

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

На правах рукопису

ДЕМИДЕНКО ОЛЕКСАНДР АНАТОЛІЙОВИЧ

УДК 621.762 : 621.793

**ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТА
ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОРОШКОВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ
МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА ТА САМОФЛЮСІВНИХ СПЛАВІВ
БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ**

Спеціальність 05.16.06 – Порошкова металургія та композиційні матеріали

Дисертація

на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Науковий керівник

Кандидат технічних наук, професор

Степанчук Анатолій Миколайович

Київ – 2021

АНОТАЦІЯ

Демиденко О. А. Закономірності формування структури та властивостей порошкових композиційних матеріалів на основі заліза та самофлюсівних сплавів багатофункціонального призначення.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали. – Національний технічний університет України «КПІ» ім. Ігоря Сікорського, м. Київ, 2021 р.

Робота присвячена встановленню закономірностей формування структури, фізико-механічних властивостей та службових характеристик композиційних матеріалів залізо – самофлюсівний сплав багатофункціонального призначення отриманих з використанням різноманітних технологій порошкової металургії.

В роботі вперше досліджені процеси змочування заліза та його сплавів розплавами самофлюсівних сплавів на основі заліза. Дослідження кута змочування показало, що починаючи з температури 1100 °С він менший за 90 ° для всіх досліджуваних систем. Збільшення температури і часу ізотермічної витримки сприяє покращенню змочуваності та вже за температури 1200 °С і часу ізотермічної витримки 15 – 30 хв практично всі досліджені сплави заліза повністю змочуються розплавами самофлюсівного сплаву. Збільшення ступеня легованості сплавів заліза дещо погіршує їх змочуваність. Практичне та наукове значення отриманих даних полягає у тому, що вони дають можливість розробляти фундаментальний підхід під час вибору складу композиційних матеріалів багатофункціонального призначення.

Вперше досліджені процеси взаємодії між сплавами заліза і розплавом самофлюсівного сплаву. Встановлено, що між сталями та самофлюсівним сплавом на основі заліза відбувається взаємодія з утворенням нових фазових складових у вигляді прошарків, ширина яких залежить від температури та часу взаємодії. Також на ширину прошарків впливає ступінь легованості сталей, зі збільшенням ступеня легованості зменшується ступінь взаємодії між складовими.

Наявність взаємодії сприяє монотонній зміні концентрації елементів на межі поділу фаз і, як наслідок, монотонній зміні властивостей.

Внаслідок взаємної розчинності відбувається зміна мікротвердості, як сталей, так і самофлюсівних сплавів поблизу межі розподілу. Мікротвердість полого зменшується від значень, які відповідають самофлюсівним сплавам на основі заліза до значень мікротвердості характерної для сталей та чавунів, що пов'язано з розчиненням легувальних елементів саме в сталях (таких, як Ni, Cr, Si). Отримані результати дозволяють зробити висновок, що змінюючи склад та умови отримання композиційних матеріалів, можна отримувати їх з наперед заданими структурою та фазовим складом і, як наслідок, властивостями.

Вперше вивчені процеси компактування композиційного матеріалу з використанням різноманітних технологій порошкової металургії. Встановлено, що у матеріалів отриманих пресуванням з наступним спіканням у захисному середовищі, як фазова складова присутня пористість, спричинена утворенням закритої пористості на початкових етапах спікання. Встановлений механізм спікання досліджуваних матеріалів, згідно з яким причиною залишкової пористості в спечених матеріалах є тиск газу в закритих порах, який протидіє діючим лапласівським силам.

Застосування високоенергетичних методів компактування, спікання у вакуумі та просочування сприяє отриманню практично стовідсоткової щільності, що позитивно впливає на фізико-механічні характеристики. Останнє зумовлено тим, що у цьому випадку відсутні фактори, які протидіють лапласівським силам або зовнішні сили сприяють найповнішому проходженню пластичного плинину матеріалу.

Встановлений вплив технологічних параметрів компактування та складу композиційних матеріалів на основі заліза та самофлюсівних сплавів на основі заліза на формування кінцевої структури. Самофлюсівний сплав на основі заліза, який під час спікання знаходиться у рідкій фазі та під час кристалізації утворює прошарки між частинами порошку заліза. За вмісту самофлюсівного сплаву 20 мас. % і більше утворюється каркасна структура. Збільшення вмісту

самофлюсівного сплаву сприяє збільшенню твердості. Висока твердість зумовлена тим, що у процесі спікання відбулося самоармування за рахунок утворення каркаса із самофлюсівного сплаву, який за високої твердості має досить високу ударну в'язкість. Тому передбачається, що утворення такої структури буде сприяти підвищенню загальної твердості матеріалу. Також на високу твердість може впливати наявність у самофлюсівному сплаві вуглецю і бору. Під час взаємодії із залізом це призводить до утворення додаткової кількості боридів і карбідів, які мають досить високу твердість.

Вивчені механічні характеристики досліджуваних матеріалів. Отримані дані показують, що зі збільшенням вмісту самофлюсівного сплаву для матеріалів, отриманих пресуванням з подальшим спіканням у захисному середовищі, межа міцності на згин зменшується від 1132 МПа до 965 МПа. Межа міцності на розрив практично залишається незмінною. Останнє пояснюється тим, що характеристики матеріалів багато у чому залежать від якості контактної поверхні між складовими. З однієї сторони збільшення кількості самофлюсівного сплаву сприяє найповнішому розчиненню домішок, наприклад оксидів заліза, та покращенню контактної поверхні. З іншої сторони збільшення вмісту крихкої складової, призводить до зменшення загальної міцності матеріалу. Найбільші значення фізико-механічних характеристик спостерігаються для матеріалів, що мають каркасну структуру та вміст самофлюсівного сплаву на основі заліза у межах 20 мас. %.

У роботі встановлено, що суттєвий вплив на характеристики матеріалів має метод їх компактування. Так у випадку компактування просоченням пористих каркасів із заліза зі збільшення вмісту самофлюсівного сплаву від 20 мас. % до 30 мас. % не призводить до зниження механічних характеристик. Це пов'язано з рафінуванням матеріалу, яке відбувається під час просочення. Домішки на поверхні частинок заліза не розчиняються у СФЗ, як у випадку спікання у вакуумі і водні, а виводяться під час просочення на поверхню у вигляді боро-силікатних шлаків.

Вивчені деякі експлуатаційні властивості матеріалів. Встановлено, що стійкість проти зношування із закріпленим абразивом, в умовах газоабразивного зношування, стійкість проти корозії залежать від способу отримання матеріалів, їх складу та структури. Кращі показники зносостійкості та корозійної стійкості мають матеріали з вмістом самофлюсівного сплаву на основі заліза 20 – 30 мас. % та сотовою структурою. Останнє пояснюється тим, що у цих випадках у структурі досліджуваних матеріалів утворюється каркас зі зносостійкого та корозійностійкого самофлюсівного сплаву, який є перепорою для дії абразивів і агресивних середовищ.

Корозійна стійкість змінюється залежно від складу композиції та часу корозії. Встановлено, що композиції з вмістом самофлюсівного сплаву до 30 мас. % і часі корозії у межах до 200 годин за 10 – бальної шкали оцінювання загальної корозійної стійкості матеріалів відносяться до стійких, а з вмістом СФЗ більшим за 30 мас. % до стійких і дуже стійких.

Встановлений механізм корозії досліджених матеріалів, згідно якому збільшення вмісту СФЗ та утворення у матеріалі каркаса з СФЗ, який є дуже стійким у розчинах кислот та ізолює фазу заліза від контакту з розчином кислоти, визначає швидкість корозії матеріалу в цілому.

Отримані в роботі результати мають практичне та наукове значення. Вони дозволяють створювати матеріали та вироби з них із композицій залізо – самофлюсівний сплав з наперед заданими властивості. Розроблено проєкт технологічного процесу виготовлення виробів з високою щільністю конструкційного призначення для роботи в умовах високих навантажень, дії абразивів та агресивних середовищ.

Ключові слова: композиційний матеріал; самофлюсівний сплав; змочування; каркасна структура; компактування, високоенергетичні методи; пресування; спікання; абразивне зношування; корозійна стійкість.

Список публікацій здобувача

1. Конструкційні порошкові матеріали на основі заліза за участю самофлюсівних сплавів / А. М. Степанчук, **О. А. Демиденко**, А. В. Демиденко, К. В. Шаповал // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2012. – № 1. – С 51 – 60.

Демиденко О. А. – брав участь у проведенні досліджень, обробці та обговоренні результатів досліджень, написанні статті.

2. Степанчук А. М. Вплив складу та структури сплавів залізо самофлюсівний сплав на їх корозійну стійкість у розчинах сірчаної кислоти / А. М. Степанчук, Ю. Ю. Румянцева, **О. А. Демиденко** // Луцьк : Наукові нотатки, ЛДУ, 2016. – № 56. – С. 154 – 161.

Демиденко О. А. – брав участь у проведенні досліджень, обговоренні отриманих результатів.

3. **Демиденко О. А.** Стійкість порошкових матеріалів із композицій залізо-самофлюсівний сплав при газоабразивному зношуванні / **О. А. Демиденко**, А. М. Степанчук // Проблеми тертя та зношування: – К. : Вид-во НАУ «НАУ-друк», 2016. – № 4 (73). – С. 65 – 74.

Демиденко О. А. – брав участь у проведенні досліджень, обробці та обговоренні отриманих результатів досліджень, написанні статті.

4. Степанчук А. Н. Закономерности получения материалов и толстослойных покрытий на основе композиций твердые тугоплавкие соединения – самофлюсующийся сплав / А. Н. Степанчук, М. Б. Шевчук, **А. А. Демиденко** – М. : Цветные металлы. – 2014. – №1. – С. 63 – 68.

Демиденко О. А. – брав участь у проведенні досліджень, обробці та обговоренні результатів досліджень, написанні статті.

5. Степанчук А. М. Зносостійкість при терті в парі з закріпленим абразивом композиційних матеріалів на основі заліза і самофлюсівних сплавів / А. М. Степанчук, **О. А. Демиденко**, А. О. Клеков // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2017. – № 1. – С. 87 – 93.

Демиденко О. А. – брав участь у проведенні досліджень, обробці та обговоренні результатів досліджень, написанні статті.

6. **Demydenko Oleksandr**, Stepanchuk Anatolii. Influence of composition and technological factors of obtaining compositional materials of iron-self-flusive alloy on physico-mechanical characteristics // Materials Science and Technology European Science. – 2 / 2020. – P. 126 – 131 (ЄС, Словаччина).

Демиденко О. А. – брав участь у проведенні досліджень, обробці та обговоренні результатів досліджень, написанні статті.

7. Степанчук А. М. Залежність механічних властивостей порошкових матеріалів із композицій залізо-самофлюсівний сплав від методу їх отримання / А. М. Степанчук, **О. А. Демиденко**, С. Ю. Тесля // Луцьк, Наукові нотатки, ЛДУ, 2020. – № 69. – С. 18–23.

Патенти:

8. Деклараційний Патент UA № 106348 U2015 09875, C22C 38/00. Композиційний матеріал на основі заліза легований самофлюсівним сплавом / А. М. Степанчук, **О. А. Демиденко**. 01.12.2017; опубл. 25.04.2016, Бюл. № 8.

Збірники та матеріали конференцій:

9. **Демиденко О. А.** Вплив методу компактування на структуру та властивості порошкових матеріалів на основі заліза та самофлюсівних сплавів / **О. А. Демиденко**, А. М. Степанчук, К. В. Шаповал // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах -3», – К. : 20 – 21 листопада 2012. – С. 29 – 34.

10. Використання самофлюсівних сплавів при створенні композиційних матеріалів та покриттів [Електор. ресурс] / А. М. Степанчук, **О. А. Демиденко**, Л. О. Бірюкович, М. Б. Шевчук // Матеріали міжнародної конференції “Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра”, – К. : НТУУ”КПІ”, 2013, – С. 454 – 465.

11. Степанчук А. Н. Стойкость при газоабразивном износе композиционных материалов с участием отходов твердых сплавов и самофлюсующихся

сплавов на основі заліза / А. Н. Степанчук, М. Б. Шевчук, М. Н. Велидченко, **А. А. Демиденко** // Труды III-ей международной Самсоновской конференции “Материаловедение тугоплавких соединений”, К. : Украина, 23–25 мая 2012 г.. – С. 88.

12. Отримання покриттів на ливарних виробках з використанням самофлюсівних сплавів / М. Б. Шевчук, А. М. Степанчук, **О. А. Демиденко**, В. М. Смик // Матеріали в Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии в машиностроении – 2013». – К. : НТУУ”КПИ”.– 2013. – С. 119 – 120.

13. **Демиденко А. А.** Влияние метода компактирования на структуру и свойства порошковых материалов на основе железа и самофлюсующихся сплавов. / **А. А. Демиденко**, А. Н. Степанчук // Труды 4-й междунар. конф. “HighMatTech”. – К. : ИПМ НАНУ. – 2013. – С. 162.

14. Порошкові конструкційні матеріали на основі заліза та самофлюсівних сплавів отримані спіканням у присутності рідкої фази / **О. А. Демиденко**, К. О. Шаповал, М. С. Зубрейчук, А. П. Воробей // Матеріали в Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии в машиностроении – 2013». – К. : НТУУ”КПИ”. – 2013, – С. 25 – 26.

15. Корозійна стійкість сплавів залізо-самофлюсівний сплав у розчинах сірчаної кислоти / Ю. Ю. Румянцева, А. М. Степанчук, **О. А. Демиденко**, Т. В. Севернюк // Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра [Електрон, ресурс]: матеріали XIII Всеукраїнської науково-практичної конференції, Київ, 21 квітня 2015 р. / [редкол.: В. С. Богущевський (відпов. ред.) та ін.]. – К. : НТУУ «КПІ», 2015. – С. 751 – 767.

16. Степанчук А. Н. Взаимодействие расплавов самофлюсующихся сплавов с железом / А. Н. Степанчук, **А. А. Демиденко**, А. А. Клеков // Труды 5-й междунар. конф. “HighMatTech”. – К. : ИПМ НАНУ. – 2015. – С. 202.

17. Степанчук А. Н. Изнашивание композиционных материалов на основе железа в условиях газообразного воздействия / А. Н. Степанчук, **А. А.**

Демиденко, В. М. Смык, О. В. Савчук // Труды 5-й междунар. конф. “HighMatTech”. – К. : ИПМ НАНУ. – 2015. – С. 113.

18. Стойкость против коррозии сплавов железо-самофлюсующийся сплав в растворах серной кислоты / А. Н. Степанчук, Ю. Ю. Румянцева, Т. В. Севернюк, **А. А. Демиденко** // Труды 5-й междунар. конф. “HighMatTech”. – К. : 6 – 8 октября 2015. – С. 112.

19. Степанчук А. М. Стійкість порошкових матеріалів із композицій залізо–самофлюсівний сплав при газоабразивному зношуванні / А. М. Степанчук, **О. А. Демиденко**, В. М. Смик // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 5», – К. : НТУУ» КПІ». – 2015. – С. 78 – 82.

20. Степанчук А. М. Вплив методу компактування порошкових матеріалів на основі заліза та самофлюсівних сплавів конструкційного призначення на їх структуру і властивості / А. М. Степанчук, **О. А. Демиденко**, Ю. Ю. Румянцева // International Scientific-Methodological Conference “How to teach material sciences: new approaches and experiences from the mmateng project”, Krakow-Mariupol, July 23, – 2015. – P. 110 – 114.

21. Вплив пористості на корозійну стійкість порошкових композиційних матеріалів за участю заліза та самофлюсівних сплавів / Ю. Ю. Румянцева, А. М. Степанчук, **О. А. Демиденко**, Т.В. Севернюк // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 6», – Київ: 01– 03 грудня 2016. – С. 98 – 101.

22. Степанчук А. М. Змочування та взаємодія розплавів самофлюсівних сплавів заліза та його сплавів. / А. М. Степанчук, **О. А. Демиденко**, Л. М. Лопушанська // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах - 6», – К. : 1–3 грудня 2016. – С. 106 –109.

23. **Демиденко О. А.** Стійкість порошкових матеріалів із композицій залізо-самофлюсівний сплав при газоабразивному зношуванні / **О. А. Демиденко**, А. М. Степанчук // Проблеми тертя та зношування: – К. : Вид-во НАУ «НАУ-друк», 2016. – № 4 (73). – С. 65– 74.

24. **Демиденко О. А.** Вплив методу отримання композиційних матеріалів на основі заліза легованого самофлюсивним сплавом на їх твердість / **О. А. Демиденко**, А. М. Степанчук // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 8», – К. : 6 – 7 грудня 2018. – К. : НТУУ «КПІ». – 2018. – С. 33 – 37.

25. Stepanchuk A. M. Research of the physical and mechanical properties of composite materials based on iron and self-fluxing alloy / A.M. Stepanchuk, **O.A. Demidenko** // Book of Abstracts 6th International conference HighMathTech, October 28 – 30, 2019, Kyiv, Ukraine. – К. : IPM NANU. – 2019. – С. 83.

26. Степанчук А. М. Про природу властивостей порошкових матеріалів на основі композицій залізо-самофлюсивний сплав / А. М. Степанчук, **О. А. Демиденко** // Матеріали XII Міжнародної науково-технічної конференції “Нові матеріали і технології в машинобудуванні-2020”, 28–29 квітня 2020 р. – К. : НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського». – 2020. – С. 116 – 119.

ANNOTATION

Demidenko O. Regularities of formation of structure and properties of powder composite materials on the basis of iron and self-fluxing alloys of multipurpose function.

The dissertation on competition of a scientific degree of the candidate of technical sciences on a specialty 05.16.06 – powder metallurgy and composite materials. - Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Kyiv, 2021

The work is devoted to the establishment of regularities of structure formation, physical and mechanical properties and operational characteristics of composite materials iron - self - fluxing multifunctional alloy obtained using various technologies of powder metallurgy.

The processes of wetting iron and its alloys with melts of self-fluxing iron-based alloys are investigated in the work. The study of the wetting angle showed that starting from a temperature of 1100 °C it is less than 90 ° for all studied systems. Increasing the temperature and time of isothermal exposure contributes to the improvement of

wettability even at a temperature of 1200 °C and an isothermal exposure time of 15 – 30 min. almost all investigated iron alloys are completely wetted by melts of self-fluxing alloy. Increasing the degree of alloying of steels impairs their wettability, due to the presence of carbides, which are known to impair wettability.

The study of the structure at the interface between steel-self-fluxing alloy showed that between steels and self-fluxing alloys based on iron interacts with the formation of new phase components in the form of layers, the width of which depends on temperature and interaction time. Also, the width of the layers is affected by the degree of alloying of steels, with increasing degree of alloying decreases the degree of interaction between the components.

The presence of interaction is confirmed by the change in the content of elements near the transition zones. In self-fluxing alloys based on iron there is a change in the content of chromium and nickel – it decreases, and in iron and its alloys the content of these elements increases.

The microhardness distribution has a smooth transition across the phase separation boundary. The microhardness of the hollow decreases from the values corresponding to self-fluxing alloys based on iron to the values of microhardness characteristic of steels and cast irons, which is associated with the dissolution of alloying elements in steels (such as Ni, Cr, Si). They change the properties of iron, as mentioned above.

The latter allows us to conclude that by changing the composition and conditions of composite materials, it is possible to obtain them with predetermined structure and phase composition and, as a consequence, properties.

The processes of compaction of composite material using various technologies of powder metallurgy are studied. It is established that in the materials obtained by pressing followed by sintering in a protective medium, porosity is present as a phase component, caused by the formation of closed porosity at the initial stages of sintering. The mechanism of sintering of the investigated materials is established, according to which the cause of residual porosity in sintered materials is the gas pressure in closed pores, which counteracts the acting Laplace forces.

The use of high-energy methods of compaction, vacuum sintering and impregnation helps to obtain almost one hundred percent density, which has a positive effect on physical and mechanical characteristics. The latter is due to the fact that in this case there are no factors that counteract the Laplace forces or external forces contribute to a more complete passage of the plastic flow of the material.

The influence of technological parameters of compaction and composition of composite materials based on iron and self-fluxing alloys based on iron on the formation of the final structure is established. Self-fluxing alloy based on iron, which during sintering is in the liquid phase during crystallization forms layers between parts of the iron powder. When the content of self-fluxing alloy is 20 wt. % or more, a frame structure is formed. Increasing the content of self-fluxing alloy increases the hardness. The high hardness is due to the fact that in the sintering process there was a self-reinforcement due to the formation of a framework of self-fluxing alloy, which at high hardness has a fairly high impact strength. Therefore, we can predict that the formation of such a structure will increase the overall hardness of the material. The high hardness can also be affected by the presence of carbon and boron in the self-fluxing alloy. When interacting with iron, this leads to the formation of additional borides and carbides, which have a fairly high hardness.

The influence of the structure on the physical and mechanical characteristics is confirmed by the results of studies of compaction of products by hot stamping. The hardness of the materials obtained by stamping compared to materials obtained by other methods is much lower. This can be explained by the fact that hot stamping did not form a liquid phase from the melt of the self-fluxing alloy, as its melting point is higher than the heating temperature of the workpieces before stamping.

To confirm the arguments about the predominant influence of the structure on the properties of the stamped samples were subjected to heat treatment, choosing the mode in which the formation of the liquid phase is guaranteed.

Metallographic studies have shown that the self-fluxing alloy melts and penetrates the grain boundaries between the iron particles. The degree of penetration depends on the isothermal exposure time. The maximum penetration of the melt between the grains

and the formation of frame structures similar to the structures that are formed when compacting materials by other methods occurs only at significant isothermal exposures. The latter is due to the fact that the migration forces that occur when the melt penetrates between the iron particles need to overcome the bonds that have formed between the particles during hot stamping.

The study of mechanical characteristics shows that with increasing content of self-fluxing alloy for materials obtained by pressing with subsequent sintering in a protective environment, the flexural strength decreases from 1132 MPa to 965 MPa. The tensile strength remains virtually unchanged. It is known that the characteristics of materials largely depend on the quality of the contact surface between the components. On the one hand, increasing the amount of self-fluxing alloy provokes the dissolution of impurities, such as iron oxides, and improving the contact surface, and on the other hand, increasing the content of the brittle component reduces the overall strength of the material and consequently compensates for the properties. The highest values of physical and mechanical characteristics are observed for materials having a frame structure and the content of self-fluxing alloy based on iron within 20 wt. %.

The results of the study of the mechanical characteristics of materials obtained by impregnation from the bottom are not typical. Unlike materials obtained by other methods, increasing the content of self-fluxing alloy from 20 to 30 wt. % does not reduce the mechanical properties. This is due to the refining of the material that occurs during impregnation. Impurities on the surface of iron particles do not dissolve in self-fluxing alloy, as in the case of vacuum and protective medium, and are removed during impregnation on the surface in the form of boro-silicate slags.

Some operational properties of materials are studied. It is established that the resistance to wear with a fixed abrasive, in the conditions of gas-abrasive wear, corrosion resistance depend on the method of obtaining materials, their composition and structure. The best indicators of wear resistance and corrosion resistance have materials with a content of self-fluxing alloy based on iron 20 – 30 wt. % and honeycomb structure.

In addition, as mentioned above, when sintering materials, depending on the method of obtaining them in its structure, a framework of wear-resistant self-fluxing alloy is formed, which is an obstacle to the action of abrasives and aggressive media.

Corrosion resistance varies depending on the composition and corrosion time. It has been established that compositions with a self - flux alloy content of up to 30 wt. % and a corrosion time of up to 200 hours on a 10 - point scale for assessing the overall corrosion resistance of materials are stable, and with a SPF content of more than 30 wt. % are stable and very stable.

The mechanism of corrosion of the investigated materials is proposed, according to which the increase of SPS content and formation in the material of a framework with SPS, which is very stable in acid solutions and isolates the iron phase from contact with acid solution, determines the corrosion rate of the material as a whole.

The high corrosion resistance of materials is due to the high corrosion resistance of SPS, especially in cases where the SPS layers completely weep iron particles.

Keywords: composite material, self-fluxing alloy; wetting; frame structure; high-energy methods; Laplace forces; abrasive wear; corrosion resistance.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1 СУЧАСНИЙ СТАН ОТРИМАННЯ ПОРОШКОВИХ МАТЕРІАЛІВ КОНСТРУКЦІЙНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ (Огляд літератури).....	26
1.1 Класифікація порошкових конструкційних матеріалів.....	26
1.1.1 Матеріали для роботи в умовах високих навантажень.....	28
1.1.2 Зносостійкі конструкційні матеріали для роботи в умовах абразивного середовища	33
1.1.3 Корозійностійкі матеріали на основі заліза.....	36
1.2 Конструкційні матеріали багатofункціонального призначення	41
1.3 Склад та структура, їх взаємозв'язок з властивостями	44
1.4 Методи компактування порошкових виробів	48
1.4.1 Закономірності пресування порошкових виробів.....	49
1.4.2 Закономірності спікання порошкових виробів	50
1.5 Методи отримання порошкових виробів високої щільності.....	55
Висновки до розділу 1.....	65
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ ПРОЦЕСІВ ПРЕСУВАННЯ, СПІКАННЯ ТА ВИВЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ.....	67
2.1 Удосконалення установки для вивчення змочуваності розплавами металів та сплавів твердих поверхонь.....	67
2.2 Розробка конструкції діючого стенду двох конусного змішувача	71
2.3 Металографічний аналіз.....	72
2.4 Вимірювання твердості та мікротвердості.....	73
2.5 Удосконалення методики вивчення стійкості проти абразивного зношування у парі з закріпленим абразивом	75
2.6 Методика дослідження зносостійкості під дією газоабразивного струменя.....	76
РОЗДІЛ 3 ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ ВЗАЄМОДІЇ РОЗПЛАВІВ САМОФЛЮСІВНОГО СПЛАВУ ЗІ СПЛАВАМИ ЗАЛІЗА	79

3.1 Вивчення змочуваності розплавами самофлюсівних сплавів заліза та його сплавів	79
3.2 Вивчення процесів взаємодії сталей з розплавами самофлюсівних сплавів на основі заліза.....	83
Висновки до розділу 3.....	96
РОЗДІЛ 4 ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ КОМПАКТУВАННЯ ВИХІДНИХ ПОРОШКОВИХ СУМІШЕЙ ПОРОШКІВ ЗАЛІЗА І САМОФЛЮСІВНИХ СПЛАВІВ.....	98
4.1. Дослідження процесів консолідації вихідних сумішей порошків заліза та самофлюсівних сплавів у середовищі водню	98
4.1.1 Вихідні матеріали. Отримання та їх характеристики	98
4.1.2 Дослідження процесів приготування вихідної шихти	102
4.1.3 Дослідження процесів компактування композиційних матеріалів з композицій залізо – самофлюсівний сплав на основі заліза.....	104
4.1.4 Аналітичний опис процесу пресування порошкових шихт за участю порошків самофлюсівного сплаву та заліза	107
4.1.5 Дослідження процесів спікання пресовок з композицій залізо – самофлюсівний сплав середовищі водню	120
4.3 Дослідження процесів компактування композиційних матеріалів....	129
залізо – самофлюсівний сплав просочуванням.....	129
4.4 Дослідження процесів компактування композиційних матеріалів залізо – самофлюсівний сплав спіканням у вакуумі	135
4.5 Дослідження процесів компактування композиційних матеріалів Fe + СФЗ гарячою штамповкою	143
4.6 Дослідження процесів компактування композиційних матеріалів залізо – самофлюсівний сплав спіканням під тиском газу	156
Висновки до розділу 4.....	158
РОЗДІЛ 5 ДОСЛІДЖЕННЯ СЛУЖБОВИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ КОМПОЗИЦІЙ.....	161

Fe – СФС.....	161
5.1 Дослідження зносостійкості під час тертя у парі з закріпленим абразивом.....	161
5.2 Дослідження зносостійкості за газоабразивного зношування.....	166
5.3 Вивчення корозійної стійкості матеріалів з композицій Fe – СФЗ ...	172
Висновки до розділу 5.....	190
РОЗДІЛ 6 РОЗРОБКА ПРОЄКТУ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ ВИРОБІВ З КОМПОЗИЦІЙ ЗАЛІЗО – САМОФЛЮСІВНИЙ СПЛАВ	194
6.1 Опис технологічного процесу.....	195
6.1.1 Характеристика вихідних матеріалів.....	195
6.1.2 Опис технологічних операцій	196
ВИСНОВКИ	204
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	207
ДОДАТКИ.....	221

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження

Сучасний розвиток промисловості диктує умови створення нових матеріалів та виробів з них, які б поряд з високими значеннями міцності та зносостійкості, мали б стійкість до впливу агресивних середовищ. Вирішенню питань розробки таких матеріалів і теоретичних та технологічних засад їх консолідації присвячені роботи як закордонних, так і вітчизняних вчених. Значний вклад у вирішення цих питань внесли фундаментальні роботи Анциферова В. Н., Баглюка, Г. А., Дорофєєва Ю. Г., Ждановича Г. М., Ковальченка М. С., Маслюка В. А., Скорохода В. В., Штерна М. Б. В їх роботах показано, що під час створення порошкових композиційних матеріалів для роботи у важконавантажених вузлах (інтенсивні ударні навантаження та абразивне зношування), необхідно зважати, що такі матеріали повинні мати високі фізико-механічні характеристики поряд з високими значеннями корозійної стійкості. Це питання вирішують шляхом застосування порошків легованих сталей та високоенергетичних методів їх компактування. Такі методи є енергоємними, складними з технологічної точки зору і не завжди гарантують отримання виробів з регульованою структурою і необхідними експлуатаційними характеристиками.

Ще один з методів отримання конструкційних матеріалів та виробів з них з практично стовідсотковою щільністю – інфільтрація (просочування) пористого порошкового каркаса розплавами металів та сплавів з температурою плавлення нижчою за температуру плавлення матеріалу основи, у нашому випадку заліза та його сплавів. В практиці світової порошкової металургії для просочення виробів на залізній основі найчастіше використовують мідь та сплави на її основі. Це вирішує проблему отримання високощільних виробів, але не дозволяє досягати високих експлуатаційних характеристик.

Остання проблема може бути вирішена за рахунок розробки легкоплавких сплавів для просочення пористих каркасів з температурою плавлення близькою до температури плавлення міді але з більш високими механічними

властивостями – високою твердістю та ударною в'язкістю. У цьому відношенні можуть бути перспективними самофлюсивні сплави, особливо на основі заліза (СФЗ). Самофлюсивні сплави на основі заліза при збереженні комплексу властивостей, характерних для самофлюсивних сплавів на основі нікелю та кобальту, які досить широко застосовуються у світі, мають значно меншу вартість, що суттєво впливає на конкурентну спроможність матеріалу.

Аналіз стану проблеми в світі показує, що дані про розробку композиційних матеріалів за участю заліза та самофлюсивних сплавів на основі заліза практично відсутні. Відсутні фундаментальні підходи щодо вибору вихідних матеріалів, умов одержання композитів та виробів з наперед заданими властивостями. Викладене вище свідчить про актуальність та своєчасність обраної проблеми, а її вирішення має велике практичне та наукове значення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Робота виконувалась на кафедрі Високотемпературних матеріалів та порошкової металургії, КПІ ім. Ігоря Сікорського і мала зв'язок з темами:

– розробка технологічних основ отримання новітніх багатофункціональних порошкових конструкційних матеріалів за участю самофлюсивних сплавів (державний реєстраційний номер 0112U000718);

– створення композиційних матеріалів з самофлюсивних сплавів і відхідних твердих сплавів та покриттів з них, (державний реєстраційний номер 110U002327);

– фізика високотемпературної міцності армованих керамічних матеріалів спеціального, функціонального і біомедичного призначення» (державний реєстраційний номер 0116U003737);

– фізика швидкісного електронно-променевого спікання гомогенних та гетерогенних високотемпературних матеріалів (державний реєстраційний номер 0119U100816).

Мета і завдання дослідження

Метою дисертаційної роботи є розробка теоретичних та технологічних основ формування структури та властивостей нових порошкових композиційних,

конструкційних матеріалів за участю порошків заліза і його сплавів та самофлюсивних сплавів з високими характеристиками міцності, стійкістю проти дії агресивних середовищ та абразивного зношування, що в свою чергу забезпечить оптимізацію умов отримання виробів з них із заданими властивостями та підвищить техніко-економічні показники їх виготовлення. Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

– з метою визначення раціональних умов та складу матеріалу для отримання виробів із заданими експлуатаційними властивостями – дослідити процеси компактування вихідних сумішей з різним співвідношенням порошків заліза та самофлюсивних сплавів;

– дослідити процеси взаємодії між складовими та формування структури матеріалу залежно від його складу та умов отримання з використанням сучасних методів дослідження (електронної мікроскопії, мікрорентгеноспектрального аналізу, мікродюрOMETрії) з метою виявлення впливу цих факторів на фізико-механічні та експлуатаційні властивості виробів з них;

– дослідити технологічні процеси отримання високоякісних виробів методами пресування та спікання у присутності рідкої фази, спіканням у вакуумі, гарячим ізостатичним пресуванням з використанням результатів вивчення впливу факторів, які найбільш суттєво впливають на формування їх структури та властивостей;

– дослідити властивості матеріалів та провести випробування виробів з них – з метою відпрацювання рекомендацій до їх впровадження у різних галузях промисловості (машинобудування, нафтодобування, хімічна, сільське господарство тощо).

Об'єкт досліджень – порошкові композиційні матеріали на основі заліза та самофлюсивних сплавів багатofункціонального призначення.

Предмет досліджень – закономірності формування структури та властивостей порошкових композиційних матеріалів на основі заліза та самофлюсивних сплавів під час компактування вихідних порошкових сумішей пресуванням з наступним спіканням, просочуванням та гарячим штампуванням.

Методи дослідження: під час проведення робіт відповідно до поставлених задач в роботі використовувались сучасні методи визначення характеристик порошкових матеріалів – пористості, щільності, відносного об'єму, усадки під час спікання, дослідження структури матеріалів з використанням світлової та електронної мікроскопії, фазового складу за допомогою рентгеноструктурного та рентгенофазового аналізу, механічних характеристик за допомогою мікродюрOMETричного аналізу та вимірювання твердості, характеристик міцності, стійкості під час тертя та газоабразивному зношуванні, корозійної стійкості.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше вивчено процес змочування розплавами самофлюсивного сплаву заліза та його сплавів залежно від температури та часу ізотермічної витримки. Встановлено, що для всіх досліджених систем і умов експерименту кут змочування менший за 90° . Останнє свідчить про наявність змочування в досліджених системах. При цьому за температури 1250–1300 °С практично для всіх досліджених систем кут змочування близький до нуля.

При вивченні змочуваності розплавами СФЗ заліза та його сплавів встановлено вплив на ці процеси ступеня легованості заліза карбідотворюючими елементами. Збільшення ступеня легованості незначно погіршує змочуваність.

2. Вперше встановлені механізми, що супроводжують процеси взаємодії самофлюсивних сплавів із залізом згідно з якими мають місце гетеродифузійні процеси між фазовими складовими. Відбувається уніполярна дифузія нікелю, хрому, вуглецю та бору відповідно до їх активності у бік заліза з утворенням твердих розчинів та складних карбоборидів заліза. Останнє сприяє утворенню прошарків з поступовою зміною хімічного складу і властивостей.

3. Вперше вивчені процеси компактування композицій Fe – СФЗ пресуванням з наступним спіканням у середовищі водню та вакууму, просочуванням і гарячою штамповкою. Встановлено вплив складу композицій та технологічних параметрів на структуру та кінцеві властивості виробів. Встановлений механізм спікання, згідно до якого причиною виникнення пористості в матеріалах є тиск

газу у закритих порах, який протидіє діючим лапласівським силам. У випадку спікання у вакуумі і просочуванням такі причини відсутні і матеріал має практично стовідсоткову щільність. Матеріали з вмістом 20 мас. % СФЗ мають найвищі механічні характеристики зумовлені їх практично стовідсотковою щільністю, каркасною структурою та наявністю взаємодії між складовими. Умовою отримання таких матеріалів є спікання вихідних пресовок у вакуумі за температури 1150 – 1200 °С протягом 30 – 45 хв або просочуванням за тих же умов.

4. Вперше встановлені закономірності формування властивостей композиційних матеріалів на основі заліза та самофлюсивних сплавів – твердості та зносостійкості при дії закріплених абразивів і газоабразивному зношуванні. Встановлена їх залежність від складу та структури досліджених композиційних матеріалів. Як наслідок встановлена природа цих властивостей та можливість їх прогнозування. Найбільш стійкими до зношування є матеріали з каркасною структурою в якій прошарки СФЗ зумовлюють екрануючий вплив на зношування матеріалу основи. Показано, що механічні характеристики та стійкість до зношування перевищують або знаходяться на рівні існуючих зносостійких матеріалів на основі заліза, але мають вартість у 2 – 3 рази меншу.

5. Вперше вивчені процеси корозії матеріалів з композицій Залізо – СФЗ у розчинах сірчаної кислоти. Встановлений механізм корозії. Стійкість досліджених матеріалів до корозії зумовлена високою корозійною стійкістю СФЗ, особливо у тих випадках коли прошарки СФЗ повністю блокують частинки заліза, утворюючи каркасну структуру. Встановлено, що матеріали з вмістом 30 мас. % СФЗ і більше виготовлені пресуванням з наступним спіканням у вакуумі за температур 1200 – 1250 °С протягом 30 – 45 хв. та просочуванням за цих же умов по десятибальній шкалі корозійної стійкості мають 10 балів і відносяться до класу “Дуже стійкі” до корозії.

Практичне значення отриманих результатів

Отримані фундаментальні дані, які дозволили запропонувати керований механізм взаємодії розплавів самофлюсивних сплавів із залізом та його сплавами, що дозволяє створювати порошкові композиційні матеріали

конструкційного призначення та вироби з них з керованою структурою і, прогнозованими експлуатаційними властивостями. Розроблені матеріали і технології виготовлення виробів з них мають конкурентну спроможність та інвестиційну привабливість завдяки високим експлуатаційним характеристикам та техніко-економічним показникам їх отримання. Так у результаті виконання роботи був створений конструкційний зносостійкий матеріал на основі заліза та самофлюсивного сплаву на основі заліза з підвищеною стійкістю до агресивних середовищ. Був відпрацьований технологічний режим отримання матеріалу «80 % Залізо – 20 % СФЗ», згідно якого виготовлені робочі елементи масляних насосів роторного типу та проведені їх промислові випробування. Встановлено, що ресурс роботи роторів з матеріалу «80 % Залізо – 20 % СФЗ», отриманого з використанням технологій ПМ на рівні роторів, отриманих методом електроерозійної обробки з термооброблених заготовок зі сталі ХВГ, а собівартість при серійному виробництві в 4 – 6 разів нижче. З матеріалів розроблених в дисертаційній роботі виготовленні ролики промислових закаточних машин, які сьогодні виготовляються з термообробленого порошкового конструкційного матеріалу ПК40НЗД2Х ГОСТ 28378-89. У результаті випробувань встановлено, що ресурс роботи виробів з матеріалу «80 % Залізо – 20 % СФЗ» в 3 – 5 разів вище ніж в існуючих аналогів. Під час виконання роботи була відпрацьована методика по вивченню процесів змочування розплавами металів та сплавів твердих поверхонь, зокрема заліза та його сплавів розплавами самофлюсивних сплавів. Вона може бути використана у навчальному процесі та під час проведенні науково-дослідних робіт з вивчення процесів отримання композиційних матеріалів та виробів з них.

Особистий внесок здобувача

Автору належить обґрунтування мети та визначення задач роботи. Як самостійно, так і у співавторстві, отримані всі експериментальні дані, представлені у дисертації. Автором розроблені методики проведення експерименту та обґрунтовано і визначено склад вихідних матеріалів. Проведена обробка результатів отриманих при вивченні процесів ущільнення сумішей порошків та

запропоновано аналітичний опис цих процесів. Разом зі Степанчуком А. М. та Румянцевою Ю. Ю. встановлений механізм процесів корозії композиційних матеріалів з каркасною структурою. У співавторстві зі Степанчуком А. М. розроблено новий композиційний матеріал на основі заліза і самофлюсивного сплаву на основі заліза, на який отримано патент на корисну модель.

Апробація результатів дисертації

Матеріали дисертації були апробовані на 19 конференціях, з них на 18 міжнародних. Зокрема: міжнародній науково-технічній конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 2», – Київ: 29 – 30 жовтня 2009 р.; міжнародної науково-технічної конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 3», – Київ : 28 – 29 жовтня 2010.; международной Самсоновской конференции “Материаловедение тугоплавких соединений”, – Киев : 23 – 25 мая 2012. (дві доповіді); міжнародній конференції “Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра”, – Київ: НТУУ ”КПІ”, 2013 р.; международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии в машиностроении – 2013», 2013г. (три доповіді); міжнародній науково-технічній конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 3»,– Київ : 20 – 21 листопада 2012 р.; міжнародній конференції “Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра”, – Київ : НТУУ ”КПІ”, 2013 р.; 4-й международной конференции “HighMatTech”. – Киев : 7 – 11 октября 2013 г.; XIII Всеукраїнській науково-практичній конференції “Спеціальна металургія : вчора, сьогодні, завтра”,– Київ : НТУУ ”КПІ”, 2015 р.; 5-й международной конференции “HighMatTech”. – Киев: 5 – 8 октября 2015 г.(три доповіді) ;науково-технічній конференції “Нові матеріали і технології в машинобудуванні”, 21 – 22 травня 2015 р. – Київ : НТУУ «КПІ», 2015 р.; Міжнародній науково-технічній конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 5», – Київ : 03 – 05 грудня 2015 р.; International Scientific-Methodological Conference “How to teach material sciences: new approaches and experiences from the mmateng project”, Krakow-Mariupol, July 23, – 2015 р.; міжнародній науково-технічній конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 6», – Київ: 01– 03 грудня 2016 р.; міжнародній науково-технічній

конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 6», – Київ : 1 – 3 грудня 2016 р.; міжнародній науково-технічній конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 8», – Київ: 6 – 7 грудня 2018; міжнародній конференції «Book of Abstracts 6th International conference High Math Tech», October 28–30, – Kyiv, October 28–30 2019; XII Міжнародній науково-технічній конференції “Нові матеріали і технології в машинобудуванні – 2020”, 28 – 29 квітня 2020 р. – Київ : 28 – 29 квітня 2020 р.

Обсяг і структура дисертації

Робота на 227 сторінках складається з вступу, 6 глав, загальних висновків, 102 рисунків, 30 таблиць, переліку використаних джерел з 133 найменувань та додатків на 3 сторінках.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН ОТРИМАННЯ ПОРОШКОВИХ МАТЕРІАЛІВ КОНСТРУКЦІЙНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

1.1 Класифікація порошкових конструкційних матеріалів

Порошкові матеріали конструкційного призначення – найпоширеніша продукція порошкової металургії [1]–[3]. Потреба в них сьогодні досягає 65 % загального попиту. Володіючи набором високих механічних характеристик, вони повсюдно використовуються в машинобудуванні для виробництва високонавантажених шестерень, зірочок, зубчастих коліс, черв'ячних пар, клапанів і сидл до них, муфт, фланців, ексцентриків, накладок, заглушок, храповиків, гайок, обмежувачів, кулачків, шайб, кришок, корпусів підшипників, компонентів помпового обладнання і вимірювального інструмента, різних дисків, втулок, та безлічі інших елементів технічних пристроїв [4].

Порошкові конструкційні матеріали класифікують залежно від умов їх експлуатації і ступеня навантаження. За умовами експлуатації порошкові конструкційні матеріали розділяють на дві групи (рис. 1.1) [1]:

- матеріали загального призначення, які замінюють звичайні вуглецеві та низьколеговані сталі;
- матеріали зі спеціальними властивостями – підвищеними зносостійкістю, твердістю, жароміцністю, жаростійкістю і корозійною стійкістю.

За ступенем навантаження порошкові конструкційні вироби підрозділяють на чотири групи: малонавантажені, помірнонавантажені, середньонавантажені і важко навантажені [1]–[4],[6]. Поділ на вказані групи проводиться залежно від межі міцності матеріалу на стиснення і його пористості. Так, межа міцності малонавантажених деталей не перевищує 20 – 25 % межі міцності безпористого матеріалу за пористості 16 – 25 %. Деталі, виготовлені з такого матеріалу, не

розраховуються на міцність, а їх розміри вибираються з конструкційних і технологічних міркувань (кришки приладів, ковпачки, заглушки і т. п.).



Рисунок 1.1 – Класифікація порошкових матеріалів конструкційного призначення [1]

Правильність вибору конструкційних матеріалів прямо залежить від того, наскільки вірно враховані особливості їх застосування в техніко-економічному та експлуатаційному аспектах, останній з яких зумовлений наявністю відповідного хімічного складу і необхідних фізико-механічних властивостей [1], [4].

До фізико-механічних властивостей, що залежать від внутрішньої структури і хімічного складу матеріалу, відносять значення: міцності, щільності, твердості, тепло- та електропровідності, теплоємності, температури плавлення, пластичності, в'язкості та пружності, крихкості.

До технологічних властивостей відносять значення: ковкості, зварюваності, оброблюваності різанням і тиском, оброблюваності термічними способами.

До експлуатаційних (службових) властивостей відносять значення: зносостійкості, корозійної стійкості, стійкості до температурних факторів (жаростійкість, жароміцність і т.п.).

Властивості спечених деталей визначаються в першу чергу пористістю і складом. Крім того, ці властивості можна широко змінювати, варіюючи технологією виготовлення [1]–[7]. Малонавантажені та помірнонавантажені конструкційні деталі виготовляють пресуванням і спіканням порошків заліза або вуглецевих сталей. Тиск пресування в залежності від необхідної щільності заготовок становить 300 – 800 МПа, а температура спікання – 1050 – 1200 °С [1].

Деталі зазначених груп матеріалів після спікання можуть піддаватися калібруванню з метою надання деталям більш точних розмірів. Під час калібрування щільність деталі може підвищуватися на 1 – 3%.

Для помірно навантажених деталей, виготовлених з матеріалів пористістю 10 – 15 %, межа міцності на стиснення складає 50 – 55 % межі міцності безпористого матеріалу [1], [4], [5].

Для середньонавантажених і важконавантажених деталей використовують матеріали, межа міцності на стиснення яких складає відповідно 70 – 75 % і понад 90 % межі міцності безпористого матеріалу (шестерні, важелі, кулачки та інш.).

Розробка вдосконалених порошків, технологій легування і самого процесу виготовлення дозволяє поліпшувати властивості порошкових деталей [4]. Технології з використанням високоенергетичних методів ущільнення, таких як гаряча штамповка, прокатка порошків, ізостатичне пресування, та ін. [1]–[3] дозволяють використовувати порошкові матеріали в умовах підвищених динамічних навантажень.

1.1.1 Матеріали для роботи в умовах високих навантажень

Деталі машин і механізмів в більшості випадків працюють в умовах контактного навантаження і повинні мати високу міцність ($\sigma_B = 1000$ МПа) і високу

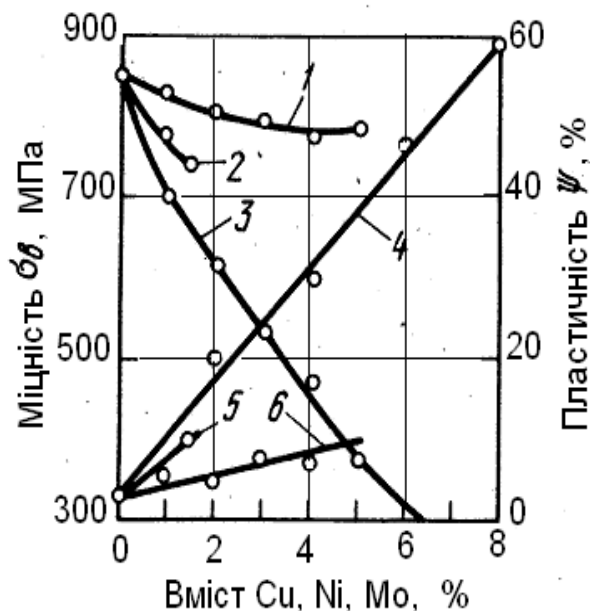
твердість робочої поверхні (HRC 58 – 62), що неможливо отримати, використовуючи звичайні залізобуглецеві композиції порошків і традиційні методи порошкової металургії [7]. Як зазначалось вище, матеріали для роботи в умовах високих навантажень повинні мати високу щільність, а склад матеріалу основи і наявність легувальних елементів повинні сприяти підвищенню механічних характеристик.

Деталі, що експлуатуються за підвищених навантажень, виготовляють з легованих і нержавіючих сталей, в деяких випадках використовуючи додаткове легування з метою підвищення якості контактної поверхні і, як наслідок механічні характеристики виробу. Зазвичай такі порошки отримують методом легування в процесі сумісного відновлення оксидів, відпалом суміші порошку заліза з лігатурою, дифузійним насиченням порошків заліза з точкових джерел і розпилюванням [8]–[10].

Під час використання легованих сталей підвищуються властивості міцності конструкційних порошкових деталей. Найбільш поширеними легувальними елементами є мідь, нікель, хром, молібден та ін. [11]. Широкого поширення набуло легування міддю шляхом змішування порошків заліза і міді. Рідше застосовують заздалегідь леговані порошки, що отримують сумісним відновленням оксидів заліза і міді або розпилюванням розплаву.

Основними перевагами міді як легувального елемента є її зміцнююча дія і здатність регулювати усадку. Так, введення міді в порошок заліза за твердофазного спікання викликає збільшення об'єму виробів і, отже, компенсує усадку. Останнє обумовлене проявом ефекту Френкеля I-го роду через різницю коефіцієнтів гетеродифузії заліза і міді [12]. Тому, змінюючи вміст міді і початкову пористість, що піддається пресуванню матеріалу, можна отримувати вироби, розміри яких не змінюються під час спікання. Спікання сталей, що містять мідь, за температур, що перевищують температуру плавлення міді, призводить до утворення рідкої фази, яка активує дифузійні процеси і збільшує усадку, яка компенсує збільшення об'єму і, як наслідок, призводить до підвищення міцності сталі за рахунок утворення твердих розчинів, що мають в порівнянні із залізом і міддю

вищі міцнісні характеристики. Зазвичай застосовуються сталі, що містять 1,5 – 5,0 % міді. Збільшення змісту міді понад 5 % істотно знижує пластичність сталі (рис. 1.2), як це відбувається в сталях легованих міддю, нікелем та молібденом отриманих гарячою штамповкою [2].



3 – 1 – пластичність (ψ); 4 – 2 – міцність (σ_b) за легування міддю, молібденом і нікелем відповідно

Рисунок 1.2 – Вплив легування на механічні властивості порошкових матеріалів на основі заліза [1]

Поширеним легувальним елементом є також нікель. Збільшення вмісту нікелю від 1 до 10 % міцність сталі зростає [3]. Нікель підвищує стійкість сталі до крихкого руйнування, зменшує чутливість до концентраторів напружень [11]. Проте легування порошків заліза нікелем у процесі спікання необхідно підбирати режими для активації дифузійних процесів утворення сплавів і гомогенізації отримуваних сталей. Сумісне застосування порошків нікелю і міді сприяє прискоренню дифузійних процесів і гомогенізації [6]. Крім того, отриманий приріст міцності перевищує сумарний ефект дії кожного елементу окремо. Тому

порошкові конструкційні сталі, леговані тільки нікелем, не знаходять широкого застосування.

Можна застосовувати сталі, леговані нікелем і молібденом [8]–[10]. Такі сталі отримують з сумішей порошків або з порошків сплавів, що містять 1,0 – 3,5 % нікелю, 0,3 – 0,8 % молібдену і 0,2 – 0,85 % вуглецю. Застосування вказаних легувальних елементів дозволяє отримувати порошкові деталі з високими механічними властивостями, виконуючи порівняно прості технологічні операції. Крім того, низька спорідненість вказаних елементів до кисню не вимагає застосування осушених середовищ під час спікання і дає можливість піддавати деталі з цих сталей гарячому куванню на повітрі [2].

Для зниження крихкості після відпалу сталь доцільно легувати молібденом, який сприяє підвищенню механічних властивостей, твердості, стійкості сталі до окислення [11]. Кремній у сталях сприяє підвищенню в'язкості, що пояснюється збільшенням кількості залишкового високо вуглецевого аустеніту і збільшенням в'язкості бейніту за рахунок зменшення вуглецю в альфа фазі.

Недоліком вказаних легувальних елементів є їх висока вартість і дефіцитність, тому частіше застосовуються менш дефіцитні елементи, такі як хром, марганець і кремній. Проте висока спорідненість цих елементів до кисню створює певні труднощі під час спікання, оскільки вимагає наявності захисних середовищ з низьким вмістом кисню і вологи.

Деталі з високими фізико-механічними властивостями виготовляють з хромових, манганцевмісних і крем'янистих порошкових сталей під час використання, як початкових матеріалів порошків сплавів. За відсутності легуваних порошків вказані конструкційні сталі часто виготовляють з сумішей порошків і лігатури [3].

Порошкові вироби на основі заліза легованого 7 % Ni, < 2,5 % Co і 0,7 % C за щільності 7,2 г/см³, характеризуються такими властивостями: $\sigma_B = 640$ МН/м, подовження – 3,5 % і твердість 90 HRB, після гартування міцність зростає до 1060 МН/м, а твердість становить 44 HRC, подовження знижується до 1 – 2 % [7].

Вуглець важливий під час виготовлення прецизійних деталей з міцною, покращеною матрицею, яка добре піддається гартуванню, і містить 5 % Ni і 2 % Mo. Обидва ці елементи відносяться до найбільш ефективних легувальних компонентів, що сприяють термообробці.

Як впливає з викладеного вище, леговані порошкові сталі можна отримати із суміші порошоків основи сплаву з легувальними елементами або лігатурою, що містить їх, і з легованих порошоків, отриманих різними методами. Вибір початкових компонентів залежить від призначення деталей, умов їх експлуатації, технології виготовлення і вартості порошоків. Виготовлення деталей з суміші порошоків економічно вигідніше, оскільки вартість заздалегідь легованих порошоків вища. Проте висока вартість таких деталей може бути компенсована за рахунок підвищення фізико-механічних, корозійних та інших властивостей, що значно збільшують термін їх експлуатації в порівнянні з такими ж деталями, виготовленими з сумішею порошоків.

Структура порошкових легованих сталей, що працюють в умовах контактно-циклічних навантажень, повинна бути гомогенною, оскільки наявність зональних макронеоднорідностей може призводити до значного зниження контактної міцності. Тому доцільно використання гомогенно і дифузійно легованих порошоків для виготовлення високонавантажених деталей [13].

Отримання високоякісного стану порошкових сталевих матеріалів з метою усунення концентраторів напружень, джерелами яких є залишкова пористість, досі залишається однією з найактуальніших завдань.

Отримувати вироби високої щільності дозволяє формування їх ударним і гідродинамічним пресуванням, штампуванням, ізостатичним пресуванням, екструзією, просоченням пористих пресовок рідкими металами. В останні роки під час виробництва порошкових виробів все більш широке застосування знаходять процеси допресовки попередньо спечених заготовок та гарячого калібрування. Холодна допресовка попередньо спечених заготовок та їх подальша термічна обробка дозволяє отримувати вироби з порошкових сталей з щільністю до $7,4 \text{ г/см}^3$ і твердістю до 45 HRC [14].

1.1.2 Зносостійкі конструкційні матеріали для роботи в умовах абразивного середовища

Основні типи зносостійких матеріалів з нерівноважною структурою це композиційні матеріали на основі нержавіючих сталей з добавками твердих сполук, зносостійкі тверді сплави та карбідосталі, та інші гетерогенні матеріали [15]. Хромисті нержавіючі сталі використовують трьох типів: з 13, 17 і 27 % Cr, причому сталі з 12 % Cr в залежності від вимог мають різний вміст вуглецю (від 0,1 до 0,4 %). Сталі з 17 – 18 % і 25 – 28 % Cr інколи мають невелику кількість домішок титану і нікелю. Титан і нікель додають для подрібнення зерна, а нікель для покращення механічних властивостей. Водночас за рівнем фізико-механічних, триботехнічних, корозійних та експлуатаційних властивостей вони є перспективними матеріалами для виготовлення деталей з підвищеною зносостійкістю, що працюють в корозійноактивних середовищах.

Ще одна група зносостійких матеріалів – сталі системи Fe – Si – B – C [15]. Змінюючи вміст у матеріалі карбидовміщуючих складових B_4C та SiC та технологічні режими отримання можливо регулювати фізико-механічні властивості виробів (табл. 1.1).

Оптимальні режими отримання таких матеріалів- це спікання їх за температури 1150 °C. За таких режимах відбувається утворення рідкої фази, яка найбільш суттєво впливає на формування структури (рис. 1.3). Утворюється евтектика, яка рівномірно розподіляється по межах частинок заліза. Наявність гетерогенної структури спечених та термооброблених сталей системи Fe–Si–B–C забезпечує високу зносостійкість, саме сталі з такою структурою мають зносостійкість в 4 – 6 разів вищу ніж зносостійка підшипникова сталь ШХ-15.

Відомі карбідосталі на основі системи залізо-карбід хрому. Їх недоліком є недостатня стійкість до корозії [17]. В таких зносостійких матеріалах в якості основи використовують хромисті сталі феритного і ферито-мартенситного класів з відносно невеликим вмістом карбідної складової (7,5 – 30 об. %) корозійно-стійкого вищого карбиду хрому Cr_3C_2 [18].

Таблиця 1.1 – Залежність інтенсивності зношування сталей системи Fe–Si–B–C у залежності від складу і температури спікання [16]

Навантаження, МПа	Вміст легувальних складових у шихті, мас. %							Еталонний зразок ШХ15
	1 % В ₄ С 2 % SiC	1 % В ₄ С 4 % SiC	3 % В ₄ С	3 % В ₄ С 1 % SiC	3 % SiC			
	Температура спікання, °С							
	1150	1050	1150	1150	1050	1150	1150	
0,7	16	12	16	6	6	7	30	86
1,0	17	27	19	7	11	9	39	77
1,3	29	27	33	8	13	11	93	78
1,6	36	33	34	21	15	12	Деформація поверхні тертя	53
1,9	39	68	38	77	18	19	–	92
2,2	–	128	40	–	21	20	–	150
2,5	–	150	42	–	24	23	–	Деформація поверхні тертя

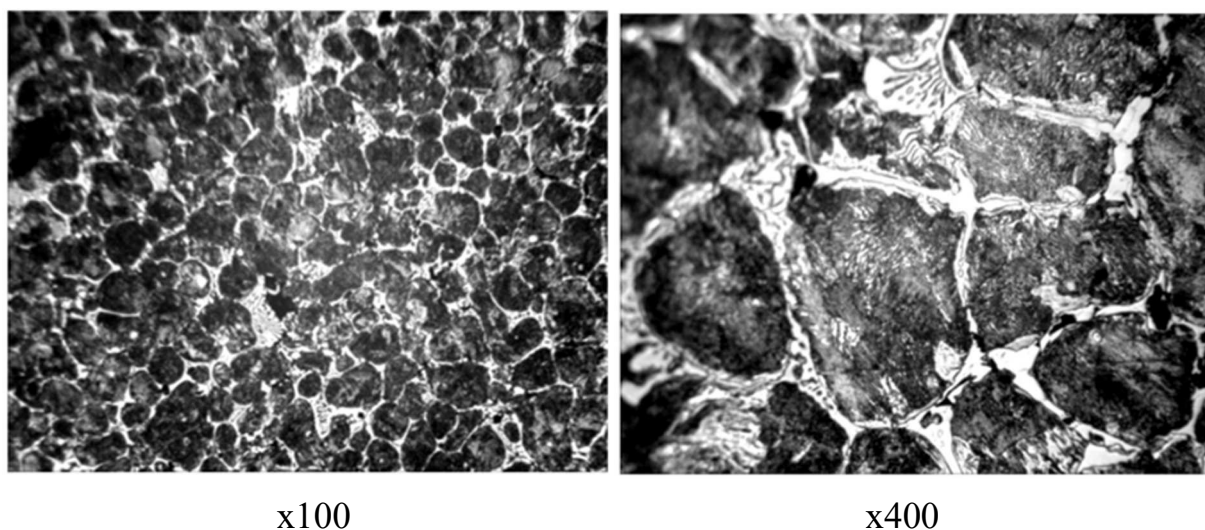


Рисунок 1.3 – Мікроструктура зразків з 1 % В₄С та 4 % SiC після спікання за температури 1150 °С

Для їх отримання, поряд з рідкофазним спіканням, можуть бути використані альтернативні методи – гаряче штампування та імпульсне гаряче пресування у вакуумі. Збільшенні в таких матеріалах кількості карбиду хрому дозволяє

керувати структуроутворенням для досягнення необхідних властивостей карбідосталей [18]. Особливістю структури гарячештампованої карбідосталі є відсутність перехідної зони в місці контакту карбідного зерна з металом основи. (рис. 1.4). Це в деяких випадках сприяє підвищенню міцності карбідосталі, що загалом забезпечує зростання механічних властивостей матеріалу.

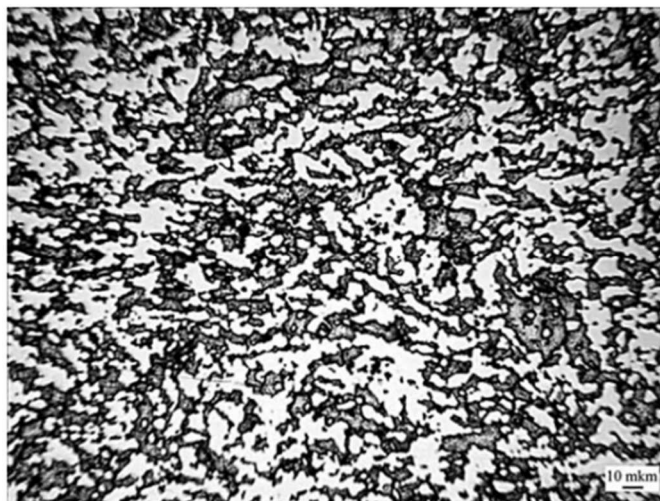


Рисунок 1.4 – Мікроструктура карбідосталі X13M2 – 30 об. % Cr_3C_2 [18]

Введення в шихту карбідних домішок суттєво змінює характер зносостійкості, підвищуючи її в 50 разів. Порівняння зносостійкості карбідосталей показує, що інтенсивність зношування карбідосталі з Cr_3C_2 в 13,5 рази менше ніж карбідосталі з TiC . Це може бути пов'язано з вищою концентрацією Cr в металевій складовій карбідосталі з Cr_3C_2 або, можливо, з малою інтенсивністю взаємодії TiC зі сталеву основою та слабким адгезійним зв'язком між частинками карбиду титану і матрицею.

Збільшення вмісту карбиду призводить до росту зносостійкості, що викликано збільшенням частки твердої складової за рахунок гетерофазної взаємодії з основою та подрібненням розміру металеві фази, що в умовах абразивного зношування по закріпленим частинкам призводить до підвищення зносостійкості [18].

1.1.3 Корозійностійкі матеріали на основі заліза

Якщо ж розглядати залежність корозійних властивостей від складу металу, то сплави на основі заліза можна розділити на три великі групи:

а) сталі без легувальних елементів – усі ці матеріали легко підлягають корозії;

б) низьколеговані сталі, які містять близько 2 – 3 % легувальних елементів (зазвичай мідь, хром, молібден). Ці сталі також легко кородують, однак за певних атмосферних умов виникає корозійна плівка, яка має гарну адгезію та стає захисною [19]. Водночас швидкість корозії зменшується у декілька разів у порівнянні з вищерозглянутими звичайними сталями.

в) нержавіючі сталі з високим вмістом легувальних добавок, наприклад, 18 % Cr, 8 % Ni та 3 % Mo. Ці сталі за певних умов майже не кородують.

У деяких випадках невелика кількість легувальних елементів може покращити не тільки механічні властивості, але й корозійну стійкість. Усі низьколеговані сталі у цілому не можна назвати корозійностійкими, але за певних умов (наприклад, за вільної експозиції на відкритому повітрі) [21], деякі з цих сталей кородують у декілька разів повільніше, ніж нелеговані мало вуглецеві сталі (рис. 1.1).

Вплив легувальних елементів на властивості матеріалів не адитивними. Згідно [22] вплив конкретних легувальних елементів можна узагальнити наступним чином:

а) за підвищення вмісту міді до 0,2 % суттєво підвищується корозійна стійкість. Подальше збільшення вмісту міді майже не дає ефекту;

б) позитивний вплив на корозійну стійкість має фосфор у комбінації з міддю. Але збільшення його вмісту більше за 0,10 % негативно впливає на механічні властивості сталі;

в) хром у малих кількостях суттєво зменшує швидкість корозії. Але у випадку складно легованих сталей, які містять мідь і фосфор, його вплив на швидкість корозії незначний;

г) нікель, хоча й дещо зменшує швидкість корозії, але не здійснює такого впливу, як вищеназвані три елементи;

д) марганець може виявитись дуже ефективним для середовищ, які містять хлориди, але механізм його впливу ще не кінця зрозумілий;

е) кремній приблизно так само ефективний, як і марганець. Дані про його цінність дещо суперечать одне одному;

ж) молібден у низьколегованих сталях використовується не часто, але може виявитись так само ефективним, як і мідь, тому заслуговує подальшого вивчення.

Правильно обрані низьколеговані сталі, на яких в атмосферних умовах утворюється захисна плівка іржі, можна використовувати у незахищених середовищах. Корозія у таких сталях менше залежить від підвищення забруднення середовища у порівнянні з нелегованими.

Одним з найновіших напрямків у цій сфері є нанесення захисних покриттів за допомогою терморозпилення [23]. Зазвичай у якості матеріалів для покриття використовують тверді сплави (WC-Co, WC-Co-Cr). Тверді карбідні фази у таких сплавах введені до пластичної матриці кобальту та забезпечують стійкість до абразивного та ерозійного зношування [24].

Також широко використовують ізолюючі захисні покриття на основі кераміки, адже, як відомо, керамічні матеріали є чудовими тепловими та електричними ізоляторами.

Крім того, вони стійкі до окиснення та зносу. Теплові бар'єрні покриття суттєво знижують температуру поверхневого шару, тим самим збільшуючи тривалість експлуатації.

Такі системи покриттів складаються зі зв'язуючого матеріалу MCrAlY (M = Fe, Ni або Co), зазвичай стійкого до окиснення, та керамічного поверхневого шару, в якості якого найчастіше використовують стабілізований ітрієм оксид цирконію через його стійкість до дії теплових ударів [24].

Високолеговані сталі, які називають нержавіючими, зазвичай не мають високої стійкості в усіх середовищах за будь-яких концентраціях та температурах.

Для різних конкретних умов спеціально розроблені склади легованих сталей, застосування яких потребує уважного та диференційованого підходу.

До корозійностійких високолегованих сталей відносять наступні [1]:

- феритні та феритно-мартенситні високолеговані сталі;
- аустенітні хромонікелеві та хромисті сталі;
- дисперсно твердіючі хромонікелеві сталі.

Але в будь-якому випадку корозійна стійкість нержавіючої сталі максимальна тоді, коли матеріал є однофазним та однорідним. У цьому випадку корозія у кислому середовищі має переважно рівномірний характер.

Разом з тим у дуже сильних окиснювальних середовищах заздалегідь однорідні аустенітні сталі можуть підлягати міжкристалітній корозії, яка, як вважають, пов'язана із сегрегацією деяких елементів впровадження на границях зерен. Оскільки велику групу корозійностійких матеріалів складають карбідосталі, до складу яких входять карбіди, отже корозійна стійкість карбідів має вагоме значення, оскільки їх наявність у матеріалі визначатиме його корозійну стійкість. За корозійною поведінкою карбіди поділяють на три групи:

а) ті, які розкладаються водою (до них відносяться карбіди одновалентних металів Me_2C_2 двовалентних MeC_2 та тривалентних Me_2C_3) та являють собою продукти заміщення атомами металів атомів водню ацетилену. За продуктами розкладання вони поділяються на ацетиленові, метанові та ті, що під час взаємодії з водою виділяють суміш різних вуглеводнів;

б) ті, які не розкладаються водою – це продукти заміщення атомів водню у метані атомами берилію та алюмінію Be_2C та Al_4C_3 ;

в) карбід марганцю Mn_3C , під час розкладання якого водою отримують суміш різних газоподібних вуглеводнів.

Металеві карбіди значно відрізняються за своєю стійкістю від солеподібних карбідів. Вони не підлягають гідролізу та стійкі проти дії кислот за низьких температур (інколи – навіть під час нагрівання). Нестійкі в окиснювальних кислотах (азотна, концентрована сірчана, хлорна кислоти та царська горілка).

На карбіди активно діє суміш азотної та фтороводневої кислот: азотна кислота окислює карбіди, а фтороводнева сприяє видаленню продуктів реакції з поверхні карбіду у вигляді розчинних комплексних фторидів чи оксофторидів.

Більшість карбідів за високих температурах взаємодіють з азотом, утворюючи нітриди або карбонітриди. Схильність до реакцій з азотом під час переходу від карбідів металів IV групи (TiC, ZrC) до карбідів перехідних елементів V та VI груп (VC, NbC, MoC, WC) спадає [3].

Дослідження проведені в роботі [19] показали, що корозійна стійкість карбідосталей в залежності від кількості карбідних присадок може сягати 10 балу по 10-ти бальній шкалі (повністю стійкі). Мабуть, карбідні присадки, що активно взаємодіють під час спікання зі сталеву основою, підвищують в ряді випадків корозійну стійкість матеріалів. А наявність в матеріалі залишкової пористості та інтенсивної взаємодії твердої складової з основою, що приводить до дифузії вуглецю в сталь та утворення мартенситу подібних структур, може призводити до значного зниження корозійної стійкості матеріалу в цілому [27], [28]. Значення корозійної стійкості деяких карбідосталей отриманих з використанням різних технологій представленні у таблиці 1.2 та таблиці 1.3.

Таблиця 1.2. – Корозійна стійкість спечених карбідосталей

№	Склад, %		Відносна щільність, %	Корозійні властивості					
	сталь	Cr ₃ C ₂		30% NaOH		3%NaCl		20%HNO ₃	
				П, мм/рік	Бал*	П, мм/рік	Бал	П, мм/рік	Бал
1	X17H2	7,5	0,95	0,06	4	0,48	3	0,54	2
2	X17H2	15	0,96	0,00	10	0,26	3	0,09	4
3	X17H2	22,5	0,95	0,28	3	0,00	10	0,03	4
4	X17H2	30	0,93	0,9	3	0,36	3	2,53	1
5	X13M2	15	0,93	0,00	10	0,33	3	0,11	4
6	X13M2	22,5	0,95	0,41	3	0,00	10	0,06	4
7	X13M2	30	0,97	0,03	4	0,59	2	0,31	2

* – за 10 бальною шкалою

Корозійна стійкість карбідосталей, отриманих ІГП у вакуумі, знаходиться на рівні третього балу (слабостійкий) в досліджених розчинах. Це зумовлено значним нагартуванням структури. Корозійна стійкість карбідосталей, отриманих ГШ, в 30 % розчині NaOH сягає 10 балу (повністю стійкий) до вмісту карбиду хрому 15 об. % включно, але за подальшого підвищенні вмісту Cr_3C_2 корозійна стійкість падає до 4-го балу (понижено стійкий). У 3 % розчині NaCl спостерігається протилежна ситуація, відносно невисоку корозійну стійкість, на рівні 3-го балу (слабо стійкий), має карбідосталь з 7,5 % об. Cr_3C_2 (табл. 1.3), а карбідосталі з (15 – 30 об. %) Cr_3C_2 мають 10-й бал стійкості проти корозії. ВУ20 % розчині HNO_3 сталь X12H2 має 1 бал (нестійкий), а карбідосталь X12H2 – 15 об. % Cr_3C_2 – 2 бал (слабостійкий), інші склади карбідосталей мають 3-й (слабостійкий) бал корозійної стійкості.

Таблиця 1.3. – Корозійна стійкість карбідосталей, отриманих гарячим штампуванням

№	Склад, %		Відносна щільність, %	Корозійні властивості					
	сталь	Cr_3C_2		30 % NaOH		3 % NaCl		20 % HNO_3	
				П, мм/рік	Бал*	П, мм/рік	Бал	П, мм/рік	Бал
1	X17H2	7,5	0,99	0,00	10	0,14	3	0,81	2
2	X17H2	15	0,99	0,00	10	0,00	10	0,25	3
3	X17H2	22,5	0,99	0,09	4	0,00	10	0,16	3
4	X17H2	30	0,98	0,09	4	0,00	10	2,16	3

* – за 10 бальною шкалою

Таким чином, корозійна стійкість карбідосталей значною мірою визначається вибірковою здатністю зовнішньої дії на складові компоненти матеріалу. В умовах, коли стійкість фази карбиду перевищує стійкість сталевोї зв'язки до дії реагентів, загальна стійкість сплавів карбід – сталь збільшуватиметься зі зниженням вмісту сталі [26].

1.2 Конструкційні матеріали багатофункціонального призначення

Стрімкі темпи розвитку промислових галузей диктують умови створення нових матеріалів та виробів з них, які б поряд з високими значеннями міцності та зносостійкості, мали б стійкість до впливу агресивних середовищ. Під час створення порошкових конструкційних матеріалів багатофункціонального призначення брати до уваги те, що такі матеріали повинні бути високощільними, мати високі значення ударної в'язкості та корозійної стійкості. До таких матеріалів належать порошкові матеріали з нерівноважною структурою, безвольфрамові тверді сплави та карбідосталі [17].

Розглянувши різноманітні матеріали для роботи в умовах абразивного зношування та агресивних середовищ, ми дійшли висновку що велику групу матеріалів, здатних працювати одночасно у вище перерахованих умовах, представляють карбідосталі. Карбідосталі за своїми властивостями є проміжними між твердими сплавами й інструментальними сталями. Висока твердість, зносостійкість і можливість зберігати ці властивості за високих температурах визначають можливість їх широкого застосування [19].

Серед виготовлених методами порошкової металургії зносостійких матеріалів в останні роки набули широкого поширення карбідосталі – композити, які складаються з карбідів з масовою часткою 10 – 70 % і металевої зв'язки з легованої сталі [29]. Як металевої зв'язки карбідосталей найбільш часто застосовуються високолеговані інструментальні або нержавіючі сталі. Водночас значний інтерес мають карбідосталі зі зв'язкою з економно-легованих вуглецевих сталей, що дозволяє скоротити витрату дорогих легувальних елементів, таких як вольфрам, нікель, ванадій і молібден [30].

Прикладом таких матеріалів можуть бути системи $\text{TiC}-\text{V}_4\text{C}$, отримані синтезом (для збільшення вмісту карбиду титану до 70 %) і рідкофазним спіканням. Мікроструктура таких матеріалів характеризується наявністю дрібнокристалічних фаз з рівномірним розподілом карбиду титану, що має забезпечувати високі триботехнічні і механічні властивості матеріалу.

Перспективні порошкові матеріали для роботи в умовах тертя, абразивного зношування корозійних середовищ і підвищених температур – карбідохромові сплави зі зв'язкою на залізній основі, а саме зносостійкі матеріали типу вуглецева сталь – карбід хрому та залізо – високовуглецевий ферохром [19].

Збільшення в таких матеріалах вмісту Cr_3C_2 показали, що в залежності від складу матеріалу та технології його отримання, міцність на згин може досягати 1450 – 1470 МПа, а твердість карбідосталі на основі X17H2 з підвищенням вмісту Cr_3C_2 зростає і досягає максимуму (74 HRA). Корозійна стійкість таких матеріалів може сягати 10 балів по 10 бальній шкалі. Мабуть, карбідні присадки, що активно взаємодіють під час спікання з сталевою основою, підвищують в ряді випадків корозійну стійкість матеріалів.

Але висока вартість і дефіцитність карбиду хрому, підвищення попиту на деталі зносо-корозійностійких матеріалів все частіше викликає необхідність пошуку замітника. З цієї точки зору перспективний матеріал високо-вуглецевий ферохром марки ФХ800, що характеризується високою твердістю, жаростійкістю і підвищеною крихкістю, яка дозволяє досить легко механічним подрібненням отримувати з нього порошок. Крім того, вартість утворення однакового об'єму карбідів для хрому значно нижча ніж для інших елементів [26].

Матеріали системи Fe – ФХ мають гетерогенну структуру (рис. 1.5.) і належить матрично-наповненому типу з мікротвердістю твердих включень. Крім того, в роботі [26] був показаний позитивний вплив вводу в склад матеріалу бору у вигляді Ni_3B .

Добавка бору та боровмісних лігатур ефективно використовується, що для активації процесу спікання і підвищення фізико-механічних властивостей порошкових зносостійких матеріалів на основі заліза [32]. Бор в карбідосталь вводилась у вигляді бориду нікелю Ni_3B . Вибір бориду нікелю у якості легувальної добавки пояснюється тим, що окрім бору, нікель чинить позитивний вплив на сплави на залізній основі, розширюючи аустенітну область, знижує температуру початку і кінця мартенситного перетворення підвищує окалиностійкість і опір корозії.

Оптимальний вміст бору, що забезпечує найкраще поєднання густини, мінімальну пористість, твердість та межу міцності на згин хромистої карбідосталі складає (0,2 – 0,3 мас. %). Данні матеріали завдяки достатній твердості і міцності на згин рекомендуються для виготовлення і зміцнення деталей машин і механізмів працюючих в умовах абразивного зношування та корозійноактивних середовищ.

Ще одним прикладом перспективних матеріалів багатофункціонального призначення для роботи в агресивних середовищах можуть бути матеріали системи міцна металева матриця – легкоплавкий метал, де як показано у роботах [33]–[34], у вигляді легкоплавкої складової доцільно використовувати матеріали, які використовуються для зносостійких корозійностійких евтектоїдних покриттів, а матеріалом металевої матриці може бути залізо та його сплави. Як показано в роботі [16] найвищі фізико-механічні властивості матеріалів такого типу досягаються під час формування гетерогенної структури, в якій евтектика рівномірно розподіляється по границям зерен.

Найбільш широко для підвищення зносостійкості використовуються покриття на основі Co, Ni, Fe, Ti. Цій проблематиці присвячено багато наукових праць [34]–[39]. Широке практичне застосування знайшли зносостійкі покриття систем Ti–Cr–Si, Ni–Fe–C–MoS₂, Fe–C–Cr–Si, TiC–Fe–Cr–B–S, Ni–Cr–Mo–V, Fe–Ti–V–Mo–C.

Як основа зносостійких композиційних покриттів перспективними є самофлюсівні сплави NiCrBSi на основі нікелю з легувальними добавками хрому, кремнію, вуглецю та бору. У сплаві бор і кремній утворюють з нікелем та хромом легкоплавкі евтектики з температурою плавлення 950 – 1080 °C, а також відновлюють оксидні плівки на поверхні частин порошку з утворенням боросилікатних шлаків. Наявність у сплаві бору та вуглецю призводить до утворення у покритті боридів та карбідів хрому і нікелю [42]. В жорстких умовах експлуатації покриття системи NiCrBSi не завжди задовольняють вимогам по зносостійкості. Кількості зміцнюючих фаз у структурі покриттів недостатньо для ефективного запобігання процесам адгезійного захоплення, тому до складу порошків

самофлюсівних сплавів вводять добавки тугоплавких сполук: карбіду вольфраму WC, карбіду титану TiC, карбіду хрому Cr₃C₂ [43]. Введення таких добавок приводить до формування гетерофазної структури покриття, що складається з металевої матриці у якій рівномірно розподілені зерна зміцнюючих фаз. В умовах експлуатації пластична матриця ефективно запобігає крихкому руйнуванню, а тверді зерна карбідів сприймають основне контактне навантаження та збільшують зносостійкість покриттів.

Найбільш зносостійкими покриттями схожими за морфологічним складом даної групи є евтектичні покриття системи Fe–Mn–C–B–Si–Ni–Cr. Зносостійкість таких покриттів в чотири рази вища в порівнянні із наплавкою ванадій і хромовмісним електродом Lastec [44].

Мікроструктурні дослідження евтектичних покриттів показали, що вони являють собою композиційні дисперсійно зміцнені боридами заліза і карбідами заліза і хрому матеріали. в процесі тертя відбувається сегрегація атомів C, B і Si на поверхню тертя. В результаті трібосинтезу формуються нестехіометричні фази (нанофази) на основі B₂O₃, SiO₂ і C. Утворення оксидів на поверхні тертя вказує на окиснювальний механізм зношування евтектичних наплавлених шарів.

До цієї ж групи матеріалів відносяться самофлюсівні сплави марок КП, отримані з відходів феросплавних заводів [45]–[47]. Самофлюсівні сплави на основі заліза мають суттєву перевагу перед подібними сплавами на основі нікелю – відносно меншу вартість (у деяких випадках на порядок), менший вміст дефіцитного в Україні нікелю, вихідні компоненти можна використовувати у вигляді феросплавів, які менш дефіцитні та мають меншу вартість ніж чисті елементи. Типові марки СФЗ: СФ–КП–1, СФЗ–КП–2, СФЗ–КП–3.

1.3 Склад та структура, їх взаємозв'язок з властивостями

Під час вибору вихідної сировини і технологічних схем виготовлення деталей конструкційного призначення необхідно враховувати наступні умови [47].

Структура матеріалу має бути однорідною, термічно стабільною, забезпечувати заданий рівень механічних властивостей і безвідмовну роботу виробу протягом всього періоду його експлуатації.

Структура матеріалу має бути гетерогенною і складатися з твердих зерен, рівномірно розподілених в пружно-пластичній матриці [47]. У цьому випадку прикладене навантаження діє в основному на включення твердої фази, а в матриці відбувається релаксація напруги.

Важко навантажені деталі, які експлуатуються в умовах високих статичних і динамічних навантажень, доцільно виготовляти з гомогенних порошків легованих сталей або сплавом пористістю менш як 2 %. Вироби отримують гарячою або холодною штамповкою спечених порошкових заготовок з подальшою термічною, хіміко-термічною або термомеханічною обробкою. Застосовуються й інші високоенергетичні методи виготовлення деталей цієї групи (гаряче, ізостатичне пресування та ін.) [8].

Вихідними матеріалами для виготовлення порошкових конструкційних деталей є порошки чистих металів і сплавів, отримані різними методами: відновленням оксидів твердими і газоподібними відновниками, розпиляло розплавів; металів за допомогою повітря, газів, відцентрових сил, електролізом водних розчинів або розплавів, дифузійним насиченням з точкових джерел, синтезом з елементів, дисоціацією карбонілів, випаром і конденсацією. Можна також застосовувати порошки, що отримують методами, які не знайшли зараз широкого розповсюдження. Основним методом здобуття порошків заліза, міді, нікелю, кобальту і деяких інших металів є відновлення їх оксидів.

Для середньо навантажених і важко навантажених деталей використовують матеріали, межа міцності на стиснення яких складає відповідно 70 – 75 % і понад 90 % межі міцності безпористого матеріалу (шестерні, важелі, кулачки та інш.). Деталі цієї групи піддаються розрахункам на міцність, жорсткість і довговічність в заданих умовах експлуатації [1]–[6].

Важливою структурною характеристикою, що визначає властивості порошкових матеріалів, є пористість і будова міжчасткових контактів, які істотно впливають на міцність матеріалу.

Для визначення межі міцності на стиснення матеріалів малої та середньої пористості використовують формулу Бальшина [1]:

$$\sigma = \sigma_k(1 - \Pi)^m,$$

де σ_k – межа міцності матеріалу в області міжчасткового контакту границя міцності матеріалу в області міжчасткового контакту;

m – параметр, що змінюється від 3 до 7;

Π – пористість матеріалу.

Для визначення межі міцності на стиснення крихких матеріалів застосовують формулу Ришкевича:

$$\sigma = \sigma_k \exp(B\Pi),$$

де B – коефіцієнт, що залежить від умов отримання і випробування матеріалів (зазвичай $B = 4-7$).

Наведені формули є найбільш зручними і простими. Проте необхідність обліку впливу структури міжчасткових контактів на механічні властивості матеріалу обумовлює необхідність вдосконалення методів розрахунку міцності пористих матеріалів. Модель пористого матеріалу можна представити як сукупність частинок, з'єднаних перешийками, міцність яких визначає міцність матеріалу.

В цьому випадку формула для визначення міцності матеріалів різної пористості і структури матиме вигляд:

$$\sigma = \sigma'_k(1 - \Pi^2)^2 \exp(-B\Pi),$$

де σ'_k – міцність безпористого матеріалу, аналогічного за складом і структурою матеріалу частинок порошку, отриманого за таких же умов, як і пористий матеріал.

Формула дозволяє охарактеризувати міцність, пружність і пластичність порошкових матеріалів у всьому інтервалі зміни їх пористості.

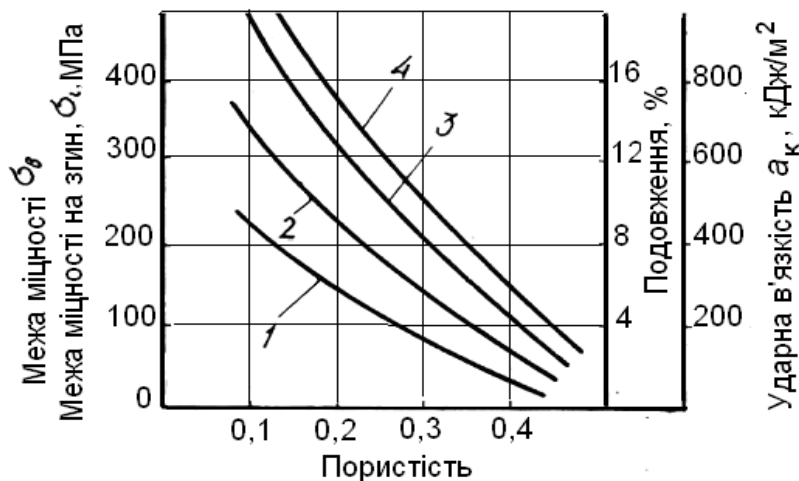
Використовуючи наведені формули коефіцієнт B визначають в основному експериментально. Його значення для багатьох матеріалів приведені в літературі. Загальні закономірності зміни коефіцієнта B наступні: зменшення тривалості і зниження температури спікання, заміна легованих порошків сумішшю компонентів приводить до зростання абсолютного значення параметра B ; підвищення пластичності матеріалу призводить до зниження значення параметра B (значення параметра B залежить також від виду виникаючої напруги; так, за появи напружень стиснення, зрізу і кручення $B = 1 - 2$, вигину – $B = 2 - 4$, розтягування – $B = 4 - 5$).

Таким чином, міцність порошкових конструкційних деталей істотно залежить від пористості і стану міжчасткових контактів, що визначаються умовами отримання деталей, а також від виду напруженого стану і умов їх випробування. За однакових складів матеріалу і умовах його отримання основним чинником, що визначає його властивості, є пористість, змінюючи яку можна отримувати порошкові конструкційні матеріали для різних умов експлуатації (рис. 1.5).

Представляється також можливість виготовляти деталі з мінімальною масою і приблизно однаковим ресурсом роботи, що дозволяє знижувати металоемкості машин і конструкцій.

Призначення порошкових конструкційних матеріалів полягає в заміні тих, що існують, отриманих традиційними методами. Об'єм застосування порошкових конструкційних матеріалів з кожним роком зростає у зв'язку з покращенням їх властивостей за рахунок застосування прогресивних технологічних способів виготовлення (високопродуктивних способів отримання порошків, високоенергетичних методів формування деталей тощо).

Для отримання порошків легованих сталей широко застосовують метод розпилювання розплаву з використанням води або інертного газу [48]. Розпиленню піддають розплав сталі відповідного складу або розплав шихти, що складається з елементів в заданому співвідношенні.



1 – межа міцності на розтягування σ_B ; 2 – ударна в'язкість α_K ;

3 – відносне подовження після розриву δ ; 4 – межа міцності на згин

Рисунок 1.5 – Вплив пористості на механічні властивості матеріалів на основі порошку заліза, спечених в середовищі водню за температури 1200 °С протягом 1 години [1]

Залежно від умов експлуатації конструкційних деталей для їх виготовлення вибирають склад матеріалу і спосіб отримання з нього виробів, який забезпечив би необхідні їх властивості.

1.4 Методи компактування порошкових виробів

У загальному випадку в основі виготовлення порошкових матеріалів лежать три основні операції: отримання вихідних порошків, пресування (формування) та спікання. Дві останні характеризуються терміном компактування. Нижче зупинимось на їх загальних характеристиках.

1.4.1 Закономірності пресування порошкових виробів

Мета операції пресування – надання заготовці форми, розмірів і певної міцності для подальшої маніпуляції з нею. Металевий порошок, засипаний у матрицю, являють собою дискретне тіло, яке складається з часток різних розмірів та форми. Окремі частки обпираються одна на одну та створюють між собою контакт за рахунок поверхневого зчеплення. Загальна величина контактної поверхні не дуже велика. Вона швидко збільшується під час прикладення до порошку навіть незначного зусилля. Під навантаженням частинки намагаються зайняти найбільш стабільне положення, тобто вони починають переміщуватися. Водночас вони зближуються, віддаляються, ковзають, обертаються одна відносно одної. Контактна поверхня збільшується як за рахунок появи нових контактів, так і за рахунок зростання утворених фіксованих ділянок контакту у результаті деформації часток [50]–[52].

Під час холодного пресування порошок розрізняють три стадії пресування, частково перекриваючи одна одну [50]. На початковій стадії вже невелике підвищення тиску призводить до значного зростання міцності пресовок. За невеликих тисків для першої стадії пресування зміцнення відбувається взагалі за рахунок переміщення відносно одна одної частинок порошку, які заповнюють проміжки та порожнини. Водночас руйнуються мостики, які створилися під час засипки порошку. Швидкість переміщення основної маси частинок у напрямі пресування приблизно дорівнює швидкості переміщення пуансона. На цій стадії пресування вже починає виявлятися нерівномірність розподілу міцності в пресовці за рахунок нерівномірного розподілу в ній щільності. Робота ущільнення на цій стадії полягає, в основному, в подоланні сили тертя між частинками порошку. Гранично структурне становище першої стадії пресування відповідає найбільш щільній упаковці частинок.

Подальше підвищення тиску велика частина роботи пресування витрачається на деформацію матеріалу частинок та на здолання сил тертя пресовки об стінки прес-форми. Структура пресовки на другій стадії пресування

характеризується найбільш щільнішою упаковкою частинок, ущільнення відбувається за рахунок значної деформації частинок та його витікання в області міжчасткових контактів. Максимальний тиск на другій стадії під час ущільнення пластичних порошків дорівнює тиску витікання матеріалу частинок порошку (для крихких матеріалів цей тиск чисельно дорівнює теоретичній зсувній міцності матеріалу).

Третя стадія пресування порошків характерна їх ущільненням за рахунок об'ємного витікання матеріалу частинок у міжчастинкові пори (для пластичних). У випадку крихких частинок ущільнення зумовлено заповненням міжчастинкових пор продуктами руйнування. Максимальна щільність порошкового тіла для даної стадії пресування такаж, як і у безпористому стані. Тиск пресування, який відповідає подібному структурному стану, чисельно дорівнює теоретичній зсувній міцності матеріалу частинок пластичного порошку або теоретичній щільності на відрив матеріалу крихких частинок.

Одним з характерних зовнішніх проявів ущільнення порошкових середовищ є зменшення лінійних розмірів пресовки під дією зовнішніх навантажень. Однією з основних вимог до пресовки є рівномірний розподіл щільності по її об'єму. Нерівномірний розподіл щільності призводить до виникнення концентрованих центрів напруги, які можуть викликати появлення щілин, розшарувань та нерівномірну усадку і, як наслідок, короблення під час спікання. На процеси ущільнення та рівномірний розподіл щільності в заготівках впливає багато факторів. Це, перш за все, тиск пресування, властивості порошків, метод ущільнення та інше. Тому для оптимізації умов пресування необхідно використовувати аналітичний опис процесів пресування. Найбільш повна характеристика основних рівнянь пресування і рекомендації до їх використання наведена в роботі [13].

1.4.2 Закономірності спікання порошкових виробів

Спікання – термічна обробка, якій піддають сформовані з порошків вироби. Операція спікання полягає в нагріві і витримці за температури 0,7 – 0,8 від

температури плавлення основного компонента спеченої композиції. Під час виготовлення деталі з легованих порошків температура спікання складає 0,85 – 0,92 температур плавлення. З термодинамічної точки зору, спікання – це самодовільний процес руху системи до рівноваги, який супроводжується зменшенням поверхні, дифузією, повзучістю та іншим процесами [53], [54], [55].

Під час спікання змінюються лінійні розміри: в більшості випадків відбувається їх зменшення, спостерігається усадка і різко підвищуються фізико-механічні властивості. Усадка і зміна точності і пластичності спечених матеріалів визначаються комплексом фізичних і хімічних процесів, що протікають під час нагріву пористих тіл: окислення – відновлення, дифузії і рекристалізації [1]–[3].

Структура та властивості спечених виробів визначаються складом спечених матеріалів, формою і розміром виробів, структурою, дисперсністю і активністю часток порошку, умовами нагріву, впливом захисного середовища, впливом гальмівних або активуючих процесів хімічних і фізичних чинників.

Розрізняють твердофазне спікання та спікання у присутності рідкої фази [6], [56].

Під час твердофазного спікання багатокomпонентні порошкові матеріали можуть спікатися за необмеженої, обмеженої або повної відсутності розчинності компонентів. У останньому випадку взаємодія компонентів визначається процесами на кордоні розділу метал – оксид металу – оксидний компонент.

Під час спікання систем з обмеженою розчинністю, наприклад W–Ni, W – Cu, усадка виробів за ізотермічного спікання найчастіше змінюється монотонно. Однак у цьому випадку залежно від співвідношення компонентів також може бути негативна усадка, що пояснюється різними коефіцієнтами гетеродифузії, й, у зв'язку з цим, утворенням додаткової пористості у виробках.

Під час спікання систем з обмеженою розчинністю можуть відбуватися відхилення від прямолінійності (монотонності) усадки. Це відбувається у тому випадку, коли в процесі спікання утворюються інтерметалідні фази.

Тому під час виготовлення виробів з таких систем необхідно вести процес у дві стадії – одержувати порошок сплаву, а потім пресувати з нього виробу й спікати звичайним способом.

Часто в практиці порошкової металургії необхідно одержувати вироби з композицій матеріалів, які не розчинні один в одному. У цьому випадку термодинамічною умовою спікання є зменшення поверхневої енергії, тобто повинна виконуватися нерівність [56]:

$$\sigma_{AB} < \sigma_A + \sigma_B$$

Поверхнева енергія утворена міжфазною границею повинна бути менше, ніж сума поверхневих енергій спечених компонентів. У цьому випадку може бути два механізми припікання.

1-й механізм. Якщо поверхневі енергії речовин А і В не дуже відрізняються одна від одного, тобто виконується нерівність:

$$2\sigma_A > \sigma_B \text{ за } \sigma_A < \sigma_B.$$

То між частинками речовин А та В утвориться контактний перешийок, водночас утвориться не плоска границя контакту, а опукла. Відбувається як би наповзання компонента з меншою поверхневою енергією на компонент із більшою енергією.

З утворенням перешийка поверхнева енергія зменшується й спікання припиняється.

2-й механізм. Поверхнева енергія речовини А значно відрізняється від поверхневої енергії речовини В, тобто:

$$2\sigma_A < \sigma_B \text{ за } \sigma_A \ll \sigma_B.$$

У цьому випадку спікання відбувається у дві стадії. Спочатку речовина А рівномірно покриває речовину В, а потім уже відбувається власне спікання

речовини А. Цей процес іде дуже повільно, тому що процес наповзання відбувається дифузійним шляхом. У цьому випадку усадка незначна й характер її визначається усадкою компонента з меншою поверхневою енергією.

Одним з різновидів спікання є спікання у присутності рідкої фази, яка утворюється коли оди з компонентів (не основний), який входить до складу матеріалу за температури спікання плавиться. Спікання у присутності рідкої фази [57] відбувається під час спікання матеріалів таких систем, як залізо – мідь, залізо – фосфор, молібден – мідь, вольфрам – мідь, MeC – Me, молібден–срібло, вольфрам–срібло та багато інших. У деяких випадках рідка фаза під час спікання присутня не весь час: реактивна дифузія сприяє появі більш тугоплавких фаз і спікання відбувається у твердій фазі.

З появою рідкої фази значно збільшується швидкість дифузійних процесів, які супроводжують процес спікання, полегшується переміщення твердих частинок відносно одна одної. Ці процеси значно прискорюють ущільнення виробу під час спікання і сприяють отриманню його зі стовідсотковою щільністю.

У випадку достатнього змочування рідкою фазою твердих часток між ними утворюються скривлення поверхні рідини – меніски, на які діють капілярні сили, що прагнуть зблизити частки. Разом з цим можна вважати, що пористе порошкове тіло під час спікання перебуває під дією рівномірного всебічного стискаючого тиску.

У випадку існування рідкої фази тверда фаза може розчинятися в ній і, тим самим, інтенсифікувати її транспорт. Водночас може змінюватися рухливість дефектів на границях частинок, можливе виникнення нових недосконалостей або збільшення напруженого стану кристалічної ґратки матеріалу частинок під впливом дії на них розплаву. Все це, загалом, може прискорювати швидкість спікання.

Зазначені процеси будуть проходити інтенсивно тільки у тому випадку, якщо розплав легкоплавкої складової буде змочувати тверду поверхню.

Умовою змочування рідиною твердої поверхні є зменшення вільної енергії системи зі збільшенням площі контакту рідини й твердої поверхні: $dF < 0$.

Ступінь змочування визначається значенням так званого крайового кута змочування θ [56]. Якщо $\theta = 0$, рідка фаза повністю розтікається по поверхні й відбувається повне змочування, а якщо $\theta = 180^\circ$, змочування відсутнє.

У практиці спікання умовно приймається, що $\theta < 90^\circ$ рідина змочує тверде тіло, а за $\theta > 90^\circ$ не змочує.

У загальному випадку процес спікання в присутності рідкої фази можна розділити на три стадії, що відповідають трьом механізмам ущільнення:

- в'язкий плин рідини, який супроводжується перегрупуванням частинок твердої фази;
- розчинення – осадження, або перекристалізація через рідку фазу;
- утворення жорсткого скелета і спікання за закономірностями спікання у твердій фазі.

За гарної змочуваності спеченого виробу і металевого розплаву відбувається просочення пор заготовки. У цьому випадку можна отримати практично безпористий матеріал.

Підвищення тривалості і температури спікання, дисперсності порошоків, введення легувальних добавок, сприяючих поліпшенню змочуваності матеріалів, вживання активуючих газових середовищ та додаток невеликих навантажень сприяють поліпшенню усадки, щільності і фізико-механічних властивостей виробів. У деяких багатокомпонентних системах з різними парціальними коефіцієнтами дифузії одного компонента утворюється дифузійна пористість і замість усадки спостерігається зростання виробів (особливо за їх високої щільності).

З появою рідкої фази значно збільшується швидкість дифузії компонентів, полегшується переміщення твердих часток однієї відносно іншої, внаслідок чого відбувається швидке заповнення пор і капілярів речовиною. У випадку достатнього змочування рідкою фазою твердих часток між ними утворюються скривлення поверхні рідини – меніски, на які діють капілярні сили, що прагнуть зблизити частки.

У цьому випадку можна вважати, що тіло, яке спікається, знаходиться під рівномірним усебічним стискаючим тиском.

У випадку існування рідкої фази, тверда фаза розчиняється в ній, і тим самим інтенсифікується її перенесення. Разом з цим може змінюватися рухливість дефектів на границях часток, можливе виникнення нових недосконалостей кристала або збільшення напруженого стану решітки твердих часток під впливом змочувальної рідини (розклинюючий тиск). Усе це, як відомо, може різко збільшувати швидкість спікання. Зазначені процеси будуть проходити інтенсивно тільки в тому випадку, якщо рідка фаза буде змочувати тверду поверхню.

1.5 Методи отримання порошкових виробів високої щільності

Відмінною особливістю порошкових конструкційних матеріалів є їх поруватість, регулюванням якої можливо в широких межах керувати фізико-механічними властивостями виготовлених деталей. Існує ряд методів одержання конструкційних деталей високої щільності. Це багаторазове пресування і спікання, гідростатичне, ізостатичне і гаряче пресування, прокатування металевих порошоків, пресування скошеним пуансоном і в металевих оболонках, гаряче штампування пористих заготовок, вибухове пресування, екструдкування, просочення рідкими металами, спікання з утворенням рідкої фази [17].

Одним зі шляхів розв'язання цієї проблеми може бути пластифікація порошкових спечених заготовок і їх подальша пластична деформація. Для пластифікування порошкових спечених заготовок Cr–Ni–Mo – сталей знайшов рекристалізаційний відпал. У процесі витримки відбувається формування зернистого перліту і відпал фериту, що підвищує деформованість порошкових спечених заготовок. Однак енергетичні і концентраційні умови не забезпечують повного завершення процесу коагуляції карбідних частинок і рівномірного їх розподілу за обсягом феритної матриці. У результаті формується структура зернистого перліту з досить великими й рівномірно розподіленими в феритної матриці глобулу цементиту [13].

Високі властивості міцності важко навантажених порошкових деталей, що працюють в умовах значних статичних, ударних або циклічних навантажень,

можуть бути досягнуті за їх пористості менше 2 %. Необхідну щільність деталям додають, застосовуючи високоенергетичні методи формування, просочення пористих заготовок легкоплавкими металами (мідь, латунь, евтектичні сплави на основі заліза і інших металів), а також легування їх марганцем, нікелем, хромом, молібденом [1], [5].

Отримувати вироби високої щільності дозволяє формування їх ударним і гідродинамічним пресуванням, штампуванням, ізостатичним пресуванням [13], екструзією, просоченням пористих пресовок розплавами металів [58].

Ударне пресування виробів з подальшим спіканням успішно замінює двохразове статичне пресування з наступним спіканням, що обумовлено вищою ефективністю процесу за рахунок скорочення кількості технологічних операцій. Крім того, механічні властивості виробів, отриманих ударним пресуванням, вище внаслідок утворення якісного металевого контакту між частинками. Ударне пресування полягає в ущільненні металевих порошків у закритих прес-формах з високою швидкістю навантаження пуансона, яка може досягати 300 м/с. Пресування виробляється на пневмо- або гідромеханічних молотах. Бойок молота, рухомий з великою швидкістю (до 60 м/с), ударяючи по пуансону, забезпечує додаток до порошку значно більшого тиску, ніж за статичного пресування. Це дає можливість пресувати вироби з металевих порошків до відносної щільності 96 – 97 %.

Перед ударним пресуванням металевий порошок в матриці необхідно ущільнити до відносної щільності 40 – 50 %. Це перешкоджає затіканню часток матеріалу в зазор між матрицею і пуансоном, знижує втрати на тертя (на 7 – 19 %), сприяє підвищенню щільності виробів на 1,5 – 2 % і зменшує коефіцієнт бічного тиску. Ударне пресування виробів з подальшим спіканням успішно замінює двократне статичне пресування з подальшим спіканням, що обумовлене вищою ефективністю процесу за рахунок скорочення числа технологічних операцій. Крім того, механічні властивості виробів, отриманих таким методом, вищі ніж за статичного пресування, унаслідок утворення якісного металічного контакту між частками. Цьому сприяє теплота, що виділяється і, що акумулюється в зоні

контакту часток, в результаті чого температура у момент прикладання навантаження може перевищувати 1000 °С. Збільшення площі металевого контакту між частками супроводжується накопиченням дефектів кристалічної будови матеріалу, що приводить до інтенсифікації процесу спікання. В результаті тривалість ізотермічної витримки під час спікання таких пресовок зменшується в 1,5 – 2,0 рази. Технологічні можливості даного методу розширює двостороннє прикладання навантаження до пресованого порошку, що дозволяє виготовляти складніші деталі з рівномірним розподілом щільності за об'ємом.

Гідродинамічне пресування ефективно під час отримання пресовок складної форми з рівномірним розподілом щільності по об'єму [13]. Джерелом енергії у гідродинамічних установках служить тиск газу, що виникає під час спалювання порошку в замкнутому об'ємі. Енергія стисненого газу через поршень передається до рідини, яка рівномірно ущільнює порошок, який розміщений в еластичній оболонці. Нерівномірність розподілення щільності в отриманих таким чином пресуваннях складної форми не перевищує 1 – 1,5 %, як і за допомогою гідростатичного пресування. Пресування, як і в разі ударного пресування, характеризується якісними металевими контактами між частками з високою концентрацією дефектів кристалічної будови.

Звичайне пресування здійснюється на гідродинамічних машинах ГДМ6–190/700 з внутрішнім діаметром контейнера 190 і заввишки 700 мм. Продуктивність під час пресування крупно габаритних заготовок досягає 10 дет/год [59], [60].

Холодне штампування, на відміну від гарячого, забезпечує високу чистоту поверхні деталі і виключає її окиснення. Холодному штампуванню піддаються порошкові заготовки з відносною щільністю 85 – 90 %. Ступінь їх деформації не повинен перевищувати 50 % для вуглецевих і низьколегованих сталей і 70 % для сплавів на основі міді. Вища міра деформації приводить до появи тріщин і руйнування виробів.

Виготовлення деталей гарячим штампуванням можна проводити з попереднім спіканням заготовок або без нього. Вибір технологічної схеми визначається

складом вихідної шихти. Під час використання сумішей порошків для забезпечення сплавоутворення і гомогенізації продукту спікання є обов'язковою операцією, оскільки штаповані вироби з таких порошків мають низькі механічні властивості через гетерогенність структури. Для однокомпонентних і заздалегідь легованих порошків використовують технологічний процес без спікання.

Важконавантажені деталі па основі заліза піддаються гарячому штапуванню за температурі 800 – 1300 °С (застосування вищих температур сприяє кращому ущільненню, але водночас підвищується знос штапу). Залишкова пористість деталі залежить від величини тиску, що прикладається, який повинен перевищувати межу текучості матеріалу. В цьому випадку за рахунок пластичного перебігу матеріалу заготовки забезпечується висока швидкість деформації. Властивості міцності штапованих порошкових деталей наближаються до властивостей литих, а в деяких випадках і перевищують їх. Підвищення властивостей міцності штапованих деталей забезпечуються дрібнозернистою структурою, характерною для порошкових матеріалів.

Ізостатичне гаряче пресування дає можливість поєднати процес всебічного ущільнення зі спіканням виробів за температур до 2000 °С [5], [58], [61]. Процес проводиться в газостатах, що являють собою автоклави з розміщеними в них нагрівниками. Ущільнення порошків проводять за тиску інертного газу до 300 МПа у металевих контейнерах, виготовлених з пластичної маловуглецевої сталі, нікелю або тугоплавких металів. Порошок перед пресуванням піддають віброущільненню в контейнері та вакуумують.

Екструзію застосовують для отримання виробів або напівфабрикатів з великим відношенням довжини до поперечного перерізу, таких як листи, труби тощо. Екструзію заготовок проводять як в гарячому, так і в холодному стані. Гарячу екструзію заготовок проводять безпосередньо після їх пресування. Заготовки безпосередньо після пресування піддають лише гарячій екструзії.

Просочування пористих металевих пресовок розплавами металів і сплавів є поширеним способом отримання високоміцних деталей конструкційного призначення. Перевага цього способу полягає в тому, що просоченню можуть

піддаватися заготовки з пористістю понад 15 – 20 %. Останнє дозволяє проводити пресування за низького тиску, що підвищує стійкість прес-форм. Відсутність усадки під час просочення дає можливість отримувати деталі точних розмірів.

Просочення можна проводити двома способами [1]: зануренням пористої заготовки в розплав металу і спільним нагрівом її у контакті з пресуванням просочуючого металу, за об'ємом відповідного об'єму пор пористої заготовки. Перший спосіб має недоліки: деталі після просочення необхідно очищати від надлишку просочуючого металу; процес необхідно вести в захисному середовищі, щоб запобігти окисленню матеріалу заготовки, оскільки останнє знижує якість просочення. Вказані недоліки є причиною того, що цей спосіб не знаходить широкого вживання.

Частіше застосовують другий спосіб, за якого пористу заготовку й брикет просочуючого металу нагрівають в захисному середовищі. Щоб просочуючий матеріал не розтікався, кожену пару деталь – просочуючий брикет відокремлюють один від одного шарами глинозему або укладають в окремі вогнетривкі форми. Для запобігання напливам просочуючого матеріалу його масу визначають виходячи з пористості заготовки [1].

Широке застосування знаходить також спосіб просочення пористих заготовок зануренням їх в розплав без вживання захисних середовищ. В цьому випадку заготівку спочатку просочують наповнювачами, температура плавлення яких нижча, ніж температура плавлення просочуючого металу. Як наповнювачі використовують вуглеводні або галогеніди NaCl , KCl , ZnCl_2 і їх суміші з додаванням 0,5 – 1,0 % NH_4Cl для підвищення рідкотекучості. Під час просочення заготівки розплавленим металом наповнювач витісняється з пор та розкладається, перешкоджає окисленню матеріалу основи. Режим просочення визначається температурою плавлення, текучістю наповнювача і розмірами деталей. Продуктивність процесу підвищується під час поєднання операцій просочення наповнювачами і попереднього нагріву деталей.

Наприклад, під час просочення пористого заліза латунню пористу заготовку спочатку занурюють у ванну з NaCl за 850 °C на 1,0 – 1,5 хв, а потім переносять її на 15 – 20 с у ванну з розплавом латуні за температури 950 – 1000 °C. Просочену деталь витягують з розплаву на повітря і очищають її поверхню від надлишків латуні.

Можливе також просочення наповнювачем і металом в одному тиглі. Під час спільного розплавлення наповнювача і просочуваного металу відбувається розшарування їх розплавів. Унаслідок нижчої щільності наповнювач розташовується у верхній частині тигля, а розплавлений метал – в нижній. Пористу заготовку спочатку занурюють у верхній шар для прогрівання і просочення наповнювачем, а потім – в нижній шар, де і відбувається просочення розплавленим металом.

Під час просочення можна поєднувати процеси заповнення пор розплавленим металом і з'єднання окремих пористих деталей простої форми у виріб складної форми. Так виготовляють блоки шестерень, трійники та ін.

При необхідності збільшення зносо- або корозійної стійкості конструкційних матеріалів на основі заліза застосовують просочення пористих заготовок неметалічними розплавами. Так, наприклад, для здобуття корозійностійких безпористих виробів з порошку сталі X23H18 застосовують просочення заготовок розплавленим склом, яка здійснюється в середовищі водню або у вакуумі [1].

Для підвищення зносостійкості виробів із залізних порошків, що працюють за підвищених навантажень в умовах обмеженого підведення масла, пористі заготовки також просочують розплавом скла. В цьому випадку на межі розподілу твердої і рідкої скляної фази відбувається взаємодія кремнезему з поверхневими оксидами заліза, розчинення їх в склі та утворення силікатів.

Останнім часом досить широке застосування для виготовлення порошкових виробів з високою щільністю знаходить гаряче ізостатичне пресування, як самостійна технологічна операція, або як додаткова операція після інших видів спікання [61]. Так, згідно [62], сучасне обладнання Sinter – HIP забезпечує можливість після спікання у вакуумі робити обробку виробів тиском газу (аргону)

методом ГП. Додаткове ущільнення досягається за тиску газу 5 – 10 МПа. Це ефективно, коли він швидко збільшується під час наближення до температури ізотермічної витримки, оскільки інтенсифікується пластично-в'язка течія розплавленої металевої зв'язки. У результаті виріб з низькою початковою щільністю, отриманої в процесі вакуумного спікання, набуває високу щільність. Як приклад на рисунку 1.6 показано зміна межі міцності на згин для сплаву WC + 9 % Co залежно від пористості після вакуумного спікання та ГП. Дослідження структури в оптичному та електронному мікроскопах показують, що після ГП зменшується кількість пор (більш істотно за підвищеної вихідної пористості), в той час, як параметри структури металевої зв'язки і твердої складової залишаються незмінними [63].

Істотний вплив робить ГП на властивості спечених сплавів на основі карбонітриду титану (з урахуванням можливого деазотування $Ti(C,N)$ та утворення підвищеної пористості).

У ряді робіт показано [63]–[65], що для сплавів з різним співвідношенням $C/(C + N)$ і незалежно від зернистості матеріалів додаткове ГП дозволяє підвищити межу міцності на згині приблизно на 50 % і більше (рис. 1.6 – 1.7). Помітно, що для сплавів на основі карбонітриду титану еквімолярного складу ($TiC_{0,5}N_{0,5}$) за меншої зернистості міцність нижче, ніж для сплавів на основі карбонітриду $TiC_{0,7}N_{0,3}$.

У порівнянні зі спіканням, підвищення міцності після ГП більш значне (приблизно 66 – 90 % проти 55 – 70 %), оскільки, мабуть, пористість сплавів на основі карбонітриду $TiC_{0,5}N_{0,5}$ після спікання була вище, ніж сплавів з $TiC_{0,7}N_{0,3}$. Для сплавів на основі чистого карбиду титану зростання міцності після ГП у порівнянні зі сплавами, отриманими спіканням, менш значне (10 – 20 %).

В [63] поряд зі спіканням і ГП застосовували повторне спікання в середовищі азоту за температур 1400 – 1500 °C протягом 1 год. Водночас намагалися отримати максимально щільні матеріали, зокрема, сплави $TiC_{0,7}N_{0,3}$ – (6 – 26) об. % WC – 16,4 об. % Ni. Результати дослідження представлені на рисунку 1.8. Видно, що у сплавах з 10 об. % WC ГП після звичайного спікання

підвищує міцність сплавів приблизно на 50 %, в той час, як повторне спікання після ГП – підвищує міцність незначно.

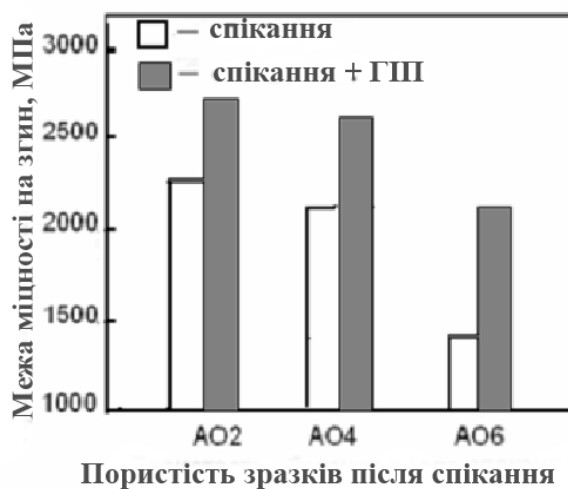
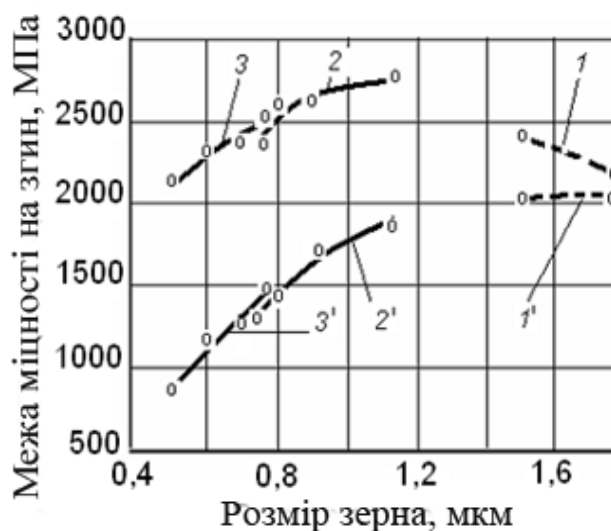


Рисунок 1.6 – Межа міцності на згин сплаву WC + 9 % Co залежно від умов спікання (пористість, об. % AO2 – 0,02; AO4 – 0,06 ; AO6 – 0,2) [63]



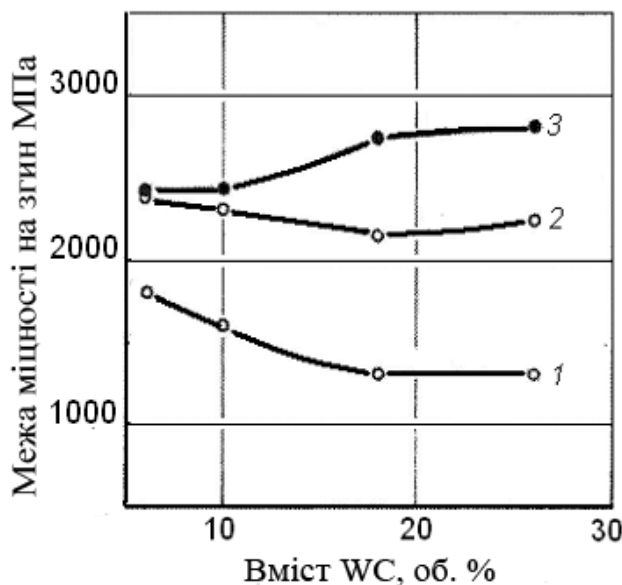
1, 2, 3 – після ГП; 1', 2', 3' – після вакуумного спікання

Рисунок 1.7 – Вплив ГП на зміну межі міцності на згин сплавів

TiC–15Mo₂C–25Ni (1, 1'), TiC_{0,7}N_{0,3}–14Mo₂C–24Ni (2, 2') і

TiC_{0,5}N_{0,5}–14Mo₂C–24Ni (3, 3') за різної зернистості [64]

За більшого вмісту карбиду вольфраму в сплавах різниця між значеннями міцності після ГП і після повторного спікання зростає. І якщо ГП дозволяє підвищити щільність сплавів (знизити пористість) і кілька усунути скупчення зв'язки, то, ймовірно, повторне спікання в середовищі азоту змінює також співвідношення між вуглецем і азотом в сплаві.



1 – звичайне спікання; 2 – спікання і ГП; 3 – ГП і повторне спікання

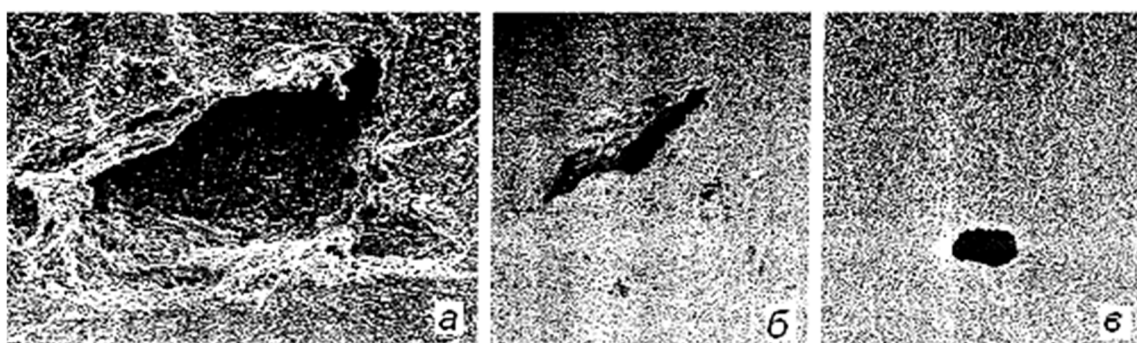
Рисунок 1.8 – Залежність межі міцності на згин сплавів

$TiC_{0,7}N_{0,3} - xWC - 16,4 \text{ об. \% Ni}$ від змісту карбиду вольфраму [65]

J. Xiong та ін [66] досліджували "кермети" на основі ультрадисперсного порошку карбонітрида титану $TiC_{0,7}N_{0,3}$ (розмір часток 0,13 мкм), карбиду молібдену (0,45 мкм), карбиду вольфраму (1,0 мкм), карбиду танталу (1,0 мкм) і порошків кобальту і нікелю з розміром частинок 1 мкм. Водночас вміст карбиду молібдену Mo_2C становило 10 %, карбиду танталу і вольфраму сумарно 22 % і кобальту і нікелю сумарно 14,5 %. Після вакуумного спікання за температури 1400 °C протягом 1 год у зразках спостерігали окремі пори розміром близько 100 мкм із загальною незадовільною пористістю – AO4BO2C00 згідно з ISO 4505, і були виявлені скупчення нікелевої зв'язки (рис. 1.9, а, табл. 1.4).

Після ГІП за 1350 °С в середовищі аргону тиском 70 МПа протягом 30 хв великі пори зменшилися в розмірі до 50 мкм (рис. 1.9, б) і знизилася загальна пористість, що і призвело до деякого збільшення щільності, твердості і міцності приблизно на 30 мас. %.

Гаряче ізостатичне пресування протягом 90 хв забезпечило більш істотну зміну структури та властивостей сплавів. Розмір крупних пор зменшився до 25 мкм (рис. 1.9, в), загальна пористість знизилася до прийнятного рівня, а міцність зросла в 1,8 рази в порівнянні з міцністю сплавів після вакуумного спікання (табл. 1.4).



a – вакуумне спікання, 60 хв, *б* – ГІП, 30 хв; *в* – ГІП, 90 хв

Рисунок 1.9 – Залежність розміру пор від способу спікання і часу ізотермічної витримки [66]

Таблиця 1.4 – Властивості “керметів” після вакуумного спікання і ГІП

Спосіб спікання	Щільність, г/см ³	Пористість	Твердість, HRA	$\sigma_{зг}$, МПа
Вакуумне спікання	6,39	A04B02C00, Скупчення Ni	92,2	963
Спікання + ГІП (30 хв)	6,51	A04B02C00	93,0	1235
Спікання + ГІП (90 хв)	6,45	A02B00C00	92,5	1740

У роботі [65] також наголошується, що міцність "керметів" $26,0 \% \text{TiC} + 27,0 \% \text{TiN} + 20 \% \text{WC} + 8,6 \% \text{TaC} + 1,1 \% \text{NbC} + 1,0 \% \text{Ti}_2\text{AlC} + 8,2 \% \text{Ni} + 8,6 \% \text{Co}$ після вакуумного спікання мала значення $1400 - 1600 \text{ МПа}$, а після ГП – $2200 - 2400 \text{ МПа}$.

Отже, досягнення високих фізико-механічних і, як наслідок, експлуатаційних характеристик порошкових матеріалів, наприклад твердих сплавів на основі карбонітриду титану, тільки після вакуумного спікання без додаткового гарячого ізостатичного пресування вельми проблематично.

Для підвищення експлуатаційних властивостей порошкових конструкційних деталей використовуються практично всі відомі методи термічної і хіміко-термічної обробки, вживані для звичайних сталей.

Висновки до розділу 1

Аналіз літературних даних показує, що під час створення порошкових композиційних матеріалів для роботи в тяжко навантажених вузлах в умовах інтенсивної дії ударних навантажень та абразивів необхідно брати до уваги те, що такі матеріали повинні мати високі значення твердості поряд з високими значеннями ударної в'язкості. У світі й у нашій державі це питання вирішується за рахунок використання для виготовлення таких матеріалів та виробів з них порошків легованих сплавів та високоенергетичних методів їх компактування, до яких відносяться подвійне пресування та спікання, гаряча штамповка, імпульсне пресування та інші, які є енергомісткими та у деяких випадках складними технологічно.

До напрацювань стосовно отримання вище згаданих матеріалів та виробів з них з практично стовідсотковою щільністю слід віднести отримання їх методом просочування пористого порошкового каркаса розплавами металів та сплавів з температурою плавлення нижчою за температуру плавлення матеріалу основи, у нашому випадку заліза та його сплавів. Це, перш за все, мідь та сплави на її основі. Цим вирішується проблема отримання стовідсоткової щільності виробів,

але не вирішується або вирішується частково проблема отримання необхідних фізико – механічних та експлуатаційних властивостей. Крім того, під час просочування пористих порошкових каркасів розплавами міді або сплавами на її основі необхідно застосовувати захисні газові середовища або вакуум з високими вимогами до них. Остання проблема може бути вирішена за рахунок розробки легкоплавких сплавів для просочення пористих каркасів з температурою плавлення близькою до температури плавлення міді, але з вищими механічними властивостями – високою твердістю та ударною в'язкістю. У цьому відношенні можуть бути перспективними самофлюсівні сплави, особливо на основі заліза.

Розробка теоретичних та технологічних основ формування структури та властивостей нових порошкових композиційних конструкційних матеріалів за участю порошків заліза і його сплавів та самофлюсівних сплавів з високими характеристиками міцності, стійкістю проти дії агресивних середовищ та абразивного зносу забезпечить оптимізацію умов отримання виробів з них з заданими властивостями та дозволить значно підвищити техніко економічні показники їх виготовлення.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ ПРОЦЕСІВ ПРЕСУВАННЯ, СПІКАННЯ ТА ВИВЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ

У розділі викладені методики вивчення хімічного складу, мікродюрOMETричного аналізу, службових характеристик матеріалів, що вивчались. Поряд із застосуванням стандартних сучасних методик дослідження властивостей матеріалів в роботі було розроблено або удосконалено існуюче обладнання для змушування порошкових матеріалів, їх спікання, вивчення процесів змочування матеріалів розплавами, вивчення стійкості до абразивного зношування.

2.1 Удосконалення установки для вивчення змочуваності розплавами металів та сплавів твердих поверхонь

Одним із завдань роботи було вивчення змочування розплавами самофлюєсивних сплавів поверхонь сплавів заліза і чавунів. Головним критерієм змочуваності є краєвий кут змочування, який визначається з форми краплі розплаву на твердій поверхні на межі стикання трьох фаз: газу, рідини і твердого тіла. Закономірності процесів змочування ґрунтовно викладені в роботах [25]–[29].

Розрізняють три основні випадки залежно від значення рівноважного крайового кута:

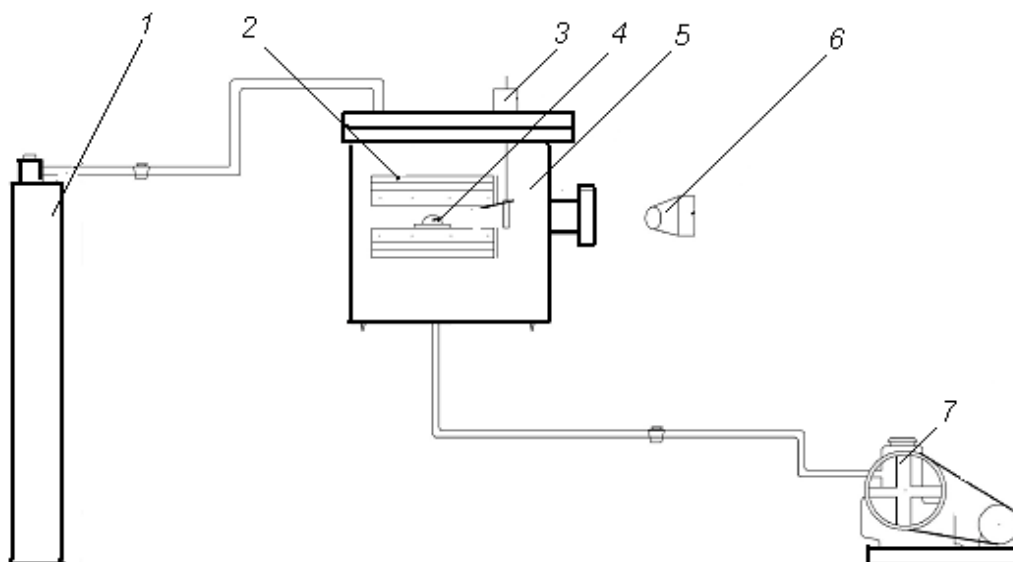
- крайовий кут тупий ($180^\circ > \theta_0 > 90^\circ$) – незмочування або погане змочування;
- крайовий кут гострий ($90^\circ > \theta_0 > 0^\circ$) – змочування або обмежене змочування;
- рівноважний крайовий кут не встановлюється, крапля розтікається в тонку плівку – повне змочування.

Експериментальні методи визначення крайового кута змочування поверхні твердих тіл можна поділити на дві групи.

До першої групи належать методи, які дозволяють безпосередньо вимірювати нахил поверхні рідини до поверхні твердого тіла. До другої групи належать методи, які дозволяють визначити який-небудь параметр контактної системи, що залежить від крайового кута змочування. До останньої групи відносять метод капілярної депресії і метод зважування пластинки, частково зануреної в рідину, що досліджується. Суттєвим недоліком цих методів є те, що для їх використання визначають добуток $\sigma_{\text{рг}} \cos \theta$ і для кількісного визначення крайового кута необхідно знати поверхневий натяг рідини. Разом з тим у разі різких змін крайового кута, якщо поверхневий натяг рідини змінюється не суттєво, метод зважування пластинки має деякі переваги. Він допускає безперервну реєстрацію зміни крайового кута і можливість запису цих змін, а також можливість вимірювання крайового кута натікання і відтікання (для підймання й опускання пластини). Крім того, методом зважування пластинки й капілярним методом можна отримати безпосереднє значення крайового кута, усередненого по всьому периметру змочування, який досить великий (2 – 3 см). Таким же чином середня кривизна в капілярі, відповідно висота підймання або опускання рівня рідини залежить від середнього кута нахилу поверхні рідини до стінок капіляра, а отже, й від середнього крайового кута змочування. У зв'язку з тим, що розглянуті методи потребують вільного доступу до поверхні рідини, для дослідження змочування розплавленими металами вони практично не прийнятні.

Для визначення кута змочування в нашій роботі був удосконалений вузол нагрівання зразку та фіксації форми краплі. Конструкцією передбачено можливість проведення досліджень у різних середовищах. Як середовище можна застосовувати вакуум, відновлювальні гази та інертні гази. Блок-схема установки показана на рисунку 2.1. Загальний вигляд установки показаний на рисунку 2.2.

Температура у печі установки може досягати 1300 – 1350 °С. Форму краплі фіксується за допомогою цифрової фотокамери та визначали крайовий кут безпосередньо за фотознімком.



1 – резервуар для очищеного інертного газу; 2 – піч; 3 – захисний екран;
4 – зразок; 5 – робоча камера; 6 – фотокамера; 7 – форвакуумний насос

Рисунок 2.1 – Блок-схема діючого стенду по визначенню
крайового кута змочування

Дослідження процесів змочування зразків в середовищі аргону проходить у наступній послідовності:

- завантаження підготовлених зразків у піч;
- герметизація печі;
- створення вакууму за допомогою форвакуумного насоса;
- вмикання охолодження камери;
- перекривання вакуумної магістралі;
- напускання аргону в камеру;
- нагрівання зразка за режимом;
- дослідження процесу розплавлення і розтікання матеріалів по поверхні досліджуваного зразка;
- проводиться фотозйомка процесу розтікання краплі по підкладці;
- після дослідження проводимо охолодження камери.



1

2

Рисунок 2.2 – Загальний вигляд установки (1) та робочої камери (2) по визначенню крайового кута змочування матеріалів розплавів металів та сплавів

Температура у печі установки повинна бути на 50 – 150 °С вищою від температури плавлення легкоплавкого компонента системи розплав – підкладка. Форму краплі фіксували за допомогою цифрової фотокамери та визначали крайовий кут безпосередньо за фотознімком (рис. 2.3).

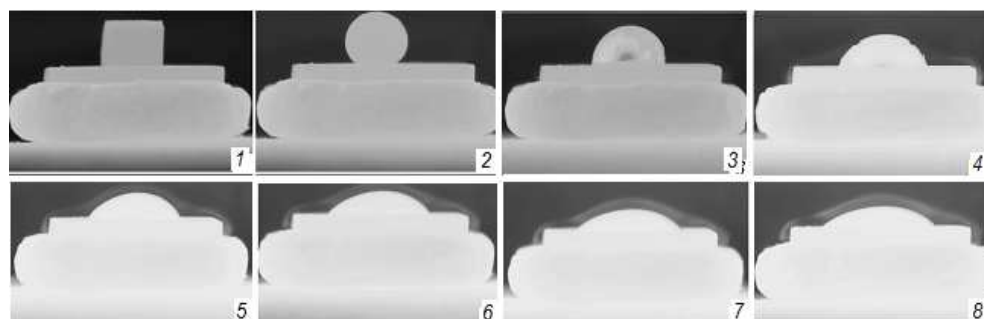


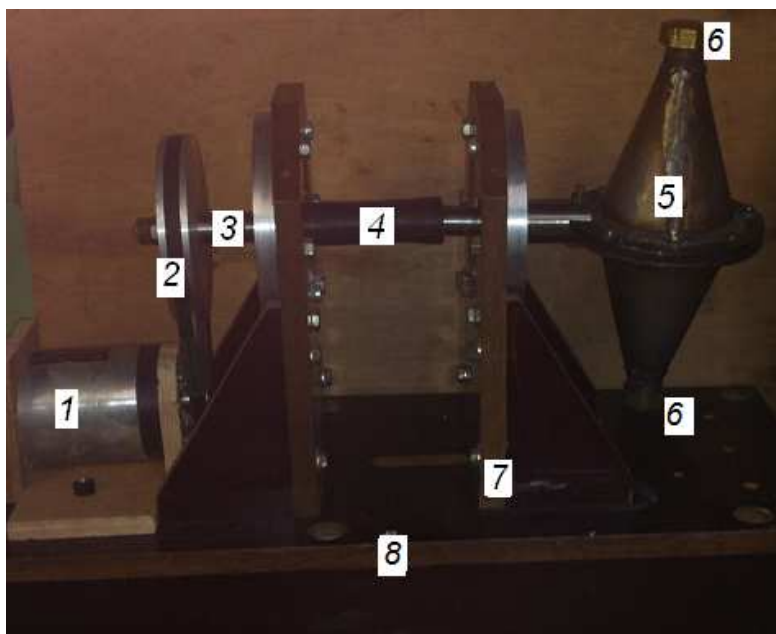
Рисунок 2.3. – Типова залежність зміни форми краплі розплаву СФЗ на поверхні сталі

2.2 Розробка конструкції діючого стенду двох конусного змішувача

Під час отримання порошкових виробів із багатокомпонентних матеріалів важливе значення має якість змішування вихідних порошків. Від нього багато у чому залежать кінцеві властивості виробів [13]. Важливим також є вибір методу змішування та обладнання. В практиці порошкової металургії використовують різноманітне обладнання для змішування, характеристики якого наведені в роботах [6]. Вибір того чи іншого обладнання зумовлений необхідною продуктивністю та властивостями матеріалів, які змішуються. Це, перш за все, густина складових та гранулометричний склад порошків. Не допустиме наклепування матеріалу частинок порошків, як це відбувається під час змішування у кульових, вібраційних та планетарних млинах, що погіршує пресування виробів. Не допустима сегрегація порошків, що відбувається під час змішування порошків з різною густиною. У цьому випадку необхідно застосовувати примусове змішування або проводити змішування з додаванням клейких речовин.

У нашому випадку, як вихідні порошки передбачається використовувати порошки заліза та самофлюсівних сплавів на основі заліза та нікелю, які мають співмірність густини та гранулометричного складу. Тому можливе було застосовувати гравітаційне змішування застосуванням змішувачів зі зміщеною віссю обертання або двох конусних змішувачів.

У нашому випадку був вибраний метод змішування у двох конусному змішувачі. Для цього була розроблена конструкція та виготовлений діючий макет змішувача для його використання у дослідницькій та навчальній практиці. Загальний вигляд змішувача наведений на рисунку 2.4. Конструкцією передбачено обертання барабану (рис. 2.4, 5) з різною швидкістю, що має важливе значення під час змішування різних матеріалів і різної ваги завантаження.



1 – електродвигун (привід); 2 – клиноремінна передача; 3 – привідний вал;
4 – гнучка муфта; 5 – двох конусний барабан; 6 – завантажувальні та
розвантажувальні отвори з гвинтовою заглушкою; 7 – стійки; 8 – основа

Рисунок 2.4 – Діючий макет двох конусного змішувача

2.3 Металографічний аналіз

Металографічний аналіз проводили на зразках виготовлених за стандартною методикою [73] з використанням світлового мікроскопу «НЕОРНОТ» та растрового електронного мікроскопі РЕМ-106. Фото-мікроскоп відбитого світла НЕОРНОТ оснащений комп'ютерною приставкою з цифровою фотокамерою.

За допомогою мікроскопу РЕМ-106 отримували зображення об'єкту, а також інформацію про елементний склад фазових складових. Принцип дослідження полягає в тому, що досліджуваний зразок в умовах вакууму сканується сфокусованим електронним пучком середніх енергій.

Розроблені методики дозволяють досліджувати не тільки властивості поверхні зразка, але також візуалізувати і отримувати інформацію про властивості приповерхневих структур, які знаходяться на глибині декілька мікрон від сканованої поверхні.

РЕМ зазвичай оснащений рентгенівським ЕД спектрометром, який дозволяє отримувати зображення в характеристичному рентгенівському випроміненні окремого елемента. У режимі стаціонарного пучка (точковий режим) можливе проведення аналізу в точці.

Рентгенівський спектр містить характеристичні лінії присутніх елементів, тому якісний аналіз легко проводиться ідентифікацією ліній по довжинах хвиль (або по енергіях фотонів). Порівнюючи інтенсивність ліній зразка з інтенсивностями тих самих ліній в стандарті (чистий елемент або з'єднання відомого складу) дозволяє кількісно визначити вміст елементів. Точність визначення досягає 1 % (відносна частка), а межа виявлення досягає десятків ppm (0,00 n %, масова частка, 1 ppm = 10⁻⁴ %).

2.4 Вимірювання твердості та мікротвердості

Вимірювання твердості за Роквеллом проводилось у відповідності до ГОСТ 22975–78 за методиками наведеними в роботі [99]. Суть методу полягає у проникненні в поверхню зразка (або виробу) алмазного конусного (шкали А, С, D) (рис. 2.5), або сталевого сферичного наконечника (шкали В, Е, F, G, Н, К) під дією послідовних навантажень попереднього F_0 і основного F_1 і визначенні глибини впровадження наконечника після зняття основного зусилля (F_1).

Товщина зразка (або виробу) повинна не менш ніж в 10 разів перевищувати глибину проникнення наконечника після зняття основного зусилля (F_1). Шорсткість поверхні зразка (або ділянки для вимірювання твердості виробу) R_a повинна бути не більше 2,5 мкм за ГОСТ 2789. Зразок повинен бути підготовлений таким чином, щоб не змінювалися його властивості в результаті механічної або іншої обробки, наприклад, від нагріву або наклепу.

Значення мікротвердості вимірювали за допомогою мікротвердоміра ПМТ – 3. Мікротвердість на даному приладі вимірюється за допомогою алмазної чотиригранної піраміди стандартних розмірів, вдавлюваної у випробовуваний зразок під дією навантаження за навантаження $P = 50$ г протягом певного часу.

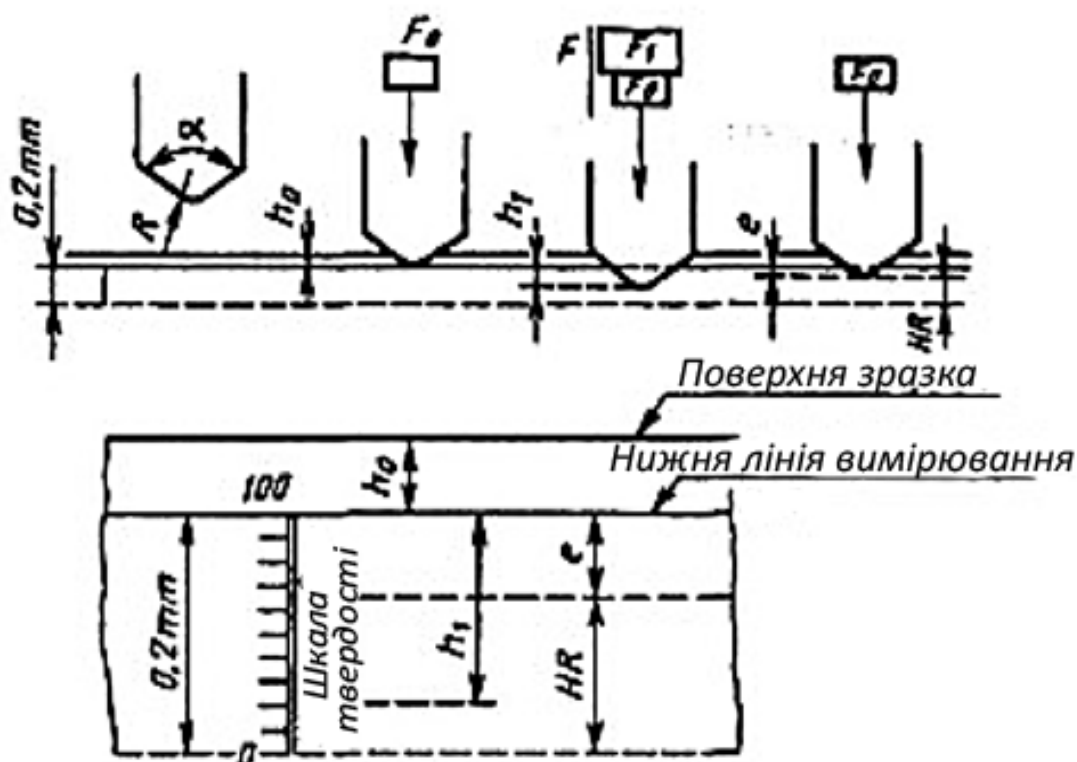


Рисунок. 2.5 – Схема проведення вимірювання твердості алмазним конусним індентором [120]

Використання алмазного наконечника у вигляді піраміди, що має в основі квадрат і кут між протилежними гранями у вершинах $\alpha = 136^\circ$, розрахункова формула має наступний вигляд:

$$H_\mu = 1,854 \frac{P}{d^2} \quad (2.1)$$

де H_μ – мікротвердість, ГПа;

P – навантаження, г;

d – діагональ квадратного відбитка, мкм.

При даному методі випробування глибина впровадження наконечника невелика, тому дуже важливо під час підготовки поверхні зразка не змінювати її

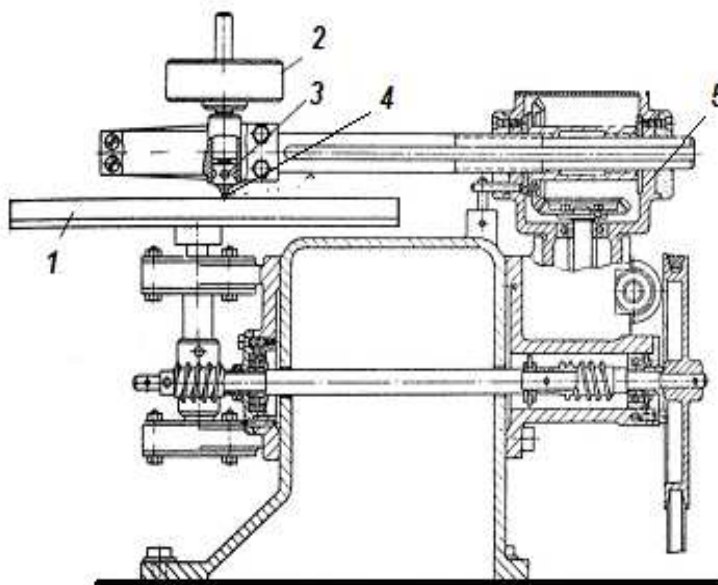
твердість. Поверхня повинна бути блискучою, контури відбитка повинні бути добре видимі в мікроскопі. Контактні поверхні зразка і приладу повинні бути чистими. Не допускаються прогинання і зсуви зразка в процесі випробування зважаючи на можливість спотворення результатів випробувань і небезпеки руйнування алмазного наконечника.

Як найменша товщина матеріалу або шару h_{\min} вибирається більше $1,2 \cdot d$ для сталевих виробів і $1,5 \cdot d$ для виробів з кольорових металів, де d – довжина діагоналі відбитка.

2.5 Удосконалення методики вивчення стійкості проти абразивного зношування у парі з закріпленим абразивом

Випробування матеріалів здійснювали на удосконаленій в роботі машині тертя типу Х4-Б (рис. 2.6) шляхом одночасного тертя випробовуваного і еталонного зразків об абразивну поверхню (абразивний круг) згідно ГОСТ 17367-71. Для випробування розроблених в роботі матеріалів на стійкість проти зносу проводили на зразках з поверхнею тертя $\sim 1,4\text{--}1,5 \text{ см}^2$ по абразивному кругу за стандартною методикою [73]. Досліджувався вплив шляху ковзання та тиску на знос матеріалу (г/см^2). Шлях ковзання визначали за кількістю обертів круга та швидкості ковзання, яка складала $\sim 5 \text{ м/с}$. Тиск на зразок складав – $3,33 \cdot 10^4$; $7,67 \cdot 10^4$; $15,3 \cdot 10^4 \text{ Па}$.

Зношування відбувається за обертання диска і одночасному переміщенні його в радіальному напрямі від центру до периферії з подачею, рівною 1 мм/об . Перед випробуванням поверхні шліфують і припрацьовують для досягнення їх повного прилягання до абразивного круга. Досліди проводять на абразивному моноліті для високолегованих сталей. Спочатку випробовують еталонний зразок, потім – випробовуваний зразок. Зразки повинні пройти однаковий шлях серії випробування. Матеріал абразивного круга із зернистістю 60 залежить від твердості випробовуваного матеріалу *HV*.



1 – абразивний круг; 2 – вантаж; 3 – вузол кріплення зразка; 4 – зразок;
5 – привід

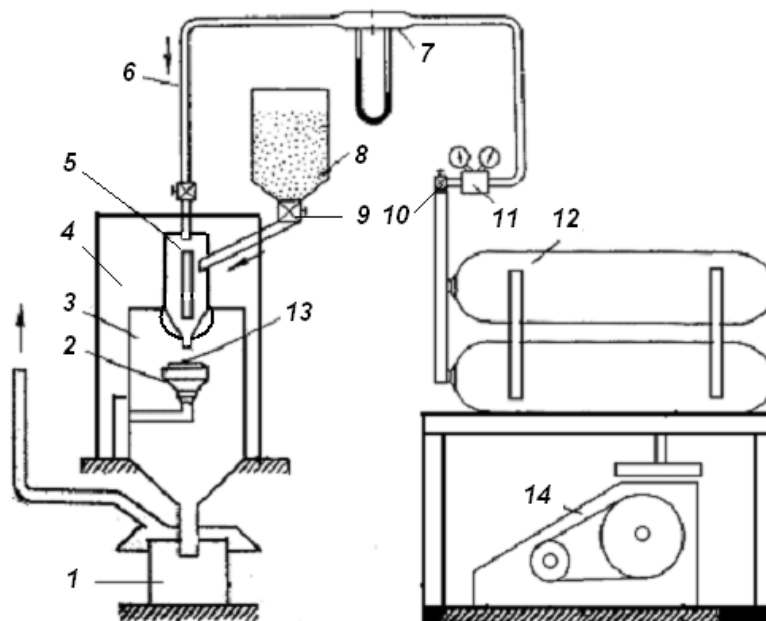
Рисунок 2.6 – Схема установки для випробування матеріалів на зношування під час тертя по закріпленому абразиву

Зношування відбувається під час обертання диска і одночасному переміщенні його в радіальному напрямі від центру до периферії з подачею, рівною 1 мм/об. Перед випробуванням поверхні шліфували для досягнення їх повного прилягання до абразивного круга. Спочатку випробовують еталонний зразок, потім – випробовуваний зразок.

2.6 Методика дослідження зносостійкості під дією газоабразивного струменя

У зв'язку з тим, що метою роботи було розроблення матеріалів стійких до абразивного та газоабразивного зносу, важливим є проведення оперативних досліджень під час їх розробки. Враховуючи це в роботі була удосконалена установка розроблена в роботі [130] відповідно до завдань поставлених в нашій роботі по проведенню досліджень на стійкість проти газоабразивного зносу

матеріалів з композицій залізо – самофлюсівний сплав. Схема установки показана на рисунку 2.7.



- 1 – уловлювач піску; 2 – тримач зразка; 3 – регулювальний пристрій;
 4 – камера; 5 – пістолет; 6 – трубопровід; 7 – реле тиску; 8 – бункер з піском;
 9 – вентиль подачі піску; 10 – вентиль подачі повітря; 11 – манометр;
 12 – ресивер; 13 – зразок; 14 – компресор

Рисунок 2.7 – Схема установки для випробування матеріалів на газообразивний

Принцип дії стенду наступний. Зразок з плоскою поверхнею закріплюється в спеціальному тримачі (2) і розміщується в камері випробування (4) на підставці. Потім на зразок (13) за допомогою пістолету (5), який працює за інжекційним принципом, спрямовується газообразивний струмінь. Струмінь створюється підведенням до пістолета повітря тиском 0,6 МПа, який створюється за допомогою компресора (14) та ресивера (12). З бункера (8) до пістолета також підводиться кварцовий пісок з середнім розміром частинок близько 400 мкм. Конструкцією передбачується за допомогою пристрою (3) зміна напрямку струменя відносно поверхні зразка в межах від 0° до 90° .

Для дослідження зносостійкості під час газоабразивного зношування можна використовувати зразки з однією пласкою площею $\sim 1,2 - 2,0 \text{ см}^2$.

На установці можна досліджувати вплив на стійкість матеріалів до газоабразивного зношування залежно від кута атаки газопорошкового струменя відносно зразка, енергії (тиску) струменя, заповненості газового струменя абразивом, вид. За інших рівних умов зносостійкість можна визначати за втратою маси зразка в г/см^2 .

РОЗДІЛ 3

ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ ВЗАЄМОДІЇ РОЗПЛАВІВ САМОФЛЮСІВНОГО СПЛАВУ ЗІ СПЛАВАМИ ЗАЛІЗА

3.1 Вивчення змочуваності розплавами самофлюсівних сплавів заліза та його сплавів

Вище було показано, що для виготовлення високощільних матеріалів перспективне застосування технології порошкової металургії, яка передбачає компактування вихідних порошків з наступним їх спіканням у присутності рідкої фази або пресування вихідних пористих заготовок з наступним їх просочуванням [67]–[69]. Основною умовою отримання високощільних матеріалів є наявність змочування рідкою фазою поверхні твердої [68]. Якість змочування визначається кутом змочування, який для випадку спікання у присутності рідкої фази і самодовільного просочування повинен бути близьким до нуля. Тому під час розробки нових матеріалів і технологічних умов виготовлення з них деталей машин і механізмів важливим є вивчення процесів змочування.

Враховуючи те, що основою КМ можуть бути порошки заліза, сталей, чавунів та інші матеріал, а матеріалом для просочування і одночасно легування порошки самофлюсівних сплавів важливе значення набуває взаємодія цих компонентів. У першу чергу це взаємодія самофлюсівного сплаву, який входить до складу КМ і під час створення композиційних матеріалів на основі заліза буде знаходитись у розплавленому стані. Тому важливе значення набувають процеси змочування розплавами самофлюсівного сплаву поверхні частинок сплавів на основі заліза. Ці процеси значною мірою будуть визначати умови спікання цих матеріалів, яке буде проходити у присутності рідкої фази. Тому оптимізація умов отримання виробів з наперед заданими властивостями важливого значення набувають процеси змочуваності заліза та його сплавів розплавами самофлюсівних сплавів.

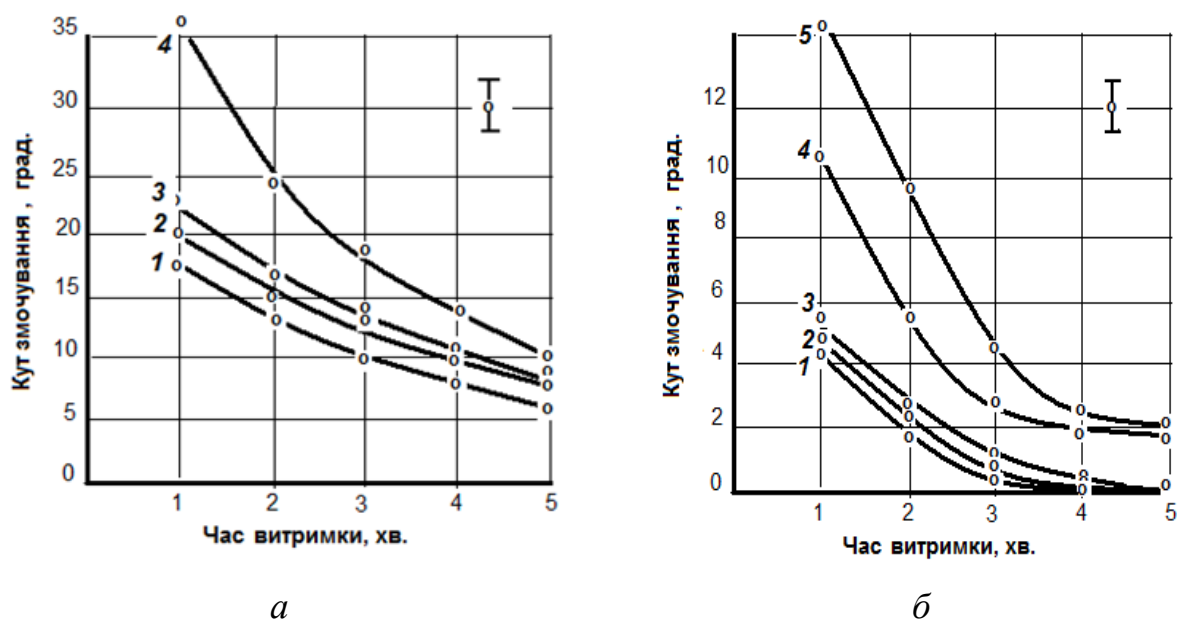
В роботі була поставлена задача дослідити процеси змочування розплавами самофлюсівного сплаву на основі заліза твердих поверхонь заліза та сталей і чавунів залежно від температурних та кінетичних параметрів. Як вихідні матеріали використовували компактні зразки самофлюсівних сплавів на основі заліза та сталі чавунів, склад яких наведений в таблиці 3.1. Вибір матеріалів обґрунтувався необхідністю встановлення впливу вмісту вуглецю в них та ступеня легування на змочуваність їх СФЗ.

Для визначення кутів змочування використовували метод лежачої краплі. Дослідження проводили за методикою викладеною вище на установці, схема та загальний вигляд якої показано на рисунках 2.1 – 2.2. Як середовище змочування використовували аргон з попереднім вакуумуванням робочої камери установки.

Таблиця 3.1 – Хімічний склад вихідних матеріалів

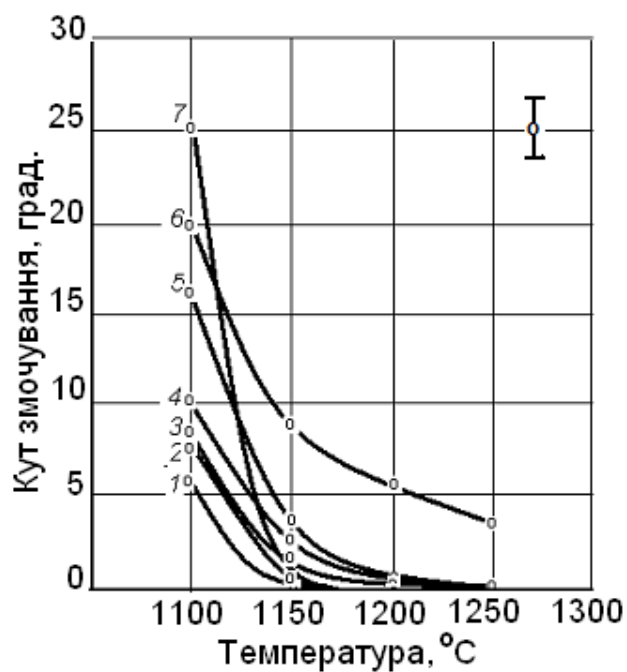
Матеріал	Вміст елементів, %									
	Fe	Ni	Cr	Cu	Si	B	C	P	S	Mn
СФЗ	Осн.	25	8,30	4,40	1,6	3,2	0,6	0,42	–	–
Ст3	Осн.	–		–	0,21	–	0,14	–	–	0,52
Ст08	Осн.	–	0,10	–	0,23	–	0,08	–	–	0,48
Ст45	Осн.	–	0,25	–	0,18	–	0,48	–	–	0,64
30ХВГ	Осн.	–	1,2	–	0,2	–	0,98	–	–	1,1
СЧ 12-28	Осн.	–	0,15	–	2,5	–	3,50	0,4	0,12	0,92
БЧ 22	Осн.	–	0,17	–	2,2	–	2,90	0,40	0,14	1,10
ЧХ 16	Осн.	–	18,1	–	2,10	–	2,30	0,1	0,05	1,0

Переваги методу лежачої краплі – принципова простота, невеликі кількості матеріалу рідкої і твердої фаз, проста форма підкладки з твердого тіла. А головне, що метод не потребує безпосереднього доступу до зразка під час вимірювання. Недолік – поверхня рідини не обновляється і вона акумулює забруднення та домішки. Результати досліджень наведені на рисунках 3.1–3.3 і таблиці 3.2.



1 – Ст08; 2 – Ст3; 3 – Ст45; 4 – Ст ХВГ; 5 – СЧ

Рисунок 3.1 – Залежність кута змочування розплавом СФЗ поверхні сталей та чавунів від часу за температури (а) 1100 °С та (б) 1200 °С



1 – Ст08; 2 – Ст3; 3 – Ст45; 4 – ХВГ; 5 – СЧ 15-32; 6 – ЧХ-16; 7 – БЧ22

Рисунок 3.3 – Залежність кута змочування розплавом СФЗ сталей та чавунів від температури за часу витримки 5 хв

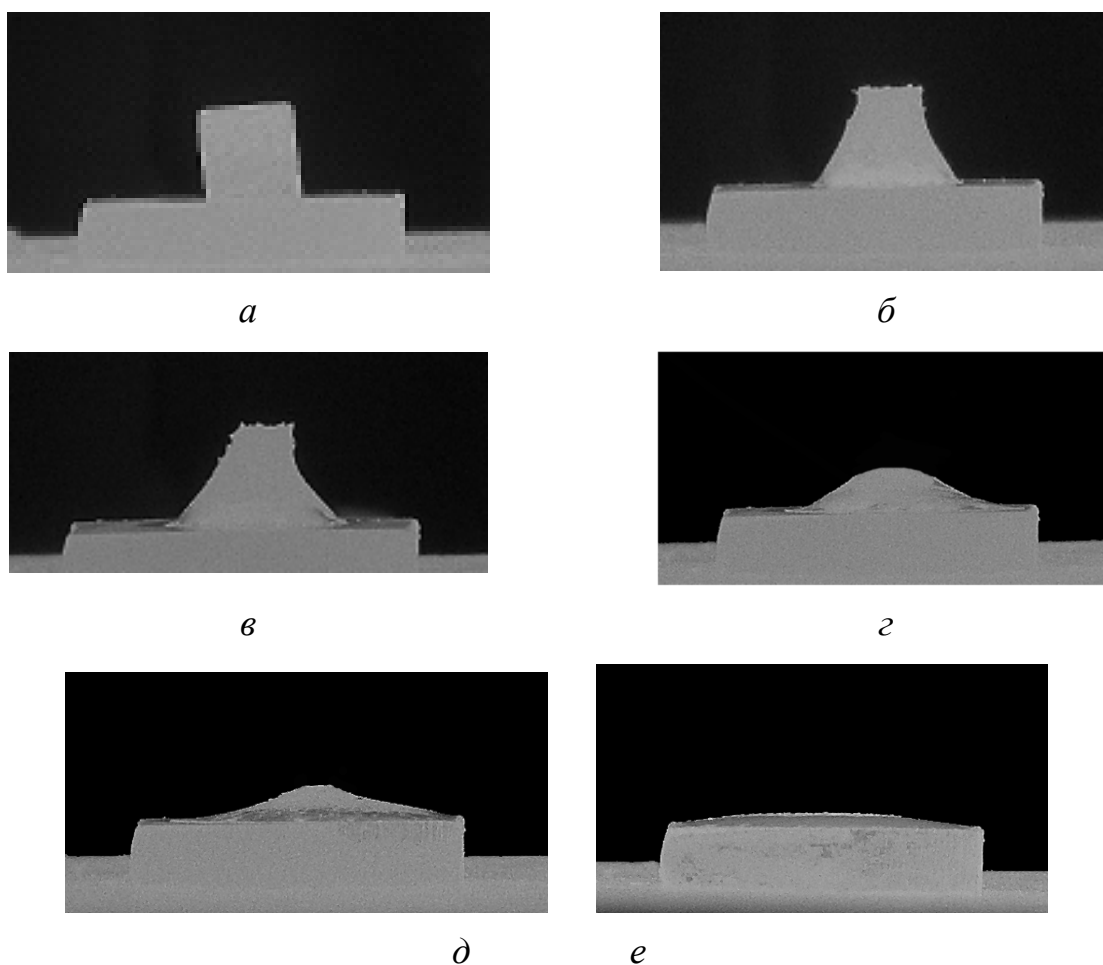
Таблиця 3.2 – Крайові кути змочування СФЗ сталей та чавунів (час змочування 5 хв)

Тверда поверхня	Температура, °С	Крайовий кут змочування, <i>град</i>
Ст08	1100	6
	1150	2
	1200	0
Ст3	1100	7
	1150	3
	1200	0
Ст45	1100	8,5
	1150	4
	1200	0
30ХВГ	1100	10
	1150	8
	1200	4

Як показали результати проведених в роботі досліджень висвітлених в роботах [70], [71] у всіх досліджених умовах відбувається змочуваність розплавами СФЗ сплавів на основі заліза (сталей та чавунів) – кут змочування менший за 90° уже за температури 1100 °С. Ступінь змочування залежить від температури (рис. 3.3) і часу (рис. 3.1, 3.2) і зменшується зі збільшенням температури та часу ізотермічної витримки. Зі збільшенням температури кут змочування зменшується і за температур 1200 °С спостерігається практично повне змочування (рис. 3.4, е).

З рисунків 3.1 – 3.3 також видно, що на кут змочування впливає вміст вуглецю та ступінь легування сталей. Кут змочування збільшується зі збільшенням вмісту вуглецю та ступеня легування, особливо карбідоутворюючими елементами. Звідси можна зробити висновок, що наявність в сталях як структурної складової карбідів дещо погіршує їх змочуваність розплавами самофлюсівного

сплаву на основі заліза, що узгоджується з результатами дослідження змочуваності розплавами металів та сплавів твердих тугоплавких сполук [71]–[75].



a – Ст3 (1000 °C); *б* – Ст3 (1100 °C); *в* – Ст3 (1120 °C); *г* – Ст3 (1150 °C);
д – Ст3 (1170 °C); *е* – Ст3 (1200 °C)

Рисунок 3.4 – Залежність зміни форми краплі розплаву СФЗ на поверхні Ст3 від температури змочування

3.2 Вивчення процесів взаємодії сталей з розплавами самофлюсівних сплавів на основі заліза

В роботі для вивчення процесу взаємодії використовували зразки залізовуглецевих сплавів, а саме сталі та самофлюсівний сплав на основі заліза.

Процес взаємодії сталей та чавунів із самофлюсівними сплавами вивчали нагріванням у муфельній печі за температури 1100 – 1200 °С у захисному середовищі аргону. З отриманих зразків виготовляли шліфи та вивчалась структура контактної зони на межі сталь – закристалізований розплав СФЗ.

Дослідження структури матеріалів проводили на оптичному мікроскопі «NEOPHOT» та на растровому електронному мікроскопі РЕМ-106. Даний мікроскоп дозволяє отримувати не тільки збільшене зображення об'єкту, а і отримувати інформацію про хімічний склад приповерхневих шарів.

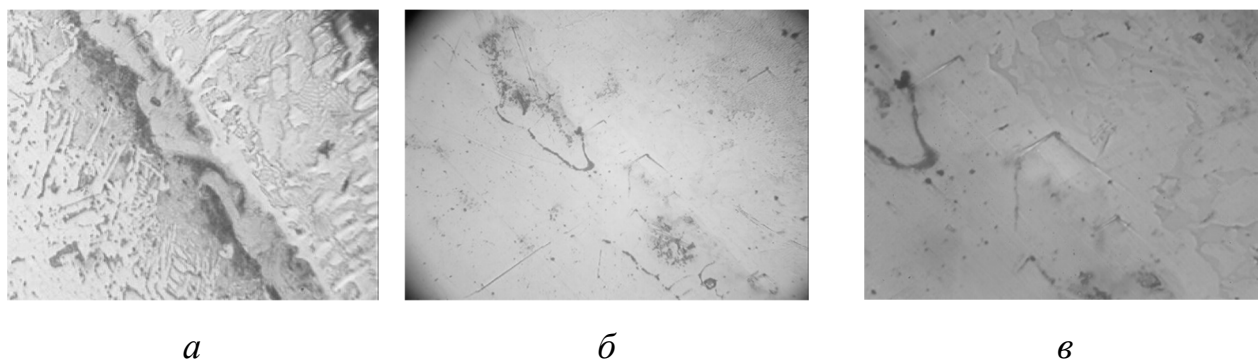
Принцип дослідження полягає у тому, що досліджуваний зразок в умовах промислового вакууму сканується сфокусованим електронним пучком середніх енергій. Залежно від механізму реєстрації сигналу розрізняють декілька режимів роботи скануючого електронного мікроскопа: режим відбитих електронів, режим вторинних електронів, режим катодної люмінесценції і т. д.

Розроблені методики дозволяють досліджувати не тільки властивості поверхні зразка, але також візуалізувати і отримувати інформацію про властивості під поверхневих структур, які знаходяться на глибині декілька мікрон від сканованої поверхні.

Скануючий електронний мікроскоп має свої переваги, включаючи здатність розглядати порівняно велику область зразка, здатність досліджувати масивні мішені (а не тільки тонкі плівки), а також різноманітність аналітичних методів, що дозволяють досліджувати фундаментальні характеристики матеріалу мішені. Залежно від конкретного приладу і параметрів експерименту, можна досягнути значення роздільної здатності від десятків до одиниць нанометрів.

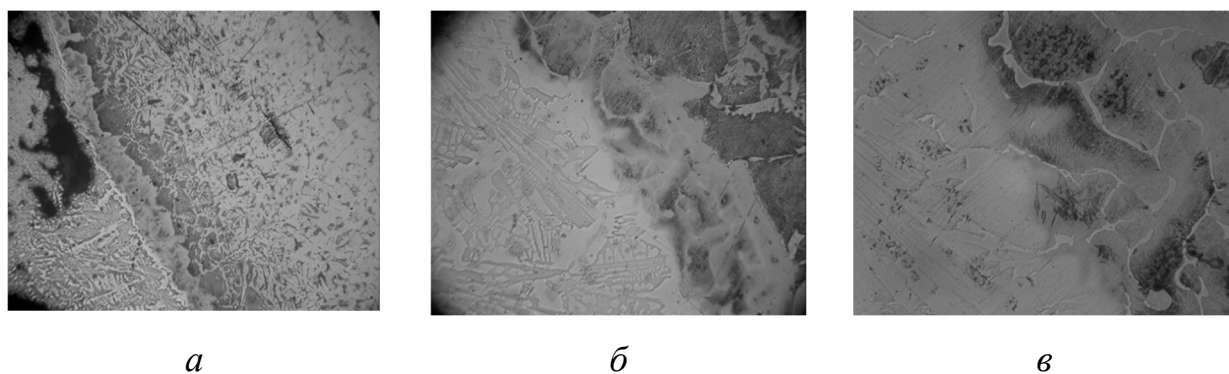
Для кількісної обробки отриманих EDS-спектрів використовувалась комп'ютерна програма «ПО magelanes 2.2».

Результати дослідження структури та елементного складу її фазових складових приведені на рисунках 3.5 – 3.17.



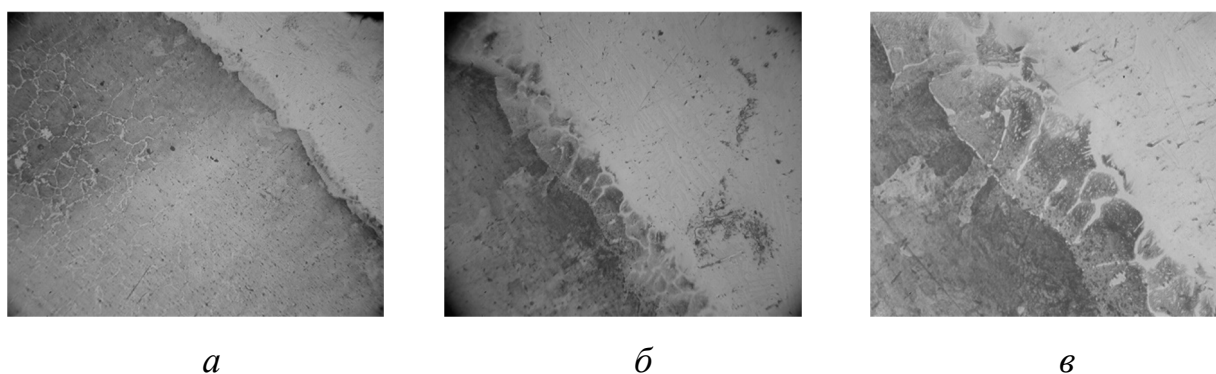
a – x50; *б* – x200; *в* – x500

Рисунок 3.5 – Структура зони взаємодії розплаву СФ3 з Ст08 за ізотермічної витримки 10 хвилин за температури 1200 °С



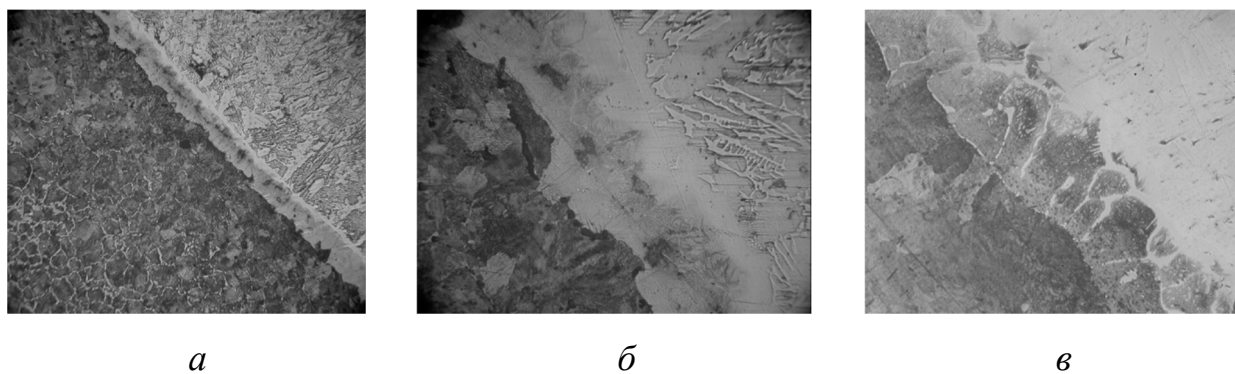
a – x50; *б* – x200; *в* – x500

Рисунок 3.6 – Структура зони взаємодії розплаву СФ3 з Ст3 за ізотермічної витримки 10 хвилин за температури 1200 °С



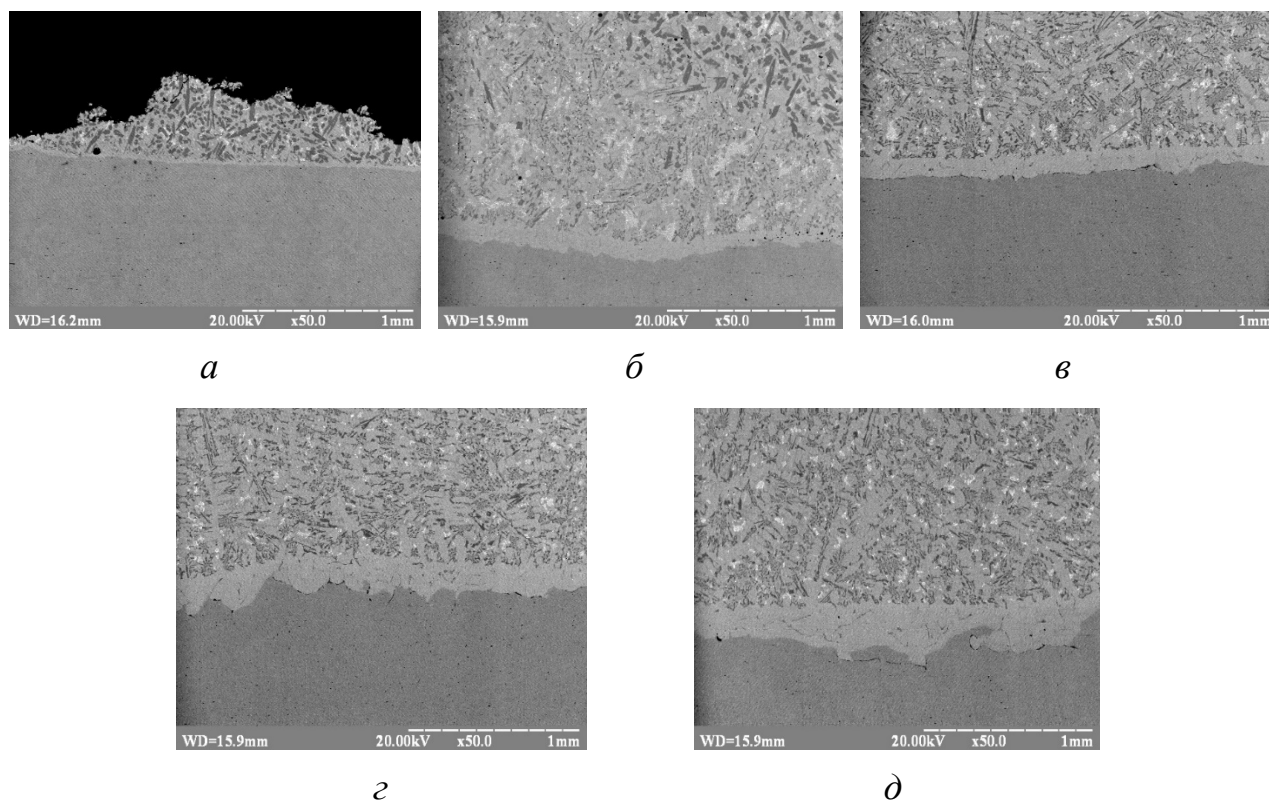
a – x50; *б* – x200; *в* – x500

Рисунок 3.7 – Структура зони взаємодії розплаву СФ3 з Ст45 за ізотермічної витримки 10 хвилин за температури 1200 °С



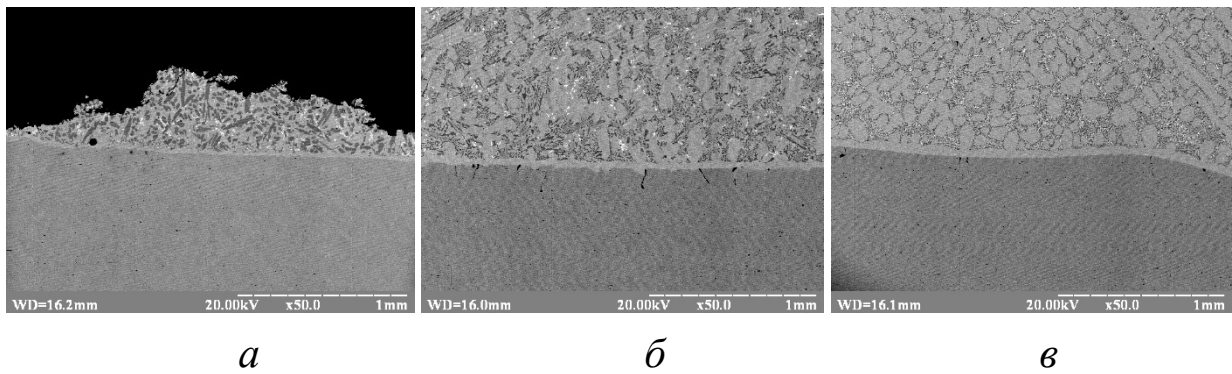
$a - \times 50$; $b - \times 200$; $v - \times 500$

Рисунок 3.8 – Структура зони взаємодії розплаву СФЗ з ХВГ за ізотермічної витримки 10 хвилин за температури 1200 °С



$a - 0$ хв; $b - 10$ хв; $v - 20$ хв; $z - 30$ хв; $d - 40$ хв

Рисунок 3.9 – Структура зони взаємодії СФЗ із залізом за температури 1100 °С за різного часу ізотермічної витримки



a – 1100 °C; *б* – 1150 °C; *в* – 1200 °C

Рисунок 3.10 – Структура зони взаємодії СФЗ із залізом за різних температур за ізотермічної витримки 0 хв

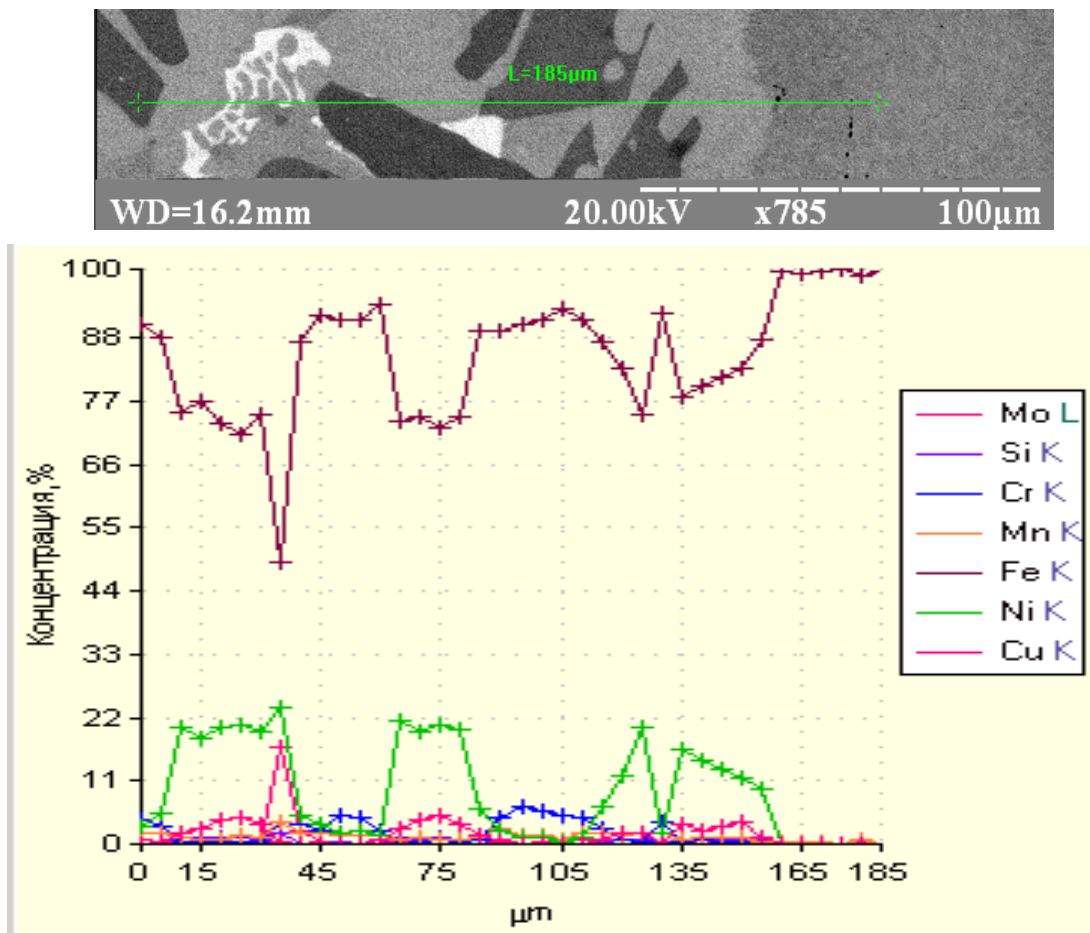


Рисунок 3.11 – Розподіл елементів на межі Fe – СФЗ після їх взаємодії за температури 1100 °C і часі ізотермічної витримки 0 хв

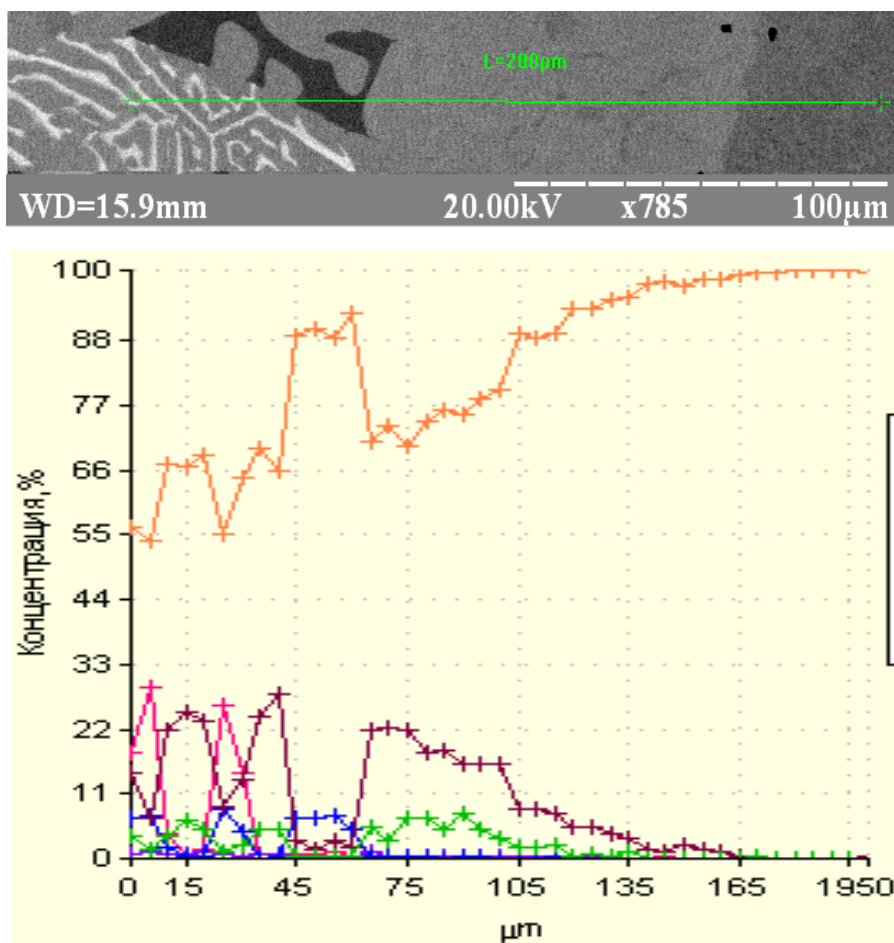


Рисунок 3.12 – Розподіл елементів на межі Fe – СФЗ після їх взаємодії за температури 1100 °С і часі ізотермічної витримки 10 хв

№	Концентрація елементів, %					
	Fe	Ni	Cu	Cr	Si	Mo
1	100	-	-	-	-	-
2	82.06	13.69	3.40	0.29	0.59	-
3	41.09	3.44	-	10.68	0.55	44.24
4	87.52	3.63	0.29	7.22	0.14	1.21
5	85.71	5.59	0.46	5.96	0.12	2.17

Рисунок 3.13 – Елементний склад фазових складових на межі Fe – СФЗ після їх взаємодії за температури 1100 °С і часі ізотермічної витримки 10 хв

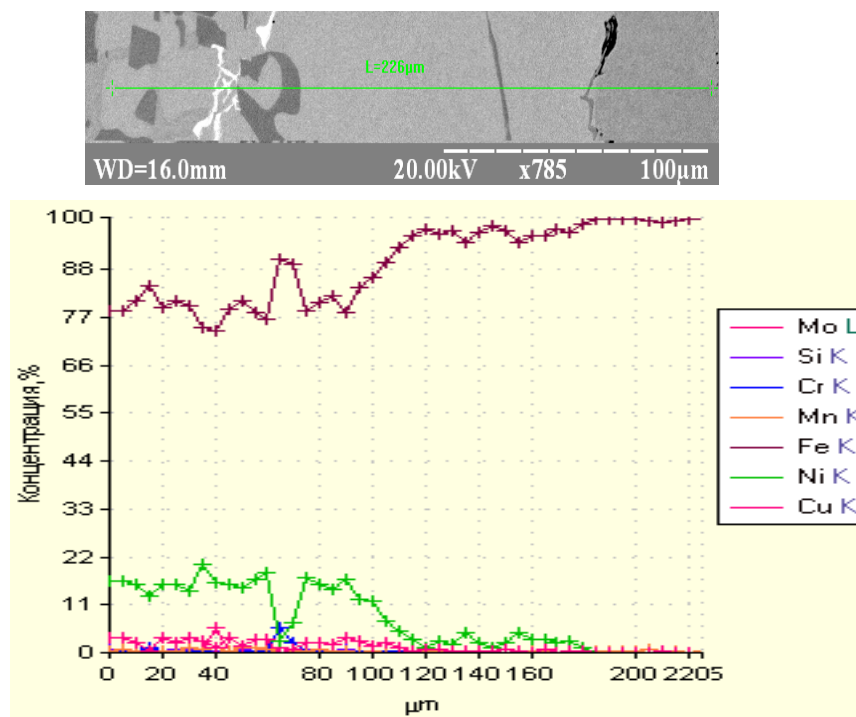


Рисунок 3.14 – Розподіл елементів на межі Fe – СФЗ після їх взаємодії за температури 1100 °С і часі ізотермічної витримки 20 хв

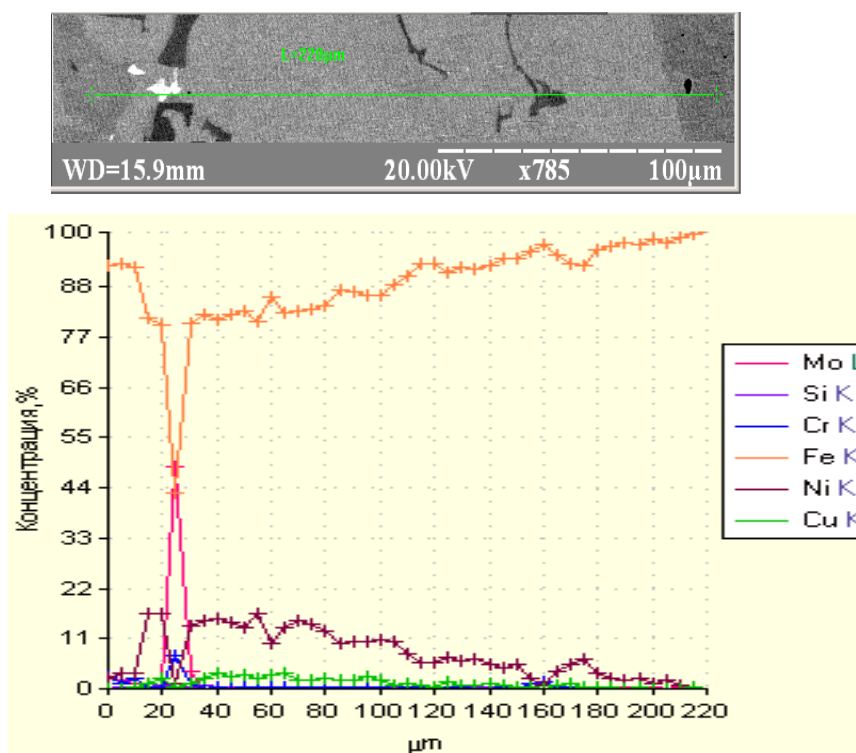


Рисунок 3.15 – Розподіл елементів на межі Fe – СФЗ після їх взаємодії за температури 1100 °С і часі ізотермічної витримки 40 хв

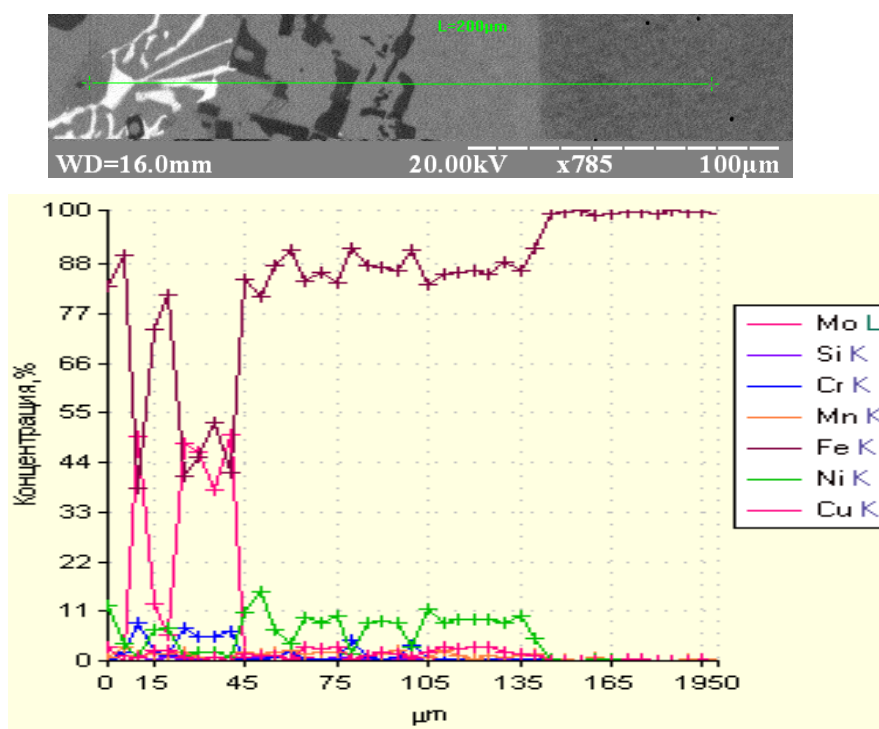


Рисунок 3.16 – Розподіл елементів на межі Fe – СФЗ після їх взаємодії за температури 1150 °С і часі ізотермічної витримки 0 хв

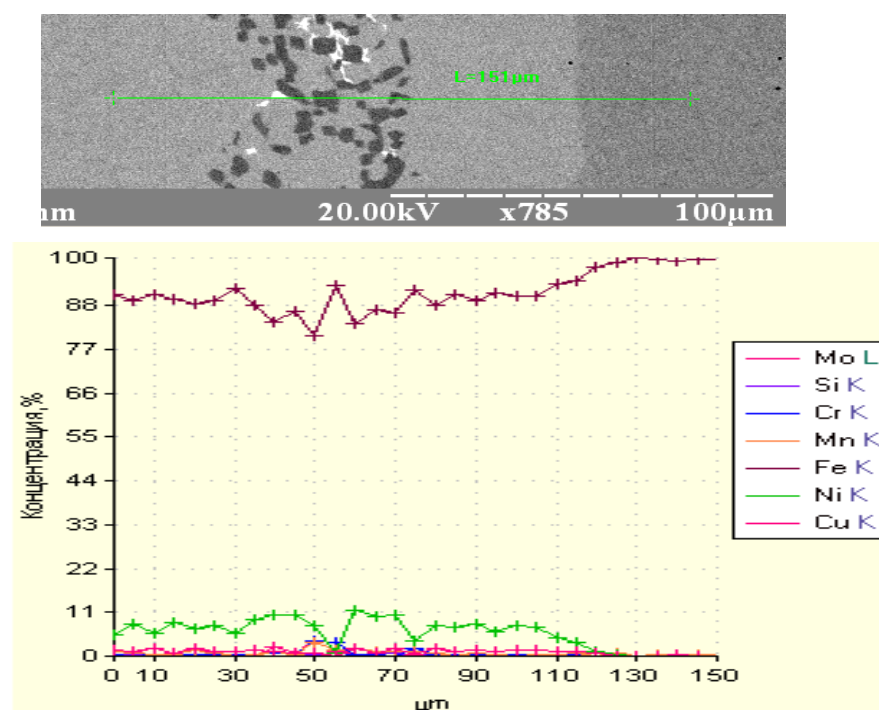


Рисунок 3.17 – Розподіл елементів на межі Fe – СФЗ після їх взаємодії за температури 1200 °С і часі ізотермічної витримки 0 хв

Отримані в роботі результати, які висвітлені в роботах [76]–[78], свідчить про те, що між розплавом СФЗ та залізом і його сплавами відбувається взаємодія. Разом з цим, у межах контакту утворюються нові фазові складові у вигляді прошарків ширина яких змінюється у залежності від температури та часу ізотермічної витримки. У межах перехідної зони відбувається зміна вмісту елементів. Поблизу перехідних зон у СФЗ відбувається зміна вмісту хрому та нікелю. В той же час в залізі та їх сплавах вміст цих елементів збільшується. Останнє свідчить про те, що нікель та хром, які входять до складу самофлюсівного сплаву (табл. 3.1) дифундують у залізо. Збільшення часу та температури взаємодії сприяє утворенню більш широких проміжних прошарків на межі залізо (його сплави) – СФЗ.

На ширину проміжних зон, які утворюються під час взаємодії також впливає ступінь легованості заліза та вміст у ньому вуглецю.

Розчинність СФЗ, який є високолегованим сплавом [79], в сталях вища ніж сталей у СФЗ. Такі результати узгоджуються з відомими даними [80] про те, що розчинність металів та сплавів в інших сплавах зменшується зі збільшенням ступеня легованості останніх.

Проведення мікродюрOMETричних досліджень показало, що мікротвердість зони взаємодії між СФЗ та залізом (сталями) змінюється залежно від часу взаємодії. З віддаленням від межі поділу мікротвердість СФЗ зменшується в межах від 11 ГПа до 2 ГПа залежно від структури, що утворилась унаслідок взаємодії (рис. 3.18).

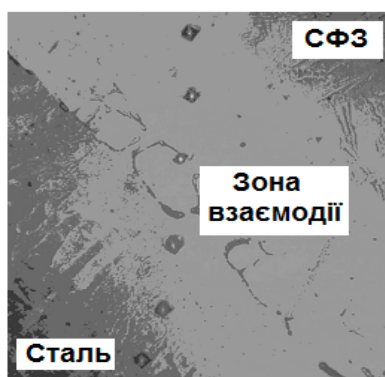
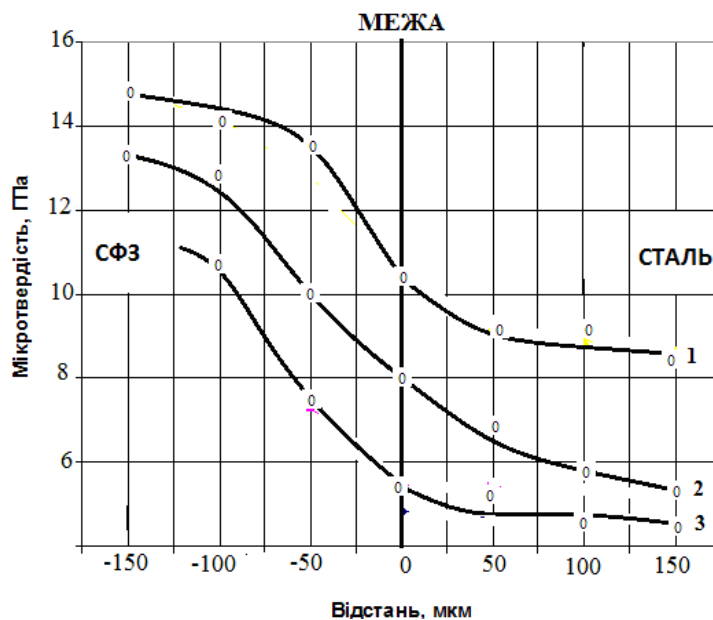


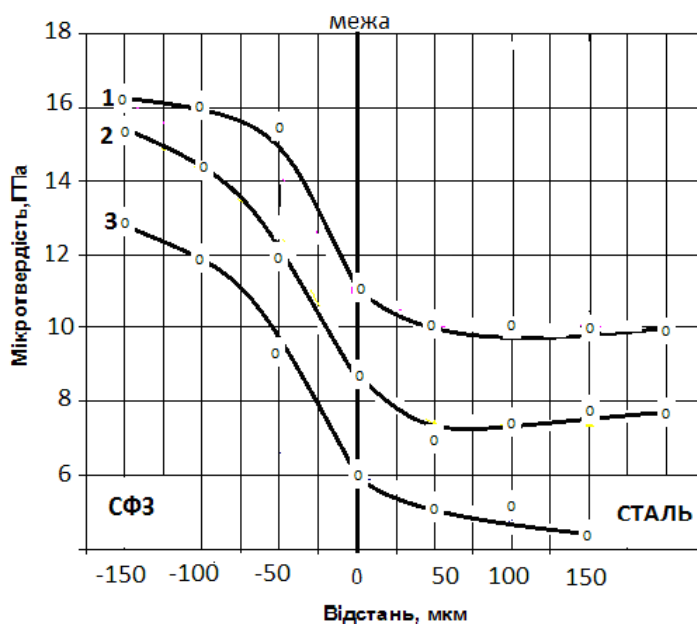
Рисунок 3.18 – Структура перехідної зони Сталь 3 – СФЗ (x200)

У наслідок взаємної розчинності відбувається зміна мікротвердості як сталей, так і СФЗ поблизу межі розподілу (рис. 3.19 – 3.20). Водночас зона зміни мікротвердості в сталях дещо більша ніж зона зміни мікротвердості СФЗ.



1 – Ст3 (1200 °C); 2 – Ст3(1150 °C); 3 – Ст3(1100 °C)

Рисунок 3.19 – Зміна мікротвердості на границі між Сталлю 3 та СФЗ



1 – Ст45 (1200 °C); 2 – Ст45(1150 °C); 3 – Ст45(1100 °C)

Рисунок 3.20 – Зміна мікротвердості на межі між Сталлю 45 та СФЗ

Наведені вище результати змочування розплавом СФЗ заліза та його сплавів, а також взаємодії між ними можна пояснити наступним. Під час дослідження впливу виду матеріалу основи, температури та часу ізотермічної витримки на кут змочування сталей, помічено, що вже за температури 1100 °С він менше 90 °. На кут змочування впливає вміст вуглецю та інших легувальних елементів в сталі, як результат мікроструктура та фазовий склад. Кут змочування збільшується зі збільшенням вмісту вуглецю та ступеня легування, особливо карбідотворюючих елементів. Що швидше за все пояснюється збільшенням кількості цементиту (Fe_3C) в структурі сталі. Крім того, вуглецева сталь вміщує приблизно від 0,25 до 1 % Mn. Який, розчиняючись у фериті, зміцнює його, крім того, він частково утворює карбід Mn_3C , що на структурі не відрізняється від цементиту і має погіршувати змочуваність. Звідси можна зробити висновок, що наявність в сталях як структурної складової карбідів дещо погіршує їх змочуваність розплавами самофлюсівного сплаву на основі заліза, що узгоджується з результатами дослідження змочуваності розплавами металів та сплавів твердих тугоплавких сполук [81].

Зі збільшенням температури кут змочування зменшується і за температури 1200 °С спостерігається практично повне змочування розплавом СФЗ досліджених сплавів заліза.

Наведені на рисунках 3.5 – 3.10 мікроструктури свідчать про утворення широкої зони взаємодії, що пов'язано зі здатністю матеріалів взаємодіяти між собою. Яка чергу залежить від величини хімічної активності компонентів, кількісно оцінити яку можна за вільною енергією в результаті хімічної реакції. А якщо реагуючі речовини знаходяться не в чистому вигляді, а в розчиненому стані, то їх здатність до взаємодії чи хімічна спорідненість, додатково визначається їх концентрацією в розчині (рис. 3.21). Так розчинність металів та сплавів в сплавах зменшується зі збільшенням ступеня легованості останніх.

Одним з найважливіших факторів, що визначають процес взаємодії між сплавами на основі заліза з різним вмістом легувальних елементів є дифузія. У

нашому випадку процеси дифузії можна охарактеризувати, як процеси вирівнювання концентрацій.

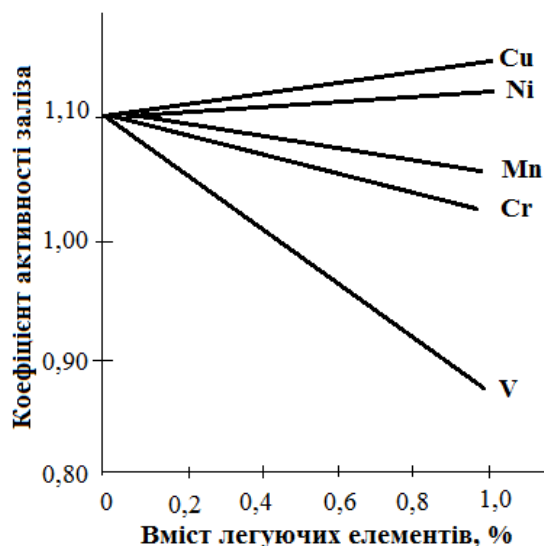


Рисунок 3.21 – Вплив легувальних елементів на коефіцієнт активності заліза

Дифузійні процеси відбуваються тим швидше, чим сильніше природа елемента, що дифундує, відрізняється від природи розчинника. Цей факт пояснюється тим, що спотворення силових полів у кристалі поблизу атома розчиненого елемента тим сильніше, чим різкіше природа елемента відрізняється від природи розчинника. Йде вирівнювання концентрації між більш легованим самофлюсівним сплавом на основі заліза та сталями і чавунами.

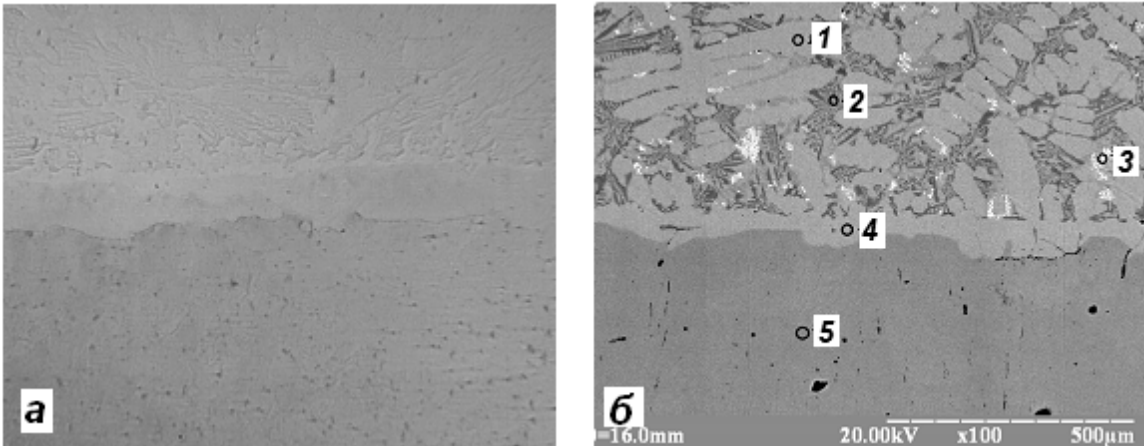
Як було відмічено вище під час взаємодії самофлюсівного сплаву на основі заліза із залізом та його сплавами відбувається зміна мікроструктури, з утворенням перехідного шару. Самофлюсівний сплав на основі заліза має евтектичну структуру [82]–[84], яка складається переважно з аустеніту легованого нікелем, хромом, вуглецем кремнієм та карбоборидів типу MeB_2 , які можуть бути ідентифіковані як $(Fe, Ni, Cr, Si)_2(B, C)$.

Під час взаємодії відбувається розчинення евтектичних структур з утворенням світлої феритної фази, яка є твердим розчином заліза та легувальних

елементів з СФЗ. Що погоджується з уявленнями І. І. Корнілова, який визначив сприятливу зону розчинності в межах 15 % (тобто приблизно 0,38 А) відхилень від атомного діаметра α -заліза. Таким чином, у фериті розчиняються в більшій або меншій мірі кремній, нікель, хром. що підтверджується хімічним аналізом перехідного шару (рис. 3.11–3.18, табл. 3.3), та результатами металографічних досліджень мікроструктур.

Легувальні елементи, розчиняючись у фериті, змінюють його властивості: підвищується його корозійну стійкість, твердість, межу міцності й текучості, тобто опір пластичній деформації, а також опір в'язкому руйнуванню.

Таблиця 3.3 – Склад фазових складових композиту Ст45 та СФЗ



a – оптична мікроскопія; *б* – електронна мікроскопія

Точка	Вміст елемента, %						
	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Cr	Si
1	2,94	81,09	–	–	15,38	0,16	0,43
2	–	88,32	–	2,67	7,59	1,26	0,16
3	–	45,87	–	47,98	4,09	1,87	0,19
4	0,65	91,42	0,42	–	6,82	0,42	0,27
5	–	98,5	0,5	–	0,46	0,42	0,12

Вплив легувальних елементів на механічні властивості фериту залежить від близькості їх до заліза в періодичній системі Менделєєва, від схожості будови електронних оболонок у них, а також від атомних об'ємів і різниці в кристалічних решітках.

У наслідок взаємної розчинності відбувається зміна мікротвердості, як сталей, так і СФЗ поблизу межі розподілу (рис. 3.19 – 3.20). Водночас зона зміни мікротвердості в сталях дещо більша ніж зона зміни мікротвердості СФЗ. Це свідчить, що розчинність СФЗ в сталях вища ніж сталей у СФЗ.

Розподіл мікротвердості близько межі фаз у КМ за участю заліза та його сплавів (сталей та чавунів) та СФЗ має пологий перехід через межу поділу фаз (як було зазначено вище, чітка межа між фазовими складовими у цих КМ відсутня). Мікротвердість полого зменшується від значень, які відповідають СФЗ до значень мікротвердості характерної для сталей та чавунів. Що пов'язано з розчиненням легувальних елементів СФЗ в сталях (таких, як Ni, Cr, Si). Вони змінюють властивості заліза, як зазначалось вище.

Висновки до розділу 3

1. Досліджені процеси змочування розплавами СФЗ заліза сталей та його сплавів. Встановлені залежності кута змочування від складу сплавів заліза та температурних та кінетичних параметрів. Збільшення температури і часу ізотермічної витримки сприяє покращенню змочуваності і уже за температури 1200 °С і часі ізотермічної витримки 15 – 30 хв практично всі досліджені сплави заліза повністю змочуються розплавами самофлюсівного сплаву на основі заліза. Збільшення ступеня легованості сталей карбідоутворюючими елементами погіршує їх змочуваність.

2. Вивчені процеси взаємодії між залізом та його сплавами і розплавом СФЗ. Встановлено, що мають місце процеси взаємодії між ними з утворенням перехідної зони на межі контакту зі структурами і фазовими складовими, розмір та склад яких залежать від умов взаємодії – температури та часу. В межах утвореної перехідної зони відбувається монотонна зміна властивостей (твердості). Останнє дозволяє зробити висновок, що змінюючи склад та умови отримання композиційних матеріалів можна отримувати їх з наперед заданою структурою і, як наслідок, необхідними властивостями.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. Степанчук А. Н. Взаимодействие расплавов самофлюсующихся сплавов с железом / А. Н. Степанчук, А. А. Демиденко, А. А. Клеков // Труды 5-й междунар. конф. “HighMatTech”. – К. : ИПМ НАНУ. – 2015. – С. 202.

2. Степанчук А. М. Змочування та взаємодія розплавів самофлюсівних сплавів заліза та його сплавів. / А. М. Степанчук, **О. А. Демиденко**, Л. М. Лопушанська // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах - 6», – Київ : 1 – 3 грудня 2016. – С. 106 – 109.

РОЗДІЛ 4

ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ КОМПАКТУВАННЯ ВИХІДНИХ ПОРОШКОВИХ СУМШЕЙ ПОРОШКІВ ЗАЛІЗА І САМОФЛЮСІВНИХ СПЛАВІВ

Як відомо [1], [2], в основі виготовлення виробів методом порошкової металургії лежать три основні операції. Це отримання порошків, їх пресування (формування) та спікання. Пресування порошків та їх наступне спікання називається компактуванням. Іноді ці операції об'єднуються, як це відбувається під час компактування гарячим пресуванням, гарячою штамповкою та просочуванням. В роботі передбачалось дослідження всіх цих методів для отримання виробів з композицій залізо – самофлюсівний сплав з метою визначення оптимального для отримання їх з максимальною щільністю і заданими службовими характеристиками. Використання всіх цих методів компактування для отримання порошкових виробів з заданими властивостями – щільністю, структурою, механічними та експлуатаційними властивостями необхідно вивчити вплив різноманітних факторів на формування цих характеристик. До таких факторів перш за все слід віднести склад матеріалу, властивості вихідних порошків, умови пресування та методи і умови спікання. Водночас серед умов, які впливають на кінцеві властивості матеріалів важливе значення має метод та якість змішування вихідних порошків у випадку, коли виготовляються композиційні матеріали, які складаються з двох і більше компонентів [85], [86]. Тому в роботі відповідно до її мети також проводилось дослідження цих процесів.

4.1. Дослідження процесів консолідації вихідних сумішей порошків заліза та самофлюсівних сплавів у середовищі водню

4.1.1 Вихідні матеріали. Отримання та їх характеристики

Згідно з поставленою метою в роботі досліджувались умови отримання порошкових композиційних матеріалів на основі заліза за участю самофлюсівних

сплавів. Як вихідні порошки використовували порошки заліза та порошки самофлюсівних сплавів на основі заліза (СФЗ) з метою визначення їх порівняльних характеристик і встановлення можливості заміни останніх дешевшими на основі заліза. Характеристики і перспективність використання самофлюсівних сплавів на основі заліза викладені нами в роботі [87] та в роботах [82–84].

Порошки заліза використовували марки ПЖР-3.200, отриманий методом розпилення розплавів та АНС – 29 шведської фірми Хоганес, які отримували розпилюванням залізівуглецевих розплавів водою.

Порошки самофлюсівних сплавів (СФС). Як зазначалось вище, перспективними для використання у складі композиційних матеріалів є самофлюсівні сплави на основі нікелю і заліза. Їх отримували розпилюванням спеціально приготованого розплаву азотом в спеціальних установках для отримання порошків металів та сплавів розпилюванням газом конструкції ІЗ НАНУ. Склад та характеристики порошків наведено в таблицях 4.1 – 4.2.

Таблиця 4.1 – Склад порошків заліза та СФЗ

Порошок	Вміст елементів, %										
	Fe	Ni	Si	B	C	Cr	Mn	Cu	P	O ₂	Інші
Заліза ПЖР-3.200	Осн.		0,05		0,05		0,11		0,02	0,36	S – 0,02
Заліза (Хоганес)	Осн.	1,00	–	–	0,9	–	–	2,49	0,1	–	S – 0,2 Mo – 0,3
СФЗ КПШ-2	Осн.	20–40	1,0–3,0	2,0–4,5	0,8–2,0	3,5–10	0,5–1,5	2,0–8,0	0,4–0,8	0,05	

До основних властивостей самофлюсівних сплавів слід віднести низьку температуру плавлення за наявності зони “ліквідус – солідус”, високу твердість та зносостійкість, жароміцність та жаростійкість, стійкість у багатьох агресивних середовищах. Перераховані властивості сплавів забезпечуються наявністю в них таких легувальних елементів, як хром, бор, силіцій, вуглець. Введення до складу

СФЗ марганцю, міді та фосфору сприяє підвищенню триботехнічних властивостей покриттів та знижує температуру плавлення сплавів.

Таблиця 4.2 – Властивості вихідних порошків

Порошок	Насипна щільність, $г/см^3$	Текучість, $г/с$	Середній розмір частинок, мкм
Заліза (БКЗ) ПЖР-3.200	2,71	32	80
Заліза (Хоганес)	3,2	16	120
СФЗ КПІ-2	3,8	56	86

Властивості СФЗ багато у чому пов'язані з їх структурою. Так сплави, які вміщують 8,0 – 20,0 % хрому та 1,5 – 4,5 % бору мають трифазну структуру: твердий розчин, бориди нікелю та хрому. Під час легування сплавів силіцієм останній не створює самостійних фазових складових і входить до твердих розчинів. Силіцій збільшує активність хрому в твердих розчинах, що завдячує утворенню його боридів і за наявності в складі сплавів вуглецю – карбідів хрому. Вуглець в сплавах системи нікель–хром–кремній–бор знаходиться переважно в складі карбідів хрому та інших карбідоутворюючих елементів. Таким чином, по структурі СФЗ на основі нікелю являють собою композиційні матеріали з легуваною нікелевою матрицею та зміцнюючими її карбідними та боридними фазами.

Найбільш повно дослідження процесів отримання та властивостей самофлюсівних сплавів на основі заліза (СФЗ) проведено в роботах А. М. Степанчука та О. О. Нечипоренка в НТУУ «КПІ» [88], [89]. Розроблено СФЗ марок СФЗ-КПІ-1, СФЗ-КПІ-2, СФЗ-КПІ-3. Ці сплави мають властивості, які співрозмірні з властивостями самофлюсівних сплавів на основі нікелю. Властивості сплавів (твердість, зносостійкість, структура, температура плавлення та інше) залежить від їх складу. Залежність твердості та зносостійкості СФЗ від складу згідно А. М. Степанчуку та О. О. Нечипоренко [88] може бути представлена за допомогою рівнянь регресії:

$$Y_1 = 45 - 3,1X_1 - 0,4X_2 + 6,6X_3 - 1,9X_4 + 6,1X_5,$$

$$Y_2 = 0,42 + 0,0025X_1 + 0,025X_2 + 0,05X_3 + 0,015X_4 + 0,045X_5,$$

де Y_1, Y_2 – твердість та зносостійкість сплаву;

X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 – вміст нікелю, хрому, бору, кремнію та вуглецю в сплаві відповідно.

У самофлюсівних сплавах на основі заліза найбільш суттєво впливає на величину твердості та зносостійкості бор, вуглець та нікель [87]–[89]. Водночас збільшення вмісту бору та вуглецю призводить до збільшення твердості та зносостійкості, а нікелю – до зменшення твердості. Варіюючи вмістом легувальних елементів, можна отримати необхідну структуру сплавів, які мають задану твердість та зносостійкість для роботи у відповідних умовах. Так, сплави, які містять (мас. %): бору – 3,0 – 4,0; вуглецю – до 2,0; кремнію – 2,0 – 3,0; нікелю – 20,0 – 30,0, мають дрібно зернисту структуру, твердість – 50 – 55 HRC та відносну зносостійкість 0,6 – 0,75. Введення до складу сплавів до 10 відсотків хрому призводить до збільшення твердості до 60 – 62 HRC за відносної зносостійкості 0,8. Як відмічалось вище, важливе значення для самофлюсівних сплавів, які призначені для створення порошкових матеріалів спіканням у присутності рідкої фази або просочуванням має їх температура плавлення, бо вона визначає технологічні параметри спікання. СФЗ мають температуру плавлення в межах 1070 – 1200 °C [82], [84]. Водночас у сплавах, які не містять фосфор і мідь, температура плавлення вища. Введення цих елементів до складу сплавів знижує їх температуру плавлення на 80 – 100 °C. Найбільш низьку температуру плавлення мають сплави, які містять 4,0 – 5,0 мас. % міді та 0,4 – 0,5 мас. % фосфору із мінімальним вмістом хрому – 4,0 – 5,0 мас. %. Збільшення вмісту хрому в сплавах, як таких, що містять фосфор та мідь, так і без них, призводить до збільшення температури плавлення, що зумовлено властивостями хрому та його сполук. Останні більш тугоплавкі, ніж залізо та його сполуки з бором та вуглецем.

4.1.2 Дослідження процесів приготування вихідної шихти

Як зазначалось вище, в роботі передбачалось дослідження процесів отримання порошкових композиційних матеріалів на основі заліза легованого самофлюсівними сплавами. Водночас однією з задач роботи було встановлення впливу вмісту самофлюсівного сплаву на процеси компактування виробів та їх властивості. Для цього досліджувались композиції на основі заліза вмістом самофлюсівних сплавів 10, 20, 30 мас. %. Характеристика вихідних шихт наведена у таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 – Склад вихідних шихт

Шихта	Склад	Вміст, мас. %	Щільність, г/см ³	Адитивна щільність, г/см ³
1	Порошок заліза	90	7,80	7,813
	Порошок СФЗ КПІ – 2	10	7,92	
2	Порошок заліза	80	7,80	7,824
	Порошок СФЗ КПІ – 2	20	7,92	
3	Порошок заліза	70	7,80	7,834
	Порошок СФЗ КПІ – 2	30	7,92	

Важливе значення під час отримання порошкових багатокомпонентних матеріалів має якість змішування вихідних порошків. У роботі досліджувався вплив методу змішування на якість змішування. Змішування проводили в планетарному, кульовому та двох конусному змішувачі діючий макет якого був розроблений та виготовлений під час виконання роботи.

Як характеристику якості змішування використовували відсоткове відхилення вмісту елементів від розрахункового. Вміст елементів визначали за допомогою аніматора хімічного складу. Для цього з шихти, отриманої з використанням різних методів та режимів змішування пресували зразки на гідравлічному пресі за тиску пресування 700 МПа діаметром 16 мм та висотою 10 мм. На

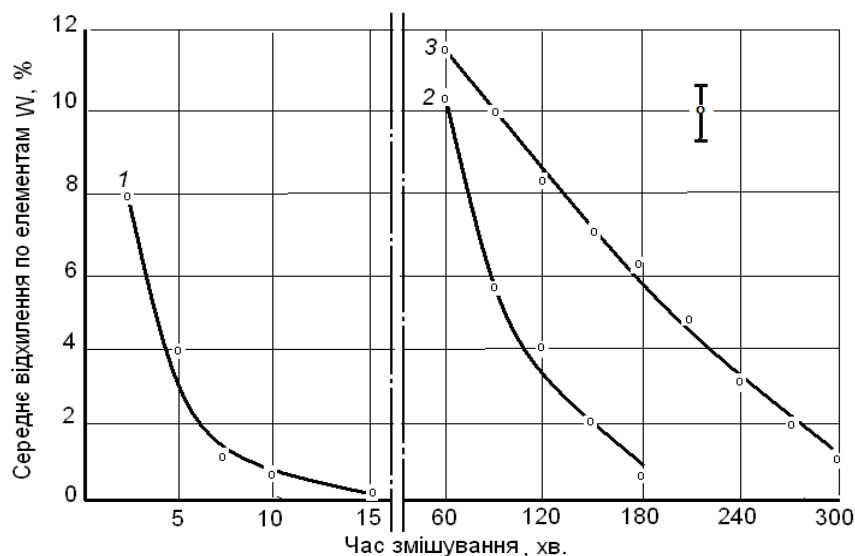
приладі визначали вміст заліза в 10 точках та визначали відхилення (W) отриманих значень від розрахункових у відсотках за формулою:

$$|W| = \frac{M_1 - M_2}{M_1} 100\%,$$

де M_1 – розрахунковий вміст елементу;

M_2 – визначений вміст елементу

Вивчався вплив методу та часу змішування на якість змішування. Отримані результати наведені на рисунку 4.1.



1 – планетарний млин; 2 – кульовий млин; 3 – двох конусний млин

Рисунок 4.1 – Залежність якості змішування від часу в різних млинах

Як видно з отриманих результатів, найбільша якість змішування спостерігається під час використання змішування в планетарних млинах. Водночас одночасно відбувається подрібнення частинок порошків складових матеріалів. Середній розмір компонентів шихти складав 50 – 80 мкм. Якість змішування збільшується зі збільшенням часу. Практично однорідна шихта отримується за часу змішування 15 хв.

Подібні результати отримані під час дослідження процесів змішування в кульовому млині за його роботи в режимі перекочування та ступені завантаження 40 %. Але максимальна ступінь змішування досягається тільки під час змішування – розмелювання протягом 3 годин. Водночас як і у випадку змішування в планетарному млині відбувається подрібнення частинок вихідних порошків з отриманням у кінцевому випадку середнього розміру частинок компонентів шихти 100 – 120 мкм.

Виходячи з того, що компоненти вихідної шихти (порошки заліза та самофлюсівних сплавів) мало відрізнялись за розміром та щільністю були проведені дослідження по в'ясненню можливості отримання гомогенних шихт з матеріалів, які досліджувались в роботі в двох конусному млині (рис. 4.1, 3). Встановлено що максимальна якість змішування відбувається за часу змішування 4 – 5 годин

. Водночас практично не спостерігається подрібнення частинок вихідних порошків і середній їх розмір спів розмірний з середнім розміром вихідних порошків – 120 – 180 мкм.

4.1.3 Дослідження процесів компактування композиційних матеріалів з композицій залізо – самофлюсівний сплав на основі заліза

В роботі досліджувався вплив складу вихідної шихти на процес її ущільнення. Процес пресування проводили в циліндричних прес-формах з внутрішнім діаметром матриці 1,1 см, 1,6 см, 2,5 см. Пересували зразки методом двостороннього пресування, який забезпечує рівномірний розподіл щільності по висоті [43]. З отриманої суміші порошків заліза і самофлюсівного сплаву отриманої за оптимально встановленим роботі пресували зразки. Наважку розраховували згідно з методикою наведеній в роботі [44].

$$G = V_n \gamma_k (1 - f) K$$

де $V_{\text{п}}$ – заданий об'єм виробу;

K – коефіцієнти, що враховують втрати порошку та компонентів шихти в процесі виготовлення виробу (K приймали рівним 1,02)

$\gamma_{\text{к}}$ – теоретична щільність (густина) матеріалу. Для суміші $\gamma_{\text{к}} = \gamma_{\text{к}}^{\text{сер}}$ яку визначали за формулою адитивності [44];

K – коефіцієнти, що враховують втрати порошку та компонентів шихти в процесі виготовлення виробу (K приймали рівним 1,02).

Пресування проводили з використанням гідравлічного преса за тисків пресування 300, 400, 500, 700, 800, 1000 МПа.

Після пресування проводилось визначення характеристик зразків. Для цього визначались вага та розміри зразків, розраховувався їх об'єм, щільність, відносна щільність, пористість, відносний об'єм. Водночас використовувались методики згідно з роботою [44].

В роботі досліджувався вплив тиску пресування на щільність, відносну щільність та пористість пресовок. Результати досліджень наведені у таблицях 4.4 – 4.6 та рисунках 4.2 – 4.5.

Таблиця 4.4 – Характеристики зразків спресованих з шихти (Порошок заліза – 90 мас. %; порошок СФЗ (КП-2) – 10 мас. %)

Тиск пресування, МПа	Щільність, г/см ³	Відносна щільність, %	Пористість, %
1	2	3	4
300	6,017	77,14	22,86
400	6,22	79,74	20,26
500	6,61	84,74	15,26
500	6,55	83,97	16,03
700	6,92	88,72	11,28
700	6,87	88,08	11,92
800	7,11	91,15	8,85

Продовження таблиці 4.4

1	2	3	4
800	7,03	90,13	9,87
1000	7,06	90,51	9,49

Таблиця 4.5 – Характеристики зразків спресованих з шихти (Порошок заліза – 80 мас. %; порошок СФЗ – 20 мас. %)

Тиск пресування, МПа	Щільність, $г/см^3$	Відносна щільність, %	Пористість, %
300	5,95	68,39	31,61
400	6,32	81,03	11,97
500	6,19	79,36	20,64
500	6,4	82,05	17,95
700	6,49	83,21	16,79
700	6,88	88,21	11,79
800	6,87	88,08	11,92
800	6,57	84,23	15,77
1000	7,03	90,13	9,87

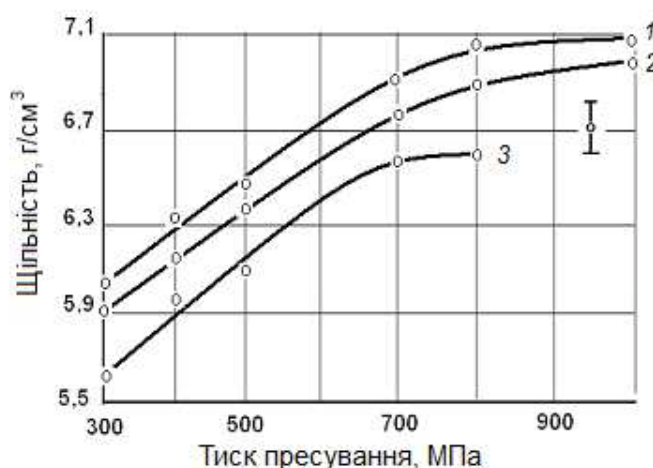
Таблиця 4.6 – Характеристики зразків спресованих з шихти (Порошок заліза – 70 %; порошок СФЗ – 30 мас. %)

Тиск пресування, МПа	Щільність, $г/см^3$	Відносна щільність, %	Пористість, %
1	2	3	4
300	5,65	72,43	27,57
300	5,70	73,08	26,92
400	6,02	77,14	22,86

Продовження таблиці 4.6

500	6,06	77,72	22,28
500	6,28	80,51	19,49
700	6,62	84,87	15,13
800	6,62	84,87	15,13
800	6,74	86,41	13,59

За отриманими результатами будували графічні залежності щільності від тиску пресування, які наведені на рисунку 4.2.



1 – 10 % ; 2 – 20 % ; 3 – 30 %

Рисунок 4.2 – Залежність відносної щільності пресовок з різним вмістом СФЗ (мас. %) від тиску пресування

4.1.4 Аналітичний опис процесу пресування порошкових шихт за участю порошоків самофлюсівного сплаву та заліза

Визначення залежності щільності пресовки від тиску пресування має практичне значення. Знаючи цю залежність, можна розрахувати тиск, необхідний для одержання заданої щільності та інших властивостей пресовки. Крім того,

оптимальний тиск необхідно знати за розрахунку і конструюванні прес-форм для пресування конкретного виробу та для вибору відповідного пресу.

Існує декілька теорій пресування та достатня кількість рівнянь, що описують процес пресування тих чи інших матеріалів. Це, перш за все, рівняння Ждановича Г. М. [90], Штерна М. Б. [91]–[93], Бальшина М. Ю. [94], Рудя В. Д. та інших, аналіз яким надається в роботах [95] Згідно з цими теоріям всі відомі рівняння пресування умовно можна поділити на три групи – емпіричні, напівемпіричні та рівняння, які максимально враховують вплив різноманітних явищ на процес ущільнення.

Більшість з них отримано емпіричним шляхом – обробкою експериментальних даних. Такі рівняння з достатньою точністю описують процеси пресування лише тих порошків і за тих умов, для яких були отримані дані. Теоретичних рівнянь, виведених на основі фізичних явищ, що супроводжують процес ущільнення, значно менше. У зв'язку з тим, що вплив цих явищ на процес пресування складний та багатогранний, область використання теоретично одержаних рівнянь залежить від точності прийнятих вихідних передумов.

Для опису процесу пресування матеріалів середньої пластичності можна використати рівняння М. Ю. Бальшина, які були отримані на основі спрощеної моделі ущільнення порошкового тіла [13].

Перше рівняння Бальшина має вигляд:

$$\lg P = -L(\beta - 1) + C,$$

де L – константа (фактор пресування), яка може бути визначена з рисунка, як тангенс кута нахилу α прямої до осі абсцис;

β – відносний об'єм ;

C – константа, яка дорівнює P_{max} і може бути визначена графічно (рис. 4.3).

P_{max} це тиск, за якого досягається стовідсоткова щільність пресовки ($\beta = 1$). У першому наближенні P_{max} дорівнює критичній напрузі, або твердості по Мейєру: $P_{max} = \sigma_{кр} = H_M$.

Графічно це рівняння може бути представлено залежністю, яка показана на рисунку 4.3 [13].

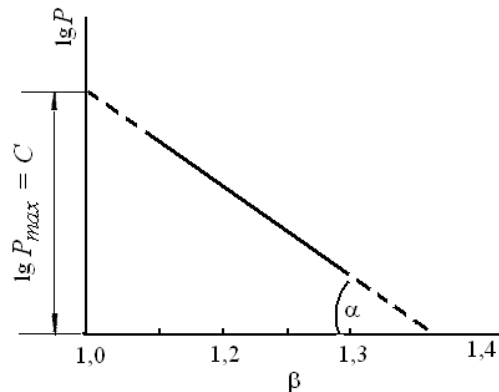


Рисунок 4.3 – Графічна залежність $\lg P$ від β згідно з першим рівнянням М. Ю. Бальшина

Вищою точністю під час опису процесу пресування в широкому інтервалі тисків відрізняється емпіричне рівняння, запропоноване Н. Ф. Куніним і Б. Д. Юрченко [13],[96]. Це рівняння було отримано математичною обробкою великої кількості експериментальних даних під час ущільнення пластичних і крихких порошків. Вони пропонують задаватися коефіцієнтом пресування

$$K = \frac{d\gamma}{dP},$$

де $d\gamma$ – збільшення щільності пресовки зі збільшенням тиску пресування на величину dP .

Автори отримали рівняння пресування:

$$\gamma = \gamma_{np} - \frac{K_0}{\alpha} e^{-\alpha P}$$

де γ_{np} – умовна гранична щільність, г/см³;

K_0 – початковий коефіцієнт пресування, г/(кг.см);

α – коефіцієнт втрати здатності до стискання, см²/кг.

Умовна гранична щільність γ_{np} дорівнює тій щільності, яка досягається за нескінченно великому тиску. Не дивлячись на те, що γ_{np} визначається екстраполяцією, вона достатньою мірою показує властивості матеріалу, що пресується.

При розрахунках процесу пресування необхідно знати значення постійних α , K_0 і γ_{np} . Один зі шляхів їх визначення – складання системи трьох рівнянь з трьома невідомими. Для цього за експериментальними даними визначають щільність пресовок за трьох тисків. Рішення цих рівнянь дає шукані величини. Для визначення постійних рівнянь також можна використовувати графічний спосіб. Для цього на основі експериментальних даних будують графік у координатах $\lg K - P$ і з нього визначають коефіцієнт втрати здатності до стискання:

$$\alpha = -\frac{d \lg K}{dP} = \frac{1}{K} \frac{dK}{dP}$$

Знаючи α і P визначають величину $e^{-\alpha P}$ і будують графічну залежність в координатах $\gamma - e^{-\alpha P}$ (рис. 4.4).

Якщо тиск і густина у випробуваннях відповідають області пластичного пресування, то всі крапки знаходитимуться на одній прямій. Продовження цієї прямої до перетину з віссю ординат дає значення γ_{np} .

Тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис рівний відношенню $\frac{K_0}{\alpha}$. Знаючи α , знаходимо K_0 . Точність визначення констант підвищується зі збільшенням кількості випробувань.

Розглянуте рівняння Н. Ф. Куніна і Б. Д. Юрченко описує з достатнім ступенем точності процес пресування тільки тих порошків, для яких воно було виведене, що є істотним недоліком.

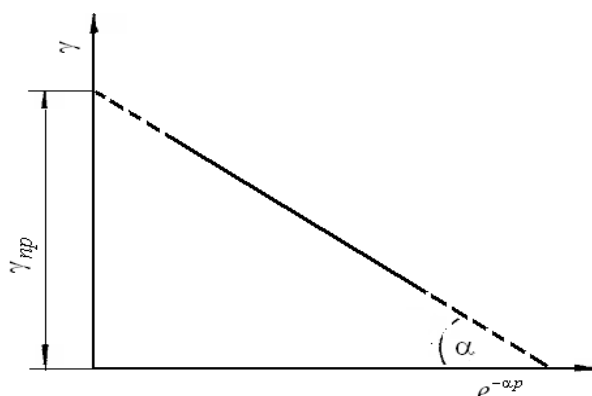


Рисунок 4.4 – До визначення постійних. Залежність щільності від величини $e^{-\alpha P}$

Більш універсальні рівняння, які отримані з використанням моделей порошкових тіл, які більш точно описують їхній стан у різні періоди пресування. Такі моделі можуть бути розроблені під час використання для опису стану порошкових тіл методів статистичної механіки. До таких рівнянь відносяться рівняння Г. М. Ждановича [96], [90]. Оскільки пресування – складний процес пружно-пластичної деформації великої кількості частинок, за якого відносне розташування часток і картина їхньої пружної взаємодії безперервно змінюються, виведення рівняння пресування Г. М. Жданович обґрунтовує не на деформації одинарного шару, а на поводженні такої частини об'єму порошкового тіла, що характеризує й зберігає всі фізичні властивості даного тіла, що перебуває під тиском.

Процес пресування порошкового тіла розглядається як процес пружно-

пластичного деформування деякого умовно суцільного тіла, що в процесі деформації зміцнюється й змінює свої розміри. Г. М. Жданович, вважаючи що матеріал у зоні контакту часток перебуває в напруженому стані близькому до граничного, і використовуючи умови гранично напруженого стану, теоретично визначає значення контактного тиску, а потім з урахуванням контактної тертя застосовує метод інтерполяційного спрощення й одержує рівняння, що описують процес пресування у широкому інтервалі тисків.

Виходячи з рішення контактної задачі на підставі уявлень про деформаційний механізм ущільнення порошкового тіла він отримує рівняння [96]:

$$P = P_k \frac{\theta^n - \theta_0^n}{1 - \theta_0} = P_k \frac{(\beta_0^n - \beta^n)}{\beta^n (\beta_0^n - 1)},$$

або відносно

$$\theta = \theta_0 \left[1 + (\beta_0^n - 1) \frac{P}{P_k} \right]^{\frac{1}{n}},$$

де P – тиск пресування;

P_k – тиск витікання матеріалу під час видавлювання;

θ – відносна щільність;

θ_0 – початкова відносна щільність;

β – відносний об'єм;

β_0 – початковий відносний об'єм;

n – показник пресування, який для багатьох матеріалів середньої пластичності може дорівнювати 4.

З урахуванням впливу зовнішнього тертя (тертя об стінки прес-форми):

$$P_0 = P_k e^{\frac{A \cdot h}{h_k}} \frac{\left[\left(\frac{h_0}{h} \right)^n - 1 \right]}{\left[\left(\frac{\gamma_M}{\gamma_0} \right)^n - 1 \right]}$$

або відносно h

$$h = h_0 \sqrt{\frac{P_k e^{\frac{A \cdot h}{h_k}}}{\left[P_k e^{\frac{A \cdot h}{h_k}} + \left(\left(\frac{\gamma_M}{\gamma_0} \right)^n - 1 \right) \right] P_H}}.$$

У цих рівняннях

$$A = \frac{\xi_3 L_3 + \xi_{\text{вн}} L_{\text{вн}}}{S_H} f_{\text{вн}} h_k$$

де $\xi_3, \xi_{\text{вн}}$ – коефіцієнт бічного тиску відповідно на зовнішню і внутрішню бічну поверхню пре совки (додаток ξ_a пропадає у разі відсутності останньої);

$L_3, L_{\text{вн}}$ – довжина параметрів або контурів відповідно зовнішньої і внутрішньої бічних поверхонь пресування;

$f_{\text{вн}}$ – коефіцієнт зовнішнього тертя пресування об стінки прес-форми;

S_H – номінальна площа перетину пресування. Величина $A = \text{const}$, проте, якщо одна з величин $S \neq \text{const}, L_3, L_{\text{вн}} \neq \text{const}$, то і $A \neq \text{const}$.

Для завершального використання рівняння необхідно експериментально визначити значення n та P_k . Для цього можна використати методики викладені в [13], [96].

До сучасних напрямів в теорії пресування слід віднести теорії, засновані на континуальних уявленнях, відповідно до яких порошок і пористі тіла розглядаються як суцільні середовища. Вони не описують деформацію окремих частинок і характер взаємодії між ними, оскільки в рамках континуальних уявлень під час ущільнення порошкових тіл розв'язується та ж задача, що і під час обробки металів тиском.

Так, за М. Б. Штерном [91]–[93] порошкові насипки та пресовки можуть бути віднесені до суцільних середовищ. Водночас пористе тіло розглядається як таке, що складається з окремих елементів, які за розмірами істотно менші даного об'єму, але значно більші середнього розміру частинок порошку. Ці елементи називаються представницькими. Кожний з таких елементів в порошковому тілі характеризується певною пористістю.

Відповідно до гіпотези суцільності представницькі елементи передбачаються настільки малими, що повністю заповнюють даний об'єм і ототожнюються з точками відповідного суцільного середовища. Водночас такі властивості як щільність, напруження, деформації, швидкості деформації і інші характеристики, які визначаються методами механіки суцільного середовища, приймаються усередненими по вказаних елементах.

За Штерном М. Б. під час встановлення закономірностей ущільнення пористих тіл може бути вибрана модель пластично ущільнюваного матеріалу з гладкою поверхнею навантаження з використанням гіпотези Бельтрамі [93]. Згідно з якою матеріал переходить в пластичний стан лише після того, як робота пружної деформації досягне певного значення. Під дією прикладених ззовні навантажень між дотичними елементами порошкового тіла відбувається силова взаємодія, внаслідок чого в кожному з них виникає напружено-деформований стан.

Для даної моделі порошкових тіл під пластичною деформацією може матися на увазі також процес переміщення частинок щодо один одного, тоді як вони взагалі не деформуються.

Теорія пластичності середовищ, що стискаються, також дозволяє визначити щільність кожного елемента у будь-який момент деформації. Крім того,

методами даної теорії допускається також визначення залишкової деформації твердої фази, усередненої усередині елемента.

Викладені основи теорії деформації порошкових тіл М. Б. Штерн використовує для встановлення залежності між щільністю і тиском під час ущільнення порошкових тіл [92].

У зв'язку з тим, що в практиці порошкової металургії найпоширенішим методом обробки тиском порошкових тіл є ущільнення в жорстких циліндричних матрицях, як схема ущільнення порошкового тіла може бути розглянута схема, зображена на рисунку 4.5.

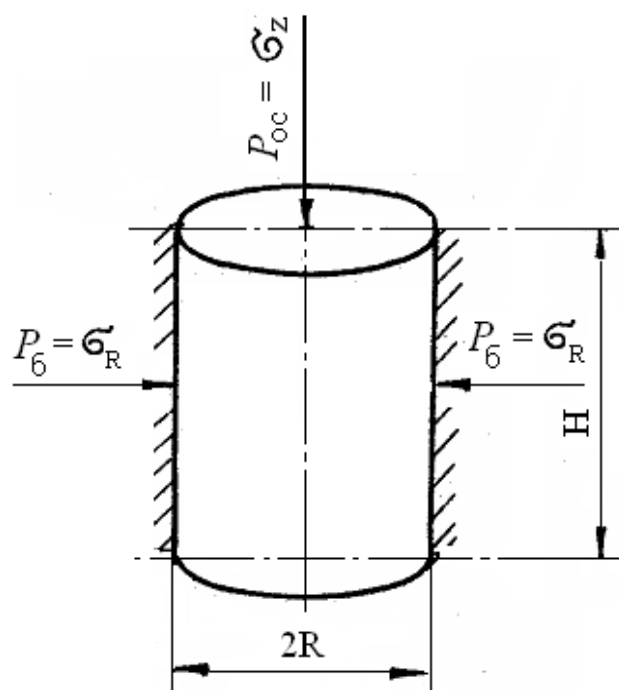


Рисунок 4.5 – Схема ущільнення порошкового тіла по М. Б. Штерну

Зв'язок між тиском пресування і щільністю пресовки у цьому випадку має такий вигляд [92]:

$$P_{oc} = \sigma_z = \frac{2}{3} k \frac{(1-f)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{f}},$$

де k – для пористих тіл величина, рівна межі текучості матеріалу частинок порошку, помноженій на $\sqrt{\frac{2}{3}}$, а для порошоків – коефіцієнт, визначуваний експериментально;
 f – пористість.

Аналіз рівнянь пресування, характеристика яких наведена вище дозволяє зробити висновок, що для аналітичного опису процесів пресування порошкових матеріалів, що досліджувались в роботі придатні всі рівняння. Це зумовлено тим, що ущільнюються матеріали, які є пластичними.

Для аналітичного опису процесів ущільнення наших матеріалів використовуємо найпростіше рівняння М. Ю. Бальшина. Для його використання під час опису процесу ущільнення, як було зазначено вище, необхідно визначити сталі рівняння l та lgP_{max} (С) відповідно до наших матеріалів.

Для визначення сталих використовуємо графічний метод. Для цього за експериментальними даними наведених в таблицях 4.5 – 4.6 визначаємо відносний об'єм пресовок β та величини, які входять до рівняння і заносимо до таблиці 4.7.

За отриманими даними згідно з методикою викладеної вище будували графічну залежність у координатах $lgP = \beta$ (рис. 4.4). З графіка визначаємо l та lgP_{max} , які для випадку пресування композицій заліза і самофлюсівного сплаву на основі нікелю наведені у таблиці 4.7.

Розраховані за цими рівняннями значення відносної щільності наведені у таблиці 4.7. рівняння експериментальних значень та теоретичних (розрахованих згідно з рівняннями) показує, що не всі їх значення лежать у межах довірчого інтервалу, який визначали згідно з методикою викладеної в роботі [51], становив 0,9 %. Так, для опису процесів пресування порошоків композиції 90 мас. % Fe + 10 мас. % СФЗ можна застосовувати тільки в інтервалі тиску 500 – 1000 МПа, для композицій 80 мас. % Fe + 20 мас. % СФЗ і 70 мас. % Fe + 30 мас. % СФЗ – в інтервалі 700 – 1000 МПа. Останнє свідчить про те, що в цих інтервалах тисків

основі процесів ущільнення в основному лежить пластична деформація. Про це також свідчить те, що інтервал прийнятних тисків зменшується зі збільшенням твердої складової самофлюсівного сплаву у композиції.

Таблиця 4.7 – Результати дослідження придатності рівняння пресування за М. Ю. Бальшином

Матеріал	Тиск, МПа	lgP	Відносна щільність, %		Відносний об'єм, β	Постійні рівняння	
			1	2		l	lgP_{max}
90 мас. % Fe+ +10 мас.% СФЗ	300	2,4771	77,49	78,61	1,2721	0,923	3,1
	500	2,6990	85,10	85,31	1,1722		
	700	2,8451	89,62	89,49	1,1174		
	800	2,9031	91,97	91,97	1,0873		
	1000	3,0000	92,16	92,15	1,0852		
80 мас. % Fe+20 мас. %СФЗ	300	2,4771	77,17	78,06	1,2811	0,878	2,9
	500	2,6990	84,09	85,08	1,1754		
	700	2,8451	88,66	88,94	1,1244		
	800	2,9031	91,49	91,48	1,0931		
	1000	3,0000	92,97	92,97	1,0757		
70 мас. % Fe + 30 мас. % СФЗ	300	2,4771	77,27	78,09	1,2806	0,806	2,72
	500	2,6990	83,56	84,14	1,1885		
	700	2,8451	87,94	88,32	1,1323		
	800	2,9031	90,34	90,33	1,1070		
	1000	3,0000	92,52	92,52	1,0809		

1 – за експериментальними даними; 2 – розрахункова за рівнянням (теоретична)

За визначеними даними записуємо рівняння, які для нашого випадку мають вигляд:

$$- \text{для КМ 90 мас. \% Fe} + 10 \text{ мас. \% СФЗ} - \lg P = -0,926(\beta - 1) + 3,1;$$

$$- \text{для КМ 80 мас. \% Fe} + 20 \text{ мас. \% СФЗ} - \lg P = -0,878(\beta - 1) + 2,9;$$

$$- \text{для КМ 70 мас. \% Fe} + 30 \text{ мас. \% СФЗ} - \lg P = -0,806(\beta - 1) + 2,72;$$

Виходячи з результатів дослідження процесів ущільнення, оптимальним тиском пресування є тиск 700 – 900 Мпа. Отримані результати по дослідженню процесів пресування порошкових композицій Fe – СФЗ можуть бути пояснені наступним. Як було відмічено вище, під час вивчення процесів ущільнення порошкових шихт різного складу було встановлено, що на їх ущільнюваність, за інших рівних умов, впливає склад шахти. У нашому випадку це суміші порошків заліза та самофлюсівного сплаву у співвідношеннях: 90 мас. \% Fe + 10 мас. \% СФЗ; 80 мас. \% Fe + 20 мас. \% СФЗ; 70 мас. \% Fe + 30 мас. \% СФЗ. Як видно з рисунків 4.3 – 4.4 для обох композицій найменшу ущільнюваність має шихта, яка складається з 70 мас. \% заліза та 30 мас. \% самофлюсівного сплаву. Шихта яка містить 90 мас. \% Fe + 10 мас. \% СФЗ має вищу ущільнюваність. Отримані результати в наших роботах [76], [97], [98] можна пояснити наступним. Згідно [13], [96], процес ущільнення відбувається у декілька стадій.

На першій стадії ущільнення порошку відбувається структурна деформація – руйнування арок і містків, що утворюються під час насипання порошку, і заповнення пусток. Цей процес супроводжується відносним переміщенням частинок і щільнішим їх укладанням без помітної деформації.

Після укладання частинок до найщільнішої упаковки починається друга стадія ущільнення. Вона супроводжується пружною і пластичною деформацією або крихким руйнуванням частинок. Деформація спочатку локалізується у контактних ділянках. Водночас пластичній деформації або крихкому руйнуванню передуює пружна деформація. Зняття навантаження в межах пружної деформації (досягнення межі пружності матеріалу, який ущільнюється), може призвести до розширення деформованих об'ємів частинок у разі незначних сил тертя між порошком і стінками прес-форми і між частинками порошку. Як правило, після

такого ступеню ущільнення, вилучені з прес-форми пресовки не зберігають свою форму і розсипаються, тобто наявність пружної деформації частинок не призводить до ущільнення. На цій стадії ущільнення відбуватиметься тільки за досягнення на контактних ділянках напружень, що перевищують межу текучості (для пластичних матеріалів) і межу міцності (для крихких матеріалів). За досягнення на контактних ділянках напружень, що перевищують межу текучості матеріалу, який ущільнюється, починається їх пластична деформація. Остання супроводжується збільшенням контактної поверхні. За постійного зовнішнього тиску збільшення контактної поверхні супроводжується зменшенням напружень в місцях контакту і, коли вони стають рівними межі текучості, пластична деформація і ущільнення припиняються. Для вищого ступеня ущільнення необхідно підвищувати зовнішні навантаження. Як правило під час деформації матеріал зміцнюється, тому подальше збільшення навантаження призводитиме до пластичної деформації матеріалу не безпосередньо в місцях контакту, а в шарах, прилеглих до зміцнених шарів. Коли пластична деформація охоплює весь об'єм частинок, подальше ущільнення супроводжуватиметься деформацією зміцненого матеріалу, що також вимагає великих зовнішніх зусиль.

Процес пластичної деформації на кінцевих стадіях другого етапу ущільнення супроводжується видавлюванням матеріалу частинок в пори. Під час цього цього частинки і їх виступи згинаються і переплітаються між собою, що також призводить до збільшення міцності пресовок.

На процес ущільнення також впливає форма частинок, особливо на стадії ущільнювання порошків на стадії структурної деформації. У цьому випадку ущільнюваність порошків з більш розвиненою поверхнею частинок погіршується. На стадії пластичної деформації на процес ущільнення, за інших рівних умов, також впливає розмір частинок порошку, від якого залежить об'єм пустот, які повинні заповнюватись за рахунок об'ємної деформації частинок. Враховуючи викладене, у нашому випадку отримані дані можна пояснити впливом на процес ущільнення матеріалів, що досліджувались згаданих факторів. Найбільшу ущільнюваність має матеріал, яких містить 90 мас. % Fe + 10 мас. % СФЗ,

що може бути зумовлено вищою її інтегральною пластичністю у порівнянні з матеріалами, які містять більший вміст самофлюсівних сплавів, які мають високу твердість. Останнє зменшує ступінь пластичної деформації матеріалу, яка є відповідальною за формування щільності на другій стадії ущільнення.

Проведення аналізу результатів дослідження ущільнення порошкових матеріалів на основі заліза, легованого СФЗ також показав вплив на процеси ущільнення твердої складової матеріалу. Так, отримане під час обробки експериментальних даних рівняння можуть бути прийнятним для оптимізації процесу пресування вихідних шихт, які досліджувались в роботі тільки в інтервалі тисків де ущільнення відбувається переважно за рахунок пластичної деформації. Останнє узгоджується з висновками М. Ю. Бальшина, що його рівняння справедливе для опису процесів пресування пластичних матеріалів.

4.1.5 Дослідження процесів спікання пресовок з композицій залізо – самофлюсівний сплав у середовищі водню

У роботі, з метою оптимізації процесів компактування виробів конструкційного призначення, проводились дослідження процесів спікання пресовок з шихт, склад яких наведений у таблицях 4.8 – 4.10. Досліджувався вплив складу вихідної шихти та тиску пресування зразків на усадку під час спікання та щільність спечених виробів. Температуру та час спікання вибирали виходячи з аналізу результатів дослідження змочування розплавами СФЗ заліза та їх взаємодії між собою виходячи з того, щоб під час спікання мала місце змочуваність заліза розплавом СФЗ і відбувалась їх взаємодія між собою з утворенням прошарків. Останнє має відбуватись під час спікання за температури 1150 – 1200 °С і ізотермічній витримці 45 – 60 хвилин. В окремих випадках спікання проводили за різних ізотермічних витримок протягом 30, 60 та 90 хв.

Вихідні пресовки готували пресуванням вихідної шихти за тисків 300, 400, 500, 700 та 800 МПа, за якими, як видно з рисунка 4.3, досягається найвища їх щільність для зразків, які вмішують 20 мас. % та 30 мас.% СФЗ, а для складу

шихти, яка вмішує 10 мас. % СФЗ висока щільність досягається вже за 500 – 700 МПа. Зі збільшенням тиску щільність пресовок практично не зростає.

Спікання зразків проводили у муфельній печі за температури 1150 °С та ізотермічній витримці 60 хв у середовищі водню. Процес спікання контролювали за усадкою, яку визначали за формулою [44]:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V_o - V_c}{V_o}$$

де V_o – початковий об'єм пресовки;

V_c – об'єм пресовки після спікання.

Об'єм до і після спікання визначали вимірюванням діаметра циліндричних зразків. Результати вимірювання розмірів зразків та розрахунків їх лінійних розмірів наведені у таблицях 4.8 – 4.10. Залежність щільності зразків після спікання залежно від складу та умов спікання показана на рисунку 4.6.

Таблиця 4.8 – Результати дослідження процесу спікання (1 – до спікання; 2 – після спікання) зразків з шихти (Порошки 90 мас.% Fe +10 мас.% СФЗ)

Тиск пресування, МПа	Щільність, г/см ³		Відносна щільність, %		Усадка, %
	1	2	1	2	
300	6,02	6,03	77,14	77,34	0,000
400	6,22	6,12	79,74	78,00	0,012
500	6,35	6,23	84,74	79,50	0,014
700	6,92	6,51	88,72	83,50	0,014
800	7,11	6,66	91,15	85,44	0,001

Таблиця 4.9 – Результати дослідження процесу спікання (1 – до спікання; 2 – після спікання) зразків з шихти (Порошки 80 мас. % Fe +20 мас. % СФЗ)

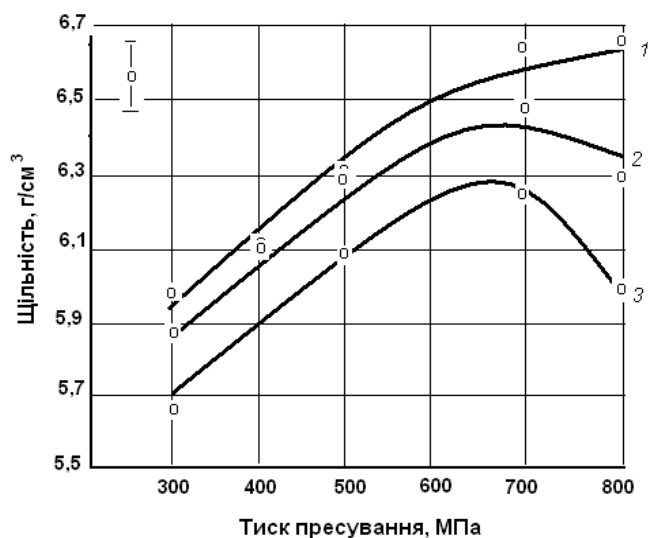
Тиск пресування, МПа	Щільність, г/см ³		Відносна щільність, %		Усадка, %
	1	2	1	2	
300	5,65	5,67	72,43	75,40	0,6
400	6,02	6,05	77,14	77,61	0,2
500	6,06	6,27	77,72	80,30	0,2
700	6,62	6,41	84,87	82,10	1,4
800	6,62	5,78	84,87	74,00	0,9

Таблиця 4.10 – Результати дослідження процесу спікання(1 – до спікання; 2 – після спікання) зразків з шихти 70 мас. % Fe + 30 мас. % СФЗ

Тиск пресування, МПа	Щільність, г/см ³		Відносна щільність, %		Усадка, %
	1	2	1	2	
300	5,95	5,85	68,39	75	0,9
400	6,32	6,20	81,03	79,5	1,0
500	6,40	6,03	82,05	77,3	1,4
700	6,49	6,37	83,21	81,6	1,9
800	6,57	6,3	84,23	76,6	0,00

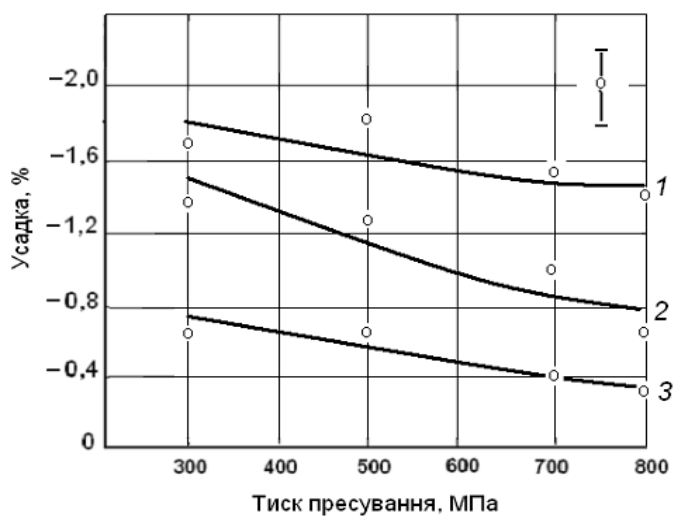
Аналізуючи отримані дані бачимо, що до 700 МПа щільність зразків після спікання збільшується зі збільшенням тиску пресування (зменшенням пористості), а зі збільшенням тиску до 800 МПа у зразків з вмістом СФЗ знижується.

Вивчення усадки зразків під час спікання показує (рис. 4.7), що вона незалежно від складу матеріалу у всіх випадках від’ємна (спостерігається збільшення об’єму зразків). Водночас найбільше зростання об’єму зразків спостерігається для композиції з вмістом СФЗ 30 мас. % (рис. 4.7, 1).



1 – 10 мас. % СФЗ; 2 – 20 мас. % СФЗ; 3 – 30 мас. % СФЗ

Рисунок 4.6 – Залежність щільності пресовок від тиску пресування та складу шихти після спікання



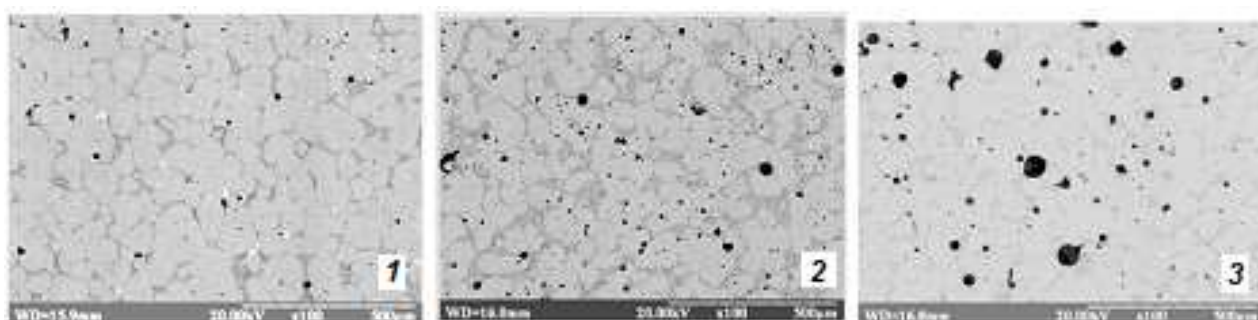
1 – 30 мас. % СФЗ; 2 – 20 мас. % СФЗ; 3 – 10 мас. % СФЗ

Рисунок 4.7 – Залежність усадки композицій Fe – СФЗ під час спікання від тиску пресування вихідних зразків та вмісту СФЗ

У роботі були проведені дослідження мікроструктури матеріалів із композицій Fe – СФЗ залежно від їх складу та умов отримання. Результати досліджень

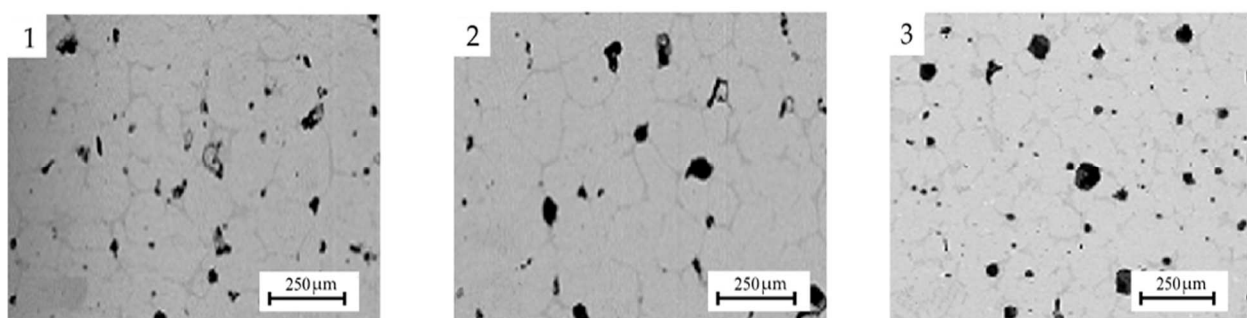
приведені на рисунках 4.8 – 4.10. Аналіз мікроструктури матеріалів після їх спікання показує, що вона залежить, як від тиску пресування вихідних зразків перед спіканням, так і від вмісту самофлюсівного сплаву у композиції.

У структурі спостерігаються дві фази, які можна ідентифікувати як залізо та самофлюсівний сплав. Окрім цих фаз у зразках присутні пори, кількість та розмір яких збільшується зі збільшенням вмісту самофлюсівного сплаву у композиції (рис. 4.9) та збільшенням тиску пресування вихідних зразків (рис. 4.8). Пори розподілені в матеріалі не рівномірно і мають сферичну форму (рис. 4.10).



1 – 300; 2 – 500; 3 – 700

Рисунок 4.8 – Мікроструктура матеріалів з композиції Fe + 30 мас. % СФЗ залежно від тиску пресування (МПа) (x100)



1 – 10 % СФЗ; 2 – 20 % СФЗ; 3 – 30 % СФЗ

Рисунок 4.9 – Мікроструктура матеріалів з композиції Fe + СФЗ залежно від вмісту СФЗ (мас. % СФЗ) (x100)

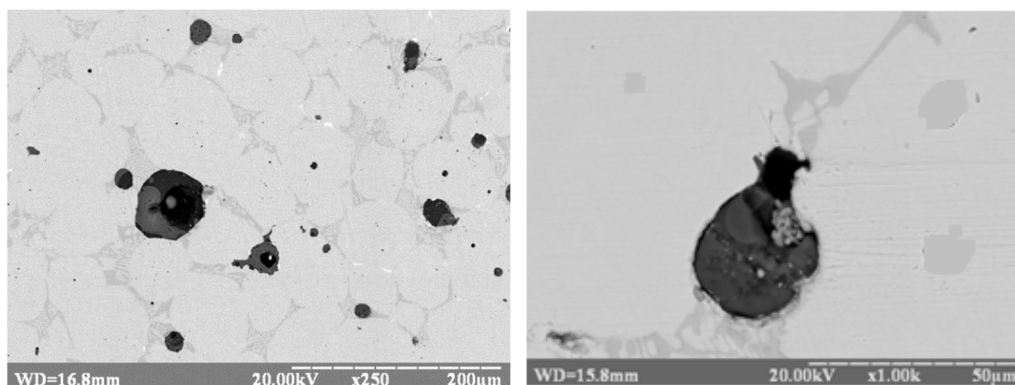
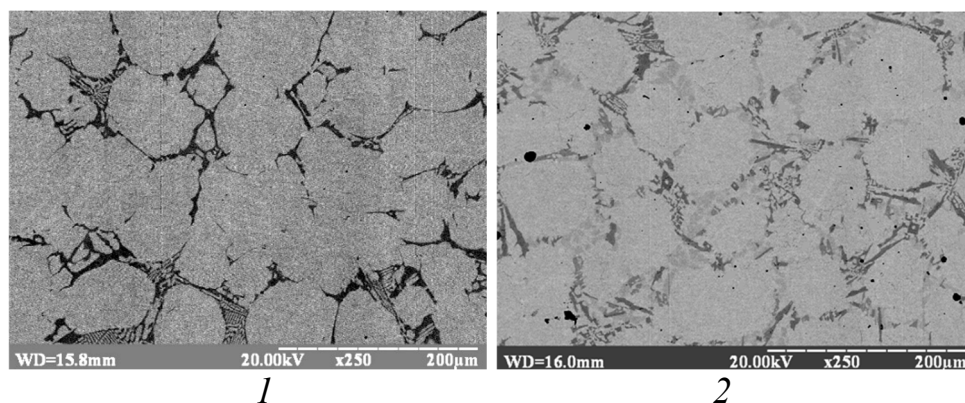


Рисунок 4.10 – Морфологія пор в структурі композиційного матеріалу Fe + СФЗ

З результатів дослідження структури матеріалів видно, що вона дещо змінюється залежно від умов спікання. Так, збільшення часу ізотермічної витримки під час спікання структура на межі заліза та СФЗ дещо змінюється. Вона чітка у випадку спікання протягом 30 хв (рис. 4.11, 1) і дещо розмита у випадку спікання протягом 90 хв (рис. 4.11, 2). Останнє свідчить, про процеси взаємодії між розплавом СФЗ і залізом. Останнє узгоджується з результатами дослідження в роботі взаємодії між розплавом СФЗ і залізом.

Під час спікання розплав СФЗ прагне самодовільно проникати між частинками заліза по межах поділу (рис. 4.12, 1) з утворенням, за наявності достатньої його кількості, суцільного каркаса під час кристалізації (рис. 4. 12, 2).



1 – 30; 2 – 90

Рисунок 4.11 – Мікроструктура матеріалу з композиції Fe + 10 мас. % СФЗ спеченого за температури 1150 °С протягом різного часу (х.)

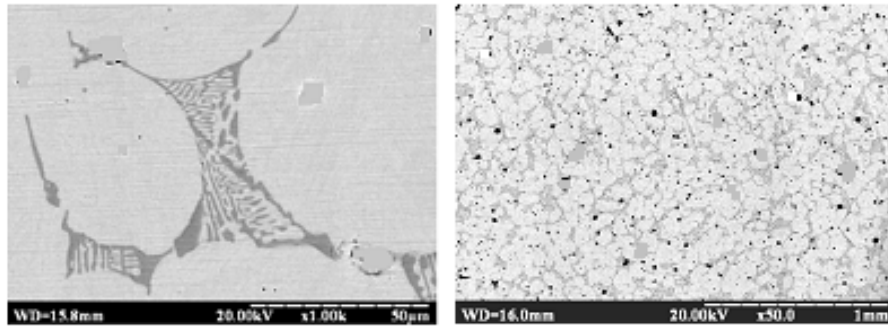


Рисунок. 4.12 – Типова структура композиційного матеріалу
Fe + 30 мас. % СФЗ

Отримані результати під час дослідження процесів спікання показав, що вони узгоджуються з сучасними уявленнями про процеси, що відбуваються під час спікання порошкових матеріалів.

Як відомо [5], [13], [99], на процеси спікання (зміну щільності пресовок, усадку під час спікання, зміну їх властивостей), за інших рівних умов, в основному впливає склад композиції та тиск пресування зразків (пористість зразків перед спіканням). Слід враховувати, що спікання відбувається у присутності рідкої фази, яку утворює розплав самофлюсівного сплаву (температура плавлення 1070 °С) у випадку спікання за температури 1150 °С. У нашому випадку згідно з уявленнями викладених в роботах [13], [100] кількість рідкої фази достатньо для отримання стовідсоткової щільності. Виходячи з цього слід було очікувати під час спікання наших зразків їх максимальної щільності. Але отримані у нашій роботі результати не завжди узгоджуються з цими уявленнями. Це може бути зумовлене тим, що на процеси спікання матеріалів впливають два фактори. Перший, наявність рідкої фази, сприяє інтенсифікації процесу спікання за рахунок дії механізму в'язкої течії та перегрупування частинок твердої фази з наступною їх більш щільною укладкою. Другий процес, це практично миттєве утворення закритих пор під час виникнення рідкої фази за температури плавлення самофлюсівного сплаву, яка, як було показано у розділі 3, дуже добре змочує залізо (кут змочування дорівнює нулю). Надалі, під час нагрівання зразків до температури спікання тиск газу у закритих порах буде збільшуватись і протидіяти

капілярним силам, які сприяють усадці. Усадка у цьому випадку буде зменшуватись, і за певних умов відбувається збільшення розмірів, що і спостерігається у нашому випадку. Це підтверджується також тим, що за збільшення тиску пресування вихідних зразків зростання зразків зменшується. Це, мабуть, зумовлено тим, що за збільшення тиску пресування зменшується пористість і тим самим послаблюється вплив згаданого фактора на процес спікання.

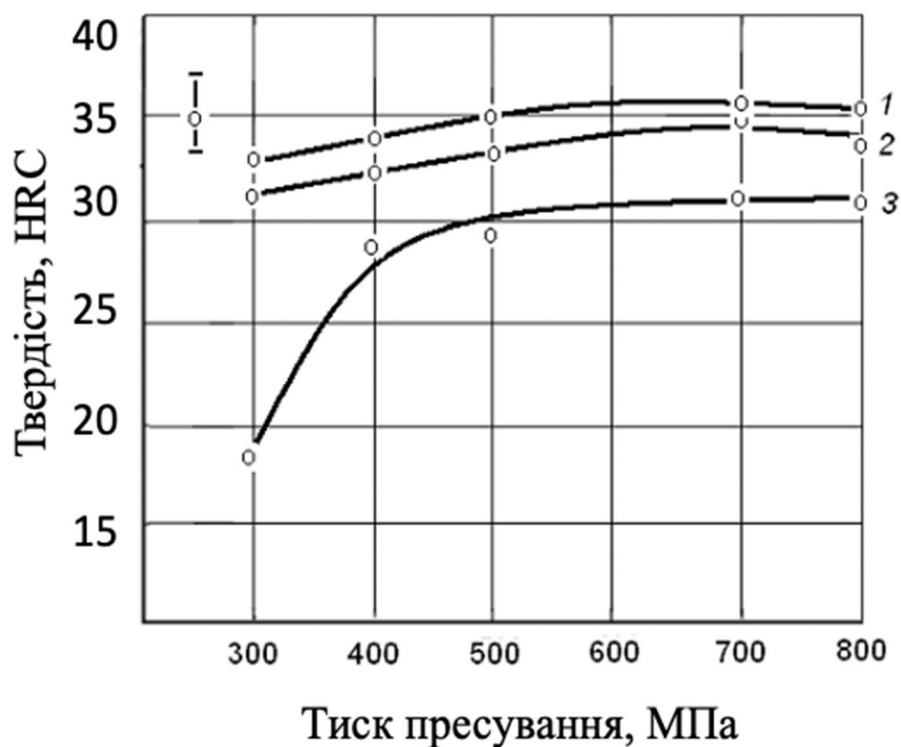
Якщо розглядати залежність щільності спечених зразків та їх усадку під час спікання від вмісту самофлюсівного сплаву, то менша щільність та більша від'ємна усадка зразків з композицій з більшим його вмістом може бути пояснена більшою імовірністю утворення закритих пор зі збільшенням кількості рідкої фази.

Викладене підтверджується результатами металографічного аналізу (рис. 4.9), з якого видно, що газова пористість зразків збільшується зі збільшенням вмісту самофлюсівного сплаву, який утворює рідку фазу.

Викладене вище також підтверджується результатами вимірювання твердості досліджуваних матеріалів.

У роботі досліджувалась твердість матеріалів після спікання залежно від складу композиції та тиску пресування вихідних зразків. Вимірювання твердості проводили з використанням приладу ЗІП ТК-2 за шкалою В і навантаженням 1000 Н. Результати вимірювання наведені на рисунку 4.13.

Аналіз отриманих результатів дослідження показує, що відбувається залежність твердості від складу композиції та тиску пресування вихідних зразків. Так твердість отриманих матеріалів збільшується зі збільшенням тиску пресування вихідних зразків та збільшенням вмісту в композиції самофлюсівного сплаву. Зі збільшенням тиску пресування твердість зразків зростає до тиску 500 МПа, а далі майже не змінюється. Зі збільшенням процентного вмісту в матеріалі самофлюсівного сплаву до 20 % твердість суттєво зростає. З подальшим збільшенням вмісту самофлюсівного сплаву твердість зростає незначно. Максимальні значення твердості сягають 38 HRC.



1 – 30 мас. %; 2 – 20 мас. %; 3 – 10 мас. %

Рисунок 4.13 – Залежність твердості композицій з різним вмістом СФЗ від тиску пресування

З врахуванням процесів, які розглянуті вище, можна пояснити залежність твердості від вмісту самофлюсівних сплавів. На величину твердості спечених зразків впливає склад композиції та пориста структура. Збільшення вмісту твердого самофлюсівного сплаву повинно приводити до збільшення загальної твердості матеріалу. Але з іншого боку наявність пор сприяє зменшенню механічних властивостей матеріалів і у тому числі твердості [101]. У нашому випадку вплив пористості на твердість, мабуть переважає вплив збільшення кількості більш твердої фази. Переважний вплив пористості також підтверджується значними розбіжностями абсолютних величин твердості для композицій за участю СФЗ.

Отже, можна зробити висновки, що найбільш перспективними є матеріали на основі заліза з процентним вмістом самофлюсу 20 % спресовані за тиску пресування 500 – 700 МПа.

4.3 Дослідження процесів компактування композиційних матеріалів залізо – самофлюсівний сплав просочуванням

Як було встановлено під час аналізу методів виготовлення композиційних порошкових матеріалів конструкційного призначення на основі заліза для роботи в умовах високих навантажень поряд з технологіями, які передбачають пресування вихідних порошків з наступним їх спіканням можна застосовувати просочення пористих каркасів.

Просочення належить до різновиду спікання порошкових виробів у присутності рідкої фази, яка залишається до кінця спікання [100].

Сутність метода полягає у тому, що під час спікання порошкових виробів просочуванням спочатку пресують пористий каркас, який після попереднього спікання або безпосередньо після пресування просочують розплавом легкоплавкого компонента під час сумісного нагрівання у контакті між собою. Водночас можливе просочування зверху і знизу (рис. 4.14). У випадку просочування зверху з порошку легкоплавкого компонента пресують брикет, який накладають зверху на пористу пресовку основного компонента. Підготовлені таким чином зразки (вироби) розміщують у човнику і за необхідності засипають засипкою (графітова крупка, оксид алюмінію та інш.).

Як і у випадку спікання у присутності рідкої фази, результати дослідження якого у нашій роботі викладені вище, умовою самодовільного просочування є наявність змочування твердої фази розплавом легкоплавкого компонента виробу. Термодинамічною умовою змочування є зменшення вільної енергії системи [13]:

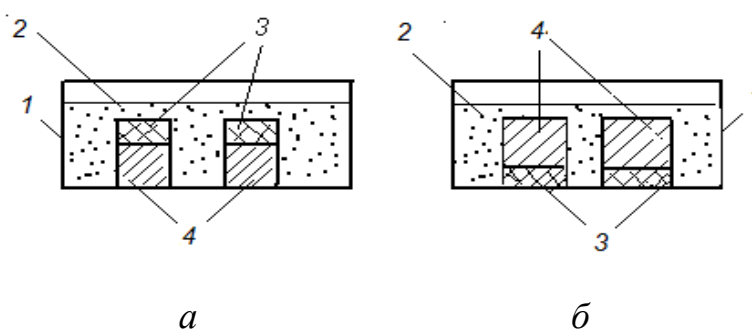
$$\Delta F < 0 \text{ або } \sigma_{\text{pr}} \cos\theta > 0,$$

де σ_{pr} – поверхнева енергія (поверхневий натяг) на межі розплав-газ;

θ – кут змочування.

Звичайно самодовільне просочування відбувається за кута змочування менш як 90^0 ($\theta < 90^0$).

При виконанні таких умов в порових каналах виникають Лапласівські сили, які сприяють проникненню в них розплаву (рис. 4.15). За відсутності змочування Лапласівські сили виштовхують розплав з порових каналів і самодовільного просочування не відбувається.



1 – човник; 2 – засипка; 3 – брикет з легкоплавкого компонента (СФЗ);
4 – пористий каркас з компонента основи (заліза)

Рисунок 4.14 – Схема спікання просочуванням зверху (а) і знизу (б)

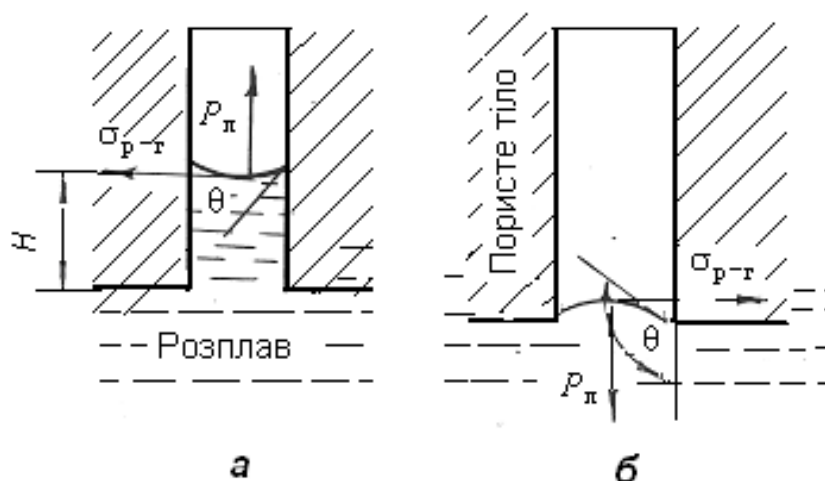


Рисунок 4.15 – Схема просочування за наявності змочування (а) і відсутності змочування (б) [13]

З кількісної точки зору процес просочення можна описати рівнянням:

$$H = a\tau^{0,5}, \text{ або } \tau = \left(\frac{H}{a}\right)^2$$

де H – висота просочування;

τ – час просочення;

a – величина, що залежить від характеристик матеріалу

$$a = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\sigma_{\text{pr}} \cdot \cos \varphi \cdot R_{\text{еф}}}{\eta}},$$

де $R_{\text{еф}}$ – "ефективний радіус" відкритих пор;

η – динамічна в'язкість розплаву;

У роботі умови отримання виробів з композицій залізо–самофлюсівний сплав визначались виходячи з результатів дослідження процесів змочування та взаємодії між самофлюсівними сплавами та залізом (сталями). Як було встановлено [70], самофлюсівні сплави практично повністю змочують всі сталі за температури 1150 – 1200 °С та витримці за цієї температури понад 10 хвилин (табл. 3.2, рис. 3.1, 3.2). Тому можна стверджувати, що за просочування пористих заготовок з заліза розплавом самофлюсівного сплаву слід чекати самодовільного просочування. Виходячи з результатів досліджень процесів змочування у системі Fe – розплав СФЗ проведених у розділі 3 можна стверджувати, що оптимальними умовами отримання порошкових виробів у нашому випадку є температури 1150–1200 °С та час просочення більший за 10 хв.

Але також необхідно враховувати, що під час створення композиційних матеріалів необхідно забезпечувати якісний зв'язок між складовими композиційного матеріалу, а також взаємодію між ними для отримання заданої кінцевої структури, яка поряд з іншими факторами визначає кінцеві властивості виробу. Тому у роботі під час оптимізації умов просочення були враховані дані, які

отримані під час дослідження процесів взаємодії самофлюсівних сплавів із залізом (сталями) [70], [77]. Враховували те, що взаємодія між СФЗ і сталями з утворенням якісного контакту між ними починається за температури 1100 °С і прискорюється зі збільшенням її та часу витримки. За температури більшої за 1250 °С можливе повне сплавлення складових, яке супроводжується зміною форми виробу, що є не допустимим.

Виходячи з результатів отриманих під час дослідження взаємодії СФЗ із залізом (сталями) оптимальними умовами просочення можуть бути температура 1150 –1200 °С та час просочення 30 хвилин.

У роботі досліджувався процес отримання виробів просоченням з композицій залізо – СФЗ. Для цього з вихідного порошку пресували пористі заготовки з заданою пористістю, використовуючи дані про дослідження процесів ущільнення порошку заліза та отримані рівняння аналітичного опису процесів пресування. Згідно з цими рівнянь визначали умови пресування заготовок з необхідною пористістю. Необхідну пористість визначали виходячи з необхідного вмісту самофлюсівного сплаву у композиції за умови стовідсоткового просочення, коли весь об'єм пор заповнюється розплавом СФЗ. Кількість СФЗ визначали виходячи з об'єму пор, розрахованого згідно залежностей наведених нижче, та густини СФЗ.

Об'єм пор визначали за формулою [13]:

$$V_2 = \frac{V_1 f}{1 - f},$$

де V_1 – об'єм заліза в пористій пресовці;

f – пористість пресовки.

Кількість СФЗ (вага) визначали за формулою:

$$G_{\text{сфз}} = \gamma_{\text{сфз}} V_{\text{пор}},$$

де $\gamma_{\text{сфз}}$ – густина СФЗ, г/см³;

$V_{\text{пор}}$ – об'єм пор, см³.

З необхідної кількості порошку СФЗ пресували зразки у тій же прес-формі, що і пористий каркас з заліза. Процес просочування відбувався за схемою наведеною на рисунку 4.14, б. Приготовані зразки з СФЗ встановлювали у нікелевий човник та на них укладали пористі пресовки з порошку заліза. Пресовки засипали крупкою з оксиду алюмінію.

Просочування проводили у муфельній трубчастій печі у середовищі водню за температури 1200 °С протягом 30 хвилин. Отримані таким чином зразки мали практично стовідсоткову щільність.

Результати дослідження мікроструктури отриманих матеріалів приведені на рисунку 4.16. Структура отриманого матеріалу зі стовідсотковим заповненням пор двофазна з рівномірним їх розподіленням без наявності пор. Сіра фаза, яка може ідентифікуватись як залізо, рівномірним мереживом відділена одна від одної самофлюсівним сплавом (темно-сіра фаза) без видимих слідів взаємодії між ними.

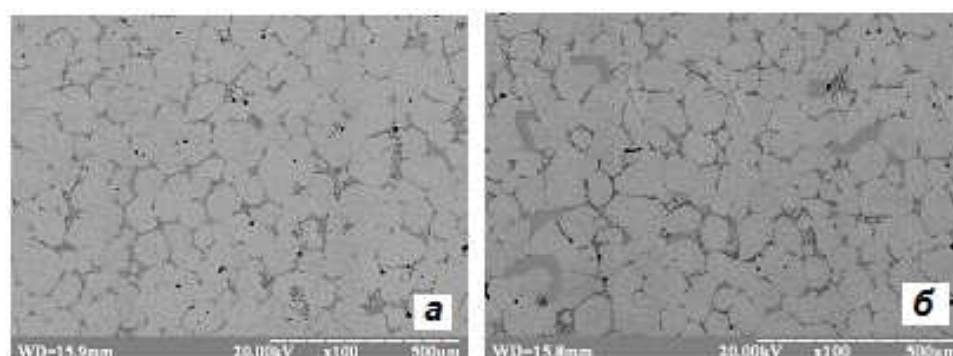
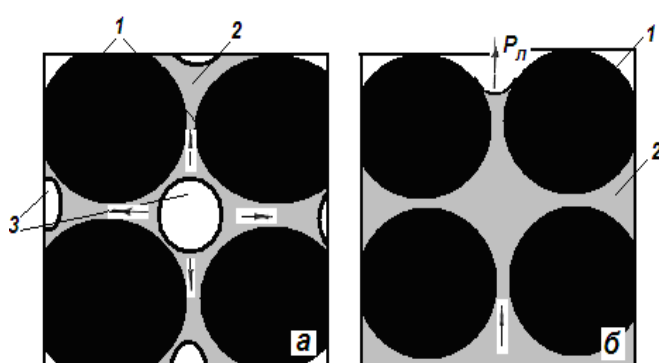


Рисунок 4.16 – Мікроструктура матеріалу на основі заліза з вмістом СФЗ 15 мас. % (а) та 20 мас. % (б) просоченого за температури 1200 °С протягом 15 хв

Результати дослідження процесу отримання композиційних матеріалів просоченням підтверджують викладені вище пояснення природи утворення закритих пор у матеріалу, який отримували пресуванням вихідних сумішей порошоків заліза та СФЗ з наступним спіканням у присутності рідкої фази у середовищі водню (рис. 4.17, *a*). Відсутність пористості у зразках отриманих просочуванням мабуть зумовлена тим, що просочування пористого каркаса утвореного частинками порошку заліза відбувається направлено з однієї сторони. Таким чином розплав витискує повітря з пор (рис. 4.17, *б*).



1 – частинки порошку заліза; 2 – розплав СФЗ; 3 – пори

Рисунок 4.17 – Схема спікання композиційного матеріалу з суміші заліза та СФЗ (*a*) у середовищі водню та просочуванням (*б*)

У роботі були визначення характеристики міцності матеріалів отриманих просочуванням, результати яких наведені у таблиці 4.11.

Таблиця 4.11 – Характеристики матеріалів отриманих методом просочення

Характеристика	Вміст СФЗ, мас. %			
	10	15	20	30
Твердість, HRC	24	28	42	52
Міцність на згин, МПа	1260	1300	1325	1278
Міцність на розрив, МПа	620	645	640	615

Як видно з таблиці характеристики міцності отриманих матеріалів сягають рівня конструкційних сталей, що зумовлено, перш за все, їх високою щільністю. Твердість, за однакового складу, дещо менша, ніж у матеріалів отриманих спіканням у середовищі вакууму. Це може бути зумовлене тим, що у випадку просочування час взаємодії між складовими матеріалу був меншим і, відповідно, меншим був ступінь легування частинок заліза складовими СФЗ, з наступним збільшенням їх твердості. Останнє підтверджує викладені вище міркування про вплив процесів взаємодії на властивості виробів з досліджуваних сплавів.

4.4 Дослідження процесів компактування композиційних матеріалів залізо – самофлюсівний сплав спіканням у вакуумі

Аналіз результатів дослідження процесів компактування матеріалів, що досліджувались в роботі показує, що застосування технології пресування з наступним спіканням у середовищі водню не дозволяє отримувати вироби з високою щільністю і, як наслідок, максимальними значеннями міцності у наслідок наявності пористості. Як було зазначено вище наявність пористості зумовлена тиском газу у закритих порах, які утворюються на початкових стадіях спікання.

Використання методу просочення дозволяє уникнути пористості. Але цей метод має обмеження під час виготовлення виробів складної форми та технологічно

Виходячи з цього у роботі проводились дослідження процесів компактування матеріалів пресуванням з наступним спіканням у вакуумі виходячи з того, що у цьому випадку буде зменшуватись тиск газу у закритих порах, який протидіє лапласівським силам, які у свою чергу сприяють усадці.

Проаналізувавши отримані дані викладені вище, було встановлено, що оптимальний вміст порошків самофлюсівних сплавів на основі заліза лежить у межах від 10 мас. % до 20 мас. %. Матеріали з таким вмістом самофлюсу добре ущільнюються під час пресування, мають високу щільність після спікання та порівняно високу твердість. За вмісту самофлюсу понад 20 % ми отримуємо

економічно не вигідний матеріал, адже фізико-механічні властивості залишаються на тому ж рівні, а вартість матеріалу зростає, до того ж пресуємість матеріалу погіршується. Виходячи з викладеного вище, дослідження процесів спікання у вакуумі проводили з використанням композиційних матеріалів на основі заліза, які вміщували 10, 15 та 20 мас. % СФЗ. Як вихідні використовували порошки заліза фірми «HOGANAS» та порошки самофлюсівних сплавів на основі заліза, характеристики яких наведені у таблиці 4.1. Вихідну шихту готували шляхом змішування з використанням двох конусного змішувача розробленого у роботі (рис. 2.4, а). Час змішування складав 3 години.

У роботі досліджувався вплив складу вихідної шихти на процес її ущільнення. Пресування проводили у циліндричних пресформах з внутрішнім діаметром матриці 1,7 см. Пресували зразки методом двостороннього пресування, який забезпечує рівномірний розподіл щільності по висоті [13]. Наважку розраховували згідно з методикою викладеної вище. Пресування проводили з використанням гідравлічного преса за тисків пресування 300, 400, 500, 700 МПа з метою отримання зразків з різною вихідною пористістю та вивчення її впливу на процеси спікання.

Після пресування проводилось визначення характеристик зразків – щільності, відносної щільності та пористості згідно методик викладених у роботі [13]. Усереднені значення визначених характеристик зразків наведені у таблицях 4.12– 4.14 та на рисунку 4.18.

Таблиця 4.12 – Характеристики зразків спресованих з порошкової шихти, яка вміщує 90 мас. % Fe + 10 мас. % СФЗ

Тиск пресування, МПа	Щільність, г/см ³	Відносна щільність, %	Пористість, %
300	5,98	76,67	23,33
400	6,26	80,25	19,75
500	6,50	83,33	16,67
700	6,92	88,72	11,28

Таблиця 4.13 – Характеристики зразків спресованих з порошкової шихти, яка вміщує 85 мас. % Fe + 15 мас. % СФЗ

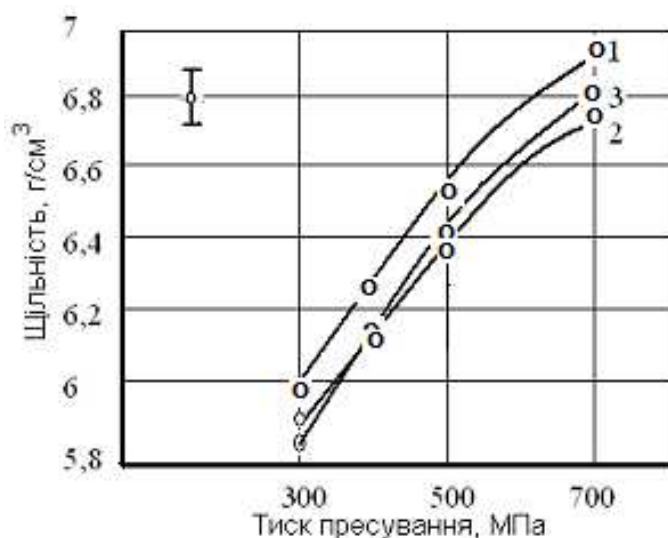
Тиск пресування, мПа	Щільність, г/см ³	Відносна щільність, %	Пористість, %
300	5,96	76,41	23,59
400	6,12	78,46	21,54
500	6,29	80,64	19,36
700	6,76	86,67	15,33

Таблиця 4.14 – Характеристики зразків спресованих з порошкової шихти, яка вміщує 80 мас. % Fe + 20 мас. % СФЗ

Тиск пресування, мПа	Щільність, г/см ³	Відносна щільність, %	Пористість, %
300	5,89	75,51	24,49
400	6,10	78,20	21,80
500	6,39	81,92	18,08
700	6,83	87,56	12,44

За отриманими результатами будували графічні залежності щільності від тиску пресування, які наведені на рисунку 4.18.

Аналіз отриманих результатів дає можливість стверджувати, що ущільнюваність шихт залежить від їх складу. Так найменшу ущільнюваність має шихта з найбільшим вмістом СФЗ. Вищу ущільнюваність мають шихти, які вміщують порошок чистого заліза та відносно малий вміст СФЗ. Це можна пояснити тим, що самофлюсівний сплав має високу твердість, і чим більше його вміст, тим гірше проходить процес пластичної деформації під час компактування, яка, в основному, є відповідальною за ущільнення матеріалу.



1 – 10 % СФЗ; 2 – 15% СФЗ; 3 – 20 % СФЗ

Рисунок 4.18 – Залежність щільності пресовок від тиску пресування та вмісту СФЗ (мас. %)

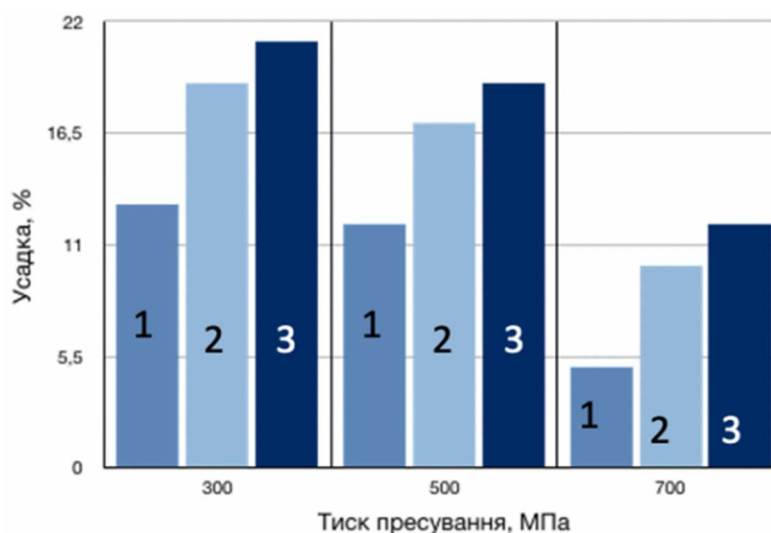
У роботі, з метою оптимізації процесів компактування виробів конструкційного призначення, проводились дослідження процесів спікання у вакуумі пресовок з шихт, склад яких приведений у таблиці 4.15.

Таблиця 4.15 – Результати дослідження процесів спікання у вакуумі (1 – до спікання; 2 – після спікання)

Матеріал	Тиск пресування, МПа	Щільність, г/см ³		Відносна щільність, %		Усадка, %
		1	2	1	2	
90 мас. % Fe +10 мас. %СФЗ	300	5,98	6,92	76,67	88,72	13,58
	500	6,5	7,43	83,33	95,26	12,52
	700	6,92	7,18	88,72	92,05	4,21
85 мас. % Fe +15 мас. %СФЗ	300	5,96	7,43	76,41	95,26	19,78
	500	6,29	7,69	80,64	98,59	18,21
	700	6,76	7,67	86,67	98,33	11,86
90 мас. % Fe +20 мас. %СФЗ	300	5,89	7,69	75,51	98,59	23,41
	500	6,39	7,71	81,92	99,09	16,91
	700	6,83	7,59	87,56	95,18	5,01

Досліджувався вплив складу вихідної шихти та умов спікання на усадку та щільність спечених виробів. Аналізуючи отримані дані бачимо, що до 500 МПа щільність зразків після спікання збільшується зі збільшенням тиску пресування (зменшенням пористості), а зі збільшенням тиску до 700 МПа знижується. Також слід зазначити, що щільність зразків з вмістом СФЗ 10 мас. % нижче ніж у зразків з більшим вмістом СФЗ. Це може бути зумовлено недостатньою кількістю рідкої фази для повного заповнення пор за даних умов спікання.

Усадка зразків під час спікання (рис. 4.19) незалежно від складу матеріалу у всіх випадках позитивна. Найбільша усадка зразків спостерігається для зразків з вмістом СФЗ 20 мас. %.



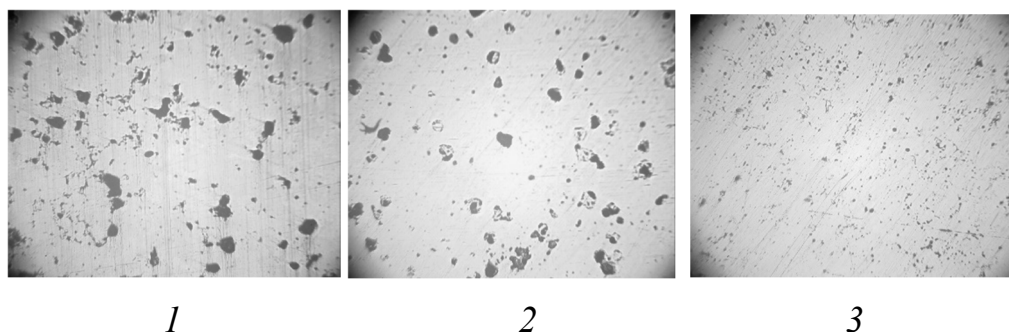
1 – 10 мас. % СФЗ; 2 – 15 мас. % СФЗ;
3 – 20 мас. % СФЗ.

Рисунок 4.19 – Залежність усадки від тиску пресування після спікання у вакуумі 10^{-3} Па

Також слід зазначити, що зі збільшенням тиску пресування значення усадки зменшується. Це може бути зумовлене зменшенням початкової пористості зразків.

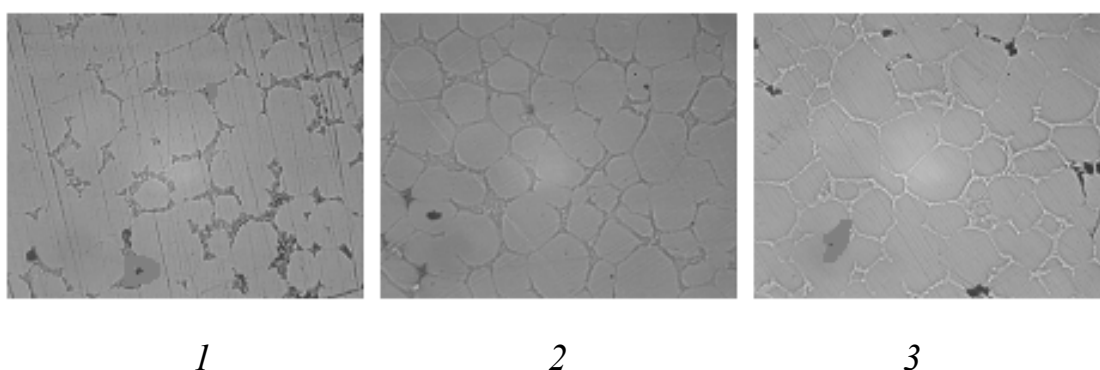
У роботі досліджувалась мікроструктура матеріалів спечених у вакуумі. Для дослідження мікроструктури отриманих матеріалів готувались шліфи за

стандартною методикою. Вивчення структури проводилось на оптичному мікроскопі “NEOFOT-21”. Результати досліджень приведені на рисунках 4.20 – 4.22.



1 – 300 МПа; 2 – 500 МПа; 3 – 700 МПа

Рисунок 4.20 – Мікроструктура матеріалу з композиції Fe + 10 мас. % СФЗ спеченого за температури 1200 °С протягом 20 хвилин у форвакуумі (10^{-1} Па) залежно від тиску пресування вихідних зразків (МПа) (x 100)

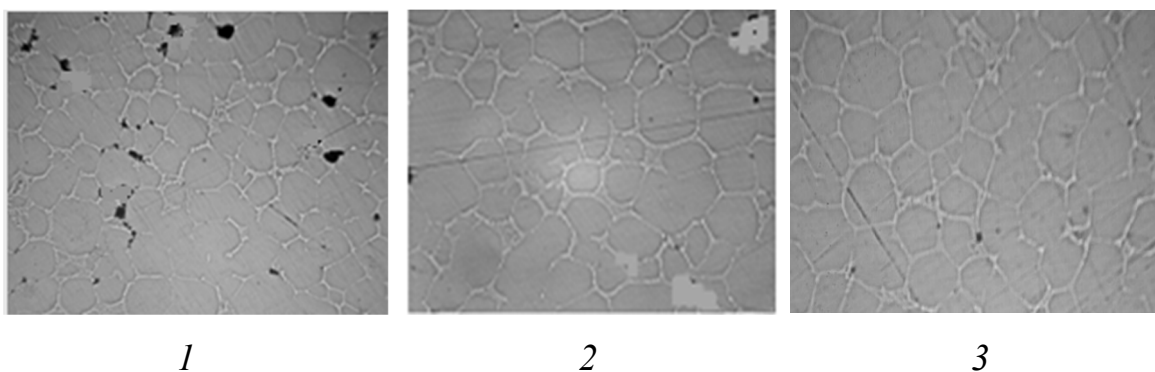


1 – 300 МПа; 2 – 500 МПа; 3 – 700 МПа

Рисунок 4.21 – Мікроструктура матеріалу з композиції Fe + 15 мас. % СФЗ спеченого за температури 1200 °С протягом 20 хвилин у високому вакуумі (10^{-3} Па) залежно від тиску пресування вихідних зразків (МПа) (x 250)

У роботі досліджувалась твердість матеріалів після спікання у вакуумі залежно від складу композиції та тиску пресування вихідних зразків. Вимірювання твердості проводили з використанням твердоміру за шкалою HRC. Результати вимірювання наведені на рисунку 4.23.

Аналізуючи отримані дані бачимо, що зі збільшенням вмісту само- флюсу твердість зразків зростає. Тиск пресування на твердість зразків майже не вплинув. Значну роль відіграли умови спікання. Так зразки з вмістом СФЗ 15 – 20 мас. % мають твердість удвічі вищу ніж зразки з вмістом СФЗ 10 мас.%. Максимальні значення твердості сягають 57 HRC.



1 – 300 МПа; 2 – 500 МПа; 3 – 700 МПа

Рисунок 4.22 – Мікроструктура матеріалу з композиції Fe + 20 мас. % СФЗ спеченого за температури 1200 °С протягом 20 хвилин у високому вакуумі (10^{-3} Па) залежно від тиску пресування вихідних зразків (МПа) (x 250)

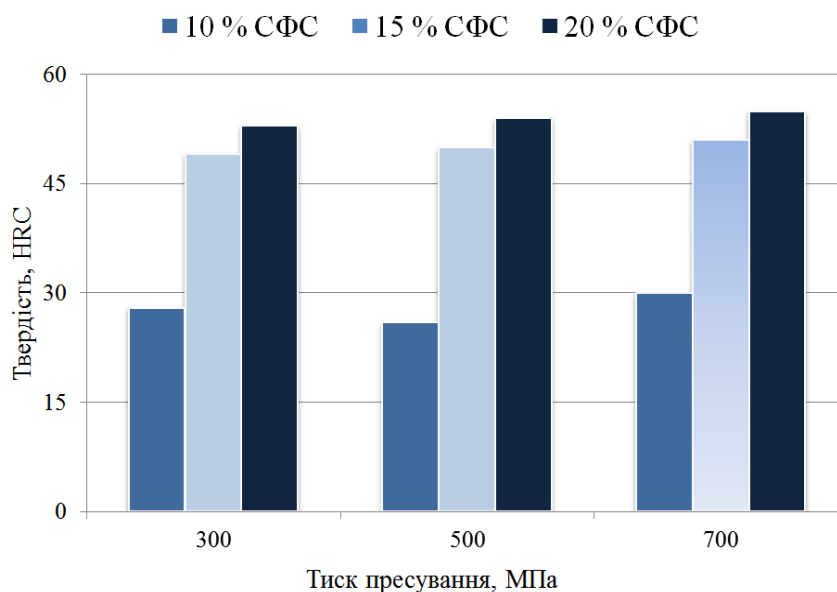


Рисунок 4.23 – Твердість матеріалів з різним вмістом СФЗ отриманих за різних тисків пресування

Отримані результати під час дослідження процесу компактування матеріалів пресуванням з наступним спіканням у вакуумі можна пояснити наступним.

Як було відмічено вище, під час вивчення процесів ущільнення порошкових шихт різного складу було встановлено, що на їх ущільнюваність, за інших рівних умов, впливає склад шахти. У нашому випадку це порошок заліза легований самофлюсівним сплавом на основі заліза СФЗ у співвідношеннях: 90 мас. % Fe + 10 мас. % СФЗ; 85 мас. % Fe + 15 мас. % СФЗ; 80 мас. % Fe + 20 мас. % СФЗ. Отримані результати свідчать про те, що зі збільшенням вмісту СФЗ щільність зменшується.

Враховуючи викладене, у нашому випадку отримані дані можна пояснити впливом на процес ущільнення матеріалів, що досліджувались вище, згаданих факторів. Найбільшу ущільнюваність має матеріал, який містить 90 мас. % Fe + 10 мас. % СФЗ, що може бути зумовлено вищою її пластичністю у порівнянні з матеріалами, які містять більший вміст самофлюсівного сплаву СФЗ, який має високу твердість. Останнє зменшує ступінь пластичної деформації матеріалу, яка є відповідальною за формування щільності на другій стадії ущільнення.

Аналіз результатів дослідження процесів спікання, які наведені в таблиці 4.15 та на рисунках 4.20 – 4.22 показав, що вони узгоджуються з сучасними уявленнями про процеси, що відбуваються під час спікання порошкових матеріалів.

Як відомо [13], [93], [99], на процеси спікання (зміну щільності пресовок, усадки під час спікання, зміну їх властивостей), за інших рівних умов, в основному впливає склад композиції та тиск пресування зразків (пористість зразків перед спіканням). Також слід враховувати, що спікання відбувається у присутності рідкої фази, яку утворює розплав самофлюсівного сплаву (температура плавлення 1070 °С) у випадку спікання за температури 1200 °С. Під час спікання у присутності рідкої фази на формування щільності має вплив, як вихідна пористість, так і кількість рідкої фази. Так зразки з вмістом 10 мас. % СФЗ та з вихідною пористістю більшою ніж 11 % після спікання мали меншу щільність ніж зразки з більшим вмістом самофлюсівного сплаву. Це можна пояснити тим, що

у першому випадку була недостатня кількість рідкої фази, а в інших двох випадках співвідношення вихідної пористості до кількості рідкої фази було достатнім для отримання високої щільності.

Наявність залишкової пористості може бути також зумовлено незначним окисненням поверхні частинок заліза, і, як наслідок, погіршенням їх змочуваності розплавом СФЗ. Останнє, як відомо [44], [52], [53], теж може бути причиною утворенню залишкової пористості. У цьому випадку також можливе виникнення шлакової фази, що і спостерігається у нашому випадку (рис. 4.20).

Аналіз результатів дослідження твердості показав, що вони узгоджуються з даними структурного аналізу та вимірювання щільності зразків. Як відомо, на твердість матеріалів в основному впливають склад матеріалу та наявність пористості. Тиск пресування на твердість майже не вплинув. Але у нашому випадку після спікання зразків з вмістом СФЗ понад 15 мас. % значно вища ніж твердість компонентів матеріалу. Така твердість може бути зумовлена тим, що у процесі спікання відбулося самоармування за рахунок утворення каркаса із самофлюсівного сплаву, який має високу твердість. Тому можна передбачити, що утворення такої структури буде сприяти підвищенню загальної твердості матеріалу. Також на високу твердість може впливати наявність у самофлюсівному сплаві вуглецю і бору. Під час взаємодії із залізом це може призводити до утворення додаткової кількості боридів і карбідів, які мають досить високу твердість. Твердість отриманих зразків становить 55 – 57 HRC.

Загалом можна стверджувати, що застосування технології пресування з наступним спіканням у вакуумі є перспективним для отримання конструкційних матеріалів на основі заліза для роботи в умовах високих навантажень.

4.5 Дослідження процесів компактування композиційних матеріалів Fe + СФЗ гарячою штамповкою

Як було зазначено в розділі 1, використання гарячої штамповки є одним з перспективних методів отримання порошкових конструкційних матеріалів для

роботи в умовах великих навантажень. Тому в роботі були дослідженні процеси компактування матеріалів, які досліджувались в нашій роботі.

Цей метод належить до високоенергетичних методів компактування і дозволяє отримувати порошкові вироби високої щільності. Це зумовлено тим, що у цьому випадку матеріал виробу знаходиться у пластичному стані та на процес спікання впливають не тільки капілярні сили, а також сили прикладені зовні [102]–[112].

При дослідженні процесу компактування в нашій роботі використовувався технологічний процес показаний на рисунку 4.24 .

Досліджувався процес ущільнення матеріалів на основі композицій залізо – самофлюсівний сплав на основі заліза, склад яких наведений в таблиці 4.16.



Рисунок 4.24 – Схема технологічного процесу виготовлення порошкових виробів гарячою штамповкою

Вихідні компоненти (порошок заліза – 80 мас. %, порошок СФЗ – 20 мас. %) змішували у двох конусному змішувачі протягом 3 годин. З отриманої шихти готували зразки пресуванням на гідравлічному пресі пр. тиску пресування 600 – 700 МПа. Отримані зразки нагрівали у муфельній печі у середовищі водню

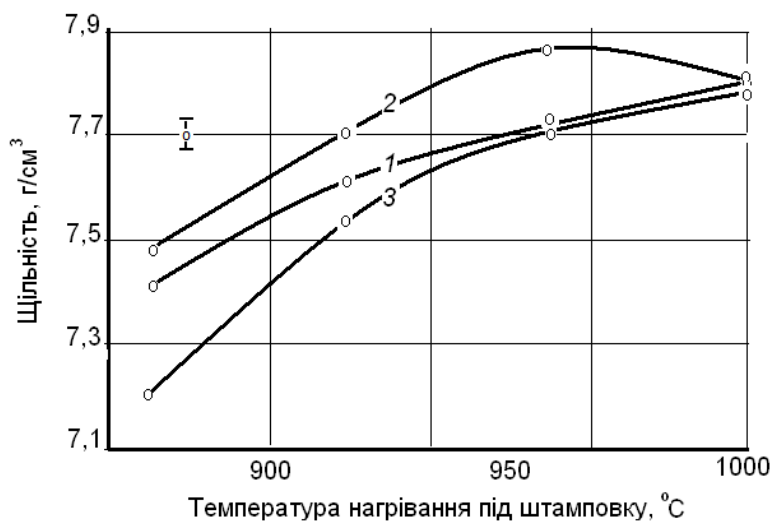
і потім без охолодження ущільнювали штамповкою на дугостаторному пресі ФБ-1730. Водночас досліджувався вплив температури та часу нагрівання заготовок і енергії штамповки на ступінь ущільнення матеріалів. Режими штамповки та отримані результати наведені в таблиці 4.16 та на рисунках 4.25 – 4.28.

З приведених даних видно, що щільності підвищується зі зростанням температури. Виняток становить штампування за часу нагріву перед штамповкою 20 хвилин. Цей пік можна пояснити наступним чином.

Залежності впливу на ущільнення матеріалів енергії штамповки, вихідної пористості, температури та часу нагрівання приведені на рисунках 4.26 – 4.28.

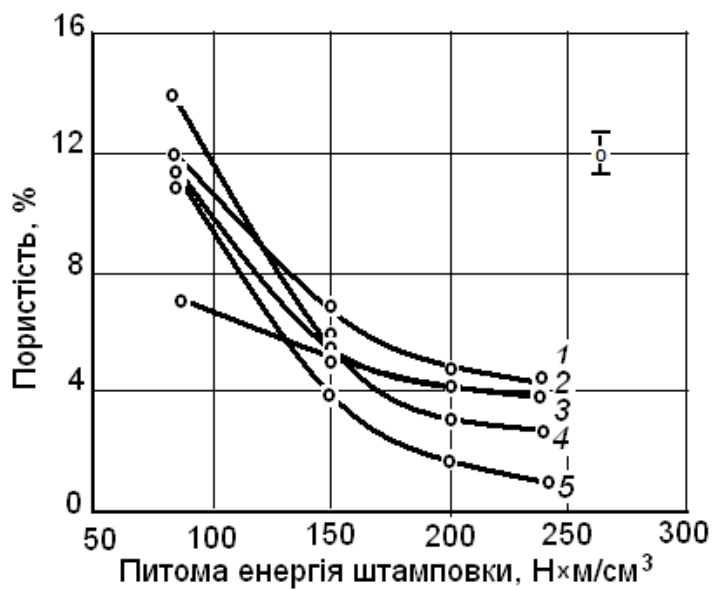
Таблиця 4.16 – Режими отримання зразків гарячою штамповкою та їх щільність

Температура нагріву під штамповку, °С	Час нагрівання, хв	Енергія штамповки, кг*м	Відносна щільність, %
900	10	80	96,62
	20	80	99,65
	30	80	98,03
950	10	80	97,97
	20	80	100,00
	30	80	99,69
1000	10	80	99,22
	20	45	97,41
		80	99,51
		125	100,0
30	80	98,90	
1000	10	80	99,22
	20	80	99,51
	30	80	98,52



1 – 10 хв; 2 – 20 хв; 3 – 30 хв;

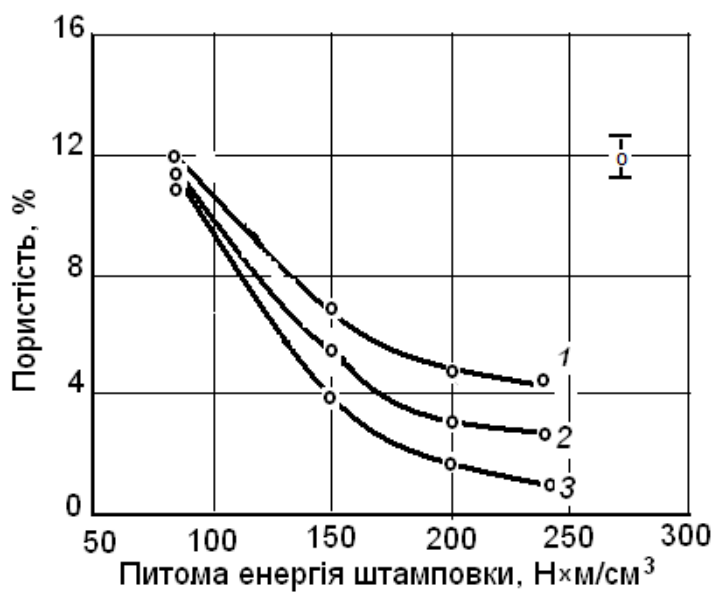
Рисунок 4.25 – Залежність щільності від температури та часу нагріву під штамповку



1 – 850 °C, 30 хв; 2 – 900 °C, 30 хв; 3 – 950 °C, 30 хв (вихідна пористість 18 %)

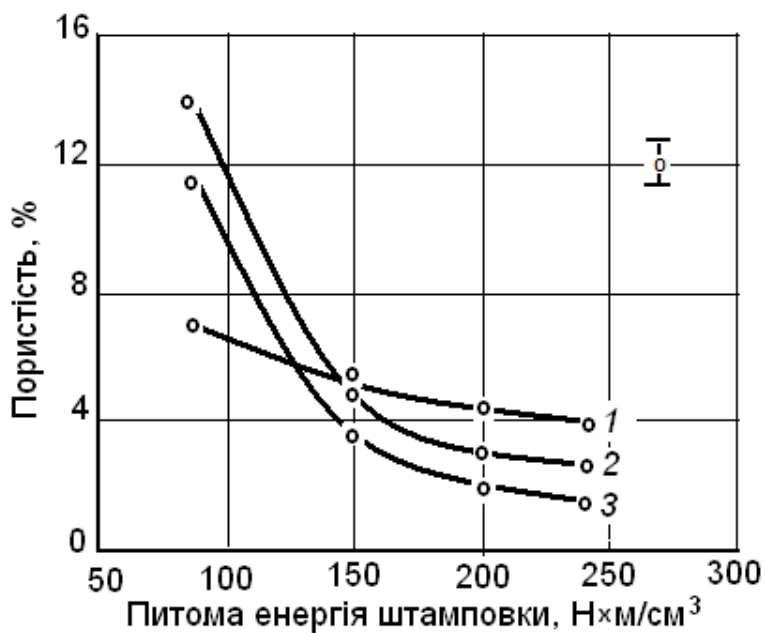
4 – 950 °C, 30 хв; 5 – 1000 °C, 30 хв

Рисунок 4.26 – Залежність пористості пресовок від енергії штамповки та температури і часу нагрівання заготовок (вихідна пористість 22 %)



1 – 900 °C; 2 – 900 °C; 3 – 950 °C

Рисунок 4.27 – Залежність пористості пресовок від енергії штампівки та температури (вихідна пористість 22 %; час нагрівання 30 хв)



1 – 30 хв вихідна пористість 22 %); 2 – 30 хв; 3 – 20 хв

Рисунок 4.28 – Залежність пористості пресовок від енергії штампівки та часу нагрівання (вихідна пористість 18 %; температура нагрівання 950 °C)

При нагріванні зразків під штамповку з одного боку шихта нагрівається і підвищується її пластичність, що підвищує здатність шихти до ущільнення з другого боку під час нагрівання інтенсифікуються дифузійні процеси і відбувається зчеплення часток між собою. У наслідок цього відбувається утворення матричного каркаса, який протидіє ущільненню. Як видно з графіків залежності щільності та твердості саме оптимальними умовами за яких провадиться гаряче штампування є температура 950 °С та час нагрівання 20 хвилин коли шихта ще не спеклася, а матеріал вже досить пластичний.

Збільшення енергії штамповки, за інших рівних умовах, сприяє збільшенню щільності виробів, що узгоджується з уявленнями про механізм ущільнення порошкових матеріалів під час гарячої штамповки та гарячому пресуванні [20]. Згідно з цими уявленнь ущільнення пористих матеріалів під час їх спікання відбувається за рахунок в'язкого та пластичного плину матеріалу під дією капілярного тиску, що діє всередині пор і рівного

$$P = \frac{2\sigma}{r}$$

де σ – поверхневий натяг,

r – радіус пори.

Вищі швидкості ущільнення під час спікання порошків гарячим пресуванням на відміну від звичайного спікання (без зовнішнього тиску) викликані тим, що до капілярного тиску додається зовнішній тиск.

Процес спікання порошків гарячим пресуванням (гарячою штамповкою) з макроскопічної точки зору можна описати як процес об'ємного в'язкого плину пористого тіла під дією сил поверхневого натягу і прикладеного зовнішнього тиску. Співвідношення між ступенем ущільнення і прикладених сил може бути отримане шляхом прирівнювання роботи зовнішніх сил роботі дисипативних сил внутрішнього тертя, як це було зроблено Я. І. Френкелем.

Робота зовнішніх сил, віднесена до одиниця об'єму і часу, представляє суму робіт поверхневого натягу – $\sigma/V \cdot dS/d\tau$ (S – загальна поверхня пор) і прикладеного тиску – $\frac{P}{V} \cdot \frac{dV}{d\tau}$.

Робота дисипативних сил внутрішнього тертя, віднесена до одиниця об'єму і часу, може бути виражена подвоєною дисипативною функцією, що для випадку великих об'ємних деформацій приймає вигляд відповідно до виразу [44],[67]:

$$2 \cdot \Psi = \xi \cdot \left(\frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{d\tau} \right)^2,$$

де Ψ – дисипативна функція;

V – поточний об'єм тіла.

Прирівнювання робіт зовнішніх і дисипативних сил приводить до рівняння:

$$\xi \cdot \left(\frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{d\tau} \right)^2 = -\frac{\sigma}{V} \cdot \frac{dS}{d\tau} - \frac{P}{V} \cdot \frac{dV}{d\tau}$$

Вирішення цього рівняння приводить до рівняння залежності пористості спеченого матеріалу від вихідної пористості та тиску (енергії) прикладеного зовні

$$\frac{1+2 \cdot a}{3+a} \cdot \ln \frac{f_0+a}{f+a} - \frac{5}{3+a} \cdot \ln \frac{3-f}{3-f_0} = \frac{P}{4} \cdot \int_0^{\tau} \frac{d\tau}{\eta},$$

де f_0 – вихідна пористість пре совки;

f – кінцева пористість виробу;

$$a = \frac{2\sigma}{Pd_1},$$

де P – прикладений зовні тиск;

d_1 – діаметр частинок порошку.

Під час гарячого пресування (гарячій штамповці) частинки порошоків знаходяться у стані підвищеної пластичності унаслідок наявності високої температури й тиску, що одночасно прикладається. Тому для ущільнення виробу необхідно прикладати значно менші зусилля для деформації частинок. Крім того, відсутні ефекти наклепу і відповідно зміцнення часток.

З іншого боку, зменшення в'язкості матеріалу з підвищенням температури значно зменшує нерівномірність розподілу щільності по висоті зразка.

Унаслідок прикладання зовнішнього тиску, дія фактора міцності часток значно зменшується і процес ущільнення відбувається значно швидше, що дає можливість досягти високої щільності виробів за більш короткий термін і за більш низької температури.

Аналіз отриманих результатів показує, що на щільність матеріалів за їх отримання гарячою штамповкою впливає температура нагрівання перед штамповкою, час нагрівання, енергія штамповки та вихідна пористість вихідних пресовок. Так, збільшенню ступеня ущільнення сприяють збільшення енергії штампування та щільності пресовок. Щодо впливу температури та часу нагрівання зразків перед штамповкою, оптимальними є температури 900 – 950 °С та час нагрівання 20 – 25 хвилин, що зумовлено викладеним вище.

У роботі були проведені **дослідження механічних характеристик** штампованих матеріалів залежно від характеристики вихідних матеріалів та умов штамповки. Результати наведені у таблиці 4.17 та на рисунку 4.29. Аналіз цих результатів показує, що абсолютні значення твердості безпосередньо після штамповки дуже низькі (12 – 24 HRC) і є інтегральними від твердості складових матеріалу з врахуванням їх пористості. Залежність твердості від температури та

часу витримки нагрівання зразків перед штампуванням, енергії штампування ідентична залежностям щільності матеріалів після штампуванням від цих факторів. Тому можна зробити висновок, що на твердість матеріалів після штампування основний вплив має їх щільність та склад.

Якщо порівнювати твердість матеріалів отриманих штамповкою матеріалами отриманих іншими методами (пресуванням з наступним спіканням у вакуумі, просочування, пресуванням з наступним спіканням у водні) то вона у них значно нижча. Це може бути пояснено тим, що під час гарячої штамповки не утворювалась рідка фаза з розплаву СФЗ, бо температура його плавлення вища за температуру нагрівання заготовок перед штамповкою. Дослідження структури таких матеріалів показує (рис. 4.29), що вона двохфазна і складається з фази заліза і СФЗ. Пористість практично відсутня.

Таблиця 4.17 – Властивості гарячештампованих композитів за різних умов штамповки

Умови отримання (температура та час нагрівання, початкова пористість)	Питома енергія штамповки W , $H \cdot m / cm^3$	Твердість НВ	Пористість, %
950°C, 60 хв, 22 %	78,4	382,0	11,5
	156,8	596,7	3,2
	250,88	546,7	1,3
950°C, 30 хв, 22 %	78,4	414,3	14,1
	156,8	620,7	4,2
	250,88	601,3	2,6
950°C, 30 хв, 18 %	78,4	489,0	7
	156,8	647,0	5,1
	250,88	647,0	4
900°C, 30 хв, 22 %	78,4	358,0	12,1
	156,8	600,7	6,3
	250,88	627,0	4,4
900°C, 30 хв, 18 %	78,4	327,3	11,8
	156,8	633,0	5,1
	250,88	633,0	3,9

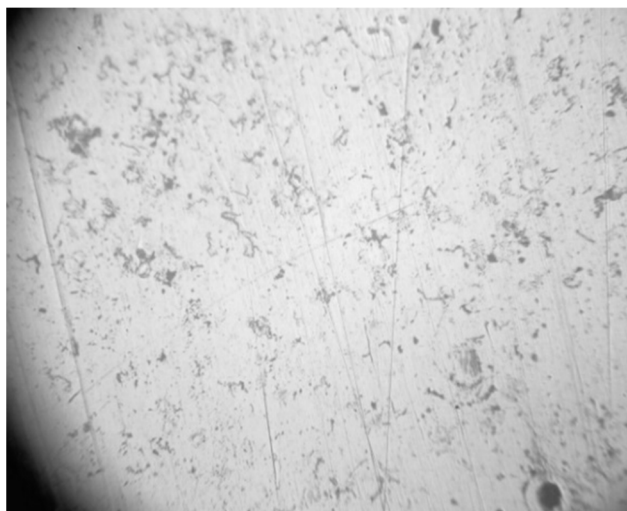


Рисунок 4.29 – Мікроструктура матеріалу на основі заліза легованого 15 мас. % СФЗ, отриманого методом гарячої штамповки за температури попереднього нагрівання 950 °С (x200)

Проведені мікроструктурні дослідження та дослідження розподілу елементів на межі фаз показало (рис. 4.30, табл. 4.18), що між фазовими складовими практично відсутня взаємодія та взаємна розчинність елементів. Останнє підтверджує наші міркування викладеними вище, що причиною високої твердості матеріалів отриманих просочуванням і спіканням попередньо спресованих та спечених у вакуумі зразків є утворення під час спікання рідкої фази з розплавом СФЗ, проникнення його між частинками порошку заліза та утворення жорсткого каркаса з СФЗ під час охолодження. Крім того, як показали наші дослідження, у випадку наявності рідкої фази з СФЗ відбувається її взаємодія із залізом з взаємним проникненням елементів та утворенням перехідних прошарків з поступовою зміною вмісту елементів, утворенням міцного зв'язку між фазовими складовими і, як показано в роботах [120], [132], отримання композиційних матеріалів з високими механічними характеристиками [78],[130],[132].

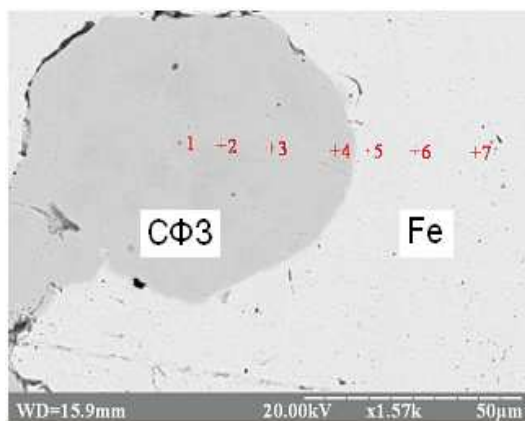


Рисунок 4.30 – Структура композиту Fe – СФЗ отриманого гарячою штамповкою

Таблиця 4.18 – Вміст елементів на межі Fe – СФЗ в матеріалах отриманих гарячою штамповкою без відпалу

Точки на рисунку 5.18	Вміст елементів, %				
	Fe	Ni	Cr	Si	Cu
1	76,41	19,82	12,35	1,64	0,56
2	75,01	19,54	12,35	1,66	0,45
3	76,52	19,72	12,35	1,54	0,50
4	77,41	19,12	12,30	1,73	0,46
5	97,06	0,86	0,45	0,40	0,06
6	99,24	0,04	0,00	0,14	0,00
7	99,40	0,41	0,00	0,12	0,00

Для підтвердження цих міркувань у роботі були проведені дослідження впливу термообробки (відпалу) матеріалів отриманих гарячою штамповкою на їх структуру та властивості. Для цього зразки отримані гарячою штамповкою відпалювали за температури 1200 °С і часі ізотермічної витримки 30, 60 і 90 хвилин. Після цього вивчалась структура зразків та вимірювалась їх твердість. Отримані результати наведені на рисунку 4.31 – 4.32 та в таблиці 4.19.

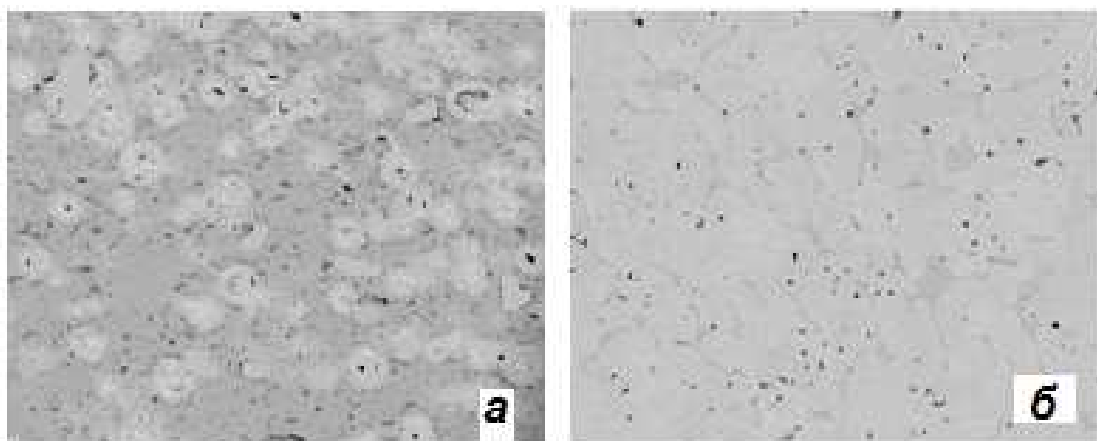


Рисунок 4.31 – Мікроструктура матеріалів отриманих гарячою штамповкою (а) та відпалених за температури 1200 °С, 30 хв (б) (x100)

Аналіз отриманих результатів свідчить, що під час нагрівання зразків за температури 1200 °С відбувається плавлення фазової складової та проникнення її по межах зерен між частинками заліза. Водночас ступінь проникнення залежить від часу ізотермічної витримки. Максимальне проникнення розплаву СФЗ між зернами та утворення каркасних структур подібних до структур, які утворюються під час компактування матеріалів пресуванням з наступним спіканням у середовищі водню або вакуумі відбувається тільки за ізотермічних витримках більших за 90 хвилин. Останнє може бути зумовлене тим, що силам міграції, які виникають під час проникнення розплаву СФЗ між частинками заліза необхідно переборювати зв'язки, які виникли між частинками під час нагрівання зразків перед штамповкою і гарячій штамповці.

Вивчення розподілу елементів на межі фазових складових матеріалів показує, що відбувається взаємодія між ними з взаємним проникненням елементів та утворенням перехідних зон, ширина яких збільшується зі збільшенням часу ізотермічної витримки (рис. 4.32). Ці результати узгоджуються з результатами отриманими нами під час дослідження взаємодії розплаву СФЗ із залізом (сталями).

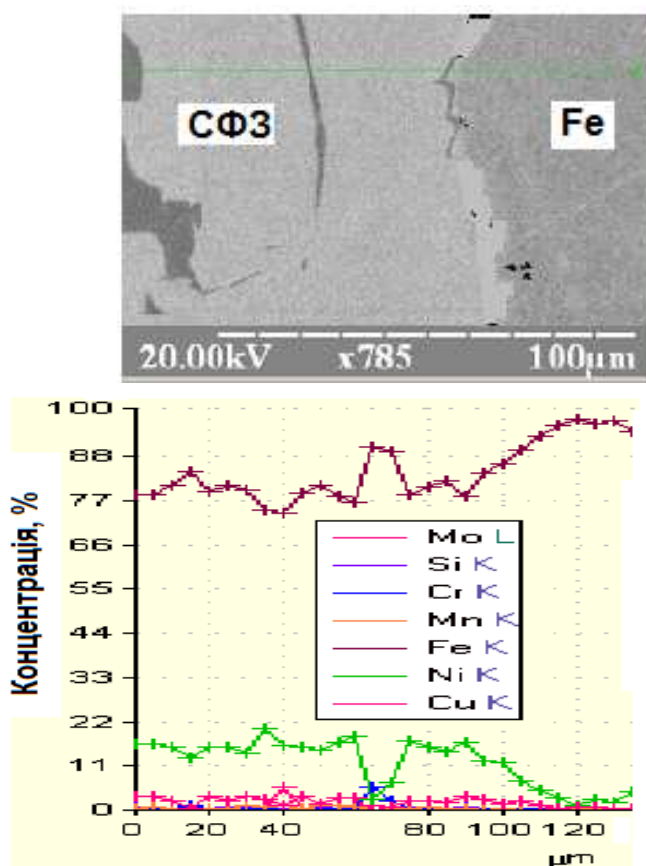


Рисунок 4.32 – Розподіл елементів на межі Fe – СФ3 зразків отриманих гарячою штамповкою та відпалених за температури 1200 °С, 60 хв

Таблиця 4.19 – Твердість композиційного матеріалу отриманого гарячою штамповкою за температури 1200 °С за різного часу ізотермічної витримки

Матеріал	Твердість, HRC			
	Час відпалу, хв			
85 мас. % Fe + 15 мас. % СФ3	0	30	60	90
	10	32	43	40

Дослідження твердості відпалених зразків показує, що вона більша ніж у зразків безпосередньо після гарячої штамповки (табл. 4.19) і збільшується зі збільшенням часу ізотермічної витримки до 60 хв і надалі практично не зростає. Але вона залишається меншою ніж у зразків отриманих пресуванням з наступним спіканням у вакуумі та просочуванням. Останнє може бути зумовлено не

упорядкованістю каркасних структур, які утворюються під час відпалу зразків отриманих гарячою штамповкою і, на нашу думку, є відповідальними за механічні властивості матеріалів.

Деяке зменшення твердості зі збільшенням часу ізотермічної витримки понад 60 хв може бути пояснене тим, що відбувається насичення залізом СФЗ і, як наслідок, зменшення його твердості. Останнє сприяє зменшенню інтегральної твердості матеріалу у цілому.

Отримані результати під час дослідження компактування матеріалів гарячою штамповкою свідчить, що цей метод дозволяє отримувати матеріали зі сто відсотковою щільністю, але меншою твердістю ніж під час спікання у вакуумі або просочуванням. Придатність цього методу компактування може встановлена під час дослідження експлуатаційних властивостей матеріалів у залежності від призначення виробів з них.

4.6 Дослідження процесів компактування композиційних матеріалів залізо – самофлюсивний сплав спіканням під тиском газу

Як було зазначено у розділі 1, одним з перспективних методів отримання порошкових матеріалів високої щільності, як наслідок, з високим механічними характеристиками є метод пресування з наступним спіканням у середовищі газу під високим тиском (компресійне спікання). Останній буде сприяти заповненню утворюваних у цьому випадку пор за рахунок в'язкої або пластичної течії, як це має місце при гарячому пресуванні [112], засади якого були викладені нами вище відповідно до компактування порошкових матеріалів гарячою штамповкою.

Тому у роботі була досліджена можливість отримання високо щільних матеріалів згідно поставленої задачі. Досліджувався вплив тиску газу (аргону) на щільність спечених таким чином матеріалів. Спікання проводили за температури 1200 °С і часі ізотермічної витримки 45 хв. у компресійній печі за тиску газу 2, 4, 6, 8 та 10 МПа. Як вихідні використовували зразки з композиції

80 мас.% Fe + 20 мас. % СФЗ спресовані та спечені у середовищі водню за атмосферного тиску та не спечені спресовані зразки. Вихідні попередньо спечені зразки мали відносну щільність 86,4–90,0 %, а спресовані – 80,2–82,4 %. Після спікання за методиками викладеними вище визначали усадку під час спіканні, щільність та твердість матеріалів а також досліджували структуру. Отримані результати наведені у таблиці 4.20 і на рисунку 4.32.

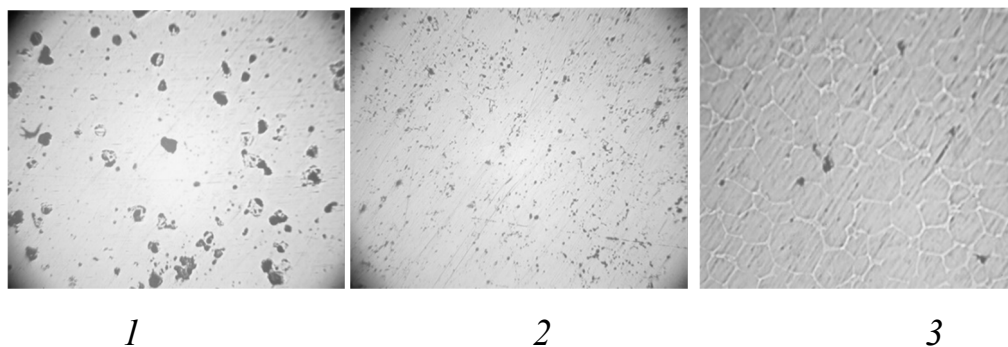
Таблиця 4.20– Характеристики матеріалів спечених під тиском газ (1 – попередньо спечені; 2 – не спечені)

Характеристика		Тиск газу, МПа				
		2	4	6	8	10
Відносна щільність, %	1	92,2	94,6	96,8	97,78	98,4
	2	92,9	93,1	96,9	98,4	99,1
Усадка, %	1	1,2	1,4	3,6	6,9	8,2
	2	6,2	6,5	10	12,5	12,9
Твердість, HRC	1	24	28	36	48	51
	2	25	27	40	49	53

Отримані результати свідчать, що, як і передбачалось, спікання під тиском сприяє отриманню матеріалів з більш високою щільністю. Останнє зумовлено тим, що тиск сприяє інтенсифікації процесів пластичної течії матеріалу, яка відбувається з більшою швидкістю ніж дифузійні процеси, які є відповідальними за масоперенесення під час спікання за атмосферного тиску. Отримані у роботі результати узгоджуються з результатами інших робіт про вплив тиску газу на формування властивостей виробів з порошкових матеріалів [113].

Дослідження твердості відпалених зразків показує, що вона більша ніж у зразків безпосередньо після гарячої штамповки (табл. .8) і збільшується зі збільшенням часу ізотермічної витримки до 60 хв. і у подальшому практично не зростає. Але вона залишається меншою ніж у зразків отриманих пресуванням з наступним спіканням у вакуумі та просочуванням. Останнє може бути зумовлено не упорядкованістю каркасних структур, які утворюються при відпалі зразків

отриманих гарячою штамповкою і, на нашу думку, є відповідальними за механічні властивості матеріалів.



1 – 2; 2 – 6; 3 – 10

Рисунок 4.32 – Типова мікроструктура матеріалів спечених за різного тиску газу (МПа) (x100)

Дослідження твердості відпалених зразків показує, що вона більша ніж у зразків безпосередньо після гарячої штамповки (табл. 4.17) і збільшується зі збільшенням часу ізотермічної витримки до 60 хв. і у подальшому практично не зростає. Але вона залишається меншою ніж у зразків отриманих пресуванням з наступним спіканням у вакуумі та просочуванням. Останнє може бути зумовлено не упорядкованістю каркасних структур, які утворюються при відпалі зразків отриманих гарячою штамповкою і, на нашу думку, є відповідальними за механічні властивості матеріалів.

Висновки до розділу 4

1. Досліджені процеси компактування КМ залізо-СФЗ пресуванням з наступним різними методами. Встановлено вплив методу компактування, складу композицій та технологічних параметрів на структуру та кінцеві властивості виробів.

Показано, що у випадку компактування методом пресування з наступним спіканням у середовищі водню на процеси спікання, за інших рівних умов, в основному впливає склад композиції та пористість зразків перед спіканням. Встановлений механізм спікання досліджуваних матеріалів, згідно з яким причиною залишкової пористості в спечених матеріалах є тиск газу в закритих порах, який протидіє діючим лапласівським силам.

2. Встановлені режими спікання за яких досягається максимальна щільність пресовок – температура спікання 1150 – 1200 °С, час спікання 30 – 45 хв.

Вивчені процеси компактування заготовок з досліджуваних композицій пресуванням з наступним спіканням у вакуумі, просоченням, гарячою штамповкою, спіканням під тиском газу залежно від кінетичних та температурних параметрів. Встановлено, що застосування цих методів за встановленими в роботі оптимальних умовах сприяє отриманню практично стовідсоткової щільності виробів та високих їх механічних характеристик. Останнє зумовлено тим, що у цьому випадку відсутні фактори, які протидіють лапласівським силам або зовнішні сили сприяють найповнішому проходженню в'язкого і пластичного плинину матеріалу, який сприяє ущільненню виробу під час спіканні

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. Конструкційні порошкові матеріали на основі заліза за участю самофлюсівних сплавів / А. М. Степанчук, О. А. Демиденко, А. В. Демиденко, К. В. Шаповал // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2012. – № 1. – С. 51 – 60.

2. Степанчук А. М. Залежність механічних властивостей порошкових матеріалів із композицій залізо-самофлюсівний сплав від методу їх отримання / А. М. Степанчук, О. А. Демиденко, С. Ю. Тесля // Луцьк, Наукові нотатки, ЛДУ, 2020. – № 69. – С. 18 – 23.

3. Demydenko Oleksandr, Stepanchuk Anatolii. Influence of composition and technological factors of obtaining compositional materials of iron-self-flusive alloy on

physico-mechanical characteristics // Materials Science and Technology European Science. – 2/2020. – P. 126–131 (ЄС, Словаччина).

4. **Демиденко О. А.** Вплив методу компактування на структуру та властивості порошкових матеріалів на основі заліза та самофлюсівних сплавів / **О. А. Демиденко**, А. М. Степанчук, К. В. Шаповал // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 3», – К. : 20 – 21 листопада 2012. – С. 29 – 34.

5. **Демиденко А. А.** Влияние метода компактирования на структуру и свойства порошковых материалов на основе железа и самофлюсующихся сплавов. / **А. А. Демиденко**, А. Н. Степанчук // Труды 4-й междунар. конф. “HighMat-Tech”. – К. : ИПМ НАНУ. – 2013. – С. 162.

6. Порошкові конструкційні матеріали на основі заліза та самофлюсівних сплавів отримані спіканням у присутності рідкої фази / **О. А. Демиденко**, К. О. Шаповал, М. С. Зубрейчук, А. П. Воробей // Матеріали У Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии в машиностроении – 2013». – К. : НТУУ “КПИ”. – 2013, – С. 25 – 26.

7. Степанчук А. М. Вплив методу компактування порошкових матеріалів на основі заліза та самофлюсівних сплавів конструкційного призначення на їх структуру і властивості / А. М. Степанчук, **О. А. Демиденко**, Ю. Ю. Румянцева // International Scientific-Methodological Conference “How to teach material sciences: new approaches and experiences from the mmateng project”, Krakow-Mariupol, July 23, – 2015. – S. 110 – 114.

8. **Демиденко О. А.** Вплив методу отримання композиційних матеріалів на основі заліза легованого самофлюсівним сплавом на їх твердість / **О. А. Демиденко**, А. М. Степанчук // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 8», – Київ: 6 – 7 грудня 2018. – К. : НТУУ «КПІ». – 2018. – С. 33 – 37.

9. Stepanchuk A. M. Research of the physical and mechanical properties of composite materials based on iron and self-fluxing alloy / А. М. Stepanchuk, **О. А. Demydenko** // Book of Abstracts 6th International conference HighMathTech, October 28 – 30, 2019, Kyiv, Ukraine. – К. : IPM NANU. – 2019. – С. 83.

РОЗДІЛ 5
ДОСЛІДЖЕННЯ СЛУЖБОВИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦІЙНИХ
МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ КОМПОЗИЦІЙ
Fe – СФС

Відповідно до мети роботи одним з призначенням матеріалів, що досліджувались є використання їх для створення конструкційних матеріалів, які працюють в умовах абразивного зношування та високих навантажень в триботехнічних вузлах. Тому в нашій роботі проводились дослідження впливу складу матеріалів та умов їх виготовлення на зносостійкість під час тертя в парі з закріпленим абразивом та за газоабразивного зношування.

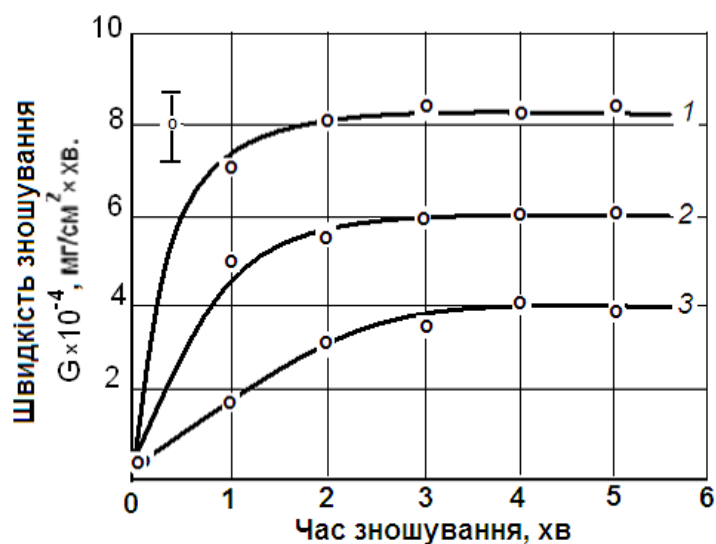
5.1 Дослідження зносостійкості під час тертя у парі з закріпленим абразивом

Випробування матеріалів здійснювали на удосконаленій в роботі машині тертя типу Х4-Б. Результати досліджень приведені на рисунках 5.1 – 5.6. Аналіз цих результатів показує, що, за інших рівних умовах, збільшення часу зношування призводить до збільшення втрати маси зразка. Водночас спостерігається практично лінійна залежність (рис. 5.1). Це може бути зумовлене тим, що зношування матеріалів відбувається за рахунок їх різання зернами закріплених абразивів без утворення вторинних структур [70]. Останнє узгоджується з дослідженнями поверхні тертя, яка має сліди різання (рис. 5.2).

Дослідження впливу навантаження на процес зношування матеріалів показують, що з його збільшенням величина зношування матеріалів збільшується. Водночас швидкість зношування зі збільшенням навантаження зменшується. Це, мабуть, зумовлене тим, що зі збільшенням навантаження збільшується глибина занурення зерен абразиву в матеріал .

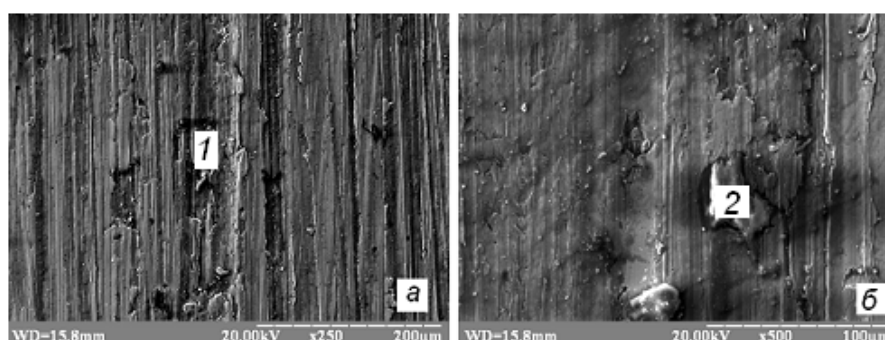
Це сприяє збільшенню площі різання і, як наслідок, збільшенню втрати ваги зразком. Зменшення швидкості зношування зі збільшенням навантаження

може бути зумовлено тим, що у цьому випадку за рахунок збільшення площі різання зменшується питоме навантаження на одиночні зерна абразиву. Останнє і може бути причиною зменшення швидкості зношування. Ці міркування підтверджується результатами металографічного аналізу поверхонь тертя. Так, як видно з рисунка 5.3, ширина слідів різання зі збільшенням навантаження збільшується.



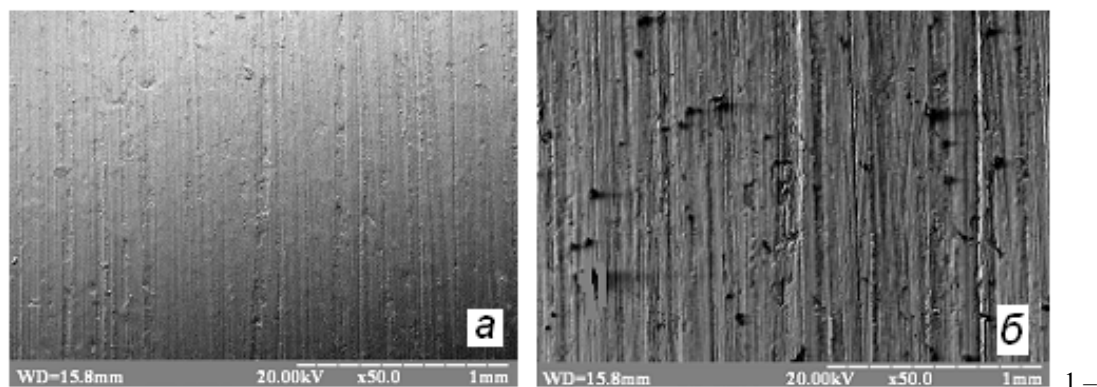
1 – 10 %; 2 – 20 %; 3 – 30 %

Рисунок 5.1 – Залежність швидкості зношування матеріалів з різним вмістом СФЗ (мас. %) від часу зношування



а – дискретні сліди зношування (1); б – продукти зношування в порі (2)

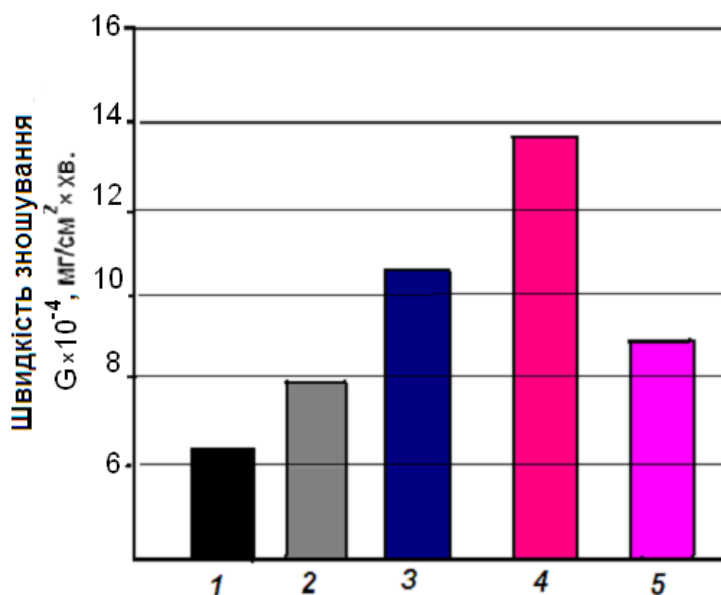
Рисунок 5.2 – Поверхня зношування під час тертя у парі з закріпленим абразивом



$a - 3,33 \times 10^4$; ; $b - 15,3 \times 10^4$ Па.

Рисунок 5.3 – Типова структура поверхні зношування залежно від навантаження

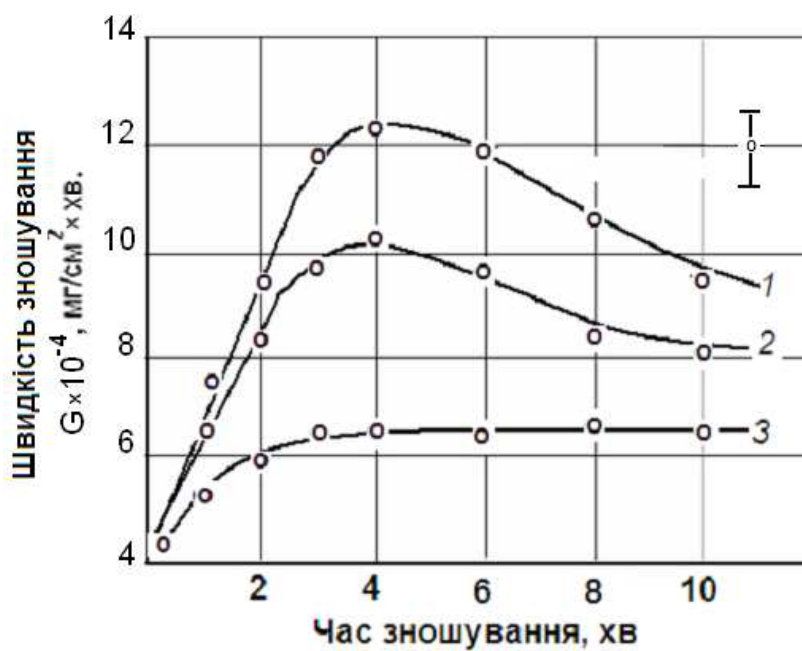
Аналіз результатів по зношуванню матеріалів залежно від вмісту у ньому СФЗ, за інших рівних умов, показує, що величина зношування збільшується зі зменшенням в ньому СФЗ. Останнє може бути пояснене вищими значеннями зносостійкості самофлюсівного сплаву. Окрім цього, як було зазначено вище, під час спікання матеріалів залежно від методу їх отримання в його структурі утворюється мереживо зі зносостійкого СФЗ, яке є перепорою для різальних елементів – абразивних зерен. У цьому випадку шлях різання є не суцільним, а дискретним (рис. 5.2), що у свою чергу сприяє зменшенню зношування матеріалу. Підтвердженням впливу на зношування матеріалів такої структури підтверджується результатами дослідження властивостей та структури матеріалів методом гарячого штампування. Так, матеріали отримані штамповкою попри однаковий вміст СФЗ, у порівнянні з матеріалами отриманими іншими методами, мають меншу зносостійкість (рис. 5.4). Це, мабуть, зумовлено тим, що в таких матеріалах не утворюється каркас з СФЗ. Він знаходиться в матеріалі у вигляді окремих включень (рис. 4.31). Водночас відпал зразків після гарячої штамповки за температур вищих ніж температура плавлення СФЗ сприяє отриманню структури матеріалу у якій СФЗ утворює каркас за рахунок утворення рідкої фази та проникнення її між частинками заліза.



1 – пресування з наступним спіканням у вакуумі; 2 – просоченням;
 3 – пресування з наступним спіканням у водні; 4 – гаряча штамповка без
 відпалу; 5 – гаряча штамповка з наступним відпалом у водні
 за 1200 °С, 90 хв

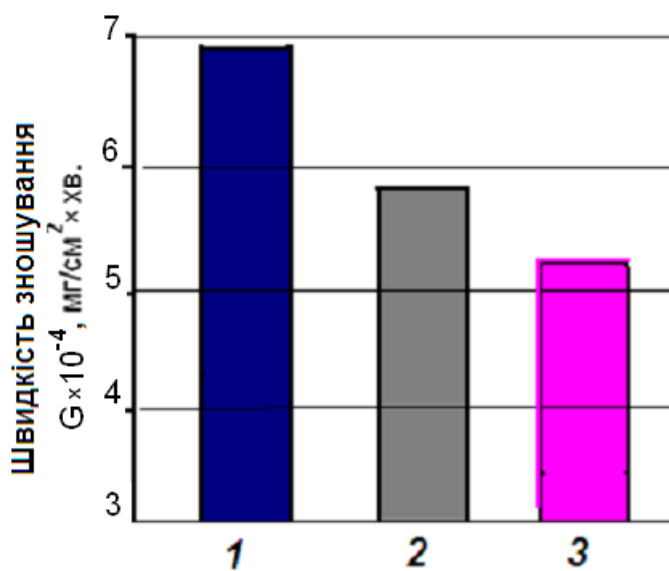
Рисунок 5.4 – Залежність зношування матеріалів отриманих за різними технологіями

Вивчення впливу пористості на зношування матеріалів залежно від часу зношування показує, що вона не однакова. Так за пористості матеріалів 1 – 2% швидкість зношування спочатку збільшується, а потім залишається на одному рівні (рис. 5.5, 3). Залежність зношування матеріалів, які мають більшу пористість має екстремальний вид (рис.5.5, 1,2). Вона більша і спочатку зростає за часу зношування 3 – 5 хв, а потім знижується. Останнє може бути пояснене тим, що у процесі тертя пори заповнюються продуктами тертя, які мають високу зносостійкість (рис. 5.1, б). Також заповнення пор збільшує поверхню тертя і, як наслідок, зменшується тиск на матеріал. Останнє, як було зазначено вище сприяє зменшення зношування матеріалу.



1 – 6,8 %; 2 – 4,2 %; 3 – 1,2 %

Рисунок 5.5 – Залежність швидкості зношування від часу зношування та пористості зразків (%)



1 – 30 хв; 2 – 45 хв; 3 – 60 хв

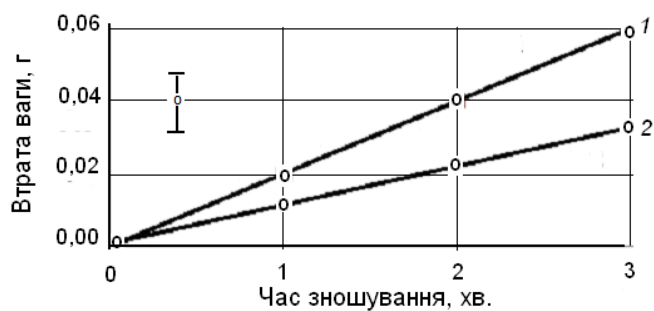
Рисунок 5.6 – Залежність зношування матеріалів отриманих пресуванням з наступним спіканням у водні від часу ізотермічної витримки

Вивчення впливу технологічних параметрів на зношування матеріалів показало, що дієвим фактором є час ізотермічної витримки під час спікання. Збільшення його приводить до зменшення зношуваності матеріалів. Останнє, мабуть, зумовлено тим, що, як було встановлено під час дослідження процесів взаємодії розплаву СФЗ із залізом, відбувається взаємне розчинення компонентів. Водночас утворюється проміжний прошарок між ними з поступовою зміною властивостей та зміцненням заліза. Останнє приводить до збільшення показників механічних властивостей матеріала у цілому і, як наслідок, збільшення його зносостійкості.

5.2 Дослідження зносостійкості за газоабразивного зношування

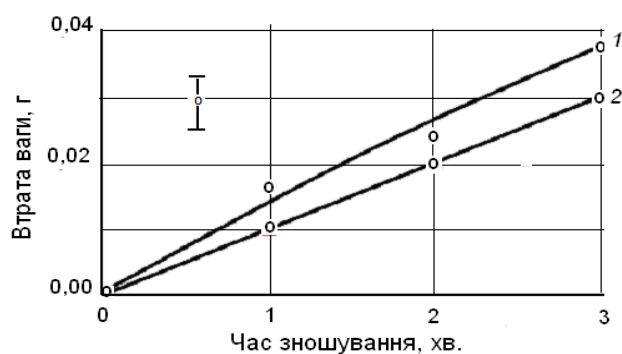
Дослідження зносостійкості матеріалів за газоабразивного зношування проводили на удосконаленій в роботі установці (рис. 2.6). Нами досліджувався вплив часу та кут атаки газу – порошкового струменя відносно поверхні зношування на зношування матеріалів. Результати досліджень показані на рисунках 5.7 – 5.15.

Встановлено, що складові композиційного матеріалу зношуються по різному. За кутів атаки 30° та 45° більше зношується структурна складова матеріалів – залізо, яке має меншу твердість. Як видно з мікроструктури поверхонь зношування на його місці утворюються лунки зношування (рис. 5.12 – 5.15). Водночас утворюється рельєфна поверхня на якій виступає фазова складова СФЗ, яка зношується у меншій ступені. Слід зауважити, що на поверхні не утворюється різкої межі зношування. Такий характер зношування в поєднанні з поступовою зміною мікротвердості на границі між вихідними компонентами, дає можливість стверджувати, що на ступінь зношування переважно впливає твердість складових КМ [114]–[116]. Також слід відзначити єдиний характер зносу композитів з різним вмістом СФЗ (рис. 5.7 – 5.11).



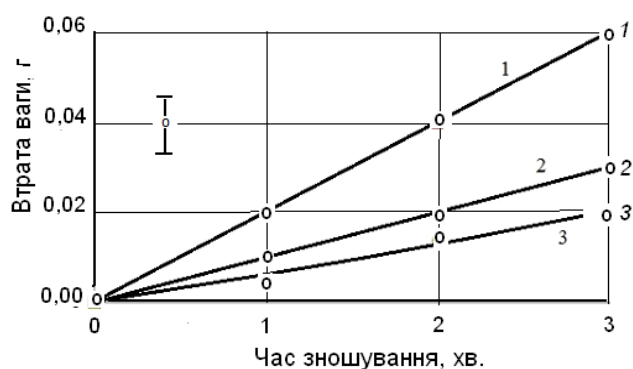
1 – 45 °; 2 – 90 °

Рисунок 5.7 – Залежність зношування матеріалу з композиції Fe – 15 мас. % СФЗ від часу та кута атаки (град)



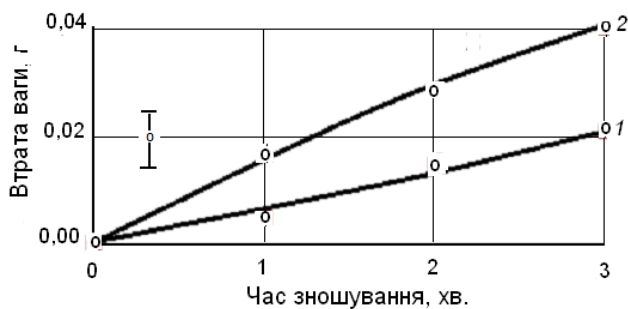
1 – 45 °; 2 – 90 °

Рисунок 5.8 – Залежність зношування матеріалу з композиції Fe – 30 мас. % СФЗ від часу та кута атаки (град)



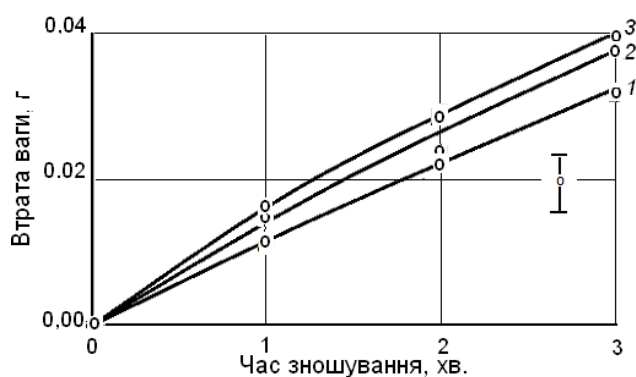
1 – 15 °; 2 – 30 °; 3 – 50 °

Рисунок 5.9 – Залежність зношування матеріалу з композиції Fe – СФЗ від часу та вмісту СФЗ(мас. %). (Кут атаки 45°)



1 – 45 °; 2 – 90 °

Рисунок 5.10 – Залежність зношування матеріалу з композиції Fe – 50 мас. % СФЗ від часу зношування, за різного кута атаки газо-порошкової суміші



1 – 15 °; 2 – 30 °; 3 – 50 °

Рисунок 5.11 – Залежність зношування матеріалу з композиції Fe – 50 мас. % СФЗ від часу та вмісту СФЗ(мас. %) (Кут атаки 90 °)

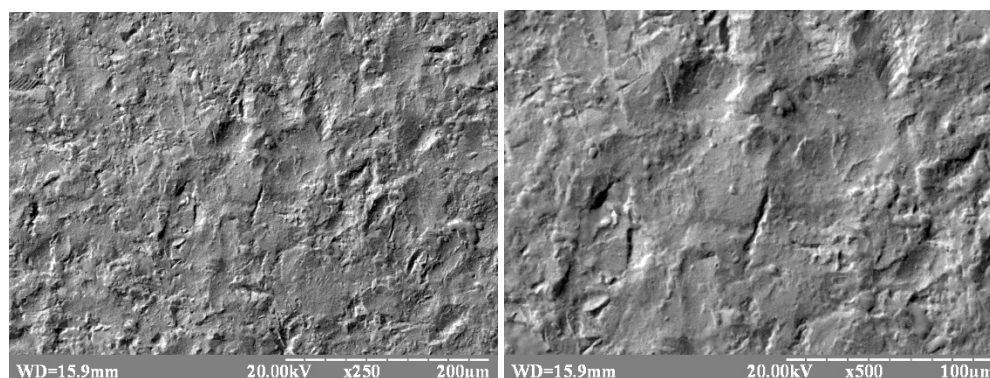


Рисунок 5.12 – Структура поверхні зносу зразка з вмістом 15 мас. % СФЗ.
Кут 45 °

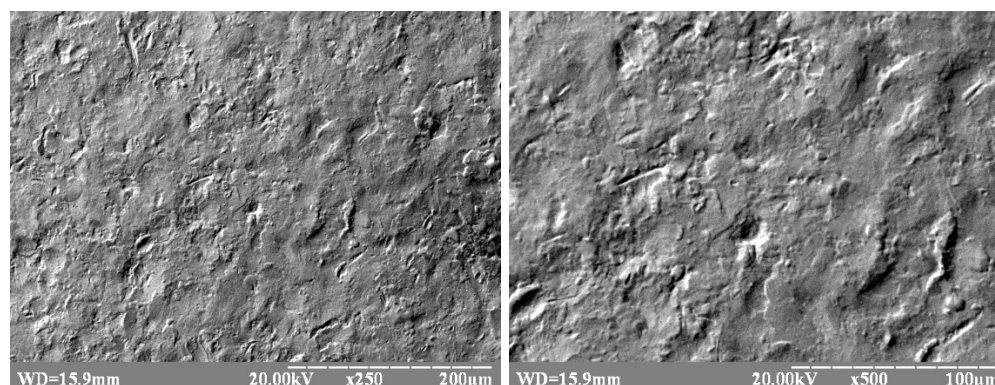


Рисунок 5.13 – Структура поверхні зносу зразка з вмістом 30 мас. % СФЗ.
Кут 45°

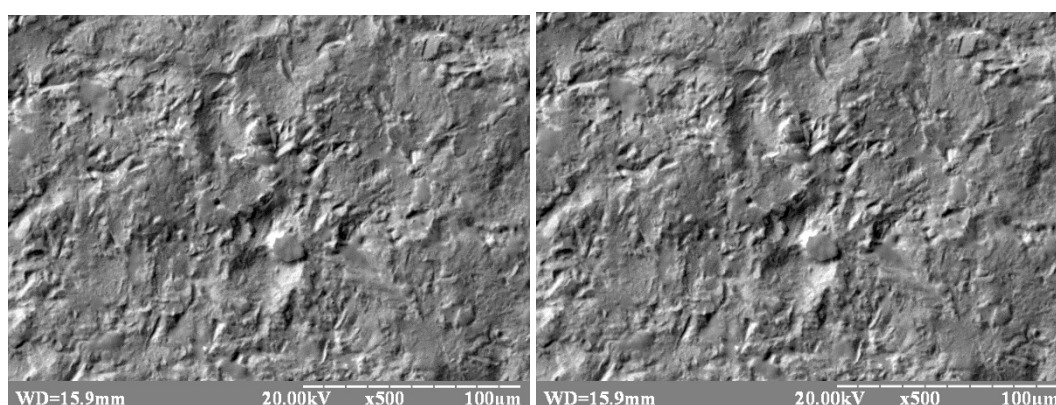


Рисунок 5.14 – Структура поверхні зносу зразка з вмістом 50 мас. % СФЗ.
Кут 45°

Отримані нами результати можна пояснити наступним. Руйнування поверхні твердого тіла під час дії газоабразивного струменя залежить від характеру впливу абразивних зерен на цю поверхню. У залежності від напрямку дії абразивного струменя на поверхню мають місце наступні схеми її впливу: руйнування ударним струменем, коли кут атаки $\alpha = 90^\circ$; руйнування ковзаючим струменем, $\alpha = 0^\circ$; руйнування косим струменем, $0^\circ < \alpha < 90^\circ$ [117]. Сила удару абразивних частинок значно залежить від кута нахилу струменя. Якщо на плоску поверхню матеріалу впливає потік твердих абразивних частинок, що летять зі швидкістю v під кутом α до поверхні, то кожна частка, вдаряючись, пружно деформує

поверхню і ковзає по ній з тертям [118]. Прийнято, що нормальна компонента швидкості $v_0 \sin\alpha$ викликає тільки пружне деформування матеріалу, а дотична $v_0 \cos\alpha$, вступаючи в фрикційний контакт з поверхнею, частково або повністю гаситься і витрачається на роботу різання. З наведеного випливає, що найбільший знос теоретично можна очікувати за куту атаки $\alpha = 45^\circ$, що підтверджується багатьма авторами [118].

Результати досліджень впливу кута атаки абразивних частинок на інтенсивність зношування поверхонь показують наступне. Інтенсивність зношування в абразивному потоці визначається як результат великої кількості ударів твердих частинок об поверхню зношування за різних кутах атаки. Початковий період руйнування металу характеризується впровадженням абразивних часток в поверхневий шар на деяку глибину, другий безвідривним переміщенням частинок матеріалу вздовж поверхневого шару на деяку відстань, за яким відбуваються зсув мікрооб'ємів металу в шарі в напрямі впровадження частинки і відрив їх від масиву [119]. Під час проникнення абразивної частки в поверхневий шар металу в умовах вільного удару відбувається деформування приконтальної зони, внаслідок чого в цьому шарі виникає складне неоднорідне напружено-деформоване поле зі змінною границею. Напруження і деформації в шарі металу, що руйнується і характер їх розподілу залежать від кута атаки за вільного удару. Напруження і деформації, що виникають під час проникнення абразивної частки в метал, залежать від комплексу факторів, що характеризують параметри потоку частинок і опір металу пружно-пластичній деформації. У зоні контакту будуть розвиватися пружні і пластичні деформації, що сприяють зминанню металу під частинкою в радіальному напрямку і подальшому тангенціальному зсуву в напрямку руху цієї частинки відносно поверхні. Глибина впровадження частинки і її тангенціальне зміщення під час проникнення пов'язані з механічними властивостями абразиву і матеріалу поверхні зношування, розмірами частинок, деформацією металу. За малих кутів атаки, внаслідок переважання тангенціальної компоненти швидкості удару, основним процесом руйнування поверхневого шару є тангенціальний зсув мікрооб'ємів металу в напрямку впровадження, тобто

мікрорізання. За кутів атаки, близьких до 90° , унаслідок переважання нормальної компоненти швидкості механізм руйнування поверхневого шару металу у потоці абразивних частинок набуває полідеформаційний ударний характер. Абразивний знос відбувається під час ковзання в зоні тертя твердих абразивних частинок, які, проникаючи, руйнують поверхню тертя шляхом мікродряпання, мікрорізання, викришування і багаторазовим місцевим пластичним деформуванням.

З аналізу результатів випробувань виявлена суттєва залежність зносостійкості від кута атаки струменя абразиву. За кутів $30 - 45^\circ$ швидкість зносу має максимум, і мінімум за 90° . Останнє, мабуть, зумовлено тим, що чим менше кут між вектором швидкості струменя і площиною поверхні, тим більше тангенціальна складова швидкості і тим більший вплив різання (дряпання) частинок абразиву під час зношування відносно м'якої складової заліза композиційного матеріалу. Останнє узгоджується з існуючими уявленнями про процеси зношування матеріалів [120]–[122]. Водночас під час дослідження грубогетерогенних композицій, як це відбувається у нашому випадку, пік зносу припадає на 90° і збільшенні вмісту більш крихкого СФЗ.

Після випробування на малих кутах атаки поверхня зносу композиту більш згладжена і, вірогідно, являє собою сильно деформоване відносно пластичне залізо на якому видно лусочки з візерунчастими краями з вкрапленнями дрібних частинок СФЗ, які можуть утворюватися за рахунок крихкого руйнування СФЗ. На фазовій складові з СФЗ, що виступають над поверхнею, видно сліди крихкого сколу, що найбільш помітні за кутів атаки 90° .

Однозначного судження про механізм зношування високошвидкісним струменем абразиву на основі наявних у нас даних висловити важко. Судячи з того, що на поверхні зносу (рис. 5.12 – 5.15) немає слідів у вигляді подряпин, можна припускати, що руйнування поверхні полідеформаційне або втомне. Відносно незначний вплив кута падіння струменя на швидкість зносу композиту можна пояснити його грубо гетерогенною структурою з наявністю більш твердої і крихкої фази СФЗ в структурі композиту, на яку не діє механізм мікрорізання.

Висока твердість та відносно низька тріщиностійкість СФЗ, на нашу думку, є основним чинником, що визначає зносостійкість композиту в цілому.

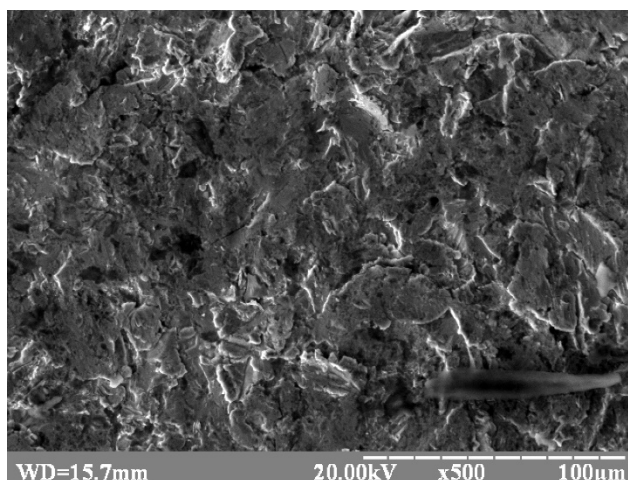


Рисунок 5.15 – Структура поверхні зношування зі слідами крихкого руйнування

Під час вивчення залежності зносу від часу випробувань встановлено, що спочатку інтенсивність зносу зростає, а потім зменшується. Такий характер зносу пояснюється тим, що спочатку відбувається інтенсивний знос пластичної фази заліза з утворенням виступів фази СФЗ. Надалі ці виступи зерен екранують поверхню заліза і, тим самим, зменшується знос композиції у цілому. Найбільшу зносостійкість, за інших рівних умов, мають композити з вмістом СФЗ 15 – 20 %. Останнє узгоджується з викладеним вище механізмом зношування досліджуваних матеріалів.

5.3 Вивчення корозійної стійкості матеріалів з композицій Fe – СФЗ

До порошкових конструкційних матеріалів дуже часто ставляться вимоги поряд з функціональними властивостями (високі механічні властивості та зносостійкість, антифрикційні властивості тощо) мати високу корозійну стійкість під час роботи у контакті з агресивними середовищами – розчинами кислот, лугів та іншого. Так, порошкові корозійно-стійкі матеріали застосовуються у таких

галузях, як машинобудування, суднобудування, енергетика, нафтовидобувна галузь, приладобудування, в яких відбувається корозійна дія різноманітних за своєю природою корозійних середовищ (розчини кислот, лугів, солей, тощо).

До таких матеріалів можна віднести матеріали на основі композицій Fe – СФЗ [78], які гіпотетично можуть працювати в умовах інтенсивного зношування та тертя як зносостійкі антифрикційні матеріали елементів обладнання в нафтодобувній промисловості, запірної арматури у хімічній промисловості. Тому є актуальним поряд з вивченням їх механічних властивостей, зносостійкості в умовах дії абразивів вивчення їх корозійної стійкості.

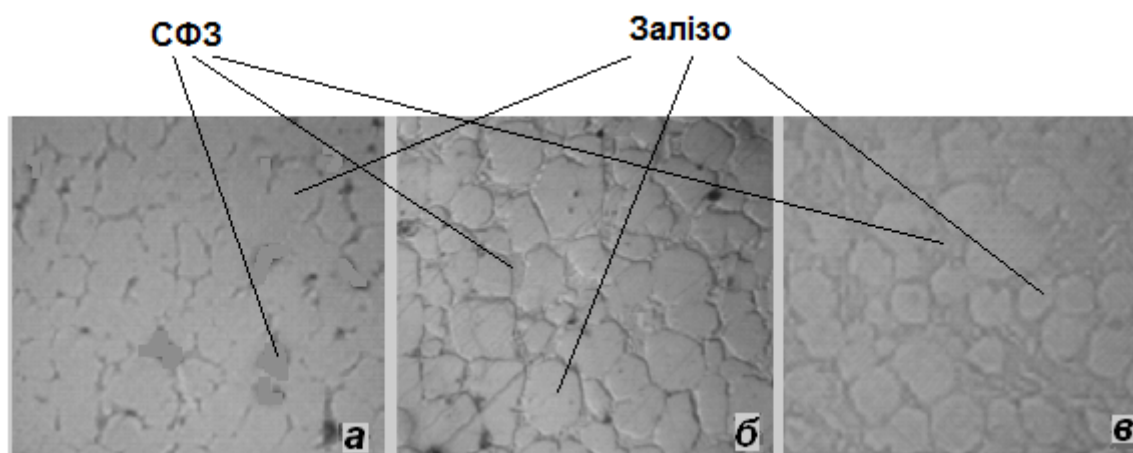
У роботі була поставлена задача дослідити процеси взаємодії порошкових виробів на основі заліза та самофлюсівних сплавів з розчинами сірчаної кислоти з метою визначення їх корозійної стійкості залежно від складу та характеристик пористості, в'яснення механізмів корозії та надання рекомендацій по отриманню матеріалів з наперед заданими характеристиками корозійної стійкості.

Для вивчення впливу складу матеріалів та їх пористості на їх корозійну стійкість в розчинах сірчаної кислоти, готувались зразки, які вміщували від 15 до 70 відсотків самофлюсівного сплаву. Також виготовляли зразки з чистого заліза та чистого самофлюсівного сплаву. Зразки готували за оптимальних умов встановлених у роботі (див. розд. 4), які забезпечували отримання їх з практично стовідсотковою щільністю. Такі зразки отримували пресуванням з наступним спіканням у вакуумі. Під час дослідження впливу пористості на корозійну стійкість готували зразки з заданою пористістю з використанням аналітичних залежностей отриманих у роботі.

Хімічний склад вихідних матеріалів та усереднений розрахунковий склад отриманих композицій з них наведено в таблиці 5.1.

Металографічні дослідження структури вихідних зразків показали, що вона двофазна, яка складається із зерен заліза та включень самофлюсівного сплаву (рис. 5.16). Зі збільшенням вмісту в сплаві самофлюсівного сплаву останній утворює суцільне мереживо за рахунок чого утворюється каркасна структура

у якій зерна заліза відокремлені один від одного прошарком СФЗ. Товщина цього прошарку збільшується зі збільшенням вмісту СФЗ у сплаві.

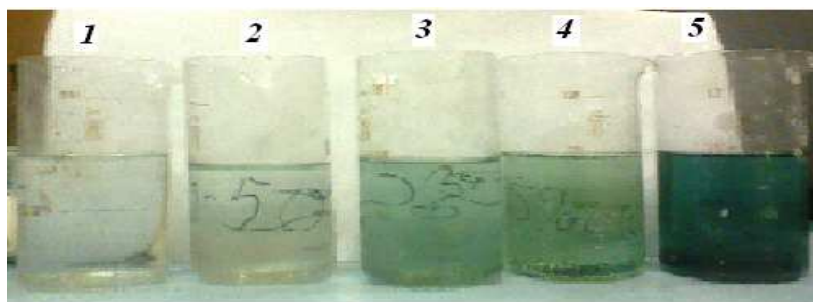


a – 15 мас. %; *б* – 30 мас. %; *в* - 50 мас. %.

Рисунок 5.16 – Мікроструктура зразків з різним вмістом СФЗ до корозії (x200)

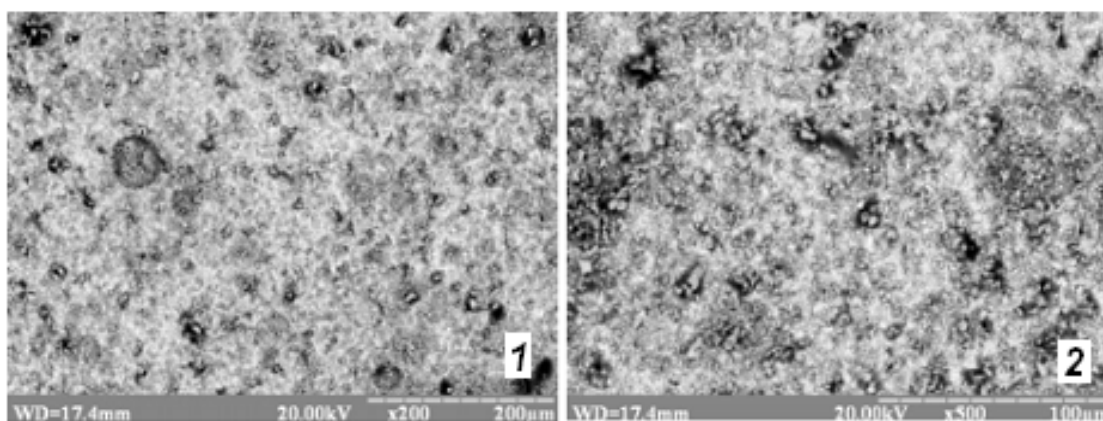
Таблиця 5.1 – Хімічний склад вихідних матеріалів та композицій з них

Матеріал	Вміст елементів, мас. %									
	Fe	Ni	Cr	Cu	Si	B	C	P	S	Mn
Залізо	Осн.	<0,3	<0,3	<0,3	0,28	–	0,17	<0,04	<0,05	0,500
СФЗ	Осн.	25,0	8,30	4,40	1,6	3,2	0,6	0,42	–	–
Fe + 15 мас. % СФЗ	Осн.	3,75	1,74	0,28	3,0	0,9	0,22	0,08	0,042	0,255
Fe + 30 мас. % СФЗ	Осн.	5,00	2,12	0,30	0,48	1,1	0,24	0,11	0,040	0,240
Fe + 40 мас. % СФЗ	Осн.	8,7	3,33	0,36	0,56	1,7	0,24	0,17	0,032	0,195
Fe + 50 мас. % СФЗ	Осн.	12,5	4,44	0,41	0,64	2,3	0,27	0,22	0,025	0,150
Fe + 70 мас. % СФЗ	Осн.	16,4	6,64	1,39	0,88	2,8	0,33	0,28	0,014	0,11



1 – 100; 2 – 50; 3 – 30; 4 – 15; 5 – 0

Рисунок 5.17 – Загальний вигляд розчинів після корозії зразків з різним вмістом СФЗ (%) у 30 %-ому розчині сірчаної кислоти

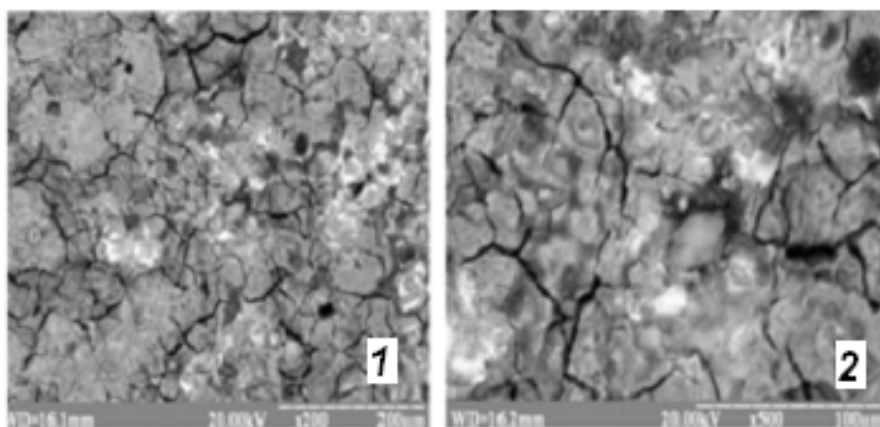


1 – (x200); 2 – (x500)

Рисунок 5.18 – Мікроструктура поверхні зразків з заліза після корозії у 2,5 % розчині сірчаної кислоти

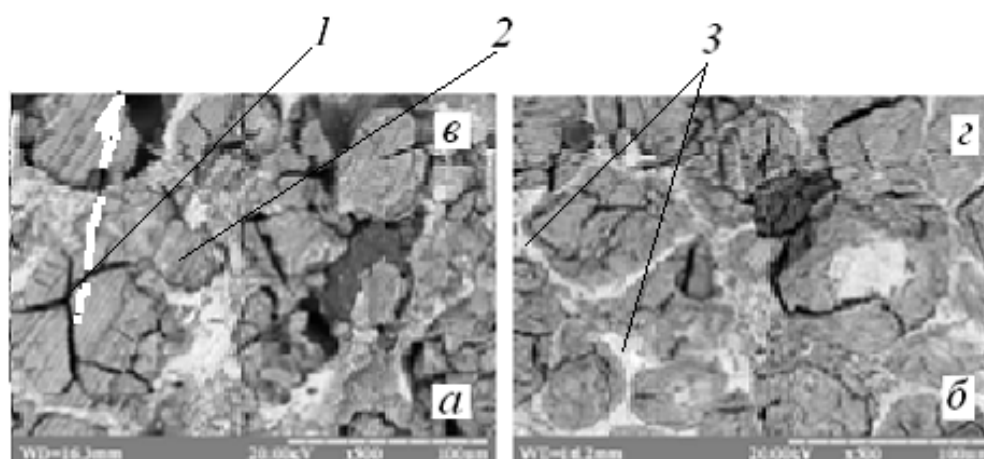
Зразки з вмістом СФЗ кородують по іншому. Так за корозії зразку з 15 мас. % СФЗ в обох розчинах відбувається корозійне розтріскування майже усієї його поверхні (рис. 5.19).

Зі збільшенням в сплаві вмісту СФЗ відбувається корозійне трансзеренне розтріскування (рис. 5.20). Водночас проявляється каркас з СФЗ, що, мабуть, і сприяє гальмуванню корозії зі збільшенням вмісту СФЗ в сплаві.



1– x200; 2– x500

Рисунок 5.19 – Мікроструктура зразків на основі заліза, які містять 15 мас. % СФЗ у сірчаній кислоті



a (x200); *б* – (x500)

1 – тріщини; 2 – зерна заліза; 3 – СФЗ

Рисунок 5.20 – Типова мікроструктура поверхні зразків сплавів заліза з 30 мас. % СФЗ після корозії у розчинах сірчаній кислот

Аналізуючи загальний вигляд мікроструктури поверхні зразків з 50% СФЗ після корозії можна зазначити проявлення на ній зерен карбідів та карбоблідів (рис. 5.21, 5.22), які характерні для структури самофлюсівних сплавів [84], [123].

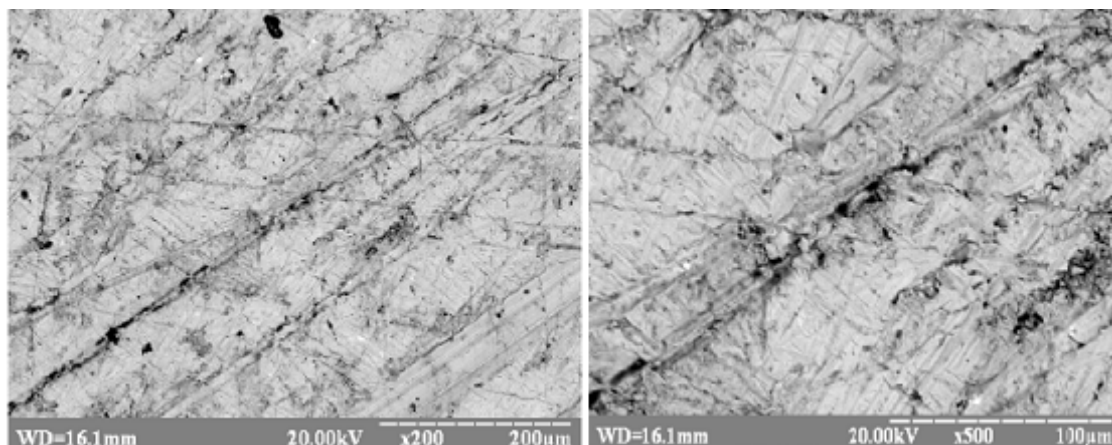
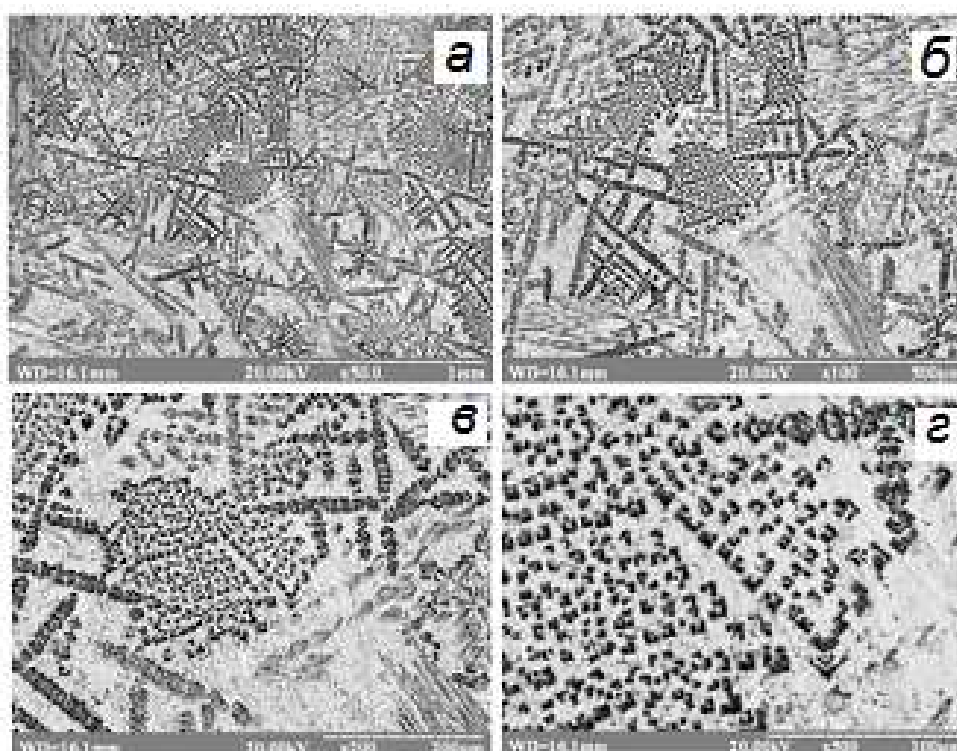


Рисунок 5.21 – Мікроструктура зразків на основі заліза, які містять 50 мас. % СФЗ після корозії у сірчаній кислоті

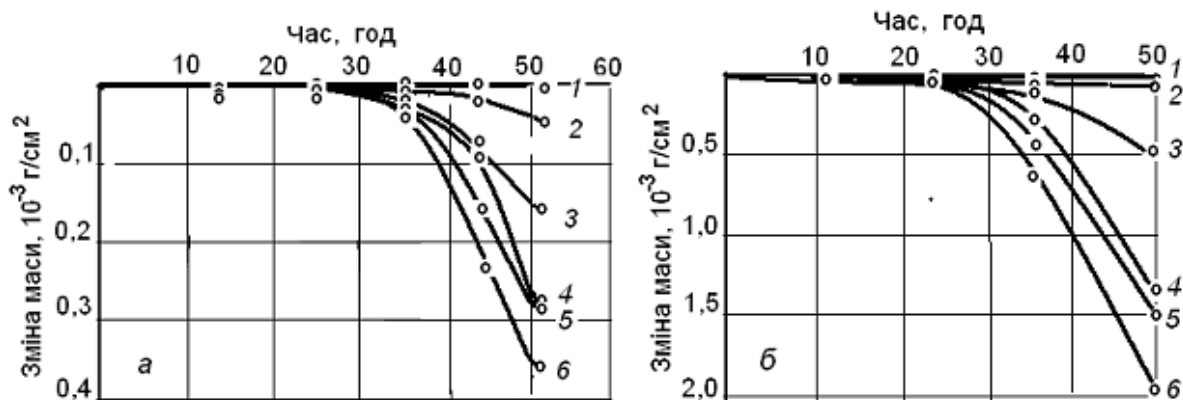
Водночас значно підвищується не тільки корозійна стійкість зразка. Структура впорядковується, утворюється карбідно-боридний каркас.



a – (x50); *б* – (x100); *в* – (x200); *г* – (x500)

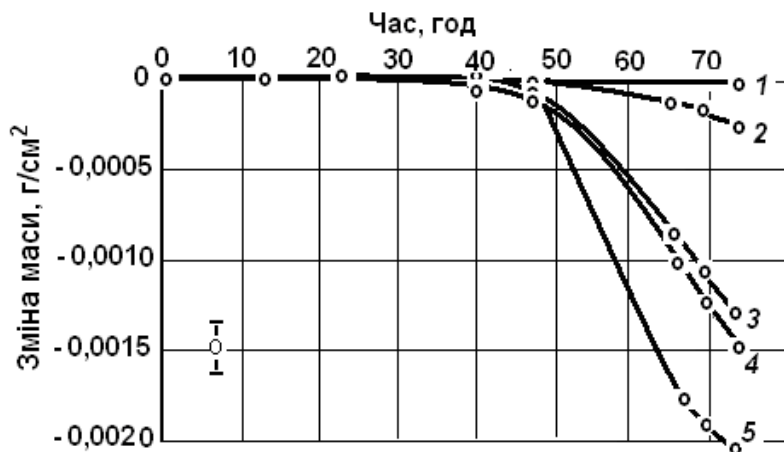
Рисунок 5.22 – Мікроструктура поверхні після корозії чистого СФЗ

При вивченні вагових змін зразків під час корозії було встановлено (рис. 5.23 – 5.25), що в обох розчинах зразки з вмістом СФЗ 15–30 мас. % кородують більш інтенсивно ніж чисте залізо.



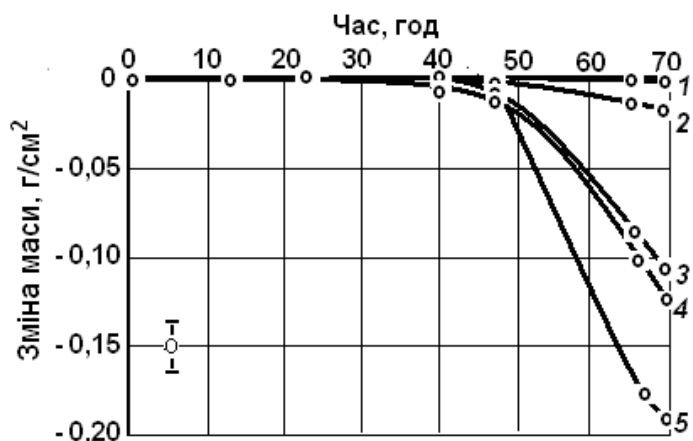
1 – 100; 2 – 50; 3 – 40; 4 – 30; 5 – 15; 6 – 0

Рисунок 5.23 – Залежність зміни маси зразків від часу корозії у 2,5 %-ому (а) і 30 %-ому (б) розчинах сірчаної кислоти з різним вмістом СФЗ (мас.%)



1 – 100 ; 2 – 50; 3 – 40; 4 – 30; 5 – 15

Рисунок 5.24 – Залежність зміни маси зразків від часу за корозії зразків на основі заліза у 2,5 %-ому розчині сірчаної кислоти з різним вмістом СФЗ (мас. %)



1 – 100; 2 – 50; 3 – 40; 4 – 30; 5 – 15

Рисунок 5.25 – Залежність зміни маси зразків від часу за корозії зразків на основі заліза у 30 % – ому розчині сірчаної кислоти з різним вмістом СФЗ (мас. %)

Аналізуючи ці залежності можна сказати, що додавання СФЗ з метою підвищення їх корозійної стійкості у кількостях до 20 мас.% не є доречним, адже у цьому випадку зразки кородують приблизно з тією ж швидкістю, що й зразки без додавання самофлюсівного сплаву. А у сплавів з вмістом СФЗ до 15 мас. % перебіг корозії навіть прискорюється.

Спостерігається також прискорення швидкості корозії зі збільшенням концентрації розчину сірчаної кислоти.

Для порівняння швидкості процесів корозії у роботі були розраховані вагові показники швидкості корозії для сплавів з різним вмістом СФЗ за формулою [124]:

$$k = \frac{M}{St},$$

де k – ваговий показник швидкості корозії ($\text{г}/\text{м}^2 \times \text{год}$);

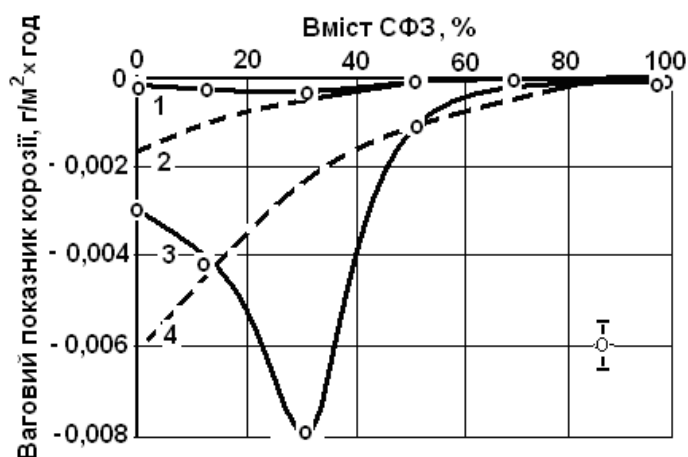
S – площа поверхні зразка, м^2 ;

t – час випробувань, год;

M – корозійні втрати маси зразка, г (різниця у вазі до і після випробувань);

На основі отриманих даних були побудовані залежності значень вагових показників корозії від вмісту СФЗ (рис. 5.26). Отримані залежності узгоджуються з експериментальними даними наведеними вище.

Отримані результати по дослідженню корозійної стійкості в нашій роботі можна пояснити виходячи з елементного складу матеріалів, що досліджувались (табл. 5.1).



1 – 2,5; 3 – 30; 2, 4 – теоретичні залежності

Рисунок 5.26 – Залежність середніх значень вагового показника корозії від вмісту СФЗ за корозії в розчині сірчаної кислоти з різними концентраціями (%) протягом 40 годин

Як видно з таблиці 5.1 основними легувальними елементами досліджуваних сплавів є нікель та хром, які можуть підвищувати корозійну стійкість сплавів на основі заліза. Наявність хрому в сплаві буде приводити до утворення його карбідів і боридів (або складних карбідів і боридів) [82]–[84], що, вірогідно, також може сприяти підвищенню корозійної стійкості сплаву. Останнє зумовлено їх вищою корозійною стійкістю ніж металів, що їх утворюють.

Бор та кремній забезпечують самофлюсівність сплавам, а також можуть утворювати з іншими складовими сплаву бориди та силіциди.

Наявність в сплавах на основі заліза фосфору може бути причиною виникнення кристалізаційних тріщин, що може бути причиною погіршення їх корозійної стійкості. Окрім того, в сплавах на основі заліза можуть утворюватися фосфідні евтектики Fe–P, F–P–C, Fe–P–C–Si [125], [126].

Мідь в сплавах на основі заліза підвищує їх стійкість до корозії за рахунок суттєвого зниження швидкості окиснення заліза [127]. Але вона також може взаємодіяти з сірчаною кислотою за реакцією $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2$ або $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Під час взаємодії сплавів на основі заліза з розчинами сірчаної кислоти можливе протікання наступних реакцій $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\bar{e}$; $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$; $\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$. Або в загальному вигляді $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$. Водночас поверхня металу пасивується і процес корозії поступово сповільнюється за рахунок утворення пасивного шару на поверхні заліза зі змішаного оксиду $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$. Товщина цього шару може складати 3 – 5 нм [128]. Порівняно висока корозійна стійкість заліза та мало вуглецевих його сплавів зумовлюється також тим, що під час взаємодії з сірчаною кислотою на його поверхні можуть утворюватися важкорозчинні продукти корозії систем Fe – Si та Fe – C.

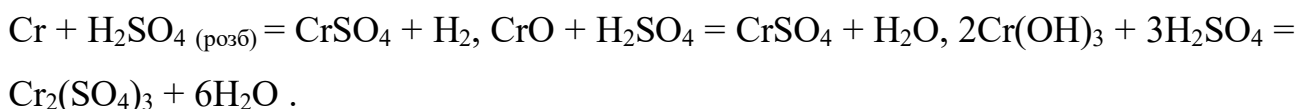
Однією з причин корозійного розтріскування, яке відбулося під дією сірчаної кислоти на зразки, що містять 15 мас. % та 30 мас. % СФЗ (рис. 5.19 – 5.20) може бути сегрегація елементів [129], у нашому випадку фосфору, та хімічна активність середовища. Іншою причиною може бути неоднорідність хімічного складу досліджуваних матеріалів. Значна різниця в електрохімічних потенціалах компонентів сплаву може сприяти прискоренню перебігу анодно–катодних процесів, які можуть лежати в основі перебігу корозійних процесів.

Загальний механізм перебігу цього виду корозії полягає у тому [130], що під час контакту двох металів, які мають різні електрохімічні потенціали, утворюються гальванічні пари. До того ж метал з більшим від’ємним електрохімічним потенціалом в ряду напружень є більш активним.

У нашому випадку найбільш електронегативним, а отже, найбільш активним елементом, є Mn, який міг утворити у зразку наступні сполуки за

нижчезказаними реакціями $Mn + O_2 = MnO_2$ та $4Mn + 3O_2 = 2Mn_2O_3$. Можливе також протікання реакцій: $Mn + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2$.

Хром хімічно малоактивний, але під час взаємодії з розбавленою сірчаною кислотою утворює солі трьохвалентного хрому [123]. Саме утворенням цих солей можна пояснити зміну кольору розчину на зелений, інтенсивність якого збільшується зі збільшенням часу корозії та місту в композиціях СФЗ, який є джерелом хрому. Водночас можливе протікання реакцій:



Окрім того, хром має схильність до карбідо – (Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$) та боридоутворення (CrB , CrB_2), що призводить до утворення так званого корозійностійкого «каркаса» .

Як було зазначено вище, чисте залізо виявляється досить стійким до дії сірчаної кислоти. Ще більшу стійкість виявляє нікель, адже його електрохімічний потенціал складає лише – 0,234 В (у заліза – 0,441 В). Взаємодія нікелю з сірчаною кислотою відбувається за реакцією: $Ni + H_2SO_4 = NiSO_4 + H_2$.

Наявність нікелю в сплавах на основі заліза приводить до їх аустенізації. За наявності хрому відбувається стабілізація аустенітної структури, що покращує здатність сплавів до пасивації, а отже, збільшує їх корозійну стійкість в агресивних середовищах та тривалість їх експлуатації.

Виходячи з викладеного збільшення вмісту в досліджуваних матеріалах самофлюсівного сплаву теоретично має приводити до збільшення їх корозійної стійкості, але практично ця залежність інша (рис. 5.26). Аномальне зниження корозійної стійкості за вмісту в сплавах СФЗ 15 мас. % може бути зумовлене утворенням гальванічних пар унаслідок значної хімічної неоднорідності, зумовленою структурою матеріалу в якій є фазова складова із заліза і високолегована складова СФЗ (рис. 5.27). У цьому випадку за наявності електроліту, який вміщує сірчану кислоту та сульфат міді, як це відбувається у нашому випадку, можливе виникнення гальванічної пари у якій як анод слугує залізо, а катод – самофлюсівний сплав, який є високолегованим сплавом [82]–[84]. Останнє узгоджується з

даними по отриманню порошків нержавійних сталей шляхом міжкристалітної корозії [6]. Як наслідок, відбувається значне прискорення розчинення заліза, особливо на межі поділу фаз. Це може бути однією з причин виникнення тріщин за корозії сплавів з вмістом СФЗ меншим за 20 % які мають структуру із зерен заліза і дискретних зерен самофлюсівного сплаву (рис. 5.20, 5.27). У цьому випадку унаслідок виникнення глибинних тріщин збільшується площа поверхні, яка приймає участь в електрохімічних процесах.

Збільшення корозійної стійкості сплавів з вмістом СФЗ понад 20 % може бути зумовлене відносним збільшенням фазової складової, яка в досліджених умовах практично не кородує (рис. 5.22). У таких сплавах, як було зазначено вище, фазова складова з СФЗ утворює суцільний каркас, який відокремлює зерна заліза одне від одного, як у площині поверхні, так і в глибину (рис. 5.28, б). Така структура може значно зменшувати міжфазову поверхню, яка приймає участь в електрохімічних процесах.

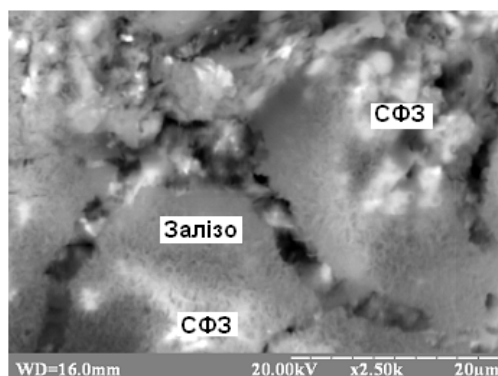
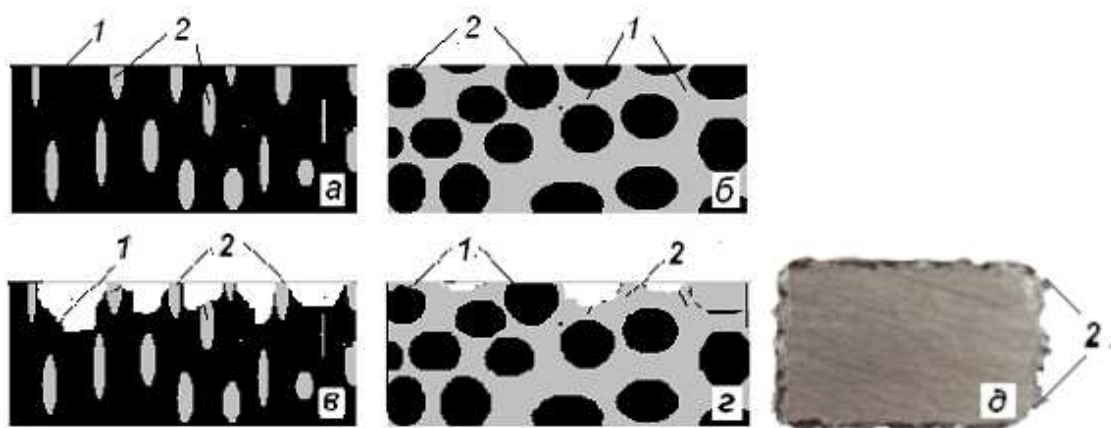


Рисунок 5.27 – Структура поверхні сплаву Fe–30 % СФЗ зі слідами міжкристалітної корозії

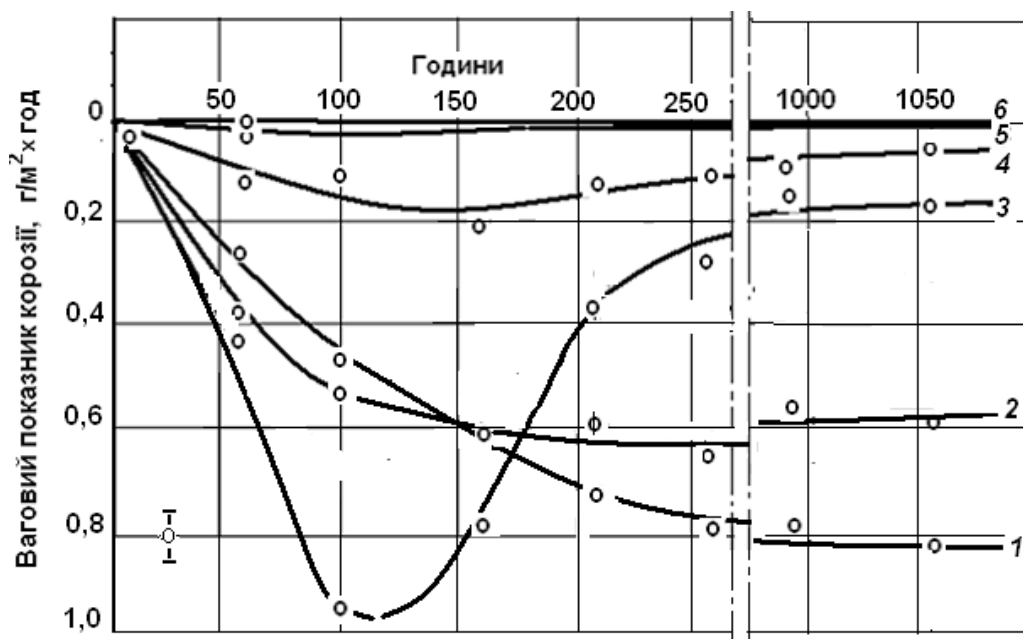
Для в'яснення впливу структури сплавів на перебіг процесів, які відбуваються за корозії досліджуваних сплавів залізо – самофлюсівний сплав нами були проведені довготривалі випробування їх корозійної стійкості, результати яких наведені на рисунку 5.29.



1 – залізо; 2 – самофлюсівний сплав

Рисунок 5.28 – Схема корозії сплавів з вмістом СФЗ до (а, в) і більше (б, г) 30 мас. %; а, б – до корозії; в, г – після корозії; д – зразок в перетині зі слідами корозії на поверхні

Як видно з них, дійсно, сплави, які мають гетерогенну структуру з дискретними включеннями фази СФЗ інтенсивно кородують, особливо на початковій стадії. Зі збільшенням тривалості корозії інтенсивність корозії дещо знижується, але залишається значною. Збільшення в сплаві вмісту СФЗ значно зменшує інтенсивність корозії, як на початковій стадії, так і надалі. А для сплавів з вмістом СФЗ 50 %, особливо за часу корозії більшому за 250 год, процес корозії відбувається подібно до корозії самофлюсівних сплавів на основі заліза, які в досліджених умовах кородують дуже повільно. Отримані результати підтверджують наше припущення, що на корозійну стійкість досліджуваних сплавів значною мірою впливає їх структура. Процес корозії буде визначатись закономірностями корозії самофлюсівного сплаву у тому випадку, коли в структурі матеріалу під час отримання його спіканням у присутності рідкої фази або просочуванням він утворює суцільний каркас (рис. 5.16), який ізолює фазу заліза і попереджує її контакт з агресивним середовищем.



1 – 0; 2 – 15; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60

Рисунок 5.29 – Залежність вагового показника корозії сплавів Fe – CF₃ від часу крозії та вмісту CF₃ (мас. %) в 30 %-ому розчині сірчаної кислоти

З врахуванням значень вагового показника корозії був розрахований глибинний показник швидкості корозії (табл. 5.2), який характеризує середнє проникнення корозійного руйнування в матеріал у міліметрах за одиницю часу (І рік), тобто мм/рік. Розрахунки проводили за формулою [111]:

$$\Pi = \frac{8,76k}{\gamma}$$

де γ – густина матеріалу, що випробується, г/см³.

Отримані дані наведені в таблиці 5.2. Як видно з таблиці 5.2 відбувається кореляція між отриманими значеннями глибинного показника корозії з даними наведеними на рисунках 5.23 – 5.26. Якщо давати характеристику дослідженим матеріалам з точки зору 10 – бальної шкали оцінювання загальної корозійної

стійкості матеріалів [125], композиції з вмістом самофлюсівного сплаву на основі заліза більшим за 30 мас. % у контакті з розчинами сірчаної кислоти відносяться до стійких та дуже стійких і можуть бути використані для виготовлення конструкційних матеріалів заглибних насосів гірничо – та нафтодобувної промисловості та запірної арматури хімічної промисловості.

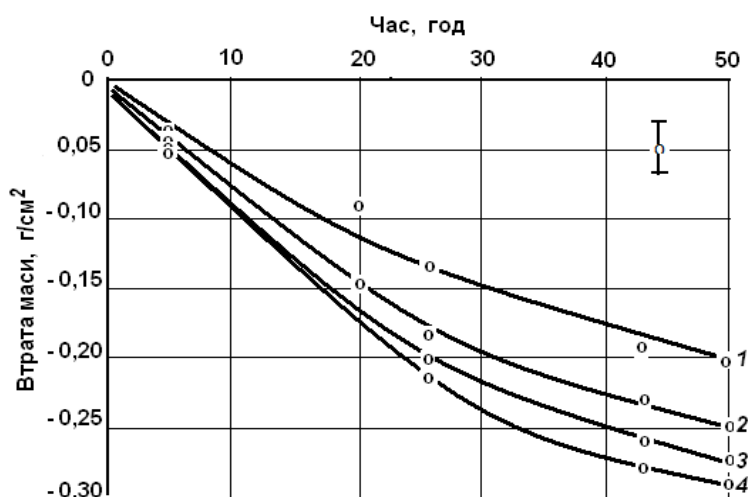
Таблиця 5.2 – Залежність глибинного показника корозії від вмісту СФЗ в різних розчинах сірчаної кислоти

Вміст СФЗ, %	Показник корозії P , мм/рік	
	2,5 % H_2SO_4	30 % H_2SO_4
0	0,180	0,898
15	0,1330	0,665
30	0,0270	0,194
40	0,0140	0,085
50	0,0073	0,044
100	0,0015	0,009

Дослідження впливу пористості зразків на перебіг корозії. Вивчення впливу пористості на корозійну стійкість зразків з 15% СФЗ показало, що зі збільшення пористості призводить до прискорення корозійних процесів (рис. 5.30 – 5.31).



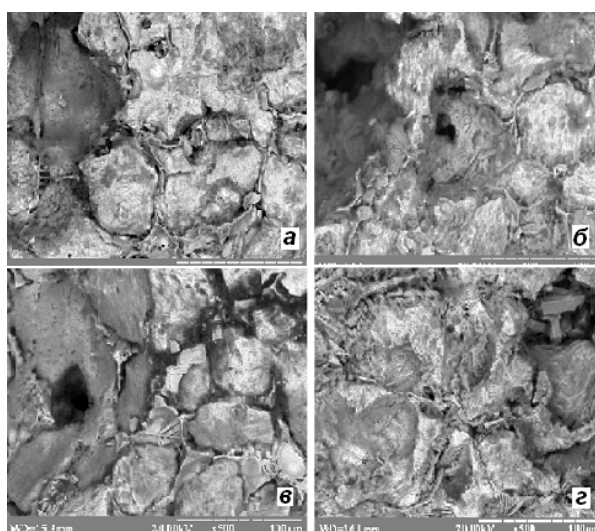
Рисунок 5.30 – Залежність середнього значення вагового показника корозії в 2,5 % розчині сірчаної кислоти від пористості



1 – 10,6; 2 – 11,2; 3 – 11,8; 4 – 14,2

Рисунок 5.31 – Залежність зміни маси зразків з різною пористістю (%) від часу корозії в 30 % розчині сірчаної кислоти

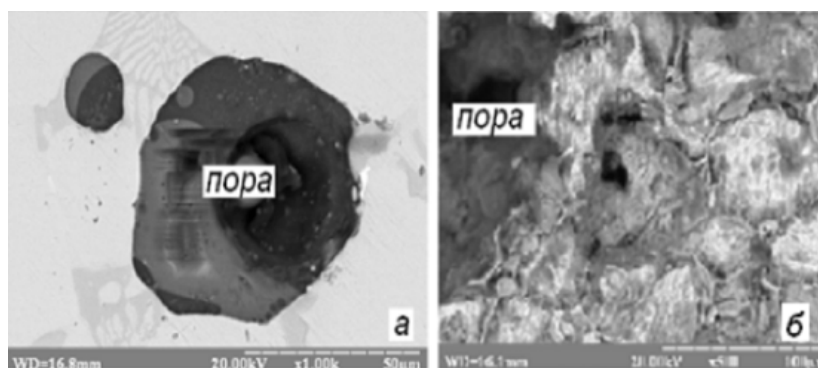
Проводилось також вивчення поверхні зразків на електронному мікроскопі (рис. 5.32). З рисунка видно, що зі збільшенням пористості поверхня, що піддається корозії збільшується.



а – 10,6; б – 11,2; в – 11,8; г – 14,2

Рисунок 5.32 – Мікроструктура зразків з різною пористістю (%) після корозії у 30 % розчині сірчаної кислоти протягом 50 годин

Що до впливу пористості порошкових композицій залізо – СФЗ на їх корозійну стійкість у розчині сірчаної кислоти встановлено, що у загальному випадку збільшення пористості приводить до погіршення корозійної стійкості композицій за рахунок збільшення реакційної поверхні. Але в супереч з існуючими і викладеними вище уявленнями під час дослідження корозійних процесів композицій Fe – СФЗ з вмістом СФЗ понад 30 %, спостерігається зменшення швидкості корозії зі збільшенням пористості. Останнє можна пояснити тим, що поверхня пор може бути покрита плівкою боросилікатного шлаку, який утворюється під час взаємодії кремнію і бору з киснем та оксидами заліза. Останнє підтверджується результатами дослідження структури поверхні пор (рис. 5.33) і їх складу. Поверхня пори вміщує значну кількість кремнію, що свідчить про можливість утворення шлаку $\text{SiO}_2 \times \text{B}_2\text{O}_3$. Боросилікатний шлак пасивує поверхню пор і вона не приймає участі у корозійному процесі, що зменшує площу корозії зразка у цілому.



a – до корозії; *б* – після корозії

Рисунок 5.33 – Структура поверхні пор

Отримані результати по вивченню впливу пористості на корозійну стійкість досліджуваних в роботі матеріалів можна трактувати наступним чином. Як відомо, наявність пористості збільшує активну поверхню матеріалу, що контактує з агресивним середовищем. Закономірності корозійного руйнування компактного і пористого матеріалу одного і того ж хімічного складу

різняться. У пористому матеріалі корозія протікає як на поверхні, так і всередині матеріалу. Таким чином, корозія може протікати на досить значній за площею межі розділу фаз. У результаті швидкість корозії, розрахована на видиму поверхню, істотно більше, ніж швидкість корозії безпористого матеріалу. Щодо фізико-хімічної сутності корозії пористих сплавів залежить від тих же факторів, що і корозія компактного матеріалу того ж складу.

Особливості протікання корозії пористих порошкових матеріалів пов'язані з наступними відмінностями від компактних матеріалів [133]:

- у пористих порошкових матеріалів у порівнянні з компактними (литими) підвищена дефектність кристалічної будови (вища щільність вакансій, особливо поблизу пор, велика щільність дислокацій, значно велика протяжність меж зерен і субзерен);

- підвищена газонасиченість (киснем, азотом, воднем), а також забрудненість оксидами та іншими неметалевими включеннями;

- макроскопічна неоднорідність порошкових сплавів за хімічним складом;

- мікроскопічна неоднорідність за хімічним складом.

Перераховані фактори прискорюють корозію матеріалу. Також корозію пористих порошкових матеріалів іноді можна трактувати як щілинну корозію, коли поряд з більшою площею контактної поверхні з корозійним середовищем впливають вузькі щілини між частинками. За рахунок капілярних сил, які виникають в них дрібні пори легко заповнюються електролітом. Поблизу зовнішньої поверхні пор концентрація розчиненого кисню досить висока, і тут переважає протікання катодної реакції. Усередині пор, де концентрація кисню набагато менша, відбувається іонізація (розчинення металу) по анодній реакції. Оскільки катодна реакція, що приводить до утворення аніонів, і анодна реакція, що дає катіони, просторово розділені, аніони мігрують до анодних ділянок, а катіони – до катодних. Якщо розчин містить агресивні аніони, то вони будуть концентруватися в просторі близько аноду, приводячи до прискорення корозії в порі. Таким чином, можуть виникати значні відмінності в концентраціях і корозійної активності розчину в міру його руху в глибину пори. Також можлива локальна (піттингова)

корозія пористих матеріалів. Водночас утворення і зростання пігментів на пористих електродах також мають деякі особливості в порівнянні з компактними матеріалами того ж складу. Наприклад, виразкова корозія на пористому нікелі в слаболужних розчинах в присутності хлор-іонів протікає з великим гальмуванням, ніж на компактному нікелі [129].

Якщо розглядати корозію не просто як втрату певної маси металу, а і як зниження комплексу фізико-механічних властивостей, то слід відзначити ще одну особливість корозії порошкових матеріалів. Для компактного матеріалу швидкість корозії 0,1 мм/рік є допустимою, а матеріал з такою швидкістю корозії належить до групи стійких (5-й бал за 10-бальною шкалою корозійної стійкості). Для порошкового спеченого матеріалу, у якого радіус контактів вимірюються мікрометрами, швидкість корозії 0,1 мм/рік може призвести до повного знеміцнення матеріалу, якщо контакти будуть зруйновані корозією.

Викладені вище міркування узгоджуються з результатами отриманими під час вивчення структури поверхні матеріалів після корозії (рис. 5.19).

Висновки до розділу 5

1. Вивчені деякі експлуатаційні властивості матеріалів з композицій залізо – самофлюсівний сплав на основі заліза. Встановлено, що стійкість до абразивного зношування від складу матеріалу, методу та технологічних параметрів його компактування. Так збільшення вмісту самофлюсівного сплаву в композиційному матеріалі, зменшення його пористості, наявність взаємодії між фазовими складовими сприяє збільшенню його стійкості до абразивного зношування. Показано, що збільшенню зносостійкості сприяє утворення в структурі матеріалу суцільного каркаса з СФЗ та збільшення його товщини. Встановлено, що найвищу зносостійкість мають матеріали з вмістом СФЗ більшим за 30 мас. %, отриманих методом пресування заготовок з наступним їх спіканням у вакуумі та прооченням.

2. Вивчена стійкість до корозії досліджуваних матеріалів у 2,5 та 30 % розчинах сірчаної кислоти. Показано, що корозійна стійкість змінюється залежно від складу композиції, їх пористості та часу корозії. Встановлено, що композиції з вмістом самофлюсівного сплаву 15 і 30 мас. % і часі корозії у межах до 200 годин відносяться до стійких, а з вмістом СФЗ більшим за 30 мас. % до дуже стійких і стійких у 2,5 та 30 % розчинах сірчаної кислоти.

3. Запропоновано механізм корозії досліджених матеріалів, згідно якому збільшення вмісту СФЗ у сплавах понад 30 мас. % призводить до утворення у матеріалі суцільного каркаса з СФЗ, який є дуже стійким у розчинах кислот. Останній ізолює фазу заліза від контакту з розчином кислоти і, тим самим, визначає швидкість корозії матеріалу у цілому.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. Степанчук А. М. Вплив складу та структури сплавів залізо самофлюсівний сплав на їх корозійну стійкість у розчинах сірчаної кислоти / А. М. Степанчук, Ю. Ю. Румянцева, **О. А. Демиденко** // Луцьк : Наукові нотатки, ЛДУ, 2016. – № 56. – С. 154 – 161.

2. **Демиденко О. А.** Стійкість порошкових матеріалів із композицій залізо-самофлюсівний сплав при газоабразивному зношуванні / **О. А. Демиденко**, А. М. Степанчук // Проблеми тертя та зношування: – К. : Вид-во НАУ «НАУ-друк», 2016. – № 4 (73). – С. 65 – 74.

3. Степанчук А. М. Зносостійкість при терті в парі з закріпленим абразивом композиційних матеріалів на основі заліза і самофлюсівних сплавів / А. М. Степанчук, **О. А. Демиденко**, А. О. Клеков // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2017. – № 1. – С.87 – 93.

4. Степанчук А. Н. Стойкость при газоабразивном износе композиционных материалов с участием отходов твердых сплавов и самофлюсующихся сплавов на основе железа / А. Н. Степанчук, М. Б. Шевчук, М. Н. Велидченко,

А. А. Демиденко // Труды III-ей международной Самсоновской конференции “Материаловедение тугоплавких соединений”, Киев, Украина, 23–25 мая 2012 г. – С. 88.

5. Корозійна стійкість сплавів залізо-самофлюсівний сплав у розчинах сірчаної кислоти / Ю. Ю. Румянцева, А. М. Степанчук, **О. А. Демиденко**, Т. В. Севернюк // Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра [Електрон, ресурс]: матеріали XIII Всеукраїнської науково-практичної конференції, Київ, 21 квітня 2015 р. / [ред. кол.: В. С. Богушевський (відпов. ред.) та ін.]. – К. : НТУУ «КПІ», 2015. – С. 751–767.

6. Степанчук А. Н. Взаимодействие расплавов самофлюсующихся сплавов с железом / А. Н. Степанчук, **А. А. Демиденко**, А. А. Клеков // Труды 5-й междунар. конф. “HighMatTech”. – К. : ИПМ НАНУ. – 2015. – С. 202.

7. Степанчук А. Н. Изнашивание композиционных материалов на основе железа в условиях газообразного воздействия / А. Н. Степанчук, **А. А. Демиденко**, В. М. Смык, О. В. Савчук // Труды 5-й междунар. конф. “HighMatTech”. – К. : ИПМ НАНУ. – 2015. – С. 113.

8. Стойкость против коррозии сплавов железо-самофлюсующийся сплав в растворах серной кислоты / А. Н. Степанчук, Ю. Ю. Румянцева, Т. В. Севернюк, **А. А. Демиденко** // Труды 5-й междунар. конф. “HighMatTech”. – К. : 6 – 8 октября 2015. – С.112.

9. Степанчук А. М. Стійкість порошкових матеріалів із композицій залізо–самофлюсівний сплав при газообразивному зношуванні / А. М. Степанчук, **О. А. Демиденко**, В. М. Смик // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 5», – К. : НТУУ «КПІ». – 2015. – С. 78 – 82.

10. Степанчук А. М. Вплив методу компактування порошкових матеріалів на основі заліза та самофлюсівних сплавів конструкційного призначення на їх структуру і властивості / А. М. Степанчук, **О. А. Демиденко**, Ю. Ю. Румянцева // International Scientific-Methodological Conference “How to teach material

sciences: new approaches and experiences from the mmateng project”, Krakow-Mariupol, July 23, – 2015. – S. 110 – 114.

11. Вплив пористості на корозійну стійкість порошкових композиційних матеріалів за участю заліза та самофлюсивних сплавів / Ю. Ю. Румянцева, А. М. Степанчук, **О. А. Демиденко**, Т. В. Севернюк // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 6», – Київ: 01 – 03 грудня 2016. – С. 98 – 101.

12. Степанчук А. М. Змочування та взаємодія розплавів самофлюсивних сплавів заліза та його сплавів. / А. М. Степанчук, **О. А. Демиденко**, Л. М. Лопушанська // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 6», – Київ: 1 – 3 грудня 2016. – С. 106 – 109.

13. **Демиденко О. А.** Стійкість порошкових матеріалів із композицій залізо-самофлюсивний сплав при газоабразивному зношуванні / **О. А. Демиденко**, А. М. Степанчук // Проблеми тертя та зношування: – К. : Вид-во НАУ «НАУ-друк», 2016. – № 4 (73). – С. 65 – 74.

14. **Демиденко О. А.** Вплив методу отримання композиційних матеріалів на основі заліза легованого самофлюсивним сплавом на їх твердість / **О. А. Демиденко**, А. М. Степанчук // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 8», – Київ: 6 – 7 грудня 2018. – К. : НТУУ «КПІ». – 2018. – С. 33 – 37.

15. Stepanchuk A. M. Research of the physical and mechanical properties of composite materials based on iron and self-fluxing alloy / A. M. Stepanchuk, **О. А. Demydenko** // Book of Abstracts 6th International conference HighMathTech, October 28–30, 2019, Kyiv, Ukraine. – К. : IPM NANU. – 2019. – С. 83.

16. Степанчук А. М. Про природу властивостей порошкових матеріалів на основі композицій залізо-самофлюсивний сплав / А. М. Степанчук, **О. А. Демиденко** // Матеріали XII Міжнародної науково-технічної конференції “Нові матеріали і технології в машинобудуванні-2020”, 28 – 29 квітня 2020 р. – К. : НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського». – 2020. – С. 116 – 119.

РОЗДІЛ 6
РОЗРОБКА ПРОЄКТУ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ
ОТРИМАННЯ ВИРОБІВ З КОМПОЗИЦІЙ
ЗАЛІЗО – САМОФЛЮСІВНИЙ СПЛАВ

Розгляд літературних даних та результатів отриманих в роботі і висвітлених в публікаціях [76], [97], [98], [130] дав можливість розробити проєкт технологічного процесу отримання виробів конструкційного призначення на основі композицій залізо – самофлюсівний сплав на основі заліза (рис. 6.1). У технологічному процесі передбачається використання як складової композиційних матеріалів самофлюсівних сплавів на основі заліза, які є джерелом легувальних елементів, які надають кінцевим виробам необхідні механічні властивості. Останнє значно спрощує уведення у вихідну шихту легувальних елементів, особливо у малих кількостях, виключаючи операції отримання вихідних легувальних елементів і їх змішування. Це значно підвищує економічні показники технологічного процесу.

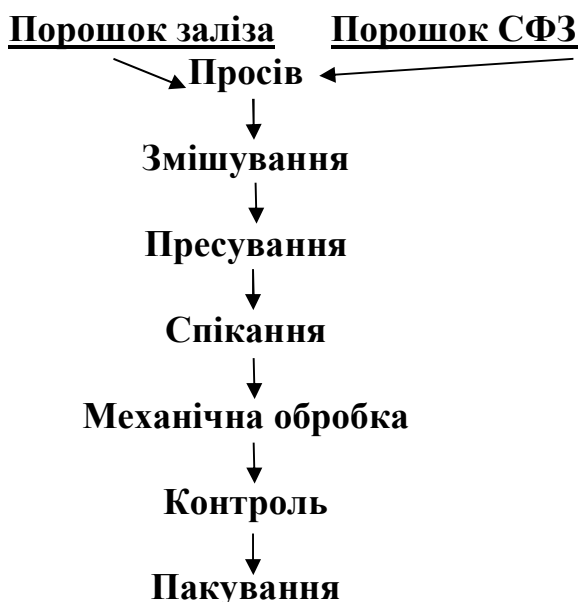


Рисунок 6.1 – Технологічна схема отримання виробів з КМ на основі заліза ле-
 гованого СФЗ

Завдяки низькій температурі плавлення самофлюсівного сплаву (1050 – 1150 °С залежно від складу) він під час спікання композицій на основі заліза за температури 1200 – 1250 °С утворює рідку фазу, яка сприяє отриманню виробів з високою щільністю, що є необхідною ознакою виробів конструкційного призначення для роботи в умовах високих навантажень.

Завдяки низькій температурі плавлення самофлюсівного сплаву (1050 – 1150 °С залежно від складу) він під час спікання композицій на основі заліза за температури 1200 – 1250 °С утворює рідку фазу, яка сприяє отриманню виробів з високою щільністю, що є необхідною ознакою виробів конструкційного призначення для роботи в умовах високих навантажень.

6.1 Опис технологічного процесу

6.1.1 Характеристика вихідних матеріалів

Як вихідний матеріал під час реалізації технологічного процесу показаного на рисунку 6.1 можна використовувати порошки заліза виробництва Броварського Казеного заводу марки ПЖР-3.200, Шведської фірми Хоганес та порошки СФЗ, характеристики яких наведені в таблицях 6.1 та 6.2.

Таблиця 6.1 – Склад порошків заліза та СФЗ

Порошок	Вміст елементів, %										
	Fe	Ni	Si	B	C	Cr	Mn	Cu	P	O ₂	Інші
Заліза (БКЗ) ПЖР-3.200	Осн.		0,05		0,05		0,11		0,02	0,36	S – 0,02
Заліза АНС – 29	Осн.	1,00	–	–	0,9	–	–	2,49	0,1	–	S – 0,2 Mo – 0,3
СФЗ КПП-3	Осн.	20– 40	1,0– 3,0	2,0– 4,5	0,8– 2,0	3,5– 10	0,5– 1,5	2,0– 8,0	0,4– 0,8	0,05	

Як складову матеріалів передбачається використання самофлюсівних сплавів на основі заліза. Склад сплаву залежить від вимог у відношенні його зносостійкості, твердості та ін. Властивості сплавів (твердість, зносостійкість,

структура, температура плавлення та ін.) залежить від їх складу, який може змінюватись у таких межах (%):

Ni = 15–40; Cr = 3,5–10; B = 2–4, Si = 1–3; C = 0,8–2,0 (основні елементи);
Mo = 0–3,5; Cu = 0–8; Mn = 0,5–1,5; P = 0–0,8.

Таблиця 6.2 – Властивості вихідних порошків

Порошок	Насипна щільність, г/см ³	Текучість, г/с	Середній розмір частинок, мкм
Заліза (БКЗ) ПЖР-3.200	2,71	32	80
Заліза АНС – 29	3,2	16	120
СФЗ (КПІ-2)	3,8	56	86

Залежність твердості та зносостійкості СФЗ від складу можна подати за допомогою рівнянь регресії [84]:

$$V_1 = 45 - 3,1X_1 - 0,4X_2 + 6,6X_3 - 1,9X_4 + 6,1X_5,$$

$$V_2 = 0,42 + 0,0025X_1 + 0,025X_2 + 0,05X_3 + 0,015X_4 + 0,045X_5,$$

де V_1, V_2 – твердість та зносостійкість сплаву;

X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 – вміст нікелю, хрому, бору, силіцію та вуглецю в сплаві.

Згідно з цим рівнянням по заданим значенням твердості або зносостійкості визначають вміст елементів у сплаві.

6.1.2 Опис технологічних операцій

Дозування

Дозування проводять для визначення необхідної кількості складових матеріалу для отримання виробів заданого складу і, як наслідок, з заданими властивостями. Визначену кількість компонентів вихідної шихти зважують з використанням технічних ваг, наприклад ВЛТ-1000. Необхідну вагову кількість

компонентів розраховують від їх об'ємного вмісту, який залежить від об'ємних характеристик порошку – насипна щільність, насипному об'єму, який розраховують залежно від насипної щільності.

Просіювання

Операція проводиться у випадку, коли порошки у стадії постачання не відповідають вимогам до вихідних порошків. Метою цієї операції є виділення порошків необхідного розміру залежно від вимог до кінцевого матеріалу. У нашому випадку це порошки з середнім розміром частинок 50 – 150 мкм. Просіювання ведуть на вібраційних або багатокоміркових ситах.

Змішування

Метою операції є отримання порошкової суміші з вихідних порошків заліза та самофлюсівного сплаву з рівномірним їх розподіленням по об'єму. За необхідності до складу вихідної шихти для покращення спресованості вводять стеарат цинку.

Для змішування вихідних порошків можна застосовувати кульові, вібраційні млини та двоконусні змішувачі. Переваг надається останнім. Оптимальні режими змішування у кожному випадку наведені у таблиці 6.3.

Таблиця 6.3 – Режими змішування

Метод змішування	Ступінь завантаження, %	Час змішування, хв
Двох конусний змішувач	30	240–320
Кульовий млин	40	180–250
Вібраційний млин	60	60–90

Отримана порошкова шихта надходить на операцію пресування.

Пресування

Метою операції пресування є надання пресовці заданої форми та щільності, яка рівномірно розподілена по об'єму виробу. Вид та умови пресування вибирають залежно від вимог, які ставляться до пресовки та її розмірів і форми. Під час пресування виробів, які мають співвідношення висоти до діаметра (мінімальної ширини) менше за 1,5 застосовують одностороннє пресування. За більших співвідношеннях застосовують метод пресування, який забезпечує двох стороннє пресування (рухома матриця, плаваюча матриця) або гідростатичне пресування. Пресування залежно від необхідного зусилля пресування проводять з використанням механічних або гідравлічних пресів. Одним з основних параметрів під час вибору преса є його зусилля пресування, яке визначають за формулою [131]:

$$P = p \cdot S$$

де p – необхідний тиск для пресування виробів з даного матеріалу, МПа;

S – площа пресування, см². Номінальне зусилля преса приймаємо рівним не менше $1,25 P$.

Необхідний тиск пресування вибирають залежно від заданої щільності пресовки та складу матеріалу. Для випадку пресування порошкових сумішей з порошоків заліза та СФЗ оптимальний тиск можна визначити за допомогою рівнянь:

$$\text{для композиції } 90 \text{ мас. \% Fe} + 10 \text{ мас. \% СФЗ} - \lg P = -0,92(\beta - 1) + 3,1 ;$$

$$80 \text{ мас. \% Fe} + 20 \text{ мас. \% СФЗ} - \lg P = -0,88(\beta - 1) + 2,9 ;$$

$$70 \text{ мас. \% Fe} + 30 \text{ мас. \% СФЗ} - \lg P = -0,81(\beta - 1) + 2,72 ;$$

$$80 \text{ мас. \% Fe} + 20 \text{ мас. \% СФЗ} - \lg P = -0,80(\beta - 1) + 2,67 .$$

У загальному випадку оптимальним тиском пресування є тиск 700–900 МПа. За необхідним зусиллям пресування, мінімально допустимій висоті засипки порошку, зусиллю виштовхуванню обирають прес. Продуктивність преса (кг/год) визначають за формулою:

$$P_{\text{п}} = 60gK_x$$

де g – маса однієї деталі, кг;

K_x – кількість ходів на хвилину. Для автоматичних пресів K_x вказано в паспорті чи каталозі, а для пресів періодичної дії визначають на основі нормування праці.

Для випадку отримання виробів просочуванням пресують пористу заготівку з порошку заліза та окремо брикет з самофлюсівного сплаву.

Пресування заготівки й брикету проводять згідно викладеному вище. Одночас визначають необхідну вагу брикету з СФЗ із розрахунку, щоб розплав СФЗ стовідсотково заповнив пори в пористій заготівці з заліза. Вагу СФЗ визначали виходячи з об'єму пор та густини СФЗ.

Об'єм пор визначають за формулою:

$$V_2 = \frac{V_1 f}{1 - f},$$

де V_1 – об'єм заліза в пористій пресовці;

f – пористість пресовки.

Кількість СФЗ (вага) визначають за формулою:

$$G_{\text{сфз}} = \gamma_{\text{сфз}} V_{\text{пор}},$$

де $\gamma_{\text{сфз}}$ – густина СФЗ, г/см³;

$V_{\text{пор}}$ – об'єм пор, см³.

Брикети з СФЗ пресують в тій же прес-формі, що і пористий каркас з заліза.

Спінання

Метою спінання є отримання виробів з заданою структурою та властивостями які значною мірою залежать від умов спінання та технологічних параметрів.

Залежно від вимог до виробів спінання можна проводити в середовищі водню за атмосферного тиску, спінання під тиском захисного газового середовища (відновлювального, активного, інертного), просочуванням та спінанням у вакуумі.

Спінання у середовищі водню за атмосферного тиску проводять у муфельних прохідних печах з робочою температурою до 1300 °С. Для цього спресовані заготовки виробів завантажують у човники (піддони) з дистанціюванням одна від одної 4 – 6 мм для запобігання припікання їх одна до одної. Для забезпечення рівномірного прогрівання заготовок і попередження взаємодії з навколишнім середовищем їх засипають порошком оксиду алюмінію або іншою не активною засипкою. Підготовлені таким чином човники завантажують у завантажувальну камеру печі та герметизують. Водночас обов'язково дотримуються техніки безпеки під час роботи з вибуховими газами. Надалі човники проштовхують з періодом штовхання, який залежить від розмірів човників і необхідної ізоtermічної витримки. Період штовхання розраховують наступним чином. Спочатку розраховують необхідну швидкість проштовхування човників (піддонів) по довжині печі, мм/хв.:

$$v_n = \frac{L}{\tau}$$

де L – довжина зони нагріву, мм;

τ – час ізотермічної витримки, хв.

Необхідний період штовхання піддонів (хв) розраховують за формулою:

$$N = \frac{l}{v_n}$$

де l – довжина піддону, мм.

Спикання проводять за температури 1200 °С і часі ізотермічної витримки 1,0 – 1,5 години залежно від вимог до структури та властивостей виробу.

Після спикання човник з виробами охолоджують до температури 50 – 60 °С в холодильнику печі та виймають з нього. Вироби виймають з човника і оглядають на кшталт наявності браку.

Спикання під тиском газу (компресійне спикання). Підготовку виробів до спикання під тиском газу проводять таким же чином як і у середовищі водню за атмосферного тиску. Для спикання застосовують спеціальні печі (автоклави) з можливістю створювати в них тиск до 20 МПа.

Порядок роботи на печі наступний. Вироби завантажують в контейнер та засипають засипкою з оксиду алюмінію для їх рівномірного прогрівання. Потім відкривають завантажувальний люк і розміщують контейнер робочій камері печі. Після герметизації камери печі в неї напускають газ з балону до тиску, який забезпечує робочий тиск за температури спикання. Водночас слід зауважити, що треба враховувати збільшення тиску газу за постійного об'ємі камери з підвищенням температури. Потім включають живлення нагрівника і підвищують температуру в камері збільшуючи струм за допомогою регульовального трансформатора. Швидкість збільшення температури повинна складати 40 – 50 °С/хв.

Після досягнення необхідної температури (1200 – 1250 °С), яку вимірюють оптичним пірометром через оглядове вікно або за допомогою термопари роблять необхідну ізотермічну витримку (45 – 60 хв). Після цього виключають живильний струм і охолоджують піч до температури в середині неї 50 – 60 °С. Надалі розгерметизовують кришку печі та виймають контейнер з виробами.

Спінання просочуванням. Метою операції є отримання виробів практично зі стовідсотковою щільністю заданих розмірів та властивостей. В основі операції відбувається процес просочення пористого каркаса з порошку заліза розплавом самофлюсівного сплаву.

Пористі заготовки виробів розміщують в човниках і дистанціонують одну від одної на відстань 8 – 10 мм. Зверху на заготовці розміщують брикет з самофлюсівного сплаву. Зверху зібрані таким чином заготовки засипають засипкою з оксиду алюмінію. Надалі підготовлені таким чином човники завантажують у піч. Водночас можна використовувати такі ж печі, що і для спінання у середовищі водню за атмосферного тиску. Порядок роботи на печі такий же, як і викладений вище. Просочення проводять за температури 1200 – 1250 °С. Час просочення вибирають залежно від необхідної структури кінцевого матеріалу, і, як наслідок, його заданих властивостей. Але мінімальний час просочення не повинен бути меншим за 30 хвилин.

Спінання у вакуумі. Метою спінання у вакуумі є отримання виробів практично зі стовідсотковою щільністю. Для спінання можна застосовувати вакуумні печі періодичної дії з можливістю створювати в них тиск 10^{-3} Па. Порядок завантаження виробів у робочий простір печі такий же, як і у випадку компресійного спінання. Після герметизації печі в ній створюють вакуум і включають живлення нагрівника. Нагрівання проводять зі швидкістю, яка б не сприяла збільшенню тиску понад 0,5 Па. Температура спінання 1200 – 1250 °С. Час ізотермічної витримки 30 – 45 хв. Після ізотермічної витримки піч охолоджують до температури 60 – 700 °С, розгерметизовують та виймають контейнери з виробами.

Механічна обробка

Після спікання вироби з композицій Залізо – СФЗ , особливо отримані методом інфільтрації, піддають механічній обробці. Вироби типу ротор, прямозуба шестерня та інші, з простою формою після спікання піддають калібровці в твердосплавних матрицях з подальшою шліфовкою торцевих частин на плоскошліфувальних верстатах. В залежності від складності форми виробів допускається механічна обробка різанням твердосплавним інструментом на верстатах з ЧПУ, а за необхідності досягнення високої чистоти поверхні виробу застосовується мокре галтування в керамічних тілах з додаванням полірувальних паст.

ВИСНОВКИ

1. Проаналізовані дані по розробці порошкових матеріалів на основі заліза і технологічних процесів по отриманню з них виробів конструкційного призначення, які працюють в умовах дії високих навантажень, абразивного зношування та дії корозійних середовищ. Встановлено, що перспективними для створення таких матеріалів і виробів з них є композиції з заліза та самофлюсівних сплавів на основі заліза. Для виготовлення виробів з таких матеріалів найбільш доцільно застосовувати методи порошкової металургії: пресування з наступним спіканням у присутності рідкої фази у вакуумі та просочуванням розплавами самофлюсівних сплавів пористих каркасів із заліза.

2. Вивчені закономірності взаємодії між розплавами самофлюсівного сплаву на основі заліза зі сплавами заліза.

Вперше отримані дані по закономірностям змочування сплавів заліза розплавом самофлюсівного сплаву. Показано, що змочуваність залежить від температурних та кінетичних параметрів та складу сплавів заліза. Показано, що за температури 1200 °C і витримці 10 – 20 хв практично всі досліджені сплави заліза повністю змочуються розплавами самофлюсівного сплаву (кут змочування дорівнює нулю). За інших рівних умов, збільшення ступеня легованості заліза, особливо карбідотворюючими елементами, погіршує його змочуваність.

Встановлено, під час контакту між сплавами заліза і розплавом СФЗ мають місце взаємодія між ними з утворенням перехідних зон за рахунок проходження процесів гетеро дифузії. У межах перехідної зони відбувається монотонна зміна хімічного складу та властивостей (твердості) від самофлюсівного сплаву до сплавів заліза.

3. Досліджені процеси компактування композицій залізо – СФЗ пресуванням з наступним спіканням у середовищі водню та у вакуумі, просочуванням, гарячою штамповкою та пресуванням з наступним компресійним спіканням. Встановлено вплив складу композицій та технологічних параметрів на структуру та кінцеві властивості виробів. У випадку компактування матеріалів

пресуванням з наступним спіканням на процеси спікання, за інших рівних умов, в основному впливає склад композиції та пористість зразків перед спіканням. Запропонований механізм спікання досліджених матеріалів, згідно з яким причиною залишкової пористості в спечених матеріалах є тиск газу в закритих порах, який протидіє діючим лапласівським силам.

Оптимальними режимами спікання за яких досягається максимальна щільність пресовок є температура спікання 1180 – 1200 °С, час спікання 30 – 45 хв.

Вивчення процесу компактування шляхом пресуванням з наступним спіканням під тиском газу, гарячою штамповкою та просочуванням залежно від кінетичних та температурних параметрів показало, що їх застосування отриманню практично стовідсоткової щільності виробів та високих їх механічних характеристик.

4. Вивчені структура та фазовий склад отриманих матеріалів. Встановлено, що у матеріалів отриманих пресуванням з наступним спіканням у водні як фазова складова присутня пористість. СФЗ, який під час спікання знаходиться у рідкій фазі під час кристалізації утворює прошарки між частинами порошку заліза. За вмісту СФЗ більшому за 20 мас. % ці прошарки СФЗ утворюють суцільний каркас, що сприяє утворенню каркасної структури, яка сприяє отриманню матеріалів з найвищими механічними характеристиками.

5. Вивчена стійкість до абразивного зношування та корозії матеріалів з композицій Fe – СФЗ. Встановлено, що стійкість до абразивного зношування залежить від складу матеріалу, методу та технологічних параметрів його компактування. Збільшення вмісту самофлюсивного сплаву у композиційному матеріалі, зменшення його пористості, наявність взаємодії між фазовими складовими сприяє збільшенню його стійкості до абразивного зношування. Показано, що збільшенню зносостійкості сприяє утворення в структурі матеріалу каркаса з СФЗ та збільшення його товщини. Найвищу зносостійкість мають матеріали з вмістом СФЗ більшим за 30 мас. %, отриманих методом просочення та пресування заготовок з наступним їх спіканням у вакуумі.

6. Вивчена кінетика корозійної стійкості порошкових матеріалів з композицій Fe – СФЗ у 2,5 % та 30 % розчині сірчаної кислоти. Показано, що корозійна стійкість змінюється залежно від складу композиції та часу корозії. Встановлено, що композиції з вмістом самофлюсівного сплаву 15 мас. % і 30 мас. % і часі корозії у межах до 200 годин відносяться до стійких, а з вмістом СФЗ більшим за 30 мас. % до дуже стійких і стійких у 2,5 та 30 % розчинах сірчаної кислоти.

Встановлено механізм корозії досліджених матеріалів, згідно якому відносно низька корозійна стійкість композицій з вмістом СФЗ 15 мас. % та 30 мас. % зумовлена утворенням гальванічних пар на межі фази заліза та СФЗ, що прискорює процеси корозії. Збільшення вмісту СФЗ понад 30 мас. % призводить до утворення у матеріалі суцільного каркаса з СФЗ, який є дуже стійким у розчинах кислот. Останній ізолює фазу заліза від контакту з розчином кислоти і, тим самим, визначає швидкість корозії матеріалу у цілому.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Степанчук А. Н. Технология порошковой металлургии / А. Н. Степанчук,, И. И. Билык, П. А. Бойко. – К. : Вища шк., 1989. – 415 с.
2. Дорovieев Ю. Г. Конструкционные порошковые материалы и изделия / Ю. Г. Дорovieев, Л. Л. Мариненко, В. И. Устименко. – М. : Металлургия, 1986. – 144 с.
3. Радомисельский И. Д. Конструкционные порошковые материалы / И. Д. Радомисельский, Г. Г. Сердюк, И. И. Щербань. – К.: Техника, 1985. – 152 с.
4. Чапала Ю. И. Порошковая металлургия: технология, исходные материалы, конечная продукция и ее применение / Ю. И. Чапала. – МЕТОТЕХНИКА, 2017 – 156 с.
5. Кипарисов С. С. Порошковая металлургия /. С. С. Кипарисов, Г. Н. Либенсон. – М. : Металлургия, 1991. – 432 с.
6. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения: Справочник / И. М. Федорченко, И. Н. Францевич, И. Д. Радомисельский и др. отв. ред. И. М. Федорченко. – К. : Наук. Думка, 1985. – 624 с.
7. Шатт В. Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы / В. Шатт. – М. : Металлургия, 1983. – 520 с.
8. Степанчук А. М. Теоретичні та технологічні основи отримання порошків металів, сплавів та тугоплавких сполук / А. М. Степанчук. – К. : НТУУ”КПІ”, 2007. – 353 с.
9. Ничипоренко О. С. Распыленные металлические порошки / О. С. Ничипоренко, Ю. И. Найда, А. Б. Медведовский. – К. : Наук.думка, 1980. – 238 с.
10. Терновой Ю. Ф. Теоретические основы процессов распыления металлических расплавов / Ю. Ф. Терновой., Г. А. Баглюк, С. С. Кудиевский. – Запорожье : Издательство Запорожской государственной инженерной академии, 2008. – 298 с.
11. Лахтин Ю. М. Материаловедение / Ю. М. Лахтин, В. П. Леонтьева. – М. : «Машиностроение», 1980. – 492 с.

12. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з курсу “Теорія процесів одержання порошкових та композиційних матеріалів” для студ. спец. “Композиційні та порошкові матеріали, покриття” / укл.: А.М. Степанчук, П.І. Лобода. – К. : КПІ, 1992. – 80 с.

13. Степанчук А. М. Теорія і технологія пресування порошкових матеріалів. Навч. посібник / А. М. Степанчук. – К. : Центр учбової літератури. – 2016. – 336 с.

14. Ильющенко А. Ф. Высокоплотные порошковые стали и технологии изготовления из них конструкционных деталей сложной формы. 50 лет порошковой металлургии Беларуси / А. Ф. Ильющенко, Е. С. Севастьянов, П. Н. Киреев.. – Минск, 2010. – С. 218 – 229.

15. Войтюк В. Д. Технології виготовлення зносостійких елементів із порошкових композиційних матеріалів для робочих органів подрібнювачів / В. Д. Войтюк, М. І. Денисенко, В. А. Маслюк // Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України. Серія : Техніка та енергетика АПК. – 2015. - Вип. 212 (1). – С. 21 – 28.

16. Баглюк Г. А. Структура, фізико-механічні і трибологічні властивості спечених сталей системи Fe – Si – В – С / Г. А. Баглюк, С. Г. Напара-Волгіна, В. К. Кудь // Металознавство та обробка металів, – 2013. – № 1. – С. 3 – 10.

17. Маслюк В. А. Безвольфрамовые твердые сплавы и содержащие карбиды хрома карбидостали / В. А. Маслюк // Порошковая металлургия. – 2014. – № 3/4. – С. 47 – 57.

18. Денисенко М. І. Технологічні методи забезпечення довговічності робочих органів і надійності сільськогосподарських машин / М. І. Денисенко, В. І. Рубльов // Конструювання, виробництво та експлуатація сільськогосподарських машин. – 2013. – Вип. 43 (част. II). – С. 7 – 17.

19. Маслюк В. А. Композиційні порошкові матеріали на основі карбідосталей з домішками карбідів хрому і титану для робочих органів сільськогосподарських машин/ В. А. Маслюк, Р. В. Яковенко, М. І. Денисенко // Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України. Серія : Техніка та енергетика АПК. – 2015. – Вип. 212 (1). – С. 93 – 107.

20. Шрайера Л. Л. Коррозия: справочное издание / Л. Л. Шрайера. – М. : Metallurgia, 1981. 632 с.
21. Самсонов Г. В. Неметаллические нитриды / Г. В. Самсонов. – М. : Metallurgia, 1969. – 265 с.
22. Трубина Е. П. Исследование коррозионной стойкости порошковых сталей, полученных горячим прессованием/ Е. П. Трубина, И. И. Замалетдинов // Master's Journal. – 2012. – № 2. – С. 37 – 50.
23. Шибряев Б. Ф. Пористые проницаемые спеченные материалы / Б. Ф. Шибряев. – М. : Metallurgia, 1982. – 168 с.
24. Колесникова А. Е. Исследование процесса структурообразования покрытий в условиях сверхбыстрых скоростей кристаллизации / А. Е. Колесникова, Ю. В. Соколов // Сборник научных работ IX Республиканской студенческой научно-технической конференции «Новые материалы и технологии их обработки». – Мн. : Унитарное предприятие «Научно-технологический парк БНТУ«Метолит», 2008. – С.41 – 42.
25. Чукаловская Т. В. Питтинговая коррозия никеля в слабощелочных растворах в присутствии хлор-иона / Т. В. Чукаловская, З. Р., Каричев, Т. С. Барановская // Защита металлов. – 1975. – Т. 17. – № 4. – С. 455 – 459.
26. Вплив добавок бориду нікелю на структуру та властивості спеченого сплаву залізо – високовуглецевий ферохром / В. А. Маслюк, Г. А. Баглюк, Е. С. Караїмчук, М. І. Підпригора // Міжвузівський збірник "Наукові нотатки". – Луцьк, 2016. Випуск № 54. – С. 203–208.
27. Яковенко Р. В. Трибологические и физико-механические свойства износостойких композитов на основе коррозионностойких сталей / Р. В. Яковенко, В. А. Маслюк, Г. А. Баглюк, В. Т. Варченко, Д. Н. Бродниковский // Международный специализированный научно-технический семинар «Композиционные фрикционные материалы: свойства, производство, применение (25 – 26 мая 2010). – Минск, Беларусь. – С. 122–130.
28. Яковенко Р. В. Влияние способа получения на структуру и свойства карбидостали с добавками карбида хрома / Р. В. Яковенко, В. А. Маслюк, Г. А. Баглюк, А. Е. Куцевский // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. – 2010. – № 10 (152). – Ч. 1. – С. 281 – 284.

29. Маслюк В. А. Порошковые твердые сплавы хромистые карбидостали на основе системы Cr–Fe–C / В. А. Маслюк, Р. В. Яковенко, О. А. Потогиевская и др. // Порошковая металлургия. – 2013. – № 1/2. – С. 60 – 74.

30. Баглюк Г. А. Особливості структуроутворення під час спікання карбидосталей зі зв'язкою на основі шламових відходів підшипникових сталей / Г. А. Баглюк, Н. О. Уськова, А. А. Мамонова, О. В. Бездорожев // Сучасні проблеми фізичного матеріалознавства. – 2014. – № 23, Київ : ІПМ ім. І. М. Францевича НАН України, С.110 – 114.

31. Особенности формирования структуры при нагреве порошковой шихты системы TiH₂–Mn–Si–Fe–C / Г. А. Баглюк, А. Г. Богачёва, А. А. Мамонова, И. Б. Тихонова // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2013. – № 9 (1). – С. 240 – 247.

32. Дорофеев В. Ю. Борированные горячедеформированные порошковые материалы на основе железа. I. Кинетика диффузионного борирования порошковых материалов / В. Ю. Дорофеев, И. В. Селевцова // Порошковая металлургия. – 2001. – № 1 – 2. – С. 24 – 31.

33. Демиденко О. А. Вплив методу компактування на структуру та властивості порошкових матеріалів на основі заліза та самофлюсівних сплавів / О. А. Демиденко, А. М. Степанчук, К. В. Шаповал // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 3», – К. : 20 – 21 листопада 2012. – С.29 – 34.

34. Порошкові конструкційні матеріали на основі заліза та самофлюсівних сплавів отримані спіканням у присутності рідкої фази / О. А. Демиденко, К. О. Шаповал, М. С. Зубрейчук, А. П. Воробей А. П. // Матеріали У Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии в машиностроении – 2013». – К. : НТУУ "КПИ". – 2013. – С. 25 – 26

35. Tribological behaviour of thermally sprayed Ti–Cr–Si coatings / M. Hadad, P. P. Bandyopadhyay, J. Michler, J. Lesag // Wear. – 2009. – Vol. 267. – P. 1002–1008.

36. Jianliang Li. Tribological behavior of graphite-containing nickel-based composite as function of temperature, load and counterface / Jianliang Li, Dangsheng Xiong // Wear. – 2009. – Vol. 266. – P. 360 – 367.

37. K. Granat: Wieloskładnikowe stopy Fe–C–Cr–Si odporne na zużycie przeznaczone na odlewy i warstwy napawane / K. Granat. – Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław. – 2005. – Vol. 85. – 185 p.

38. Microstructure and wear properties of insitu TiC/FeCrBSi composite coating prepared by gas tungsten arc welding / W. Xinhong, Z. Zengda, S. Sili, Q. Shiyao. // Wear. – 2006. – Vol. 260. – P. 705 – 710.

39. D. Rai. Characterisation of wear behavior of different microstructures in Ni–Cr–Mo–V steel / D. Rai, B. Singh, J. Singh // Wear. – 2007. – Vol. 263. – P. 821 – 829.

40. Microstructure and wear properties of the Fe–Ti–V–Mo–C hardfacing alloy / Xinhong Wang, Fang Hanb, Xuemei Liu [et. al] // Wear. – 2008. – Vol. 265. – P. 583–589.

41. N. F. Garza-Montes-de-Oca, W. M. Rainforth. Wear mechanisms experienced by a work roll grade high speed steel under different environmental conditions / N. F. Garza-Montes-de-Oca, W. M. Rainforth // Wear. – 2009. – Vol. 267. – P. 441 – 448.

42. Борисов Ю. С. Плазменные порошковые покрытия. / Ю. С. Борисов, А. Л. Борисова. – К. : Техника, 1986. – 223 с.

43. Стороженко М. С. Механізми зношування плазмових покриттів системи NiCrSiB–TiB₂ в умовах тертя ковзання без мастила / М. С. Стороженко // Проблеми трибології (Problems of Tribology). – 2013. – № 4. – С. 121 – 128.

44. Пашечко М. І. Мікроструктурний аналіз поверхні тертя та механізм зношування евтектичних покриттів системи Fe–Mn–C–B–Si–Ni–C / М. І. Пашечко, Я. Домбські // Проблеми трибології (Problems of Tribology). – 2011. – № 4. – С. 45 – 51.

45. Степанчук А. М. Разработка и исследование высоколегированных сплавов на основе железа для газотермического нанесения покрытий. / А. М. Степанчук, М. С. Вдовиченко, А. А. Нечипоренко // Киев-Днепропетровськ : Материалы междунар. НТК «Производство стали в XXI веке. Прогноз, процессы, технологии, экология». – К. : КПИ, 2000. – С.449 – 458.

46. Степанчук А. Н. Получение и свойства самофлюсующихся сплавов на основе железа / А. Н. Степанчук, А. А. Нечипоренко, Н. С. Вдовиченко //

“Современные достижения в области техники и применения газотермических и вакуумных покрытий”, ИЭС НАН Украины, 1991. – С. 78 – 84.

47. Вдовиченко М. С. Дослідження умов одержання самофлюсівних сплавів на основі заліза з використанням Fe–Ni лігатури / М. С. Вдовіченко, М. П. Данильчук, А. М. Степанчук // Вісн. Житомир. інж.-технол. ін-ту. техн. науки. – 2002. – № 4. – С. 62 – 67.

48. Терновой Ю. Ф. Теоретические основы процессов распыления металлических расплавов. / Ю. Ф. Терновой, Г. А. Баглюк, С. С. Кудиевский. – Запорожье : Издательство Запорожской государственной инженерной академии, – 2008. – 298 с.

49. Радомысельский И. Д. Твердые сплавы из порошков карбида хрома и чугуна / И. Д. Радомысельский, В. Н. Клименко. – К. : Информационный листок, 1961. – С. 34 – 39.

50. Степанчук А. Н. Закономерности прессования порошковых материалов. / А. Н. Степанчук. – К. : УМК МВО, 1989. – 182 с.

51. Высокоскоростные способы прессования деталей из порошковых материалов / К. Н. Богоявленский, П. А. Кузнецов, К. К. Мартенс и др. – Л. : Машиностроение, 1984. – 168 с.

52. Клячко Л. И. Оборудование и оснастка для формирования порошковых материалов / Л. И. Клячко, А. М. Уманский, В. М. Бобров. – М. : Metallurgia, 1986. – 336 с.

53. Скороход В. В. Реологические основы теории спекания. / В. В. Скороход. – К. : Наук. думка, 1972. – 149 с.

54. Скороход В. В. Физико-металлургические основы спекания порошков / В. В. Скороход, С. М. Солонин. – М. : Metallurgia, 1984. – 157 с.

55. Скорохода В. В. Процессы массопереноса при спекании / В. В. Скороход. – К. : Наук, думка, 1987. – 150 с.

56. Порошковая металлургия и напыленные покрытия: Учебник для вузов / В. Н. Анциферов, Г. В. Бобров, Л. К. Дружинин и др. – М. : Metallurgia, 1987. – 792 с.

57. Еременко В. Н. Спекание в присутствии жидкой металлической фазы / В. Н. Еременко, Ю. В. Найдич, И. А. Лавриненко. – К.: Наук, думка, 1968. –

122 с.

58. Баглюк Г. А. Порошковые износостойкие материалы на основе железа. I. Материалы, полученные спеканием и пропиткой / Г. А. Баглюк, Л. А. Позняк // Порошковая металлургия. – 2002. – № 9/10. – С. 30 – 38.

59. Баглюк Г. А. Порошковые износостойкие материалы на основе железа. II. Материалы, полученные с использованием горячей обработки давлением пористых заготовок / Г. А. Баглюк, Л. А. Позняк // Порошковая металлургия. – 2001, № 3/4, – С. 94 – 101.

60. Высокоскоростные способы прессования деталей из порошковых материалов / К. Н. Богоявленский, П. А. Кузнецов, К. К. Мартенс и др. – Л. : Машиностроение, 1984. –168 с.

61. Витрянюк В. К. Спеченные безвольфрамовые твердые сплавы / В. К. Витрянюк, А. Н. Степанчук. – К. : ЗАО "Випол". – 2011. – 248 с.

62. Kolaska H. Спекание – техника и основные принципы / H. Kolaska, H. Grewe, H. G. Kunz // Твердые сплавы. – М. : Руда и металлы, 2005. – С. 112 – 145.

63. Kolaska H. Физические и механические свойства / H. Kolaska, H. Grewe // Твердые сплавы. – М. : Руда и металлы, 2005.– С. 170 – 189.

64. Suzuki H. The Transverse-Rupture Strength of Ti(C, N)–Mo₂C–Ni Alloys Affected by Nitrogen Content and Particle Size / H. Suzuki, H. Matsubara, T. Saitoh // J. Jap. Soc. Powder and Powder Metal. – 1985. – Vol. 32 (8). – P. 305 – 310.

65. Suzuki H. Some Properties of Ti(C, N)–WC–Ni Alloy / H. Suzuki, H. Matsubara. // Ibid. – 1986. – Vol. 33 (4). – P. 199 – 203.

66. Fracture origin and intrinsic strength of ultra-fine TiC_{0,7}N_{0,3}-based cermet / Ji Xiong, Zhixing Gu, Baolu Shen, Ding Cao // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2007. – Vol. 25 (3). – P. 256 – 262.

67. Еременко В. Н. Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел / В. Н. Еременко. – К. : Наук. Думка. – 1972. – 115 с.

68. Фізико-хімічні основи стану поверхні речовини. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт / В. А. Маслюк, А. М. Степанчук, П. І. Лобода, І. І. Білик. – К. : НТУУ "КПІ", 2007. – 42 с.

69. Лисовский А. Ф. Формирование структуры композиционных материалов при обработке металлическими расплавами / А. Ф. Лисовский. – К. : Наук. думка, 2008. – 198 с.

70. Степанчук А. М. Змочування та взаємодія розплавів самофлюсівних сплавів залізата його сплавів./ А. М. Степанчук, О. А. Демиденко, Л. М. Лопушанська // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – б», – К. : 1 – 3 грудня 2016. – С. 39 – 42.

71. Взаимодействие карбидов металлов IVa подгруппы с металлами семейства железа / Г. В. Самсонов, А. Д. Панасюк, Г. К. Козина, Л. В. Дьяконова // Порошковая металлургия. – 1972. – № 7. – С. 66 – 70.

72. Ramqvist L. Wetting of Metallic Carbides by liquid Copper, Nickel, Cobalt and Iron /L. Ramqvist // International Journal of Powder Metallurgy. – 1965. – 1. № 4. – P. 2 – 21.

73. Метали і сплави. Методи металографічного контролювання. Терміни та визначення понять : ДСТУ 7175:2010. – [Чинний від 2012-01-01]. – Київ : Держспоживстандарт України, 2011. – 26 с.

74. Смачивание сложного карбонитрида титана-тантала сплавами на основе железа / О. В. Семенов, Н. В. Петров, Л. Г. Масхулия, С. С. Орданьян // Изв. ВУЗов “Химия и хим. техн.”. – 1994. – 37, № 4 – 6. – С. 112 – 114.

75. Смачивание твердого раствора карбонитрида титана-тантала металлами группы железа / О. В. Семенов, Н. Петров, Л. Г. Масхулия, С. С. Орданьян // Порошковая металлургия.– 1994.– № 11 – 12. – С. 31 – 36.

76. Розробка технологічних основ отримання новітніх багатофункціональних порошкових конструкційних матеріалів за участю самофлюсівних сплавів // А. М. Степанчук, О. А. Демиденко, М. Б. Шевчук, О. С. Богатов (наук. кер. А. М. Степанчук) // К. : НТУУ ”КПІ”. – 2013. – № 2533-п (№ ДР 0112U000718, КВНТД – І.2 11.16.06). – 200 с.

77. Степанчук А. Н. Взаимодействие расплавов самофлюсующихся сплавов с железом / А. Н. Степанчук, А. А. Клеков // Труды 5-й междунар. конф. “HighMatTech”. – К. : ИПМ НАНУ. – 2015. – С. 202.

78. Степанчук А. М. Про природу властивостей порошкових матеріалів на основі композицій залізо-самофлюсівний сплав / А. М. Степанчук, О. А.

Демиденко // Матеріали XII Міжнародної науково-технічної конференції “Нові матеріали і технології в машинобудуванні – 2020”, 28 – 29 квітня 2020 р. – К. : НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського». – 2020. – С. 116 – 119.

79. Степанчук А. М.. Структура та деякі властивості самофлюсівних сплавів на основі заліза та покриттів з них / А. М. Степанчук, І. В. Голтвенко, М. О. Склярів // Луцьк: Ж-л “Наукові нотатки” ЛДТУ, 2003. Випуск 13. – С. 319 – 334.

80. Лившиц Л. С. Основы легирования наплавленного металла. /Л.С Лившиц, Н. А. Гринберг, Э. Г. Куркмелли. – М. : Машиностроение, 1969. – 188 с.

81. Попель С. И. Поверхностные явления в расплавах. / С. И. Попель. – М. : Металлургия, 1994. – 440 с.

82. Степанчук А. Н. Разработка и оптимизация свойств самофлюсующихся сплавов на основе железа для газотермического напыления / А. Н. Степанчук, А. А. Нечипоренко, Н. С. Вдовиченко // В сборн. науч. трудов ИПЛ АН УССР. – К. : ИПЛ АН УССР. – 1990. – С. 74 – 79.

83. Stepanchuk A. N. New wear resistant self-fluxing iron-Basend alloy-for thermal Spraying / A. N. Stepanchuk, A. A. Nechiporenko, N. S. Vdovichenko // The first European East-West Symposium on materials and Process “Matjeh`90”. – Helsinki : 1990. – P. 24.

84. Степанчук А. М. Матеріали для напилювання покриттів. Навч. посіб. / А. М. Степанчук, І. І. Білик. – К. : Центр учбової літератури. – 2016. – 226 с.

85. Композиционные материалы : справочник / под ред. Д. М.Карпиноса. – К. : Наук. думка. 1985. – 588 с.

86. Тучинский Л. И. Композиционные материалы, получаемые методом пропитки / Л. И. Тучинский. – М. : 1986. – 208 с.

87. Степанчук А. М. Використання самофлюсівних сплавів при створенні ком позиційних матеріалів та покриттів [Електор. ресурс] / А. М. Степанчук, О. А. Демиденко, Л. О. Бірюкович, М. Б.Шевчук // Матеріали міжнародної конференції “Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра”, – К. : НТУУ ”КПІ”. – 2013. – С. 454 – 465.

88. Степанчук А. М. Разработка и исследование высоколегированных сплавов на основе железа для газотермического нанесения покрытий / А. М.

Степанчук, М. С. Вдовиченко, А. А. Нечипоренко // Киев-Днепропетровськ : Материалы междунар. НТК «Производство стали в XXI веке. Прогноз, процессы, технологии, экология». – К. : КПИ, 2000. – С. 449 – 458.

89. Степанчук А. Н. Получение и свойства самофлюсующихся сплавов на основе железа / А. Н. Степанчук, А. А. Нечипоренко, Н. С. Вдовиченко // “Современные достижения в области техники и применения газотермических и вакуумных покрытий”, ИЭС НАН Украины, 1991. – С. 78 – 84.

90. Жданович Г. М. Теория прессования металлических порошков. / Г. М. Жданович. – М. : Metallurgia, 1969. – 264 с.

91. Феноменологические теории прессования порошков. / М. Б. Штерн, Г. Г. Сердюк, Л. А. Максименко и др. – К. : Наук. думка, 1982, – 140 с.

92. Скороход В. В. Технология процессов формования и спекания порошковых материалов. / В. В. Скороход, М. Б. Штерн. – К. : Знание, 1985. – 19 с.

93. Штерн М. Б. Определяющие уравнения для уплотняемых пластичных пористых тел. / М. Б. Штерн // Порошковая металлургия. – 1981. – № 4. – С. 17 – 23.

94. Бальшин М. Ю. Основы порошковой металлургии. / М. Ю. Бальшин, С. С. Кипарисов – М. : Metallurgia, 1978. – 171 с.

95. Бондаренко В. П. Проектирование пресс-форм для изделий из твердых сплавов / В. П. Бондаренко, И. Я. Аронин, В. С. Мендельсон. – К. : Наук. думка, 1983. – 184 с.

96. Степанчук, А. М. Вплив методу компактування порошкових матеріалів на основі заліза та самофлюсівних сплавів конструкційного призначення на їх структуру і властивості / А. М. Степанчук, О. А. Демиденко, Ю. Ю. Румянцева // International Scientific-Methodological Conference «How to teach material sciences: new approaches and experiences from the mmateng project», Krakow-Mariupol, July 23. – Krakow-Mariupol, 2015. – С. 110 – 114.

97. Конструкційні порошкові матеріали на основі заліза за участю самофлюсівних сплавів / А. М. Степанчук, О. А. Демиденко, А. В. Демиденко, К. В. Шаповал // Наукові вісті НТУУ ”КПІ”. – 2012. – № 1. – С. 51 – 60.

98. Демиденко О. А. Вплив методу компактування на структуру та властивості порошкових матеріалів на основі заліза та самофлюсівних сплавів /

О. А. Демиденко, А. М. Степанчук, К. В. Шаповал // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 3», – К. : 20 – 21 листопада 2012. – С. 29 – 34.

99. Теоретичні основи і методи визначення механічних властивостей матеріалів та покриттів при індентуванні на макро- та мікрорівнях : навч. посіб. / О. В. Бякова, О. І. Юркова, Ю. В. Мільман, О. В. Білоцький; МОН України, Нац. техн. ун-т "Київ. політехн. ін-т", НАН України, Ін-т пробл. матеріалознавства ім. І.М. Францевича. – К. : Гарант-Сервіс, 2011. – 143 с.

100. Еременко В.Н. Поверхностные явления и их роль в процессе жидкофазного спекания и пропитке пористых тел жидкими металлами / В. Н. Еременко // Порошковая металлургия. – 2002, № 9/10, – С. 30 – 38.

101. Структурные, гидродинамические и прочностные свойства пористых материалов из коррозионно-стойких сталей / П. А. Витязь, В. М. Капцевич, В.К. Шелег и др. // Порошковая металлургия. – 1990. – № 3, – С. 85 – 91.

102. Дорофеев Ю. Г. Динамическое горячее прессование пористых порошковых заготовок. / Ю. Г. Дорофеев. – М. : Металлургия, – 1977, – 227 с.

103. Кун Х. Д. Основные принципы штамповки порошковых заготовок. / Х. Д. Кун // Порошковая металлургия металлов специального назначения, – М. : Металлургия, 1977, – С.143–158.

104. Конструкционный материал на основе порошка из стружки стали ШХ-15, полученный горячей штамповкой. / С. С. Кипарисов, О. А. Попов, А. Ю. Дорофеев, В. Л. Хикман // Подшипниковая промышленность. – 1983. – № 2, – С. 12 –16

105. Напара-Волгина С. Г. Горячештампованные порошковые медистые стали. / С. Г. Напара-Волгина // Порошковая металлургия, –1986. – №4. – С. 25 –28

106. А. С. 1719483 СССР. Способ изготовления горячештампованных порошковых конструкционных сталей / В. Н. Клименко, С. Г. Напара–Волгина, Т. А. Гуллер. Бюл. Открытия, изобр., тов .знаки – 1992, № 10.

107. Механические и триботехнические свойства износостойких горячештампованных сталей с гетерогенной структурой / В. Н. Клименко, С. Г.

Напара-Волгина, Л. Н. Орлова и др. // Порошковая металлургия. – 1993, № 3, – С. 42 – 46.

108. Павлов В. А. Исследование процессов горячей деформации пористых заготовок из порошков меди, алюминия и их оптимизация. / В. А. Павлов, М. И. Носенко // Порошковая металлургия, – 1983. – № 1, – С. 43 – 49.

109. Павлов В. А. Горячая штамповка деталей из порошковых сплавов на основе меди и алюминия. Технология и организация производства. / В. А. Павлов, А. П. Ляшенко, Л. О. Аврушина. – К. : УкрНИИНТИ. – 1980. – № 3, – С. 32–33.

110. Ударное горячее деформирование ферритов. / А. В. Сахненко, Н. В. Рухайло, Р. И. Борисова и др. // Специальная техника средств связи. сер. общетехническая. – 1980. – вып. 8, – С. 104 – 111.

111. Горохов В. М. Уплотнение и формоизменение порошковых материалов при горячем прессовании в условиях неоднородного напряженно-деформированного состояния/ В. М. Горохов, Е. А. Дорошкевич, У. В. Звонарев // Порошковая металлургия.–1984. – № 5. – С. 100 – 105.

112. Ковальченко М. С. Теоретические основы горячей обработки пористых материалов давлением. / М. С. Ковальченко. – К. : Наук. думка, 1980, – 240 с.

113. Витрянюк В. К. Спеченные безвольфрамовые твердые сплавы / В. К. Витрянюк, А. Н. Степанчук. – К. : ЗАО"Випол", 2011. – 248 с.

114. Тененбаум М. М. Износостойкость конструкционных материалов и деталей машин при абразивном изнашивании. / М. М. Тененбаум. – М. : Машиностроение, 1976. – 271 с.

115. Клейс И. Р. Основы выбора материалов для работы в условиях газоабразивного изнашивания / И. Р. Клейс // Трение и износ. – 1980. – Т.1, № 2. – С. 263–271.

116. Добровольский А. Г. Абразивная износостойкость материалов: Справочное пособие. / А. Г. Добровольский, П. И. Кошеленко – К. : Техника, 1989. – 128 с.

117. Цыгановский А. Б. Определение степени влияния угла атаки струи на производительность и качество гидроабразивной обработки затопленными

струями / А. Б. Цыгановский // Ресурсозберігаючі технології виробництва та обробки тиском матеріалів у машинобудуванні: 36 наук. пр. конф. – Луганськ : вид-во СНУ ім. В. Даля, 2009. – С. 220 – 229.

118. Непомящий Е. Ф. Трение и износ под воздействием струи твердых частиц. Контактное взаимодействие твердых тел и расчет сил трения и износа. / Е. Ф. Непомящий. – М. : Наука, 1971. – С. 190 – 200.

119. Виноградов В. Н. Абразивное изнашивание. / В. Н. Виноградов, Г. М. Сорокин, М. Г. Колокольников. – М.: Машиностроение, – 1990. – 224 с.

120. Металеві матеріали. Визначення твердості за Роквеллом. Частина 1. Метод випробування (шкали А, В, С, D, E, F, G, H, K, N, T) (ISO 6508-1:2005, IDT) : ДСТУ ISO 6508-1:2013. – [Чинний від 2014-0-01]. – Київ. – Мінекономрозвитку України, 2014. – 22 с.

121. Белорусская научно-техническая программа «триботехника» / Ю. М. Плескачевский, В. Н. Савицкий, В. В. Кончиц, В. А. Барабась // Трение и износ. – 1995. – Т. 16, № 3, – С. 404 – 415.

122. Виноградов В. Н. Абразивное изнашивание / В. Н. Виноградов, Г. М. Сорокин, М. Г. Колокольников. – М. : Машиностроение, – 1990. – 224 с.

123. Otsubo F. Structure and phases innickel-base self-fluxing alloy coating containing high chromium and boron / F. Otsubo, H. Era. K. Kishitake // Spray Technol. – 2000. – № 9. – С. 107 – 113.

124. Методические указания к выполнению лабораторного практикума по дисциплине «Коррозия и защита металлов» для студентов всех специальностей. /Сост.: С. И. Пинчук, А. П. Стовпченко, И. Г. Рослик, О. О. Внуков. – Днепрпетровск : НМетАУ, 2006. – 33 с.

125. Бондарь В. И. Коррозия и защита материалов. Учеб. пособие для студентов металлургических специальностей. / В.И. Бондарь. – Мариуполь: ПГТУ, 2009. – 126 с.

126. Медовар Б. И. Аустенитно-боридные стали и сплавы для сварных конструкций / Б. И. Медовар, Н. И. Пинчук, Л. В. Чекотило. – К. : Наукова думка, 1970. – 145 с.

127. Кичигин В. И. Коррозионная устойчивость порошковых сталей, инфильтрированных медью, в растворе серной кислоты / В. И. Кичигин, И. И.

Замалетдинов, В.Г. Александров. – М. : Коррозия: материалы, защит. – 2015. – № 1. – С. 6 – 13.

128. Пантелеенко Ф. И. Пути повышения коррозионной стойкости плазменных слоев из самофлюсующихся сплавов на железной основе / Ф. И. Пантелеенко, В. М. Константинов, О. П. Штемпель // Минск : Технопринт, 2002. – С. 226 – 232.

129. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. / Н. П. Жук. – М. : Metallurgia, 1976. – 472 с

130. Степанчук А. М. Стійкість проти газо абразивного зносу деяких плавлених карбідів та їх сплавів /А. М. Степанчук, А. С. Припуляк, Л. В. Чижук // Ж-л “Наукові нотатки” ЛДТУ. – Луцьк : ЛДТУ. – 2008. – Випуск 23. – С. 420 – 429

131. Степанчук А. М. Обладнання виробництв порошкових та композиційних матеріалів. Каталог обладнання: метод. вказівки до практ. занять та викон. курсових і дипломних проектів для студентів спеціальності "Композиційні та порошкові матеріали, покриття" / А. М. Степанчук, М. О. Сисоєв. – К. : НТУУ "КПІ". – 2009. – 99 с.

132. Demydenko O. A. Influtnce of composition and technological factors of obtaining compositional materials of iron-selfflusive alloy on physic-mtchanical characteristics / O.A.Demydenko, A.M. Stepanchuk. // Materials Science and Technology. European Science. – 2/2020. – S. 126 – 131.

133. Leisner P. Electroplating of porous PM compacts / P. Leisner, R. C. Leu, P. Moller // Powder Metallurgy. – 1997. – Vol. 40. – № 3. – P. 200 – 210.

ДОДАТКИ

Додаток А

Список публікацій здобувача

1. Конструкційні порошкові матеріали на основі заліза за участю самофлюсівних сплавів / А. М. Степанчук, О. А. Демиденко, А. В. Демиденко, К. В. Шаповал // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2012. – № 1. – С 51 – 60.

Демиденко О. А. – брав участь у проведенні досліджень, обробці та обговоренні результатів досліджень, написанні статті.

2. Степанчук А. М. Вплив складу та структури сплавів залізо самофлюсівний сплав на їх корозійну стійкість у розчинах сірчаної кислоти / А. М. Степанчук, Ю. Ю. Румянцева, **О. А. Демиденко** // Луцьк : Наукові нотатки, ЛДУ, 2016. – № 56. – С. 154 – 161.

Демиденко О.А. – брав участь у проведенні досліджень, обговоренні отриманих результатів.

3. **Демиденко О. А.** Стійкість порошкових матеріалів із композицій залізо-самофлюсівний сплав при газоабразивному зношуванні / **О. А. Демиденко**, А. М. Степанчук // Проблеми тертя та зношування: – К. : Вид-во НАУ «НАУ-друк», 2016. – №4 (73). – С. 65 – 74.

Демиденко О.А. – брав участь у проведенні досліджень, обробці та обговоренні отриманих результатів досліджень, написанні статті.

4. Степанчук А. Н. Закономерности получения материалов и толстослойных покрытий на основе композиций твердые тугоплавкие соединения – самофлюсующийся сплав / А. Н. Степанчук, М. Б. Шевчук, А. А. **Демиденко** – М. : Цветные металлы. – 2014. – № 1. – С. 63 – 68.

Демиденко О. А. – брав участь у проведенні досліджень, обробці та обговоренні результатів досліджень, написанні статті.

5. Степанчук А. М. Зносостійкість при терті в парі з закріпленим абразивом композиційних матеріалів на основі заліза і самофлюсівних сплавів /

А. М. Степанчук, **О. А. Демиденко**, А. О. Клеков // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2017. – № 1. – С.87 – 93.

Демиденко О. А. – брав участь у проведенні досліджень, обробці та обговоренні результатів досліджень, написанні статті.

6. Demydenko Oleksandr, Stepanchuk Anatolii. Influence of composition and technological factors of obtaining compositional materials of iron-self-flusive alloy on physico-mechanical characteristics // Materials Science and Technology European Science. – 2/2020. – P. 126 – 131 (ЄС, Словаччина).

Демиденко О. А. – брав участь у проведенні досліджень, обробці та обговоренні результатів досліджень, написанні статті.

7. Степанчук А. М. Залежність механічних властивостей порошкових матеріалів із композицій залізо-самофлюсівний сплав від методу їх отримання / А. М. Степанчук, **О. А. Демиденко**, С. Ю. Тесля // Луцьк, Наукові нотатки, ЛДУ, 2020. – № 69. – С. 18 – 23.

Демиденко О. А. – брав участь у проведенні досліджень, обробці та обговоренні результатів досліджень, написанні статті.

Апробація результатів дисертації

Основні положення роботи викладено та обговорено на науково-практичних конференціях різного рівня:

1. **Демиденко О. А.** Вплив методу компактування на структуру та властивості порошкових матеріалів на основі заліза та самофлюсівних сплавів / **О. А. Демиденко**, А. М. Степанчук, К. В. Шаповал // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 3», – К. : 20 – 21 листопада 2012. – С. 29 – 34.

2. Використання самофлюсівних сплавів при створенні композиційних матеріалів та покриттів [Електор. ресурс] / А. М. Степанчук, **О. А. Демиденко**, Л. О. Бірюкович, М. Б. Шевчук // Матеріали міжнародної конференції

“Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра”, – К. : НТУУ ”КПІ”, 2013, – С. 454 – 465.

3. Степанчук А. Н. Стойкость при газоабразивном износе композиционных материалов с участием отходов твердых сплавов и самофлюсующихся сплавов на основе железа / А. Н. Степанчук, М. Б. Шевчук, М. Н. Велидченко, **А. А. Демиденко** // Труды Ш-ей международной Самсоновской конференции “Материаловедение тугоплавких соединений”, Киев, Украина, 23 – 25 мая 2012 г. – С. 88.

4. Отримання покриттів на ливарних виробках з використанням самофлюсівних сплавів / М. Б. Шевчук, А. М. Степанчук, **О. А. Демиденко**, В. М. Смик // Матеріали У Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии в машиностроении – 2013». – К. : НТУУ ”КПИ”.– 2013. – С. 119 – 120.

5. **Демиденко А. А.** Влияние метода компактирования на структуру и свойства порошковых материалов на основе железа и самофлюсующихся сплавов. / **А. А. Демиденко**, А. Н. Степанчук // Труды 4-й междунар. конф. “HighMat-Tech”. – К. : ИПМ НАНУ. – 2013. – С. 162.

6. Порошкові конструкційні матеріали на основі заліза та самофлюсівних сплавів отримані спіканням у присутності рідкої фази / **О. А. Демиденко**, К. О. Шаповал, М. С. Зубрейчук, А. П. Воробей // Матеріали У Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии в машиностроении – 2013». – К. : НТУУ” КПИ”. – 2013, – С. 25 – 26 .

7. Корозійна стійкість сплавів залізо-самофлюсівний сплав у розчинах сірчаної кислоти / Ю. Ю. Румянцева, А. М. Степанчук, **О. А. Демиденко**, Т. В. Севернюк // Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра [Електрон, ресурс]: матеріали XIII Всеукраїнської науково-практичної конференції, Київ, 21 квітня 2015 р.– К. : НТУУ «КПІ», 2015. – С. 751 – 767.

8. Степанчук А. Н. Взаимодействие расплавов самофлюсующихся сплавов с железом / А. Н. Степанчук, **А. А. Демиденко**, А. А. Клеков // Труды 5-й междунар. конф. “HighMatTech”. – К. : ИПМ НАНУ. – 2015. – С. 202.

9. Степанчук А. Н. Изнашивание композиционных материалов на основе железа в условиях газообразного воздействия / А. Н. Степанчук, **А. А. Демьденко**, В. М. Смык, О. В. Савчук // Труды 5-й междунар. конф. “HighMatTech”. – К. : ИПМ НАНУ. – 2015. – С. 113.

10. Стойкость против коррозии сплавов железо-самофлюсующийся сплав в растворах серной кислоты / А. Н. Степанчук, Ю. Ю. Румянцева, Т. В. Севернюк, **А. А. Демиденко** // Труды 5-й междунар. конф. “HighMatTech”. – К. : 6 – 8 октября 2015. – С.112.

11. Степанчук А. М. Стійкість порошкових матеріалів із композицій залізо–самофлюсівний сплав при газообразному зношуванні / А. М. Степанчук, **О. А. Демиденко**, В. М. Смик // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 5», – К. : НТУУ «КПІ». – 2015. – С. 78 – 82.

12. Степанчук А. М. Вплив методу компактування порошкових матеріалів на основі заліза та самофлюсівних сплавів конструкційного призначення на їх структуру і властивості / А. М. Степанчук, **О. А. Демиденко**, Ю. Ю. Румянцева // International Scientific-Methodological Conference “How to teach material sciences: new approaches and experiences from the mmateng project”, Krakow-Mariupol, July 23, – 2015. – S. 110–114

13. Вплив пористості на корозійну стійкість порошкових композиційних матеріалів за участю заліза та самофлюсівних сплавів / Ю. Ю. Румянцева, А. М. Степанчук, **О. А. Демиденко**, Т. В. Севернюк // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 6», – Київ : 01 – 03 грудня 2016. – С. 98 – 101.

14. Степанчук А. М. Змочування та взаємодія розплавів самофлюсівних сплавів заліза та його сплавів. / А. М. Степанчук, **О. А. Демиденко**, Л. М. Лопушанська // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 6», – Київ : 1 – 3 грудня 2016. – С. 106 – 109.

15. Демиденко О. А. Стійкість порошкових матеріалів із композицій залізо-самофлюсівний сплав при газоабразивному зношуванні /О.А. Демиденко, А. М. Степанчук // Проблеми тертя та зношування: – К. : Вид-во НАУ «НАУ-друк». – 2016. – № 4 (73). – С. 65 – 74.

16. Демиденко О. А. Вплив методу отримання композиційних матеріалів на основі заліза легованого самофлюсівним сплавом на їх твердість /О.А. Демиденко, А.М. Степанчук // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 8», – Київ: 6– 7 грудня 2018. – К. : НТУУ «КПІ». – 2018. – С. 33–37.

17. Stepanchuk A. M. Research of the physical and mechanical properties of composite materials based on iron and self-fluxing alloy / A. M. Stepanchuk, **O. A. Demydenko** // Book of Abstracts 6th International conference HighMathTech, October 28 – 30, 2019, Kyiv, Ukraine. – К. : IPM NANU. – 2019. – С. 83

18. Степанчук А. М. Про природу властивостей порошкових матеріалів на основі композицій залізо-самофлюсівний сплав / А. М. Степанчук, **О. А. Демиденко** // Матеріали XII Міжнародної науково-технічної конференції “Нові матеріали і технології в машинобудуванні – 2020”, 28 – 29 квітня 2020 р. – К. : НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського». – 2020. – С. 116 – 119.

**ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ
«ГІДРОКОНТИНЕНТ»**

Ідентифікаційний код юридичної особи: 39945155
Юридична адреса: 08014, Київська область, Макарівський район, с. Липівка,
вул. Шевченка, буд. 48
тел.: (044) 502-70-22; тел./факс : (044) 537-25-29

Акт промислових випробувань

Даним актом засвідчується, що на виробництві ТОВ «ГІДРОКОНТИНЕНТ» були проведені порівняльні стендові випробування між робочими елементами масляних насосів роторного типу марки EATON4631-5421 виготовлених методом електроерозійної обробки з термооброблених заготовок зі сталі ХВГ та робочими елементами виготовленими на виробництві ТОВ «Промметкомпозит» з матеріалу Залізо – 20%СФЗ та за технологією розробленими на кафедрі високотемпературних матеріалів та порошкової металургії Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Встановлено, що ресурс роботи роторів з матеріалу «80 % Залізо – 20 % СФЗ», отриманого з використанням технологій ПМ на рівні роторів, отриманих методом електроерозійної обробки з термооброблених заготовок зі сталі ХВГ, а собівартість при серійному виробництві в 4 – 6 разів нижче.

Таблиця стендових випробувань гідравлічного насосу виробництва ТОВ
«Промметкомпозит»

t мастила	об'єм витрат мастила л/хв	тиск Bar	оберти
20	13	18	1495
40	13	18	1495
60	12	17,5	1495

Таблиця стендових випробувань оригінального гідравлічного насосу
EATON4631-5421

t мастила	об'єм витрат мастила л/хв	тиск Bar	оберти
20	13	18	1495
40	12	17	1495
60	12	16,5	1495

Директор



Лора О.М.

Товариство з обмеженою відповідальністю
МП «Перспектива»



07400 Україна, м. Бровари, промвузол (а/с 312)
04594 6 9929, 066 0565489
ЕДРПОУ 13729895 ІПД 137298910061
<https://www.perspektiva-llc.com/> belix.v@ukr.net

№ 169 від 10.12.2020р.

Акт промислових випробувань

Даним актом засвідчується, що на виробництві ТОВ МП «Перспектива» в 2020 році були проведені дослідні ресурсні випробування між роликами промислових закаточних машин, виготовлених з порошкового конструкційного матеріалу ПК40НЗД2Х ГОСТ 28378-89, та роликами з матеріалу «80 % Залізо – 20 % СФЗ», розробленого на кафедрі високотемпературних матеріалів та порошкової металургії Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» по технологічному процесу, який розроблений при безпосередній участі м.н.с. каф. Високотемпературних матеріалів та порошкової металургії Демиденка О.А. Ролики виготовлялись з використанням класичних технологій ПМ – пресування з наступним спіканням у захисному середовищі, ролики з матеріалу ПК40НЗД2Х згідно технологічного процесу піддавали подальшому гартуванню. У результаті випробувань встановлено, що стійкість виробів з матеріалу ПК40НЗД2Х – 1000 – 1300 циклів, а виробів з матеріалу «80 % Залізо – 20 % СФЗ» – 3500 – 4000 циклів, що в 3 – 5 разів вище ніж в існуючих аналогів.

Розроблений матеріал «80 % Залізо – 20 % СФЗ», рекомендований для виготовлення виробів з підвищеною зносостійкістю.

Директор ТОВ МП «Перспектива»



Бєлих В.В.