударної в'язкості від щільності. Крива на графіку представляє собою поліноміальну інтерполяцію з достовірністю $R^2=0.9885$ [46]

Ударна в'язкість чутлива не лише до залишкової пористості, а й до однорідності за хімічним складом та структури. На які впливає температура та тривалість спікання. Оскільки збільшення розміру зерен після кожного циклу спікання призводить до суттєвого погіршення механічних характеристик, то для їх подрібнення та досягнення однорідності за розмірами, зразки додатково піддавалися гартуванню з відпуском. Встановлено, що додаткова термічна обробка зменшує розмір зерен до 12 балів за ДСТУ 8972:2019.

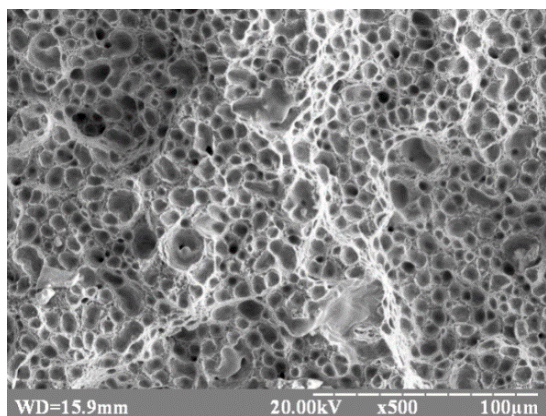
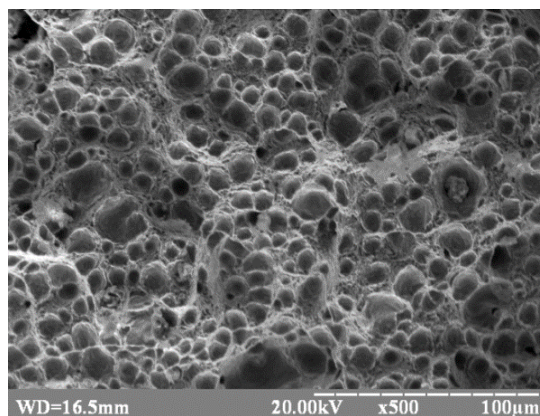
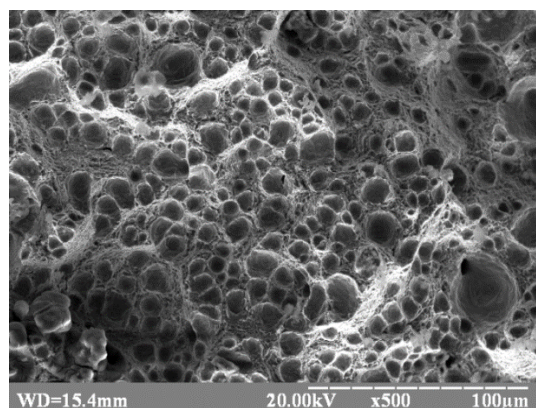
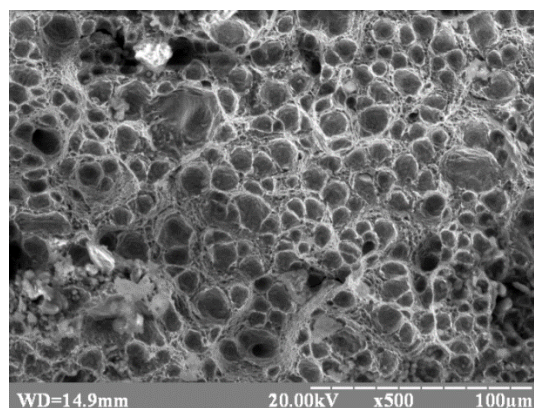
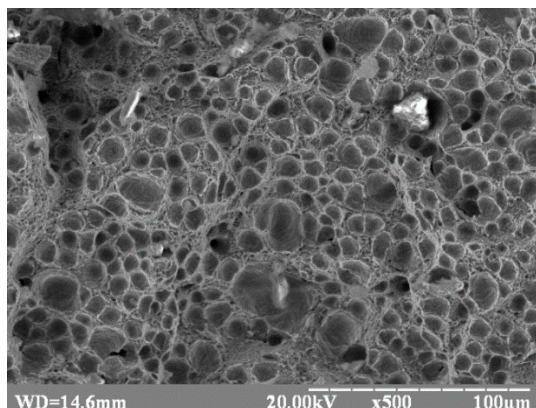
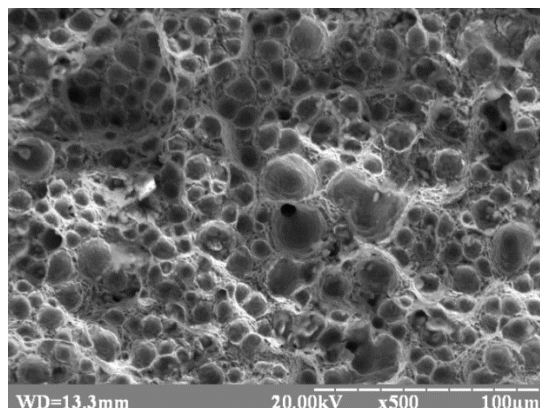
На рисунку 4.19 зображено фрактографію поверхні руйнування зразків після кожного циклу спікання та термообробки.

Як видно з рисунку 4.19, зі збільшенням кількості циклів, розмір ямок в'язкого руйнування помітно зростає. Також збільшується площа гребінців між ямками, що свідчить про зменшення кількості концентраторів у вигляді залишкової пористості.

Збільшення тривалості спікання дозволяє не лише знизити загальну пористість, але й змінити форму пор, наблизити її до сферичної. Тривалі ізотермічні витримки призводять до зникнення дрібних пор та зростання крупних, що знаходяться всередині зерен металу [46].

Окрім того, у випадку якщо пресовка порошку представляла собою суміш лігатур різного хімічного складу, відбувається взаємна дифузія легуючих елементів у навколишню феритну матрицю. Це збільшує міцність фериту та гомогенізує фазову структуру, що зменшує границі розподілу.

Залишкова пористість є ключовим параметром, який визначає механічні характеристики спечених сталей. Міцність на розтяг, модуль пружності та твердість лінійно залежать від залишкової пористості. Взаємозв'язок між ударною в'язкістю, втомною міцністю, відносним видовженням і залишковою пористістю має експоненціальний характер.

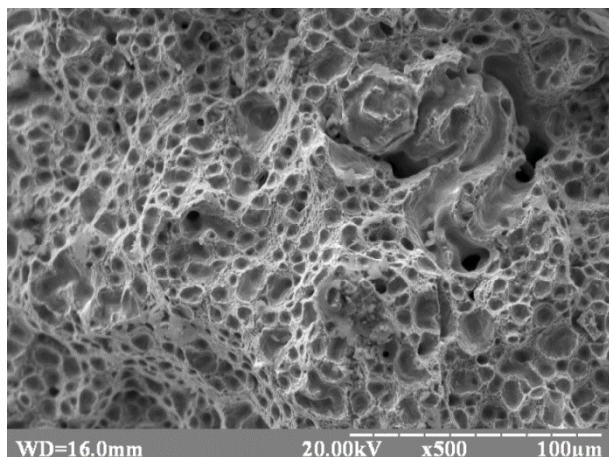
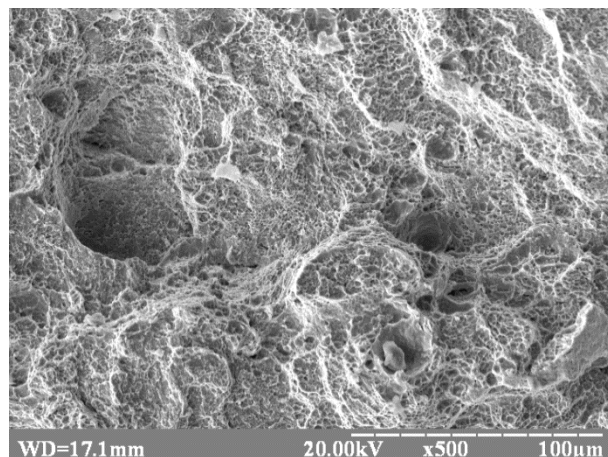
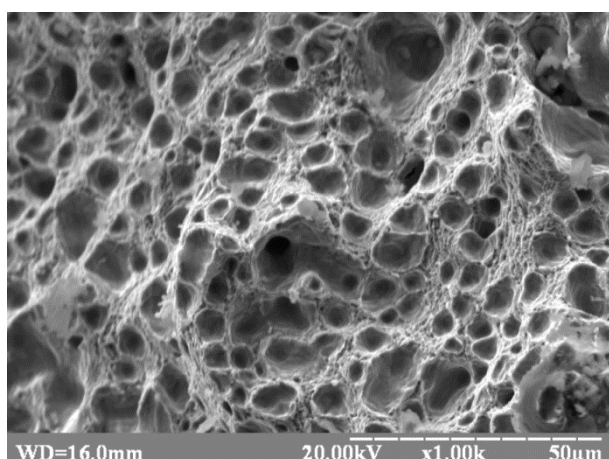
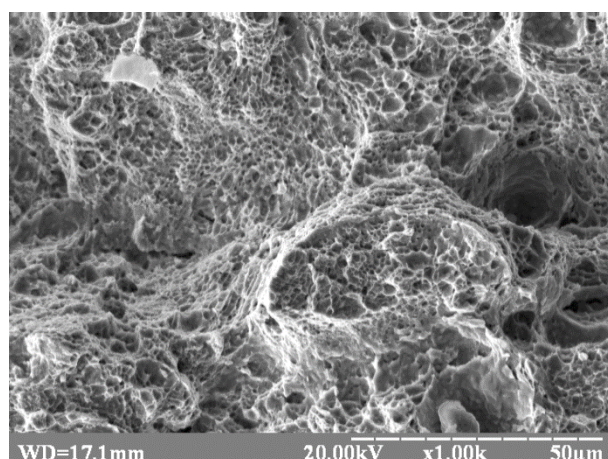
*a**б**в**г**д**е*

a – 1-й цикл; *б* – 2-й цикл; *в* – 3-й цикл; *г* – 4-й цикл; *д* – 5-й цикл; *е* – 6-й цикл

Рисунок 4.19 – Фрактографія поверхні руйнування після циклічного спікання та термообробки

На рисунку 4.20 представлено порівняння поверхні зламу після термообробки: спечений матеріал Catamold8740 та сталь 40X (прокат гарячекатаний) ГОСТ2590-88. Сталь 40X за своїм хімічним складом подібна до

матеріалу Catamold8740. Проте слід зазначити, що ударна в'язкість сталі 40Х для зразків з надрізом за методом Шарпі становить від 60 до 70Дж/см². Таким чином, даний показник для спеченого матеріалу Catamold8740 складає лише 10% - 15% від аналогічної за хімічним складом сталі гарячекатаного прокату.

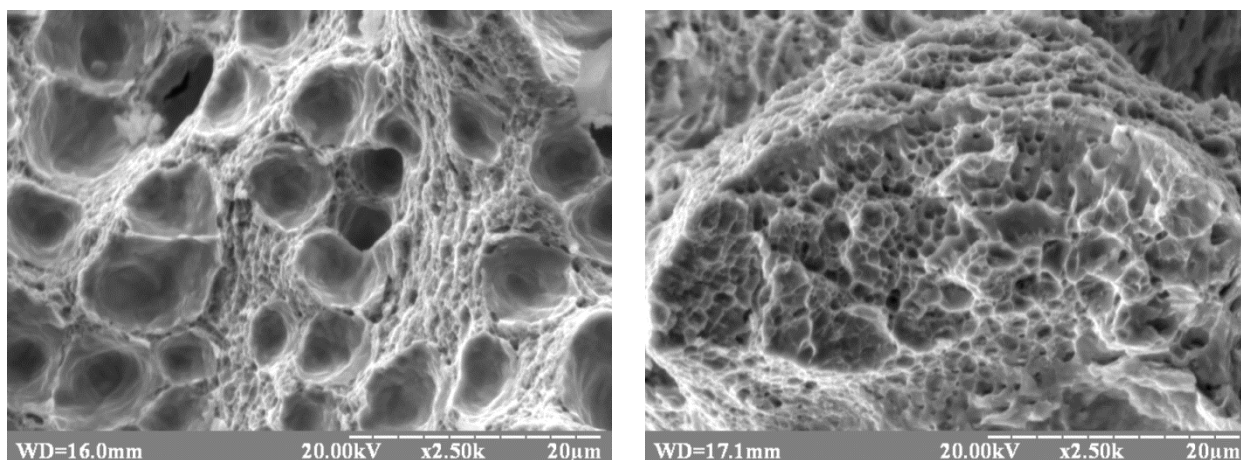
*a**б**в**г*

a, в – Catamold8740; *б, г* – сталь 40Х

Рисунок 4.20 – Фрактографія зламів

Як видно з рисунку 4.20 обидва матеріали суттєво відрізняються за характером поверхні руйнування. Для матеріалу Catamold 8740 притаманна значна кількість ямок, що є результатом наявності залишкової пористості та оксидних включень.

На рисунку 4.21 зображено поверхні зламу для матеріалу Catamold8740 та 40X після термообробки при збільшенні $\times 2500$.



a

б

a – Catamold8740; *б* – сталь 40X

Рисунок 4.21 – Фрактографія поверхні руйнування після термічної обробки

На рисунку 4.21 можна помітити, що окрім наявності димплів в'язкого руйнування, поверхня на гребінцях між димплами для матеріалу Catamold8740 вирізняється більшою рихлістю на відміну від гарячепрокатаної сталі, на якій чітко видно гострі краї мікроямок.

Це свідчить про більш якісні пластичні властивості матеріалу. Можливо допустити, що між даними матеріалами, окрім кількості концентраторів існує різниця у властивостях самої матриці металу, що потребує подальшого дослідження. Збільшення пластичності в мікрооб'ємах спеченого матеріалу можливе шляхом легування або механічної обробки- всебічного стиснення в гідростаті чи газостаті.

4.4 Висновки до розділу 4

Встановлено, що спікання полідисперсних порошків інтенсифікує локально-неоднорідне ущільнення, яке у свою чергу спричиняє збільшення областей

когерентного розсіювання і зняття напружень, що сумарно призводить до зниженню дифузійного потоку атомів в більш крупні в порівнянні з порами локально-неоднорідних областей, пори пресовки.

Встановлено, наявність залишкових розтягуючих напружень в зоні поліморфного перетворення для порошку 5 мкм. Напруження, що виникають під час пресування, можуть ініціювати процес спікання лише після утворення міцних міжчастинних контактів, тобто тоді, коли пресовка формує міцну та жорстку конструкцію. Якщо цього не відбувається, то жодні напруження, навіть викликані фазовим перетворенням чи термічним розширенням, не можуть активувати процес консолідації.

Встановлено, що збільшення кількості циклів спікання сприяє підвищенню щільності та ударної в'язкості зразків. Процес ущільнення в матеріалі пресовки інтенсифікується за рахунок збільшення напружень при багатократному фазовому переході.

5 ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ

Catamold 8740 та PolyPOM8740

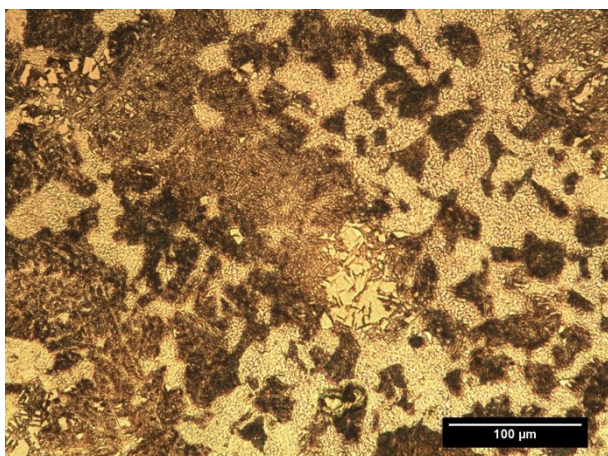
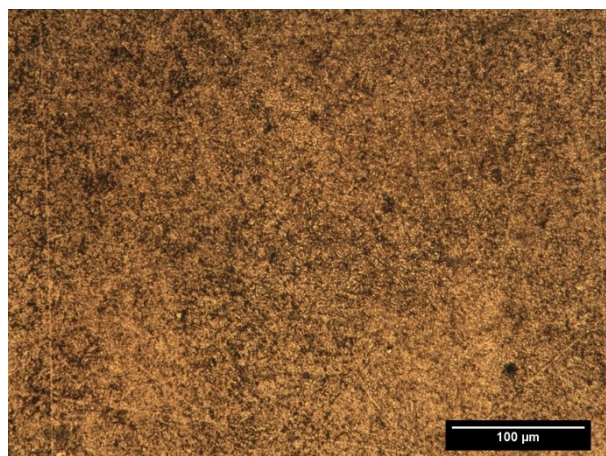
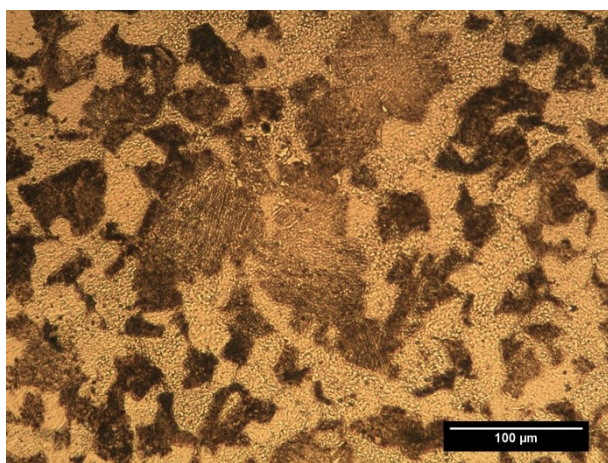
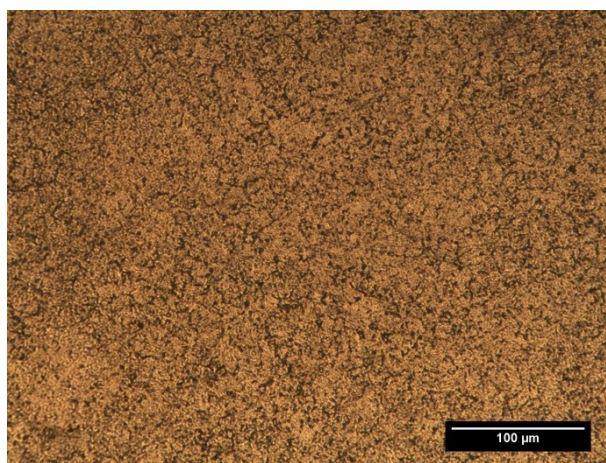
5.1 Вплив параметрів спікання та процесу термообробки на ударну в'язкість спечених матеріалів Catamold 8740 та PolyPOM8740

З метою вивчення впливу параметрів термічної обробки (ТО) на механічні властивості спечених сталей, проведено гартування зразків матеріалу PolyPOM8740 і Catamold8740 за параметрами наведеними у Розділі 2.

На рисунку 5.1 показано мікроструктуру матеріалів Catamold8740 та PolyPOM8740 до та після ТО. Як видно, у спечених матеріалах PolyPOM8740 і Catamold8740, розмір зерен знаходиться в межах 5-6 балів за ДСТУ ISO 643:2009, після наступного гартування та відпуску спостерігається дрібнозерниста структура сорбіту з розмірами зерен, що відповідає 12-ти балам за ДСТУ ISO 643:2009.

На рисунку 5.2 зображено фрактографію поверхонь руйнування для матеріалів Catamold8740 (рис. 5.2 а, в) та PolyPOM8740 (рис. 5.2 б, г) після ТО.

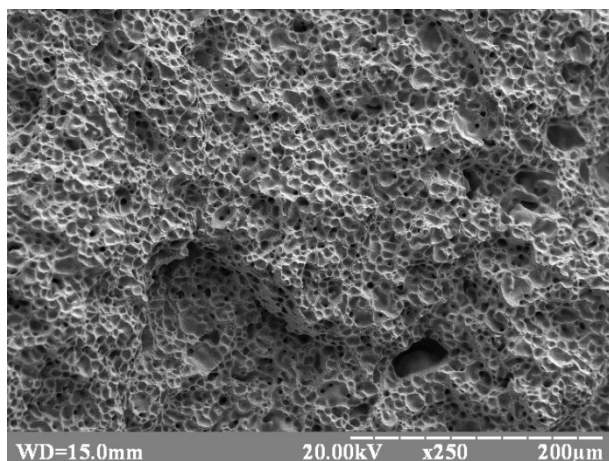
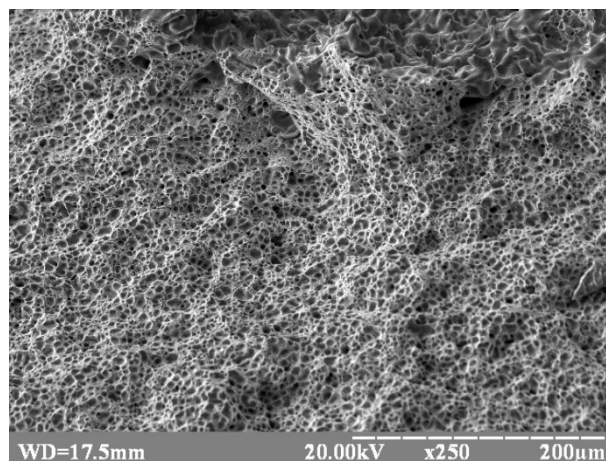
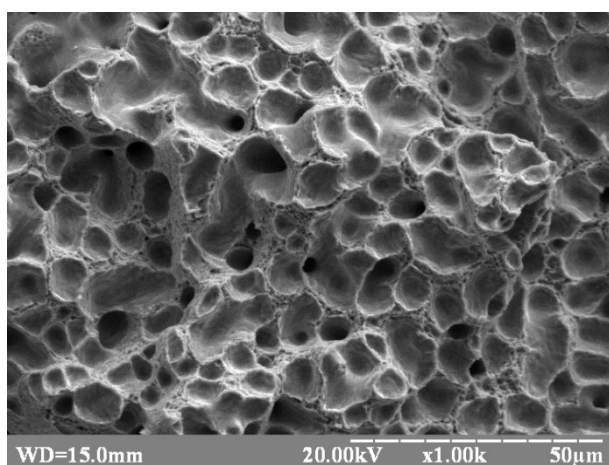
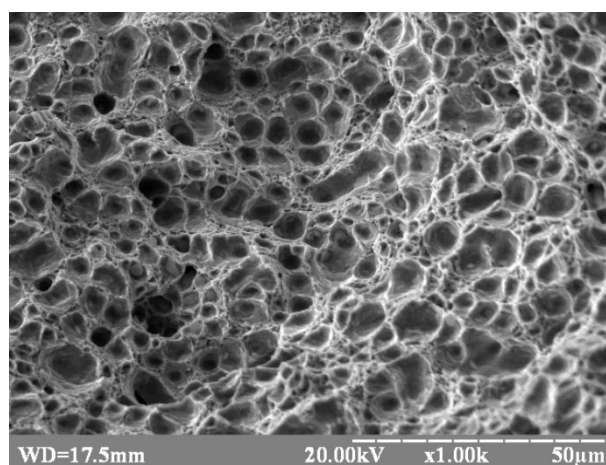
Після процесу термічної обробки поверхня зламу, для обох матеріалів, має характер дрібно-ямкового руйнування. Відсутні фасетки, що характерні для крихкого руйнування. Важливо відзначити, що для PolyPOM8740 розміри цих ямок є дрібнішими, що може бути пов'язано з наявністю оксидів, які виступають додатковими концентраторами напружень. Порівнюючи зі зразками після спікання, ямки в'язкого руйнування після гартування та відпуску мають меншу глибину, і на гребенях спостерігаються мікроямки, що виникли внаслідок утворення карбідної фази.

*a**б**в**г*

a, б – Catamold8740; *в, г* – PolyPOM 8740

Рисунок 5.1 – Мікрознімки протравлених поверхонь після спікання за температури 1340°C та швидкістю охолодження 5°C/хв. з часом 30хв. (*a, в*) та після ТО (*б, г*)

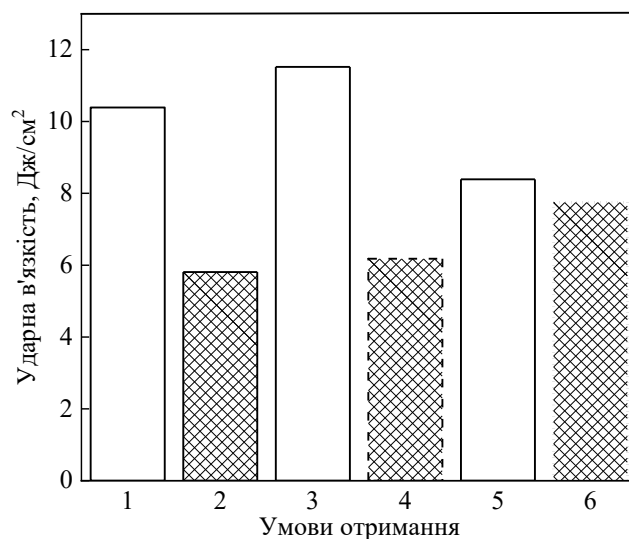
На рисунках 5.3-5.4 порівняно величини ударної в'язкості після спікання та термічної обробки для матеріалів Catamold8740 та PolyPOM8740.

*a**б**в**г*

a, в – Catamold 8740; *б, г* – PolyPOM8740

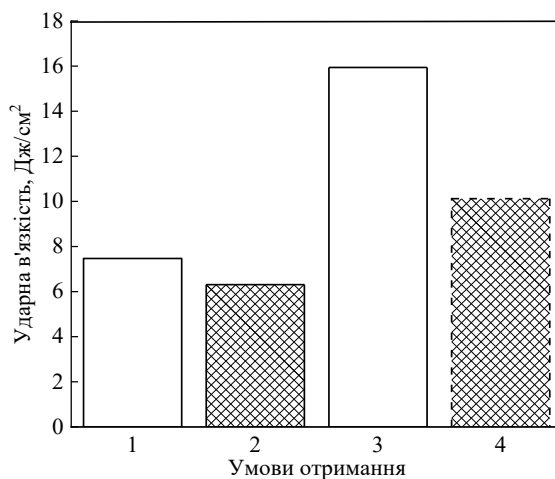
Рисунок 5.2 – Фрактографія поверхні руйнування після гартування і відпуску

Помітне збільшення ударної в'язкості після ТО за режиму спікання, що передбачає нагрів зі швидкістю 5°C/хв до 1340°C, та витримку 30 хв, що можна пов'язати з рівномірним розподілом легуючих елементів та низькою пористістю матеріалу.



1 – 1270 °C, 2 °C/хв, 30 хв; 2 - 1270 °C, 2 °C/хв, 30 хв, (ТО); 3 – 1340 °C, 5 °C/хв, 30 хв; 4 – 1340 °C, 5 °C/хв (ТО), 30 хв; 5 – 1340 °C, 5 °C/хв, 90 хв; 6 - 1340°C, 5 °C/хв (ТО), 90 хв

Рисунок 5.3 – Ударна в'язкість за методом Шарпі (зразки з надрізом) для матеріалу Catamold8740 після спікання і ТО



1 – 1270 °C, 2 °C/хв, 30 хв; 2 - 1270 °C, 2 °C/хв (ТО), 30 хв; 3 – 1340 °C, 5 °C/хв, 30 хв; 4 – 1340 °C, 5 °C/хв (ТО), 30 хв

Рисунок 5.4 – Ударна в'язкість за методом Шарпі (зразки з надрізом) матеріалу PolyPOM8740 після спікання і ТО

Після спікання на зразках з матеріалу Catamold8740 додатково проведено відпал за температури 760°C протягом 40 хв. Після відпалу проводили термічну

обробку з використанням солей NaCl та KCl, у кількості 75 % і 25%, відповідно. Температура аустенізації становила 850°C та 870°C. Зразки охолоджували у селітрі та мастилі за температури 300°C та 340°C, з часом витримки 10 та 20 хв. Операція відпуску проведено у камерній печі за температур 550 °C та 200 °C протягом 1 год.

Хімічний склад було визначено на аналізаторі хімічного складу за методом рентгенівської флуоресценції Expert 3L. Щільність зразків визначалась гідростатичним зважуванням за стандартною методикою. Після спікання та термообробки було проведено вимірювання ударної в'язкості за методом Шарпі ДСТУ EN 10045-1:2006 з V-подібним надрізом [9].

В таблиці 5.1 подано ударну в'язкість та твердість зразків після спікання та відпалу.

Таблиця 5.1– Ударна в'язкість після спікання та відпалу

№	Параметри отримання	Партія матеріалу Catamold 8740	Ударна в'язкість, Дж/см ²	Твердість, НВ
1	Спікання (1340°C; 30 хв; 5 °C/хв.)	№1	10,67	212
		№2	11,52	
2	Спікання (1340°C; 30 хв.; 5 °C/хв.); відпал (760 °C; 40 хв.)	№1	17,66	167-170
		№2	17,25	

Як видно з таблиці 5.1, ударна в'язкість зразків значно зростає після відпалу завдяки наближенню структури до рівноважного перлітно-феритного стану. У такому стані матеріал має відносно низьку міцність на розрив, проте високу пластичність. Енергія розповсюдження тріщини набагато більша за енергію ініціювання дефекту. Однак, при твердості матеріалу на рівні 212 НВ і високій міцності, енергія розповсюдження тріщини виявляється нижчою в порівнянні з енергією ініціювання, тому злам має крихкий характер з низькою ударною в'язкістю.

На рисунку 5.5 зображено фрактографію поверхні зламу спечених зразків після дослідження на ударну в'язкість з надрізом.

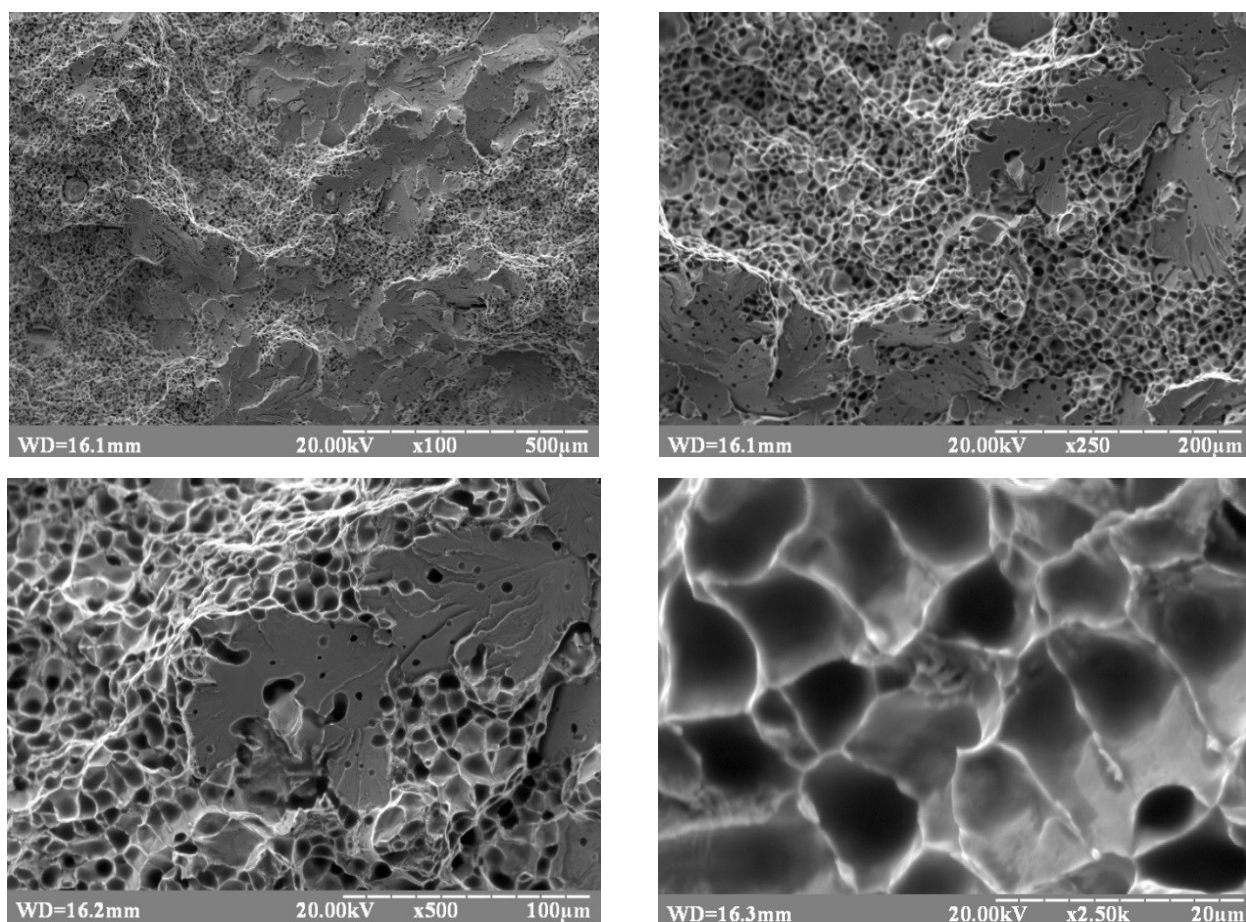


Рисунок 5.5 – Фрактографія зламу зразків матеріалу Catamold8740 після спікання

Як видно з рисунку 5.5, поверхня зламу представляє собою змішану структуру в'язкого дрібно-ямкового руйнування та крихкого транскристалітного зламу. Важливо відзначити, що спечені зразки відрізняються від кованих матеріалів тим, що вони мають дуже малу пластичну деформацію зовнішніх кромek. З метою визначення впливу поверхневих дефектів на ударну в'язкість було проведено дослідження без надрізу після відпалу. За удару копра 50 Дж дослідні зразки не ламались, що вказує на те, що ударна в'язкість матеріалу становить ≥ 100 Дж/см².

З урахуванням того, що ударна в'язкість зразків без надрізу виросла практично в 5 разів, можна дійти до висновку щодо високої чутливості вказаних порошкових сталей до поверхневих дефектів. Незважаючи на високу енергію

утворення тріщин, після їх утворення спостерігається інтенсивний рух до руйнування.

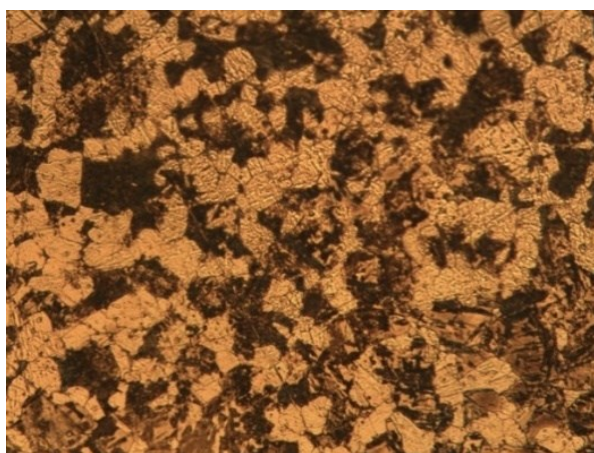
На відпалених зразках після спікання було проведено термічну обробку шляхом гартування у соляній ванні з наступним відпуском протягом 60 хв. Параметри термічної обробки, значення ударної в'язкості зразків та твердість зведено до таблиці 5.2 [59].

Таблиця 5.2 – Ударна в'язкість Catamold8740 після різних режимів термообробки [59]

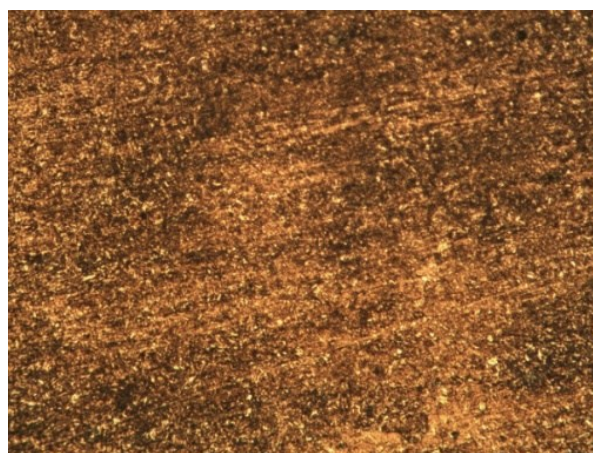
№	Параметри гартування	Партія матеріалу Catamold8740	Ударна в'язкість, Дж/см ²	Твердість, HRC
1	2	3	4	5
Без відпуску				
1	Температура нагріву: 840 °С Гартування: селітра, 300 °С, витримка 5 хв.	№1	5,38	53-54
		№2	4,84	55
2	Температура нагріву: 840 °С Гартування: масло, 25°С, витримка 5 хв.	№1	3.79	54-55
		№2	3.79	55-56
3	Температура нагріву: 840 °С Гартування: селітра, 340 °С , витримка 10 хв.	№1	7,75	54-55
		№2	7,75	54-55
4	Температура нагріву: 840 °С Гартування: селітра, 340 °С, витримка 20 хв.	№1	7,13	53-54
		№2	7,13	53-54
5	Температура нагріву: 870 °С Гартування: селітра, 340 °С, витримка 10 хв.	№1	4,84	53-54
		№2	4,84	53-54
6	Температура нагріву: 870 °С Гартування: селітра, 340 °С , витримка 20 хв.	№1	4,84	53
		№2	4,84	53
Відпуск: 550 °С , час витримки 60 хв.				
7	Температура нагріву: 840 °С Гартування: селітра, 300 °С, витримка 5 хв.	№1	7,13	35-36
		№2	7,91	35-36
8	Температура нагріву: 840 °С Гартування: масло, 25°С, витримка 5 хв.	№1	7,44	35-36
		№2	7,6	35-36
9	Температура нагріву: 840 °С Гартування: селітра, 340 °С, витримка 10 хв.	№1	7,75	35-36
		№2	7,13	35-36
10	Температура нагріву: 840 °С Гартування: селітра, 340 °С, витримка 20 хв.	№1	7,13	35-36
		№2	7,15	35-36
11	Температура нагріву: 870 °С Гартування: селітра, 340 °С, витримка 10 хв.	№1	7,75	35
		№2	7.75	36-37
12	Температура нагріву: 870 °С Гартування: селітра, 340 °С, витримка 20 хв.	№1	7,75	35-36
		№2	7.75	35-36
Відпуск: 200 °С, час витримки 60 хв.				
13	Температура нагріву: 840 °С Гартування: селітра, 300 °С, витримка 5 хв.	№1	6.2	50-51
		№2	6.26	51-52
14	Температура нагріву: 840 °С	№1	5.68	51-52

Продовження таблиці 5.2				
1	2	3	4	5
	Гартування: масло, 25°C, витримка 5 хв.	№2	5.95	50-51
15	Температура нагріву: 840 °C Гартування: селітра, 340 °C, витримка 10 хв.	№1	5.99	51-52
		№2	6.1	51-52
16	Температура нагріву: 840 °C Гартування: селітра, 340 °C, витримка 20 хв.	№1	6.24	51-52
		№2	5.38	51-52
17	Температура нагріву: 870 °C Гартування: селітра, 340 °C, витримка 10 хв.	№1	5.03	51-52
		№2	4.84	51-52
18	Температура нагріву: 870 °C Гартування: селітра, 340 °C, витримка 20 хв.	№1	4.3	51-52
		№2	4.84	51-52

Як можна помітити з таблиці 5.2, найкращі показники ударної в'язкості спостерігаються на зразках з надрізом після гартування за температури аустенізації (840°C) та охолодження у селітрі з температурою вище за точку мартенситного перетворення (340°C). Це дозволяє отримати структуру нижнього бейніту, що забезпечує комбінування значної твердості (54 HRC) та відносно високої ударної в'язкості (7,75 Дж/см²). Загалом можна відзначити, що високий відпуск (550°C) з сорбітною структурою позитивно впливає на в'язкість матеріалу для всіх режимів термічної обробки. На рисунку 5.6 зображено мікроструктуру матеріалу після спікання (рис.5.6 а) та гартування з відпуском 550°C (рис.5.6 б).



а



б

а – після спікання; б – після термічної обробки

Рисунок 5.6 – Мікроструктура матеріалу Catamold 8740

Після спікання матеріал Catamold8740 має переважно феритно-перлітну структуру з розміром зерна по 4-5 балів. Наступна термообробка призводить до подрібнення зерен до 12 балів. Залишкова пористість у спечених сталях служить

зародком повторної рекристалізації, що дозволяє отримати дрібнозернисту структуру.

На рисунку 5.7 зображено злами матеріалу після термічної обробки. Поверхня зламу має характерну дрібно-ямкову структуру з проявами в'язкого руйнування. На кромках деформації спостерігається велика кількість мікроямок руйнування, що виникають після появи карбідів.

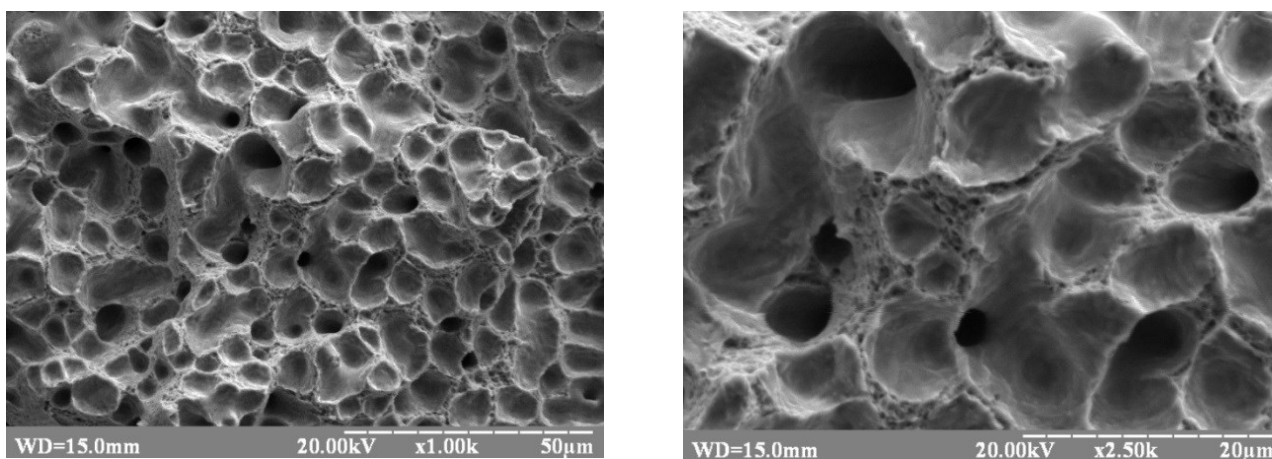


Рисунок 5.7 – Фрактографія поверхні руйнування після гартування та відпуску (550°C)

Фази карбідів, які випадають під час відпуску виконують роль фаз, які гальмують рух дислокацій та зміцнюють матрицю. В той же час карбіди є центрами розривів монотонності пластичної деформації [60]. Можна припустити, що основним фактором збільшення ударної в'язкості для порошкових сталей в діапазоні температур відпуску $400\text{--}600^{\circ}\text{C}$ є покращення структурної та хімічної однорідності матриці, в результаті якої збільшується рівень пластичної деформації у пороговому випадку розриву перешийків між пустотами, що відповідає руйнуванню матеріалу за в'язким механізмом.

В таблиці 5.3 наведено твердість по Вікерсу зразків для матеріалу Catamold8740 після спікання та термічної обробки. Спікання проводили за наступних режимів – температура 1270°C ; час витримки 120 хв.; швидкість нагріву $5^{\circ}\text{C}/\text{хв}$.

Великий розкид твердості після спікання пов'язаний з існуванням двох фаз: фериту та цементиту. У зв'язку з пластичністю фериту, вимірювання на зразках після спікання проводились за навантаження 100 г.

Як видно з таблиці 5.3, після термообробки також існує градієнт твердості внаслідок формування гетерогенної фазової структури.

Таблиця 5.3 – Мікротвердість матеріалу Catamold8740

Позначення технологічної операції	Твердість, HRC	Мікротвердість	HV ₁
		HV _{0.1}	
Спікання	—	146.1-292.3	-
Спікання + ГПП (гаряче ізостатичне пресування)		310.5-389.7	320,05
Спікання + Гартування+ відпуск	35 HRC	369.2-500.4	434,70
	28 HRC	307.4-396.5	348,63

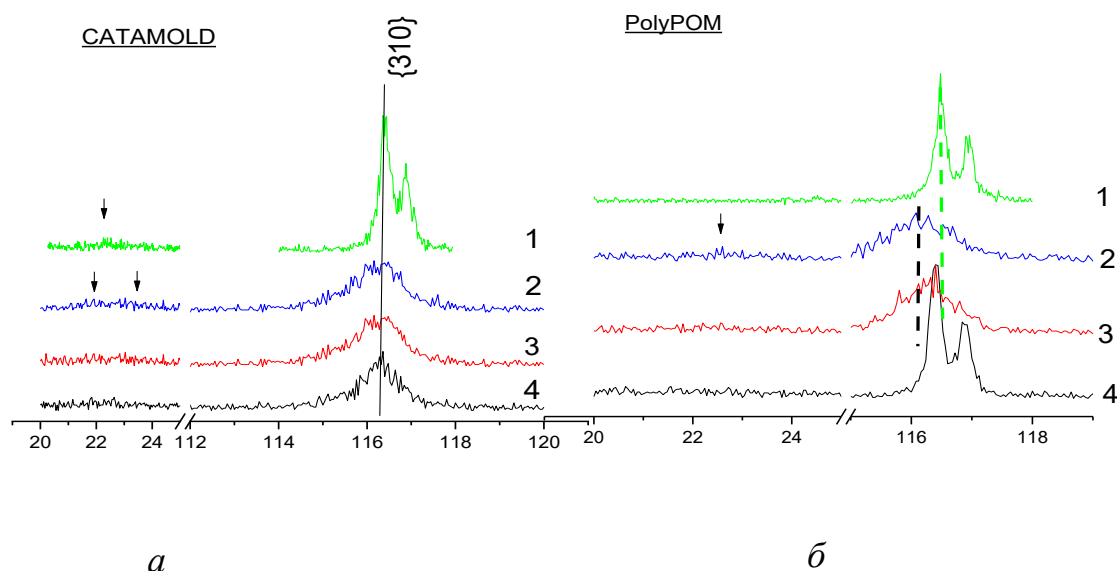
5.2 Рентгеноструктурний аналіз матеріалів Catamold8740 та PolyPOM8740

Рентгенівський аналіз використовується для визначення складу матеріалу та структури речовини, включаючи групу елементарної комірки фазових компонентів, їх розміри і форму, а також визначати групу симетрії кристалу [61]. Під час проведення процесу спікання порошків з матеріалів Catamold8740 і PolyPOM8740 спостерігаються помітні зміни в положенні та розподілі інтенсивності на рентгенограмах для феритної фази, які можна порівняти з початковим станом (рис. 5.8).

Аналізуючи рентгенограми, відзняті від матеріалів Catamold8740 та PolyPOM8740 до та після спікання за двох різних режимів (швидкість нагрівання - 5°C/хв, витримка за температури 1340°C; швидкість нагрівання 2°C/хв, і витримка за температури 1270°C) можна побачити різницю у ширині піків інтенсивності від заліза. Так, після спікання, $\kappa\alpha_1$, $\kappa\alpha_2$ дублет в діапазоні

115 -117 град, відзнятий у мідному випромінюванні, не розділяється на дві складові. На рентгенограмах також зафіксовано зміщення піку інтенсивності, найбільш виражене для матеріалу PolyPOM8740 [61].

Додатковий термічний вплив, а саме гартування за температури 850°C і охолодження до температури 170°C по різному впливає на ширину розподілу інтенсивності в діапазоні 115 -117 град. Для матеріалу Catamold8740, на відміну від PolyPOM8740, альфа дублет продовжує залишатись суцільним. Варто відмітити, що після термічної обробки положення максимумів інтенсивності знаходиться на тих же кутових інтервалах, що і в початкових литих зразках [45].



а *б*
 1 – початковий стан; 2 – 1270 °С.; 3 – 1340 °С;
 4 – 1340°C, 5°С/хв., термічна обробка

Рисунок 5.8 – "θ–2θ" рентгенограми Catamold8740 (*а*) і PolyPOM8740 (*б*) з площі перетинів зразків після різних обробок

Для розрахунку залишкових напружень (I та II роду) використовували формули, наведені у Розділі 2. Експериментально розраховувався зсув піків інтенсивності для граней з орієнтацією {310}. Встановлено, що макронапруження спечених порошкових матеріалів досягають значень 1,4 ГПа, що в свою чергу, може бути причиною утворення дефектів в матеріалах і наступного руйнування. Додавання операції термічної обробки сприяє

зменшенню рівня залишкових напружень для обох матеріалів. Проте, з огляду на те, що не відбулось розділення $\kappa_{\alpha 1}$, $\kappa_{\alpha 2}$ дублету в матеріалі Catamold8740, це все ще свідчить про наявність залишкових мікронапружень. Проте, на ширину відбитків може впливати також розмір областей когерентного розсіювання і спершу необхідно оцінити їх вклад у величину мікронапружень. Для розрахунку в роботі використано метод Вільямсона – Холла. На рисунку 5.9 побудовано залежності ширини відбитків (FWHM) – від кутового їх положення (рис. 5.9). Залежності FWHM – $f(\theta)$ під час спікання матеріалів Catamold8740 і PolyPOM8740 (рис.5.9, а, б, криві 1, 2) подібні і не монотонні, що може бути пов'язано з витягнутою формою областей когерентного розсіювання. На рисунку 5.9 додатково проведено відрізки (A-A, B-B і C-C), які усереднюють отримані залежності і дозволяють визначити характерні розміри ОКР при перетині з віссю ординат. З рисунку 5.9 а і б можна оцінити розкид ОКР за розмірами, а з рисунку 5.9 в змінивши характер залежності і побудувавши її за методом Вільямсона-Холла можна графічно визначити добуток $\beta \times \cos\theta$, який входить у формулу Селякова-Шеррера для розрахунку ОКР [45].

Відповідно до проведених розрахунків було встановлено, що величина ОКР у матеріалі Catamold8740 під час спікання знаходиться в діапазоні від ~ 130 до $600 \text{ \AA}$ і не змінюється із застосуванням термообробки. Розмір ОКР у PolyPOM8740 після спікання знаходиться в межах від 130 до $600 \text{ \AA}$, а додаткова операція гартування і відпуску вирівнює розмір ОКР і він знаходиться в межах $450 \text{ \AA}$, форма стає близькою до сферичної. Асиметрія розмірів ОКР означає, що під час спікання порошковий матеріал перебуває у напружено-деформованому стані, який не зникає після охолодження, про що свідчить наявність залишкових напружень. Експериментальний розрахунок залишкових мікронапружень для орієнтації $\{310\}$ показав, що термічна обробка матеріалу Catamold8740 зменшує їх до рівня 700 МПа , а у випадку PolyPOM8740 до 60 МПа .

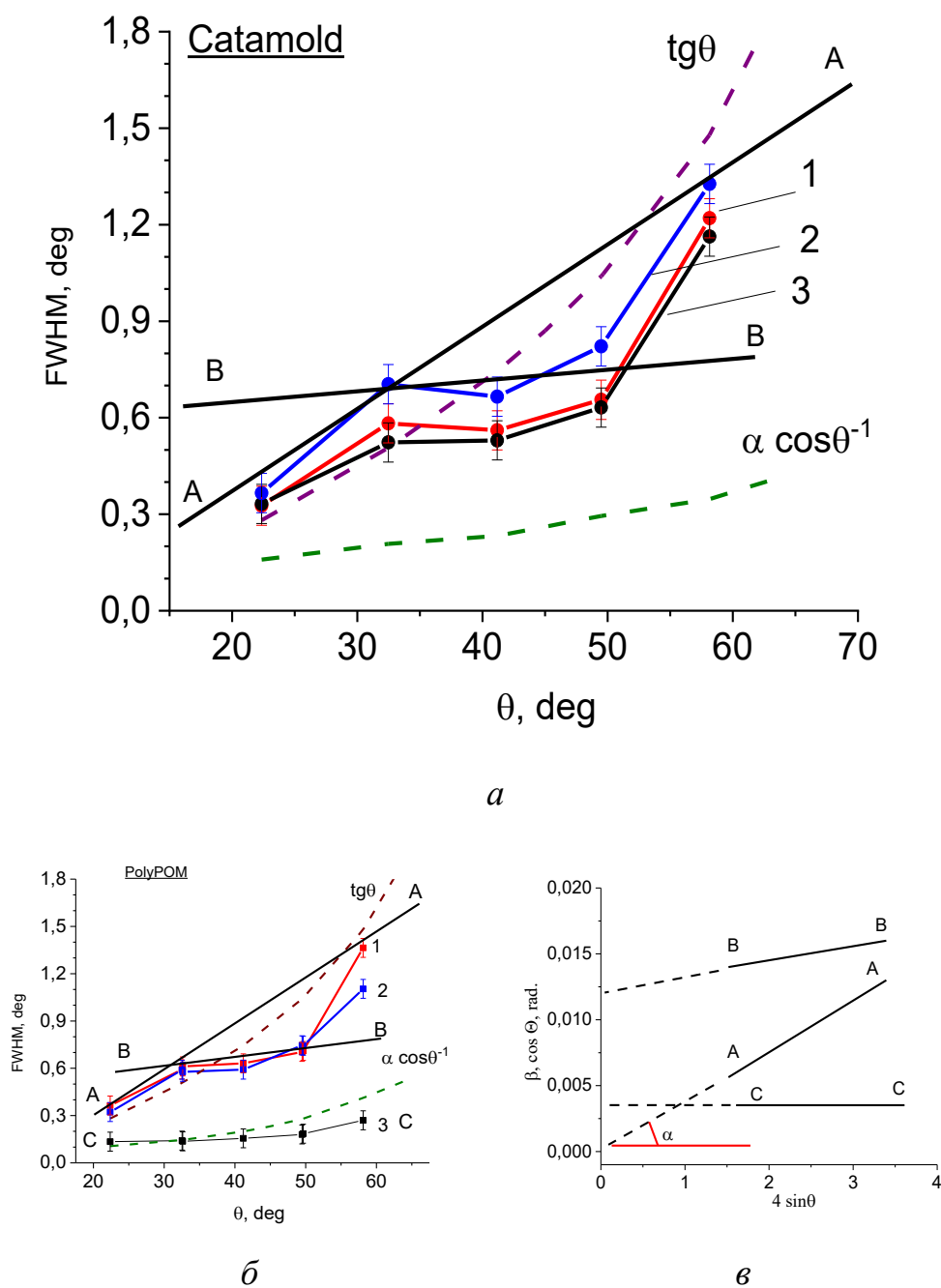


Рисунок 5.9 – Залежності ширини відбитків (FWHM) від кута відбиття в Catamold8740 (а) і PolyPOM8740 (б), а також графік Вільямсона – Холла для обох сплавів (в)

Використані параметри гартування та відпуску для матеріалів Catamold8740 і PolyPOM8740 сприяють зниженню залишкових макронапружень у 7 разів. У зв'язку з наявністю залишкових мікронапружень у матеріалі

Catamold8740, на відміну від PolyPOM8740 розмір зерен все ще залишається анізотропним [45].

5.3 Випробування матеріалів ІЛП на розтяг

Крім ударної в'язкості матеріалу, важливе значення відіграє гранична міцність на розрив. З метою визначення механічних властивостей спечених пресовок, було проведено тестування зразків Catamold та PolyPOM на розривній машині.

Дослідні зразки виготовляли із спечених матеріалів Catamold8740 та PolyPOM8740 за стандартною методикою. Зразки фіксувалися в затискачах розривної машини, після чого піддавалися дії розтягування до моменту руйнування. Слід зауважити, що під час механічної обробки поверхнева пористість змінюється і структура матеріалу наближається у поверхневих шарах до такої, яка формується під час прокатування. Можливо, саме тому і механічні властивості матеріалу Catamold8740 стають вищими за механічні характеристики матеріалу PolyPOM8740, навіть за нижчої щільності в об'ємі.

За результатами експериментальних досліджень на розтяг зразків різної щільності Catamold8740 та PolyPOM8740, отримано діаграми напруження-деформація (рис. 5.10). Отримані криві демонструють залежність механічних характеристик матеріалів від щільності та параметрів спікання.

На рисунку 5.11 показано діаграму напруження-деформація після гартування та відпуску за температури 550°C. Встановлено, що дані матеріали мають суттєву варіацію границі міцності після спікання, що може бути пов'язано з різним фазовим складом та розміром зерен.

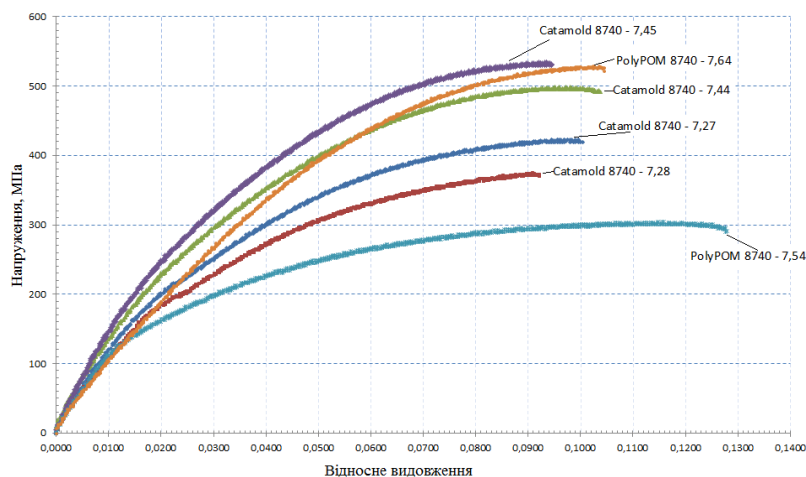


Рисунок 5.10 – Механічні властивості на розтяг для матеріалів PolyPOM8740 та Catamold8740 з різною щільністю після спікання

Після вирівнювання фазового складу шляхом термічної обробки, зразки мають однакові значення граничної міцності, яка не залежить від густини матеріалу.

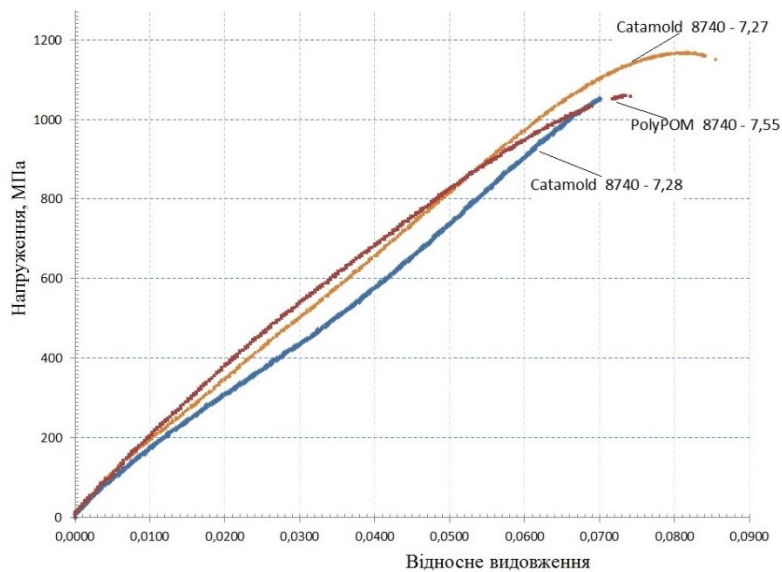


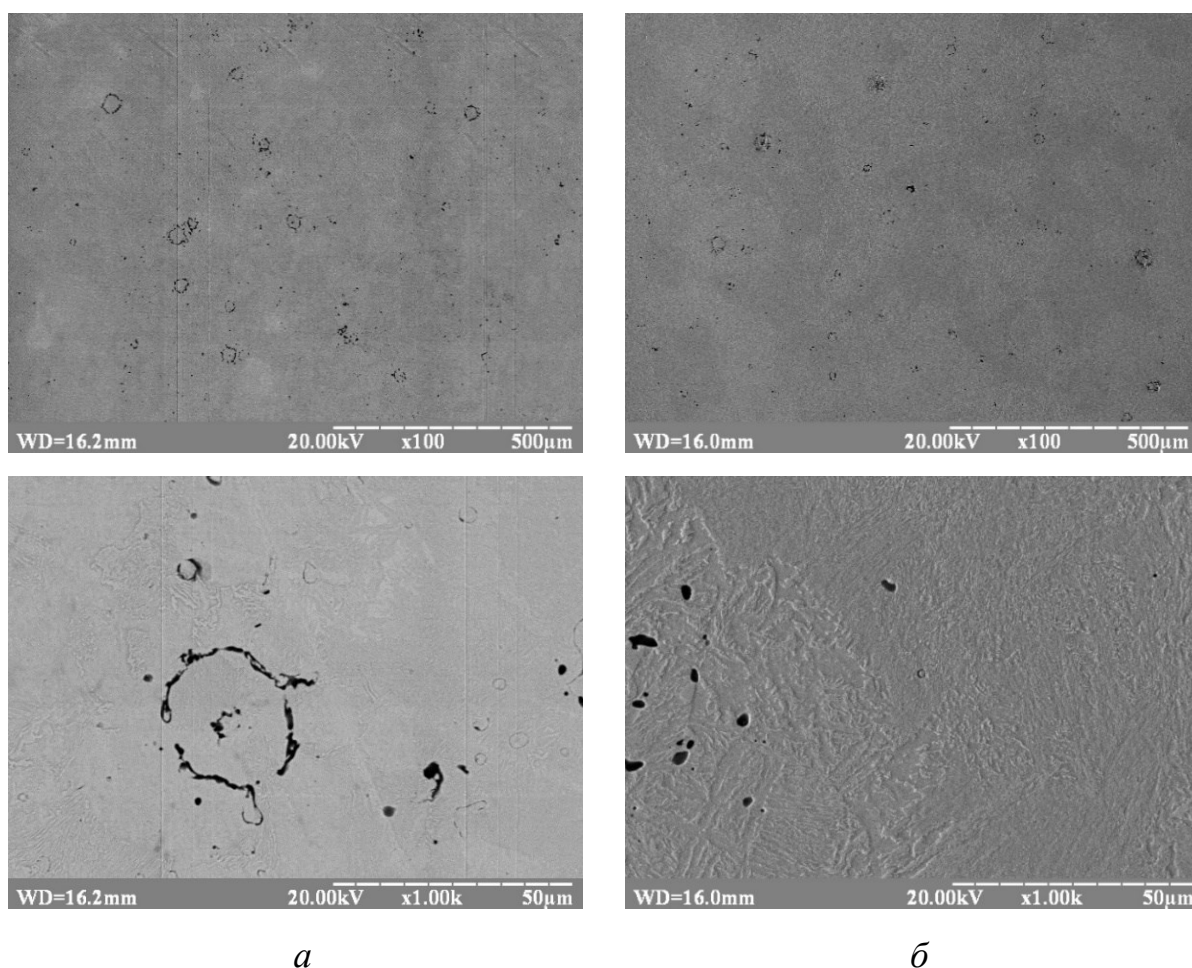
Рисунок 5.11 – Механічні властивості на розтяг для спечених сталей Catamold8740 та PolyPOM8740 з різною щільністю після термічної обробки

Встановлено, що значення міцності на розтяг порошкових матеріалів Catamold8740 та PolyPOM8740, після термічної обробки, близькі до аналогу кованої сталі 40 X і знаходяться в межах 1000 – 1100 МПа.

5.4 Гаряче ізостатичне пресування (ГІП)

З метою вивчення впливу залишкової пористості на ударну в'язкість спеченого матеріалу Catamold8740, проведено дослідження щодо підвищення щільності спечених матеріалів методом гарячого ізостатичного пресування (ГІП).

Мікроструктура матеріалу Catamold8740 до та після проведення ГІП зображена на рисунку 5.12. Аналіз мікрошліфів зразків матеріалу після ГІП показав збільшення розміру зерна металу до 4 - 5 балів (згідно ДСТУ ISO 643:2009). Причиною росту зерен є тривала ізотермічна витримка під час ГІП.



а – після спікання; *б* – після операції ГІП

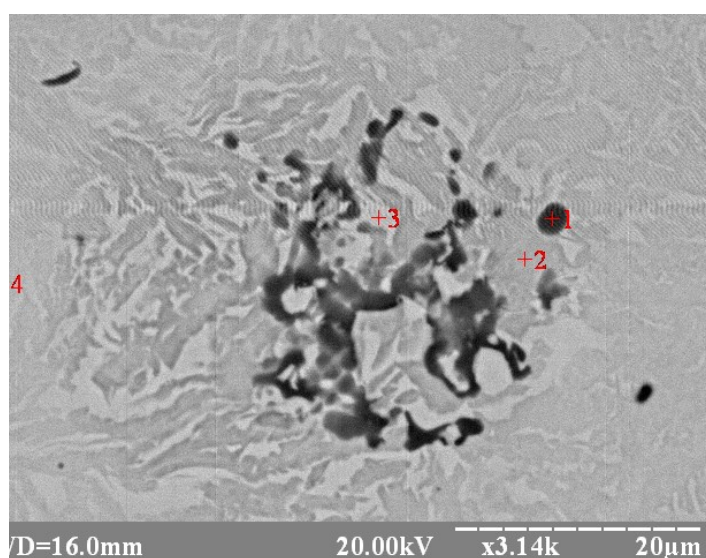
Рисунок 5.12– Мікроструктура матеріалу Catamold8740

Після порівняння двох мікроструктур можна помітити зменшення загальної кількості дрібних пор, про що свідчить значне збільшення щільності зразків. Середня щільність тестових деталей після ГПІ склала $7,812 \text{ г/см}^3$. Враховуючи, що зразки кованої сталі AISI 8740 мають щільність $7,85 \text{ г/см}^3$, теоретична залишкова пористість після ГПІ становить:

$$П(\%) = \left(1 - \frac{7,812}{7,85}\right) * 100 = 0,484\%.$$

Проте, як видно з рисунку 5.12 б, для зразків після ГПІ характерна значна кількість сторонніх включень, які не піддаються ізостатичному стисненню.

На рисунку 5.13 також зображено хімічний аналіз таких включень.



Хім. елем.	Відсотковий вміст			
	№1	№2	№3	№4
Si	5,68	0,16	0,17	0,16
Cr	0,11	0,1	0,05	0,11
Mn	0,23	0,0	0,07	0,18
Fe	93,77	99,59	99,63	99,32
Ni	0,0	0,0	0,0	0,0
Mo	0,22	0,16	0,08	0,13

Рисунок 5.13 – Локальний хімічний аналіз матеріалу Catamold 8740 після ГПІ [62]

Локальний хімічний аналіз показує, що сторонні включення мають підвищений вміст кремнію у порівнянні із навколишньою металевою матрицею.

Під час виготовлення конструкційних матеріалів з низьколегованих сталей виникають складнощі в отриманні однорідного за хімічним складом виробу. Однорідність розподілу легуючих компонентів суттєво впливає на кінцеві характеристики матеріалів, зокрема, міцність [62]. Мікротвердість зразків матеріалу після ГПІ наведено у таблиці 5.3.

Під час ГП матеріал не значно піддається впливу деформації, і усадка знаходиться в діапазоні 1,14-1,8%, і залежить від складності форми самого виробу. Такий розкид значень усадки потрібно враховувати при розрахунку розміру вихідної відливки для отримання деталі зі складною морфологією.

Вимірювання ударної в'язкості за методом Шарпі проведено на зразках з V – подібним надрізом після спікання та після термообробки (відпуск за температури 500 °С, твердість 40 – 45HRC). Середні значення ударної в'язкості наведено на рисунку 5.14.

Встановлено незначне підвищення ударної в'язкості безпосередньо після ГП (12,31 Дж/см²), що пов'язано зі значно більшим розміром зерен. Натомість, наступна термообробка дозволяє оптимізувати мікроструктуру та досягти рівня ударної в'язкості – 19,9 Дж/см².

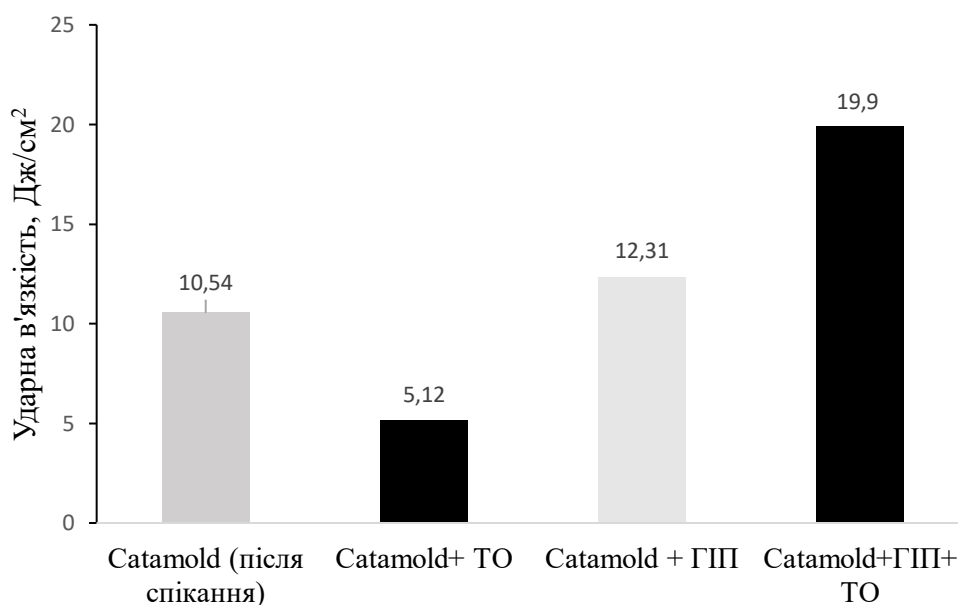


Рисунок 5.14 – Гістограма ударної в'язкості матеріалу Catamold 8740 в залежності від параметрів обробки

Проведення додаткової обробки спеченого матеріалу Catamold8740 гарячим ізостатичним пресуванням значно підвищує значення щільності. Дана операція підвищує механічні властивості матеріалу, зокрема ударну в'язкість у

3 рази. Варто відмітити, що після ГПІ на деталях не спостерігається помітної деформації, що дозволяє успішно використовувати цю операцію для виготовлення складних деталей. Значною перевагою цього методу є здатність заліковувати внутрішні мікропустоти за умови, що вони не виходять на зовнішню поверхню деталі [63]. До недоліків можна віднести вартість обладнання та його обслуговування, та необхідність додаткового розрахунку розмірів вихідних виливок.

5.5 Висновки до розділу 5

Встановлено, що найвищі значення ударної в'язкості (виміряної за методом Шарпі з надрізом) отримані на зразках PolyPOM8740 спечених за температури 1340°C, протягом 30 хв зі швидкістю нагрівання 5°C/хв.

Встановлено, що матеріал PolyPOM8740 відрізняється більшою ударною в'язкістю як після спікання так і після термічної обробки в порівнянні з Catamold8740 за рахунок більш дисперсних частинок вихідного порошку, більшої щільності та хімічної однорідності.

Встановлено, що матеріали Catamold8740 та PolyPOM8740 мають суттєву варіацію границі міцності після спікання, що може бути пов'язано з різним фазовим складом та розміром зерен. Після вирівнювання фазового складу шляхом термічної обробки, зразки мають однакові значення граничної міцності яка не залежить від густини матеріалу.

Отримані значення міцності на розтяг термооброблених зразків порошкових матеріалів, отриманих ІЛП, знаходяться в межах 1000 – 1100 МПа, і за своїм значенням наближаються до кованої сталі 40Х (1150 МПа).

Встановлено, що додаткова обробка гарячим ізостатичним пресуванням сприяє підвищенню щільності спечених матеріалів та ударної в'язкості. Проте наявність сторонніх включень для спечених матеріалів без оптимізації параметрів спікання не дозволяє отримати ударну в'язкість на рівні кованих матеріалів.

ВИСНОВКИ

1. Доведено, що частинки лігатури крупніші за 40-60 мкм призводять до інтенсифікації локально-неоднорідного ущільнення і формуванню крупних пор під час спікання пресовки із суміші порошків заліза та частинок лігатури, що і є причиною різкого зменшення ударної в'язкості спеченої сталі.

2. Встановлено механізм формування крупних пор в процесі спікання пресовок із суміші порошків заліза та лігатури, що дозволило сформулювати вимоги по співвідношенню дисперсності порошків лігатури та частинок порошку заліза що зменшують негативний вплив локально-неоднорідного ущільнення за рахунок підвищення хімічної однорідності пресовки.

3. Встановлено взаємозв'язок між ступенем та швидкістю об'ємного та локально неоднорідного ущільнення пресовки із порошків заліза з розміром частинок 5 мкм, 100 мкм та їх еквімолярних сумішей, величиною залишкових напружень та областей когерентного розсіювання. В рамках фізичного експерименту доведено, що в порошковій пресовці залишкові напруження тим більші чим більша швидкість та ступінь об'ємного ущільнення пресовки і чим менше реалізується процес локально неоднорідного ущільнення в мікро об'ємах, ступінь реалізації якого корелює з розміром областей когерентного розсіювання, що збільшуються по мірі збільшення полідисперсності порошків що спікаються.

4. Встановлені закономірності зміни величини напружень, що виникають в пресовці, що спікається внаслідок фазового переходу альфа заліза в гама під час нагрівання і в зворотному напрямку під час охолодження. Доведено, що величина напружень розтягування та стиснення в матеріалі частинок порошку перевищує межу пластичності і спричиняє формування сходинок проковзування дислокацій, що виявляються растровою електронною мікроскопією.

5. Встановлено, що величина напружень в порошковій пресовці під час спікання тим більша, чим менший середній розмір порошку і міцніші зв'язки між частинками порошку. Іншими словами, напруження в пресовці тим більші чим

більша міцність між частинного контакту за зусилля розтягування, що обумовлені локально неоднорідним ущільненням в мікро об'ємах.

6. Встановлено, що механічна міцність спечених сталей після термообробки практично не залежить від величини щільності, яка значно змінює механічні характеристики міцності, пружності та граничного видовження сталей після спікання.

7. В роботі вперше встановлено можливість покращення ударної в'язкості низьколегованих порошкових сталей отриманих інжекційним формуванням за рахунок термоциклічного спікання в зоні температур фазового перетворення.

8. Встановлено, що кількість крупних пор, що утворюються в результаті процесу розчинення компонентів частинок порошку лігатури в матеріалі частинок порошку основи зменшується, а однорідність хімічного складу основи збільшується по мірі збільшення швидкості нагрівання та ущільнення під час спікання.

9. Шляхом аналізу впливу часу, температури та швидкості нагрівання під час спікання встановлено, що основним фактором, що стримує ріст зерна під час спікання є гранулометричний склад вихідного порошку. Чим менший розкид частинок порошку заліза та лігатур, тим менше збільшується розмір зерен під час спікання.

Рекомендовано для підвищення однорідності мікроструктури спеченої сталі застосовувати монодисперсні порошки як найбільш доступний у виробництві спосіб досягнення дрібнозернистої структури матеріалу після спікання та підвищених механічних властивостей, оскільки дозволяє збільшити швидкість і температури нагрівання і отримати більш високу щільність та досконалість границь зерен спеченого матеріалу.

10. Встановлено, що збільшення часу витримки понад 30 хв за максимальних температур спікання 1340°C супроводжується зміною розподілу пор за розмірами: кількість менших пор зменшується, в той час як розмір більших зростає і при цьому загальна пористість не змінюється. Доведено, що відбувається процес коалесценції

пор, який гальмує усадку пористого матеріалу на завершальному етапі спікання і збільшення часу спікання є недоцільним.

11. Встановлено, що збільшення швидкості нагрівання призводить до формування більш дрібних пор округлої форми в матеріалі PolyPOM8740, на відміну від Catamold8740, що свідчить про протікання спікання за дифузійно в'язким механізмом, швидкість якого значно більша у пресовок з меншим розміром частинок порошку, які формують границі зерен, а точніше розгалужену сітку границь зерен, шляхом зернограничного перенесення маси і забезпечують менші розміри тріщиноподібних дефектів. Запропоновано на практиці використовувати порошки з середнім розміром частинок меншим за розмір частинок сплаву Catamold8740 та більш вузьким розподілом за розмірами частинок порошку заліза не більшим за сплав PolyPOM8740.

12. Мікроструктурними дослідженнями поверхні зламів після ударних випробувань встановлено, що основна причина низької ударної в'язкості (10-15% від ударної в'язкості прокатої сталі 40X) є наявність пористості та неметалевих включень на границях зерен. Запропоновані шляхи підвищення ударної в'язкості спечених сталей дошихтовкою вихідної суміші більш дешевими порошками металів та сплавів

13. Окрім кількості та розмірів концентраторів, якими виступають границі зерен, неметалеві включення та пори, існує різниця у властивостях самої матриці металу. Збільшення пластичності в мікрооб'ємах спеченого матеріалу можливе шляхом легування або механічної обробки- всебічного стиснення в гідростаті чи газостаті.

14. Методами рентгеноструктурного аналізу встановлено, що після спікання матеріалів Catamold8740 та PolyPOM8740 у спечених сталях утворюються залишкові макро- і мікронапруження на рівні 1,4 ГПа і 0,7 ГПа, відповідно. Рекомендовані режими термічної обробки, які дозволяють зменшити залишкові мікронапруження до 150-200 МПа для обох матеріалів, а мікронапруження до 700-840 МПа та ≤ 60 МПа для Catamold8740 та PolyPOM8740, відповідно.

15. Встановлено, що концентрація кремнію у неметалевих включеннях для PolyPOM 8740 значно менша ніж для Catamold8740 і складає від 3 до 15% і 70-30% відповідно, що є наслідком неповного протікання процесу сплавоутворення і призводить до зниження величини ударної в'язкості та терміну надійного функціонування деталей стрілецької зброї.

16. Доведено, що для порошкового сплаву Catamold8740 зростання ударної в'язкості може досягатися за рахунок спікання у середовищі водню внаслідок зниженням вмісту вуглецю в об'ємі матеріалу. Рекомендується для попередження зменшення концентрації вуглецю дошихтовувати суміші порошків лігатурами з підвищеним вмістом вуглецю, або вводити частинки чавуну. Окрім того для підвищення твердості порошкова сталь може піддаватися термохімічній обробці шляхом нітроцементзації, загартовування та відпуску.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Heaney D. F. Handbook of Metal Injection Molding. – Sawston: Wood Head Publishing. – 2012. – 612 p.
2. German R.M. Powder Injection Molding. Metal Powder Industries Federation. – 1990. – 521 p.
3. Williams N. Threat or opportunity? The MIM industry as a partner, a target and a market for metal AM // Journal PIM International. – 2018. – Vol.12. – P. 57-65.
4. Whittaker D. MIM at Euro PM2011: The competition between Metal Injection Moulding and Investment Casting // Journal PIM International. – 2011. – Vol. 5. – P. 41-48.
5. Materials Standart for Metal Injection Molding. Metal Powder Industries Federation. – 2016. – 39 p.
6. Suri P., Benjamin S., German R. M. Impact properties of sintered and wrought 17–4 PH stainless steel // Powder Metallurgy. – 2006. – Vol.49. – P.40-47.
7. Schlieper G., Dowson G., Williams . Introduction to Metal Injection Moulding Brochure. EPMA. – 2018. – 30 p.
8. Gierl-Mayer C., Calderon R.O., Danninger H. The role of oxygen transfer in sintering of low alloy steel powder compacts: A Review of the “Internal Getter” Effect // Journal of the Minerals. Metals and Materials Society. – 2016. – Vol. 68. – P.920-927.
9. Calderon R., Gierl-Mayer C., Campos M., Torralba J. M. New alloying systems for sintered steels: critical aspect of sintering behavior // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2015. – Vol. 46. – P. 1349-1359.
10. Coleman A. J., Murray K., Kearns M., Tingskog T.A., Sanford B., Gonzalez E. Processing and Properties of MIM AISI 4605 via Master Alloy Routes // International conference. Powder metallurgy and particulate materials. – 2012. – 32 p.
11. Coleman A. J., Murray K., Kearns M., Tingskog T.A., Sanford B., Gonzalez E. Effect of Particle Size Distribution on Processing and Properties of Metal Injection Moulded 4140 and 4340 // Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials. – 2011. – Vol.1. – P.04.01-04.12.

12. Davies P. A., Dunstan G. R., Heaney D. F., Mueller T. J.. Comparison of Master Alloy and Pre-alloyed 316L Stainless Steel Powders for Metal Injection Molding // Powder metallurgy & particulate materials. – 2004. – P. 20.
13. Mocarski S. United States Patent: Master alloy for powders №4071354. – 1978. – 9 p.
14. Анциферов В.Н., Акименко В.Б., Гревнов Л.М.. Порошковые легированные стали. – Москва: Металлургия. – 1991. – 318 с.
15. Bhadeshia H. K. D. H., Honeycombe R. Steels Microstructures and Properties Third edition. Elsevier Ltd. – 2006. – 357 p.
16. ASM Handbook, Volume 1: Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys. – 1993. – 2521 p.
17. Samal P., Newkirk J. Volume 7: Powder Metallurgy Nickel and Nickel Alloys. ASM Handbook, 2015. – P. 673-681.
18. ASM Handbook, Volume 7: Powder Metal Technologies and Applications. ASM Handbook Committee, 1998. – 2762 p.
19. Miura H., Osada T., Song Z., Yasui K., Kudo K. Fatigue properties of MIM super-high strengthened Fe-Ni steels with heterogeneous microstructures // International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials, POWDERMET. – 2016. – P. 1-2.
20. Chang I., Zhao Y. Advances in Powder Metallurgy 1st Edition. Woodhead Publishing. – 2013. – 624 p.
21. Calderon R., Gierl-Mayer C., Danninger H. Application of thermal analysis techniques to study the oxidation reduction phenomena during sintering of steels containing oxygen sensitive alloying elements // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2017. – Vol. 127. – P.91–105.
22. Zhang H., German R. M. Homogenization and microstructure effects on the properties of injection molded Fe-2Ni steel. Metallurgical Transactions A. – 1992. – Vol. 23. – P. 377-382.
23. Bris J., Benítez F., Mateo A., Calero J., Llanes L. Fracture toughness of high density sintered steels // *An Mecanica Fract.* – 2006. – Vol. 2. – P. 5.

24. Chagnon F., Trudel Y. Effect of density on mechanical properties of sinter hardened P/M materials // International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials. –1998. – P.8.
25. Newkirk J., Chott M., McCalla P., Dionne B. The effects of post-processing by Hot Isostatic Pressing (HIP) // Journal PIM International. – 2012. – Vol.6. – P. 63-64.
26. Torralba M., Campos M. Toward high performance in Powder Metallurgy // Revista de Metalurgia. – 2014. – Vol. 50(2). – P.13.
27. Banerjee S., Joens C. J. Comparison of Techniques for Processing Powder Metal Injection Molded 17-4 PH Materials // Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials. –2008. – P.11-20.
28. Donald F. Heaney. Handbook of injection molding, second edition. Woodhead Publishing Limited. – 2019. – 627 p.
29. Mashl S. J. An introduction to the Hot Isostatic Pressing (HIP) of MIM components // Journal PIM International. – 2014. –Vol.8. – P. 43-50.
30. Hideki K., Shinichiro K., Masahiro S., Takashi M.. Fatigue and Impact Strengths of Austenitic Stainless Steel by Powder Injection Molding // Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. – 2003. – Vol.50. – P 903-907.
31. Завадюк С. В., Соловйова Т. О., Троснікова І. Ю., Лобода П. І., Монографія. В'язучі речовини та методи їх видалення в технології інжекційного лиття порошків. Київ : Центр учбової літератури, 2022. – 179 с.
32. Wingefeld G., Hassinger W. United States Patent: Process for removing polycetal binder from molded ceramic greenbodies with acid gases. №5043121. – 1991. – 9 p.
33. Krueger D., Bloemacher M., Weinand D. Rapid catalytic debinding MIM Feedstock, a new technology grows into a manufacturing process // Advances in powder metallurgy and particulate materials. – 1993. – P. 165–180.
34. Miura R., Takamori S., Effects of powder characteristics on flowability of feedstock and deformation during thermal debinding in MIM // Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. – 1993. – № 40 (5). – P. 479–483.

35. Mizuno Y., Kawasaki A., Watanabe R. Nonuniform sintering shrinkage of stainless steel powder compacts prepared by metal injection molding // Journal of the Japan Institute of Metals, 1996. – № 60 (1). – P. 106–112.
36. Писаренко В.Г., Савуляк В.В., Боковий Є.Ф., Завадюк С.В. Сучасні технології в машинобудуванні. Інжекційне лиття порошку : навчальний посібник / – Вінниця : ВНТУ, 2019. – 242 с.
37. ASTM E23-18: Standard Test Methods For Notched Bar Impact Testing Of Metallic Materials. ASTM International. West Conshohocken. – PA, 2017.
38. ДСТУ 3669-97: Матеріали металеві спечені, крім твердих сплавів. Метод випробування на згинання ударом (ГОСТ 26528-98; ISO 5754-78).
39. ДСТУ ISO 6507-3:2008: Металеві матеріали. Визначення твердості за Віккерсом.
40. ДСТУ ISO 6892-1:2019: Металеві матеріали. Випробування на розтяг. Частина 1. Метод випробування за кімнатної температури (ISO 6892-1:2016, IDT).
41. Писаренко В.Г., Завадюк С.В. Дослідження ударної в'язкості матеріалу отриманого за технологією інжекційного лиття порошку // Проблеми трибології, 2018. – № 3. DOI:10.31891/2079-1372-2018-89-3-42-46.
42. Лариков Л.Н., Исайчев В.И. Диффузия в металлах и сплавах. – Киев : Наукова думка, 1987. – 411 с.
43. Анциферов В.Н., Черепанова Т.Г. Структура спеченых сталей. – Москва : Металлургия, 1981. – 112 с.
44. Завадюк С.В., Лобода П.І., Соловйова Т.О., Троснікова І.Ю., Карасевська О.П. Оптимізація параметрів спікання матеріалу, виготовленого за технологією інжекційного лиття порошку // Порошкова металургія. – Київ, 2020. – № 01/02.
45. Карасевська О.П., Троснікова І.Ю., Соловйова Т.О., Завадюк С.В., Лобода П.І. Вплив термообробки на напружено-деформований стан матеріалів, отриманих за технологією інжекційного лиття порошку // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки». – Луцьк, 2021. – №72.

46. Завадюк С.В., Лобода П.І., Соловійова Т.О., Троснікова І.Ю., Карасевська О.П. Особливості руйнування спеченої низьколегованої сталі, отриманої інжекційним литтям з порошків // Порошкова металургія. – 2020. – № 11/12.
47. Губенко С. Неметаллические включения и прочность сталей, физические основы прочности сталей // Palmarium Academic Publishing. – 2015. – 474 с.
48. ASM Handbook. Volume 19: Fatigue and Fracture. ASM International Handbook Committee. – 1996. – P. 2592.
49. Randall German. Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles. Butterworth-Heinemann. – 2014. – P. 544.
50. Завадюк С.В. Визначення впливу параметрів спікання на мікроструктуру матеріалу виготовленого за технологією інжекційного лиття порошку // XLVIII Науково-технічна конференція факультету машинобудування та транспорту, 2019. – С. 1-2.
51. Chagnon F., Trudel Y. Effect of density on mechanical properties of sinter hardened P/M materials // International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials. – 1998. – P. 8.
52. Гегузин Я. Е. Физика спекания / Я. Е. Гегузин. – Москва : Наука, 1984. – 312 с.
53. Sintering behaviour of compacted water-atomised iron powder: effect of initial state and processing conditions / J. Wendel, Sw. K. Manchili, E. Hryha, L. Nyborg // Powder Metallurgy. – 2020. – Vol. 63. – № 5. – P. 338–348.
54. Pourghahramani P. Reduction kinetics of mechanically activated hematite concentrate with hydrogen gas using nonisothermal methods / P. Pourghahramani, E. Forssberg // Thermochemica Acta. – 2007. – Vol. 454. – P. 69–77.
55. Investigation of Die Stress Profiles During Powder Compaction Using Instrumented Die / S. T. Hong, Y. Hovanski, C. Lavender [et.al.] // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2008. – Vol. 17. – P.382–386.
56. AL-Mangour B. Powder metallurgy of stainlees steel. In: Stainless Steel / B. AL-Mangour. – New York : Nova Science Publishers, 2015. – 77 p.

57. Degassing and deoxidation process during sintering of unalloyed and alloyed PM steels / H. Danninger, C. Gierl, S. Kremel [et.al.] // Powder Metallurgy Progress. – 2002. – № 3. – P. 125–140.

58. Zhan Y.Z. Methods for Phase Diagram Determination. Chapter four - determination of phase diagrams using equilibrated alloys / Y. Z. Zhan, Y. Du, Y. H. Zhuang. – Elsevier Science, 2007. – P. 108-150.

59. Завадюк С.В., Лобода П.І., Соловйова Т.О., Троснікова І.Ю. Вплив параметрів термообробки на ударну в'язкість матеріалів, виготовлених за технологією інжекційного лиття порошку // Наукові нотатки : міжвузівський збірник. – 2020. – Вип. 70. – С. 65–70.

60. Романив О.Н. Вязкость разрушения конструкционных сталей. – Москва : Металлургия. – 1979. – 176 с.

61. Буланов Е.Н. Рентгенография. Физические основы метода и практическое приложение. Электронное учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород : Нижегородский госуниверситет. – 2014. – 49 с.

62. Ремізов Д.О., Степанчук А.М., Соловйова Т.О., Лобода П.І., Завадюк С.В. Використання самофлюсівних сплавів, як джерела легувальних елементів при отриманні порошкових виробів конструкційного призначення з низьколегованого заліза // Наукові вісті КПП. – 2021. – № 4. – С. 58–68. 10.20535/kpisn.2021.4.263195.

63. Завадюк С.В., Лобода П.І., Соловйова Т.О., Троснікова І.Ю. Вплив процесу гарячого ізостатичного пресування на динамічні властивості порошкових матеріалів. Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 10», 10 – 11 грудня 2020 р. – Київ, 2020. – С. 30-34.