

УДК 621.762:669.71

Г. Ф. Ловшенко, канд. техн. наук, доц.

## ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Представлены результаты исследования, показавшего перспективность применения для производства спеченных легированных сталей перлитного, мартенситного и аустенитного классов вместо традиционного смешивания компонентов технологии реакционного механического легирования, обеспечивающей повышение твердости в 1,5–3 раза, предела прочности при растяжении в 1,4–2,2 раза и увеличивающей температуру рекристаллизации до значений, превышающих 800–1000 °С.

### Введение

Основной задачей, стоящей перед предприятиями Республики Беларусь машиностроительного профиля в условиях рыночной экономики, является повышение качества продукции и снижение затрат на ее производство. Одним из условий ее решения является применение новых конструкционных материалов, способных улучшить важнейшие параметры машин и механизмов, повысить их надежность и долговечность и снизить материалоемкость. Особая роль отводится композиционным материалам, обладающим высокими значениями прочности, жаропрочности, жесткости, низкой плотностью и рядом других положительных свойств [1, 2]. Наиболее перспективными композиционными материалами являются дисперсно-упрочненные. Они выгодно отличаются от армированных и слоистых изотропией свойств, универсальностью и относительной простотой технологии получения. В оптимальном случае их структура представляет собой матрицу из металла или сплава, в которой равномерно распределены дисперсные частицы упрочняющей фазы. В качестве последней применяются термодинамически стабильные соединения с высоким значением модуля сдвига – оксиды, карбиды, нитриды, бориды, интерметаллиды. Предельного упрочнения можно ожидать у материалов с максимально развитой поверхностью границ зерен и субзерен, закрепленных и стабилизированных дисперсными частицами упрочняющей фазы. Оптимальной представляется структура микрокристал-

лического типа с размером равновесных зерен 0,2–0,5 мкм. Частицы упрочняющей фазы должны иметь величину  $\leq 0,05$  мкм, а общий объем  $\leq 10$  %. Дисперсное упрочнение имеет очевидные преимущества перед другими методами в интервале температур 0,60–0,95  $T_{пл}$  [1, 3].

Дисперсно-упрочненные композиционные материалы на основе железа по характеристикам жаропрочности должны существенно превосходить жаропрочные ферритные и аустенитные стали и как более дешевые перспективны также для замены материалов этого класса на основе никеля. Последние находят широкое применение в энергетических установках, авиационной и космической технике. Их используют для изготовления камер сгорания и лопаток газовых турбин, стабилизаторов пламени и других деталей, эксплуатируемых при температурах, достигающих 1200 °С. Предполагается, что ДУКМ на основе железа могут успешно заменить никелевые материалы для изготовления тяжело нагруженных деталей, работающих в интервале от 700 °С (предельная температура эксплуатации жаропрочных аустенитных сталей) до 900 °С. Дисперсно-упрочненные композиционные материалы на основе железа обладают также уникальным свойством – стойкостью против охрупчивания в условиях нейтронного облучения и могут использоваться в конструкциях атомных реакторов, подверженных интенсивному радиационному воздействию при повышенных температурах. Кроме того, дисперсное упрочнение позволяет существ-

венно повысить прочность и жаропрочность фехралей, и, как следствие, увеличить их температуру эксплуатации [1]. Научный и практический интерес имеет также применение дисперсного упрочнения для решения проблемы увеличения стойкости против отпуска (жаропрочности) конструкционных сталей. Однако, несмотря на указанные достоинства, производство дисперсно-упрочненных композиционных материалов на основе железа не освоено. Основными причинами этого являются отсутствие дешевых и доступных компонентов, совершенных методов изготовления и промышленной технологии.

Известными способами получения дисперсно-упрочненных композиций на основе металлических систем, включая и железную, являются химическое смешивание, разложение смеси солей, водородное восстановление в растворах, химическое осаждение из растворов, внутреннее окисление, механическое легирование [1, 4]. Переработка композиций в полуфабрикаты осуществляется брикетированием с последующей экструзией либо изостатическим горячим прессованием. Технология производства материалов, основанная на большинстве из перечисленных способов, является дорогостоящей и не позволяет реализовать все преимущества дисперсного упрочнения. Химические методы, кроме этого, экологически небезопасны. С учетом этих факторов вышеприведенные технологии приемлемы, в первую очередь, для изготовления дисперсно-упрочненных композиционных материалов на основе дорогостоящих и дефицитных металлов, например, никеля.

В связи с этим большой интерес представляет процесс, основанный на реакционном механическом легировании, предполагающем взаимодействие между компонентами и образование упрочняющих фаз на стадии обработки порошковой смеси в механореакторе и при последующем отжиге полученной гранулированной композиции. Технология, основанная на реакционном механическом легировании,

является универсальной и позволяет получить жаропрочные материалы на основе разных металлов, включая и железо, различного функционального назначения. В настоящее время она нашла применение, прежде всего, для изготовления дисперсно-упрочненных композиционных материалов на основе меди и алюминия [5–9].

#### **Постановка задачи и методика исследования**

Реакционное механическое легирование базируется на основных положениях механохимии, изучающей физико-химические изменения, протекающие в веществах под влиянием механической энергии. При определенных условиях она стимулирует превращения, получившие название механохимических [4–9].

Реакционное механическое легирование имеет место при определенных условиях обработки реакционно-способной порошковой шихты в энергонапряженных мельницах-механореакторах. Продуктом его является дисперсно-упрочненная гранулированная композиция, имеющая неравновесный фазовый состав. Состояние, близкое к равновесному, достигается последующей термической обработкой. Переработка гранулированной композиции в полуфабрикаты или изделия осуществляется известными методами порошковой металлургии – в основном, горячим прессованием. Реакционное механическое легирование создает предпосылки для формирования дисперсно-упрочненных материалов с оптимальными параметрами структуры и свойств, которые невозможно получить по другим технологиям [6–9].

**Целью работы являлось:** исследование возможности получения дисперсно-упрочненных материалов на основе железа с применением технологии, основанной на методе реакционного механического легирования, и изучение их структуры и свойств.

Прототипами для исследования служили применяемые в качестве жаро-

прочных стали, относящиеся по структуре после нормализации к перлитному (12X1MФ – 0,12 % С; 1,1 % Cr; 0,3 % Mo; 0,2 % V), мартенситному (15X11MФ – 0,15 % С; 11 % Cr; 0,7 % Mo; 0,3 % V) и аустенитному (12X18H10T – однофазная сталь, не упрочняемая термической обработкой, содержащая 0,14 % С; 18 % Cr; 10 % Ni; 0,5 % Ti) классам, а также конструкционная сталь общего назначения 12X2H4 (0,14 % С; 1,5 % Cr; 3,5 % Ni). Классические жаропрочные стали на основе  $\alpha$ -Fe (12 X1MФ) легируют карбидообразующими элементами (Cr, Mo, V, Nb, W), содержание которых не превышает 1 %, за исключением хрома, концентрация которого с целью повышения жаростойкости доходит до 2,5 %. Основой их является малолегированный твердый раствор на базе  $\alpha$ -Fe (феррит-мартенсит), упрочненный карбидами. В сталях мартенситного класса содержание хрома находится в пределах 11–13 %. В качестве дополни-

тельных легирующих элементов используются молибден и вольфрам. В однофазных сталях аустенитного класса основными легирующими элементами являются хром (> 17 %) и никель (> 9 %).

Технологический процесс получения включал следующие этапы: механическое легирование – получение гранулированной композиции, брикетирование, получение полуфабрикатов методом горячей экструзии.

В качестве исходных материалов для получения спеченных сталей служили стандартные порошки железа, никеля, молибдена, титана, ванадия. Хром вводился в виде порошка ПХ-30. Концентрация кислорода и углерода определяется их содержанием в порошке железа и составляла 0,45 и 0,15 % соответственно. Содержание легирующих элементов примерно соответствовало их концентрации в аналогах (табл. 1).

Табл. 1. Исходные составы смесей для реакционного механического легирования и результаты термодинамического моделирования в адиабатических условиях

Аналог	Исходный состав, % масс.	$T_{ад}$ , К	Равновесный состав, % масс., при $T_{ад}$	Примечание
15X11MФ	0,45 O + 0,15 C + 11 Cr + + 0,7 Mo + 0,3 V + 87,4 Fe	302,6	96,91(0,9017 Fe + 0,0911 Cr + + 0,0072 Mo) <sub>ss</sub> + 1,67 Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> + +0,98 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,44 V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ (ОЦК)-тв. раствор
12X18H10T	0,45 O + 0,15 C + 18 Cr + +10 Ni + 0,5 Ti + 70,9 Fe	629	97,12(0,73 Fe + 0,167 Cr + +0,103 Ni) <sub>ss</sub> + 1,67 Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> + +0,38 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,83 TiO <sub>2</sub>	$\alpha$ (ОЦК)-тв. раствор
12X1MФ	0,45 O + 0,15 C + 1,1 Cr + +0,3 Mo + 0,2 V + 97,8 Fe	302,6	96,68 Fe + 1,2 Fe <sub>3</sub> C + +0,37 Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> + 0,32 Mo <sub>2</sub> C + +0,29 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 1,14 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
12X2H4	0,45 O + 0,15 C + 1,5 Cr + + 3,5 Ni + 94,4 Fe	640,5	96,5(0,9637 Fe + 0,0362 Ni) <sub>ss</sub> + +1,5 Fe <sub>3</sub> C + 1,43 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + + 0,57 Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	$\alpha$ (ОЦК) или $\gamma$ (ГЦК)-тв. раствор

Механическое легирование осуществлялось в механореакторе-вибромельнице в течение 8 ч. Параллельно для сравнительного анализа шихта для материалов получалась в смесителе типа «пьяная» бочка. Продолжительность смешивания составляла 2 ч.

Получение брикетов плотностью 70 % от теоретической осуществлялось холодным двухсторонним прессованием

механически легированной гранулированной композиции в стальной пресс-форме.

Полуфабрикаты (прутки  $\varnothing$  10 мм) изготавливались методом горячего прессования (экструзией) с коэффициентом вытяжки – 12. Температура нагрева брикетов составляла 1050 °С, матрицы – 600 °С.

Изучение структуры, фазового со-

става и свойств полученных материалов осуществлялось на стандартном оборудовании по традиционным методикам.

### Результаты исследования и их обсуждение

При механическом легировании под действием ударов мелющих тел (шаров) происходит пластическая деформация частиц исходных компонентов, их разрушение и сварка по образующимся ювенильным поверхностям. В результате на определенной стадии обработки образуются композиционные частицы. При этом резко возрастает контактная поверхность реагентов. При ударе типа «шар-частица-шар» или «шар-частица-стенка» из-за диссипации энергии пластической деформации происходит кратковременный (за время  $\sim 10^{-4}$  с) локальный адиабатический разогрев с последующим относительно медленным ( $\sim 10^{-2}$ – $10^{-1}$  с) охлаждением до окружающей температуры за счет кондуктивного теплоотвода [6]. В связи с этим в системах, содержащих реакционноспособные компоненты, за время удара протекают сложные процессы

химического взаимодействия, диффузии, фазо- и структурообразования, сопровождающиеся, в свою очередь, экзотермическим эффектом. С использованием системы АСТРА-4 проведено термодинамическое моделирование фазовых превращений, позволившее определить адиабатическую температуру взаимодействия в системах  $T_{ad}$  и равновесный фазовый состав материалов. Рассчитанный равновесный фазовый состав представляет собой: основа – твердый раствор легирующих металлов в  $\alpha$ - или  $\gamma$ -железе; избыточные фазы – карбиды типа  $Me_7C_3$  и  $Me_3C$ .

Продуктом механического легирования являлась гранулированная композиция. Гранулы осколочной или глобулярной формы имеют размер 10–40 мкм. С увеличением содержания легирующих элементов в шихте размер гранул уменьшается (рис. 1). Гранулы имеют высокую плотность и характеризуются гомогенным распределением легирующих элементов (рис. 2).

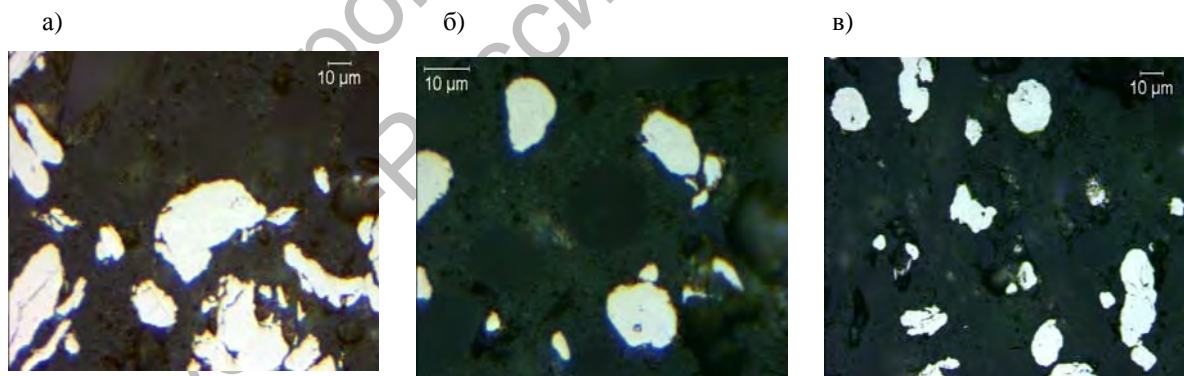


Рис. 1. Форма и размер гранул механически легированных композиций: а – 12X1MФ; б – 15X11MФ; в – 12X18N10T

В процессе обработки в механореакторе шихты, содержащей компоненты, способные исходя из равновесной термодинамики взаимодействовать между собой, протекают механохимические превращения, вызывающие образование новых фаз и направленные на уменьше-

ние свободной энергии системы [6–9]. В исследованных низколегированных композициях (12X1MФ, 12X2H4) после обработки в механореакторе легирующие элементы рентгеноструктурным анализом не выявляются. В то же время они однозначно идентифицируются в

шихте, полученной традиционным смешиванием. Легирующие элементы выявляются также и в высококонцентрированных (15X11МФ) механически легированных композициях (см. рис. 2). Наличие новых механически синтезированных фаз, которыми согласно термодинамическому моделированию должны являться карбид и оксид хрома ( $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), ни в одной из композиций не установлено. Это можно объяснить небольшим содержанием этих фаз, обусловленным низкой концентрацией углерода в шихте, которое находится за пределами разрешающей способности рентгеноструктурного метода. Для их идентификации требуются более тонкие исследования, например электронная микроскопия. Однако применение ее в связи с малыми размерами гранул ( $d = 20\text{--}40$  мкм) затруднено. Кроме того, формирование новых фаз на стадии механического легирования, как правило, не завершается, и они представляют со-

бой промежуточные образования размером  $10\text{--}20$  атомных параметров и являются рентгеноаморфными [6].

На протекание механически активируемых фазовых превращений указывают результаты сравнения профилей рентгеновских линий основного металла – железа в композициях, полученных традиционным смешиванием и обработкой в механореакторе. В последних интерференционные линии значительно шире, что объясняется, прежде всего, формированием в микрообъемах в процессе механического легирования неоднородных по концентрации твердых квазирастворов [10]. Определенный вклад вносят также внутренние напряжения, вызванные многократным механическим воздействием рабочих тел механореактора на частицы (гранулы) обрабатываемой композиции.

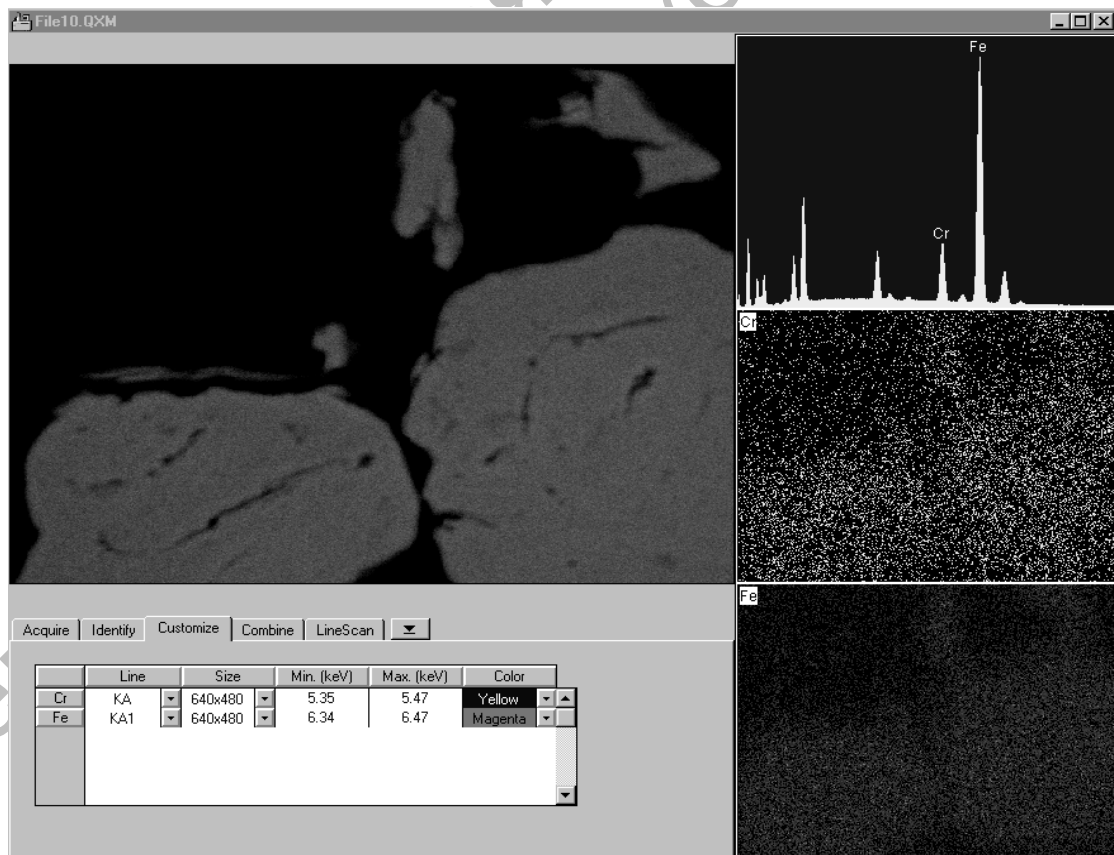


Рис. 2. Распределение железа и хрома в гранулах 15X11МФ материала

Исходя из анализа профиля интерференционных линий, можно сделать вывод, что при отжиге ( $t = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 2\text{ ч}$ ) и последующей горячей экструзии холоднопрессованных брикетов из шихты, полученной традиционным смешиванием, протекают процессы, направленные на гомогенизацию материалов, которая заключается, прежде всего, в растворении легирующих элементов в основе. Интерференционные пики их на рентгенограмме заметно уменьшаются, а линии железа уширяются. Однако и после отжига ( $t = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 2\text{ ч}$ ) экструдированных материалов, полученных традиционным смешиванием, их структура характеризуется неоднородностью как размера зерен, так и их травимости (рис. 3), что указывает на незаконченность процесса гомогенизации. При этом фазовый состав не достигает равновесного. Кроме равновесных фаз в структуре присутствуют исходные компоненты или твердые растворы на их основе. Интерференционные линии легирующих элементов однозначно выявляются на рентгенограммах высоколегированных сталей.

В то же время после горячей экструзии без предварительного отжига холоднопрессованных брикетов из механически легированной композиции фазовый состав материалов соответствует

равновесному. Однако, исходя из рентгеноструктурного анализа, неоднородность твердого раствора на основе железа сохраняется. По данным этого метода гомогенизация завершается после отжига ( $t = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 2\text{ ч}$ ) экструдированных материалов. Повышение температуры и продолжительности термического воздействия более  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $2\text{ ч}$  соответственно не приводит к изменению профиля интерференционных линий железа.

Механически легированные материалы характеризуются высокой дисперсностью и однородностью структуры (рис. 4). Размер зерен уменьшается с увеличением легированности материала и не превышает  $1\text{--}5\text{ мкм}$ . Нижнее значение соответствует высоколегированным сталям 12X18H10T, 15X11MФ; верхнее – низколегированной стали 12X1MФ; промежуточное – стали 12X2H4. Отжиг при температурах  $800\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  не оказывает заметного влияния на микроструктуру.

Полученные материалы имеют равномерное распределение легирующих элементов (рис. 5).

Спеченные (порошковые) материалы, полученные экструзией, характеризуются высокой плотностью, значение которой примерно соответствует этой характеристике литых сталей.

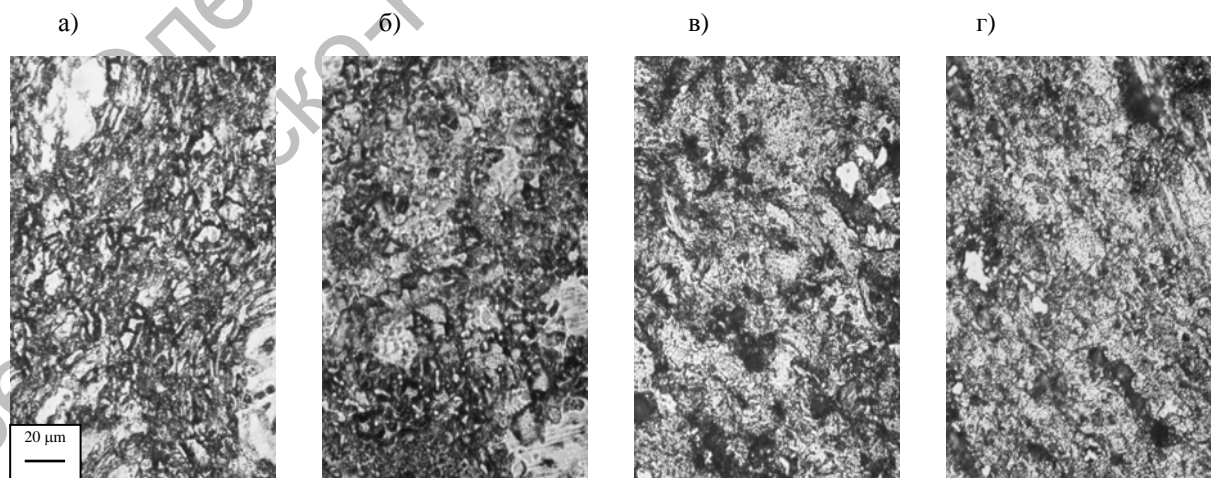


Рис. 3. Микроструктура материалов, полученных с применением традиционного смешивания: а, б – 12X1MФ; в, г – 12X18H10T; а, в – после экструзии; б, г – после экструзии и отжига

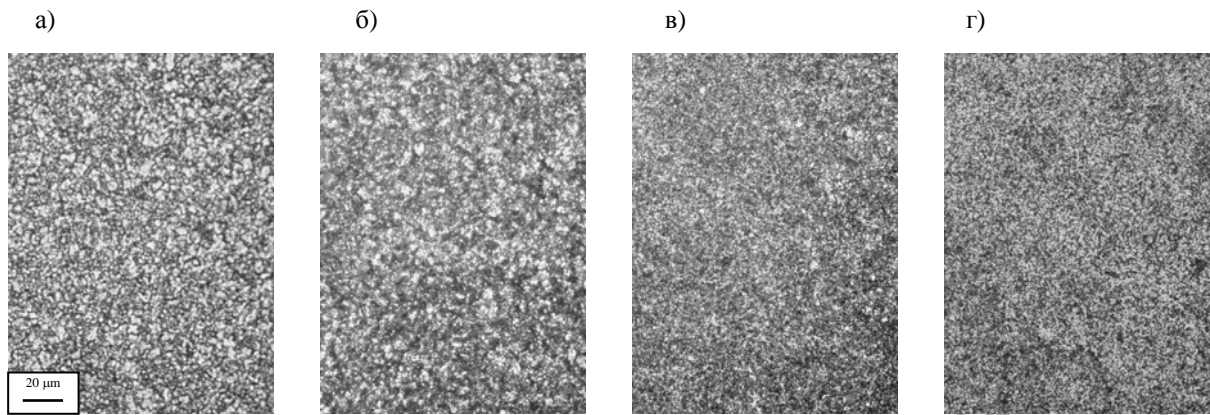


Рис. 4. Микроструктура материалов, полученных с применением механического легирования: а, б – 12X11МФ; в, г – 12X18Н10Т; а, в – после экструзии; б, г – после экструзии и отжига

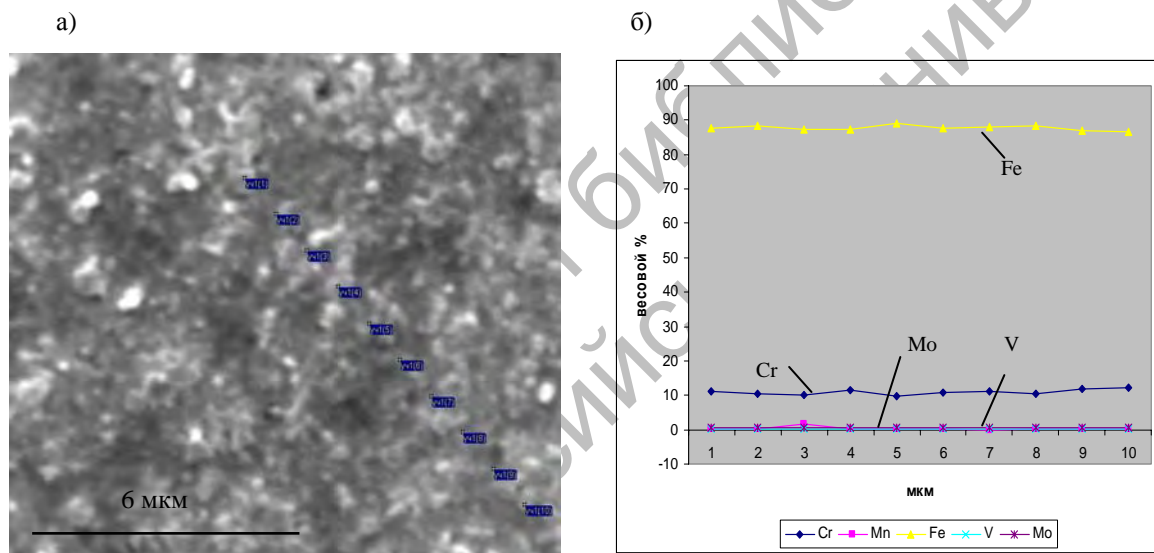


Рис. 5. Распределение легирующих элементов в компактной стали 15X11МФ: а – микроструктура (СЭМ); б – график распределения элементов

Механическое легирование оказывает существенное влияние на механические свойства материалов. Этот процесс приводит к увеличению твердости и предела прочности экструдированных материалов в 1,5–3 и 1,4–2,2 раза соответственно. Причем наибольший эффект достигается у высоколегированных сталей (табл. 2).

Так, механически легированная сталь 15X11МФ(М) имеет твердость HRC 54 и предел прочности при растяжении 1410 МПа, а у стали, полученной по тра-

диционной технологии, значения этих показателей равны HRC 18 и 630 МПа соответственно. У механически легированной стали аустенитного класса твердость достигает HRC 46, а предел прочности – 1140 МПа.

Результаты исследования влияния отжига на механические свойства (табл. 2, 3) позволяют сделать однозначный вывод, что материалы стойки против рекристаллизации при нагреве до температур выше 800–1000 °С.

Недостатком механически легированных материалов является их пониженная пластичность, который в значительной мере устраняется отжигом при 800 °С (см. табл. 2). Подобное сочетание свойств обусловлено их структурой, характеризующейся высокоразвитой границей зерен, стабилизированных дисперсными включениями термодинамически стабильного оксида хрома, сформировавшегося в процессе реализации технологии в результате протекания механически и термически активируемого

взаимодействия между хромом и оксидами, имеющими большее, чем у оксида хрома, значение термодинамического потенциала образования. Типичная тонкая структура механически легированных материалов, полученная методом электронной микроскопии, представлена на рис. 5, а.

Наличие дисперсного упрочнения обуславливает высокую температура рекристаллизации разработанных материалов и, как следствие, их высокую жаропрочность.

Табл. 2. Механические свойства железных материалов

Материал (аналог стали)	Механические свойства					
	после экструзии			после экструзии и отжига (800 °С)		
	HRC	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	HRC	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %
15X11MФ	18	630	16	14	560	24
15X11MФ(М)	54	1410	3	49	1337	7
12X18H10T	26	672	17	26	764	26
12X18H10T(М)	46	1140	6	42	1150	12
12X1MФ	15	510	21	12	470	24
12X1MФ(М)	26	770	14	24	740	14
12X2H4	15	540	17	12	510	21
12X2H4(М)	24	764	14	23	754	16

Примечание – (М) – материал получен механическим легированием

Табл. 3. Влияние отжига на твердость сталей

Материал (аналог стали)	Твердость исходная HRC	Твердость HRC после отжига, °С			
		400	600	800	1000
15X11MФ	18	18	16	14	14
15X11MФ(М)	54	53	52	49	44
12X18H10T	26	26	26	26	26
12X18H10T(М)	46	46	42	42	42
12X1MФ	15	15	14	12	12
12X1MФ(М)	26	26	25	24	22
12X2H4	15	15	13	12	12
12X2H4(М)	24	23	23	23	20

Примечание – (М) – материал получен механическим легированием



### Заклучение

Применение при производстве спеченных легированных сталей перлитного, мартенситного и аустенитного классов вместо традиционного смешивания компонентов технологии реакционного механического легирования обеспечивает повышение твердости в 1,5–3 раза, предела прочности при растяжении в 1,4–2,2 раза и увеличение температуры рекристаллизации до значений, превышающих 800–1000 °С. Положительное влияние механического легирования на свойства обусловлено формированием структуры микрокристаллического типа (размер зерен 1–5 мкм) с высокоразвитой поверхностью границ зерен, стабилизированных дисперсными термодинамически стабильными включениями оксида хрома, образовавшимися при реализации технологии в результате протекания механически и термически активизированного взаимодействия хрома с оксидами элементов, входящих в состав композиции, и имеющими большее значение энергии Гиббса образования, чем оксид хрома.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Композиционные материалы : справочник / Под ред. Д. М. Карпиноса. – Киев : Наукова

думка, 1985. – 592 с.

2. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения : справочник / И. М. Федорченко [и др.] ; отв. ред. И. М. Федорченко. – Киев : Наукова думка, 1985. – 624 с.

3. **Портной, К. И.** Дисперсноупрочненные материалы / К. И. Портной, Б. Н. Бабич. – М. : Металлургия, 1974. – 200 с.

4. **Авакумов, Е. Г.** Механические методы активации химических процессов / Е. Г. Авакумов. – Новосибирск : Наука, 1979. – 256 с.

5. Механохимический синтез в неорганической химии : сб. науч. тр. – Новосибирск : Наука, 1991. – 259 с.

6. **Витязь, П. А.** Механически легированные сплавы на основе алюминия и меди / П. А. Витязь, Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко. – Минск : Беларуская навука, 1998. – 352 с.

7. Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы / Ф. Г. Ловшенко [и др.]. – М. – Гомель : Энергоатомиздат, 2004. – 350 с.

8. Наноконпозиционные машиностроительные материалы: опыт разработки и применения / Ф. Г. Ловшенко [и др.]. – Гродно : ГрГУ, 2006. – 403 с.

9. **Ловшенко, Г. Ф.** Теоретические и технологические аспекты создания наноструктурных механически легированных материалов на основе металлов / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко. – Могилев : Беларус.-Рос. ун-т, 2005. – 264 с.

10. **Ловшенко, Ф. Г.** Формирование фазового состава, структуры и свойств механически легированных алюминиевых материалов / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко, З. М. Ловшенко // Весці Нацыянальнай акадэміі навук. – 2006. – № 2. – С. 74–83.

Белорусско-Российский университет  
Материал поступил 15.11.2006

**G. F. Lovshenko**  
**The manufacture, structure and properties of dispersion-strengthened mechanically alloyed materials based on iron**  
Belarusian-Russian University

The results of the research reflected the perspective of applying instead of traditional components mix the technology of reaction mechanical alloying to manufacture sintered mechanically alloyed steel of perlite, martensite and austenite classes have been presented. This application provides hardness by 1,4–3,0 times more, ultimate tensile strength by 1,4–2,2 times, it also increases the recrystallization temperature up to 800–1000 °C and more.