Исследование влияния наноразмерных добавок Ni и NiO на структуру и механические свойства порошковой стали 50ХНМ

В. К. Нарва, Ж. В. Еремеева, Г. Х. Шарипзянова, Ю. С. Тер-Ваганянц, Е. В. Апостолова

Рассмотрено влияние наноразмерных добавок Ni и NiO на структуру и свойства порошковой стали СП50ХНМ. Структуры с нанодобавками имеют более мелкое зерно по сравнению с исходной сталью. Исследовано влияние давления формования и содержания наночастиц на прочностные характеристики порошковой легированной стали СП50ХНМ. Показано, что прочность при изгибе и растяжении порошковой легированной стали с нанодобавками выше, чем той же стали без нанодобавок. Максимальные прочностные свойства были получены при содержании 0,5 и 1 масс. % наноразмерного порошка Ni, предел прочности на растяжение $\sigma_в$ = 800 ± 10 МПа, предел прочности на изгиб $\sigma_и$ = 815 ± 10 МПа. Установлено, что оптимальное содержание наноразмерных добавок в порошковой стали СП50ХНМ — 1 масс. %. порошка нано-никеля.

Ключевые слова: порошковая сталь, железный порошок, наноразмерные добавки, прочностные характеристики, давление формования.

Введение

Специфика технологии порошковой металлургии обусловлена тем, что к материалу предъявляется ряд дополнительных требований: наличие высокой формуемости с целью получения высокопористых заготовок, обладающих достаточной технологической прочностью; доступность и относительная низкая стоимость. Указанным требованиям в наибольшей степени отвечает сталь СП50ХНМ [1, 2].

Цель работы — исследование влияния наноразмерных добавок Ni и NiO на структуру и механические свойства порошковой стали СП50ХНМ.

Материалы и методы исследования

Исследуемые железоуглеродистые материалы изготовляли на основе железного порошка отечественного производства ПЖРВ 2.200.26 (ТУ 14-1-5365-98) полученного путем распыления воздухом на Череповецком заводе [3], следующего состава, в масс. %: C — 0,02, Si — 0,018, Mn — 0,06, S — 0,0035, P — 0,020, O — 0,25. Гранулометрический состав порошка: 200 мкм — 0 – 1,5 %, 160 – 200 мкм — 0 – 15 %, 45 – 160 мкм — остальное, < 45 мкм — 10 – 25 %. Удельная плотность порошка ПЖРВ 2.200.26 при нагрузке 7 т/см^2 составляет 7,12 г/см^3, текучесть, не более 36 с.

Выбор указанной марки порошка обусловлен тем, что в настоящее время его наиболее широко используются на промышленных предприятиях при производстве порошковых изделий.

Легирующие компоненты

В качестве легирующих компонентов использовали: никель марки ПНК-0Т4 ГОСТ 9722-97 [4]; молибден ТУ 48-19-316-80; феррохром марки ФХ 001 А ГОСТ 4757-91 [5]; сажу марки ПМ 15 ГОСТ 7885-68.

Вначале измельчали куски феррохрома до размера 63 мкм. Потом проводили смешивание порошка феррохрома с порошком железа марки ПЖРВ 2.200.26 и порошками никеля, молибдена и сажей в планетарно-центробежной мельнице в течение 10 мин.

Наноразмерные добавки

Структуры нанопорошков никеля и оксида никеля представлены на рис. 1. Свойства наноразмерных никеля (Ni) и оксида никеля (NiO) представлены в табл. 1. Порошок Ni получен термическим разложением карбонила никеля в азотной плазме. Имеет узкое распределение частиц по размерам [6, 7].

Таблица 1

Основные характеристики наноразмерных никеля и оксида никеля производства компании "Плазмотерм"

Свойства	Ni	NiO
Технология изготовления	Плазмохимический синтез	Плазмохимический синтез
Размер частиц, нм	50 – 85	40 – 130
Удельная поверхность, $м^2/г$	8 – 15	10 – 20
Содержание основного компонента, %	99,8	99,6
Цвет	черный	черный
Морфология	специальная	специальная

Наноразмерный оксид никеля имеет широкое распределение частиц по размерам, представляет собой индивидуальные частицы сферической формы [6, 7].

Получение и исследование образцов

Технологический процесс изготовления порошковых образцов состоял из следующих основных операций: приготовление и смешивание компонентов шихты; статическое холодное прессование (СХП); гомогенизирующее спекание в защитно-восстановительной среде [8].

Исходные порошки железа, легирующих компонентов и наноразмерные добавки использовали в состоянии поставки, их взвешивание проводили на весах ВЛКТ-500-М. Смешивание проводили в центробежной планетарной мельнице (ПЦМ) в течение 10 минут на установке Pulversite 5.

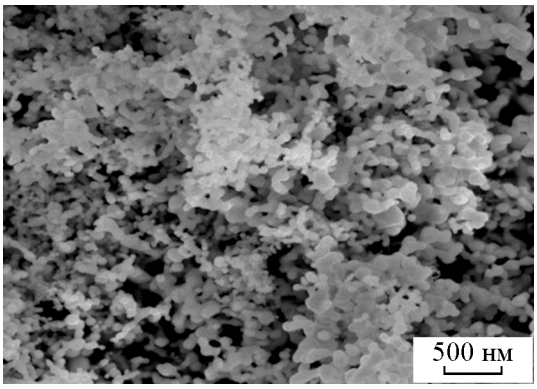
Планетарная мельница "Pulversite 5" предназначена для порционного быстрого измельчения до коллоидного состояния твердых и мягких материалов, как сухих, так и суспензий. Максимальное количество пробы — 450 мл.

Количественным показателем однородности является среднеквадратичное отклонение химического состава от его среднего значения.

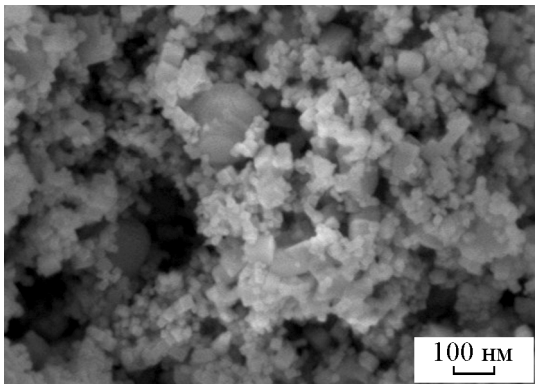
Статическое холодное прессование осуществляли на гидравлических прессах 2ПГ-125, П-250 в лабораторных пресс-формах [8]. Заготовки призматической формы прессовали в пресс-форме при давлении 200 – 900 МПа. Твердость поверхностей инструментальной оснастки после термообработки составляла 55 – 62 $HRC_э$, пористость холоднопрессованных заготовок — 6 – 30 %. Призматические заготовки после СХП имели размеры основания 9,5 × 54,3 мм.

Спекание проводили в водородной проходной печи при 1000 °С в течение 60 мин и затем в вакуумной печи модели ТУ16 -531.032-76 "Электропечь сопротивления шахтная вакуумная лабораторная" при температуре 1200 °С в течении 60 мин [8].

Исследования полученных образцов порошковых сталей осуществляли методами оптической микроскопии на микроскопе НЕОФОТ-21, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе марки S-3400N фирмы Hitachi, рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-4М, проведены фрактографические исследования, определены механические свойства, такие как твердость и предел прочности на изгиб и растяжение, оценено влияние давления формования и содержания



а



б

Рис. 1. Структуры наноразмерных порошков: *а* — Ni, *б* — NiO.

наночастиц на прочностные характеристики порошковой легированной стали СП50ХНМ [9 – 11].

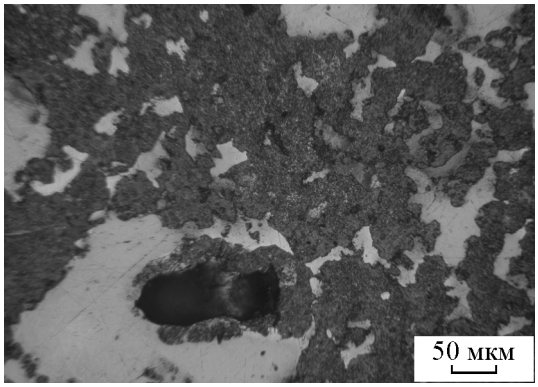
Результаты

Микроструктуры полученных образцов порошковых сталей СП50ХНМ с нанодобавками Ni и NiO и исходных образцов представлены на рис. 2.

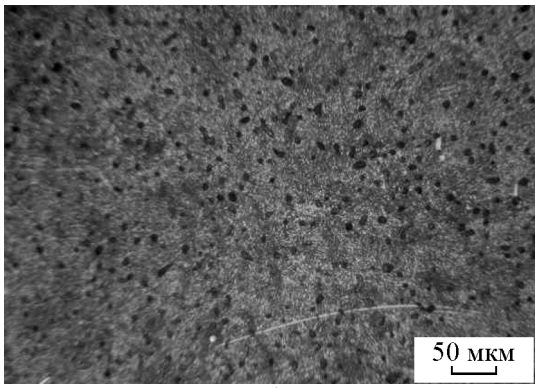
При исследовании микроструктуры стали СП50ХНМ (рис. 2) было выявлены участки аустенита, феррита и мелкопластинчатый перлит. Поры в структуре материала имели округлые и овальные формы.

При сравнении структур стали СП50ХНМ было обнаружено, что структуры с нанодобавками имеют более мелкое зерно.

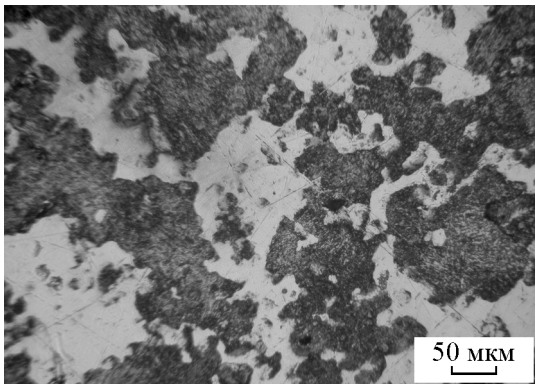
На СЭМ фотографиях нетравленых и травленых шлифов стали СП50ХНМ (рис. 3) структура представляет равномерную смесь феррита, аустенита и перлита, также отчетливо видна округлая пористость. Имеются многочисленные мелкие, округлые поры размером 10 – 20 мкм.



а

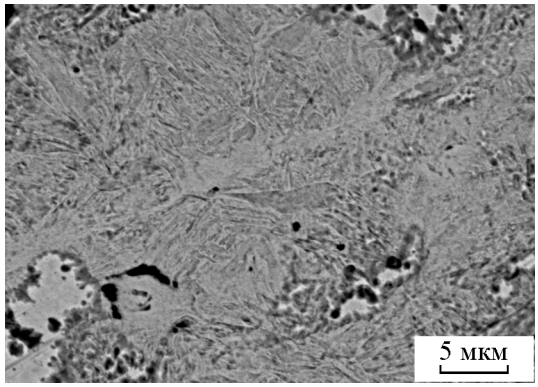


б

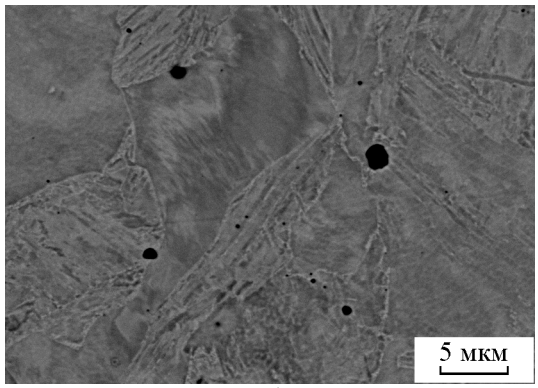


в

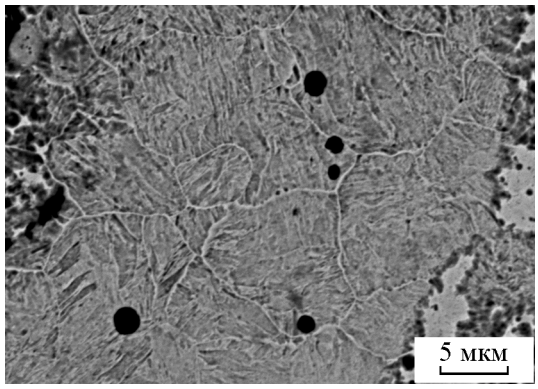
Рис. 2. Микроструктуры порошковой стали СП50ХНМ без нанодобавок (*а*) и с нанодабавками: *б* — Ni, *в* — NiO.



а



б



в

Рис. 3. СЭМ изображения структуры СП50ХНМ без нанодобавок (*а*) и с нанодабавками: *б* — Ni, *в* — NiO.

Таблица 2

Результаты РФА

Фаза	Структурный тип	Содержание, об. %	Содержание, масс. %	Периоды решетки, Å
α-Fe (type A2)	cI2/1	92,2 ± 0,1	92,3 ± 0,1	a = 2,870
γ-Fe (type A1)	cF4/1	1,8 ± 0,0	1,8 ± 0,0	a = 3,587
Fe_3C (type D0.11)	oP16/2	6,0 ± 0,1	5,9 ± 0,1	a = 5,076, b = 6,768, c = 4,510

Проведенные фрактографические исследования стали СП50ХНМ с нанодобавками показали, что для изломов стали СП50ХНМ с нанодобавками характерно вязко-хрупкое разрушение, которое идет по границе зерна с вязкими участками отрыва. Вязкий излом свидетельствует о значительной пластической деформации при разрушении. Структура излома равномерная. Имеются отдельные участки вязкого и хрупкого разрушения.

Результаты РФА спеченных легированных сталей представлены в табл. 2.

При спекании стали СП50ХНМ происходит образование нескольких фаз — феррита, аустенита и цементита, который обладает высокой прочностью и твердостью. Наличие в структуре наночастиц способствует образованию большого количества зародышей аустенита и при дальнейшем охлаждении способствует измельчению структуры образовывающихся колоний перлита. С увеличением количества наноразмерных частиц прочность структуры монотонно возрастает (рис. 4*а*). С ростом давления формования, твердость образцов повышается (рис. 4*б*).

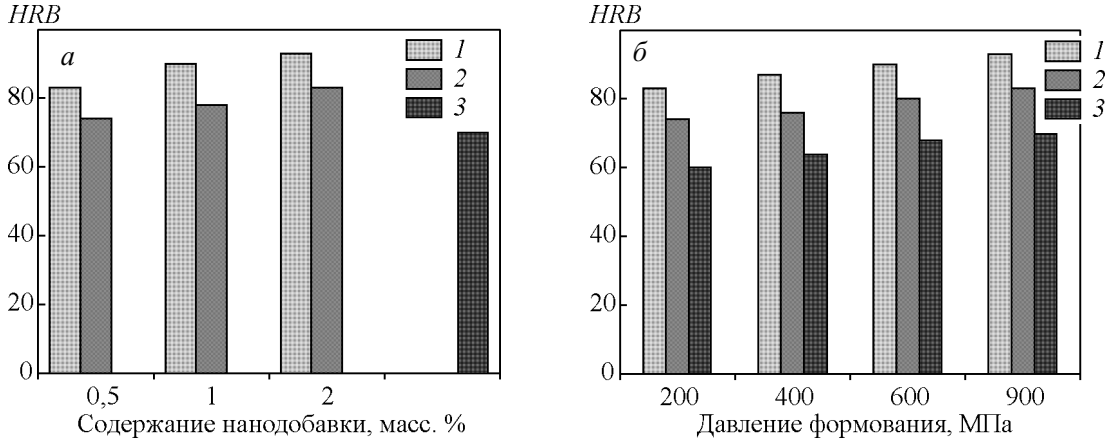


Рис.4. Зависимость твердости спеченной стали СП50ХНМ с нанодобавками: *а* — от содержания нанодобавок: *1* — Ni, *2* — NiO, *3* — без добавок; *б* — от давления формования: *1* — 1 % Ni, *2* — 1 % NiO, *3* — без добавок. Спекание при температуре 1100 °С, время спекания 60 мин.

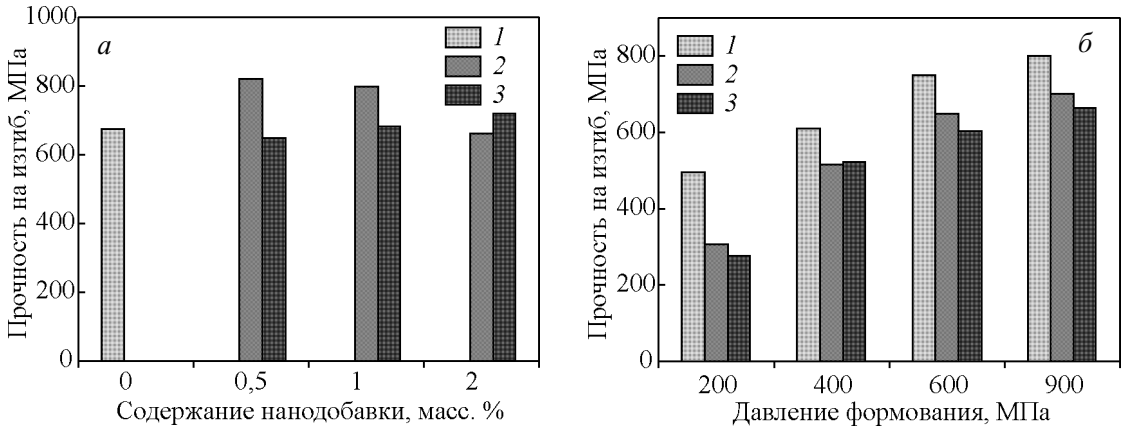


Рис. 5. Зависимость предела прочности на изгибстали СП50ХНМ с нанодобавками: *а* — от содержания нанодобавок: *1* — без добавок, *2* — Ni, *3* — NiO; *б* — от давления формования: *1* — 1 % Ni, *2* — 1 % NiO, *3* — без добавок

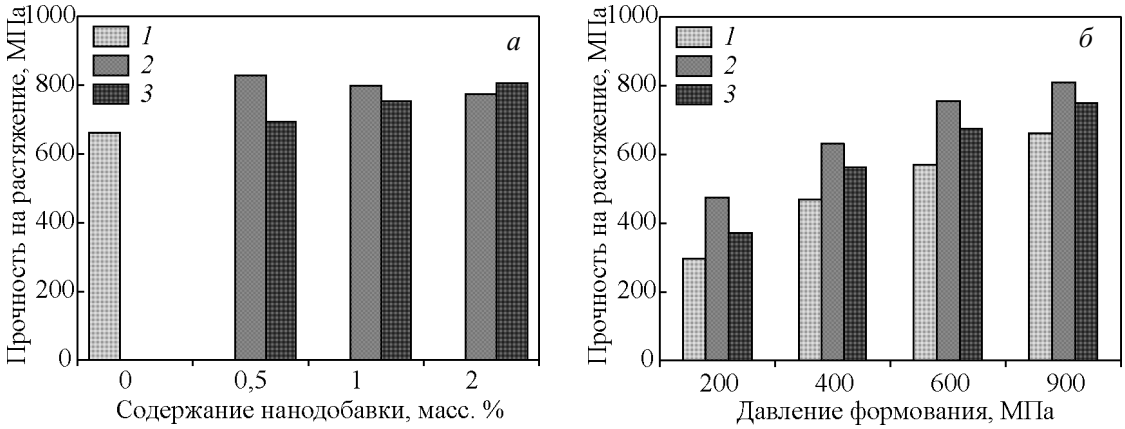


Рис. 6. Зависимость предела прочности на растяжение стали СП50ХНМ с нанодобавками: *а* — от содержания нанодобавок: *1* — без добавок, *2* — Ni, *3* — NiO; *б* — от давления формования: *1* — без добавок, *2* — 1 % Ni, *3* — 1 % NiO.

Исследовано влияние давления формования и содержания наночастиц на прочностные характеристики порошковой легированной стали СП50ХНМ [9 – 11].

Прочность на изгиб порошковой легированной стали с нанодобавкми выше, чем данной стали без нанодобавок. Самая высокая прочность на изгиб была зафиксирована у стали с 0,5 масс. % нано-никеля — 815 ± 10 МПа. При повышении содержания добавки нано-никеля, прочность на изгиб снижается (рис.5*а*).

Максимальная прочность при введении нано-оксида никеля наблюдается у образцов с 2 масс. % Ni — 740 ± 10 МПа, причем прочность на изгиб монотонно увеличивается от содержания NiO-нано (рис. 5*а*).

Изменение комплекса физических свойств порошковой легированной стали СП50ХНМ при введении в них наноразмерных порошков приводит к существенным количественным и качественным изменениям характера диффузионных процессов. Это замечено как при введении нано-никеля 1 и 0,5 масс. %, так и оксида никеля во всем исследуемом диапазоне концентраций. При введении наноразмерных частиц наблюдается холодная гомогенизация в результате восстановления оксида никеля и в дальнейшей взаимной диффузии в порошковых средах. Это приводит к повышенной гомогенизации всей заготовки и высоким механическим свойствам по сравнению с материалами без добавления нанодобавок.

С ростом давления формования прочность на изгиб возрастает. Введение наноразмерных добавок увеличивает прочность на изгиб в 1,5 раза (рис. 5*б*).

Прочность на растяжение имеет такую же зависимость как и прочность на изгиб. Прочность порошковой легированной стали с нанодобавкми выше, чем данной стали без нанодобавки. Максимальное значение предела прочности на растяжение $\sigma_в$= 800 ± 10 МПа (рис. 6).

Выводы

1. Изучено влияние нанодобавок Ni и NiO на предел прочности при изгибе и растяжении порошковой стали СП50ХНМ. Максимальные прочностные свойства были получены при содержании 0,5 и 1 масс. % наноразмерного порошка Ni, предел прочности на растяжение $\sigma_в$ = 800±10 МПа, предел прочности на изгиб $\sigma_и$ = 815 ± 10 МПа.

2. Исходя из полученных свойств стали СП50ХНМ установлено, что оптимальное содержание наноразмерных добавок в порошковой шихте — 1 масс. %.

Литература

1. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Издательский центр “Академия”, 2005, 192 с.
2. Либенсон Г.А, Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В.. Процессы порошковой металлургии. В 2 т. Т.2. Формование и спекание. М.: МИСИС, 2002, 213 с.
3. Порошок железный ПЖРВ 2.200.26 ТУ 14-1-5365-98.
4. ГОСТ 9722-97. Порошок никелевый. Технические условия.
5. ГОСТ 4757-91. Феррохром. Технические требования и условия поставки.
6. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007, 416 с.
7. Самохин А.В., Алексеев Н.В., Цветков Ю.В. Плазмохимические процессы создания нанодисперсных порошковых материалов. Химия высоких энергий, 2006, т. 40, № 2, с. 120 – 126.
8. ГОСТ 17359-82. Порошковая металлургия. Термины и определения.
9. ГОСТ 9013-59. Металлы. Методы измерения твердости по Роквеллу. ИПК издательство стандартов. Москва, дата начала действия: 2001-10-01.

10. ГОСТ 14019-2003 Материалы металлические. Метод испытания на изгиб начала действия 2006-03-01.
11. ГОСТ 1497-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение.

References

1. Andrievskiy R.A., Ragulia A.V. *Nanostrukturnye materially* [Nanostructure materials]. Moscow, Akademia Publ., 2005, 192 p.
2. Libenson G.A., Lopatin V.U., Komarnickiy G.V. *Processy poroshkovoy metallurgii* [Processes of powder metallurgy]. Vol. 2, *Formirovanie i spekanie* [Formation and sintering], Moscow, MISIS Publ., 2002, 213 p.
3. PGRV 2.200.26 TU 14-1-5365-98. *Poroshok geleznyi* [Iron powder].
4. GOST 9722-97. *Poroshok nikelevyi* [Nickel powders].
5. GOST 4757-91. *Ferrohrom. Tehnicheskie trebovanyia i uslovyia postavki* [Ferrochromium. Specifications and delivery conditions].
6. Gusev A.I. *Nanomaterialy, nanostruktury, nanotehnologii* [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies]. Moscow, FIZMATLIT Publ., 2007, 416 p.
7. Samohin A.V., Alekseev N.V., Cvetkov U.V. Plazmohimicheskie process sozdaniya nanodispersnih poroshkovyh materialov [Plasma-chemical process of nano-disperced powder materials creation]. *Khimiya visokikh energiy — High Energy Chemistry*, 2006, vol. 40, no. 2, pp. 120 – 126.
8. GOST 17359-82. *Poroshkovaya metallurgiya. Terminy i opredelenia* [Powder metallurgy. Terms and definitions].
9. GOST 9013-59. *Metally. Metody izmereniya tverdosti po Rocvellu* [Metals. Rockwell hardness test].
10. GOST 14019-2003. *Materialy metallicheskie. Metod ispitania na izgib nachala deistviya* [Metal materials. Bending tests].
11. GOST 1497-84. *Metally. Metody ispitaniy na rastiagenie* [Metalls. Tension tests].

Статья поступила в редакцию 2.11.2015 г.

Нарва Валентина Константиновна *— НИТУ "МИСиС" (119049 г. Москва, Ленинский проспект, д. 4), кандидат технических наук, профессор, специалист в области порошковой металлургии. E-mail: zeinalova@rambler.ru*

Еремеева Жанна Владимировна *— НИТУ "МИСиС" (119049 г. Москва, Ленинский проспект, д. 4), доктор технических наук, доцент, специалист в области порошковой металлургии, порошковых сталей, горячей штамповки, твердых сплавов и керамики. E-mail: eremeeva-shanna@yandex.ru.*

Шарипзянова Гюзель Харрясовна *— Московский государственный университет машиностроения МАМИ (107023 г. Москва, ул. Большая Семёновская, д. 38), кандидат технических наук, доцент, специалист в области порошковой металлурги, порошковых сталей, многокомпонентного диффузионного насыщения и покрытий. E-mail: guzel@mtw.ru.*

Тер-Ваганянц Юлия Суреновна *— Московский государственный университет машиностроения МАМИ (107023 г. Москва, ул. Большая Семёновская, д. 38), аспирант, специализируется в области порошковой металлургии, порошковых сталей. E-mail: juliatv1990@mail.ru.*

Апостолова Екатерина Васильевна *— НИТУ "МИСиС" (119049 г. Москва, Ленинский проспект, д. 4), магистрант специализируется в области порошковой металлургии, порошковых сталей. E-mail: eapostolova19@gmail.com.*

Study of nanosized Ni or NiO additives on structure and mechanical properties of powder Cr – Ni – Mo type steel

V. K. Narva, J. V. Eremeeva, G. H. Sharipzyanova, U. S. Ter-Vaganyants, E. V. Apostolova

Influence of nanoscale additives of Ni and NiO to structure and properties of powder steel SP50HNM is considered. When comparing structures of steel, it was found that structures with nanoadditives have smaller grain. Research of pressure of formation influence and the nanoparticles maintenance on strength characteristics of the powder alloyed steel SP50HNM was conducted. It is shown that durability at a bend and stretching of the powder alloyed steel with nanoadditives above, than the same steel without nanoadditives. It is shown that flexural strength and tensile strength of the powder alloyed steel with nanoadditives above, than the same steel without nanoadditives. The maximum strength properties were received at the contents 0,5 mass % and 1 mass % of the nanoscale powder Ni, tensile strength $\sigma_в$ = 800 MPa, tensile strength on bending σ_i =815 MPa. Based on the research conducted and the properties of the steel SP50HNM established that the optimal content of nano-additives in powder charge, was the introduction of 1 wt.%. nano-Ni powder.

Key words: powder steel, iron powder, nanoscale additives, strength characteristics, pressure of formation.

Narva Valentina *— National University of Science and Technology MISIS (119049, Moscow, Leninskiy pr., 4), PhD, professor of Powder metallurgy and functional coatings dep., specialist in powder metallurgy, powder steels. E-mail: zeinalova@rambler.ru.*

Eremeeva Janna *— National University of Science and Technology "MISIS" (119049, Moscow, Leninskiy pr., 4), PhD, assistant professor of Powder metallurgy and functional coatings dep., specialist in powder metallurgy, powder steel, hot stamping, hard alloys and ceramics. E-mail: eremeeva-shanna@yandex.ru*

Sharipzyanova Gyuzel *— Moscow State University of Mechanical Engineering MAMI (107023 Moscow, 38, Bolshaya Semenovskaya), PhD, assistant professor of Material science dep, specialist in powder metallurgy, powder steel, multi-component, diffusion saturation, and coatings. E-mail: guzel@mtw.ru.*

Ter-Vaganyants Uliya *— Moscow State University of Mechanical Engineering MAMI (107023 Moscow, 38, Bolshaya Semenovskaya), post graduate student of Material science dep., specialist in powder metallurgy, powder steel. E-mail: juliatv1990@mail.ru.*

Apostolova Ekaterina *— National University of Science and Technology "MISIS" (119049, Moscow, Leninskiy pr., 4), magistrant of Powder metallurgy and functional coatings dep., specialist in powder metallurgy, powder steel. E-mail: eapostolova19@gmail.com.*