

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

На правах рукописи

АХМЕТОВ АМАНКЕЛЬДЫ

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ БЫСТРОРЕЖУЩИХ СТАЛЕЙ

Специальность 2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени

Кандидата технических наук

Научный руководитель

Доктор технических наук,

профессор

Еремеева Жанна Владимировна

Москва 2023

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	10
1.1 Быстрорежущие стали.....	10
1.2 Порошковая БРС и её особенности .....	12
1.2.1 Методы получения порошковой БРС .....	15
1.2.2 Методы консолидации порошковой БРС .....	19
1.3 Термическая обработка.....	22
1.4 Перспективные методы получения и применения порошковой БРС.....	27
1.4.1 Применение порошковой БРС для формирования различных покрытий.....	33
1.5 Выводы по разделу и постановка задач диссертационной работы .....	35
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ.....	37
2.1 Исходные материалы .....	37
2.2 Получение порошков и порошковых смесей.....	38
2.2.1 Получение диффузионно-легированной добавки.....	38
2.2.2 Получение порошковой смеси с диффузионно-легированной добавкой.....	40
2.2.3 Обработка порошков в планетарной центробежной мельнице.....	40
2.2.4 Получение композиционной дисперсно-упрочненной порошковой смеси .....	41
2.2.5 Получение порошковой смеси для ЭИО .....	41
2.3 Исследование физических и технологических свойств.....	42
2.3.1 Пикнометрическая плотность.....	42
2.3.2 Текучесть .....	42
2.3.3 Насыпная плотность .....	42
2.3.4 Гранулометрический состав .....	43
2.3.5 Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	43
2.3.6 Термогравиметрический анализ .....	44
2.4 Консолидация порошковых смесей БРС и ТО консолидированных образцов .....	44
2.4.1 Прессование и определение уплотняемости .....	44
2.4.2 Спекание .....	44
2.4.3 Горячее прессование.....	45
2.4.4 Термическая обработка .....	45
2.5 Микроструктурный и фазовый анализ .....	47
2.5.1 Растровая электронная микроскопия .....	47
2.5.2 Рентгеноструктурный фазовый анализ.....	48

2.6 Исследование физико-механических и эксплуатационных свойств консолидированных образцов БРС.....	48
2.6.1 Твердость .....	48
2.6.2 Прочность на изгиб.....	48
2.6.3 Прочность на сжатие .....	49
2.6.4 Режущие свойства.....	49
2.6.5 Красностойкость .....	50
2.7 Электроискровая обработка .....	50
2.7.1 Исследование особенностей массопереноса .....	51
2.7.2 Оптическая профилометрия.....	52
2.7.3 Определение твердости на нанотвердомере.....	53
2.7.4 Высокотемпературные трибологические испытания.....	53
3 ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ БРС .....	54
3.1 Получение порошковой диффузионно-легированной добавки .....	54
3.2 Получение порошковой смеси с диффузионно-легированной добавкой .....	58
3.3 Получение порошковой смеси обработкой в ПЦМ .....	60
3.4 Обработка распыленной порошковой БРС .....	66
3.5 Получение порошковых смесей композиционных БРС с упрочняющими добавками .....	69
3.6 Получение порошковых смесей с добавкой $\text{MoSi}_2 - \text{MoV} - \text{HfV}_2$ для ЭИО .....	75
3.7 Выводы по разделу 3 .....	76
4 ХОЛОДНОЕ ПРЕССОВАНИЕ И СПЕКАНИЕ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ БРС .....	78
4.1 Холодное прессование и спекание порошковой смеси БРС с диффузионно-легированной добавкой .....	78
4.2 Холодное прессование и спекание механолегированной порошковой смеси БРС .....	82
4.3 Холодное прессование и спекание распыленных порошков БРС, обработанных в ПЦМ..	90
4.4 Холодное прессование и спекание порошковых смесей композиционных БРС .....	91
4.5 Выводы по разделу 4 .....	95
5 ГП и ТО ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ И ИХ СВОЙСТВА.....	97
5.1 ГП и ТО порошковой смеси БРС с диффузионно-легированной добавкой .....	97
5.1.1 Механические свойства ГП-заготовок порошковой смеси с диффузионно-легированной добавкой .....	98
5.2 ГП и ТО механолегированных порошковых смесей БРС .....	99
5.2.1 Механические свойства ГП-заготовок механолегированных порошковых смесей....	107
5.3 ГП и ТО порошковых смесей композиционных БРС .....	107
5.3.1 Механические свойства ГП-заготовок порошковых смесей композиционных БРС ..	110

5.4 ГП распыленных порошков БРС, обработанных в ПЦМ .....	110
5.5 Испытание режущих пластин.....	111
5.6 Выводы по разделу 5 .....	112
6. ЭИО ЭЛЕКТРОДАМИ Р6М5К5 И Р6М5К5 С 40 % MoSi <sub>2</sub> – MoB – HfB <sub>2</sub> .....	114
6.1 Массоперенос и свойства покрытий на основе БРС .....	116
6.2 Высокотемпературные трибологические испытания .....	119
6.3 Выводы по разделу 6 .....	122
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ .....	123
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	125
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	140
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	141
ПРИЛОЖЕНИЕ В .....	142
ПРИЛОЖЕНИЕ Г .....	143
ПРИЛОЖЕНИЕ Д .....	144
ПРИЛОЖЕНИЕ Е.....	145

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ПМ – порошковая металлургия,  
 БРС – быстрорежущая сталь,  
 ГП – горячее прессование,  
 ГИП – горячее изостатическое прессование,  
 РФА – рентгеноструктурный фазовый анализ,  
 ДТА – дифференциально-термический анализ,  
 ТГА – термогравиметрический анализ,  
 ДСК - дифференциальная сканирующая калориметрия,  
 РЭМ – растровая электронная микроскопия,  
 ЭДС – энергодисперсионная спектроскопия,  
 ТО – термическая обработка,  
 ТМО – термомеханическая обработка,  
 ПЦМ – планетарная центробежная мельница,  
 ШВМ – шаровая вращающаяся мельница,  
 ЭИО – электроискровая обработка,  
 СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

## ВВЕДЕНИЕ

Быстрорежущие стали (БРС) применяются в промышленности как один из основных материалов для получения режущего инструмента. Возникновение карбидной ликвации в БРС, получаемой традиционными методами литья, вынуждает проводить долгие операции термической обработки (ТО) с дополнительным использованием методов обработки металлов давлением для уменьшения карбидной сетки, поскольку карбидная неоднородность служит концентратором напряжений, в результате чего режущий инструмент из такого материала подвержен выкрашиванию в ходе эксплуатации. Поэтому была разработана порошковая БРС, позволяющая избежать карбидной ликвации за счет того, что частицы распыленного порошка остывают за такой промежуток времени, при котором грубая карбидная сетка образоваться не может. В результате, инструмент из такого материала демонстрирует лучшие физико-механические свойства.

Однако порошковая БРС имеет свои недостатки с точки зрения консолидации порошков. Из-за высокой твердости и сферической формы, частицы таких порошков не формуруются технологически простыми методами формования (прессованием), или же формуруются и спекаются без достижения удовлетворительного уровня плотности и физико-механических свойств, вследствие чего для этой цели в промышленности используется метод горячего изостатического прессования (ГИП). Этот метод технологически сложен, требует применения дорогостоящего комплекса оборудования с низкой производительностью, что неизбежно увеличивает себестоимость инструмента из порошковой БРС.

Путем решения данной проблемы является получение порошковой БРС иными методами, обеспечивающими высокую уплотняемость при технологически более простых методах консолидации – прессования и спекания, а также горячего прессования (ГП).

Так, практически не исследована возможность применения метода диффузионного легирования, который обеспечивает получение порошков с частицами губчатой формы, которые отличаются высокой формуемостью. Также мало изучена возможность применения механического легирования (механолегирования) для получения порошковой БРС, что в перспективе также может обеспечить получение лучшей альтернативы распыленному порошку. Перспективным является дисперсное упрочнение различными добавками, с получением композиционной БРС, характеризуемой повышенными физико-механическими свойствами.

**Актуальность** диссертационной работы подтверждается выполнением её в соответствии с тематическими планами университета по следующим проектам:

- Проект Российского научного фонда № 22-79-10144 «Разработка высокоэнтропийных связок для нового поколения алмазного режущего инструмента с повышенными

эксплуатационными характеристиками за счет комплексного модифицирования и реализации механизмов дисперсного и дисперсионного упрочнения» (тема № 8340306), 2022-2024;

– Проект Российского научного фонда № 23-49-00141: «Получение защитных гетерофазных покрытий методами импульсной плазменной и электроискровой обработки» (тема 8340307), 2023-2025.

### **Цель работы**

Разработка технологии получения композиционной быстрорежущей стали из порошковых смесей, которые отличаются высокой уплотняемостью при холодном и горячем прессовании.

### **Задачи**

- определение оптимального режима получения порошковой диффузионно-легированной добавки для порошковой смеси БРС Р6М5К5, исследование процессов холодного прессования, спекания и горячего прессования полученной смеси, термическая обработка полученных заготовок и исследование их физико-механических свойств;

- определение оптимального режима обработки исходных порошков в планетарной центробежной мельнице для получения механически легированной смеси БРС Р6М5К5 и исследование процессов её холодного прессования, спекания и горячего прессования, термическая обработка полученных заготовок и исследование их физико-механических свойств;

- выбор и обоснование применения упрочняющих добавок для разрабатываемых порошковых смесей композиционных БРС, исследование процессов консолидации методами прессования, спекания и горячего прессования полученных порошковых смесей с различными добавками, термическая обработка полученных заготовок и исследование их физико-механических свойств;

- исследование применения полученных порошковых смесей БРС в электроискровой обработке инструментальной стали.

### **Научная новизна**

1. Обнаружен эффект повышенной уплотняемости при холодном прессовании порошковой смеси быстрорежущей стали Р6М5К5 с диффузионно-легированной добавкой, сопоставимой с уплотняемостью порошка ПЖРВ 2.200.26, что обусловлено губчатой морфологией частиц добавки. В случае распыленного порошка быстрорежущей стали 10Р6М5 эффект повышенной формуемости достигается за счет введения в состав смеси твердых частиц карбида ванадия, которые интенсифицируют пластическую деформацию в области контакта

карбидов с металлической матрицей.

2. Установлено, что при спекании холоднопрессованных заготовок из механически легированной смеси быстрорежущей стали Р6М5К5 уплотнение при температуре до 1125 °С протекает по механизму твердофазного спекания, а свыше 1125 °С по механизму жидкофазного спекания за счёт контактного плавления эвтектики, %: 29,4 Fe; 38,6 W; 19,7 Mo; 1,8 Cr; 1,0 V; 9,5 C.

3. На основе быстрорежущей стали Р6М5К5 с добавкой боридно-силицидной керамики MoSi<sub>2</sub>-MoB-HfB<sub>2</sub> разработан электродный материал для электроискровой обработки, обладающий скоростью эрозии не менее 5,5 мг/мин при энергии единичных импульсных разрядов 0,1 – 0,4 Дж, силе тока 170 – 200 А, частоте 400 – 3000 Гц, обеспечивший прирост твердости инструментальных сталей до 15,8 ГПа и износостойкости при 500 °С до  $2,82 \times 10^{-5}$  мм<sup>3</sup>/Н/м.

### **Практическая значимость**

1. Разработана диффузионно-легированная добавка для получения порошковой смеси БРС Р6М5К5, получена опытная партия порошковой смеси в условиях ПАО «Северсталь». Исследованы особенности прессования и спекания, а также ГП, получено ноу-хау «Способ получения диффузионно-легированной смеси на основе железа, содержащей вольфрам, молибден, кобальт и карбид тантала» (зарегистрировано в депозитарии НИТУ МИСИС);

2. Определен оптимальный режим получения механически легированной смеси БРС Р6М5К5 обработкой в ПЦМ и исследованы различные режимы прессования и спекания, а также ГП механолегированной смеси БРС Р6М5К5. Разработан способ получения порошка быстрорежущей стали механическим легированием, Патент РФ № 2799363 от 10.06.2022, Бюллетень изобретения № 19 от 05.07.2023;

3. Получены режущие пластины из ГП-заготовок БРС Р6М5К5, 10Р6М5, Р6М5К5 с добавлением 3 % VC, которые при испытаниях на лабораторно-исследовательской базе ПАО «Туполев» продемонстрировали стойкость при резании стали 30ХГСА в 1,13-1,60 раз больше, чем режущая пластина из горячекатаного прутка литой стали Р6М5. Также проведены испытания режущих пластин из ГП-заготовок в условиях производственного участка ООО НПФ «УМГ», согласно которым, резцы пригодны для механообработки графитовых заготовок;

4. Разработана технологическая инструкция на процесс получения электродов для электроискровой обработки на основе порошковой смеси быстрорежущей стали Р6М5К5 с добавкой керамики на основе силицида молибдена, боридов молибдена и гафния, ТИ № 58-11301236-2023;

5. Определены оптимальные режимы нанесения покрытий на сталь 5ХНМ методом

электроискровой обработки из ГП электродов механолегированной смеси БРС Р6М5К5 и БРС Р6М5К5 с добавлением 40 % гетерофазной керамики  $\text{MoSi}_2 - \text{MoB} - \text{HfB}_2$ . Показано, что введение керамики уменьшило приведенный износ в 13,5 раз по сравнению с покрытиями из БРС Р6М5К5 без добавления керамики при высокотемпературных трибологических испытаниях.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается использованием современного научно-исследовательского оборудования и применения методов исследований согласно межгосударственным стандартам, значительным количеством экспериментальных данных и сопоставлением полученных результатов с данными других авторов.

### **Апробация работы**

Основные результаты и материалы диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: Юбилейная LXX открытая международная студенческая научная конференция «СНК-2020», посвященная 155-летию Московского Политеха (Россия, Москва, 20-21 апреля); Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Россия, Москва, 23-27 ноября, 2020); 12-й международный симпозиум «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы, сварка» (Беларусь, Минск, 7-9 апреля 2021); Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2021» (Ломоносов-2021, Россия, Москва, 12-23 апреля 2021); Международная научно-практическая online конференция «Интеграция науки, образования и производства – основа реализации Плана нации» (Сагиновские чтения №13, Казахстан, Караганда, 17-18 июня 2021); 7-я Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «Перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении» (Россия, Курск, 10-11 февраля 2022); XI конференция молодых специалистов по перспективам развития металлургических технологий (Москва, Россия, 28 февраля 2022); Международная научно-техническая конференция «Машиностроительные технологические системы» (METS-2022, Россия, Азов, 26–29 мая 2022); 3-я Международная научно-практическая конференция «Современные проблемы и направления развития металловедения и термической обработки металлов и сплавов» (SPM-2022, Россия, Курск, 15-16 сентября 2022); VI Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении» (ИТММ-2022, Россия, Пермь, 10-14 октября 2022).

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Способы получения порошковых смесей БРС методами смешения с диффузионно-легированной добавкой, обработки в ПЦМ с механическим легированием и с введением различных добавок и их технологические свойства;
2. Особенности консолидации методами холодного прессования и спекания и горячего прессования смесей БРС, их термическая обработка и микроструктурное исследование;
3. Физико-механические свойства консолидированных БРС и эксплуатационные свойства резцов, полученных из данных БРС;
4. Применение полученной порошковой смеси БРС Р6М5К5 для ЭИО инструментальной стали.

### **Публикации**

Материалы диссертации представлены в 20 публикациях, в том числе 8 в журналах из перечня ВАК и входящих в перечень Scopus/Web of Science, 10 тезисов и докладов в сборниках трудов конференций, 1 «Ноу-хау» зарегистрировано в депозитарии НИТУ МИСИС и 1 патент.

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, 6 разделов, общих выводов, списка использованной литературы и 6 приложений. Диссертация изложена на 145 страницах, содержит 26 таблиц и 77 рисунков. Список использованной литературы содержит 178 источников.

# 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1 Быстрорежущие стали

Для производства режущих инструментов, работающих при высоких температурах вследствие нагрева из-за трения режущей кромки о заготовку, используются теплостойкие стали с высокой твердостью – БРС. Преимущества и особенности таких сталей связаны с легирующими элементами, такими как вольфрам, молибден, ванадий, хром, кобальт и, в некоторых случаях, ниобий и тантал. Большая часть перечисленных легирующих элементов – карбидообразующие: на основе вольфрама и молибдена образуется карбид типа  $M_6C$ , на основе ванадия –  $MC$ , а на основе хрома –  $M_{23}C_6$  [1 – 3].

БРС относится к числу наиболее сложных железоуглеродистых сплавов с точки зрения состава, фазовых превращений, методов ТО, упрочнения и структуры, а также с точки зрения противоречивых требований к эксплуатационным и технологическим свойствам [1, 2]. БРС также является недешевой сталью, хоть и содержание углерода, и легирующих компонентов в стали оптимального состава со временем изменяется с изменением свойств обрабатываемых материалов, конструкции инструмента и технологии производства, а также доступности легирующих элементов [2, 3].

В конце 30-х годов на уже широкой экспериментальной основе была разработана металлокерамическая вольфрам-молибденовая сталь [4]. В этой стали дефицитный вольфрам заменяется молибденом, который образует карбиды со свойствами, очень похожими на свойства карбидов в стали P18. На основе стали марок P18 и P6M5 были разработаны многочисленные марки стали оптимального состава с повышенной красностойкостью (термической стабильностью) и повышенным содержанием ванадия и кобальта, такие как P18Ф2, P6M5Ф3, P18K10, P6M5K5 и т.д. [5].

В БРС сочетается высокая твердость (до 63 – 70 HRC), красностойкость (при температурах до 600 – 700 °С) и высокое сопротивление пластической деформации. Применение БРС для изготовления режущего инструмента позволяет увеличить его стойкость в 10 – 40 и более раз в сравнении с нетеплостойкими сталями. В итоге такие преимущества позволяют использовать инструмент, как при черновой, так и при получистовой и чистовой обработке: то есть как при низких скоростях резания, но в условиях ударных нагрузок и высокого давления, так и при высокой скорости резания с повышением температуры режущей кромки [5, 6].

В настоящее время различные национальные стандарты и спецификации производителей включают десятки марок БРС, характеризующихся широким разбросом по содержанию

углерода и легирующих компонентов. Эти стали, также разработанные опытным путем, содержат малое количество вольфрама или вообще не содержат его и 2 – 9 % молибдена. Разнообразие их химического состава объясняется стремлением создавать менее легированные стали с лучшими свойствами, чем у БРС с высоким содержанием вольфрама [6, 7].

Так, классифицируя большое количество различных марок БРС, в литературе различают БРС умеренной, повышенной и высокой теплостойкости. БРС умеренной теплостойкости представлены вольфрамовыми (P18, P12) и вольфрамомолибденовыми сталями (P6M5). Такие БРС после нагрева до 615 – 620 °С в течение 4 ч сохраняют твердость 60 HRC. Применяются они для резания сталей и чугунов [6].

К сталям повышенной теплостойкости относят марки с высоким содержанием ванадия или углерода, или же легированные кобальтом. Твердость 60 HRC такие БРС сохраняют после нагрева до 630 – 650 °С [6].

БРС высокой теплостойкости отличаются тем, что твердость 60 HRC они сохраняют после нагрева вплоть до 700 – 730 °С. Отличие этих сталей в том, что они легированы меньшим содержанием углерода (до 0,18 – 0,20 %), и имеют в своём составе такие карбидообразующие элементы, как ниобий или титан. В таких БРС протекает интерметаллидное упрочнение [6].

В конце 40-х годов были начаты исследования по получению методом порошковой металлургии (ПМ) изделий из БРС [8]. Целью этих исследований было улучшение структуры БРС предотвращением образования карбидной сетки, создание материала требуемого состава, существенное уменьшение технологических трудностей, связанных с дальнейшей прокаткой и ковкой, и сокращение механических потерь, неизбежных при работе с литой сталью. К примеру, БРС марки P6, P9, P10, P12, P14 и P18 и др. в своем составе могут содержать такие легирующие элементы, как V (до 5 %), Cr (4 - 5 %), Mo ( $\leq$  5 %), Co ( $\leq$  10 %) и другие легирующие элементы, окисление и ликвация которых при изготовлении порошковых изделий должно быть сведено к минимуму [9].

В целом, структура БРС состоит из двух основных компонентов: стальной матрицы и распределенных в ней различных карбидов тугоплавких металлов: вольфрама, молибдена типа  $W_3Fe_3C$  или  $Mo_3Fe_3C$  ( $M_6C$ ) и ванадия VC (MC), которые и обеспечивают износостойкость инструмента. Стальная матрица, в свою очередь, обеспечивает прочность инструмента, что позволяет ему переносить ударные нагрузки, которые возникают, в частности, при черновой обработке различных материалов [10].

Производство БРС литьем включает в себя подачи и разлив расплавленной стали в изложницу, где протекает её охлаждение и кристаллизация. За этот промежуток из расплава выделяются карбиды, которые и подвергаются ликвации, концентрируясь в отдельных областях. В некоторых случаях возможно образование карбидных включений со

сверхвысокими размерами. Дальнейшее применение различных методов обработки (ТО, обработка давлением) позволяет уменьшить данную неоднородность, однако полностью от такой ликвации избавиться практически не удастся [11].

С увеличением количества карбидообразующих элементов происходит накопление и рост карбидной неоднородности, что ограничивает возможность большего легирования БРС. Главный недостаток карбидной ликвации состоит в том, что места скопления карбидов – это концентраторы напряжений, в которых и зарождаются трещины [11].

На рисунке 1.1 показана микроструктура литой БРС, в которой наблюдается карбидная ликвация.

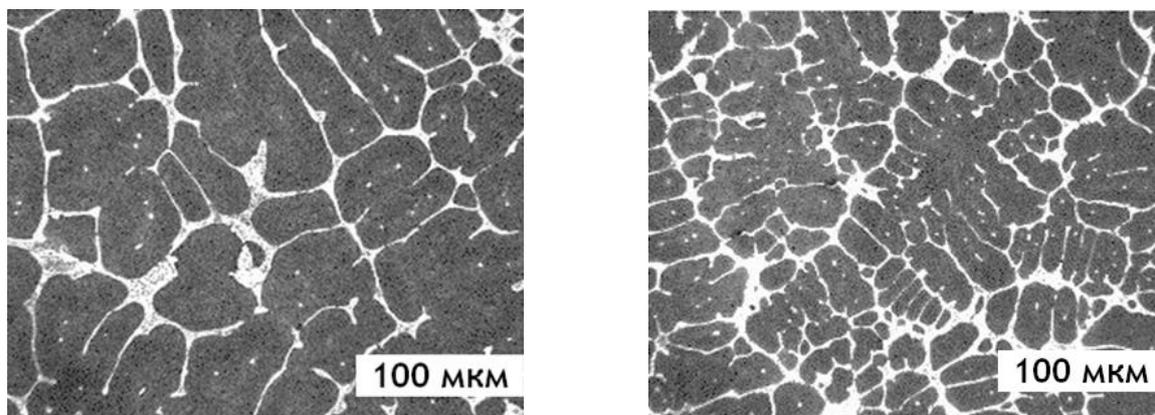


Рисунок 1.1 – Микроструктура литой БРС с карбидной ликвацией [11]

В практическом плане карбидная ликвация и грубая микроструктура влияют на стойкость инструмента из БРС, которая складывается из красностойкости, износостойкости и способности инструмента выдерживать ударные нагрузки и вибрацию, неизбежных при реальных условиях резания [12].

Методы ПМ позволяет вводить в сталь большее количество легирующих элементов, при этом избегая снижения прочности и обрабатываемости шлифованием. В итоге порошковая БРС была разработана в конце 60-х годов в Швеции, а инструмент из нее поступил в свободную продажу уже в начале 70-х [13].

Притом БРС является первым высоколегированным материалом, чье производство методами ПМ осуществлялось при таких масштабах, которые сравнимы с производством аналогичных материалов традиционными металлургическими технологиями [12].

## 1.2 Порошковая БРС и её особенности

Порошковую БРС производят методом диспергирования следующим образом: в расплав

БРС подается в форсуночный узел, в который одновременно через специальную насадку подают поток газа или воды, под напором которых инициируют разрушение струи расплава, с отделением из него мелких капель. Сталь быстро затвердевает в виде небольших частиц. Для образования карбидных неоднородностей в этих частицах недостаточно времени, в результате получается структура с равномерным расположением карбидов [13]. Газораспыленный порошок БРС не формуется при холодном прессовании, воднораспыленный формуется, однако при дальнейшем спекании не удается достичь удовлетворительных физико-механических свойств [12].

Газораспыленный порошок БРС, наиболее часто используемый в промышленности, консолидируют методом ГИП: порошок просеивают и загружают в стальной контейнер, в котором создают вакуум. Далее содержимое контейнера спекают при высокой температуре и давлении, достигая в конечном итоге высокую однородность и плотность материала [14].

У различных производителей технологический процесс получения БРС может отличаться, но, как правило, он включает в себя в качестве операции консолидации методом ГИП. В результате получается БРС с очень маленькими частицами карбидов, равномерно распределенных в стальной основе [15].

Широкое использование БРС для изготовления сложнопрофильных высокопроизводительных инструментов определяется сочетанием высоких значений твердости (до 70 HRC) и теплостойкости (до 600 - 700 °С) при высоком уровне механической прочности и ударной вязкости, существенно превышающих соответствующие значения для твердых сплавов [16].

БРС, изготавливаемая методами ПМ, сочетает в себе лучшие свойства литой БРС (прочность) и твердого сплава (износостойкость) [17], инструмент из которого начал постепенное вытеснение инструмента из БРС. Но в определенных нишах инструмент из БРС, особенно порошковой, который отличается большей износостойкостью и прочностью по сравнению с литой, сохранил за собой лидерство. Этому способствует также более низкая цена БРС, несмотря на наличие относительно дорогих легирующих элементов в составе [18].

Разработка порошковой БРС продиктована необходимостью избавиться от карбидной сетки характерной для литых БРС, что говорит о высокой важности микроструктуры конечного материала. Так, обрабатываемость БРС шлифованием определяется процентным содержанием карбида ванадия. Карбид ванадия обладает большей твердостью, чем зерна абразивных материалов, из которых изготавливают шлифовальные круги. По этой причине круги, при обработке БРС, полученной литьем, быстро изнашиваются. Из-за этого на шлифование обычной БРС с большим содержанием ванадия уходит много времени [19].

Однако в порошковой БРС карбиды мельче и распределены более однородно, поэтому процесс шлифования отличается большей производительностью. Во многих случаях более высокая стоимость порошковой БРС значительно компенсируется ее менее затратной обработкой шлифованием [20]. На рисунке 1.2 представлена микроструктура порошковой БРС.

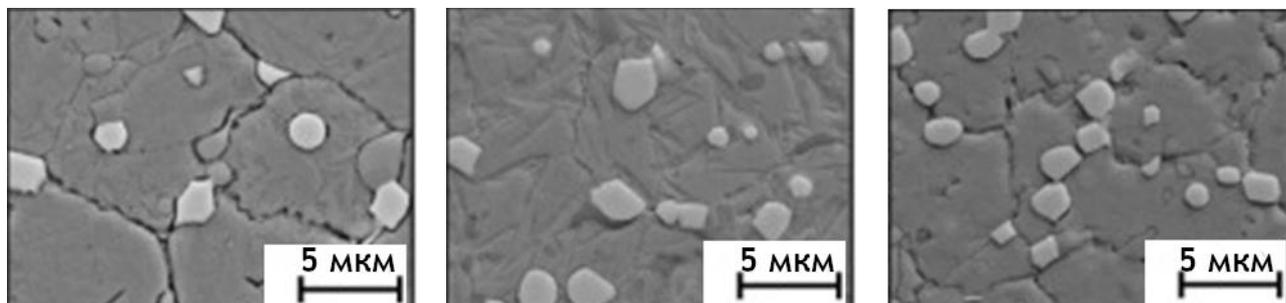


Рисунок 1.2 – Микроструктура порошковой БРС [15]

Как было отмечено выше, мелкие, равномерно распределенные карбиды делают порошковую БРС более прочной по сравнению с обыкновенной. Это имеет особое значение ещё и при удалении большого припуска и обработке с ударом. В частности, в условиях повышенной вибрации и при ударных нагрузках БРС имеют большое преимущество перед твердыми сплавами [21].

Типичная БРС содержит в себе около 8 % карбидов средней твердости, такое же их количество и в порошковой БРС. Однако карбидов высокой твердости (их количеством определяется износостойкость инструмента) в порошковой БРС гораздо больше. В результате получается инструмент, который помимо высокой прочности, обладает и высокой износостойкостью [21]. Благодаря высокой однородности расположения карбидов в порошковой БРС стало возможным увеличение их количества. Доля карбидов ванадия может достигать 14 % в порошковой БРС в сравнении с 4 % в обычной БРС. При этом, несмотря на высокое содержание карбидов ванадия, материал, как было отмечено выше, обладает высокой прочностью и достаточно легко шлифуется.

Порошковая БРС обладает одним недостатком: она дороже литой, но дополнительные затраты компенсируются повышением производительности и стойкости инструмента. Кроме того, перетачивается инструмент из порошковой БРС значительно легче.

Основным конкурентом порошковой БРС, как было отмечено выше, является твердый сплав. Твердые сплавы, демонстрируя свойства композитных материалов, способны работать при более высоких температурах. Инструмент из твердого сплава обладает высокой износостойкостью, но при этом высокой хрупкостью [22 - 24]. Поэтому цельный

твердосплавный инструмент не так часто используется для удаления больших припусков и работы с ударом. Также твердосплавный инструмент дороже порошковой БРС.

Так как в порошковой БРС содержится большое число карбидов высокой твердости, ее износостойкость приближается к износостойкости твердого сплава. В то же время благодаря высокой прочности порошковая БРС работает лучше цельного твердосплавного инструмента при снятии большого припуска или обработке с ударом. Порошковая БРС особенно хорошо работает при резьбонарезании и фрезеровании [25].

### 1.2.1 Методы получения порошковой БРС

Обобщая описание метода получения порошковой БРС, его можно представить следующим образом: расплав, полученный в индукционной печи (предпочтительно в вакууме или в защитной среде), выпускают в ковш с индукционным нагревом, где в защитной среде можно добавлять дополнительные легирующие элементы. Ковш также позволяет перемешивать и контролировать температуру расплава на протяжении всего процесса. Когда расплав выпускается из нижней части ковша, он выгружается непосредственно в камеру распыления. Поток расплавленной стали подвергается воздействию струй воды или инертного газа (аргона или азота), имеющих высокую кинетическую энергию, в результате чего он распадается на отдельные капли, превращающиеся после затвердевания в мелкие частицы сферической (в случае применения для распыления газа) или близких к сферической форме (при распылении водой) диаметром менее 500 микрон с низким содержанием кислорода. Порошок хранят в герметично закрытых емкостях с инертным газом [26, 27].

Помимо вышеописанного традиционного способа, существует большое множество разнообразных экспериментальных методов как получения порошков БРС, так и их консолидации и улучшения их физико-механических свойств, описанных в литературе [28 - 40].

Так, возможно получение порошка БРС обработкой его стружки в присутствии поверхностно-активных веществ. Порошок демонстрирует высокую степень уплотняемости при холодном прессовании и низкую пористость после спекания вплоть до 0,5 – 1 % [28].

Применялся метод консолидации порошковой БРС с применением крахмала – как альтернативы связующим, чье применение в количествах до 35 – 40 об. % приводит к возникновению высоких напряжений в ходе их удаления из заготовки [29]. Применение крахмала не является особенностью именно данного метода, и он применяется в ПМ [30] как экологичный и доступный компонент. В данной же работе это не только экономично, но это и позволяет контролировать усадку заготовок в процессе удаления связующего и спекания. Недостатком метода является необходимость тщательного подбора количества порошка для

получения формовок высокой плотности, поскольку высокая вязкость смеси порошка и крахмала препятствует заполнению полости пресс-формы и удалению воздуха в процессе формования [29].

Перспективным методом получения порошковой БРС считается электроэрозионное диспергирование [31, 32]. Порошок БРС, полученный из отходов в работе [31] имел размер частиц 0,25 – 100 мкм, средний размер – 16 мкм. По форме частицы сферические, эллиптические, также образуются агломераты. Недостаток – присутствие кислорода. Горячее прессование подобного порошка позволяет получить заготовки достаточной твердости для их применения в качестве режущих пластин [32].

Ещё одним методом улучшения свойств изделий из БРС традиционно является нанесение покрытий, как коммерчески применяемого из TiN, так и различных экспериментальных покрытий [33 – 35].

Такие покрытия выдерживают экстремальные условия работы: высокую температуру, трение и ударные нагрузки [33]. Широко используемое покрытие TiN, к примеру, снижает коэффициент трения между режущим инструментом и обрабатываемым материалом, улучшает сход стружки и обеспечивает защиту режущей кромки, имеет высокую твердость, коррозионную стойкость, стойкость к химическим реакциям, возникающим в ходе резания различных материалов. При этом перечисленные свойства в высокой степени сохраняются при повышенных температурах, что также обеспечивает стойкость инструмента к истиранию, сварке, прилипанию, образованию впадин и наростов. Данные функции, выполняемые покрытием, увеличивают срок службы инструмента.

Авторами работы [34] предложено нанесение дополнительного сложносоставного покрытия на коммерчески доступное покрытие TiN с образованием покрытий AlTiN/a-Si<sub>3</sub>N толщиной в 2,5 – 4 мкм. Такие покрытия демонстрируют более высокие значения износостойкости и долговечности.

Также однокомпонентные и многокомпонентные покрытия на основе бора и ниобия были нанесены на изделия из порошковой БРС с целью улучшения их свойств [35]. Подобные покрытия имеют высокую твердость и износостойкость, но вместе с тем отмечается необходимость в дальнейшем исследовании режимов их нанесения, поскольку наблюдается существенная шероховатость, порой отмечается слабая связь между подложкой и покрытием [35].

В работе [36] на БРС наносились многокомпонентные покрытия TiB<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti методом электронно-лучевого испарения. Такое покрытие привело к существенному уменьшению коэффициента трения, что свидетельствовало о том, что покрытие является самосмазывающимся: значение коэффициента трения уменьшилось с 0,1 – 0,58 (БРС без

покрытия) до 0,08 – 0,17 (с покрытием). Исследование места износа показало отсутствие трещин или отколотых частиц материала, что указывает на то, что БРС с покрытием течет вблизи места износа пластичным образом.

Вместе с тем, нанесение покрытий всё же не связано с методами получения БРС, и оно, как метод улучшения физико-механических свойств, реализуется одинаково как по отношению к порошковым, так и к литым изделиям. Притом стоит учитывать, что покрытие наносится лишь на поверхность режущего инструмента, и при перетачивании инструмент этого покрытия лишается. Также нанесение покрытий влечет за собой дополнительные траты и ведет к удлинению технологической цепочки.

Потому более актуальным является разработка альтернативных технологий именно по получению самого материала и его консолидации, чем его дальнейшей обработке или улучшению поверхности. Работ в данных направлениях много, к примеру, БРС получали из отходов электроэрозионным диспергированием [37], из смесей порошков карбидов [38], распылением [39], так и из смесей с карбонильным железом [40] и т.д.

Если рассматривать в целом существующие и потенциально возможные методы получения порошка или порошковой смеси БРС, то основные методы получения металлических порошков можно разделить на две большие основные группы:

- 1) получение порошков из металла в твердом, жидком или газообразном состоянии (механические, физико-механические и физические методы);
- 2) получение металлических порошков из соединений металлов (физико-химические методы).

К наиболее важным методам первой группы относятся различные способы механического измельчения в порошок компактных или грубо измельченных твердых металлов и способы распыления [41 - 43].

Наиболее распространенным методом второй группы является получение порошков восстановлением окислов металлов. Так, большинство входящих в состав БРС легирующих элементов легко восстанавливаются из своих оксидов при помощи водорода, который в будущей перспективе может стать доступным и дешевым восстановителем, судя по существующим тенденциям [44, 45]. Достаточно распространены также методы получения порошков электролизом и термическим разложением карбонильных соединений металлов [46, 47].

Механическое измельчение можно производить в шаровых мельницах или молотковых мельницах [48, 49]. Но для ковких металлов оно приводит не к дроблению, а к расплющиванию частиц, и поэтому его применяют только в следующих случаях:

а) измельчение хрупких и малопрочных скоплений (агломератов) частиц ковкого металла как заключительной операции других методов получения порошков (дробление восстановленной железной губки, измельчение хрупких электролитических осадков железа, помол спекшегося в результате довосстановления измельченного железа);

б) измельчение ковких металлов с ослабленной связью между зернами;

в) измельчение ковких металлов, которым искусственно придана хрупкость (например, дробление сплава железа и никеля – пермаллоя облегчается примесью незначительного количества серы).

Недостатком измельчения металлов в мельницах обычного типа является также загрязнение порошков продуктами истирания стальных шаров и футеровки мельниц [50]. Альтернативой является обработка в вихревых мельницах, где не происходит загрязнения порошков материалом мелющих тел [51].

Структура частиц порошков зависит от длительности вихревой обработки. При кратковременном размоле (2 - 10 мин, иногда до 30 - 40 мин) обрезков проволоки и стружки получают частицы преимущественно сферической формы, при более длительном вихревом размоле частицы ковкого металла сплющиваются и обычно имеют характерную форму тарелки с загнутыми краями [51].

Для улучшения прессуемости и снятия наклепа порошки отжигают в защитной среде (железные порошки в течение 1 – 2 час при 800 – 1000 °С).

Вместе с тем, получение металлических порошков вихревым измельчением менее экономично и требует более высоких капиталовложений, чем получение распылением жидкого металла и восстановлением [51].

Высокий интерес вызывает способ центробежного распыления, в котором совмещены распыление жидкого металла с механическим воздействием на формируемые частицы. При данном методе тонкая струя расплавленного металла вытекает из сопла, окруженного рубашкой, в которую подается вода под давлением. Поток воды увлекает металл на быстро вращающийся диск особой конструкции, снабженный специальными насадками для разбивания частиц порошка. Благодаря такому механическому воздействию частицы порошка могут получаться не только гладкой сферической формы, как гранулированная дробь, а с шероховатым профилем. Размер получаемых частиц можно регулировать подбором оптимального режима распыления порошка [52, 53].

Наиболее распространенным и одним из наиболее эффективных методов получения порошков железа и ряда других металлов, образующих легковосстановимые оксиды (W, Mo, Cu, Ni, Co), является их восстановление углеродом, водородом или гидридом кальция [44, 45].

Преимуществом таких методов является высокая чистота получаемых порошков по

содержанию различных примесей, в частности, кислорода. Также применение водорода может быть оправдано и с точки зрения его экологичности и перспективности [54, 55].

Так, согласно прогнозам мировой инициативы «Hydrogen Council», к 2030 году водород в мире будут получать в больших масштабах, и его конечная стоимость будет достаточно низка, чтобы данный газ получил ещё более широкое применение в промышленности [56].

### 1.2.2 Методы консолидации порошковой БРС

Для получения изделий из БРС, полученной методами литья используют слитки стали, которым характерна, как было отмечено выше, грубая неоднородная микроструктура, которая требует применения методов обработки металлов давлением при высоких температурах и ТО. Необходимость в таких операциях ощутимо удорожает и удлиняет процесс получения изделий. Ещё одним недостатком является низкий коэффициент использования материала - до 70 % стали может быть переведено в отходы [12].

ПМ известна высоким коэффициентом использования материалов. В литературе есть большое множество различных методов консолидации металлических порошков, от классического метода прессования с дальнейшим спеканием, шликерным формованием, экструзией, ГП, изостатическим прессованием до электроискрового плазменного спекания, динамического горячего прессования, ГИП и т.д. [26, 30, 57, 58].

Существование огромного количества методов консолидации связано с тем, что ни один метод не является универсальным. Так, полученная распылением газом БРС не прессуется при помощи холодного прессования если не провести перед этим отжиг, и даже в таком случае нужных свойств достичь не получается, а динамическое горячее прессование имеет ряд ограничений, которые препятствуют его широкому применению.

На деле же основным методом получения порошковой БРС в промышленности является метод распыления, и данный порошок имеет следующий недостаток: ввиду высокой твердости частиц, он не формуется и не прессуется при холодном прессовании без отжига, и, опять же, простое спекание не позволяет достичь нужных свойств. Реальное решение для консолидации такого порошка, которое применяется в промышленности – это технология ГИП [58].

Технология ГИП активно используется по отношению к различным материалам [59], однако необходимость применения сложной аппаратуры снижает ее экономичность. Более эффективной с точки зрения экономии считается горячая экструзия, однако порошковые заготовки при использовании данного метода имеют пористость менее 10 %, потому их подвергают обжатию высокой степени (свыше 90 %), что опять же выражается в повышении конечной стоимости полученных изделий.

Используемый в промышленности процесс ГИП, как правило, состоит из нескольких этапов [59]:

- 1) Порошок производят распылением расплавленной стали инертным газом;
- 2) Производят расчет и отмеривание навески, загрузку порошка в оболочку, виброуплотнение, вакуумирование и герметизацию оболочки;
- 4) Установка термопар;
- 5) Загрузка оболочки с порошком в рабочую камеру, вакуумирование камеры и промывка ее рабочим газом
- 6) Создание необходимых рабочих параметров (давления и температуры) процесса ГИП;
- 7) Выдержка оболочки с порошком в течение требуемого времени;
- 8) Охлаждение и выпуск газа из рабочей камеры;
- 9) Выгрузка, извлечение заготовки.

Порошок загружают в капсулу из подходящего материала – он должен быть достаточно прочным, чтобы выдержать давление при прессовании, поддерживать необходимую форму и размеры, но при этом достаточно эластичным при температуре ГИП, чтобы деформироваться и подвергаться усадке, а также не должен взаимодействовать с прессуемым порошком, в том числе при температуре ГИП. Капсулу, как правило, получают сваркой листового металла. Капсула предназначена для придания конечному продукту заданной плотности и формы. Наполнение порошка обычно выполняется в вакууме или в инертной среде. Необходимо соблюдать осторожность при обращении с порошком и наполнении контейнера, чтобы избежать разделения порошка по размеру или составу. Плотность упаковки металлического порошка в капсулах при засыпке должна достигать 68 % от теоретической плотности, для этого капсулу подвергают вибрации. Притом после заполнения капсулы порошком могут проводить отжиг в вакууме для удаления адсорбированных газов и водяного пара. Далее контейнер герметизируют в вакууме. При последующем ГИП порошок в капсуле подвергается значительной усадке при достижении заданной (как правило, 100 % относительной плотности) плотности, потому форму и размеры капсулы необходимо тщательно рассчитывать, учитывая дальнейшую деформацию и усадку [59].

Контейнер должен быть герметичным как при низком, так и при высоком давлении. Он должен быть сварным, чтобы обеспечить надежное уплотнение и быть съемным после ГИП. Наиболее распространенными материалами для контейнеров являются низкоуглеродистые и нержавеющие стали. Нормальная толщина листа контейнера составляет от 2 до 3 мм. Компьютерное моделирование используется в сочетании с опытом инженеров ГИП для точного моделирования процесса уплотнения и усадки порошка, а также для достижения оптимальной геометрии и размеров контейнера [58, 60, 61].

Стоит добавить, что помимо технологической сложности проведения самого процесса ГИП и подготовки оборудования, также важным является и тщательная подготовка самого порошка, подвергаемого ГИП [62]. Так, подготовительными операциями могут быть отжиг в восстановительной среде с целью улучшения пластичности и снижения твердости порошковых частиц и рассев и классификация с получением требуемой фракции [62].

Несмотря на дальнейшее развитие метода ГИП [63 – 65], которое позволяет применять данный способ для самых разных материалов, в том числе для порошковых БРС, значительное удорожание конечной продукции ввиду его применения всё же имеет место быть. К тому же, реализация ГИП в предприятиях тоже требует капитальных вложений. Вдобавок к дороговизне ощутимой проблемой является технологическая сложность реализации процесса. В связи с этим, актуальным является поиск альтернатив, позволяющих избежать необходимости применения данного метода.

Ещё одним эффективным методом получения компактных заготовок из БРС может служить технология сверхсолидусного спекания [12]. Так, в ПМ для активации объемного уплотнения в ходе спекания могут применять помол порошка, осаждение определенных компонентов из раствора или газовой фазы или использовать активаторы зернограничного взаимопроникновения компонентов. Перечисленные способы ориентированы на получение мелкозернистого порошка основной фазы, что может сопровождаться увеличением загрязнённости и газонасыщенности порошка, и всегда ухудшает текучесть и уплотняемость, не говоря о энергозатратах [12, 25]. Поэтому в работе [12] автором были проведены исследования по сверхсолидусному спеканию распыленных порошков БРС.

Сверхсолидусное спекание представляется собой спекание легированного порошка в интервале между температурами солидуса и ликвидуса с образованием жидкой фазы, как правило, вдоль границ зерен, в шейках между частицами или в самих зернах [66]. Характер протекания сверхсолидусного спекания зависит от размера частиц, скорости нагрева, температуры и среды спекания [66].

Преимуществами сверхсолидусного спекания является возможность достижения высокой плотности, вплоть до беспористого состояния за счёт проведения жидкофазного спекания при коротких временах выдержки. При спекании порошков сплавов имеется прямая зависимость количества жидкой фазы от температуры спекания, которая определяется диаграммой состояния сплава. Оптимальным для БРС содержанием жидкой фазы считается 5 – 17 % [12]

Протекание жидкофазного спекания порошка БРС марки 10P6M5 привело к получению практически беспористых заготовок с высокой твердостью до 64 HRC и красностойкостью до 59 HRC (после отжига при 620 °С в течение 4 часов), что сопоставимо со стандартной литой БРС. Однако прочность полученных заготовок была довольно низкой, в некоторых случаях

образовывалась грубая микроструктура, карбидной сеткой и относительно крупными зёрнами. В результате, материал, полученный данным методом, рекомендуется использовать для производства изделий, работающих при высоких температурах (порядка 500 °С) и на износ без высоких нагрузок: пресс-форм и отдельного режущего инструмента [12].

Тем самым, несмотря на достижение высокой экономической эффективности за счёт избегания применения ГИП, всё же получить широкий круг альтернативных режущих инструментов методом сверхсолидусного спекания пока не получается. Причиной, главным образом, можно назвать образование грубой формы, которую можно избежать применением температур более низких, которые, однако, всё же обеспечивали бы получение высокой плотности.

### 1.3 Термическая обработка

Благодаря высокой теплостойкости (550...650 °С), изготовленные из БРС инструменты могут работать с достаточно высокими скоростями резания. Подобное свойство достигается не только за счёт легирующих элементов, но и благодаря ТО, чья роль является очень важной. В частности, ТО позволяет повысить физико-механические свойства литой БРС благодаря уменьшению карбидной сетки [67 – 69]. Но для порошковой БРС роль ТО также важна, поскольку высокую твердость и красностойкость удается достичь во время отпуска, где в микроструктуре БРС выделяются вторичные карбиды.

В настоящее время, помимо стандартной термической обработки БРС, включающей в себя отжиг, закалку и двух- трехкратный отпуск, исследовано влияние других различных методов ТО материала на его структуру и физико-механические свойства.

Особенности ТО БРС связаны с большим количеством легирующих элементов в составе стали и её плохой теплопроводностью [6]. В результате, нагрев при различных операциях ТО проводят медленно, а изотермическую выдержку увеличивают. Также часто проводят предварительный нагрев (при 800 - 900 °С) перед закалкой, чья температура составляет в среднем 1200 – 1250 °С, из-за чего также для предотвращения окисления и обезуглероживания, ТО рекомендуется проводить в защитных средах. Перед закалкой проводят отжиг с целью подготовки микроструктуры для дальнейшей ТО и предупреждения возникновения нафталинистого излома. В том числе отжиг могут проводить с целью понижения твердости заготовки до таких значений, при которых обеспечивается высокая производительность резания необходимых деталей, что более актуально для литых БРС. Температура отжига чаще всего находится в диапазоне 800 – 890 °С в зависимости от состава стали. При ТО данного класса сталей особо важным является защита от обезуглероживания для БРС с молибденом и

кобальтом и окисления для БРС с ванадием [6, 10].

При закалке выбор температуры и выдержки при высокой температуре зависит вновь от состава БРС (в целом, для марок с одинаковым содержанием вольфрама температура практически одинакова), условий эксплуатаций режущего инструмента и геометрических размеров заготовки. Так, для резцов и режущих пластин, работающих на чистовую обработку без значительных ударных нагрузок, могут проводить закалку при более высоких температурах, а инструмент, работающий при ударных нагрузках, закалывают при температурах на 10 °С ниже с целью сохранения более мелкого зерна. Стали, содержащие в себе азот, ниобий или цирконий могут закаливаться при температурах на ~10 °С выше (за исключением порошковых БРС). Выдержка при нагреве для закалки должна обеспечить растворение карбидов в той степени, при которой не происходит значительного роста зерна, поскольку при большой выдержке дополнительное повышение степени легированности твердого раствора также несколько увеличивает рост зерна [6, 70].

При традиционной ТО закалку БРС проводят в масло. При этом скорость и степень охлаждения разнятся в зависимости от формы изделий: для резцов и сверл с толщиной до 30 – 40 мм проводят непрерывную закалку с охлаждением в масле до 30 – 100 °С. Ступенчатую закалку применяют для уменьшения напряжений и деформации по отношению к большинству изделий. При этом в данном случае возможно охлаждение до разных температур и в разные среды. В целом, принято проведение ускоренного охлаждения от температуры закалки до 500 – 600 °С для задержки выделения карбидов из аустенита, что ухудшает теплостойкость [6].

Также возможно проведение прерываемой закалки для инструментов с очень крупными размерами или же с резкими переходами по сечению, чувствительные к образованию трещин. Закалка в прессе (или между валками) применяется для избегания коробления изделий простой формы с небольшой толщиной. Редко возможно применение обработки холодом [6].

При проведении отпуска проявляется ещё одна особенность БРС – образование высокой вторичной твердости. Также происходит снятие закалочных напряжений, что улучшает прочность стали. Отпуск производится при температурах 550 – 600 °С в зависимости от марки БРС. Ещё от типа БРС зависит предпочтительное количество проведения отпуска: для сталей умеренной и повышенной теплостойкости рекомендуется многократный отпуск в 2 – 3 раза, поскольку в них после закалки сохраняется остаточный аустенит, для которого необходимо создать условия для максимально полного превращения с целью повышения сопротивления пластической деформации. Стали высокой теплостойкости можно отпускать единожды, поскольку в них не сохраняется остаточного аустенита после закалки [6].

Технология ТО классической порошковой БРС практически аналогична литой. Отличие состоит в том, что отсутствие карбидной ликвации не ставит задачи её уменьшения и для

закалки рекомендуются температуры немного ниже, чем у литых, не превышая температуру спекания. Также по отношению к порошковой БРС нет необходимости применения гомогенизирующего отжига, направленного на снижение карбидной неоднородности в крупных или малодеформированных заготовках [6].

Существует большое количество работ по исследованию влияния скорости и условий нагрева, охлаждения при закалке и отпуске. Общие рекомендации и требования, в целом, приведены в соответствующих ГОСТ и литературе [6, 7].

Слитки из БРС могут обрабатываться под давлением методами интенсивной пластической деформации (ковки). При этом происходит дробление карбидов эвтектики и достигается более однородное распределение карбидов по сечению заготовки. После, как правило, проводят отжиг стали, её закалку и трехкратный отпуск [71, 72].

Притом методы термомеханической обработки (ТМО) по отношению к БРС используются мало, поскольку существует ряд значительных затруднений. Так, высокотемпературная ТМО практически неприменима, поскольку температуры, при которых проводится деформация значительно ниже температур закалки, и даже с ускоренным охлаждением высокая твердость и теплостойкость в результате не обеспечиваются. Низкотемпературную ТМО можно проводить с нагревом до закалочной температуры с дальнейшим охлаждением до 400 – 600 °С и проведением деформации в этом интервале. Но поскольку высоколегированный аустенит БРС демонстрирует при данных температурах повышенное сопротивление пластической деформации, то для проведения ТМО БРС требуется достаточно мощное оборудование с оснасткой повышенной прочности [6].

При этом даже при относительно небольших колебаниях температуры проведения ТМО могут меняться свойства БРС: так, при 600 °С происходит выделение карбидов из аустенита с дальнейшим снижением теплостойкости, а понижение температуры ТМО хоть и предотвращает выделение карбидов, но увеличивает сопротивление пластической деформации [6].

ТМО порошковых сталей в целом имеет свою специфику, связанную с наличием пористости и, соответственно, низкой прочности: температуры для ТМО могут проводиться при более высоких температурах, и предпочтительным часто является именно высокотемпературная ТМО.

Переходя к отдельным экспериментальным работам можно отметить, что БРС можно обрабатывать различными методами. Так, БРС марки Р6М5 прошедшую ТО подвергли аэротермоакустической обработке [73], благодаря которому авторам удалось добиться уменьшения размера карбидов, увеличения количества мелких карбидных включений с переходом их формы в более глобулярную. В результате наблюдается увеличение износостойкости деталей из такой БРС.

Были проведены работы [74] по получению порошковой смеси БРС с добавками карбида ниобия NbC и карбида тантала TaC, чья добавка эффективно подавляет рост зерна при спекании, притом способствуя образованию жидкой фазы, что в конечном итоге приводит к пористости до 0,23 % при оптимальном соотношении БРС и карбидных добавок и температуре спекания. Однако образовавшиеся карбиды MC и M<sub>6</sub>C в микроструктуре располагаются вдоль границ зерен. Притом была проведена ТО по двум схемам: закалка и отпуск, а также закалка, обработка холодом и отпуск. По результатам было определено, что вторая схема ТО более эффективна, однако разница всё же незначительна: объемная доля нерастворенного аустенита уменьшается с 1,1 до 0,6 об. %, а предельная прочность увеличивается с 1657,3 до 1703,3 МПа, твердость с 79,4 до 83,5 HRA [74].

Необходимо отметить, что несмотря на высокую плотность и проведенную ТО, полученные образцы демонстрируют всё же низкую для БРС твердость, и введение карбидов тантала и ниобия, как и применение обработки давлением едва ли достаточно рационально.

Обработку холодом порошковой БРС применяли и в сочетании с азотированием [75]. Исследуя различные комбинации ТО, обработки холодом и азотирования, авторы пришли к выводу, что азотирование после обработки холодом повлияло на износостойкость в меньшей степени, чем после классической ТО. Плазменное азотирование уменьшает коэффициент износа образцов после классического ТО чуть в меньшей степени, чем после обработки холодом [75].

Притом стандартные температуры ТО могут изменяться в зависимости от определенных добавок, к которым относится бор. Так, в работе [76] авторы определили, что оптимальным интервалом температур, с которого стоит проводить закалку БРС с высоким содержанием бора (1,96 %) для достижения высокой твердости является интервал 1050 – 1100 °С. Твердость составила 66,5 HRC после закалки и отпуска. Валки из подобного материала демонстрируют высокие эксплуатационные свойства при относительно низкой цене [76].

В работе [77] авторы получили БРС методом селективного лазерного сплавления. В исходном виде, образцы, полученные этим методом, демонстрируют относительно более низкую твердость в сравнении с типичной БРС исследуемой марки M2 (ближайший аналог 10P6M5). Такая сталь состоит в основном из карбидом M<sub>6</sub>C и MC, распределенных в железной матрице. После ТО твердость также выше у типичной БРС, что авторы связывают с обезуглероживанием в ходе селективного лазерного сплавления. Несмотря на это, полученные опытные образцы имеют более мелкозернистую структуру со значительно меньшим размером карбидов, что делает методы аддитивного производства перспективными и в отношении порошковых БРС [77].

Авторы работы [78] исследовали изменение размера карбидов, твердости и прочности на

изгиб порошковой БРС в зависимости от температуры закалки после трехкратного отпуска. Повышение температуры закалки с 1140 °С до 1220 °С приводит к незначительному росту размера карбидов, но вместе с тем значительно увеличивает твердость, а прочность на изгиб понижается, достигая максимума при 1180 °С. По данным показателям полученный материал превосходит литейные аналоги того же состава. Микроструктура состоит из мартенсита, карбидов типа  $M_6C$ ,  $MC$  и небольшого количества остаточного аустенита.

Авторы работы [79] подвергали порошковую БРС обработке холодом. Сперва заготовки порошковых БРС подвергались закалке при 1025, 1075, 1125 и 1180 °С и тройному отпуску при 560 °С с обработкой холодом некоторых из образцов. Исследования показали уменьшение ударной вязкости на 35 % при повышении температуры закалки до 1125 °С, при этом дальнейшее увеличение температуры до 1180 °С практически не влияет на ударную вязкость. Также низкие показатели данной характеристики фиксируются у образцов, не подверженных отпуску. А вот обработка холодом на ударную вязкость не влияет, как и не влияет на характер излома. Намного более важным являлся отпуск, без которого заготовки демонстрировали крайне низкий уровень вязкого разрушения [79].

Также такую обработку проводили и на БРС, полученных как методами ПМ, так и методами литья со следующими режимами термообработки: закалка при 1180 и 1230 °С, однократный и трехкратный отпуск при 540, 550, 600 и 620 °С, длительностью 1 и 2 часа [80]. Проведенные исследования показали, что при более высокой температуре закалки и более низкой температуре отпуска до 40 % меньше карбидов в микроструктуре стали. При этом в данной работе, образцы, полученные литьем, на которых проводилась обработка холодом, имеют приблизительно на 25 % больше карбидов в сравнении с образцами, прошедшими аналогичную термообработку, но без обработки холодом. Полученные методами ПМ образцы при отсутствии обработки холодом демонстрируют количество карбидов лишь приблизительно на 4 % меньше, а разница в температурах закалки и отпуска приводит к уменьшению карбидов на 25 %.

Тем самым можно говорить о том, что особенностью обработки холодом является то, что при её использовании карбиды в литых БРС более мелкозернистые и распределены более однородно. Однако в случае с порошковой БРС в микроструктуре такой разницы не наблюдается [80]. Если говорить о влиянии обработки холодом на твердость, то она практически незначительна, наблюдается уменьшение твердости до 2 %. Исследования ударной прочности и вязкости разрушения продемонстрировали в большей степени негативное влияние такой обработки на порошковую БРС и ограниченное влияние на литейную БРС. Прочность на сжатие также в большей степени уменьшается, или обработка холодом влияет незначительно [80].

Проводили упрочнение БРС лазерной закалкой и лазерным отпуском [81]. Показано, что оплавление поверхностной части при лазерной закалке приводит к образованию структуры высоколегированных твердых растворов аустенита и мартенсита в результате растворения крупных первичных карбидов в жидкой фазе. Дальнейший лазерный отпуск уменьшает количество остаточного аустенита, а также приводит к дисперсионному твердению. Авторы рекомендуют после лазерной закалки проводить обработку холодом, и после лазерный отпуск. В результате полученный таким методом инструмент может демонстрировать высокие эксплуатационные свойства [81].

Обобщая результаты ряда работ, посвященных термической обработке порошковых БРС, можно сказать, что размер и распределение карбидов в микроструктуре изменяются в соответствии с температурой аустенизации, и мелкогабаритные карбиды могут препятствовать укрупнению зерен при аустенизации, что приводит к повышению механических свойств. Температура отпуска также важна, поскольку влияет на изменение твердости и прочности благодаря выделению мелких вторичных карбидов.

#### 1.4 Перспективные методы получения и применения порошковой БРС

Несмотря на всевозможные альтернативы, реальным методом получения порошковой БРС всё же является проведение распыления для получения порошка, в ходе которого образуются сферические частицы малых размеров, которые быстро остывают, и карбидная ликвация не успевает образоваться [82, 83]. Дальнейшее получение компактных заготовок проводится при помощи ГИП, а другие методы уплотнения порошка БРС, полученной диспергированием, не нашли широкого применения в промышленности [84-85].

Так, один из лидеров в поставке БРС в мире является франко-шведская компания Erasteel. Компания поставляет различные марки БРС, полученной как методами ПМ (серия ASP® PM HSS, в которую входят порошки марки ASP®2012 и ASP®2190), так и полученную методами литья. Всю продукцию поставляют в виде круглых, плоских, профилированных прутков, полос, проволоки и листов, и порошковая БРС первоначально проходит этап ГИП [86].

Шведская компания Sandvik, занимающая большую долю на рынке БРС также производит серию газораспыленных порошков серии Osprey®, которая включает в себя порошки БРС марки M2 и T15, используемые, помимо прочего, в аддитивных технологиях [87].

Ещё одним крупнейшим поставщиком БРС стала китайская компания Heze Special Steel Co. Компания поставляет сталь в виде стальных листов, проволоки и т.д. При этом в основном, сталь получают методами литья, хотя присутствует и продукция из порошковой БРС. Компания производит широкий диапазон различных марок БРС [88].

Вторая крупная китайская компания-поставщик БРС — это Tiangong International. Также отличающаяся большим набором различных марок БРС, данная компания поставляет продукцию как в виде различных заготовок, так и в виде готовых изделий [88].

Ещё одним крупным мировым поставщиком является австрийская компания BÖHLER Edelstahl. Широкий диапазон различных марок БРС получают как методами ПМ, так и литьем. Продукция тоже поставляется в виде различных заготовок, порошок проходит через стадию ГИП [88].

Одна из ведущих компаний в отрасли ПМ, шведская компания Högånäs AB производит ряд различных марок порошков БРС. При этом порошок получают комбинацией диспергирования водой и вакуумного отжига. Продукцию компания реализует в виде порошка [88].

Выше, в качестве альтернативных методов получения порошковой БРС, были перечислены методы восстановления легковосстановимых оксидов водородом, конвертированным природным газом или диссоциированным аммиаком, преимуществом которых является получение губчатой формы частиц с высокой чистотой, которые демонстрируют высокую формуемость [89]. Подобный метод успешно применяют для получения коммерческих порошков серии Astaloy и Distaloy производства Högånäs AB, на основе железа, которые могут быть легированы медью, никелем, марганцем и молибденом. Порошки данной серии активно используют в сочетании с другими порошками [90].

Серия Astaloy состоит из распыленных водой порошков, использующихся для получения изделий с высокой поверхностной твердостью и прочностью сердцевины, изделий со сквозной или поверхностной закалкой [91, 92].

К порошкам серии Distaloy относятся порошки на основе губчатого железа, которые легированы медью, никелем и молибденом. Такие порошки, применяемые для получения изделий, подвергаемых различной термической обработке, демонстрируют высокий уровень уплотнения и формования [93].

Также перспективным является метод механического диспергирования в мельницах. Преимуществом этого метода является возможность получения дисперсного порошка, который, в следствии, может обеспечить образование мелкозернистой структуры.

В этом свете следует отметить, что сообщения о получении порошка стали марки AISI M2 (аналог P6M5) методом обработки смеси исходных порошков в мельнице были ещё в 1998 г. [94 – 96]. В ходе работ авторами получена механолегированная порошковая смесь с широким диапазоном размеров частиц от нескольких нанометров до нескольких десятков микрометров, на которые приходилась основная часть смеси. Однако данный метод, несмотря на возможность обеспечения высокодисперсной микроструктуры заготовок из механолегированной смеси, что

может способствовать значительному повышению физико-механических свойств, не получил широкого распространения. В настоящее время многочасовые процессы обработки (в данном случае 14 ч) в мельницах могут быть укорочены в несколько раз, вплоть до десятка минут при помощи ПЦМ [94 – 96].

Во многих поздних опубликованных работах используется готовый порошок БРС, который обрабатывают в мельницах с добавками различных соединений, с целью получения композиционных дисперсно-упрочненных режущих материалов. Данный метод позволяет получить новый класс порошковой композиционной БРС, характеризуемой повышенными физико-механическими свойствами.

Ряд различных исследований показал, что большее содержание карбидообразующих элементов в состав БРС дополнительно улучшает свойства материала [98 - 100]. При этом этого можно добиться как увеличением содержания самих легирующих элементов, так и введением карбидных включений напрямую, к примеру, вводят карбид ванадия VC, карбид титана TiC, карбид ниобия NbC [99, 101, 102].

Проведение процесса смешивания железного порошка с порошками карбидов в обычных смесителях может привести к их сегрегации, что в итоге ведет к образованию крупных карбидных включений в структуре стали и снижает прочность материала [103]. Использование для проведения смешивания ПЦМ более выгодно, поскольку такое смешивание позволяет уменьшить в размерах вводимые порошки и равномерно распределить их в объеме всей шихты [104, 105]. Также применение ПЦМ даёт возможность улучшить микроструктуру, измельчить размер зерен, повысить энергию искажения кристаллической решетки. В результате, улучшается спекаемость шихты и механические свойства изделий, полученных из данной шихты [103]. Стоит также отметить, что именно ПЦМ являются одними из наиболее эффективных аппаратов для диспергирования и смешивания порошковых материалов, отличающимися от других аналогов траекторией и скоростью вращения барабанов и удельной силой воздействия на обрабатываемые частицы [106].

Ещё одно преимущество увеличения количества мелкодисперсных включений в микроструктуре является возможность сохранения мелкозернистой структуры при высоких температурах спекания.

Одним из наиболее распространенных дисперсных упрочнителей БРС в ПМ является добавка карбида титана [102, 107 – 109], применение карбидных включений исследовались и для других классов сталей [110 – 113]. В данных работах обработка в мельницах происходит, как правило, при скорости вращения в 300 - 450 об/мин, с продолжительностью до нескольких часов и соотношением мелющих тел к обрабатываемому порошку от 1:1 до 20:1. Необходимо учесть, что в ряде случаев, получаемые материалы в перечисленных работах, очень близки по

своим свойствам к карбидостаям - композиционным материалам на основе карбидов со стальной связкой.

Такие композиционные материалы демонстрируют высокую твердость и прочность, достигаемую за счет мелкозернистой гомогенной структуры, с равномерным распределением упрочняющей карбидной фазы.

Отмечается, что увеличение скорости вращения влияет на уменьшение зерна больше, чем рост соотношения мелющих тел к обрабатываемому порошку [111]. Потому важным является исследование более высоких скоростей вращения, что, очевидно, может привести к заметному укорачиванию процесса смешивания в ПЦМ по времени с получением оптимального гранулометрического состава и однородного распределения упрочняющих добавок в объеме порошковой шихты.

Вместе с тем, помимо карбидов, существуют работы, где в порошки сталей добавляют и другие виды соединений при помощи обработки в ПЦМ: в работе [114] авторы использовали нитрид ванадия в качестве компонента для получения композита на основе БРС. В результате был получен материал с твердостью 62,2 HRC и прочностью на изгиб 3000 МПа, что соответствует показателям аналогичных БРС. Притом порошок прессовался холодным прессованием с добавкой связующего, с дальнейшим его удалением и спеканием в вакууме, где плотность доходила до 99,4 % благодаря протеканию жидкофазного спекания уже при 1160 °С. Подобное достижение высокой степени плотности при низкотемпературном кратковременном спекании отмечается и в других работах, где порошковую сталь получают смешиванием в ПЦМ как с карбидными добавками, так и без [111, 113, 115] Также преимуществом такого материала стала однородная мелкозернистая структура со средним размером зерна в 0,7 мкм. Однако материал обрабатывали в мельнице на протяжении 28 часов при 300 об/мин и соотношении массы измельчающих тел к порошку 20:1, что ограничивает производительность такого метода.

Также в ряде работ, где в качестве матрицы использовались и другие классы сталей, кроме БРС, применяются различные добавки [116 – 119]. Комбинирование стальной основы с различными добавками при смешивании в ПЦМ приводило к получению однородной микроструктуры с зернами размером вплоть до нескольких нанометров. Притом вновь наблюдается высокий уровень плотности, увеличиваются показатели твердости и прочности.

Преимущества получения композиционных порошков стали смешиванием в ПЦМ, и возможности, которые благодаря им открываются (механическая активация и механическое легирование) используют и для получения порошков БРС для применения в аддитивных технологиях, при этом как саму сталь, так и сталь с карбидной добавкой [120 – 122].

Авторы в работе [123] использовали в качестве соединения для получения композиционной БРС комплексную наноразмерную связку из нитрида титана, ниобия, хрома и

графена на основе железа. Данная связка синтезировалась механохимическим синтезом, после чего её вводили в расплав БРС. В итоге добавка улучшила структуру стали и её механические свойства.

Обобщить методы получения порошковой БРС смешиванием и обработкой в мельницах можно следующим образом: получаемые смешиванием в ПЦМ порошки прессуются и при холодном прессовании, а за счёт протекания жидкофазного спекания при более низких температурах, можно достичь высокого уровня плотности без применения технологии ГИП. Возможность уплотнения порошка холодным прессованием, несмотря на наклеп частиц, может быть связана со сложной морфологией частиц получаемых порошков, что и обеспечивает их формуемость [124].

При значительно более низких температурах можно достичь высокой плотности с охранением дисперсной микроструктуры при помощи ГП, которое также может служить альтернативой как ГИП, так и прессованию с дальнейшим спеканием, благодаря совмещению этих двух процессов [125]. Так, в работе [126] дисперсно-упрочненная частицами карбида бора порошковая БРС подвергалась ГП в интервале температур 900 – 1150 °С при 20 – 50 МПа с выдержкой 4 – 6 мин, в результате которого были подобраны лучшие параметры ГП, которое обеспечивало получение относительной плотности 99,35 %. При этом полученный в работе материал демонстрировал более высокую твердость, чем коммерчески доступный аналог [126].

Спекание с достижением высокой плотности можно связать с протеканием активированного спекания, связанного с высокой дисперсностью порошковых частиц, что обуславливает высокую удельную поверхность (которая, в свою очередь, также возрастает благодаря увеличению несферичности формы частиц в результате обработки), и образованием жидкой фазы в результате достижения при спекании температуры выше солидуса. При этом, с учетом того, что с уменьшением размера частиц снижается температура образования жидкой фазы в распыленных порошках БРС [12], то возможно применение температур спекания более низких, при которых помимо достижения высокой плотности возможно и сохранение мелкозернистой структуры.

Введение дисперсных твердых частиц в БРС представляет собой метод дисперсного упрочнения – за счет введения в матрицу дисперсных фаз удается повысить сопротивление материала пластической деформации [127]. Как правило, в дисперсно-упрочненных сплавах частицы дисперсной фазы не взаимодействуют с матрицей. И если между матричной и дисперсной фазой нет взаимодействия, и они не растворяются друг в друге, то даже при значительном повышении температуры, распределение упрочняющей фазы не изменяется, поскольку благодаря разобщению матрицей, при практическом отсутствии диффузионного переноса, дисперсные частицы не агломерируют [127]. Эту особенность можно

противопоставить как преимущество в сравнении с образованием карбидной ликвации в БРС, полученных методами литья. Вместе с тем, в случае, если компонент дисперсной частицы имеет растворимость в матрице, то под влиянием высоких температур возможен рост частиц из-за, соответственно, растворения. Также возможно протекание коалесценции с растворением упрочняющих частиц меньшего размера и ростом частиц большего размера, вместе с увеличением расстояния между этими частицами, что в сумме приводит к уменьшению эффекта упрочнения [127].

Также дисперсные частицы служат препятствиями для движения границ зерен и зернограницного проскальзывания, при котором из-за протекания диффузии между атомами и вакансиями, и их взаимодействия с дислокациями по границам зерен, возможно выравнивание поверхности взаимным скольжением зерен. Тем самым при помощи дисперсного упрочнения удается увеличить и сопротивление ползучести упрочняемого материала [127].

Поскольку данный процесс в настоящее время реализуется в ПЦМ, то в результате, помимо однородно распределенных дисперсных частиц упрочняющей добавки достигается и значительное измельчение всего порошка. В результате может проходить механоактивация, которая в дальнейшем способна перетечь в механолегирование с образованием новых соединений из исходных компонентов [106]. Так, к примеру, получают большой ряд различных материалов, таких как карбиды, оксиды, интерметаллиды и т.д. [106].

Также стоит отметить, что подвергнутые значительной обработке в ПЦМ порошки могут подвергаться жидкофазному спеканию при более низких температурах, поскольку согласно исследованиям в работе [12], существует зависимость между температурой образования жидкой фазы от дисперсности частиц порошка сплава БРС. С уменьшением размера частиц понижается температура начала эндотермического превращения, который соответствует образованию жидкости, на 15 – 35 °С с изменением размера частиц от 148 до 26 мкм. При этом в случае свободной засыпки порошка разница чуть больше, чем в случае с прессовками. Кроме того, с уменьшением размера частиц снижается и количество жидкой фазы, необходимой для достижения максимальной плотности [12]. Тем самым можно ожидать, что с обработкой порошка сплава в ПЦМ и достижением высокодисперсного состояния порошков температура образования жидкой фазы при сверхсолидусном спекании, которому подвергаются дисперсно-упрочненные заготовки, также снижается.

Важным во время спекания для достижения высоких физико-механических свойств является также среда спекания [128]. Так, из классической ПМ известно, что восстановительные среды спекания, как правило, позволяют достигать высокой плотности за счёт восстановления оксидных пленок, тормозящих процессы диффузии между частицами. Но вместе с тем, водородная среда может приводить к обезуглероживанию (также водород

относительно дорогой и взрывоопасный) [129], а углеродсодержащая среда, наоборот, к науглероживанию поверхностных слоёв спекаемых заготовок. В результате, по отношению к порошковым БРС наиболее часто используются инертные среды спекания и вакуум.

Так, высокую плотность удалось достичь при спекании в высоком вакууме при температурах более низких, чем при использовании смеси газов  $N_2 + 5\% H_2$  (при котором образуются карбонитриды и повышается микротвердость) [130] по отношению к БРС марки М2 и Т15, полученных инжекционным формованием. А при спекании холоднопрессованных заготовок БРС в вакууме и в смеси газов  $N_2 - H_2 - CH_4$  наблюдается достижение большей плотности во втором случае [131] что может быть связано с образованием карбонитридов на основе карбидов  $MC$ , что приводит к выделению свободного углерода, который снижает температуру спекания.

Обобщая результаты различных работ, посвященных современным методам получения порошковой БРС, можно выделить в первую очередь методы обработки в ПЦМ, позволяющие достигать в результате высоких физико-механических и эксплуатационных свойств у получаемых изделий.

#### 1.4.1 Применение порошковой БРС для формирования различных покрытий

Помимо применения порошковой БРС для получения режущего инструмента, возможно её применение и для других альтернативных целей благодаря высокой твердости, и, соответственно, износостойкости. Так, в работе [12] автор рекомендует применение порошковой БРС 10P6M5, спеченной методом сверхсолидусного спекания для изготовления износостойких деталей, работающих при невысоких нагрузках и повышенных температурах, в том числе в композиции с другими материалами, к примеру, с керамикой [12].

Ещё одним распространенным применением порошка БРС является восстановление и упрочнение поверхностей различных деталей и изделий методами напыления и наплавки. Так, наплавку порошка, в настоящее время, проводят в основном электродуговыми методами или применением высококонцентрированных источников энергии [132].

При использовании электродуговых методов, качество нанесенного покрытия не всегда является стабильным и высоким, что связано с большой глубиной проплавления и перемешивания в зоне наплавки основного материала подложки с наплавляемым материалом. Из-за подобного недостатка большее распространение получает наплавка применением высококонцентрированных источников энергии, к которым относятся лазерный, электронно-лучевой и плазменный методы. Данные методы обеспечивают меньшую глубину проплавления и меньшую зону термического воздействия [133 – 135].

Вместе с тем, использование электронно-лучевого метода наплавки реализуемо в вакуумной среде, что не позволяет применить его для обработки деталей крупной и сложной формы, а также в полевых условиях. Покрытия, полученные лазерной наплавкой, несмотря на дисперсность образуемой кристаллической структуры, из-за высокой скорости кристаллизации, имеют предрасположенность к возникновению горячих трещин. Особенно к этому предрасположены высокоуглеродистые и легированные инструментальные стали, что в результате ограничивает применение данного метода при нанесении покрытий на основе БРС [132].

В результате большее распространение имеет метод плазменной наплавки. К примеру, метод плазменной наплавки применяют для восстановления и упрочнения штампового инструмента из инструментальной стали и упрочнения валков холодной прокатки. Данный метод, помимо возможности нанесения покрытий вне зависимости от формы и размера обрабатываемого изделия позволяет получать твердые износостойкие беспористые покрытия [136]. Так если говорить о наплавлении порошка БРС, то размер зерна наплавленной БРС Р6М5 меньше, чем у литой на 20 %, а твердость на 10 – 20 % выше, чем у отожженного БРС [132, 137].

Из альтернативных методов нанесения покрытий из порошковой БРС интерес также вызывает метод электроискровой обработки (ЭИО). Данный метод отличает ряд преимуществ, таких как возможность проведения обработки на воздухе, отсутствие необходимости значительной подготовки поверхности, на которую наносится покрытие, отсутствие необходимости механической обработки после нанесения покрытия, практически отсутствие нагрева основного материала, высокая адгезия покрытия с подложкой и возможность нанесения покрытия в отдельных участках, подверженных износу [138, 139]. Большое преимущество покрытий, наносимых ЭИО в том, что высоких эксплуатационных свойств удается достичь при относительно небольшой толщине слоя, благодаря чему данный метод экономически эффективен и является отличным выбором для нанесения покрытий из дорогих и дефицитных материалов, к которым относится и БРС. При помощи ЭИО возможно восстановление изношенных поверхностей глубиной до 0,2 мм [139].

К примеру, проводят ЭИО штамповых инструментов, работающих в условиях износа, в том числе при повышенных температурах, электродами из твердых сплавов типа ВК, ТК, ТТК, графита, меди и синтетически твердых инструментальных материалов СТИМ [140]. Применение данных покрытий позволяет значительно увеличить эксплуатационные свойства штамповых инструментов. Потому возможность применения БРС как материала для нанесения таких покрытий методом ЭИО может стать эффективной заменой, к примеру, более дорогих твердых сплавов.

## 1.5 Выводы по разделу и постановка задач диссертационной работы

В аналитическом обзоре литературы изложены причины разработки порошковой БРС, её преимущества и недостатки, существующие методы получения порошков, методы их консолидации, ТО и улучшения физико-механических свойств. Отмечено, что получение БРС методом распыления позволяет предотвратить возникновение карбидной ликвации в микроструктуре, однако для получения компактных заготовок из такого порошка, из-за высокой твердости частиц и их сферической формы, в промышленности применяется метод ГИП, который технологически сложен, требует использования отдельного комплекса оборудования, и значительно увеличивает стоимость конечных изделий.

Поскольку применение ГИП ограничивает широкое распространение порошковой БРС, актуальным является поиск альтернатив, позволяющих получать её методами, при которых отпадает необходимость его использования. В качестве возможной альтернативы может служить метод диффузионного легирования, при котором легирующие элементы осаждаются на поверхности металлических порошков восстановлением из легковосстановимых соединений с дальнейшим получением порошков с губчатой морфологией частиц. Многообещающим является также метод смешивания и обработки в ПЦМ, что обеспечивает значительное измельчение частиц, механическое легирование с образованием новых соединений, возможность введения упрочняющих добавок и активированное спекание, что позволяет достичь высокой плотности при сохранении мелкозернистой микроструктуры. При этом в качестве технологически простых методов консолидации, помимо прессования с дальнейшим спеканием, интерес вызывает и ГП.

В разделе показано, что ключевыми характеристиками получаемых порошковых смесей БРС являются технологические свойства. Значительный научный и практический интерес вызывает микроструктура частиц порошков, твердость и прочность консолидируемых заготовок. Потому в ходе исследований необходимо выполнение следующих задач:

- определение оптимального режима получения порошковой диффузионно-легированной добавки для порошковой смеси БРС Р6М5К5, исследование процессов холодного прессования, спекания и горячего прессования полученной смеси, термическая обработка полученных заготовок и исследование их физико-механических свойств;

- определение оптимального режима обработки исходных порошков в ПЦМ для получения механолегированной смеси БРС Р6М5К5 и исследование процессов её холодного прессования, спекания и ГП, ТО полученных заготовок и исследование их физико-механических свойств;

- выбор и обоснование применения упрочняющих добавок для разрабатываемых порошковых смесей композиционной БРС, исследование процессов консолидации методами прессования, спекания и ГП полученных порошковых смесей с различными добавками, ТО полученных заготовок и исследование их физико-механических свойств;

- исследование применения полученных порошковых смесей БРС для ЭИО инструментальной стали.

## 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В данном разделе дано описание исходных материалов, оборудования и методов, использованных для получения и исследования основных объектов исследования – образцов БРС марки 10P6M5, P6M5K5 и P12M3Φ2K8. В таблице 2.1 показаны составы перечисленных марок стали по ГОСТ 19265-73 и ГОСТ 28393-89.

Таблица 2.1 – Состав БРС

Марка стали	Элемент, %						
	W	Mo	Co	Cr	V	C	Fe
10P6M5	6,0	5,0	-	4,0	2,0	1,0	ост.
P6M5K5	6,0	5,0	5,0	4,0	2,0	0,9	
P12M3Φ2K8	12,0	3,0	8,0	4,0	2,0	1,0	

### 2.1 Исходные материалы

Для получения порошковых смесей БРС в качестве исходных компонентов использовали порошки железа, вольфрама, молибдена, хрома, кобальта, сажи, феррованадия, оксида вольфрама, оксида молибдена и оксалата кобальта, а также распыленные порошки БРС марки 10P6M5 и P12M3Φ2K8. В качестве упрочняющих добавок использовали порошки карбида титана TiC, карбида бора B<sub>4</sub>C, карбида ванадия VC и гетерофазной керамики MoSi<sub>2</sub>-MoB-HfB<sub>2</sub>. В качестве смазки применяли стеарат железа для улучшения уплотняемости распыленного порошка 10P6M5.

В таблице 2.2 показаны характеристики исходных компонентов.

Таблица 2.2 – Характеристики исходных порошковых компонентов

Марка порошка	Элемент/состав	ГОСТ/ТУ	Чистота, %
ПЖРВ 2.200.26	Fe	ТУ 14-5365-98	99,24
ПВЧ	W	ТУ 48-19-57-91	99,99
ПМ	Mo	ТУ 14-22-160-2002	99,9
ПК	Co	ГОСТ 9721-79	99,95
ЭРХ-1	Cr	ГОСТ 5905-2004	99,99
ФВд50У0,5	V	ГОСТ 27130-94	99
П-803	C	ГОСТ 7885-86	99,9
10P6M5	10P6M5	ТУ 14-22-140-2000	99

Продолжение таблицы 2.2

Марка порошка	Элемент/состав	ГОСТ/ТУ	Чистота, %
Стеарат железа Ч	$(C_{17}H_{35}COO)_3Fe$	ТУ 6-09-3738-74	98
ОСЧ 11-2	$WO_3$	ТУ 6-09-17-250-88	99,99
ЧДА	$MoO_3$	ТУ 6-09-01-269-85	99,99
Оксалат кобальта Ч	$CoC_2O_4$	ТУ 6-09-09-10-80	98
Карбид титана	TiC	ТУ 6-09-492-75	99,9
Карбид бора	$B_4C$	ТУ 6-09-668-76	99,6
Карбид ванадия	VC	ТУ 6-09-03-5-75	99
Гетерофазная керамика	(90 % $MoSi_2$ + 10 % $MoB$ ) + + 40 % $HfB_2$	Экспериментальный СВС-порошок	-

## 2.2 Получение порошков и порошковых смесей

### 2.2.1 Получение диффузионно-легированной добавки

Для получения диффузионно-легированной добавки с целью приготовления порошковой смеси БРС Р6М5К5 использованы порошки оксидов вольфрама и молибдена, оксалата кобальта, порошка железа марки ПЖРВ 2.200.26. Количество исходных компонентов было выбрано в соответствии с их соотношением в составе стали Р6М5К5 (табл. 2.1). В таблице 2.3 показан состав исходной смеси для получения диффузионно-легированной добавки.

Таблица 2.3 – Содержание компонентов в составе смеси для получения диффузионно-легированной добавки

Компонент	$WO_3$	$MoO_3$	$CoC_2O_4$	ПЖРВ 2.200.26
Количество, %	24,01	23,82	27,16	25,01
Итоговое содержание чистого элемента в смеси после восстановления, %	26,88	22,42	15,38	35,32

Каждый из неорганических соединений, используемых для получения диффузионно-легированной смеси, успешно восстанавливается водородом [44], что послужило основной причиной его выбора в качестве восстановителя. Исходные компоненты смешивали в смесителе ОВП-020К01 (ООО «Феникс», Россия) при скорости вращения барабана 70 об/мин и скорости вращения ротора 1200 об/мин в течение 120 минут. Высокая эффективность смешивания достигалась благодаря реверсивному движению барабана и ротора. Затем полученная смесь

была загружена в стальную лодочку с высотой засыпки 10 мм. Восстановление смеси проводили в трубчатой проходной печи в водородной среде при температуре 1000 °С, в течение 60 мин. Охлаждение лодочки, находящейся в потоке водорода, осуществлялось в холодильном отделении печи, который в свою очередь охлаждается водой.

Источником водорода служил генератор ЦветХром-16 (ООО «ЦветХром», Россия), позволяющий получать водород чистотой 99,999 %.

На рисунке 2.1 показан смеситель ОВП-020К01 и валки ВМФ-1 (ООО «Техноцентр», Россия). Установленный стальной барабан (шаровая вращающаяся мельница (ШВМ)) с мелющими телами (стальными шарами) использовали для измельчения полученной в ходе восстановления металлической губки. Ее измельчение в ШВМ проводили в течение 4 ч при загрузке массы шаров к массе губки 10:1.

На рисунке 2.2 показана трубчатая проходная печь и генератор водорода ЦветХром-16.



а



б

Рисунок 2.1 – Внешний вид смесителя ОВП-020К01 (а) и валков для барабанов ВМФ-1 (б)



а



б

Рисунок 2.2 – Внешний вид проходной трубчатой печи (а) и генератора водорода ЦветХром-16 (б)

### 2.2.2 Получение порошковой смеси с диффузионно-легированной добавкой

Для исключения из состава порошка диффузионно-легированной добавки возможных невосстановленных оксидов, была проведена магнитная сепарация на лабораторном сепараторе СМС (ООО «Электрозаряд-Нанотехнологии», Россия). Отсепарированную магнитную фракцию пропускали через магнитный сепаратор 3 раза для исключения налипания и агломерации немагнитных и магнитных частиц в ходе сепарации.

Просев порошка, прошедшего через магнитную сепарацию, проводили на вибросите ВА 200N (CISA, Испания). Поскольку целью просева было исключение крупных частиц, использовали сито размером ячейки 0,120 мм. Крупные частицы, не прошедшие через сито, доизмельчали в ШВМ.

Диффузионно-легированную добавку, прошедшую через магнитную сепарацию и просев через сито размером ячейки 0,120 мм смешивали с порошком железа ПЖРВ 2.200.26, порошком измельченного феррованадия, порошками хрома и углерода в том количестве, чтобы окончательный состав смеси соответствовал составу БРС Р6М5К5 (табл. 2.1). Смешивание проводили в гранулятор-смесителе ОВП-020К01 при скорости вращения барабана 70 об/мин и скорости вращения ротора 1200 об/мин, а также в ШВМ при соотношении мелющих тел к порошковой смеси 10 к 1 в течение 8 ч.

### 2.2.3 Обработка порошков в планетарной центробежной мельнице

На рисунке 2.3 показан внешний вид ПЦМ Активатор-4М («Активатор», Россия), использованный для получения порошковых смесей механической обработкой. БРС марки Р6М5К5, 10Р6М5 и Р12М3Ф2К8 получали в ПЦМ из смесей элементарных порошков и порошка феррованадия. В ходе обработки ПЦМ возможно их механическое легирование (механолегирование).



Рисунок 2.3 – Внешний вид ПЦМ Активатор-4М

Получение механолегированных порошковых смесей проводили в два этапа: вначале смешивание перечисленных порошков проводили в гранулятор-смесителе ОВП - 020K01. Скорость вращения барабана составляла 70 об/мин, скорость вращения ротора 1200 об/мин. Смешивание проводили в течение 120 мин. Затем осуществляли обработку полученных смесей в ПЦМ Активатор-4М.

При обработке в ПЦМ скорость вращения диска составляла 576 об/мин, скорость вращения барабанов – 800 об/мин, длительность смешивания варьировали для разных смесей между 15, 30 и 45 мин. Обработка в ПЦМ характеризуется высокой эффективностью за счет большой плотности энергии в рабочем пространстве барабана, необходимой для эффективного измельчения частиц [106]. Направление векторов скоростей собственного и относительного вращения барабанов было противоположным для более высокой эффективности [106].

Обработку распыленных порошков БРС 10P6M5 и P12M3Ф2K8 проводили при аналогичных режимах.

#### 2.2.4 Получение композиционной дисперсно-упрочненной порошковой смеси

Получение композиционных порошковых смесей БРС 10P6M5 и P6M5K5 и распыленного порошка 10P6M5 дисперсно-упрочненных добавками карбида ванадия VC, карбида бора B<sub>4</sub>C, карбида титана TiC и СВС-порошка гетерофазной керамики MoSi<sub>2</sub>-MoB-HfB<sub>2</sub> осуществляли в ПЦМ Активатор-4М на аналогичном режиме при продолжительности 30 мин.

#### 2.2.5 Получение порошковой смеси для ЭИО

Для изготовления электродов, используемых при формировании покрытий ЭИО, получены различные порошковые смеси на основе БРС P6M5K5. Механолегированную порошковую смесь БРС P6M5K5 смешивали с СВС-порошком MoSi<sub>2</sub>-MoB-HfB<sub>2</sub>. Смешивание осуществляли в следующих пропорциях P6M5K5:MoSi<sub>2</sub>-MoB-HfB<sub>2</sub>, %: 60:40 и 40:60, соответственно. А также дополнительно получены электроды из БРС P6M5K5 без добавки керамики.

Смешивание смесей БРС и керамики проводили в ПЦМ «Pulverisette 5/2» при скорости вращения барабанов 300 об/мин в течение 60 мин с загрузкой барабанов в соотношении к порошкам 10:1.

## 2.3 Исследование физических и технологических свойств

### 2.3.1 Пикнометрическая плотность

Из-за сложного состава БРС, в процессе спекания происходит диффузия между частицами спрессованной заготовки, а в ходе обработки в ПЦМ возможно протекание механолегирования с образованием различных фаз. Поэтому при определении относительной плотности во время исследования уплотняемости порошковых смесей использовали пикнометрическую плотность как теоретическую. С этой целью пикнометрическая плотность порошковых смесей и спеченных заготовок (в измельченном состоянии) определяли на гелиевом пикнометре AccuPyc 1340 (Micromeritics, США).

Принцип работы пикнометра заключается в том, что заранее взвешенный образец, чья масса вводится в программу пикнометра, помещается в калиброванную камеру. Камера заполняется гелием, чьи молекулы проникают в мельчайшие поры исследуемого образца. В камеру не поступает только тот объем газа, который равен реальному объему твердого образца. В результате, с учетом введенной массы образца и определенного объема, вычисляется плотность образца.

Пикнометр проводит десять определений пикнометрической плотности. Результат предоставлялся в виде среднеарифметического значения. Точность определения пикнометрической плотности составляет  $10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>.

### 2.3.2 Текучесть

Текучесть определяли согласно ГОСТ 20899-98 [141] с использованием калиброванной воронки (прибор Холла) с выходным отверстием диаметром 2,5 мм. Согласно ГОСТ, для определения текучести, закрывали отверстие воронки сухим пальцем, после чего в неё загружали 50 г порошка. Воронку открывали с включением секундомера и засекали время, за которое истекал порошок. Испытание проводилось по пять раз, время истечения порошка засекалось с точностью до 0,2 с.

### 2.3.3 Насыпная плотность

Насыпную плотность определяли по ГОСТ 19440-94 [142] с использованием калиброванной воронки для текучих порошков, волюмометра Скотта для нетекучих порошков и порошковых смесей. В качестве тары для насыпания порошка использовали стальной цилиндр объемом 25,0 см<sup>3</sup>. После насыпания порошка немагнитной линейкой выравнивали поверхность,

удаляя лишнюю насыпку. Массу порошка определяли с точностью до  $10^{-2}$  г на аналитических весах AND G-202 (AND, Япония). Плотность, соответственно, определяли как соотношение массы насыпанного порошка к объему цилиндрической тары.

#### 2.3.4 Гранулометрический состав

Гранулометрический состав порошков и порошковых смесей БРС определяли на установке ANALYSETTE 22 MicroTec plus (Fritsch GmbH, Германия), продемонстрированной на рисунке 2.5.



Рисунок 2.5 – Внешний вид лазерного анализатора ANALYSETTE 22 MicroTec plus

В приборе имеется блок пробоподготовки сухих порошковых материалов и в среде жидкости, а также оптико-аналитический блок. Определение гранулометрического состава порошков и порошковых смесей БРС было проведено диспергированием в жидкой среде, при котором диапазон определения размеров частиц составляет от 0,08 до 2000 мкм. Установка оборудована мощной ультразвуковой ванной, которая обеспечивает быстрое и эффективное разрушение даже очень устойчивых агломератов в жидкой среде. Для точного определения размера частиц, измерение проводили не менее 5 раз.

#### 2.3.5 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Для выбора оптимальной температуры спекания проведено исследование полученных порошков и порошковых смесей методом дифференциальной сканирующей калориметрии

(ДСК) на установке Labsys (Setaram, Франция) в атмосфере аргона. Сущность данного метода термического анализа заключается в том, что исследуемый образец и образец-эталон подвергаются нагреву при одинаковых условиях: скорости ( $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ) и длительности нагрева и среде аргоне. В результате изменение теплоемкости исследуемого образца отслеживается как изменение теплового потока, что, в частности, позволяет определить температуру плавления или же образования жидкой фазы.

### 2.3.6 Термогравиметрический анализ

Для более точного исследования процесса восстановления порошковой смеси оксидов вольфрама  $\text{WO}_3$ , молибдена  $\text{MoO}_3$  и оксалата кобальта  $\text{CoC}_2\text{O}_4$  проводили термогравиметрический анализ (ТГА) смеси на анализаторе SDT Q600 (TA Instruments, США). Принцип работы метода заключается в регистрации изменения массы образца в зависимости от заданной температуры при определенном времени. Анализ проводился при температурах  $0 - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  в среде водорода.

## 2.4 Консолидация порошковых смесей БРС и ТО консолидированных образцов

### 2.4.1 Прессование и определение уплотняемости

Прессование порошковых смесей проводили методом холодного прессования в стальных цилиндрических пресс-формах на гидравлическом прессе при давлениях 200, 400, 600, 700, 800 и 900 МПа.

Плотность спрессованных заготовок определяли взвешиванием заготовок на аналитических весах AND GR-202 (AND, Япония) с точностью до  $10^{-4}$  г и измерением геометрических параметров (диаметра и высоты) при помощи микрометра.

### 2.4.2 Спекание

Определение оптимальной температуры и времени выдержки при спекании является наиболее важным параметром технологического процесса получения порошковых изделий. Для марок БРС 10P6M5, P6M5K5 и P12M3Ф2K8 температура солидуса составляет порядка  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$  [12], потому рациональным является спекание при температурах, близких к данному значению, что может обеспечить высокую плотность при однородной мелкозернистой микроструктуре. Спекание проводили при  $1000 - 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  в углеродсодержащей засыпке в печи SNOL 7,2/1200

(AB Umega Group, Литва) и при 1300 °С для обеспечения абсолютной плотности при жидкофазном спекании в защитной среде аргона в печи ВСл-16-22-У («ВакЭТО», Россия). Также при температуре 1200 °С спекание проводили в течение 60, 90 и 120 мин.

После спекания проводили определение фактической плотности гидростатическим взвешиванием и пикнометрической плотности при помощи пикнометра АссуРус 1340.

#### 2.4.3 Горячее прессование

ГП проводили на прессе Direct Hot Pressing - DSP-515 SA (Dr. Fritsch Sondermaschinen GmbH, Германия) с использованием графитовой пресс-формы при давлениях 40 и 50 МПа и температуре 900, 1000, 1025 °С при скорости нагрева 50 °С/мин с изотермической выдержкой 3 мин.

На рисунке 2.6 представлен пресс для горячего прессования DSP-515 SA (Dr. Fritsch Sondermaschinen GmbH, Германия).



Рисунок 2.6 – Внешний вид прессы для горячего прессования DSP-515 SA

Также ГП получали электроды для ЭИО при 1000 °С, давлении 50 МПа, скорости нагрева и охлаждения 30 и 50 °С/мин с выдержкой 3 мин.

#### 2.4.4 Термическая обработка

ТО проводили по режимам, представленным в таблице 2.4 в соответствии с рекомендациями в источниках [6, 7]

Таблица 2.4 – Режимы термообработки

Марка стали	Отжиг	Закалка	Отпуск
	Температура, °С		
10P6M5	800	1220	550
P6M5K5	800	1200 – 1230	560
P12M3Φ2K8	840	1250	560

Приведенные режимы применяли и для заготовок из порошковых смесей БРС с упрочняющими добавками.

Перед закалкой проводили предварительный подогрев образцов, поскольку холодные изделия, помещаемые в среду с температурой закалки, могут её охлаждать, что затрудняет точную выдержку при заданной температуре [6]. Температура подогрева составляла 840 °С, время выдержки – 30 сек на 1 мм толщины заготовки для стали P12M3Φ2K8, и 25 сек на 1 мм для сталей с высоким содержанием молибдена 10P6M5 и P6M5K5. Подогрев производили в отработанном карбюризаторе (древесном угле) для избегания окисления образцов БРС [6]. Выдержка образцов при температуре закалки в печи составляла 10 с на 1 мм толщины заготовки. Закалка проводилась методом непрерывной закалки с охлаждением в масле.

Отпуск БРС обеспечивает получение высокой вторичной твердости со снятием закалочных напряжений, что улучшает прочностные свойства материала. Время выдержки – 20 мин, что рекомендуется для образцов с относительно небольшим сечением [6]. Нагрев под отпуск и охлаждение производили в засыпке отработанного карбюризатора.

Спекание и нагрев образцов для термообработки проводили в камерной печи SNOL 7,2/1200, показанной на рисунке 2.7.

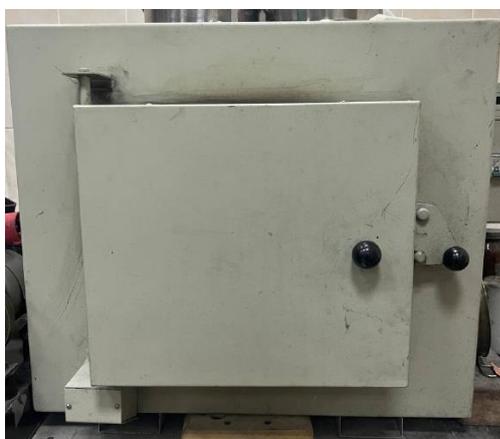


Рисунок 2.7 – Внешний вид камерной печи SNOL 7,2/1200

Данная камерная печь имеет рабочий диапазон температур до 1200 °С.

## 2.5 Микроструктурный и фазовый анализ

### 2.5.1 Растровая электронная микроскопия

Исследование микроструктуры образцов проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе S-3400N (Hitachi High-Technologies Corporation, Япония), оснащенного рентгеновским энерго-дисперсионным спектрометром NORAN System 7 X-ray Microanalysis System (Thermo Scientific, США). Данный микроскоп оснащен детекторами вторичных и обратно отраженных электронов. Широкие возможности микроскопа позволяют исследовать морфологию и элементный состав образцов, составлять карту распределения элементов. Съемку изображений проводили с увеличениями до  $\times 5000$ . Внешний вид микроскопа показан на рисунке 2.8.

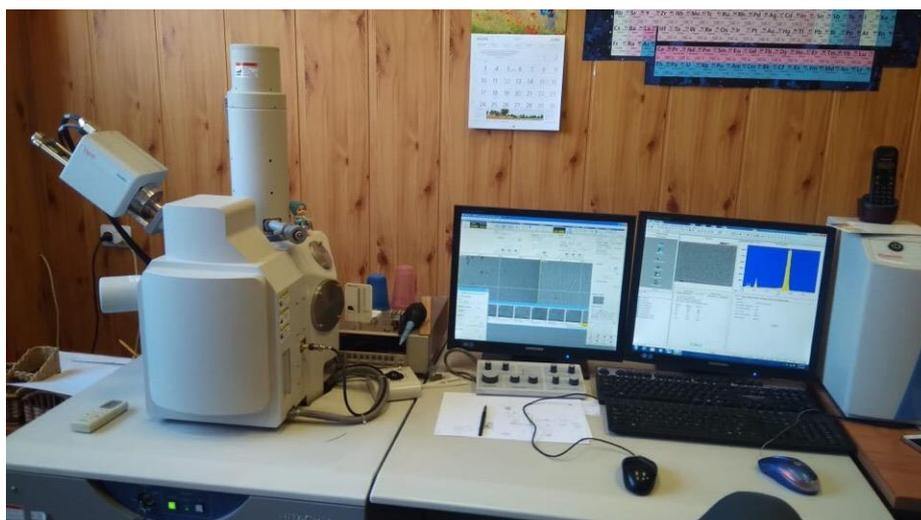


Рисунок 2.8 – Внешний вид растрового электронного микроскопа S-3400N

Для исследования образцов проводили заливку образцов в токопроводящую смолу на установке CitoPress-1 (Struers, Дания), позволяющей получать шлифы с плоскопараллельными поверхностями. Шлифовку и полировку проводили на автоматизированной машине RotoPol-21 (Struers, Дания) на шлифовальной бумаге с разной степенью зернистости абразивного материала (карбида кремния) – 320, 600, 1200 и 2500 и абразивной суспензии диоксида кремния с частицами размером 0,05 мкм.

## 2.5.2 Рентгеноструктурный фазовый анализ

Съемку дифрактограмм для рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) образцов проводили на дифрактометре D2 PHASER (Bruker AXS GmbH, Германия). В качестве источника характеристического излучения использовалась рентгеновская трубка с медной мишенью с длиной волны монохроматического излучения  $\text{Cu-K}\alpha$  (1,5418 Å). Отдельные образцы (в т.ч. ЭИО покрытия) исследовали на дифрактометре ДРОН-4 («Буревестник», Россия) при использовании  $\text{Co-K}\alpha$  излучения (1,7902 Å).

Для исследований образцов порошковых смесей, обработанных в ПЦМ, использовали дифрактометр ARL`XTRA (ARL, Швейцария) с нагревом в вакууме при температурах 25, 600, 800 и 1000 °С (скорость нагрева составляла 300 °С/мин), а также с дальнейшим остыванием и регистрацией рентгенограмм при 25 °С. С этой целью порошковый образец наносился слоем 50 мкм (в спиртовой суспензии) на поверхность вольфрамового нагревателя в его центральной части. Съемку дифрактограмм проводили с использованием  $\text{Cu-K}\alpha$  (1,5418 Å) рентгеновской трубки.

## 2.6 Исследование физико-механических и эксплуатационных свойств консолидированных образцов БРС

### 2.6.1 Твердость

Твердость консолидированных образцов определяли по методу Роквелла по ГОСТ 9013-59 [143] на твердомере ТР 5006 (ООО «Точприбор», Россия). Твердость образцов определяли после спекания, ГП и ТО с использованием инденторов в виде стального шарика диаметром 1,588 мм по шкале HRB и алмазного конуса по шкалам HRA и HRC. Индентирование проводили по пять раз на каждый исследуемый образец. Результаты представляли в виде среднеарифметического значения.

### 2.6.2 Прочность на изгиб

Определение прочности на изгиб проводили по ГОСТ 14019-2003 [144] на универсальной испытательной машине LF-100KN (Walter + Bai, Швейцария). Испытания проводили на заготовках, полученных ГП и прошедших ТО.

### 2.6.3 Прочность на сжатие

Прочность образцов определяли на универсальной испытательной машине LF-100KN согласно ГОСТ 25.503-97 [145]. Испытания проводили на заготовках, полученных ГП и прошедших ТО.

### 2.6.4 Режущие свойства

Для определения режущих свойств получены режущие пластины правильной трехгранной формы из ГП заготовок порошковой смеси БРС с диффузионно-легированной добавкой и механолегированных порошковых смесей БРС 10P6M5, P6M5K5, P12M3Ф2K8 и P6M5K5 + 3 % VC. Для сравнения была получена режущая пластина из горячекатаного прутка литой БРС P6M5, ТО была проведена согласно [7] и рекомендациям [6]. Режущие пластины были вырезаны электроэрозионной резкой (рис. 2.9, а) на электроэрозионном проволочно-вырезном станке АРТА-200-2 (НПК «ДЕЛЬТА-ТЕСТ», Россия). Под полученные режущие пластины была изготовлена стальная державка для резцов, внешний вид которой представлен на рисунке 2.9.

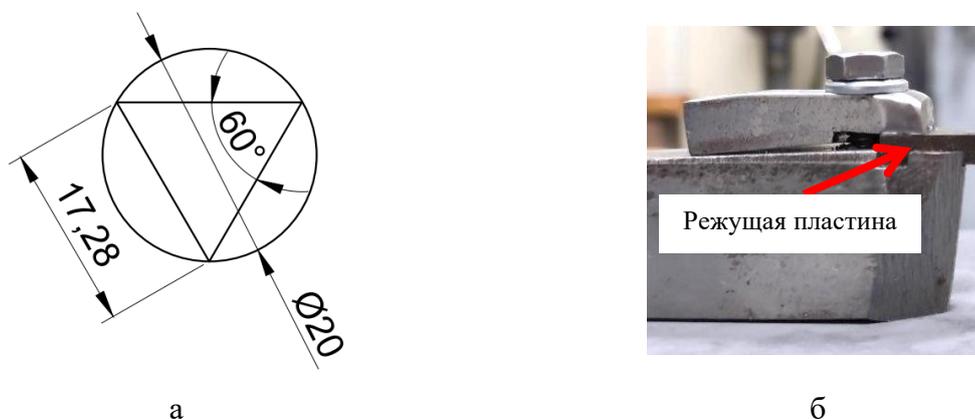


Рисунок 2.9 – Схема резки режущей пластины из ГП-заготовки (а) и внешний вид державки для резца с режущей пластинкой (б)

Благодаря конструкции державки для резца, установленная режущая пластина первоначально имеет главный задний угол  $6^\circ$ , обеспечивающий уменьшение трения между задней поверхностью резца и обрабатываемой поверхностью изделия.

Также были изготовлены резцы на основе БРС P6M5 с напайкой пластины из ГП-заготовок механолегированных смесей БРС P6M5K5 и 10P6M5. На рисунке 2.10 представлен

внешний вид подобного резца.

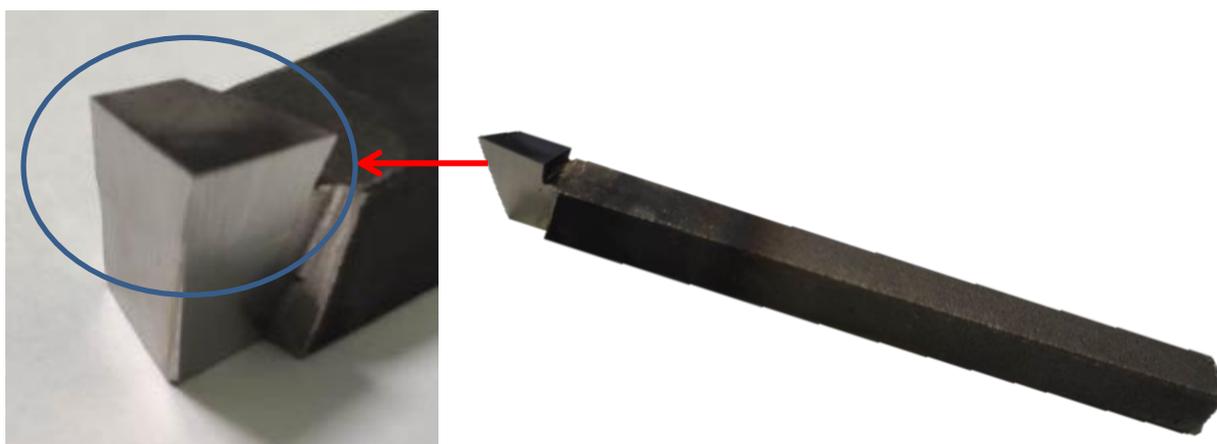


Рисунок 2.10 – Внешний вид резца с напайной пластиной из ГП-заготовки механолегированной смеси БРС Р6М5К5

Напайка производилась с минимальным перегревом для избегания изменения микроструктуры.

#### 2.6.5 Красностойкость

Важнейшей характеристикой БРС является красностойкость – способность материала сохранять высокую твердость после изотермической выдержки при повышенных температурах. Требования к красностойкости БРС представлены в ГОСТ 19265-73 и ГОСТ 28393-89 [7, 146]. В таблице 2.5 приведены температуры определения красностойкости для каждой из исследованных марок БРС.

Таблица 2.5 – Температура отжига для определения красностойкости [7, 146]

Марка БРС	10P6M5	P6M5K5	P12M3Φ2K8
Температура, °С	620	630	635

Согласно [7, 146] твердость определяли после отжига на воздухе в течение 4 ч при перечисленных температурах. Твердость должна быть не меньше 59 HRC [7, 146].

#### 2.7 Электроискровая обработка

Метод ЭИО и изготовленные электроды применяли для формирования покрытий на штамповой стали 5ХНМ.

Электроискровую обработку проводили на установках Alier-Metal 30 и Alier-Metal G53 (ООО «НПО «МЕТАЛЛ» - «SCINTI SRL», Россия - Молдова) на различных частотно-энергетических режимах, параметры которых представлены в таблице 2.6. Внешний вид установок показан на рисунке 2.11. Формирование поверхностного слоя осуществляли поочередным локальным воздействием импульсного разряда на все участки обрабатываемой поверхности, путем многократного прохождения анода (электрода) над одним и тем же участком катода (подложки).



Рисунок 2.11 – Внешний вид установок для ЭИО Alier 30 (а) и Alier G53 (б)

ЭИО осуществляли в среде аргона (99,995 %).

Таблица 2.6 – Режимы ЭИО образцов стали

режим	Установка	I, А	f, Гц	$\tau$ , мкс	E, Дж	$\sum E$ , Дж×мин	Период следования импульса $T=1/f$ , мкс
1	Alier 30 Metal*	170	1500	25	0,1	7,65	666,6(6)
2	Alier 30 Metal*	170	3000	25	0,1	15,30	333,3(3)
3	Alier G53 Metal	200	400	100	0,4	9,60	2500

\* - зависимый генератор

### 2.7.1 Исследование особенностей массопереноса

Кинетику массопереноса (удельную эрозию анода ( $\Delta A_i$ ) и удельный привес катода ( $\Delta K_i$ )) электродов на основе БРС и БРС с гетерофазной керамикой  $MoSi_2 - MoV - HfV_2$  определяли гравиметрическим методом на аналитических весах марки KERN 770 (KERN, Германия) с точностью  $10^{-5}$  г. Взвешивание анода и катода проводилось после 1 минуты обработки площади  $1 \text{ см}^2$ . Общая продолжительность обработки составила 10 мин.

Суммарную эрозию  $\Sigma\Delta A_i$  анода и суммарный привес катода  $\Sigma\Delta K_i$  определяли по формуле [147]:

$$\Sigma\Delta A_i = (\Delta A_1 + \Delta A_2 + \dots + \Delta A_{10}) \quad (2.1)$$

$$\Sigma\Delta K_i = (\Delta K_1 + \Delta K_2 + \dots + \Delta K_{10}) \quad (2.2)$$

где  $\Delta A_i$  – удельная эрозия анода за  $i$  минут обработки, г;

$\Delta K_i$  – удельный привес катода за  $i$  минут обработки, г.

Определение параметра ЭИО- коэффициента переноса ( $K_n$ , %), определяли по формуле:

$$K_n = \frac{\Sigma\Delta K_i}{\Sigma\Delta A_i} \times 100 \quad (2.3)$$

### 2.7.2 Оптическая профилометрия

Исследование топографии поверхности образцов с ЭИО покрытиями, проводили на оптическом профилометре WYKO NT 1100 (VEECO, США) № 42997-09 в Государственном реестре средств измерений, согласно «Методике выполнения измерений шероховатости и топографии поверхности на оптическом профилометре МВИ ШТПОП/08» (ФР.1.34.2010.08176). Внешний вид оптического профилометра показан на рисунке 2.12.

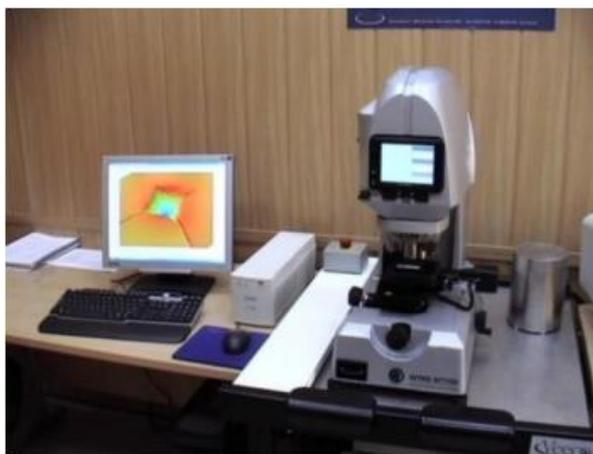


Рисунок 2.12 – Внешний вид оптического профилометра WYKO NT 1100 (VEECO, США)

Съемка проводилась на образцах с плоскопараллельными основаниями по 3 полям зрения с увеличением объектива Михельсона  $\times 5$  и линзы поля зрения (FOV)  $\times 1$  в режиме вертикальной сканирующей интерферометрии (Vertical Scanning Interferometry, VSI).

### 2.7.3 Определение твердости на нанотвердомере

Определение твердости ЭИО покрытий проводили на поперечных шлифах методом измерительного индентирования на нанотвердомере Nano-Hardness Tester (CSM Instruments Швейцария), № 45022-10 в Государственном реестре средств измерений (ГРСИ) согласно «Методике выполнения измерений твердости на нанотвердомере “NanoHardness Tester” (CSM Instruments, Швейцария). МВИ Тв/09» (ФР.1.28.2010.07810).

Твердость (Н) измеряли на воздухе с использованием алмазного индентора Берковича, значение твердости определяли согласно ГОСТ Р 8.748-2011 (ISO 14577):

$$H = \frac{P_{max}}{A_p} \quad (2.4)$$

где  $P_{max}$  – максимальная приложенная нагрузка, Н;

$A_p$  – площадь проекции опечатка – определяется из глубины максимального проникновения индентора  $h_{max}$ , м<sup>2</sup>.

### 2.7.4 Высокотемпературные трибологические испытания

Трибологические свойства покрытий, полученных методом ЭИО на штамповой стали 5ХНМ оценивали согласно международным стандартам ASTM G 99-959 и DIN 50324 по схеме pin-on-disk на высокотемпературной машине трения «High-temperature Tribometer» («CSM Instruments», Швейцария). В качестве контртела использовали шарик из стали 440С (аналог стали 95Х18). Испытания проводили при температуре 500 °С, при нагрузке 5Н, линейной скорости 10 см/с и длине пробега контртела 500 м. Зависимость коэффициента трения от длины пробега была определена при помощи программного обеспечения «InstrumX». Профиль дорожки износа исследовали на оптическом профилометре WYKO NT 1100.

Приведенный износ  $W$  (мм<sup>3</sup>/Н/м) рассчитывали по формуле:

$$W = \frac{S \times L}{H \times l} \quad (2.5)$$

где  $S$  – площадь сечения износа канавки, мм<sup>2</sup>;

$L$  – длина окружности, мм;

$H$  – нагрузка, Н;

$l$  – путь трения, м.

### 3 ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ БРС

Для определения оптимальных режимов получения диффузионно-легированной добавки, порошковых смесей БРС и режимов обработки распыленной БРС в ПЦМ для получения порошковых смесей композиционных дисперсного-упрочненных БРС необходимо всестороннее исследование данных процессов. Определить преимущества и недостатки тех или иных режимов можно при помощи исследования технологических свойств: текучести, насыпной плотности и гранулометрического состава. Важным является и исследование морфологии частиц получаемых смесей.

#### 3.1 Получение порошковой диффузионно-легированной добавки

Исходную смесь оксидов вольфрама  $WO_3$  и молибдена  $MoO_3$ , оксалата кобальта  $CoC_2O_4$  и железного порошка восстанавливали в потоке водорода при 800, 900 и 1000 °С в течение 60 мин. Для определения возможности восстановления данных смесей при перечисленных температурах были проведены исследования методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Данные исследования проводили в среде водорода с постепенным нагревом навески порошка до 1000 °С.

Результаты ДСК и ТГА показаны на рисунке 3.1.

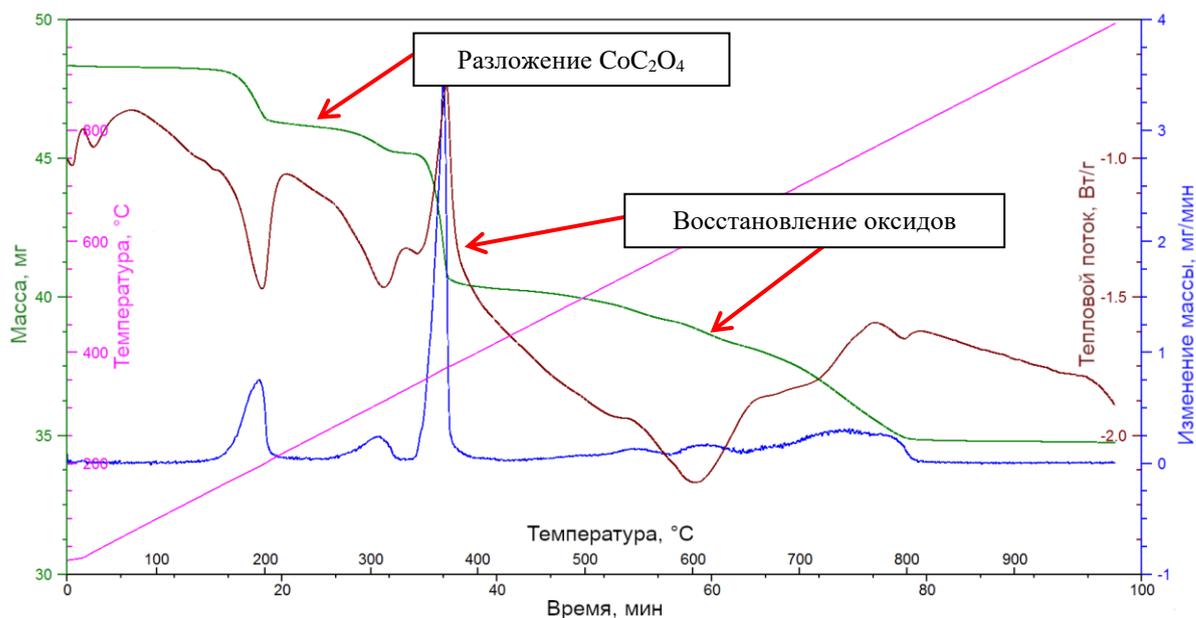


Рисунок 3.1 – Зависимость изменения массы порошковой навески смеси оксидов, оксалата и железного порошка, а также теплового потока от температуры нагрева в среде водорода

В ходе нагрева в среде водорода, как можно видеть из рисунка 3.1, происходит постепенное уменьшение массы навески с 48,32 до 34,74 г, что сопоставимо с теоретической

убылью массы при протекании процесса восстановления исходных компонентов. На первых этапах происходит разложение оксалата кобальта  $\text{CoC}_2\text{O}_4$  до оксида  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , который в свою очередь переходит в оксид  $\text{CoO}$  при 300 °С, с дальнейшим восстановлением до  $\text{Co}$  при температурах около 400 °С [148].

Триоксид молибдена восстанавливается до молибдена при достаточно низких температурах [114]. Так, оксид  $\text{MoO}_3$  начинает переход до двуокиси  $\text{MoO}_2$  уже с 450 °С, с дальнейшим восстановлением до металлического молибдена при нагреве до 500 °С и удалением остаточного кислорода при 750-800 °С [149].

Вольфрам также восстанавливается из триоксида вольфрама при относительно низких температурах, скорость и возможность восстановления зависят от удельной поверхности оксида вольфрама, эффективная минимальная температура восстановления 450 °С, с дальнейшей интенсификацией процесса с повышением температуры [149, 150].

Тем самым, исходя из результатов ТГА/ДСК, можно говорить о возможности полного восстановления смеси для получения диффузионно-легированной добавки уже при 800 °С. Повышение данной температуры может обеспечить ускорение диффузии между восстановленными металлами и частицами железного порошка [26].

Получаемые при 800, 900 и 1000 °С спеки восстановленных металлов и железа представляют собой металлическую губку, которая легко разрушается и измельчается до порошкового состояния. На рисунке 3.2 показаны РЭМ-изображения частиц измельченной губки, полученной восстановлением при 1000 °С. Исходная порошковая смесь засыпалась высотой 10 мм в стальную лодочку с углеродной обмазкой (которая выгорает в ходе высокотемпературной выдержки в печи) для предотвращения припекания восстановленной губки к стенкам лодочки. Продолжительность выдержки составило 60 мин.

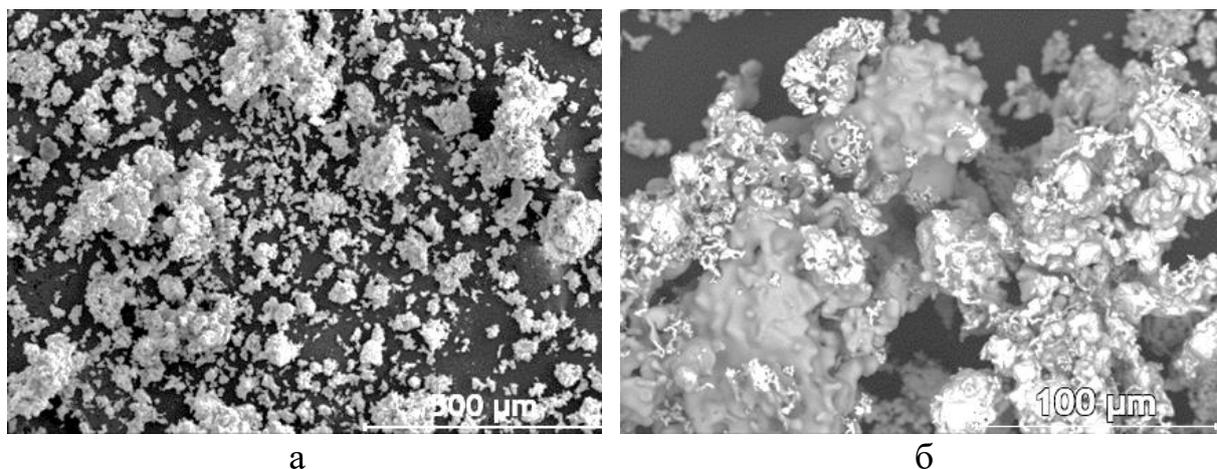


Рисунок 3.2 – РЭМ-изображения измельченной диффузионно-легированной добавки при приближении: а)  $\times 100$ , в режиме детектирования вторичных электронов; б)  $\times 500$ , в режиме детектирования обратно отраженных электронов

Как можно видеть на рисунке 3.2, морфология частиц губчатая, восстановленные металлы в большей степени восстанавливаются на частицах железа, что располагает к поверхностной и объемной диффузии между легирующими металлами и железом в процессе восстановления и выдержки при высокой температуре.

Для исследования однородности распределения легирующих восстановленных металлов в объеме восстановленного порошка была составлена карта распределения элементов, показанная на рисунке 3.3.

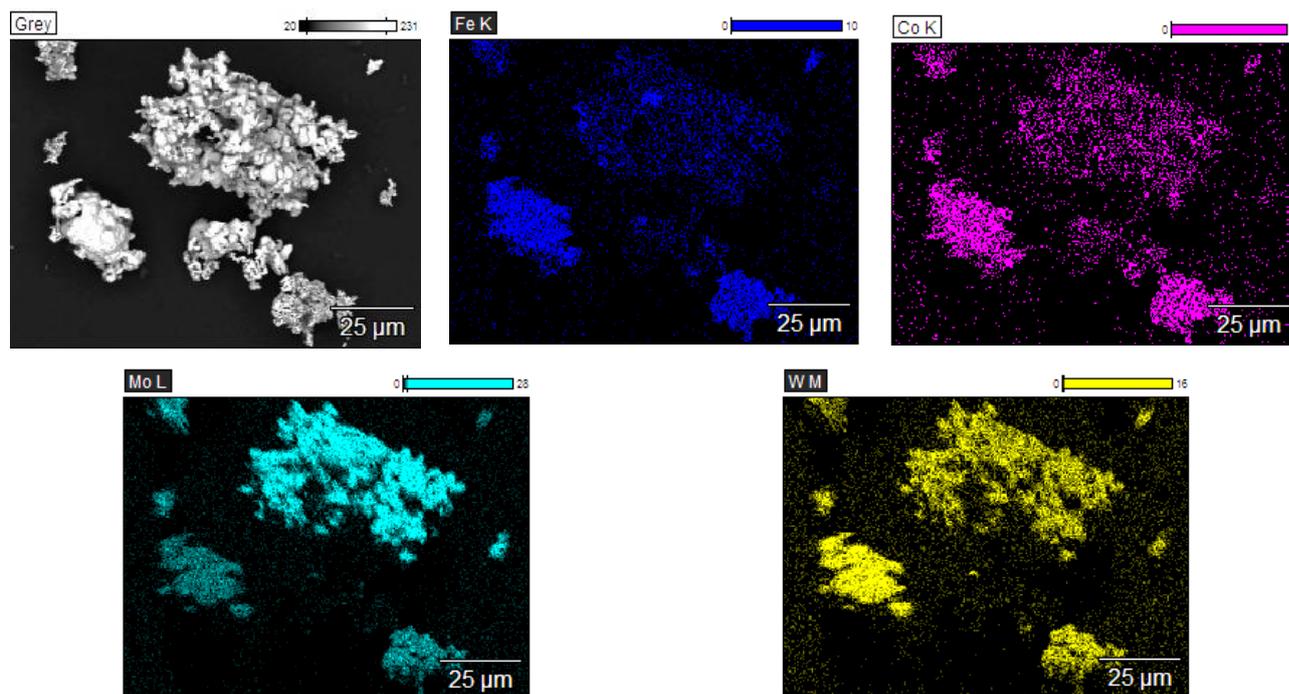


Рисунок 3.3 – Карта распределения элементов на частицах диффузионно-легирующей добавки

Для построения карты был выбран участок с типичными губчатыми частицами. Как видно по рисунку 3.3, введенные в виде оксидов вольфрам и молибден, и введенный в виде оксалата кобальт, достаточно равномерно распределены на поверхности частиц, полученных в результате измельчения. Большая гомогенность распределения элементов обеспечивается более тщательным смешиванием исходной порошковой смеси, а также более длительной выдержкой и высокой температурой восстановления. Можно говорить о том, что низкая температура восстановления может привести лишь к отдельному восстановлению оксидов и оксалата с их незначительным взаимодействием. Более высокие температуры восстановления могут привести к их комплексному восстановлению, с образованием различных соединений [26].

На рисунке 3.4 показаны изображения микроструктуры на шлифе частиц, полученные в

режиме детектирования обратно отраженных электронов.

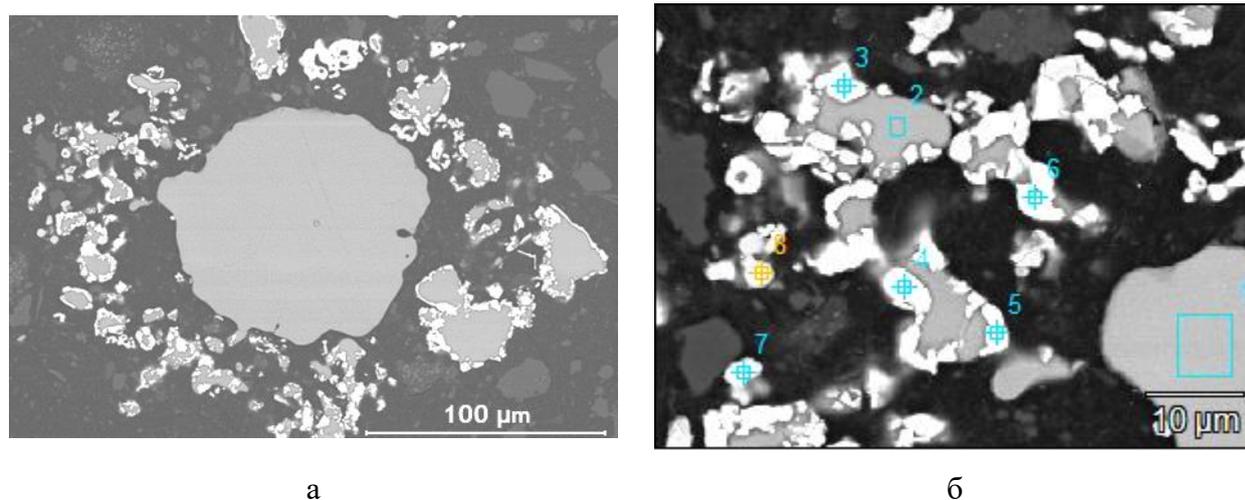


Рисунок 3.4 – РЭМ-изображения микроструктуры частиц диффузионно-легированной добавки

Из рисунка 3.4 видно, что более тяжелые легирующие элементы – вольфрам и молибден восстанавливаются и концентрируются на поверхности частиц железного порошка. Для более подробного анализа был проведен микроанализ отдельных пронумерованных областей частиц, показанных на рисунке 3.4, б. Результаты представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Результаты ЭДС-анализа (рис. 3.4, б)

Участок, №	Fe	Co	Mo	W
	Содержание, %			
1	72,2	-	4,4	23,4
2	68,6	5,0	5,6	20,8
3	31,4	2,9	7,2	58,4
4	35,0	2,3	10,9	51,8
5	33,2	1,4	7,4	58,0
6	31,9	1,9	7,9	58,3
7	1,3	1,0	91,7	6,0
8	1,1	0,2	89,9	8,8

Как можно видеть из таблицы 3.1, помимо поверхностной диффузии, происходит и объемная диффузия восстановленных элементов в железные частицы, выражающаяся в их присутствии практически во всех исследованных точках и областях. РФА диффузионно-легированного порошка выявил следующие фазы:  $\alpha$ -Fe, карбид  $M_6C$ , свободный углерод и большое количество различных твердых растворов, которые образуют между собой данные элементы [151, 152]. Образование карбидов и углерода связано с тем, что лодочки, в которых восстанавливаются исходные смеси, обмазываются графитом для предотвращения припекания

губки к стенкам лодочки. По результатам работ было получено ноу-хау «Способ получения диффузионно-легированной смеси на основе железа, содержащей вольфрам, молибден, кобальт и карбид тантала» (Приложение А).

### 3.2 Получение порошковой смеси с диффузионно-легированной добавкой

Полученная диффузионно-легированная добавка далее была смешана с порошками железа, феррованадия, хрома и сажи в гранулятор-смесителе ОВП-020К01 а также в ШВМ. Состав полученной порошковой смеси соответствовал составу БРС марки Р6М5К5. Смешанная порошковая смесь показана на рисунке 3.5.

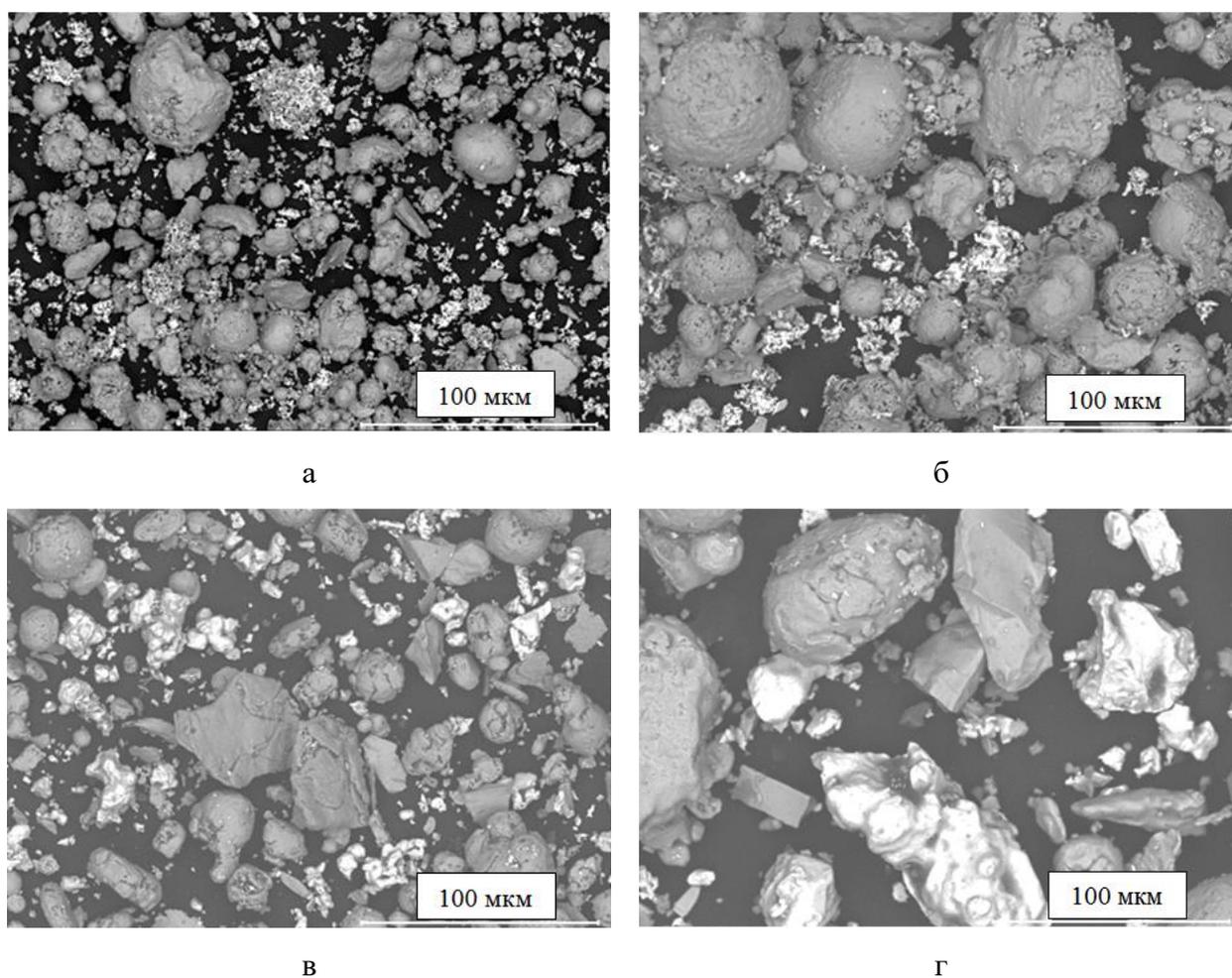


Рисунок 3.5 – РЭМ-изображения порошковых смесей БРС Р6М5К5 с диффузионно-легированной добавкой после смешивания в смесителе ОВП 020К01 (а и б) и в ШВМ (в и г)

На рисунке 3.5 видно, что частицы порошковой смеси разнородны по своей морфологии: частицы железного порошка по форме сферические или близкие к сферической (равноосные),

диффузионно-легированная добавка представлена частицами губчатой формы, частицы феррованадия имеют осколочную форму, поскольку порошок был получен измельчением кусков ферросплава, частицы сажи намазаны на остальные частицы.

Было проведено исследование одного из наиболее важных характеристик, определяющих технологические свойства порошков и влияющие в дальнейшем на образование микроструктуры – гранулометрического состава. На рисунке 3.6 показаны графики, описывающие гранулометрические составы порошковой смеси БРС Р6М5К5 с диффузионно-легированной добавкой после смешивания в смесителе ОВП-020К01 и ШВМ.

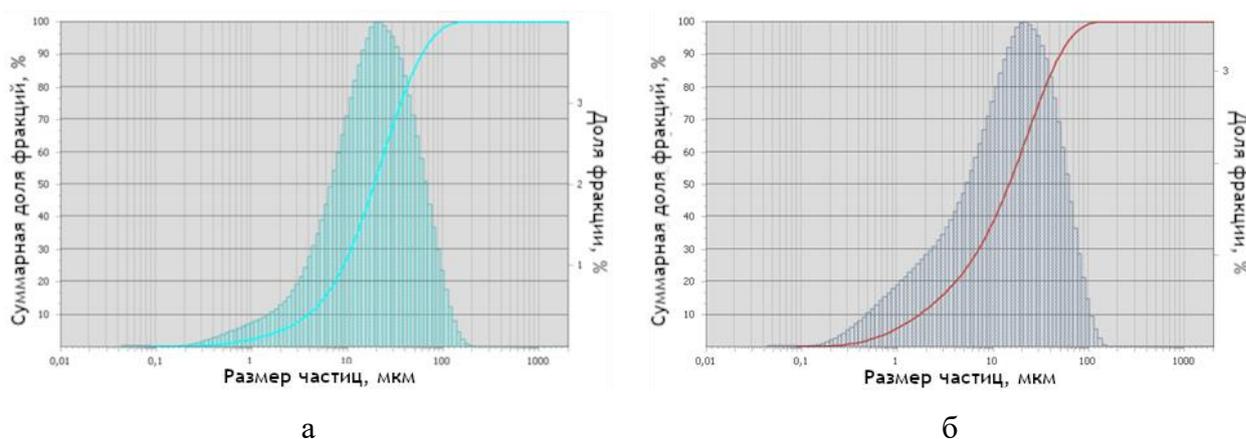


Рисунок 3.6 – Гранулометрический состав порошковой смеси БРС Р6М5К5 с диффузионно-легированной добавкой: а) полученная в смесителе ОВП 020К01 и б) в ШВМ

Из рисунка 3.6 можно видеть, что порошковые смеси монофракционные, основной диапазон размера частиц для смеси, полученный в ОВП 020К01 составляет 1 – 110 мкм, квантиль распределения D50 составила 19 мкм, средний размер частиц 26 мкм. Основная фракция порошковой смеси 10 – 30 мкм. Полученная смешением в ШВМ смесь распределена основном в диапазоне 1 – 100 мкм, фракцией 3 – 40 мкм, D50 составил 14 мкм, средний размер частиц 21 мкм.

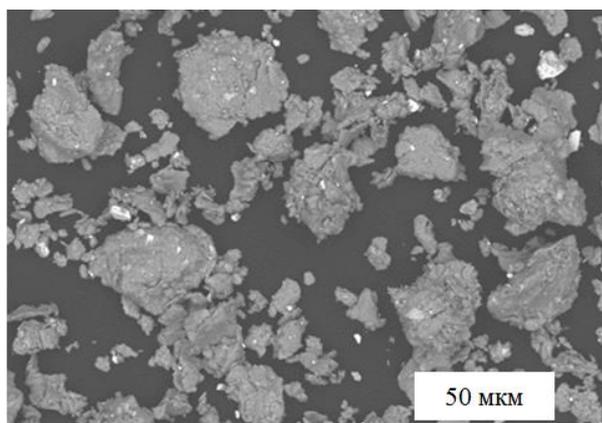
При определении текучести было выявлено отсутствие текучести у порошковой смеси, что связано со сложной морфологией порошковых частиц и высокой долей мелкодисперсной фракции [25]. Данные особенности также привели к низкой насыпной плотности, которая составила 2,8 г/см<sup>3</sup> для смеси, полученной в смесителе и 2,6 г/см<sup>3</sup> для смеси из ШВМ.

В условиях ПАО «Северсталь» была получена опытная партия порошковой смеси БРС Р6М5К5 с диффузионно-легированной добавкой смешиванием компонентов смеси в двухконусном смесителе с дальнейшей классификацией и усреднением. Полученная порошковая смесь характеризовалась следующими свойствами: текучесть 40,95 сек, насыпная плотность 3,1 г/см<sup>3</sup>, плотность заготовки, спрессованной при 700 МПа – 6,85 г/см<sup>3</sup> и прочность

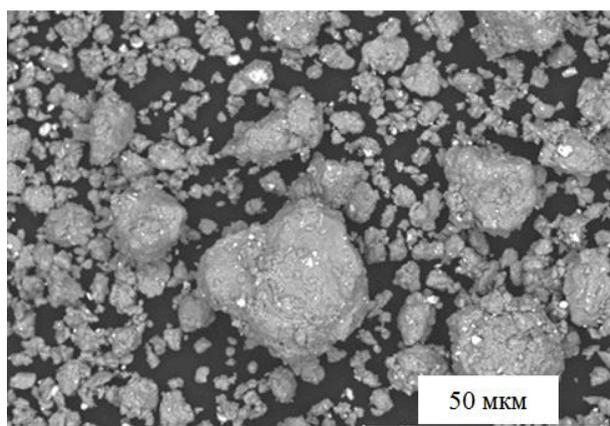
20 МПа (Приложение Б).

### 3.3 Получение порошковой смеси обработкой в ПЦМ

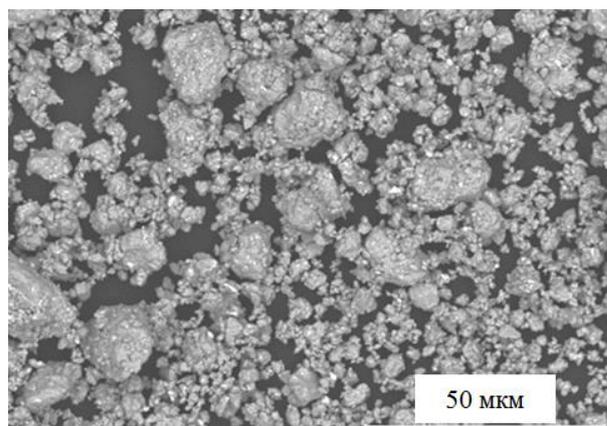
Получение порошковой смеси БРС марки Р6М5К5 было проведено в ПЦМ Активатор 4М при продолжительности 15, 30 и 45 мин для определения оптимальной длительности обработки. Изменение морфологии частиц можно отследить по рисунку 3.7.



а



б



в

Рисунок 3.7 – РЭМ-изображения механолегируемых порошковых смесей БРС Р6М5К5 после обработки в ПЦМ при: а) 15 мин; б) 30 мин; в) 45 мин

Из приведенных на рисунке 3.7 изображений можно видеть, что частицы изменяются следующим образом: при длительности обработки в ПЦМ 15 мин некоторые частицы приобретают пластинчатую и осколочную форму, легирующие элементы измельчены, местами налипли на частицы железа, но также видны отдельные свободные частицы. После обработки в течение 30 мин наблюдается образование более округлых частиц, пластинчатых частиц практически нет, а легирующие элементы налипают на частицы железа или внедряются в них.

Обработка при 45 мин приводит как к значительному измельчению, так и к образованию большего числа агломератов.

Были получены порошковые смеси БРС марок 10P6M5 и P12M3Ф2K8 обработкой в ПЦМ при 30 мин как наиболее оптимальной продолжительности обработки. На рисунках 3.8 и 3.9 показаны изображения данных смесей, полученные в режиме детектирования обратно отраженных электронов.

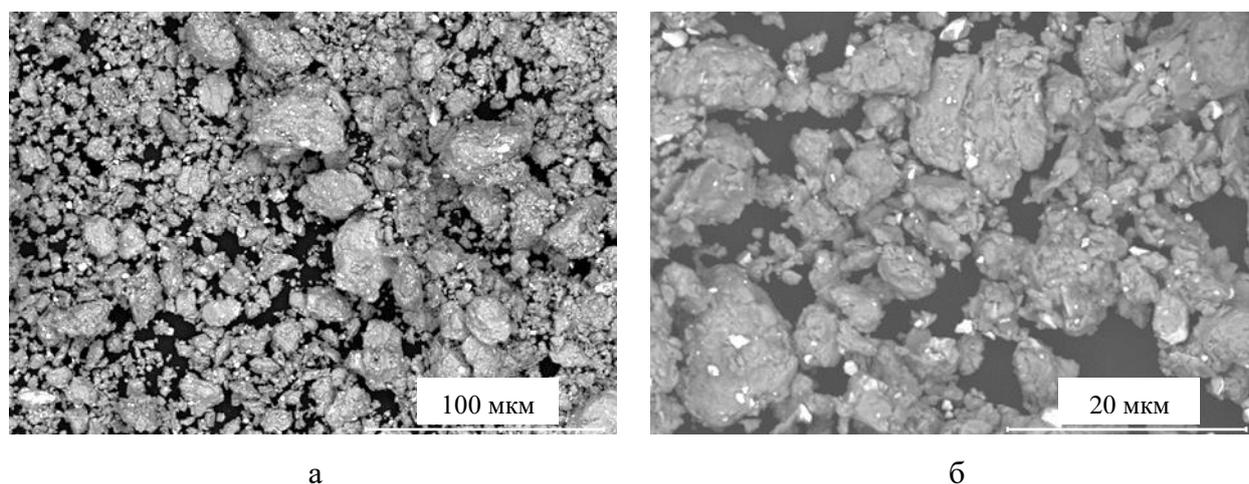


Рисунок 3.8 – РЭМ-изображения порошковой смеси БРС 10P6M5

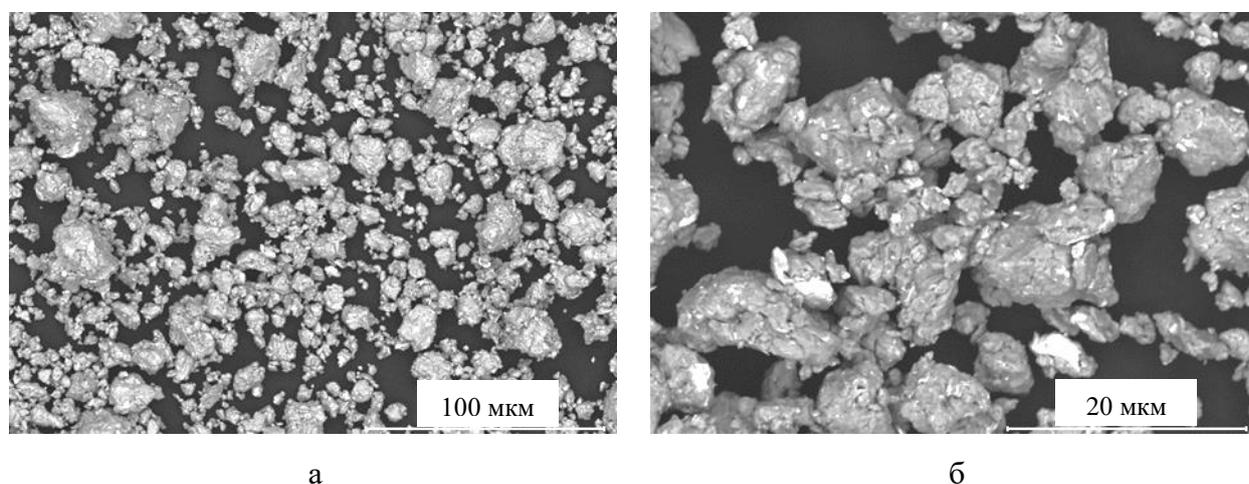


Рисунок 3.9 – РЭМ-изображения порошковой смеси БРС P12M3Ф2K8

Из приведенных рисунков видно, что морфология полученных порошковых смесей достаточно схожа вне зависимости от получаемой марки стали. Во всех случаях наблюдается присутствие частиц различных размеров: от 2 - 3 до 10 – 30 мкм, чья форма деформирована в результате обработки в ПЦМ, мелкие частицы слипаются друг с другом, образуя агломераты, а также намазываются на более крупные. Благодаря контрасту можно видеть, что более тяжелые легирующие металлы налипают и внедряются в мягкие частицы железа.

Насыпная плотность порошковой смеси БРС 10P6M5 составила 3,0 г/см<sup>3</sup>, P12M3Ф2K8 –

3,3 г/см<sup>3</sup>. Обе порошковые смеси не текли.

На рисунках 3.10, 3.11 и 3.12 показаны РЭМ-изображения шлифов порошковых смесей. Изображения были получены в режиме детектирования обратно отраженных электронов при приближении ×1000. Результаты элементного микроанализа анализа шлифов показаны на таблицах 3.2, 3.3 и 3.4.

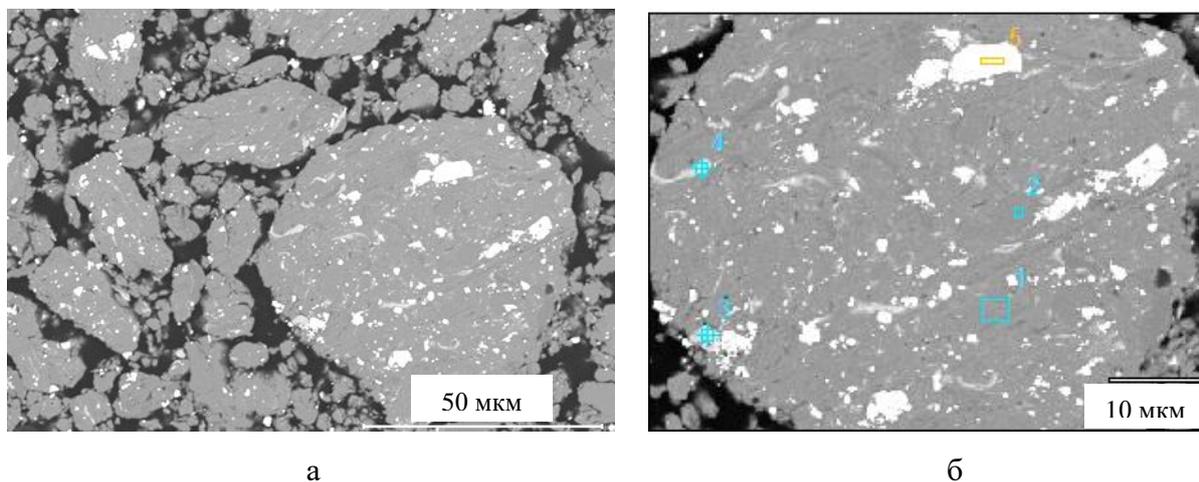


Рисунок 3.10 – РЭМ-снимок шлифа порошковой смеси 10P6M5

Таблица 3.2 – Результаты ЭДС анализа (рис 3.10, б)

Участок, №	Si	V	Mn	Fe	Mo	W
	Содержание, ат. %					
1	-	4,8		91,7	3,5	-
2	1,9	50,5	2,7	44,2	-	0,7
3	-	-	-	5,0	95,0	-
4	-	-	-	6,0	94,0	-
5	-	-	-	-	-	100,0

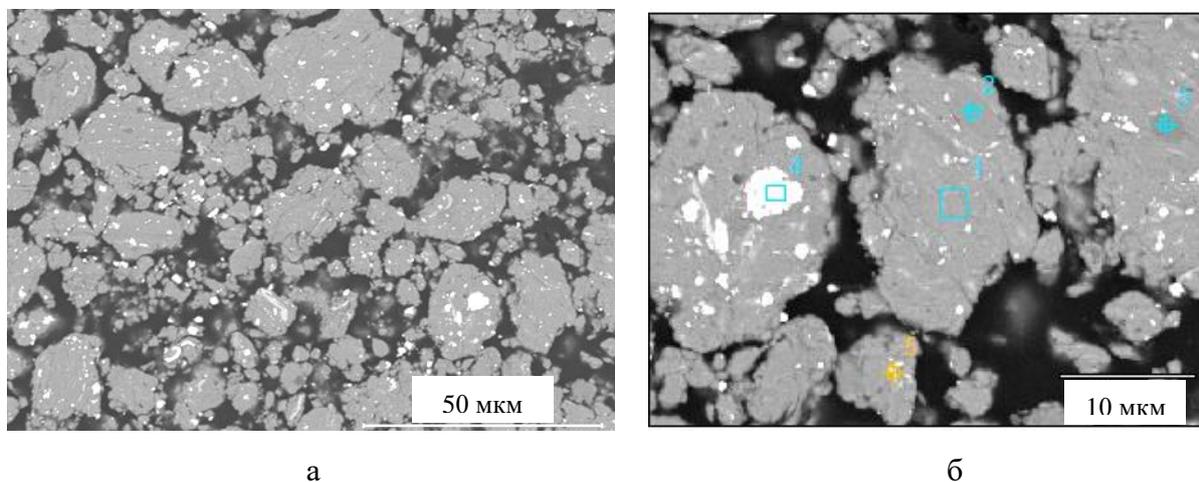


Рисунок 3.11 – РЭМ-снимок шлифа порошковой смеси P6M5K5

Таблица 3.3 – Результаты ЭДС-анализа (рис 3.11, б)

Участок, №	V	Cr	Fe	Co	Mo	W
	Содержание, ат. %					
1	-	7,5	89,2	-	3,3	-
2	49,6	1,7	43,9	-	-	4,9
3	-	96,0	1,9	2,1	-	-
4	-	-	3,8	-	-	96,2
5	-	-	25,2	-	74,8	-

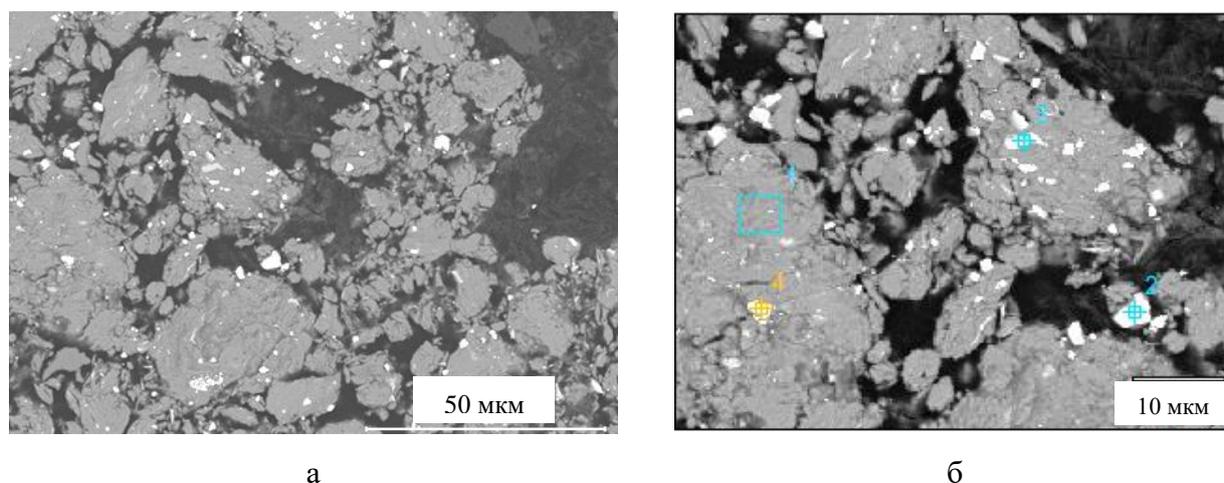


Рисунок 3.12 – РЭМ-снимок шлифа порошковой смеси P12M3Ф2К8

Таблица 3.4 – Результаты ЭДС-анализа (рис. 3.12)

Участок, №	Cr	Fe	Co	Mo	W
	Содержание, ат. %				
1	0,5	97,3	0,9	1,2	0,1
2	-	11,0	-	0,0	89,0
3	-	9,2	-	90,8	0,0
4	-	26,5	-	2,2	71,2

Из приведенных рисунков можно видеть, что легирующие элементы, главным образом, вольфрам и молибден, которые легко определить по контрасту на изображениях. Они достаточно однородно распределены в объеме частиц порошка.

Поскольку частицы порошковых смесей, полученных обработкой в ПЦМ Активатор 4М имели схожую морфологию вне зависимости от состава, то говорить о влиянии морфологии на технологические свойства можно обобщенно по отношению ко всем смесям. Форма близкая к

округлой, с достаточной шероховатостью способствует худшей текучести и насыпной плотности из-за высокого межчастичного трения [25].

Порошковые смеси, полученные данным методом, вне зависимости от длительности обработки в ПЦМ и марки стали не текут. Потому оценка влияния длительности обработки в ПЦМ производилось через определение насыпной плотности и гранулометрического состава. Так, порошковая смесь БРС Р6М5К5, полученная обработкой в ПЦМ в течение 15 мин имела насыпную плотность  $2,5 \text{ г/см}^3$ ; при 30 мин –  $2,8 \text{ г/см}^3$ ; при 45 мин –  $3,1 \text{ г/см}^3$ .

На рисунке 3.14 показаны графики, описывающие гранулометрический состав данных порошковых смесей.

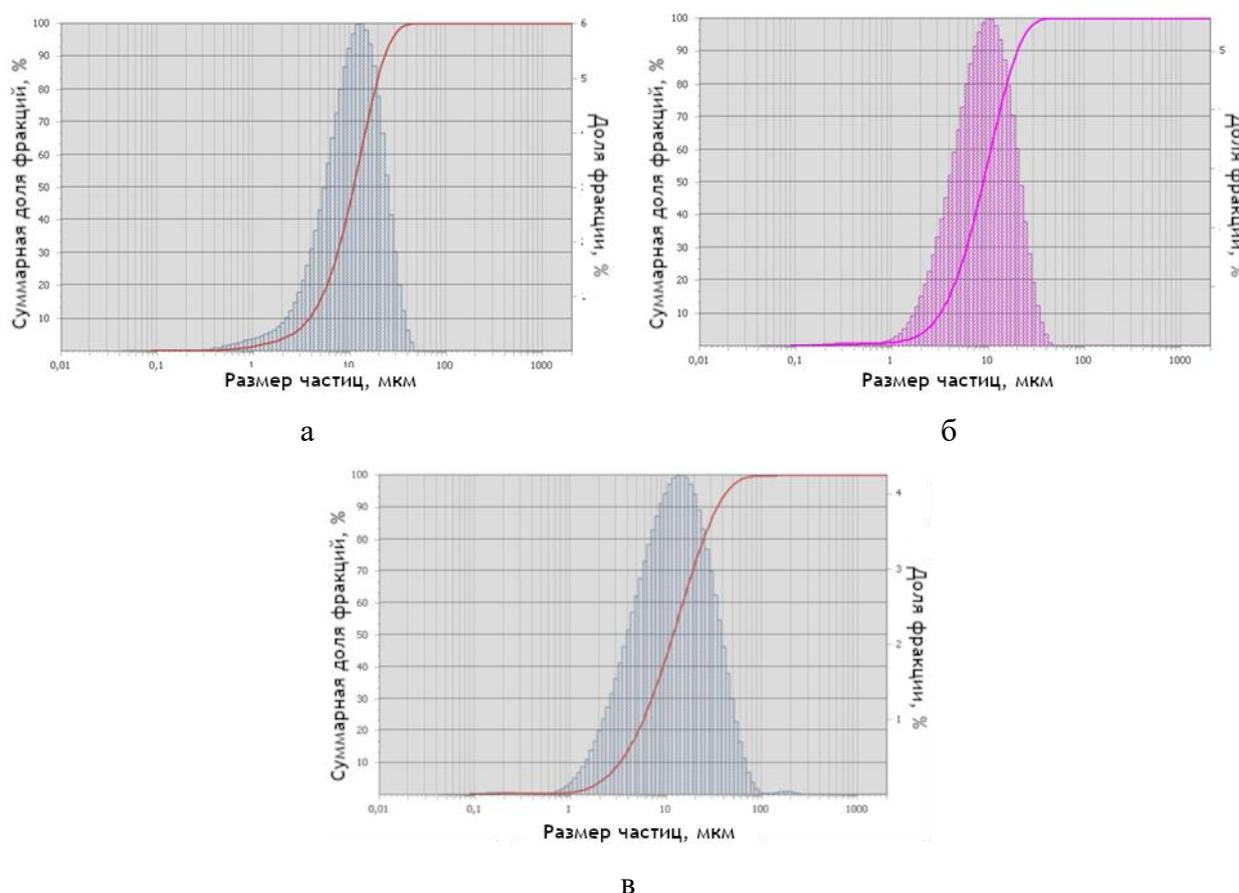


Рисунок 3.13 – Гранулометрический состав порошковых смесей БРС Р6М5К5, полученных обработкой в ПЦМ в течение: а) 15 мин; б) 30 мин; в) 45 мин

Из рисунка 3.13 видно, что вне зависимости от длительности обработки в ПЦМ порошковых смесей БРС Р6М5К5, во всех случаях образуется гранулометрический состав с одномодальным распределением. Диапазон основной фракции при 15 мин 6 – 20 мкм, со средним размером частиц 12 мкм и  $D_{50} = 11 \text{ мкм}$ ; при 30 мин 3 – 20 мкм со средним размером частиц 10 мкм и  $D_{50} = 9 \text{ мкм}$ ; при 45 мин 4 – 30 мкм со средним размером частиц 16 мкм и  $D_{50} = 12 \text{ мкм}$ .

На основе полученных результатов, можно утверждать, что обработка в ПЦМ при длительности 30 мин является более оптимальной, поскольку в данном случае наблюдается образование наиболее мелкозернистой порошковой смеси. При обработке 15 мин частицы порошковой смеси измельчаются в меньшей степени, а при 45 мин наблюдается значительный рост среднего размера частиц, что связано с более активным образованием агломератов. Меньший размер частиц, несмотря на ухудшение текучести и насыпной плотности, необходим для получения мелкозернистой микроструктуры и для интенсификации процессов спекания, что может вызвать эффект активированного спекания за счёт высокой удельной поверхности частиц [153].

Средний размер частиц при более длительной выдержке в ПЦМ не уменьшается, поскольку с уменьшением размера возрастает прочность самих частиц и, соответственно, возрастает и работа, необходимая для их разрушения. Это связано с тем, что уменьшение размера частиц снижает степень их дефектности, и при определенном минимальном размере возможен переход от хрупкого разрушения к вязкому разрушению [106]. В результате, вместо дальнейшего уменьшения размера частиц порошковой смеси происходит образование агломератов.

На рисунке 3.14 показаны графики, описывающие гранулометрический состав порошковых смеси БРС 10Р6М5 и Р12М3Ф2К8, полученных при помощи обработки в ПЦМ в течение 30 мин.

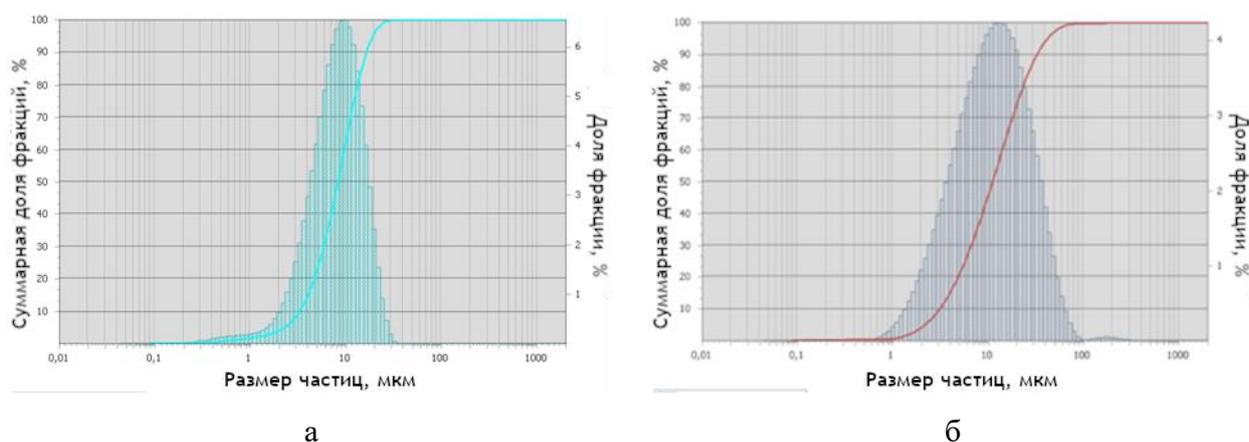


Рисунок 3.14 – Гранулометрический состав порошковой смеси БРС:  
а) 10Р6М5; б) Р12М3Ф2К8

Гранулометрический состав порошковых смесей БРС марки 10Р6М5 и Р12М3Ф2К8, как можно видеть из рисунка 3.15, также представлены одной основной фракцией: для 10Р6М5 средний диапазон 2 – 20 мкм, средний размер 9 мкм; для Р12М3Ф2К8 2 – 40 мкм, средний размер 15 мкм. Чуть больший средний размер в случае с БРС Р12М3Ф2К8, тем самым,

объясняется высоким содержанием вольфрама, который образуя имеет высокую твердость и хуже измельчается. Можно утверждать об аналогичности гранулометрического состава после обработки в ПЦМ в течение 30 мин по отношению ко всем полученным маркам БРС.

Рентгеноструктурный фазовый анализ на образцах порошковых смесей Р6М5К5 выявил следующие фазы:  $\alpha$ -железо, молибден и карбид вольфрама WC вне зависимости от времени обработки в ПЦМ. Результаты представлены на рисунке 3.15.

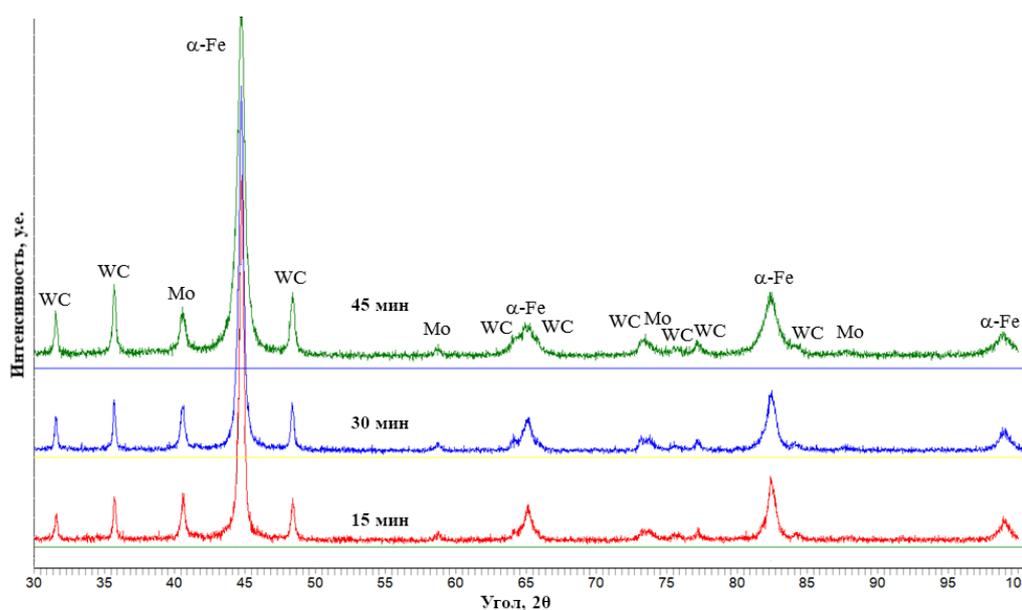


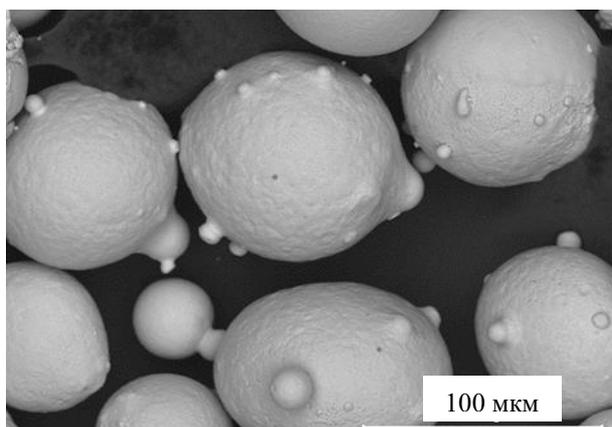
Рисунок 3.15 – Дифрактограмма порошковых смесей, полученных обработкой в ПЦМ при 15, 30 и 45 мин

Образование карбида вольфрама связано с тем, что вольфрам является наиболее карбидообразующим элементов в исходной смеси, а не ванадий, находящийся в виде ферросплава [154]. Фаза  $\alpha$ -Fe представляет собой твердый раствор на основе железа, в котором растворены легирующие элементы.

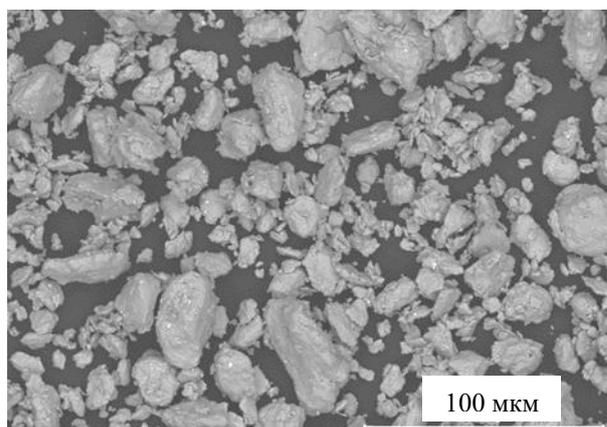
Тем самым можно говорить о том, что порошковые смеси, полученные обработкой в ПЦМ представляют собой механолегированные смеси. По результатам экспериментальных исследований, был разработан способ получения порошка быстрорежущей стали механическим легированием, Патент РФ № 2799363 от 10.06.2022, Бюллетень изобретения № 19 от 05.07.2023 (Приложение В).

#### 3.4 Обработка распыленной порошковой БРС

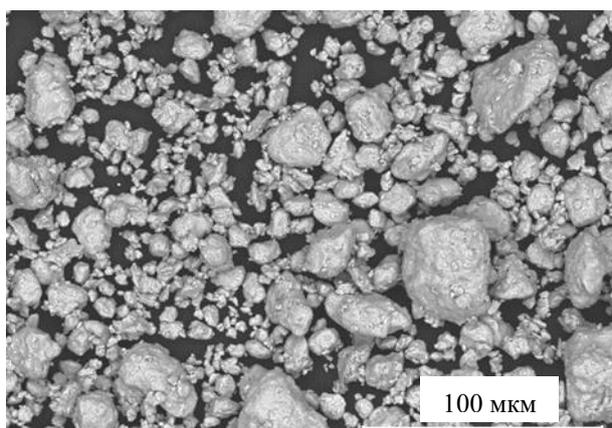
Порошки распыленной БРС марки 10Р6М5 и Р12М3Ф2К8 были подвергнуты обработке в ПЦМ Активатор-4М. На рисунке 3.16 показаны РЭМ-изображения исходного порошка 10Р6М5 до и после 15, 30 и 45 мин обработки в ПЦМ.



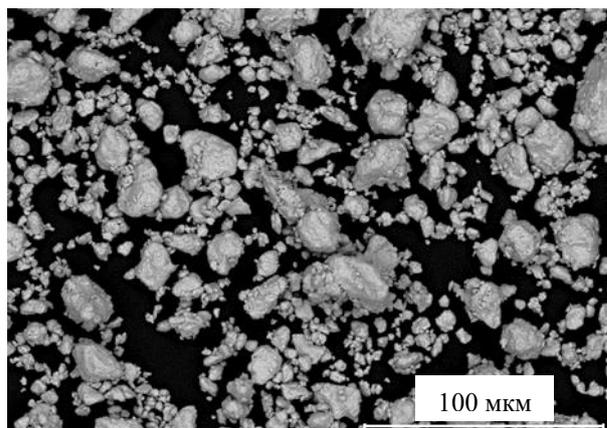
а



б



в



г

Рисунок 3.16 – РЭМ-изображения распыленного порошка БРС 10Р6М5 до (а) и после обработки в ПЦМ при: б) 15 мин; в) 30 и г) 45 мин

Из рисунка 3.16 видно, что крупные частицы распыленного порошка измельчаются, и происходит заметное изменение их морфологии. Обработка в ПЦМ в течение 15 мин приводит к образованию более вытянутой формы частиц, с повышением длительности обработки в ПЦМ частицы приобретают более равноосную форму и измельчаются в большей степени.

Аналогичной обработке был подвергнут распыленный порошок БРС Р12М3Ф2К8 при 30 мин. Изображения частиц порошка показаны на рисунке 3.17.

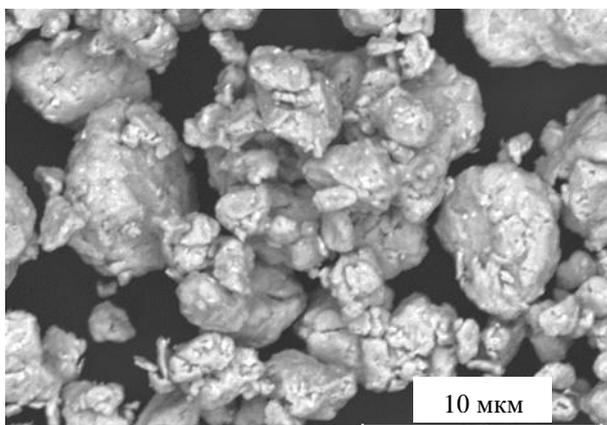
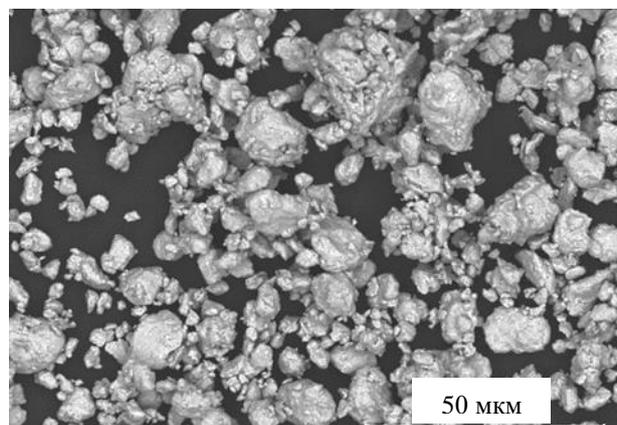


Рисунок 3.17 – РЭМ-изображения порошка БРС Р12М3Ф2К8, обработанного в ПЦМ

Видно, что конечная морфология частиц в результате обработки в ПЦМ как в случае с распыленным порошком стали 10P6M5, так и в случае с P12M3Ф2K8 практически одинакова: деформированные частицы по форме близки к сферической. Размер частиц составляет от нескольких мкм до 20 – 30 мкм.

Исследованы технологические свойства и гранулометрический состав обработанных в ПЦМ распыленных порошков БРС 10P6M5. При длительности обработки в ПЦМ 15, 30 и 45 мин насыпная плотность составила 3,2, 3,4 и 3,3 г/см<sup>3</sup> соответственно. Порошки не текли. Для сравнения распыленный порошок БРС 10P6M5 в исходном состоянии имеет насыпную плотность 4,6 г/см<sup>3</sup> и текучесть 15,4 сек.

Насыпная плотность P12M3Ф2K8 до обработки в ПЦМ в исходном состоянии составляла 4,9 г/см<sup>3</sup> (текучесть 16,80 сек), а после обработки 3,6 г/см<sup>3</sup> (порошок не течет).

На рисунке 3.18 показаны графики, описывающие гранулометрический состав исходного распыленного порошка БРС 10P6M5, а также порошка после обработки в ПЦМ в течение 15, 30 и 45 мин.

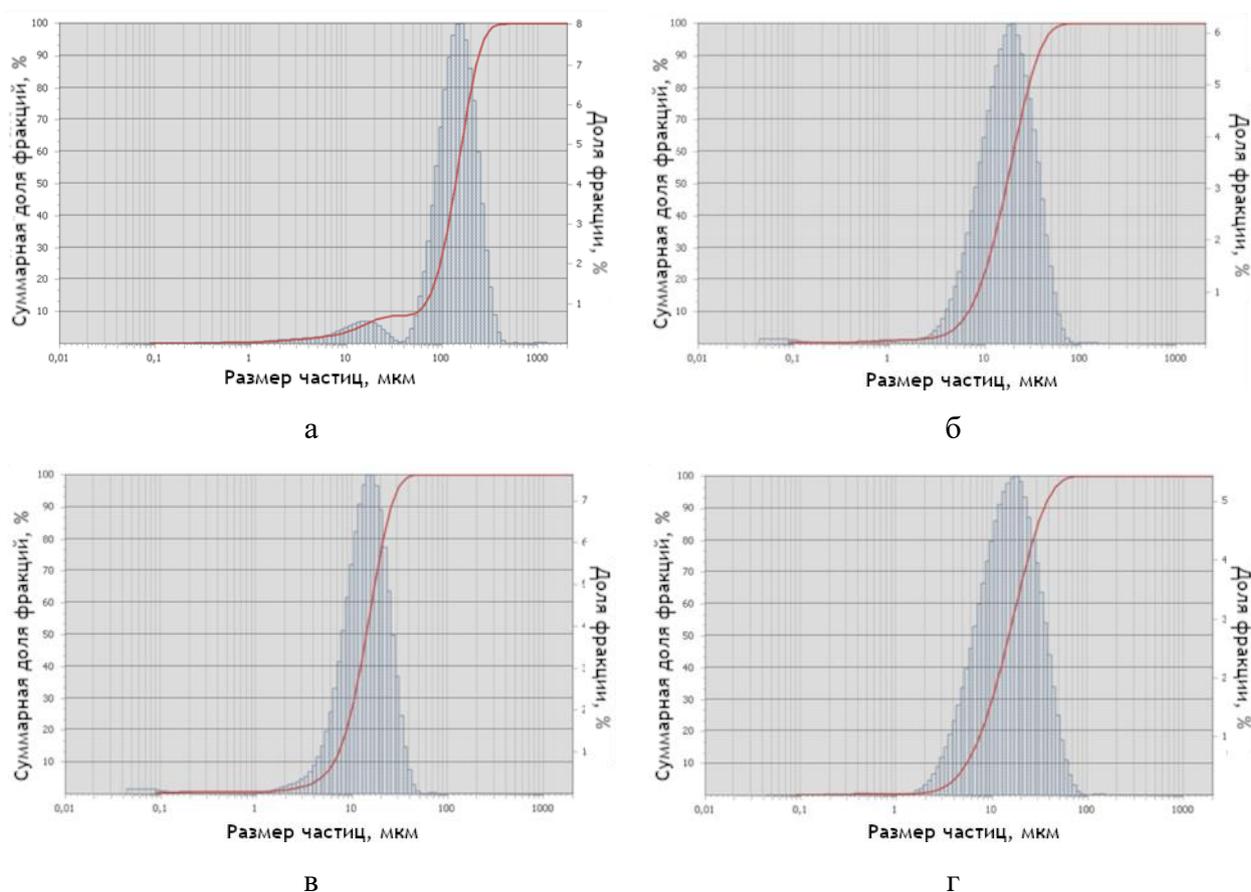


Рисунок 3.18 – Гранулометрический состав распыленного порошка БРС 10P6M5 до (а) и после 15 (б), 30 (в) и 45 (г) мин обработки в ПЦМ Активатор-4М

Как можно видеть из рисунка 3.18, исходный распыленный порошок бифракционен, одна фракция приходится на диапазон 2 – 30 мкм, второй на 50 – 300 мкм. Средний размер частиц

144 мкм,  $D_{50} = 137$  мкм. Порошки после обработки в ПЦМ монофракционные, основной пик в среднем приходится на 10 – 20 мкм. Средний размер у порошка, обработанного в ПЦМ при 15, 30 и 45 мин составляет 19, 15 и 18 мкм, с квантилем распределения  $D_{50}$  17, 14 и 15 мкм соответственно.

Выявлено, что исходный крупный порошок, состоящий из двух основных фракций, после 15 мин обработки в ПЦМ представляет достаточно узкофракционный мелкогазмерный порошок. Минимальный размер частиц наблюдается при 30 мин обработки, с увеличением продолжительности до 45 мин, наблюдается рост среднего размера частиц из-за образования агломератов.

На рисунке 3.19 показаны РЭМ-изображения шлифов частиц порошка 10P6M5 до и после обработки в ПЦМ в течение 30 мин.

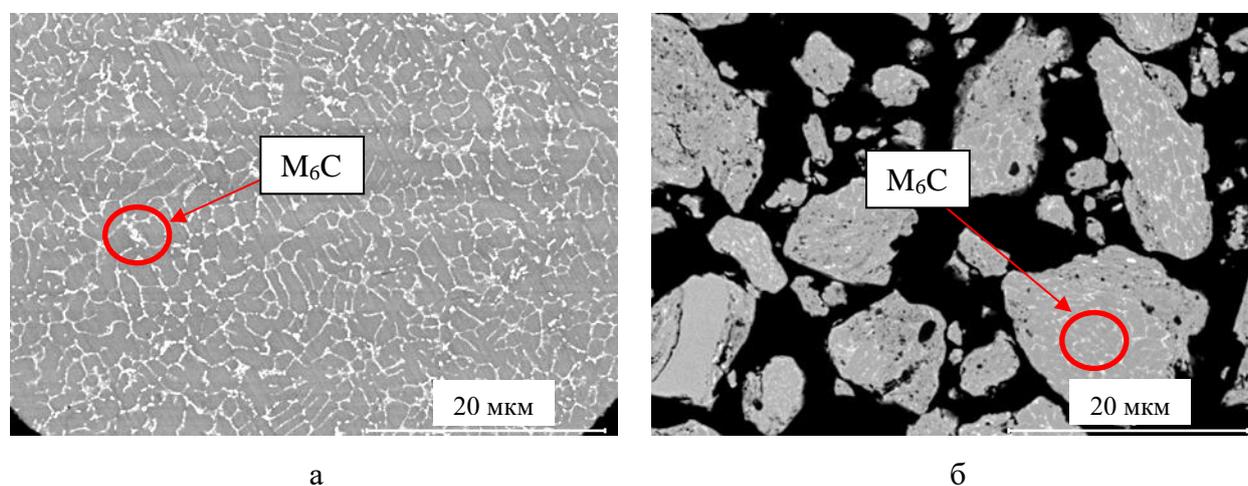


Рисунок 3.19 – РЭМ-изображения порошка БРС 10P6M5 до (а) и после (б) обработки в ПЦМ

Из рисунка 3.19 видно, что четкая ячеистая карбидная фаза, становится тоньше, деформируясь в результате обработки.

По данным РФА в БРС 10P6M5 как до, так и после обработки в ПЦМ наблюдается единственная фаза –  $\alpha$ -железо (твердый раствор на основе железа, в котором растворены легирующие элементы), что объясняется высокой гомогенностью распределения легирующих элементов и их высокой дисперсностью.

### 3.5 Получение порошковых смесей композиционных БРС с упрочняющими добавками

Получение порошковых смесей композиционной БРС и распыленных порошков производилось в ПЦМ Активатор-4М. В качестве упрочняющих добавок использовали соединения: карбид бора  $B_4C$ , карбид ванадия  $VC$ , карбид титана  $TiC$  и гетерофазная керамика  $MoSi_2-MoB-HfV_2$ . Режим проведения смешивания порошковых смесей БРС с упрочняющими

добавками в ПЦМ был аналогичен режиму 30-минутной обработки для смесей и порошков БРС лишь с той разницей, что в исходную смесь вводилось определенное количество упрочняющей добавки.

Проведено упрочнение механолегированных порошковых смесей марок БРС 10P6M5, P6M5K5 и распыленного порошка 10P6M5 дисперсными добавками обработкой в ПЦМ. В таблице 3.5 представлены вид и количество введенных упрочняющих добавок.

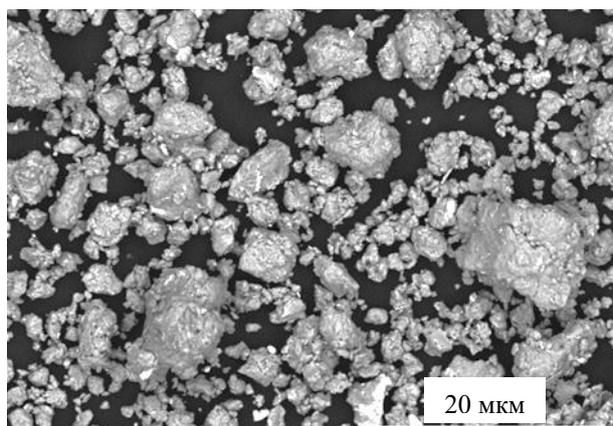
Таблица 3.5 – Вид и количество упрочняющей добавки в композиционных дисперсно-упрочненных смесях порошковой БРС

Порошок/смесь	В <sub>4</sub> С, %		VC, %		TiC, %		MoSi <sub>2</sub> -MoB-HfB <sub>2</sub> , %	
	0,5	1	1	3	1	3	1	3
10P6M5 (распыленный)	+	+	+	+	+	+	-	-
10P6M5 (смесь)	+	+	+	+	+	+	-	-
P6M5K5 (смесь)	+	+	+	+	-	-	-	+

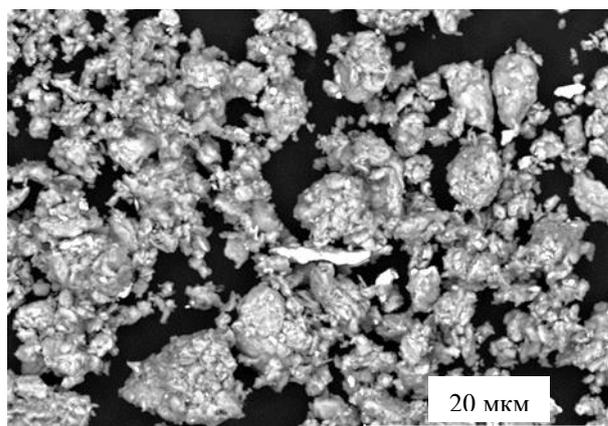
Как видно из таблицы 3.5, перечисленные упрочняющие добавки вводили не во все марки БРС, что связано с нецелесообразностью их дальнейшего применения по различным причинам, о которых будет доложено в последующем.

Введение перечисленных упрочняющих дисперсных частиц при различных концентрациях связано с плотностью соединений, а также с особенностями их взаимодействия с самой БРС. Карбид бора В<sub>4</sub>С не только упрочняет сталь, но и активно взаимодействует с ней [155, 156], являясь источником избыточного количества углерода и бора, что в результате снижает температуру солидуса и приводит к образованию боридов. Карбид ванадия VC содержится в БРС в значительном количестве [21], при его введении необходимо учитывать, что несмотря на повышения износостойкости и твердости, он может и понижать шлифуемость стали. Карбид титана TiC также часто применяется в качестве упрочнителя по отношению к БРС в схожих количествах с целью увеличения износостойкости [87, 109]. Гетерофазная керамика MoSi<sub>2</sub>-MoB-HfB<sub>2</sub> не является типичным упрочнителем, однако её введение может привести к понижению температуры солидуса, за счет чего возможно достижение высокой плотности при спекании при пониженных температурах, а также к образованию боридов [155, 156]. При этом частицы на основе гафния могут выступить в качестве дисперсного упрочнителя.

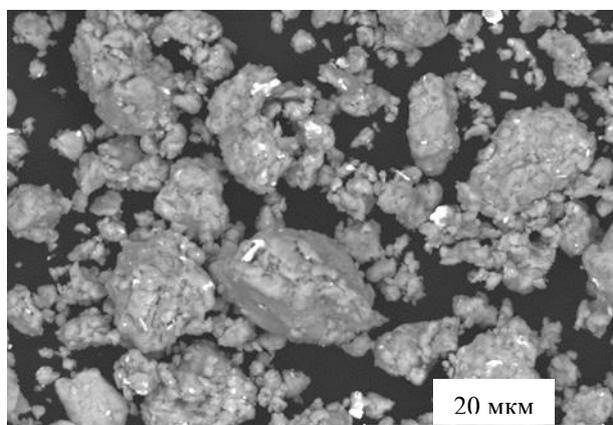
На рисунках 3.20, 3.21 и 3.22 представлены изображения морфологии частиц дисперсно-упрочненных порошковых смесей БРС.



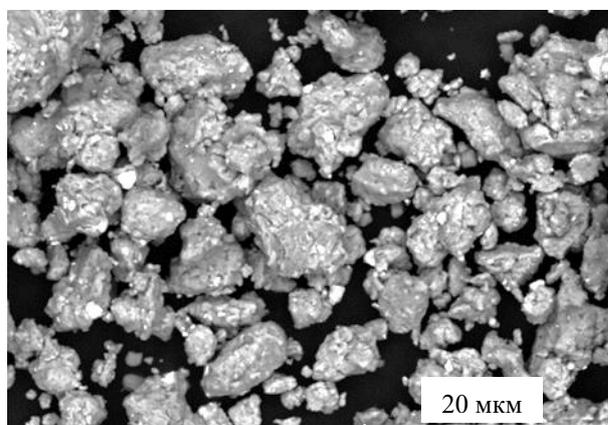
10P6M5 + 0,5 % B<sub>4</sub>C



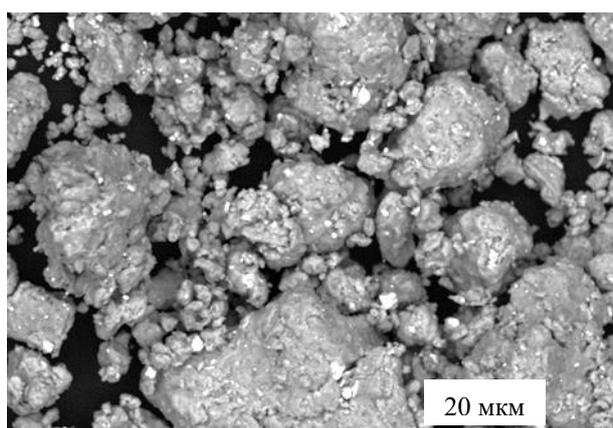
10P6M5 + 1 % B<sub>4</sub>C



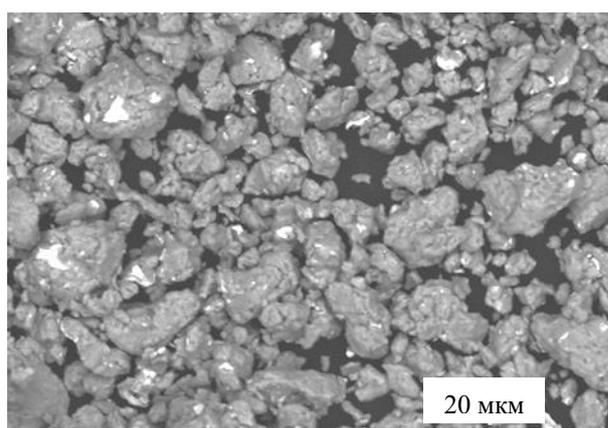
10P6M5 + 1 % TiC



10P6M5 + 3 % TiC

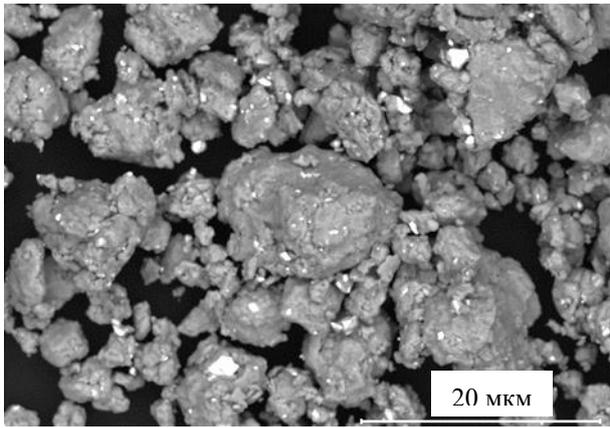


10P6M5 + 1 % VC

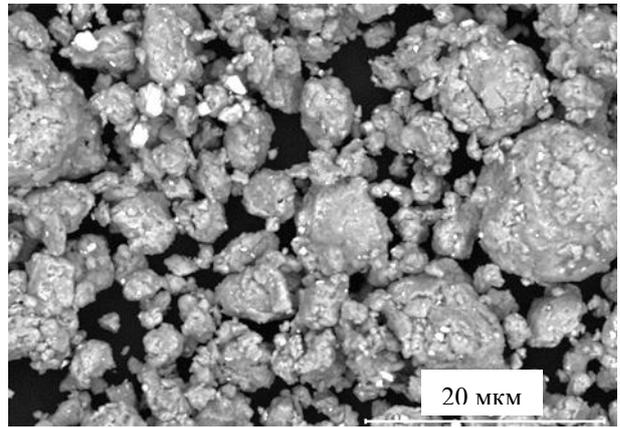


10P6M5 + 3 % VC

Рисунок 3.20 – РЭМ-изображения порошковой смеси БРС 10P6M5, дисперсно-упрочненного различными добавками

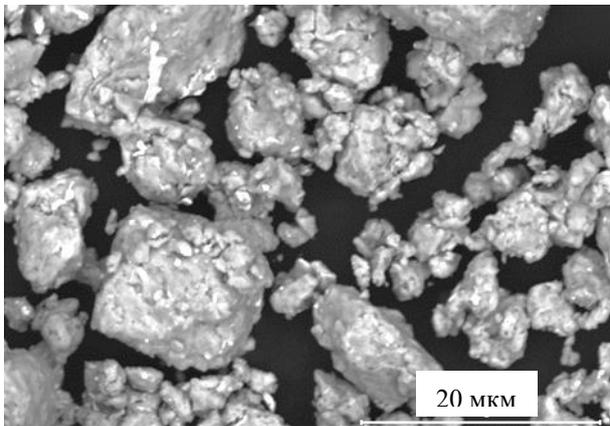


10P6M5 + 3 % MoSi<sub>2</sub>-MoB-20 % HfB<sub>2</sub>

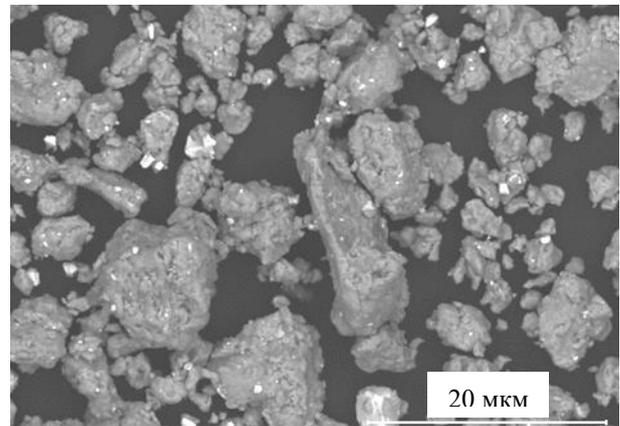


10P6M5 + 3 % MoSi<sub>2</sub>-MoB-40 % HfB<sub>2</sub>

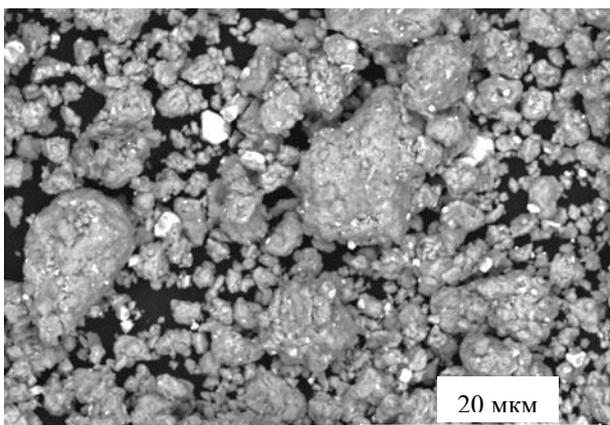
Продолжение рисунка 3.20 – РЭМ-изображения порошковой смеси БРС 10P6M5, дисперсно-упрочненного различными добавками



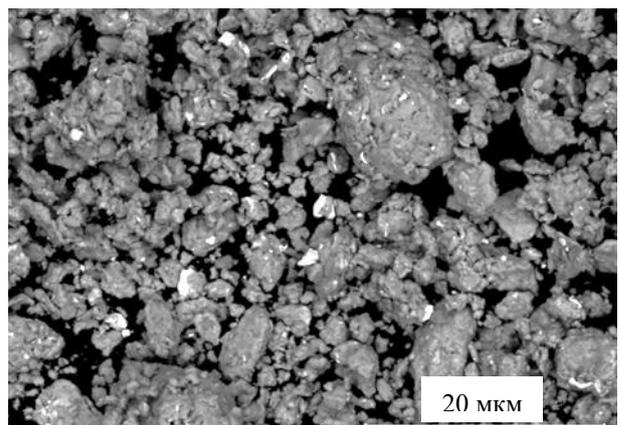
P6M5K5 + 0,5 % B<sub>4</sub>C



P6M5K5 + 1 % B<sub>4</sub>C

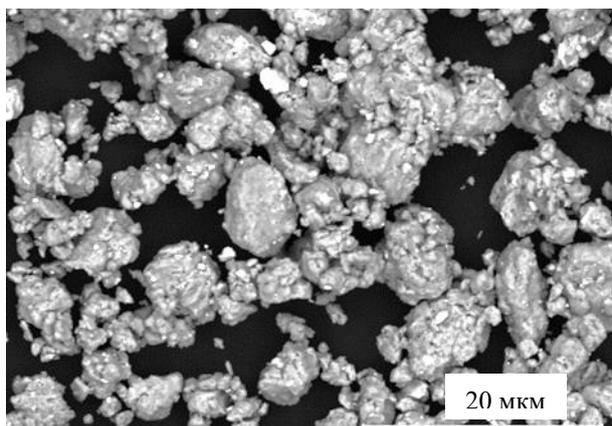


P6M5K5 + 1 % VC

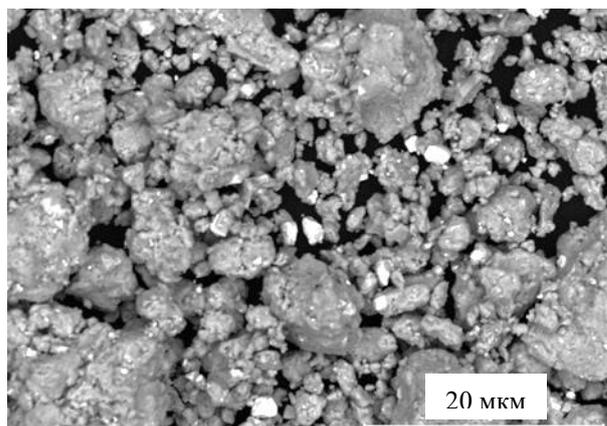


P6M5K5 + 3 % VC

Рисунок 3.21 – РЭМ-изображения порошковой смеси БРС P6M5K5, дисперсно-упрочненного различными добавками

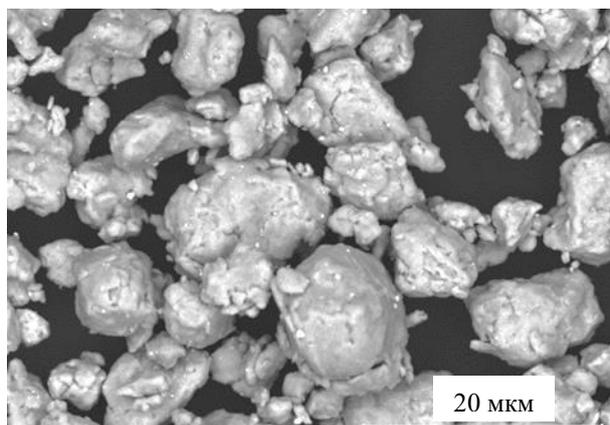


R6M5K5 + 3 % MoSi<sub>2</sub>-MoB-40 % HfB<sub>2</sub>

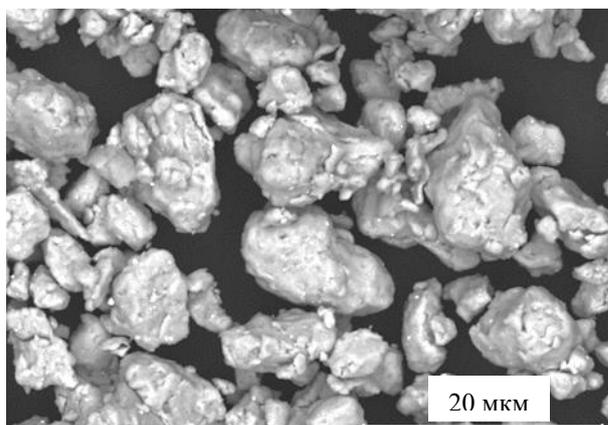


R6M5K5 + 3 % MoSi<sub>2</sub>-MoB-20 % HfB<sub>2</sub>

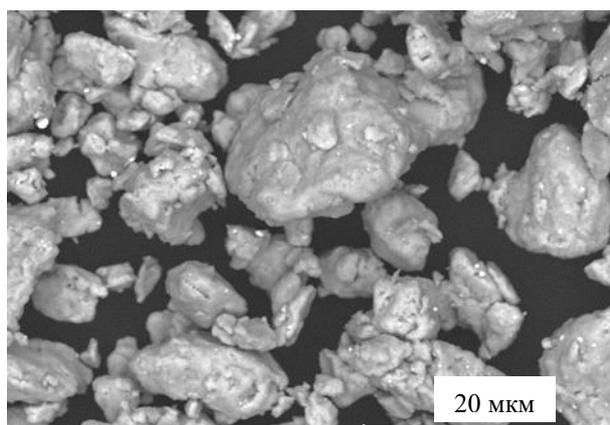
Продолжение рисунка 3.21 – РЭМ-изображения порошковой смеси БРС Р6М5К5, дисперсно-упрочненного различными добавками



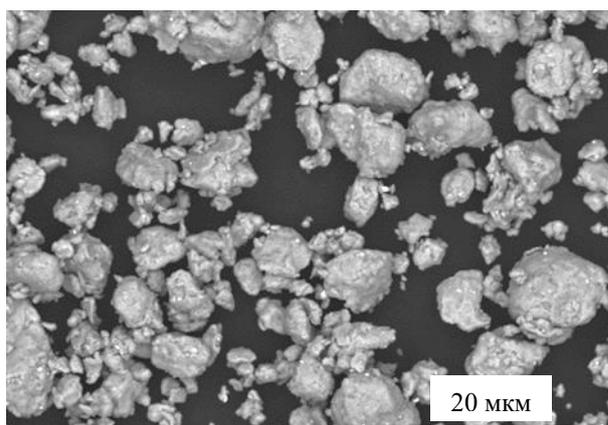
10R6M5 (распыленный) + 0,5 % VC



10R6M5 (распыленный) + 1 % VC

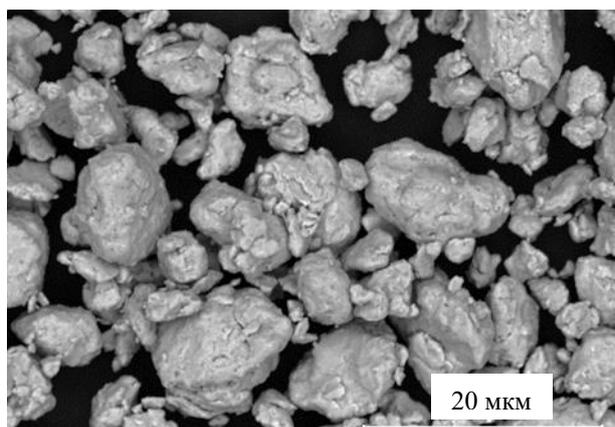


10R6M5 (распыленный) + 1 % VC

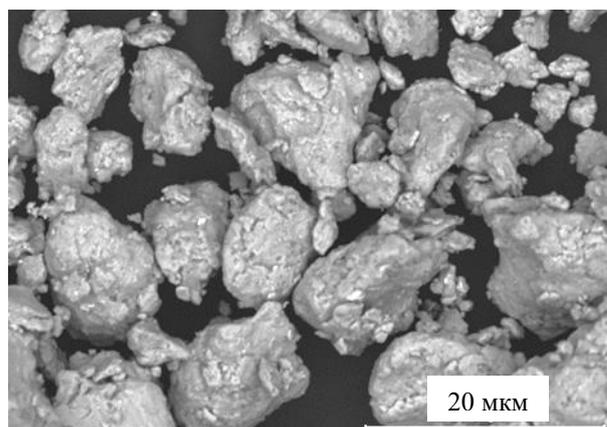


10R6M5 (распыленный) + 3 % VC

Рисунок 3.22 – РЭМ-изображения распыленного порошка БРС 10R6M5, дисперсно-упрочненного различными добавками



10P6M5 (распыленный) + 1 % TiC



10P6M5 (распыленный) + 3 % TiC

Продолжение рисунка 3.22 – РЭМ-изображения распыленного порошка БРС 10P6M5, дисперсно-упрочненного различными добавками

Как можно видеть из изображений, представленных на рисунках 3.20, 3.21 и 3.22, введение упрочняющих добавок не влияет на морфологию при обработке в ПЦМ, и морфология полученных частиц практическая такая же, как и у частиц порошковых смесей и распыленных порошков, обработанных ранее в ПЦМ без введения упрочняющих добавок. Из-за высокой дисперсности введенных добавок сложно определить однородность их распределения.

Для оценки влияния введения упрочняющих добавок в состав порошковых смесей и распыленного порошка БРС на их технологические свойства, проведено определение насыпной плотности и текучести, определен гранулометрический состав отдельных смесей.

В таблице 3.6 представлены результаты по определению текучести, насыпной плотности и гранулометрического состава порошковых смесей и распыленного порошка БРС, упрочненных различными добавками. В таблице также приведены значения среднего размера частиц и основной фракции.

Таблица 3.6 – Насыпная плотность, основная фракция и средний размер частиц порошковых смесей и распыленного порошка БРС, упрочненных различными добавками

Порошковая смесь	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Основная фракция, мкм	Средний размер частиц, мкм
P6M5K5 + 0,5 % B4C	1,8	-	-
P6M5K5 + 1 % B4C	2,0	-	-
P6M5K5 + 1 % VC	2,6	3 – 30	18
P6M5K5 + 3 % VC	2,8	2 – 40	17
10P6M5 + 1 % B4C	2,8	-	-

Продолжение таблицы 3.6 – Насыпная плотность, основная фракция и средний размер частиц порошковых смесей и распыленного порошка БРС, упрочненных различными \ добавками

Порошковая смесь	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Основная фракция, мкм	Средний размер частиц, мкм
10P6M5 + 3 % В <sub>4</sub> С	2,4	-	-
10P6M5 + 1 % TiC	3,0	-	-
10P6M5 + 3 % TiC	3,0	-	-
10P6M5 + 1 % VC	2,5	3 – 30	18
10P6M5 + 3 % VC	2,6	3 – 30	17
10P6M5 + 3 % MoSi <sub>2</sub> -MoB-20 %HfB <sub>2</sub>	3,2	-	-
10P6M5 + 3 % MoSi <sub>2</sub> -MoB-40 %HfB <sub>2</sub>	3,2	-	-
10P6M5 (P) + 0,5 % В <sub>4</sub> С	3,0	-	-
10P6M5 (P) + 1 % В <sub>4</sub> С	2,7	-	-
10P6M5 (P) + 1 % TiC	3,2	-	-
10P6M5 (P) + 3 % TiC	3,1	-	-
10P6M5 (P) + 1 % VC	2,9	3 – 40	20
10P6M5 (P) + 3 % VC	2,6	3 – 40	20
P6M5K5 + 3 % MoSi <sub>2</sub> -MoB-20 %HfB <sub>2</sub>	2,5	-	-
P6M5K5 + 3 % MoSi <sub>2</sub> -MoB-40 %HfB <sub>2</sub>	2,5	-	-

Из таблицы 3.6 видно, что различные порошковые смеси и распыленный порошок БРС при введении упрочняющих добавок имеют низкие значения насыпной плотности. Большое количество упрочняющей фазы, представленной соединениями с меньшей плотностью, чем матричный материал, должно приводить, соответственно, к уменьшению насыпной плотности. Однако, как видно из таблицы, наблюдается обратная закономерность, что, вероятно, связана с лучшей межчастичной укладкой: пустоты между более крупными частицами заполняют частицы меньшего размера. Порошковые смеси не текут.

### 3.6 Получение порошковых смесей с добавкой MoSi<sub>2</sub> – MoB - HfB<sub>2</sub> для ЭИО

Порошок гетерофазной керамики MoSi<sub>2</sub> – MoB - HfB<sub>2</sub>, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), и измельченный в ШВМ, смешивали с механолегированной порошковой смесью БРС P6M5K5 в ПЦМ Pulverisette 5/2. Соотношение БРС к керамике составляло 60/40 % и 40/60 %. На рисунке 3.24 представлены гранулометрические составы полученных смесей.

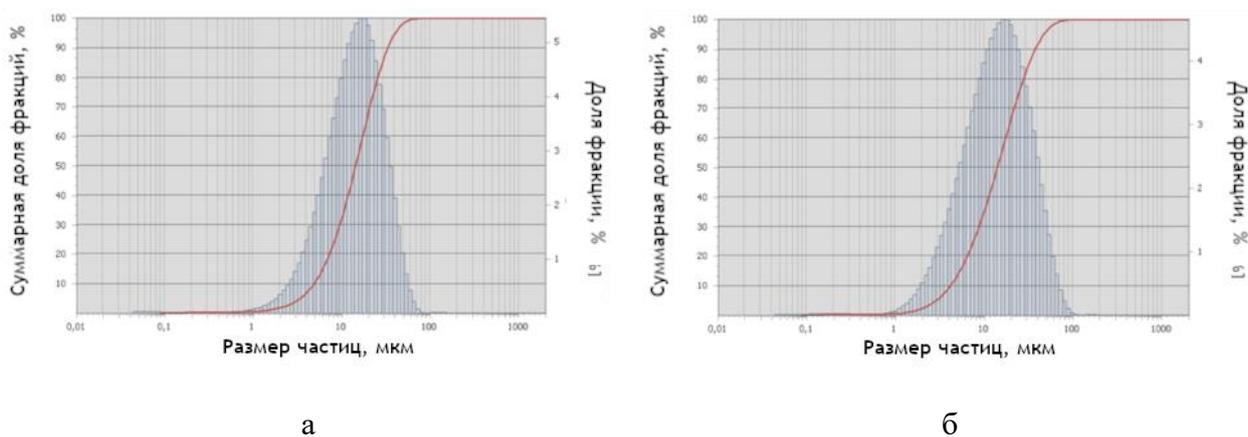


Рисунок 3.23 – Гранулометрический состав порошковых смесей БРС Р6М5К5 с гетерофазной керамикой  $\text{MoSi}_2 - \text{MoB} - \text{HfB}_2$  при содержании керамики: а) 40 %, б) 60 %

Диапазон размеров частиц для обеих смесей составляет 1 – 100 мкм, основная фракция 3 – 30 мкм. Квантиль распределения D50 при введении 40 % керамики составляет 14 мкм, при 60 % – 14 мкм, со средним размером частиц 17 и 18 мкм соответственно.

### 3.7 Выводы по разделу 3

Исследованы особенности получения порошковой смеси БРС Р6М5К5 с диффузионно-легированной добавкой, порошковых смесей БРС Р6М5К5, 10Р6М5 и Р12М3Ф2К8 и распыленных порошков БРС 10Р6М5 и Р12М3К2Ф8 и композиционных дисперсно-упрочненных смесей БРС Р6М5К5 и 10Р6М5 обработкой в ПЦМ

- Установлен диапазон температур, оптимальный для получения диффузионно-легированной добавки на основе порошка железа, оксидов вольфрама и молибдена и оксалата кобальта - 800 – 1000 °С. Восстановление неорганических соединений возможно уже при 800 °С, однако повышение температуры может ускорить процессы диффузии для дальнейшей гомогенизации получаемой добавки. Восстанавливаемые легирующие элементы осаждаются на частицах железа, а также происходит их взаимная объемная диффузия, так и объемная диффузия в частицы железа с образованием твердых растворов и карбида  $\text{M}_6\text{C}$ . По результатам работ было получено ноу-хау «Способ получения диффузионно-легированной смеси на основе железа, содержащей вольфрам, молибден, кобальт и карбид тантала» (Приложение А);

- Порошковая смесь БРС Р6М5К5 с диффузионно-легированной добавкой имеет низкую насыпную плотность и текучесть, что связано со сложной морфологией порошковых компонентов: губчатая форма частиц диффузионно-легированной добавки и осколочные частицы измельченного ферросплава, также широкий разброс по диапазону размера частиц

1 – 110 мкм. По результатам проведенных исследований, в условиях ПАО «Северсталь» была получена опытная партия порошковой смеси БРС Р6М5К5 с диффузионно-легирующей добавкой смешиванием компонентов смеси в двухконусном смесителе с дальнейшей классификацией и усреднением (приложение Б);

- Установлено, что при получении порошковых смесей БРС обработкой в ПЦМ Активатор-4М, легирующие элементы измельчаются и налипают на поверхность частиц железа, а также внедряются внутрь частиц. Распределение легирующих элементов в объеме частиц порошковой смеси однородное. Морфология частиц схожа вне зависимости от марки БРС: частицы приобретают сложную деформированную форму, близкую к сферической;

- При обработке смеси порошков в ПЦМ происходит образование карбида вольфрама WC, также образуется твердый раствор на основе железа, в котором растворены легирующие элементы, что свидетельствует о прохождении механического легирования. Порошковые смеси не текут и имеют низкую плотность, что связано с высокой дисперсностью с основной фракцией порядка 10 – 30 мкм. По результатам экспериментальных исследований, был разработан способ получения порошка быстрорежущей стали механическим легированием, Патент РФ № 2799363 от 10.06.2022, Бюллетень изобретения № 19 от 05.07.2023 (Приложение В);

- При обработке в ПЦМ распыленного порошка БРС 10Р6М5 и Р12М3Ф2К8 образуются частицы размером от нескольких мкм до 20 – 30 мкм, по форме близкие к сферической, однако значительно деформированные, с шероховатой поверхностью. Порошки после обработки в ПЦМ не текут и имеют низкую насыпную плотность из-за высокой дисперсности частиц и морфологии;

- При введении в БРС упрочняющих добавок с целью получения композиционных порошковых смесей наблюдается образование мелкогабаритных частиц, чья морфология идентична вне зависимости от вида и количества вводимой упрочняющей добавки. Закономерности изменения частиц распыленных порошков и механолегируемых порошковых смесей БРС практически не зависят от упрочняющих добавок с точки зрения изменения морфологии и технологических свойств (текучести и насыпной плотности);

- Установлено, что 30-минутная обработка в ПЦМ Активатор-4М с целью механолегирования порошковой смеси БРС Р6М5К5 и обработки распыленного порошка 10Р6М5 оптимальна в сравнении с обработками 15 и 45 минут, т.к. достигается получение порошковых смесей с частицами с наименьшим средним размером.

## 4 ХОЛОДНОЕ ПРЕССОВАНИЕ И СПЕКАНИЕ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ БРС

Холодное прессование с дальнейшим спеканием прессовок является технологически наиболее простым методом получения компактных заготовок из порошковых сталей. Возможность его применения для получения заготовок из порошковых смесей БРС может значительно снизить конечную стоимость изделий из данного материала в сравнении с традиционными порошковыми изделиями, полученными с использованием метода ГИП.

В данном разделе дано описание процесса холодного прессования и спекания заготовок из порошковых смесей БРС, с исследованием относительной плотности от давления прессования и температуры спекания и микроструктуры после спекания.

### 4.1 Холодное прессование и спекание порошковой смеси БРС с диффузионно-легированной добавкой

Было проведено холодное прессование порошковой смеси БРС Р6М5К5 с диффузионно-легированной добавкой в цилиндрической стальной пресс-форме при давлениях 200, 400, 600, 700, 800 и 900 МПа. График зависимости плотности от давления прессования показана на рисунке 4.1. На диаграмме также показана кривая для железного порошка ПЖРВ 2.200.26, которая и использовалась в качестве источника железа в порошковой смеси.

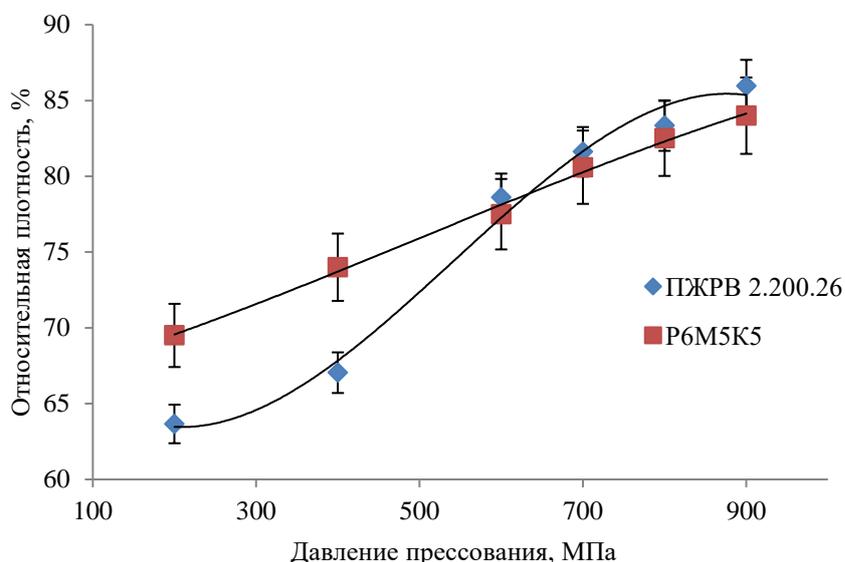


Рисунок 4.1 – График зависимости относительной плотности после прессования порошковой смеси БРС Р6М5К5 и порошка железа ПЖРВ 2.200.26

Был проведен расчет показателя прессования  $m$  согласно уравнению Бальшина, где

показатель для порошка железа ПЖРВ 2.200.26 он равен 4,80, а для БРС Р6М5К5 с диффузионно-легированной добавкой 7,92, что свидетельствует о большей затрудненности уплотнения порошковой смеси.

Как можно видеть из рисунка 4.1, порошковая смесь с диффузионно-легированной добавкой прессуется при холодном прессовании, достигая относительной плотности 84 % при давлении 900 МПа. Хорошей уплотняемости способствует мягкая матрица, которой служит железный порошок и губчатая морфология частиц.

Согласно расчетам, температуры солидуса и ликвидуса составляют порядка ~1250 и 1410 °С соответственно [12]. Предположительно, оптимальным диапазоном температур для твердофазного спекания является диапазон 1000 – 1200 °С, для жидкофазного температура приблизительно в ~1250 °С, что может обеспечить как образование достаточной жидкой фазы, которая может поспособствовать достижению высокой плотности (вплоть до беспористого состояния), при этом избежав образования карбидной сетки.

Спекание порошковой смеси БРС Р6М5К5 с диффузионно-легированной добавкой проводилось в углеродсодержащей засыпке при 1000 °С (для смеси БРС, полученной в смесителе ОВП-020К01) и 1200 °С (для смеси, полученной в ШВМ) в течение 60 мин. На рисунке 4.2 показано изменение плотности спрессованных заготовок из порошковой смеси БРС Р6М5К5 с диффузионно-легированной добавкой до и после спекания в углеродсодержащей засыпке.

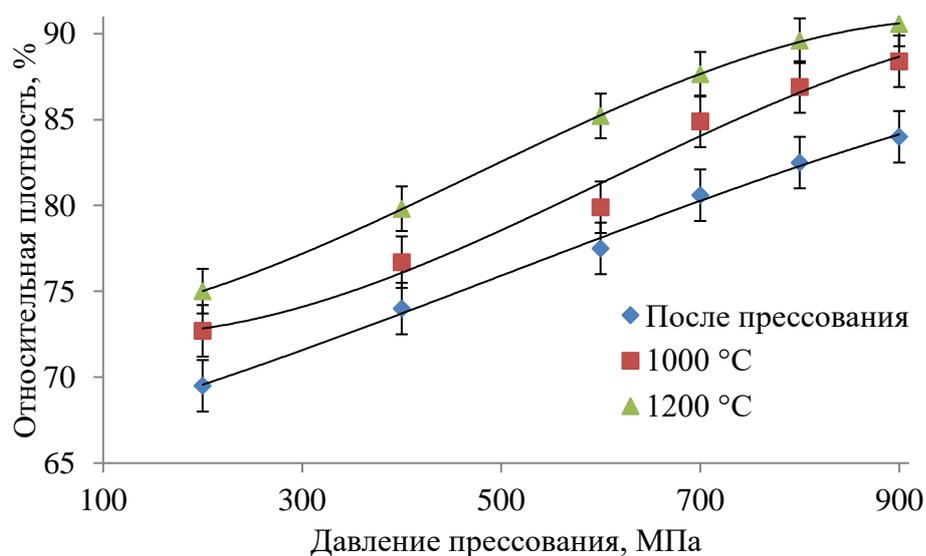


Рисунок 4.2 – Зависимость относительной плотности заготовок из порошковой смеси БРС с диффузионно-легированной добавкой от давления прессования до и после спекания

Из рисунка 4.2 можно видеть, что плотность заготовок, спрессованных при 900 МПа, после спекания повышается с 84,0 % до 88,4 % после спекания при 1000 °С и до 90,6 % после 1200 °С. При этом разница в плотностях при данных температурах незначительна.

РЭМ-изображения микроструктуры спеченных заготовок показаны на рисунке 4.3.

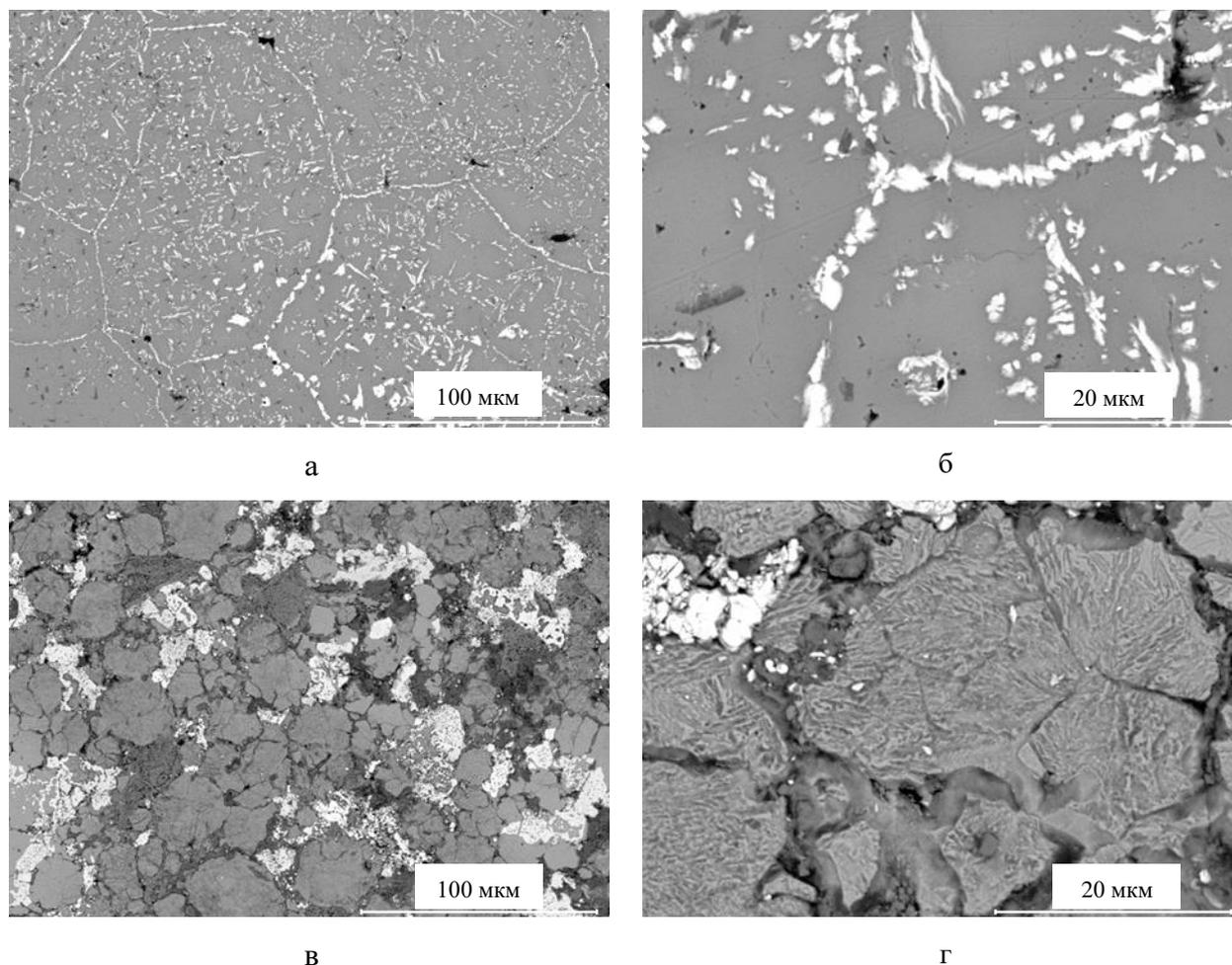


Рисунок 4.3 – РЭМ-изображения микроструктуры спеченных заготовок порошковой смеси БРС Р6М5К5 после спекания при: а, б) 1000 °С; в, г) 1200 °С

Как видно из рисунка 4.3, более высокая температура спекания не приводит к значительному росту зерна в отличие от спекания при более низкой температуре, нет и значительного прироста плотности. Твердость заготовок, спрессованных при 900МПа и спеченных при 1000 °С составила  $35 \pm 2$  HRB, при 1200 °С -  $48 \pm 3$  HRB.

Из изображений микроструктуры спеченных заготовок видно, что при спекании при 1000 °С образуется тонкая прерывистая карбидная сетка вдоль границ зерен, которые отличаются относительной крупным размером. Исходя из этого, было решено провести смешивание БРС в ШВМ с целью уменьшения первоначального размера частиц исходной

смеси БРС и провести спекание при более высокой температуре для обеспечения большей плотности. В результате образуется более однородная структура, с достаточно равномерным распределением структурных составляющих без образования карбидной сетки. Поэтому, предпочтительным является спекание при 1200 °С, более высокая температура спекания является нежелательной, поскольку может привести к огрублению микроструктуры.

Был проведен анализ методом ДСК порошковой смеси БРС Р6М5К5 с диффузионно-легированной добавкой. На рисунке 4.4 представлена полученная кривая при нагреве.

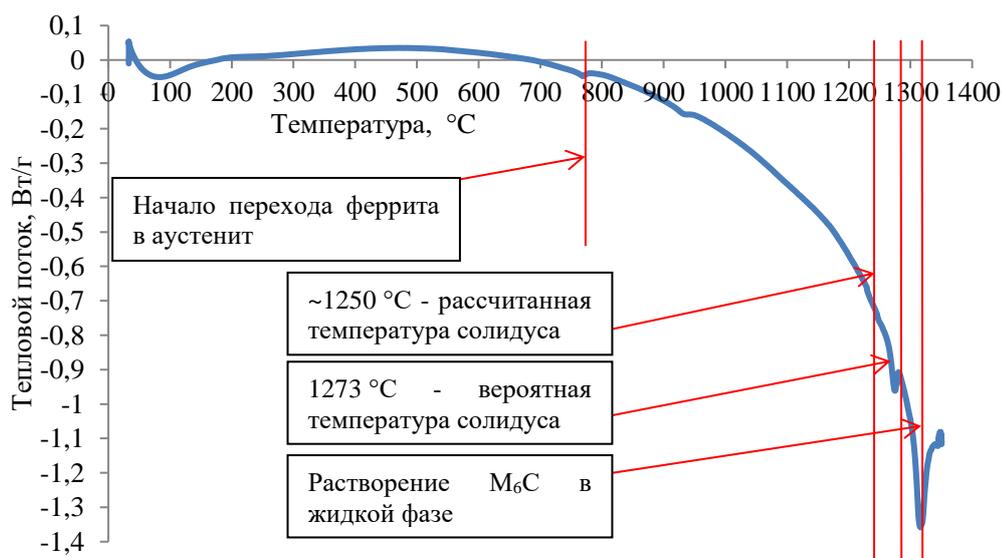


Рисунок 4.4 – Кривая ДСК-анализа порошковой смеси БРС Р6М5К5 с диффузионно-легированной добавкой

На кривой ДСК наблюдается первый эндотермический пик при 744 °С, что связано с началом переход феррита в аустенит [157] эндотермический пик при температуре в 1273 °С, который, вероятно, свидетельствует об образовании жидкой фазы. Некоторое смещение в сравнении с рассчитанной температурой может быть связано с образованием крупных карбидов вдоль границ зерен, роста самих зерен в ходе медленного нагрева и крупных частиц диффузионно-легированной добавки, что требует большего прогрева и высокой температуры для образования жидкой фазы. Следующий эндотермический пик связан с растворением карбида  $M_6C$  в жидкой фазе [158]. Экзотермический эффект, наблюдаемый в диапазоне температур от 200 до 700 °С, скорее всего, связано с окислением частиц [157] в результате взаимодействия с кислородом, адсорбированном на поверхности частиц и примесями, которые могут присутствовать в инертном газе, которым наполняется рабочее пространство калориметра. Притом свободный углерод, который введен в виде сажи, может в дальнейшем восстанавливать оксидные пленки.

## 4.2 Холодное прессование и спекание механолегированной порошковой смеси БРС

Было проведено холодное прессование порошковых смесей, полученных обработкой в ПЦМ. Результаты по определению уплотняемости при данном методе прессования при давлениях 200, 400, 600, 700, 800 и 900 МПа показаны на рисунке 4.5.

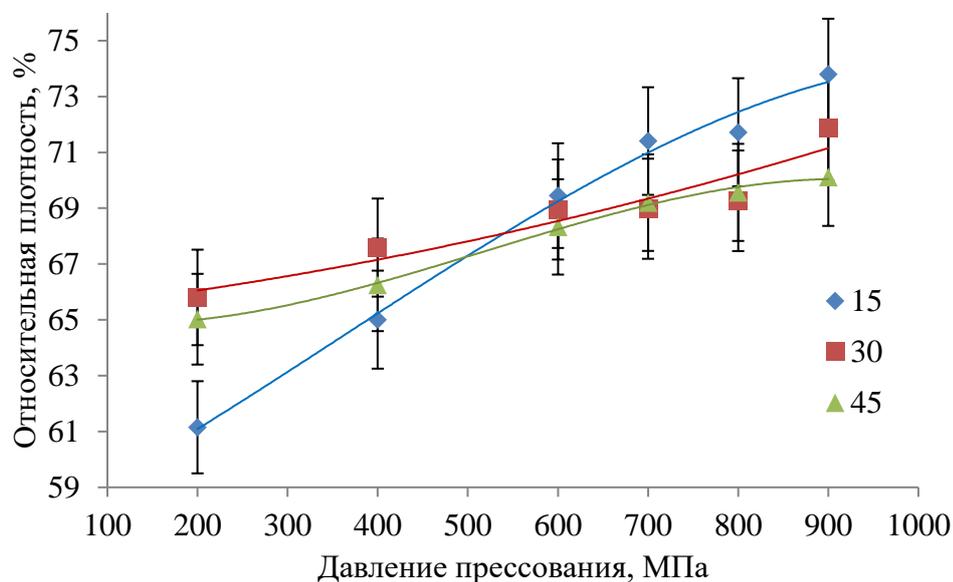


Рисунок 4.5 – Зависимость относительной плотности от давления прессования порошковых смесей БРС Р6М5К5 при различной длительности обработки в ПЦМ

Из рисунка 4.6 можно видеть, что длительность обработки в ПЦМ порошковой смеси БРС Р6М5К5 влияет на уплотняемость при холодном прессовании. Так, порошковая смесь, обработанная в ПЦМ в течение 15 мин, достигает плотности в 73,79 % при 900 МПа. Кривая уплотняемости по данной смеси типична для пластичных материалов. Немного хуже уплотняемость при высоких давлениях у порошковых смесей, подвергнутых обработке в ПЦМ при 30 (71,86 % относительной плотности при 900 МПа) и 45 мин (70,11 % при 900 МПа), что связано с большей дефектностью и наклепом частиц, повышающим их твердость.

При этом показатель прессования, полученный согласно уравнения Бальшина, для смеси обработанной при 15 мин, составляет 7,98; 30 мин – 13,73; 45 мин – 21,07. Это свидетельствует о том, что затруднённость прессования практически аналогична как для смеси БРС Р6М5К5 с диффузионно-легированной добавкой (7,92), так и для смеси обработанной в ПЦМ в течение 15 мин. При этом с возрастанием длительности обработки в ПЦМ показатель прессования растёт, что также свидетельствует об ухудшении уплотняемости порошковой смеси БРС Р6М5К5.

Исходя из результатов определения уплотняемости данных порошковых смесей можно говорить о том, что обработка в ПЦМ при 15 мин более предпочтительна, ввиду достаточно

хорошей уплотняемости при высокой дисперсности порошковых частиц. Вместе с тем разница в уплотняемости при более высоких давлениях прессования не столь значительна.

Механолегированные порошковые смеси БРС спекали в углеродной засыпке при 1000, 1100 и 1200 °С, а также в инертной среде при 1300 °С. На рисунке 4.6 показано изменение плотности после спекания.

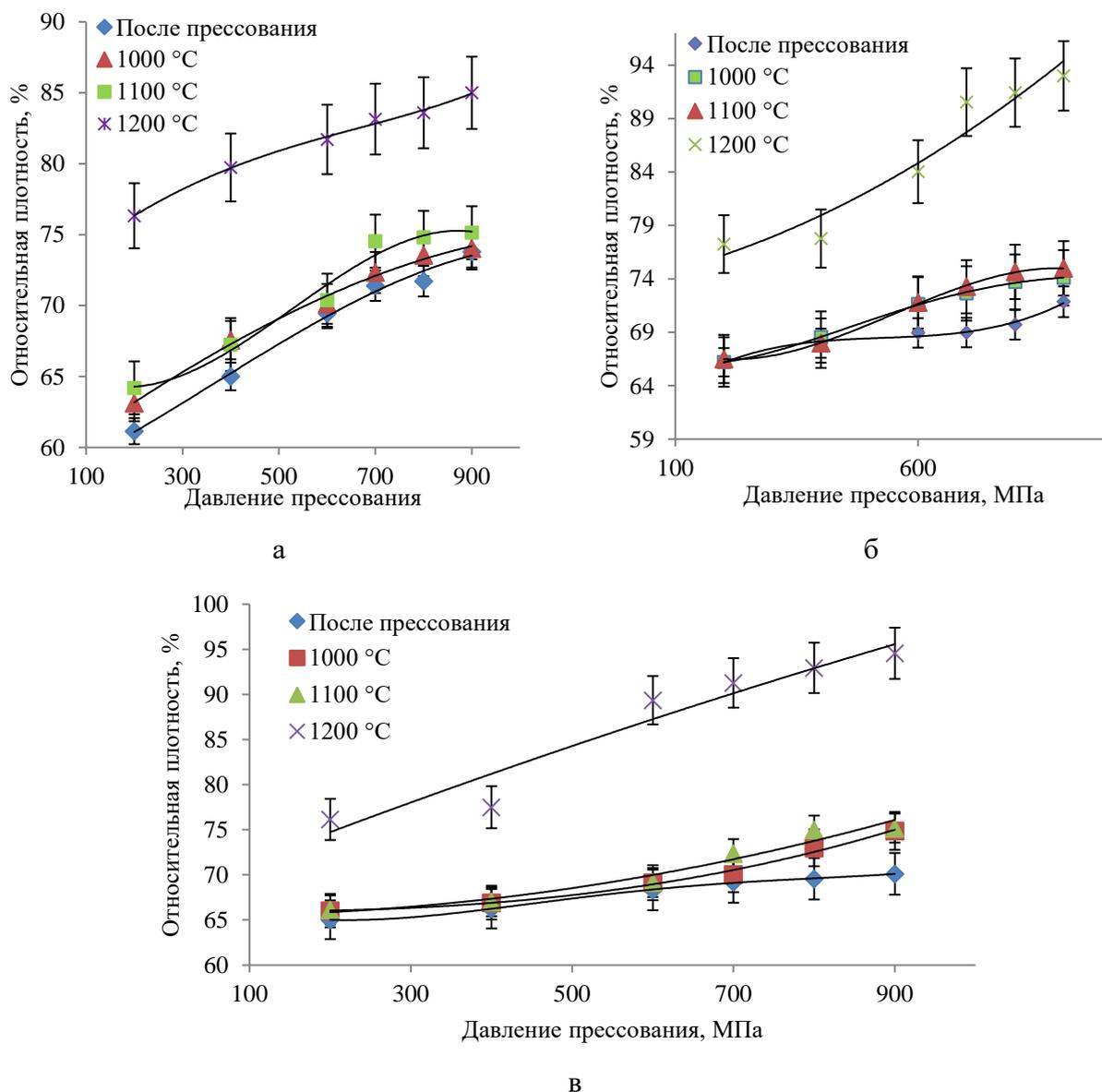


Рисунок 4.6 – Зависимость относительной плотности заготовок механолегированных порошковых смесей БРС, подверженных обработке в ПЦМ в течение 15 (а), 30 (б) и 45 (в) мин от давления прессования после спекания

Как видно из рисунка 4.6, во всех случаях плотность заготовок после спекания растёт. При этом если разница между спеканием при 1000 и 1100 °С незначительна, то при спекании при 1200 °С наблюдается резкий рост плотности спеченных заготовок. Относительная плотность при данной температуре у заготовок (спрессованных при 900 МПа) из порошковой смеси,

обработанной в ПЦМ Активатор-4М в течение 15 мин достигает при 900 МПа 85,0 %; 30 мин – 94,1 %; 45 мин – 94,5 %.

Резкое увеличение плотности при температуре 1200 °С связано с процессом активированного спекания, который появляется вследствие высокой активности порошковых смесей после обработки в ПЦМ. Известным является эффект понижения температуры плавления у порошков с частицами малых размеров [97]. Сообщается о том, что подобная механическая обработка порошка быстрорежущей стали позволила получить высокую плотность при более низких температурах консолидации [94, 96, 99].

Образцы, спеченные при 1300 °С, подверглись значительному оплавлению, с потерей формы.

На рисунке 4.7 представлены РЭМ-изображения микроструктуры заготовок, спеченных при различных температурах.

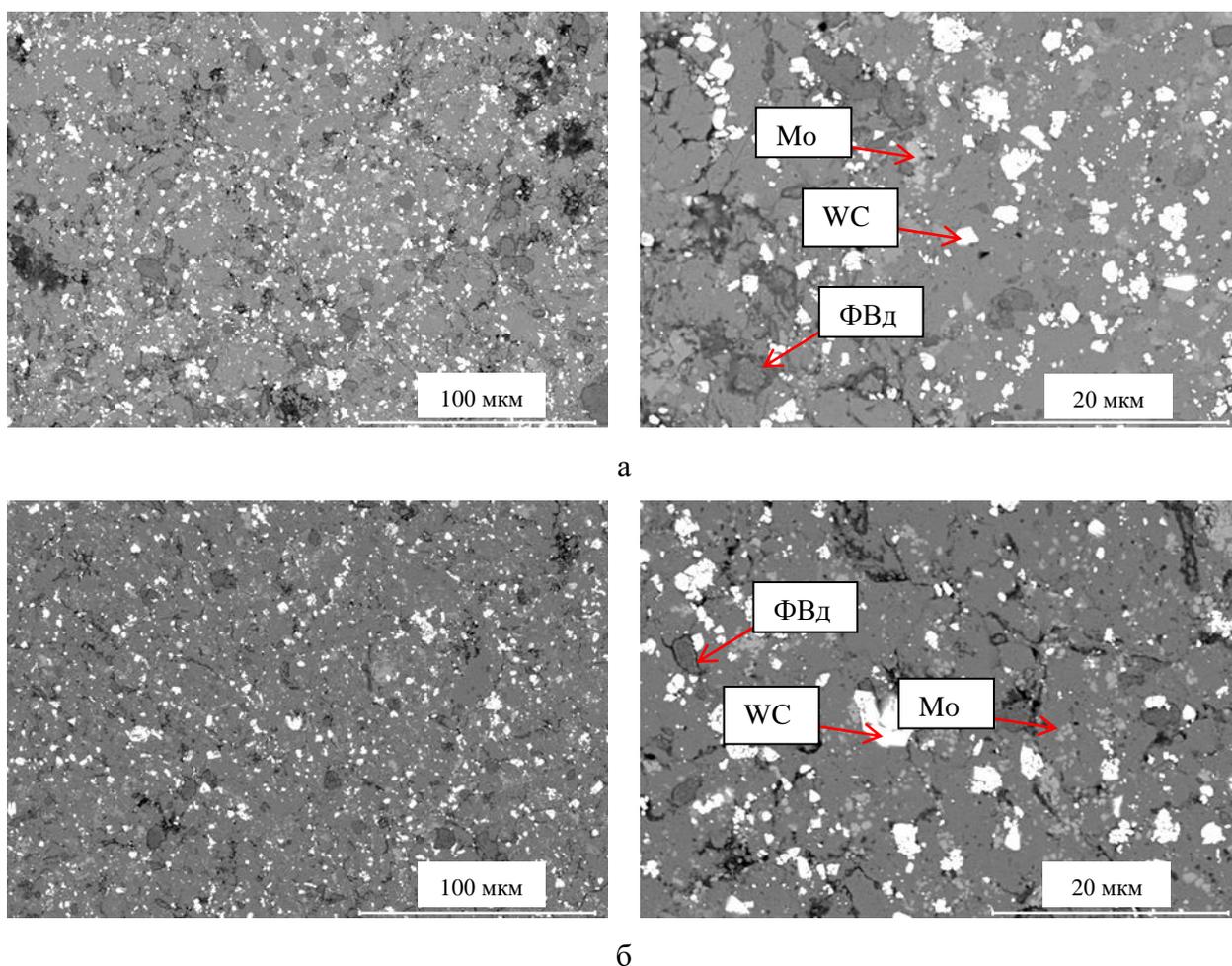
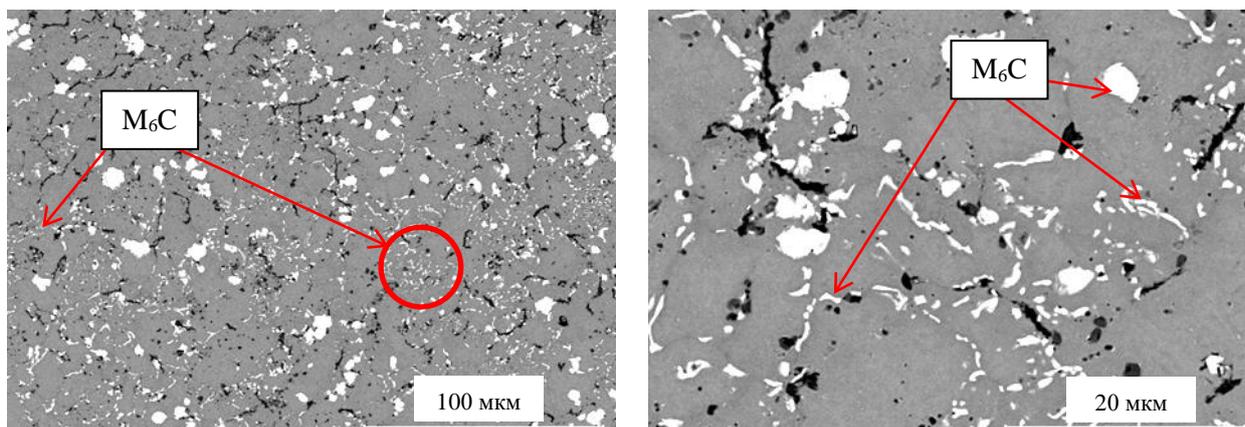


Рисунок 4.7 – РЭМ-изображения заготовок механолегированной порошковой смеси БРС, спеченных при температуре: а) 1000 °С; б) 1100 °С



В

Продолжение рисунка 4.7 – РЭМ-изображения микроструктуры заготовок механолегированной порошковой смеси БРС, спеченных при температуре: в) 1200 °С

Из рисунка 4.7 можно видеть, что микроструктура спеченных заготовок состоит из мелкозернистых зёрен (в среднем 5 – 20 мкм). Согласно анализу ЭДС, после спекания при 1000 и 1100 °С в матрице видны частицы карбида вольфрама WC, чистого молибдена и феррованадия (ФВд). Наблюдается большое количество пор, в том числе относительно крупных размером до 10 мкм. После спекания при 1200 °С образуются карбиды типа  $M_6C$  [159], с типичной для эвтектики на основе карбида  $M_6C$  игольчатой морфологией [72], поры округлой или вытянутой формы.

Образование эвтектики при относительно низкой температуре согласно диаграмме состояния можно объяснить вероятным неравномерным распределением углерода, поскольку именно с ростом содержания углерода понижается температура солидуса, что видно из политермического разреза диаграммы для БРС Р6М5К5, показанного на рисунке 4.8.

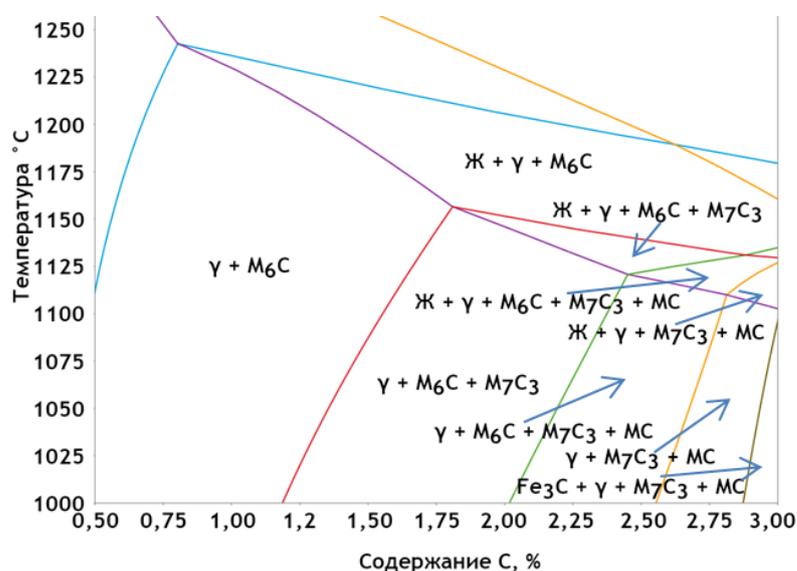


Рисунок 4.8 – Политермический разрез диаграммы состояния БРС Р6М5К5

Образование жидкой фазы (Ж) в БРС Р6М5К5 при температурах свыше 1125 °С возможно при содержании углерода в количестве 2,10 - 2,25 %, что можно объяснить избытком углерода в отдельных участках порошковой заготовки из-за его неравномерного распределения в объеме смеси в процессе смешивания, а также из-за наличия углерода в составе феррованадия (до 0,5 %) и углеродсодержащей среды спекания.

Твердость спрессованных при 900 МПа заготовок, спеченных при 1000, 1100 и 1200 °С составила 50, 52 и 66 НРА соответственно.

На рисунке 4.9 представлены РЭМ-изображения образца БРС Р6М5К5, спеченного при 1300 °С.

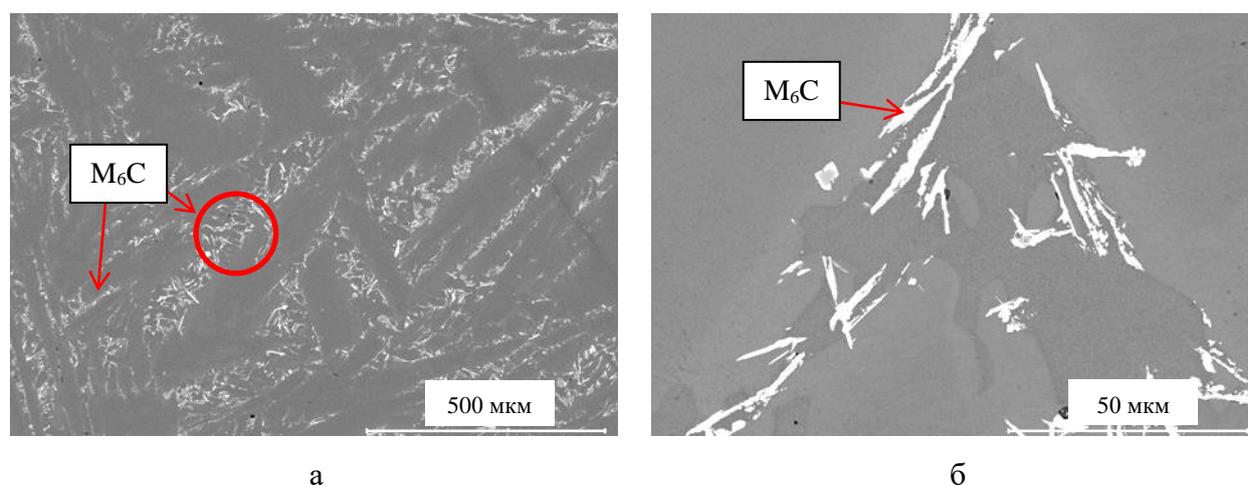


Рисунок 4.9 – РЭМ-изображения микроstructures оплавленной заготовки механолегированной порошковой смеси БРС, спеченной при 1300 °С

Из представленных на рисунке 4.9 РЭМ-изображений видно, что микроstructure спеченной заготовки плотная, практическая беспористая. При этом микроstructure с более сконцентрированными участками эвтектических карбидов на основе  $M_6C$  игольчатой морфологии также свидетельствует об образовании значительного количества жидкой фазы [72]. Сохранение аустенита в микроstructure спеченной БРС в данном случае можно объяснить влиянием кобальта [160].

Сопоставляя результаты по изменению плотности после спекания и по образованной микроstructure можно говорить о том, что предпочтительным является спекание при температуре 1200 °С

На рисунке 4.10 представлены кривые по изменению плотности заготовок механолегированных порошковых смесей БРС марки 10Р6М5 и Р12М3Ф2К8 после прессования и после спекания при 1200 °С.

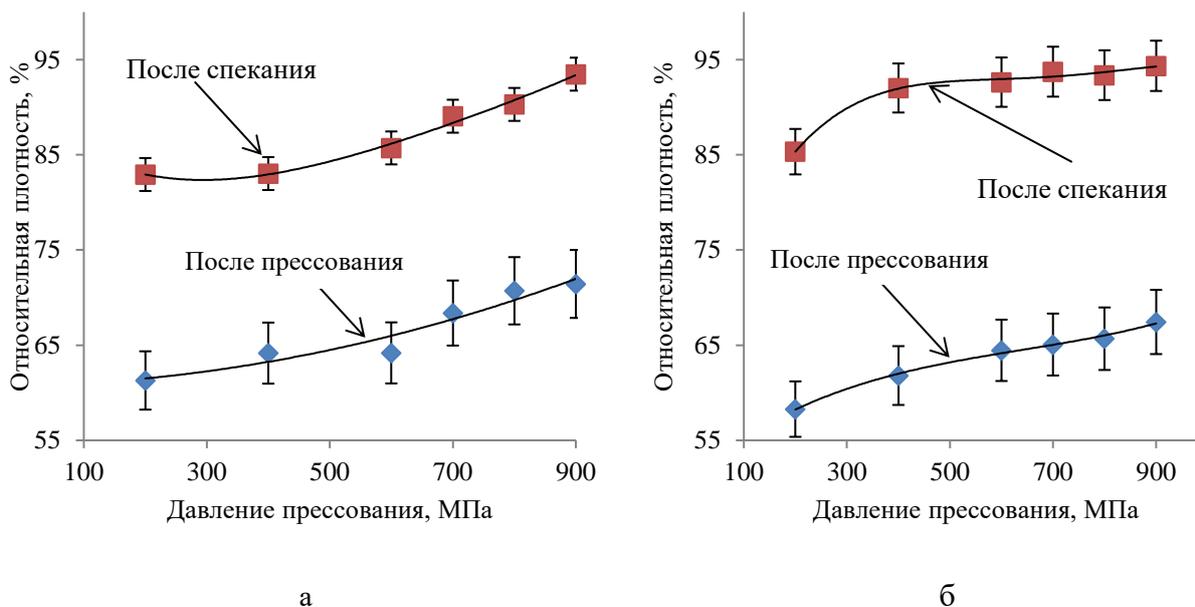


Рисунок 4.10 – Зависимость относительной плотности заготовок механолегированных порошковых смесей БРС 10Р6М5 (а) и Р12М3Ф2К8 (б) от давления прессования до и после спекания

Как видно из рисунка 4.10, при прессовании порошковых смесей БРС 10Р6М5 и Р12М3Ф2К8 наблюдается постепенное повышение плотности, довольно близкое по своей модели к пластичным материалам. Заготовкам из порошковых смесей 10Р6М5 и Р12М3Ф2К8 также свойственен значительный рост плотности после спекания при 1200 °С. Плотность спеченных заготовок, спрессованных при 900 МПа, из БРС 10Р6М5 достигает 93,4 %, Р12М3Ф2К8 – 94,3 %.

На рисунке 4.11 представлена зависимость плотности заготовок порошковой смеси БРС Р6М5К5, спрессованных при 900 МПа от температуры спекания в углеродсодержащей засыпке.

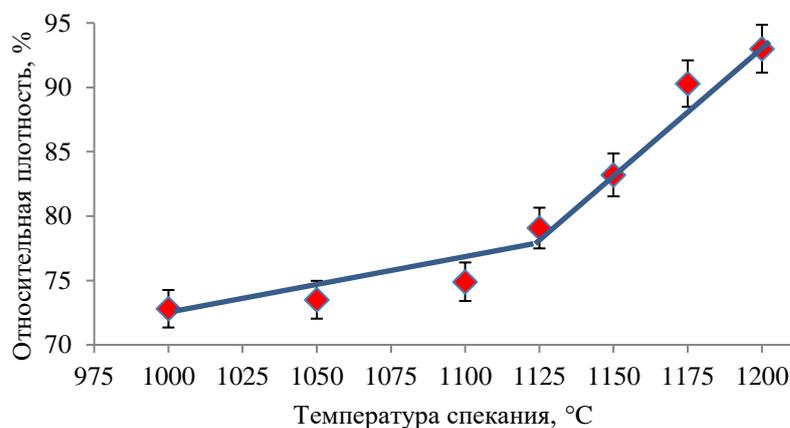


Рисунок 4.11 – Зависимость плотности заготовки от температуры спекания

Заметен резкий рост плотности при температуре спекания выше 1125°C, что свидетельствует о значительном изменении механизма спекания [161].

На рисунке 4.12 представлена кривая ДСК-анализа для механолегированной смеси БРС Р6М5К5, полученной обработкой в ПЦМ в течение 30 минут.

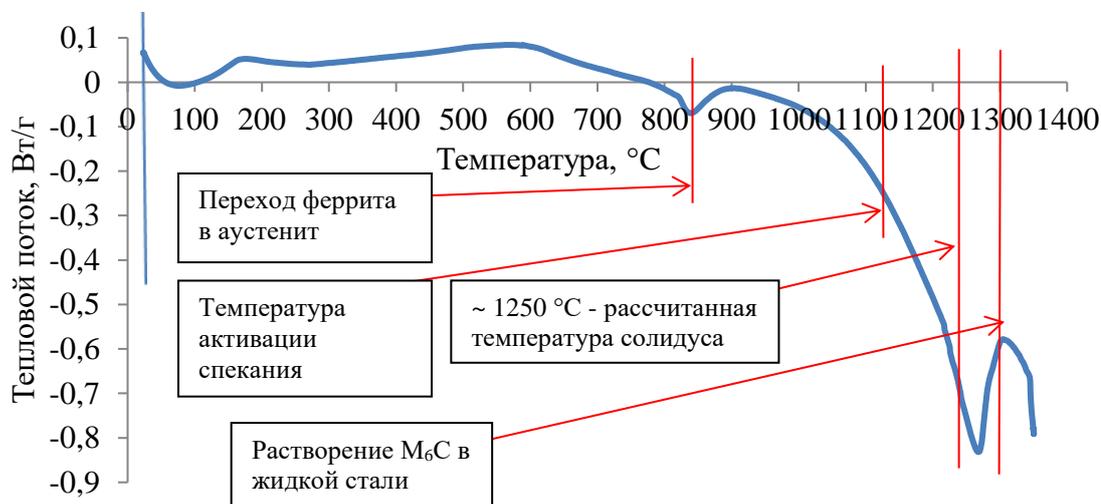


Рисунок 4.12 – Кривая ДСК-анализа порошковой смеси БРС Р6М5К5

Как можно видеть из приведенной на рисунке 4.12 кривой, образование небольшого количества жидкой фазы, вероятно, проходит постепенно, что выражается в отсутствии отдельного эндотермического пика, в том числе при рассчитанной температуре солидуса, вплоть до ~ 1250 °C.

Тем самым можно говорить о том, что с ростом температуры спекания от ~1125 °C протекает иной характер спекания, что может быть связано с образованием жидкой фазы и активацией процессов диффузии.

Также был проведен РФА порошковой смеси в ходе нагрева до 1000 °C. На рисунке 4.13 представлены дифрактограммы порошковой смеси Р6М5К5, полученной обработкой в ПЦМ в течение 30 мин в исходной виде, при нагреве 600, 800 и 1000 °C и после охлаждения.

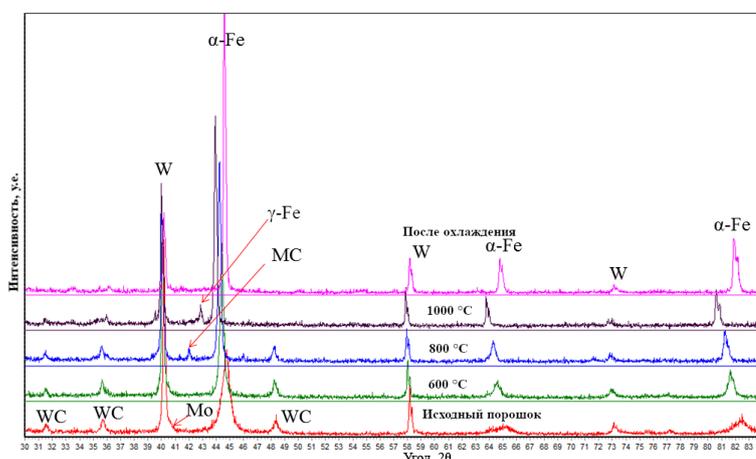


Рисунок 4.13 – Дифрактограммы порошковой смеси Р6М5К5 до, после и при нагреве

На приведенных дифрактограммах наблюдается фаза W, что связано с использованием вольфрамового нагревателя. Притом на пик W накладывается пик Mo, потому изменение интенсивности линий Mo в ходе нагрева установиться нельзя. Наблюдается снижение рефлексов WC с повышением температуры, что может быть связано с растворением этой фазы в металлической матрице, о чем также свидетельствует отсутствие рефлексов после охлаждения. При 800 °C наблюдается образование фазы MC, которая может представлять собой монокарбид VC с кубической сингонией, а при 1000 °C фиксируется фаза аустенита. Обе фазы в дальнейшем исчезают, что свидетельствует об их растворении. В целом в результате нагрева снижается дефектность структуры  $\alpha$ -Fe, обусловленная обработкой в ПЦМ, рефлексы твердого раствора сужаются после нагрева и охлаждения.

Поскольку температура образования жидкой фазы согласно результатам ДСК-анализа и по диаграмме состояния не совпадают [12], то было очевидно образование жидкой фазы в результате плавления эвтектики. В том числе, плавление возможно при более низкой температуре в сравнении с равновесными, в результате механической обработки порошковых смесей в ПЦМ, что приводит к значительному измельчению и высокой реакционной способности частиц [106].

На рисунке 4.14 представлены РЭМ-изображения эвтектических составляющих с типичной морфологией [72] в микроструктуре заготовок БРС Р6МК5, спеченных при 1125 °C. В таблице 4.1 представлены результаты определения методом ЭДС состава эвтектик, образованных в данных заготовках, спеченных при 1125 °C.

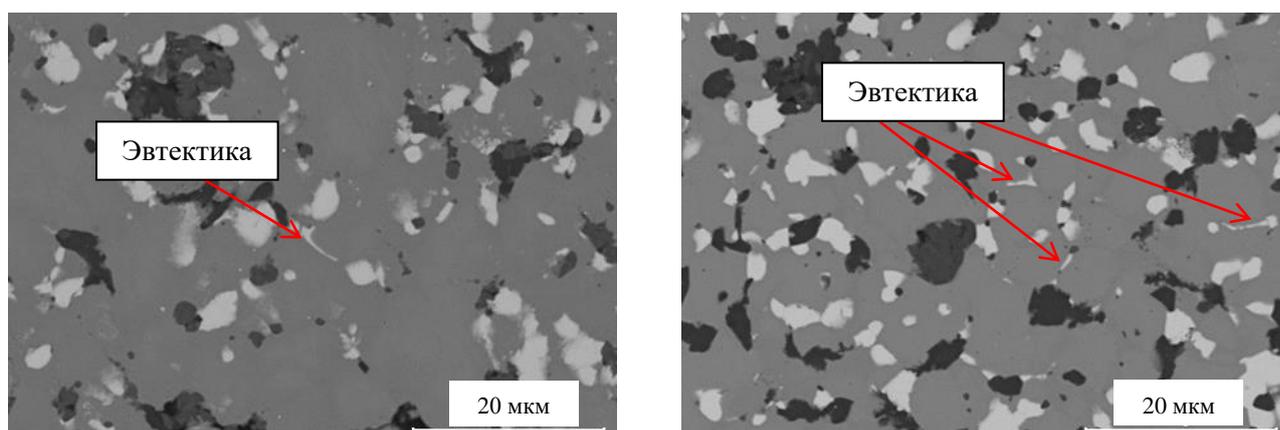


Рисунок 4.14 – РЭМ-изображения эвтектики в микроструктуре заготовок БРС Р6М5К5, спеченных при 1125 °C

Заметно значительно меньшее количество эвтектических составляющих игольчатой морфологии в микроструктуре холоднопрессованных заготовок БРС по сравнению с заготовкой, спеченной при 1200 °C (рис. 4.7), что объясняет большую плотность при более высоких температурах образованием большего объема жидкой фазы в результате плавления

эвтектики [12].

Таблица 4.1 – Результаты ЭДС-анализа эвтектики, образованной в БРС, спеченной при 1125 °С

№	Fe	W	Mo	Cr	V	C
	Содержание, %					
1	29,4	38,6	19,7	1,8	1,0	9,5
2	29,6	39,0	19,9	1,9	1,2	8,4
3	30,4	37,2	19,8	2,2	1,0	9,4

Как можно видеть из таблицы 4.1, состав эвтектики во всех исследованных участках практически одинаков. По морфологии и приведенному составу можно говорить о том, что образуется довольно типичная эвтектика на основе карбида  $M_6C$  [72, 159].

#### 4.3 Холодное прессование и спекание распыленных порошков БРС, обработанных в ПЦМ

Распыленный порошок БРС в исходном виде не прессуется, а после обработки в ПЦМ порошок образует хрупкие формовки при давлениях от 400 МПа. Образование формовок можно связать с межчастичным зацеплением частиц порошка благодаря их сложной деформированной морфологии. Однако прочность таких заготовок слишком мала для проведения последующих операций (транспортировки для спекания). Введение стеарата железа 0,5, 1,0 и 2,0 % также не даёт ощутимого результата, полученные формовки очень хрупкие, рассыпаются при выпрессовке.

Был проведен ДСК-анализ обработанного в ПЦМ распыленного порошка БРС 10P6M5 (условно обозначен как «механоактивированный») и исходного распыленного порошка, а также механолегированной порошковой смеси данной марки стали. Результат представлен на рисунке 4.15.

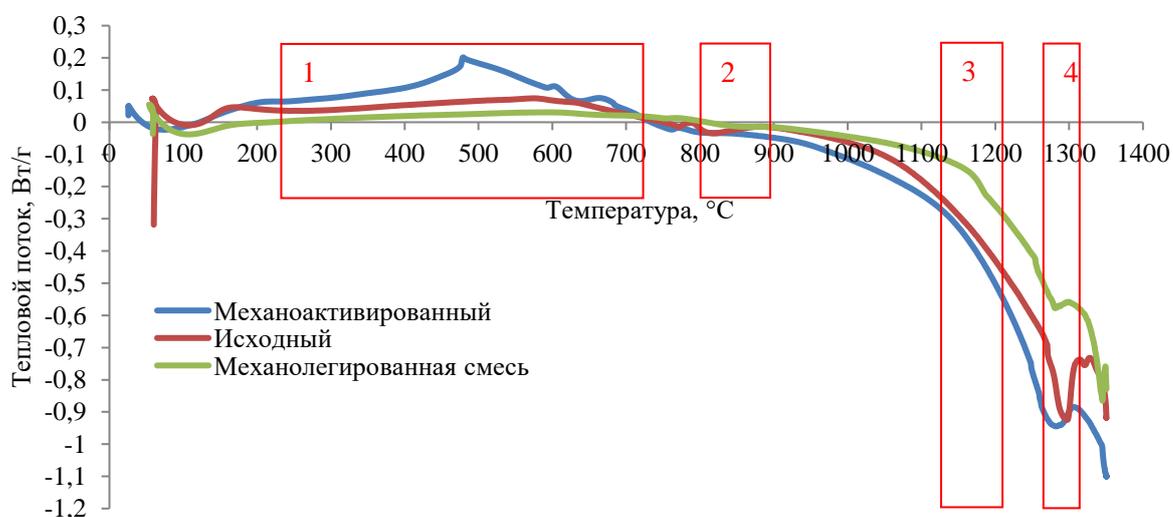


Рисунок 4.15 – Кривая ДСК-анализа порошков и порошковой смеси БРС 10P6M5

Из рисунка 4.15 можно видеть, что несмотря на разницу в методах получения и гранулометрического состава, кривые ДСК в общем схожи для БРС марки 10P6M5. Расхождения же касаются значений изменения теплового потока, где наименьшее изменение фиксируется в отношении распыленного порошка 10P6M5, с ростом к механолегированной смеси и ещё большим ростом у обработанного в ПЦМ распыленного порошка.

Различие в кривых в области 1 на рисунке 4.15 можно объяснить процессом окисления, происходящего в результате наличия кислорода на поверхностях частиц [157]. Частицы механолегированной смеси и обработанной в ПЦМ распыленного порошка БРС подвергаются большему окислению, поскольку они меньшего размера (средний размер 12 мкм и 15 мкм соответственно против 144 мкм у распыленного порошка) и имеют более сложную развитую форму, что в сумме приводит к значительно большей удельной поверхности, где и накапливается кислород. Дополнительное окисление также возможно после перехода феррита в аустенит, поскольку феррит имеют лучшую стойкость к окислению при повышенных температурах [162]. При этом в дальнейшем свободный углерод, присутствующий в БРС, восстанавливает эти оксиды и оксиды на поверхности частиц, неизбежно присутствующие и до нагрева [157].

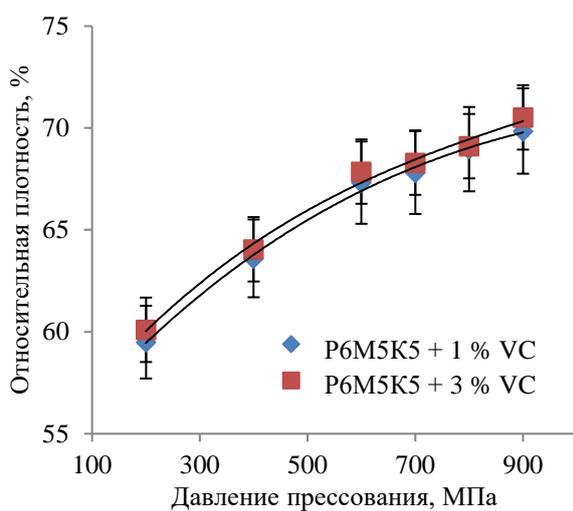
Область 2 на рисунке 4.15 – переход феррита в аустенит, область 3 – начало образования жидкой фазы, область 4 – растворение карбида  $M_6C$  в жидкой стали.

В работе [12] отмечается, что с уменьшением размера частиц распыленного порошка БРС снижается температура солидуса, что авторы связывают со снижением концентрации тугоплавких элементов на поверхности данных частиц, что приводит к уменьшению температуры появления жидкой фазы в результате меньшей тугоплавкости поверхностных фаз [12]. Учитывая уменьшение толщины карбидной сетки в частицах (рис. 3.19 из раздела 3.4), и возможное утонение и перераспределение тугоплавких компонентов частиц БРС, а также вероятного механоактивированного состояния частиц в результате их обработки в ПЦМ [106], можно предположить, что распыленные порошки, обработанные в ПЦМ, как и механолегированные смеси, имеют более низкую температуру плавления эвтектики.

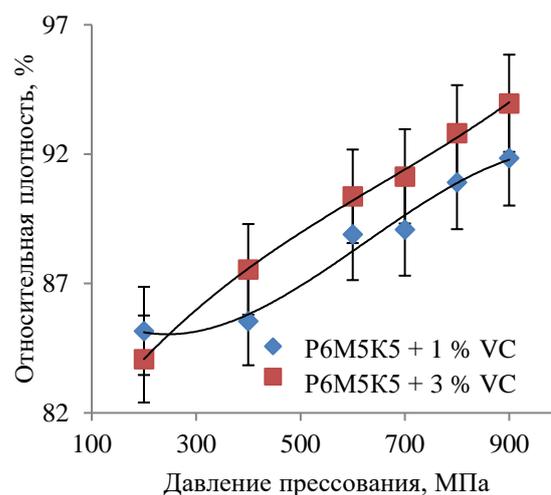
#### 4.4 Холодное прессование и спекание порошковых смесей композиционных БРС

Было проведено холодное прессование композиционных дисперсно-упрочненных порошковых смесей и распыленного порошка БРС, при 200 – 900 МПа в стальной цилиндрической пресс-форме.

На рисунке 4.16 показана зависимость от давления прессования порошковых смесей БРС P6M5K5 с упрочняющими добавками VC.



а



б

Рисунок 4.16 – Зависимость относительной плотности от давления прессования порошковых смесей Р6М5К5 с упрочняющими добавками: а) до спекания; б) после спекания

Спекание проводилось при 1200 °С в течение 60 мин.

Из рисунка 4.16 можно проследить изменение уплотняемости порошковой смеси БРС Р6М5К5 при введении упрочняющих добавок VC. Большее количество упрочняющей добавки практически не влияет на уплотняемость порошковой смеси, однако с большим количеством упрочняющей добавки наблюдается достижение большей плотности после спекания. Для механолегированной порошковой смеси 10Р6М5 введение карбида ванадия в аналогичных количествах имеет аналогичное влияние.

На рисунке 4.17 показана зависимость относительной плотности порошковой смеси БРС 10Р6М5 при введении различных упрочнителей от давления прессования.

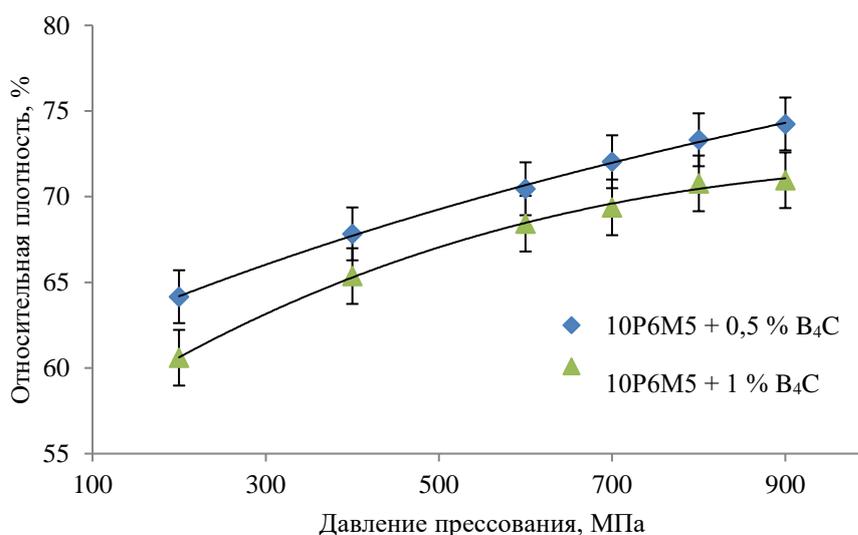


Рисунок 4.17 – Зависимость относительной плотности от давления прессования порошковых смесей 10Р6М5 с упрочняющими добавками

Из рисунка 4.17 видно, что порошковая смесь БРС 10Р6М5 прессуется при введении добавки В<sub>4</sub>С, хоть и при малых давлениях может наблюдаться расслой. Однако при дальнейшем спекании происходит расслой и растрескивание заготовок, что можно связать со значительной разницей в коэффициентах термического расширения у карбида бора и у БРС и высоким содержанием самой упрочняющей добавки, которая к тому же взаимодействует с матрицей [155, 156]. Данные результаты аналогичны и по отношению к механолегированной смеси БРС Р6М5К5.

Добавка TiC также приводит к тому, что порошковая смесь плохо формуется и уплотняется, формовки хрупкие, часто рассыпаются при выпрессовке, что наблюдается даже при наименьшем количестве добавки TiC, что можно связать с высокой твердостью дисперсной добавки.

На рисунке 4.18 показана зависимость относительной плотности порошка распыленной БРС 10Р6М5 при введении упрочняющей добавки VC от давления прессования.

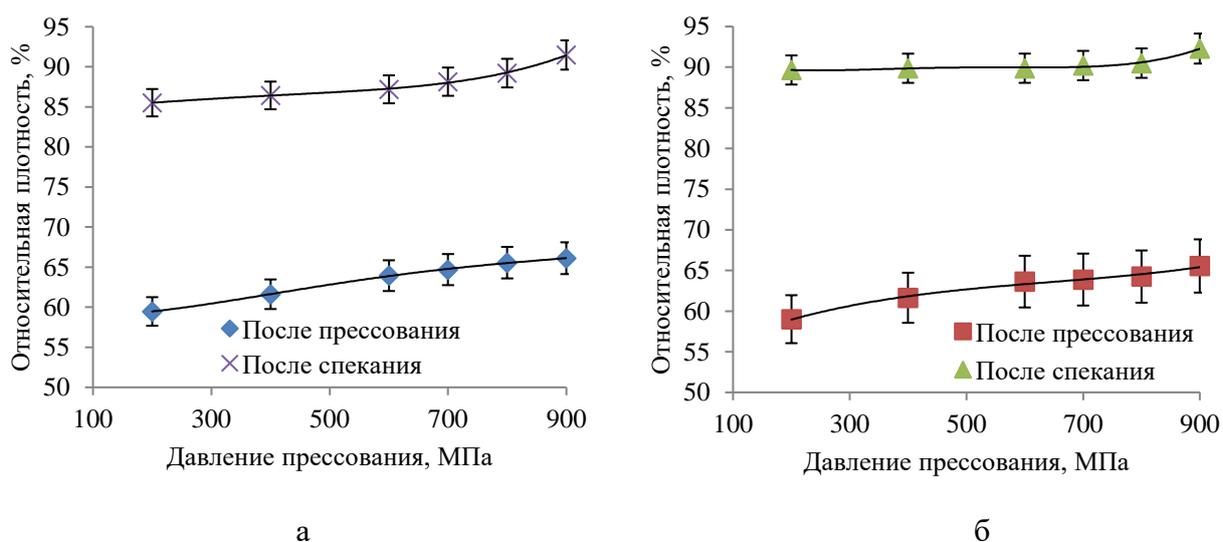


Рисунок 4.18 – Зависимость относительной плотности от давления прессования распыленного порошка 10Р6М5 с упрочняющими добавками 1 % VC (а) и 3 % VC (б) до и после спекания

Как можно видеть из рисунка 4.18, распыленный порошок, который не прессуется при холодном прессовании, как в исходном виде, так и после обработки в ПЦМ Активатор-4М в течение 15, 30 и 45 мин, прессуется при введении добавки VC. Это связано со сложной морфологией упрочняющей добавки, которая в ходе смешивания и обработки в ПЦМ и прессовании может внедряться в более мягкие частицы БРС, за счет интенсификации пластической деформации в области контакта карбидов с металлической матрицей, тем самым приводя к образованию формовок. Данный эффект схематично представлен на рисунке 4.19.

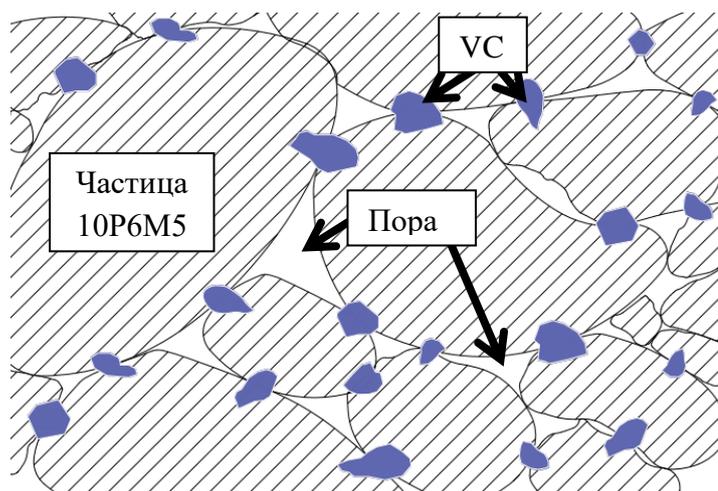


Рисунок 4.19 – Схема соединения твердыми частицами упрочняющих частиц VC частиц распыленной порошковой стали 10P6M5

Также наблюдается влияние дисперсной упрочняющей добавки VC в качестве активатора спекания, в большей степени это выражено по отношению к заготовкам, спрессованным при меньших давлениях, при этом как в случае с порошковой смесью БРС, так и с распыленным порошком.

На рисунке 4.20 представлены РЭМ-изображения микроструктуры порошковой смеси P6M5K5 и распыленного порошка 10P6M5, упрочненных 3 % VC, спрессованных при 900 МПа и спеченных при 1200 °С.

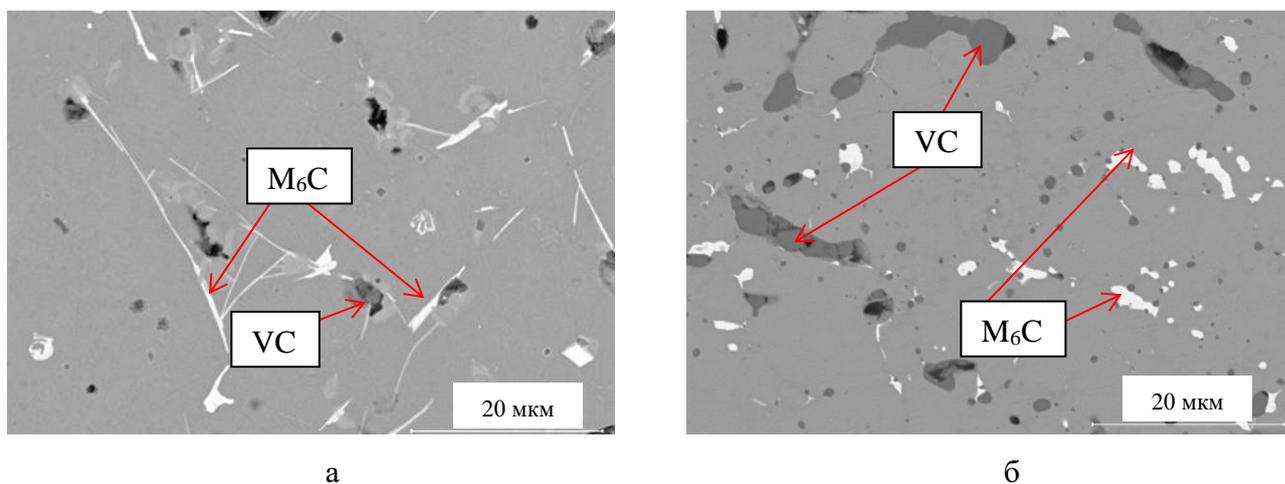


Рисунок 4.20 – РЭМ-изображения микроструктуры спеченной заготовки порошковой смеси P6M5K5 (а) и распыленного порошка 10P6M5 (б), упрочненных 3 % VC

Можно видеть достаточно плотную микроструктуру, в которой распределены карбиды  $M_6C$  и  $MC$ , твердость у заготовки из 10P6M5 - 73 HRA, P6M5K5 – 72 HRA. При введении TiC

порошковые смеси не прессуются.

Было проведено отдельное спекание образцов дисперсно-упрочненного распыленного порошка 10P6M5 с добавлением 3 % VC, спрессованных при 900 МПа при различных температурах спекания. На рисунке 4.21 представлены результаты спекания.

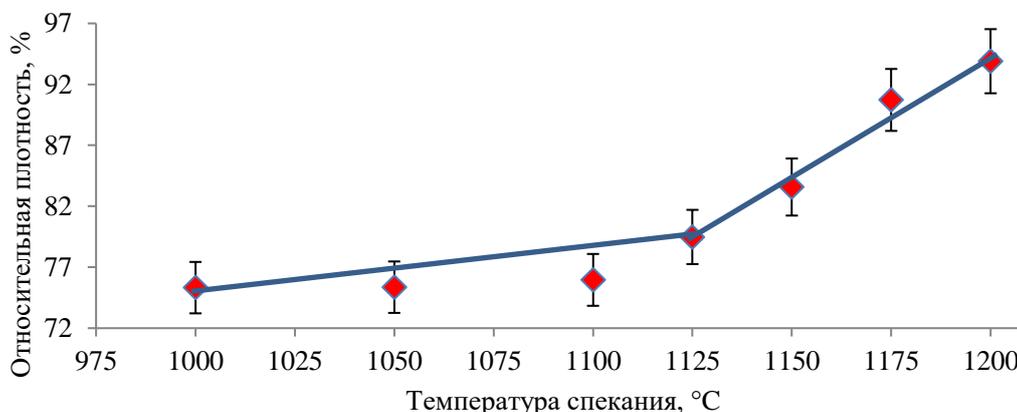


Рисунок 4.21 – Зависимость относительной плотности заготовок БРС 10P6M5 с добавлением 3 % VC от температуры спекания

Вновь можно видеть резкий рост плотности при спекании выше 1100 °C, что свидетельствует об изменении механизма спекания и о возможном образовании жидкой фазы.

#### 4.5 Выводы по разделу 4

Было проведено исследование уплотняемости порошковых смесей БРС, полученных различными способами, изменения их плотности после спекания и их микроструктуры.

- Порошковая смесь БРС с диффузионно-легированной добавкой имеет высокую уплотняемость, при 900 МПа достигается относительная плотность 84,0 % благодаря мягкому матричному материалу – порошку железа (85,9 % для ПЖРВ 2.200.26 при 900 МПа) и губчатой морфологии частиц диффузионно-легированной добавки;
- Определено, что распыленный порошок БРС 10P6M5 практически не прессуется как до, так и после обработки в ПЦМ Активатор-4М. При этом наиболее оптимальной длительностью обработки является 30 минут с точки зрения получения порошка с наименьшим размером частиц. Средний размер частиц 15 мкм. При прессовании частицы обработанного порошка образуют хрупкие формовки, непригодные для дальнейшей транспортировки и хранения;
- Установлено, что порошковые смеси БРС с упрочняющими добавками демонстрируют схожий уровень прессуемости при холодном прессовании, как и без введения упрочняющих

добавок. Единственным исключением является добавка карбида титана, при введении которого порошковая смесь практически не прессуется;

- Было определено, что распыленный порошок БРС 10P6M5 при введении в него таких упрочняющих добавок, как карбид ванадия и карбид бора, прессуется и образует достаточно прочные формовки;

- Установлено, что спекание порошковой смеси БРС P6M5K5 с диффузионно-легированной добавкой приводит к усадке спрессованных заготовок, относительная плотность увеличивается на 2 – 4 %;

- При спекании механолегированных порошковых смесей БРС 10P6M5, P6M5K5 и P12M3Ф2K8 при температурах 1000, 1100 и 1200 °С, было выявлено, что при спекании при температурах выше 1125 °С происходит активированное спекание спрессованных заготовок, с ростом плотности на 20 – 25 %, что связано с образованием жидкой фазы в результате контактного плавления эвтектики на основе карбида  $M_6C$ ;

- Основные структурные составляющие в спеченных порошковых заготовках: матрица на основе железа, в которой растворены легирующие элементы, карбиды типа  $M_6C$ , а также фаза на основе феррованадия (отсутствует у заготовок механолегированных смесей, спеченных при 1200 °С). Поры преимущественно мелкогабаритные, округлой формы, средний размер зерен порошковой смеси с диффузионно-легированной добавкой 20 – 40 мкм, у распыленных после обработки в ПЦМ, в среднем 5 – 20 мкм.

## 5 ГП и ТО ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ И ИХ СВОЙСТВА

Применение ГП в качестве альтернативы холодному прессованию связано с тем, что холодное прессование с дальнейшим спеканием не обеспечили достаточно высокую плотность и твердость полученным заготовкам БРС. ГП, являясь технологически более сложным и менее производительным процессом в сравнении с прессованием и спеканием, всё же, экономически значительно менее затратен, чем ГИП. А возможность получения множественных заготовок с применением многопозиционных пресс-форм позволяет увеличить производительность процесса.

### 5.1 ГП и ТО порошковой смеси БРС с диффузионно-легированной добавкой

Проведено ГП порошковой смеси БРС с диффузионно-легированной добавкой при 900 и 1000 °С, и давлении прессования 40 и 50 МПа соответственно, со скоростью нагрева и охлаждения 50 °/мин. Относительная плотность полученных заготовок составила 93,1 и 97,2 %.

На более плотных образцах проведена ТО: отжиг, закалка (с предварительным нагревом образца при 840 °С) с температуры 1200 °С в масло с дальнейшим двукратным отпуском при 550 °С в засыпке отработанного карбюризатора. Сопоставляя изображения микроструктуры до (рис. 5.1, а) и после ТО (рис. 5.1, б) и результаты ЭДС-анализа структурных составляющих (табл. 5.1), наблюдаемых в микроструктуре, было зафиксировано выпадение большого количества мелкодисперсных карбидов, что связано с распределением углерода в дефекты решетки, которое и приводит к дальнейшему выделению карбидов, а также к восстановлению и рекристаллизации мартенсита. Результаты РФА до ТО показали наличие фаз  $\alpha$ -железа, карбида вольфрама WC и молибдена, после ТО наблюдаются фазы  $\alpha$ -железа (мартенсит отпуска) и сложных карбидов  $M_6C$  и  $M_{23}C_6$ .

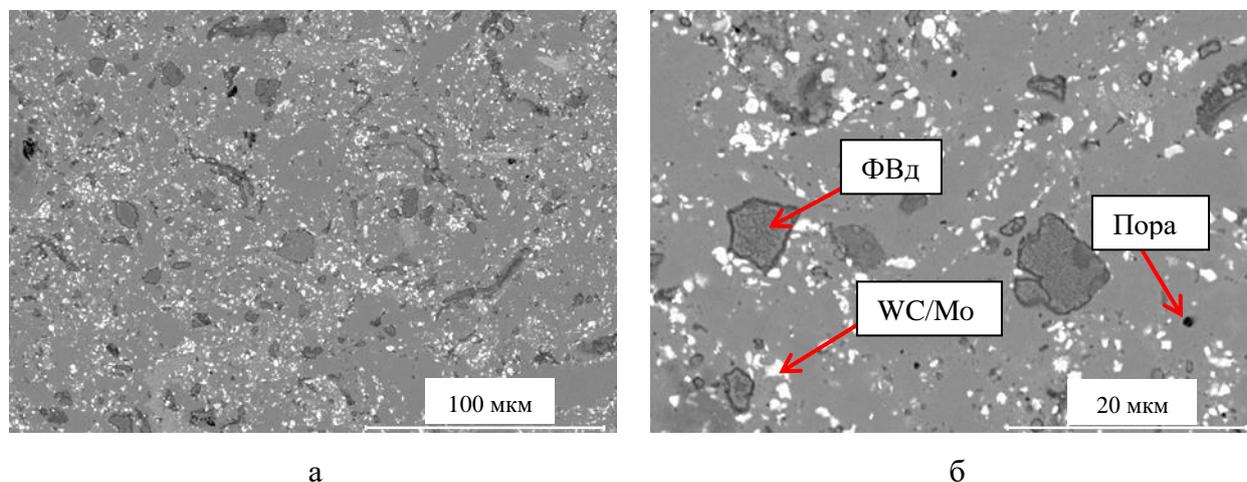
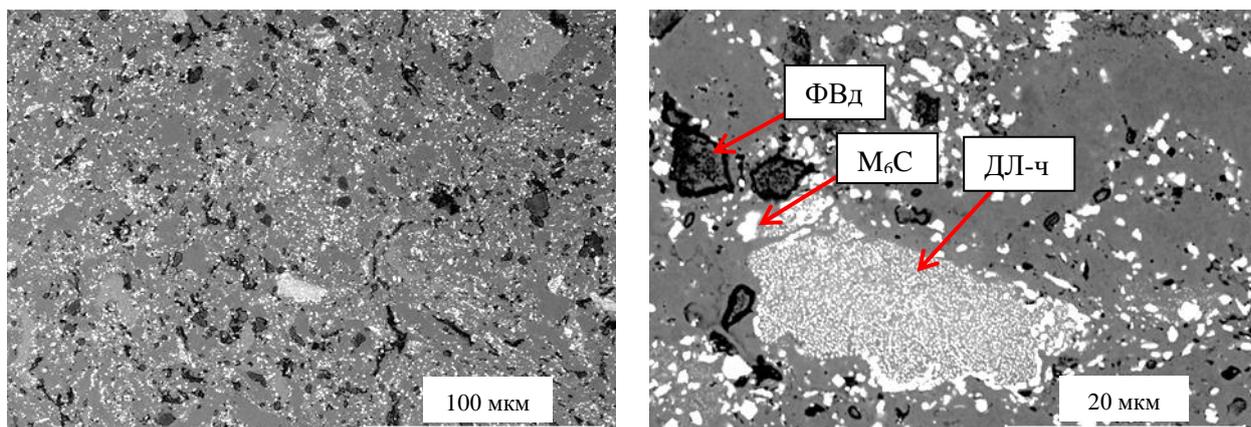


Рисунок 5.1 – РЭМ-изображения микроструктуры ГП-заготовок порошковой смеси БРС Р6М5К5 с диффузионно-легированной добавкой: а, б) до ТО



в

г

Продолжение рисунка 5.1 – РЭМ-изображения микроструктуры ГП-заготовок порошковой смеси БРС Р6М5К5 с диффузионно-легированной добавкой: в, г) после ТО

Таблица 5.1 – Результаты ЭДС-анализа (рис 5.1, г)

Компонент	C	V	Cr	Fe	Co	Mo	W
	Содержание, %						
Матрица	1,9	-	-	98,1	-	-	-
ФВд	11,7	45,5	-	42,0	-	0,8	-
M <sub>6</sub> C	5,1	-	0,5	14,8	16,7	16,9	45,9

Микроструктура ГП-заготовок более плотная по сравнению со структурой спеченных прессовок, но основные структурные составляющие аналогичны: матрица на основе железа, с растворенными в ней легирующими элементами, карбиды типа M<sub>6</sub>C. Поры мелкоразмерные (1 – 2 мкм), округлой формы. Крупная частица «ДЛ-ч» представляет собой частицу диффузионно-легированной добавки, не прошедшей диффузию в полной мере.

ТО приводит к увеличению твердости за счет образования однородных вторичных карбидов типа MC и M<sub>6</sub>C [2, 163 - 165]: если твердость исходной ГП-заготовки составляла 63,1 HRA, то после ТО она возросла до 66,3 HRA.

#### 5.1.1 Механические свойства ГП-заготовок порошковой смеси с диффузионно-легированной добавкой

Прочностные испытания проводили на ГП-заготовках БРС Р6М5К5, спрессованных при 1000 °С и 50 МПа. Несмотря на достаточно высокую плотность (97,2 %), ГП-заготовки порошковой смеси БРС Р6М5К5 с диффузионно-легированной добавкой имела относительно низкую твердость как после ГП (63,1 HRA), так и после ТО (66,3 HRA). Это можно объяснить

не прошедшими до конца процессами диффузии, что обусловлено относительно большими размерами частиц, в частности диффузионно-легированной добавки, чьи отдельные частицы наблюдаются в микроструктуре.

Определена красностойкость заготовок отжигом на воздухе в течение 4 ч при 630 °С, которая составила 65,0 HRA, что ниже требований ГОСТ как на БРС, полученную литьем, так и на полученную методами ПМ [7, 146].

Прочность на изгиб составила  $630 \pm 10$  МПа, а на сжатие  $1721 \pm 15$  МПа. Относительно низкие механические свойства связаны с остаточной пористостью, относительно крупным зерном и не прошедшими до конца процессами диффузии в данной БРС.

## 5.2 ГП и ТО механолегированных порошковых смесей БРС

ГП механолегированной порошковой смеси БРС Р6М5К5 проводили при 900, 1000, 1025 и 1100 °С и давлении 50 МПа. На рисунке 5.2 представлены изображения микроструктуры ГП-заготовок механолегированной порошковой смеси БРС Р6М5К5, полученной обработкой в ПЦМ Активатор-4М в течение 30 мин.

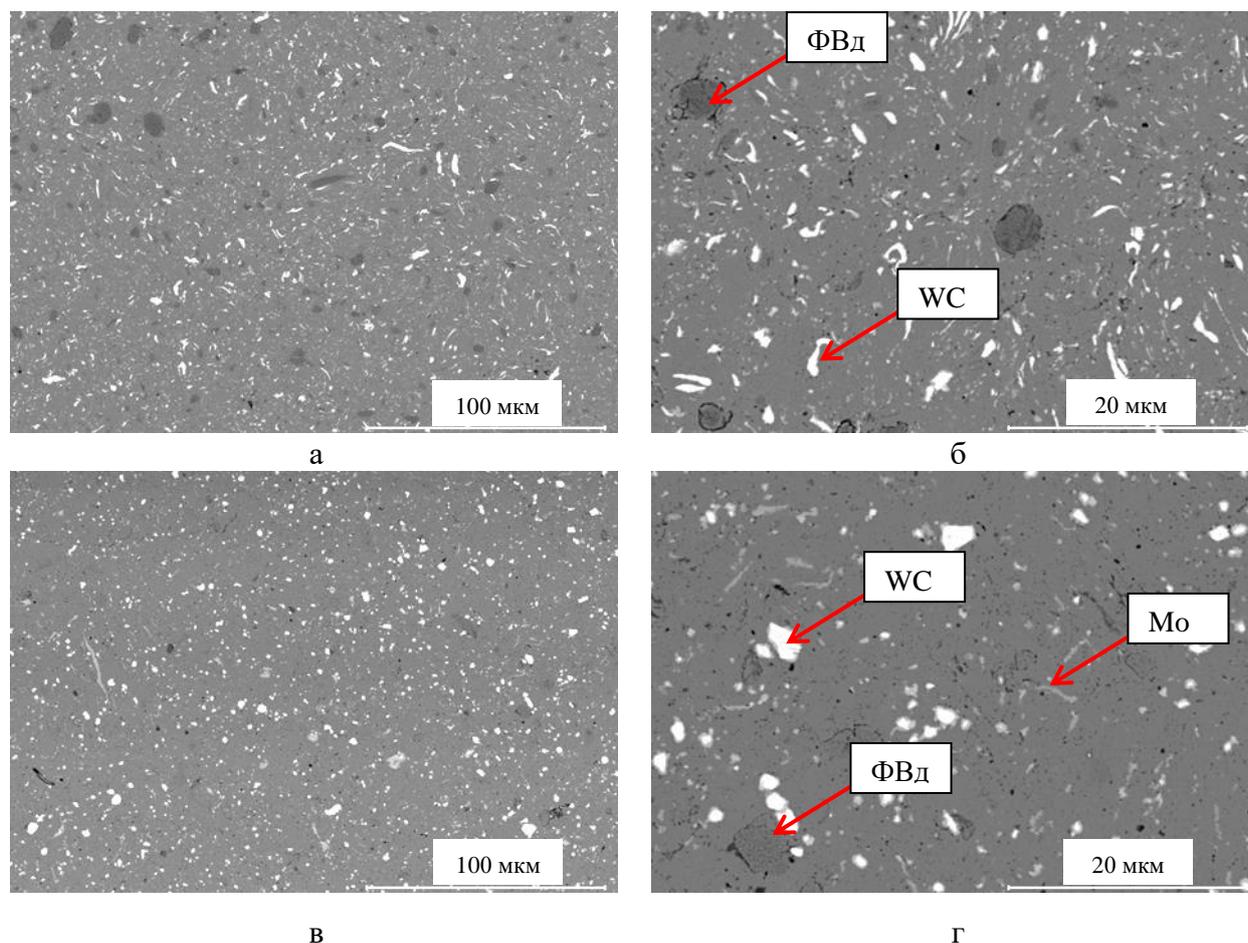
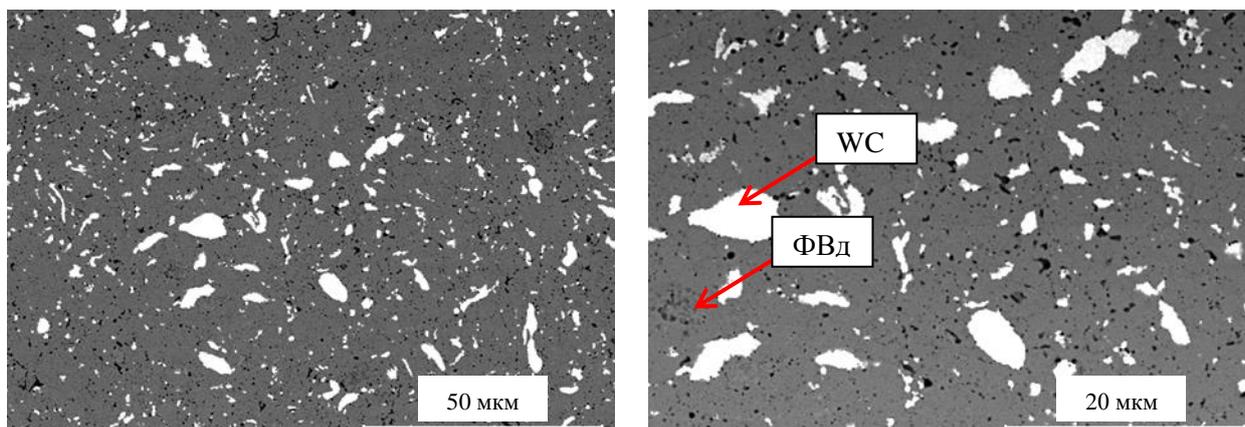


Рисунок 5.2 – РЭМ-изображения микроструктуры ГП-заготовок механолегированной порошковой смеси БРС Р6М5К5, при температуре ГП: а, б) 900 °С; в, г) 1000 °С



д

ж

Продолжение рисунка 5.2 – РЭМ-изображения микроструктуры ГП-заготовок механолегированной порошковой смеси БРС Р6М5К5, при температуре ГП: д, ж) 1025 °С

Микроструктура ГП образцов состоит из матрицы на основе железа, в которой растворены легирующие элементы. В матрице распределены мелкозернистые карбиды WC и частицы твердого раствора на основе молибдена и микропоры: наблюдается рост размера пор при горячем прессовании при температуре 1025 °С, что может представлять собой диффузионную пористость, возникшую в результате взаимодействия феррованадия и остальных компонентов механолегированной порошковой смеси. ГП при 1025 °С в том числе приводит и к укрупнению карбидных фаз.

Помимо микроструктурных особенностей, с повышением температуры ГП наблюдается облой, при котором материал пуансона – графит налипает на образец БРС, что в результате приводит к деформации пуансона.

В ГП при 900 °С образце видно наличие большого количества отдельной фазы на основе феррованадия (ФВд), которой значительно меньше при остальных температурах. Это связано с тем, что диффузия и растворение феррованадия протекает в меньшей степени при данной температуре и выдержке. Микроструктура образца, ГП при 1100 °С не представлена, поскольку при данной температуре образец становится настолько мягким, что при давлении прессования 50 МПа заготовка начинает течь, проникая в пространство между стенками матрицы и нижним пуансоном. При этом часть БРС налипает на пуансон.

Относительная плотность заготовок при этом составила 98,1 % при 900 °С, 98,9 % при 1000 °С и 96,4 % при 1025 °С.

Проведено исследование микроструктуры ГП при 1000 и 1025 °С образцов. На рисунке 5.3 представлена карта распределения основных элементов, входящих в состав БРС Р6М5К5 на ГП при 1000 °С образце.

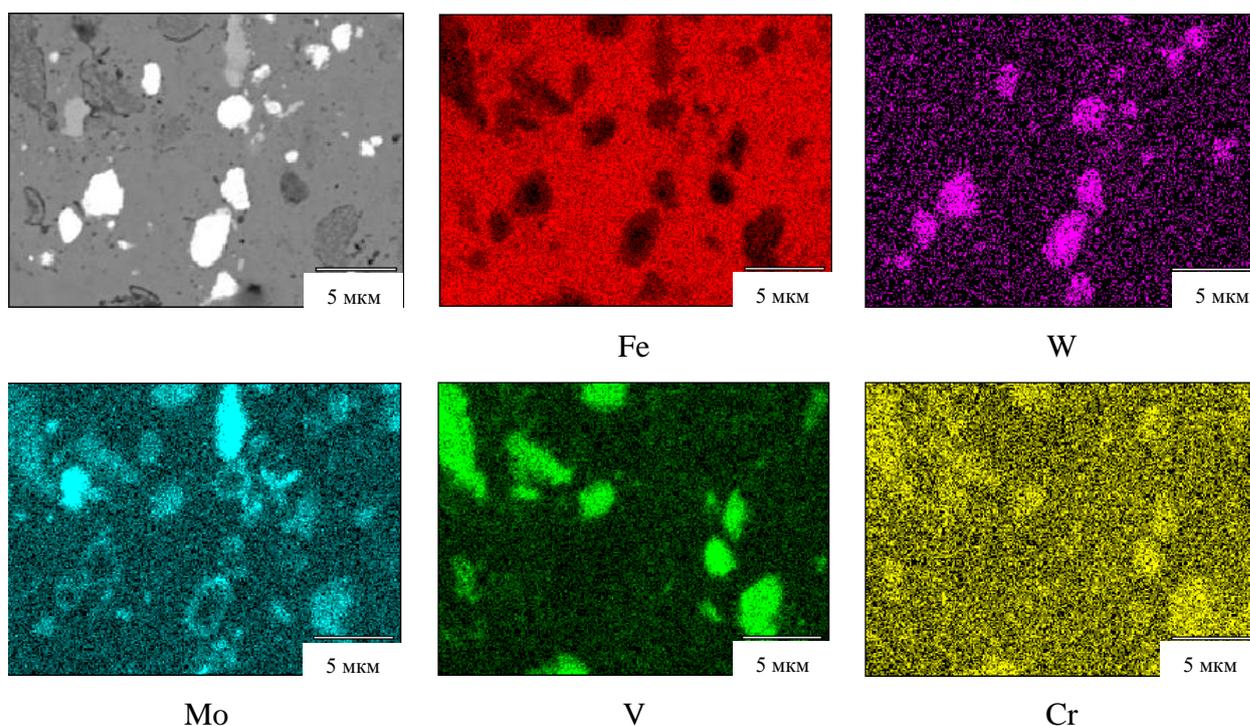
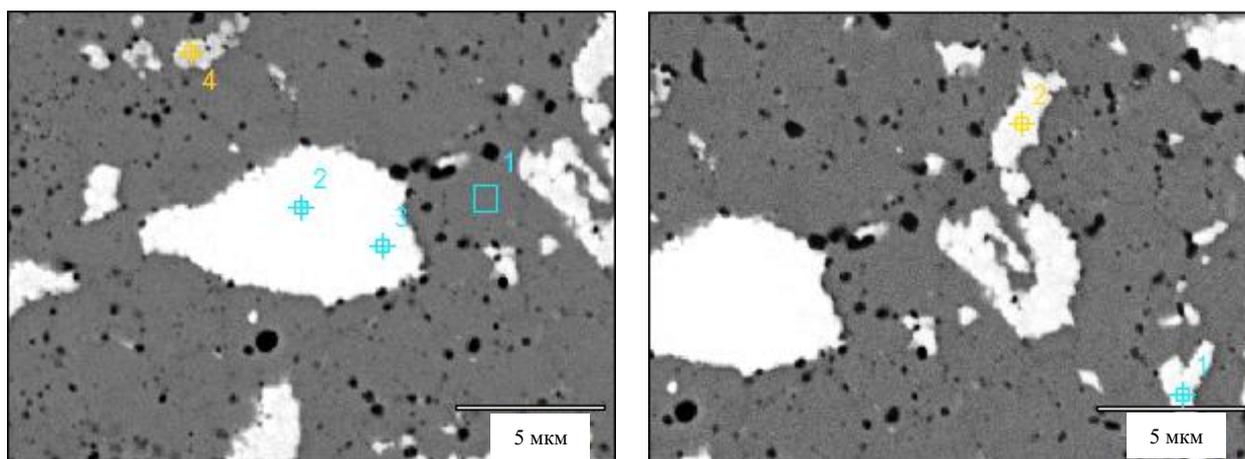


Рисунок 5.3 – РЭМ изображение и карта распределения элементов на шлифе ГП-заготовки механолегированной смеси БРС Р6М5К5

На представленной карте видно, что в железной матрице однородно распределены и отдельно располагаются фазы на основе ванадия (феррованадий ФВд), на основе вольфрама (WC) и молибден (Mo). Судя по тому, что вдоль границ частиц фазы на основе вольфрама есть значительная концентрация молибдена, то можно предполагать, что фаза WC, присутствующая после обработки порошковой смеси в ПЦМ, в ходе ГП постепенно растворяется с взаимодействием вольфрама с молибденом и образованием твердого раствора W(Mo). При этом фаза WC взаимодействует с основой БРС, растворяясь с образованием карбида  $M_6C$  [166], и возможно, что предполагаемая фаза W(Mo) представляет собой карбид  $M_6C$ . Согласно [167] карбид WC начинает образовываться в структуре БРС при взаимодействии стали с WC уже при 700 °С.

Высокая концентрация молибдена в фазе ФВд, объясняется неограниченной растворимостью молибдена и ванадия, которые при взаимодействии образуют непрерывный ряд твердых растворов [151, 152]. Подобным образом твердые растворы образует хром с молибденом и ванадием [151, 152].

На рисунке 5.4 представлен РЭМ-снимок ГП при 1025 °С образца и результаты ЭДС анализа в таблице 5.2.



а

б

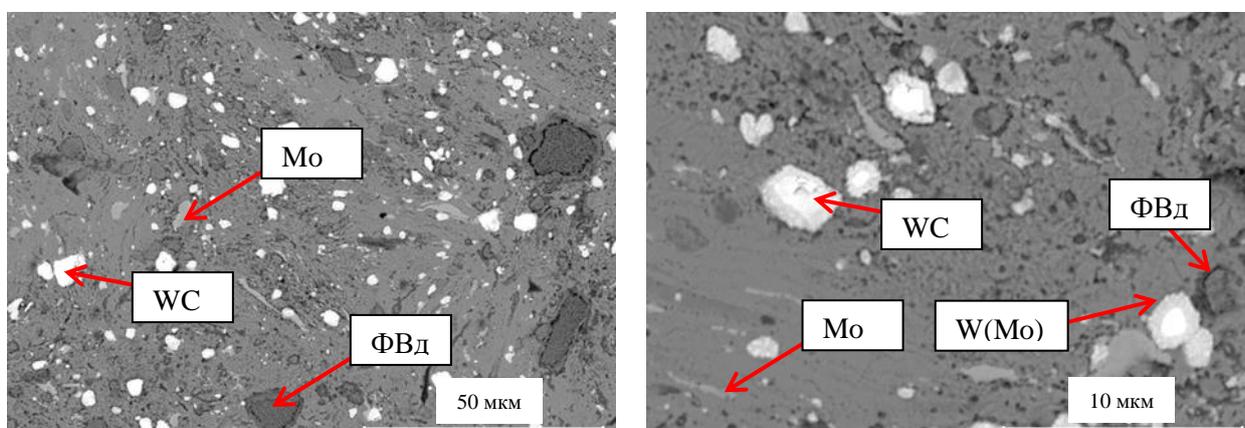
Рисунок 5.4 – РЭМ-изображения участка ГП при 1025 °С образца БРС Р6М5К5

Таблица 5.2 – Результаты ЭДС-анализа (рис. 5.4)

Рис.	№	C	V	Cr	Fe	Mo	W
		Содержание, %					
а	1	3,5	0,6	3,9	87,4	1,8	2,8
	2	10,7	0,8	2,1	21,7	1,6	63,1
	3	9,8	1,3	2,7	25,8	9,2	51,3
	4	9,6	2,1	3,4	40,8	22,0	22,1
б	1	8,6	1,9	2,9	29,1	16,8	40,6
	2	9,0	1,6	2,7	30,1	18,6	38,0

На рисунке 5.4 не обнаружено отдельной фазы молибдена. Растворение WC, по-видимому, происходит более интенсивно с активной диффузией освободившегося вольфрама с молибденом. Более активная диффузия при большей температуре ГП может служить причиной коагуляции пор.

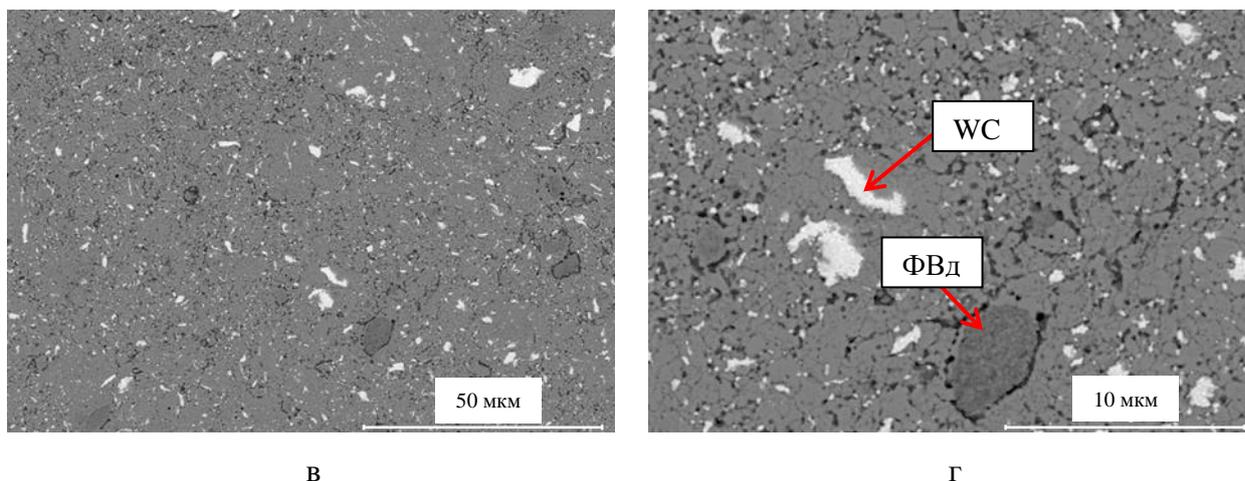
На рисунке 5.5 представлены РЭМ-изображения микроструктур ГП-образцов порошковых смесей Р6М5К5, полученных обработкой в ПЦМ в течение 15 и 45 мин



а

б

Рисунок 5.5 – РЭМ-изображения микроструктуры ГП-заготовок механолегированных порошковых смесей БРС Р6М5К5, полученных обработкой в ПЦМ в течение: а, б) 15 мин



Продолжение рисунка 5.5 – РЭМ-изображения микроструктуры ГП-заготовок механолегированных порошковых смесей БРС Р6М5К5, полученных обработкой в ПЦМ в течение: в, г) 45 мин

Из приведенных результатов можно говорить о предпочтительности температуры ГП 1000 °С. Поэтому ГП механолегированных порошковых смесей БРС Р6М5К5, полученных обработкой в ПЦМ в течение 15 и 45 мин было проведено при температуре 1000 °С.

Из представленных изображений видно, что структурные составляющие ГП-заготовки из порошковой смеси, полученной обработкой в течение 15 мин относительно крупнее, чем в случае с остальными смесями БРС Р6М5К5, также менее однородно распределены в микроструктуре. По составу они аналогичны: матрица с растворенными в ней легирующими элементами, карбид WC, частицы ΦВд, и молибден в случае со смесью, обработанной в ПЦМ в течение 15 мин. Плотность заготовки, полученной из порошковой смеси, обработанной в ПЦМ в течение 15 мин составила 92,8 %, а 45 мин - 96,0 %.

На рисунке 5.6 Представлена карта распределения элементов в структуре БРС Р6М5К5, полученного ГП при 1000 °С порошковой смеси, полученной обработкой в ПЦМ в течение 45 мин.

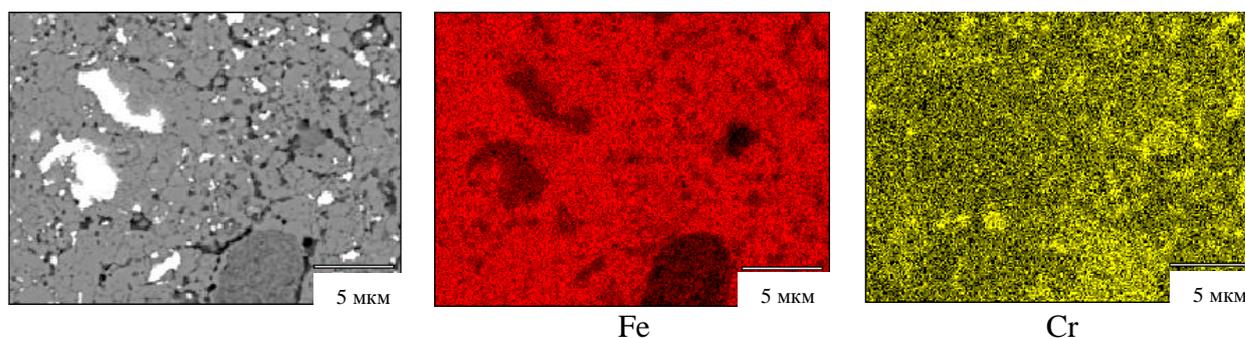
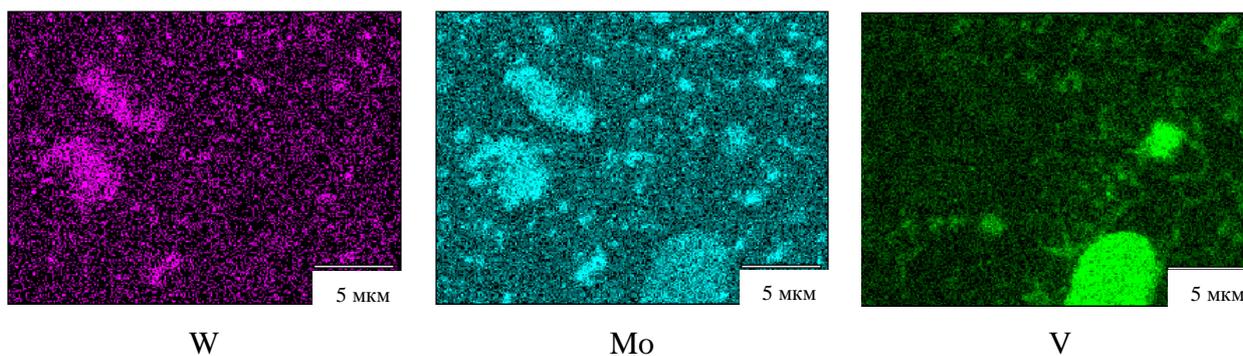


Рисунок 5.6 – РЭМ-изображение и карта распределения элементов на шлифе ГП-заготовки механолегированной смеси БРС Р6М5К5, обработанной в ПЦМ в течение 45 мин



Продолжение рисунка 5.6 – РЭМ изображение и карта распределения элементов на шлифе ГП-заготовки механолегированной смеси БРС Р6М5К5, обработанной в ПЦМ в течение 45 мин

Как можно видеть из рисунка 5.6, в структуре наблюдаются две основные фазы, распределенные в железной матрице: одна на основе вольфрама, другая на основе ванадия. Данные структурные составляющие аналогичны тем, что выявлены в структуре ГП-образца порошковой смеси, полученной обработкой в течение 30 мин. Разница же состоит в меньшей концентрации вольфрама в фазе WC на рисунке 5.6, и в отсутствии фазы чистого молибдена Mo, который сконцентрирован как в карбиде вольфрама WC, так и в частицах феррованадия ФВд. Причиной этой разницы может служить высокая дисперсность исходных частиц, и, соответственно, быстрое протекание диффузии в ходе ГП за счет высокой удельной поверхности. По данной же причине нет и фазы из чистого молибдена Mo, который образует твердые растворы, как с вольфрамом, так и с ванадием [151, 152].

Исходя из итоговой плотности можно говорить о том, что более предпочтительным является режим получения механолегированной порошковой смеси БРС обработкой в ПЦМ в течение 30 мин. Твердость ГП-образцов из механолегированных порошковых смесей БРС, полученных обработкой в ПЦМ в течение 15, 30 и 45 составила 52,4; 70,5 и 67,7 HRC соответственно. Высокие показатели твердости можно объяснить мелкозернистой структурой и высокой концентрацией дефектов в самих частицах после обработки в ПЦМ и возможным поверхностным науглероживанием в процессе ГП в графитовых пресс-формах.

Проведена термообработка ГП-заготовки порошковой смеси БРС Р6М5К5, полученной обработкой в ПЦМ в течение 30 мин. Режимы термообработки варьировали по температуре закалки: так, порошковая БРС согласно ГОСТ 28393-89 [146] закаливается при температурах 1190 - 1210 °С, а согласно ГОСТ 19265-73 [7] БРС, полученная методами литья, закаливается при 1230 °С. Перед закалкой проводился отжиг при 800 °С в течение 60 мин.

Об успешном прохождении закалки может свидетельствовать высокая твердость после ТО (закалка + отпуск). В таблице 5.3 представлены результаты измерения твердости после

различных температур заковки и двукратного отпуска при 550 °С в засыпке отработанного карбюризатора ГП-образцов механолегированной порошковой смеси БРС Р6М5К5.

Таблица 5.3 – Влияние температуры ТО (заковка + отпуск) на твердость

Температура, °С	1190	1200	1210	1220	1230
Твердость, HRC	64,4 ± 0,5	66,0 ± 0,4	64,5 ± 0,5	60,0 ± 0,6	56,0 ± 0,6

Можно утверждать о том, что оптимальная температура для заковки – 1200 °С. После ТО наибольшее значение твердости было равно 66,0 HRC, что ниже, чем в состоянии после ГП. Уменьшение твердости связано со снижением количества дефектов в кристаллической решетке и с увеличением размера зерна в результате ТО. Более высокие температуры заковки ухудшали твердость, что, по-видимому, связано с резким ростом зерна, поскольку эти температуры имеют меньшую разницу с температурой солидуса БРС.

Отличительными изменения после ТО являлось образование фаз типа МС и М<sub>6</sub>С, что также фиксировалось при РФА: фиксируются фазы α-железа (который представляет из себя мартенсит отпуска [168]), остаточный аустенит, карбиды М<sub>6</sub>С и МС, что представлено на рисунке 5.7. Незначительный сдвиг α-железа в сторону больших углов связано с уменьшением межплоскостного расстояния из-за растворения в матрице элементов сплава с большим атомным радиусом [169].

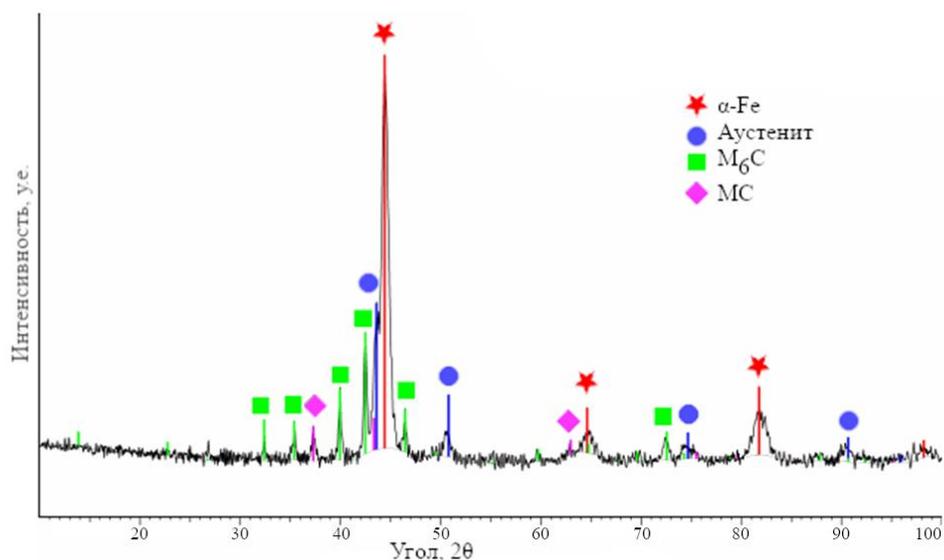


Рисунок 5.7 – Дифрактограмма ГП-образца БРС Р6М5К5

На рисунке 5.8 представлены изображения микроструктуры ГП-заготовки механолегированной смеси Р6М5К5 после ТО.

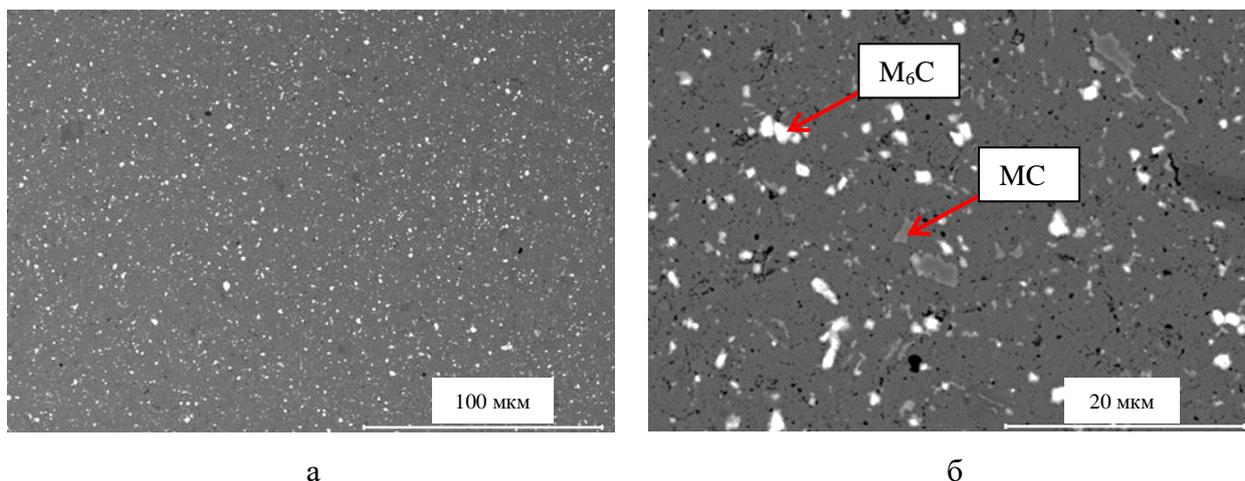


Рисунок 5.8 – РЭМ-изображения микроструктуры термообработанной ГП-заготовки механолегированной смеси P6M5K5

В результате ТО наблюдается выпадение большого количества дисперсных вторичных карбидов в микроструктуре ГП-заготовки.

Используя оптимальный режим ГП: при 1000 °С, давлении 50 МПа и выдержкой в течение 3 мин (более длительная выдержка не приводит к дальнейшей усадке) были получены заготовки БРС марки 10P6M5 и P12M3Ф2K8. Относительная плотность составила 98,1 и 97,9 %, а твердость после ГП 66,0 и 66,7 HRC соответственно. ТО данных заготовок проводилась при температурах, перечисленных в ГОСТ 28393-89 [146] 1200 °С для 10P6M5 и 1210 °С для P12M3Ф2K8, с дальнейшим двукратным отпуском при 550 и 560 °С, с достижением твердости после ТО 65,5 и 66,0 HRC соответственно.

На рисунке 5.9 представлены РЭМ-изображения микроструктур полученных заготовок механолегированных смесей БРС: 10P6M5 и P12M3Ф2K8 после ТО.

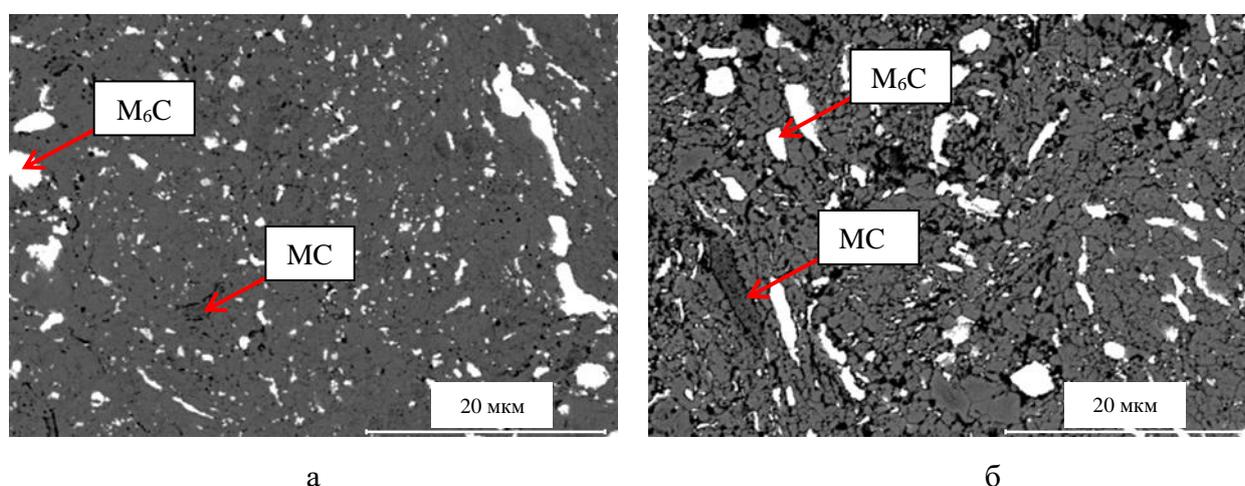


Рисунок 5.9 - РЭМ-изображения микроструктуры ГП-заготовок механолегированных смесей БРС: а) 10P6M5; б) P12M3Ф2K8

Основные микроструктурные составляющие полученных заготовок, представленные на рисунке 5.9, аналогичны: матрица на основе железа с легирующими элементами, растворенными в ней, карбиды типа  $M_6C$  и  $MC$ . Согласно результатам РФА, БРС имеют следующие фазы: 10P6M5 –  $\alpha$ -железо и карбид  $M_6C$ ; P12M3Ф2K8-  $\alpha$ -железо и карбиды  $M_6C$  и  $MC$ .

### 5.2.1 Механические свойства ГП-заготовок механолегированных порошковых смесей

Определены свойства ГП-заготовок механолегированных порошковых смесей БРС марок 10P6M5, P6M5K5 и P12M3Ф2K8, полученных при 1000 °С, 50 МПа, при выдержке 3 мин и прошедших ТО. В таблице 6.1 представлены основные свойства.

Таблица 5.4 – Физико-механические свойства ГП-заготовок из порошковых смесей, полученных механолегированием

Марка БРС	Твердость после ГП	Твердость после ТО	Красностойкость	Прочность на изгиб	Прочность на сжатие
	HRC				
10P6M5	66,0 ± 0,2	65,5 ± 0,6	59,0 ± 0,3	1141 ± 20	1985 ± 10
P6M5K5	70,5 ± 0,5	66,0 ± 0,5	59,0 ± 0,6	1288 ± 12	2371 ± 12
P12M3Ф2K8	66,7 ± 0,5	66,0 ± 0,6	60,3 ± 0,5	1515 ± 15	2509 ± 15

Можно отметить, что полученные заготовки соответствуют требованиям по твердости и красностойкости, предъявляемым к ним [6, 7, 146]. Однако прочностные свойства ниже, что связано с пористостью полученных заготовок.

### 5.3 ГП и ТО порошковых смесей композиционных БРС

ГП композиционных дисперсно-упрочненных порошковых смесей БРС проводили при оптимальном режиме, отработанном на БРС P6M5K5, вне зависимости от марки БРС и метода получения исходного порошка БРС: при 1000 °С, 50 МПа, выдержке 3 мин и скорости нагрева и охлаждения 50 °/мин.

В таблице 5.5 представлены результаты по определению пористости и твердости дисперсно-упрочненных ГП заготовок, в том числе после полного цикла ТО, которая проводилась по тем же режимам, что были применены для аналогичных марок и описаны в подразделе 5.2.

Таблица 5.5 – Относительная плотность и твердость ГП-заготовок дисперсно-упрочненных порошковых смесей БРС

Марка БРС и содержание упрочнителя	Относительная плотность, %	Твердость после ГП, HRC	Твердость после ТО, HRC
10P6M5 (распыленный) + 1% В <sub>4</sub> С	96,1	64,0 ± 0,2	64,8 ± 0,4
10P6M5 + 1% В <sub>4</sub> С	92,2	63,0 ± 0,3	64,0 ± 0,5
P6M5K5 + 1% В <sub>4</sub> С	89,9	63,0 ± 0,3	63,3 ± 0,2
10P6M5 (распыленный) + 1% VC	96,1	65,5 ± 0,5	66,0 ± 0,5
10P6M5 (распыленный) + 3% VC	97,5	66,0 ± 0,3	66,8 ± 0,1
10P6M5 + 1% VC	97,8	65,8 ± 0,2	66,6 ± 0,2
10P6M5 + 3% VC	98,2	66,5 ± 0,2	67,0 ± 0,5
P6M5K5 + 1% VC	98,0	66,2 ± 0,3	67,0 ± 0,4
P6M5K5 + 3% VC	98,9	67,2 ± 0,4	67,5 ± 0,3
P6M5K5 + 3% MoSi <sub>2</sub> -MoB-HfB <sub>2</sub>	97,8	64,0 ± 0,5	64,4 ± 0,6
P6M5K5 + 3% MoSi <sub>2</sub> -MoB-HfB <sub>2</sub>	97,2	64,2 ± 0,6	64,4 ± 0,5

Исходя из данных, представленных в таблице 5.5, оптимальной является добавка карбида ванадия VC, введение которого увеличивает твердость и плотность после ГП, хуже результаты получаются при введении карбида бора В<sub>4</sub>С и гетерофазной керамики. Это связано с диффузией бора и углерода в составе В<sub>4</sub>С и бора в составе гетерофазной керамики с фазами матрицы из БРС, что может приводить к образованию фаз типа М<sub>6</sub>(С, В) [126, 156] и избыточному содержанию углерода.

На рисунке 5.10 представлены РЭМ-изображения микроструктур после ГП.

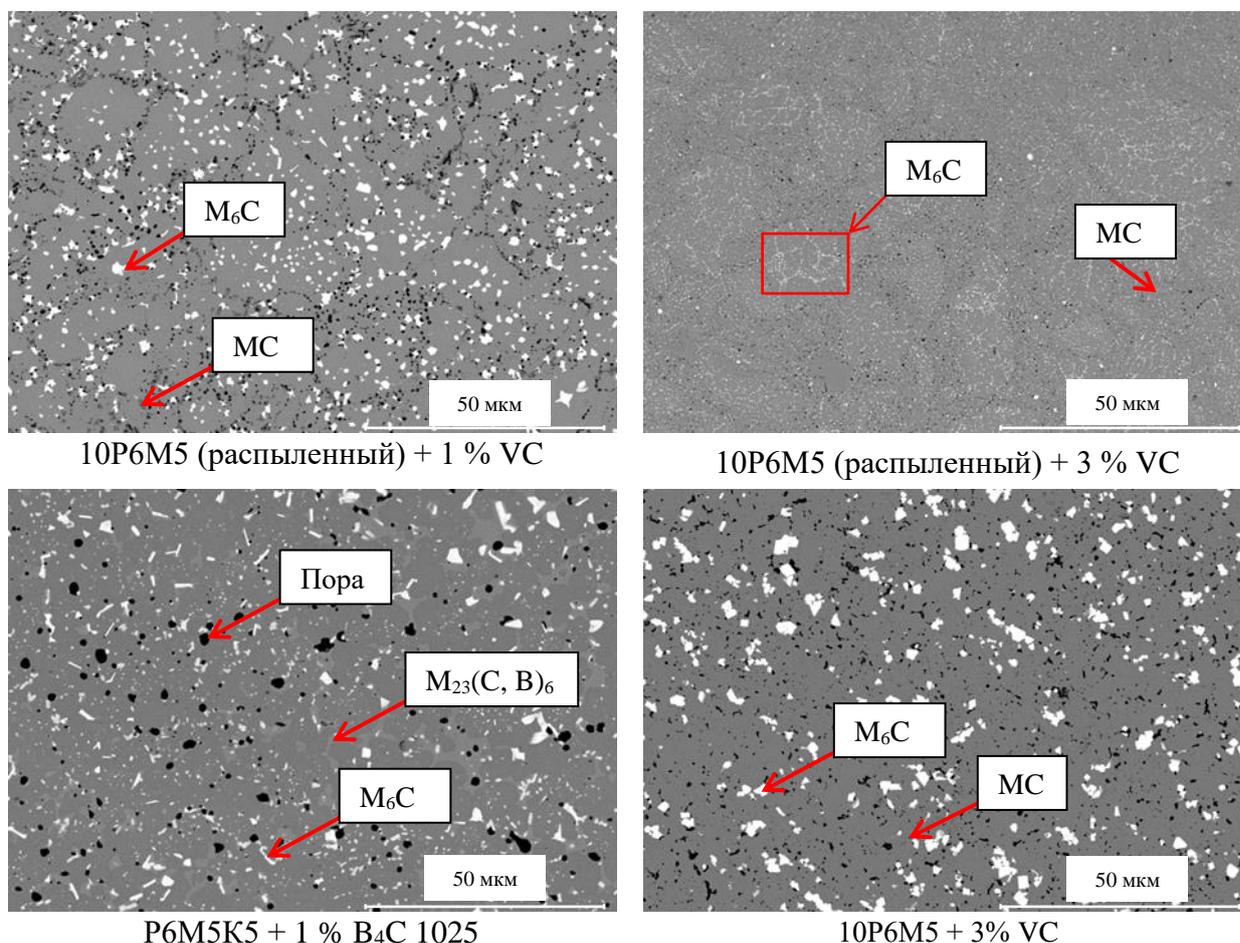
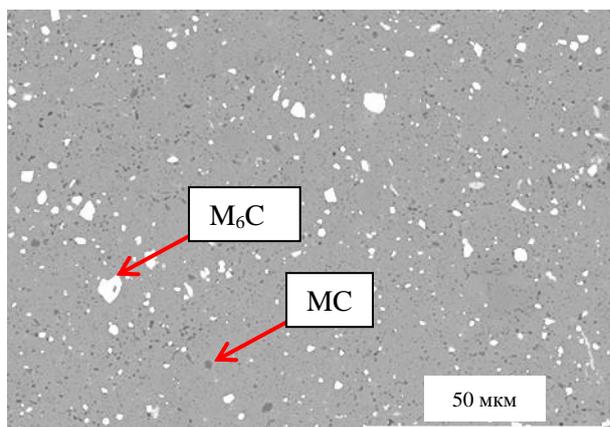
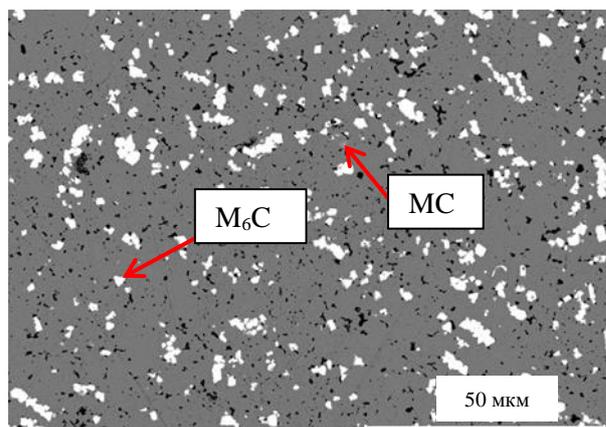


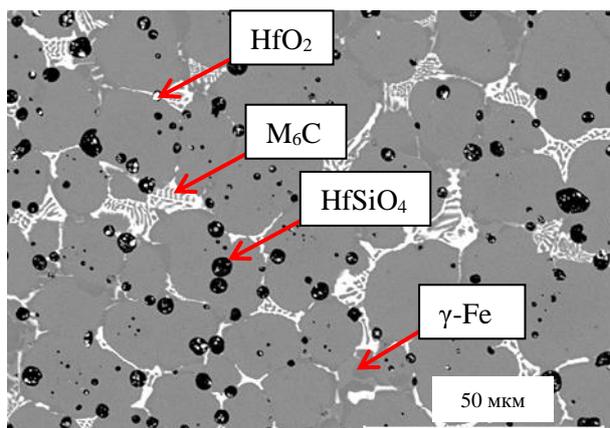
Рисунок 5.10 – РЭМ-изображения ГП-заготовок дисперсно-упрочненных порошковых смесей БРС



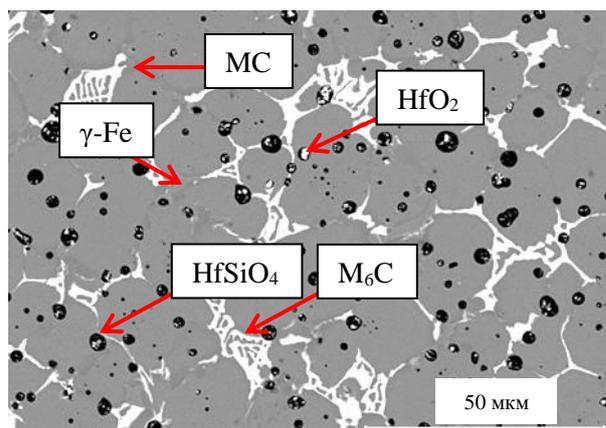
P6M5K5 + 1 % VC



P6M5K5 + 3 % VC



10P6M5 + 3 % MoSi<sub>2</sub> – MoB – HfB<sub>2</sub>



P6M5K5 + 3 % MoSi<sub>2</sub> – MoB – HfB<sub>2</sub>

Продолжение рисунка 5.10 – РЭМ-изображения ГП-заготовок дисперсно-упрочненных порошковых смесей БРС

Распыленный порошок БРС 10P6M5, упрочненный 1 % карбида ванадия VC имеет пористую микроструктуру, с введением 3 % карбида ванадия VC микроструктура становится значительно более дисперсной. Это связано с тем, что упрочняющие частицы затормаживают рост зерен. Вместе с тем, наблюдается более плотное скопление карбидных частиц вдоль границ зерен.

С введением карбида бора наблюдается повышенная пористость образца. РФА обнаружены следующие фазы: для механолегированной стали P6M5K5 – α-железо (мартенсит отпуска), карбиды M<sub>6</sub>C и MC и карбо-борид M<sub>23</sub>(C, B)<sub>6</sub>; для распыленной стали 10P6M5 – α-железо (мартенсит отпуска), карбиды M<sub>6</sub>C и MC, карбо-борид M<sub>23</sub>(C, B)<sub>6</sub> и сложный борид W<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>. Образование карбо-боридов связано с тем, что карбид бора не полностью сохраняется в виде отдельных упрочняющих частиц, и бор в его составе в большей степени образует данные фазы [170].

РФА БРС с добавкой гетерофазной керамики выявил следующие фазы: для P6M5K5 – α-железо (мартенсит отпуска), карбид M<sub>6</sub>C, остаточный аустенит (γ-Fe) и фазы HfSiO<sub>4</sub> и HfO<sub>2</sub>; у

10P6M5 -  $\alpha$ -железо (мартенсит отпуска), карбид  $M_6C$  и  $HfSiO_4$ . Оксидные фазы на основе гафния могут быть образованы как во время СВС-реакции [171], так и в результате его окисления в ходе ГП и ТО [172]. В микроструктуре наблюдается карбидная сетка – эвтектика на основе карбида  $M_6C$ , которая могла образоваться в результате влияния бора [76], который может значительно уменьшить температуру солидуса [76].

Значительное отличие микроструктуры ГП-заготовки на основе распыленной БРС наблюдается в наличии высокой пористости, что также наблюдается и в случае с заготовками БРС, упрочненных карбидом бора. При упрочнении карбидом ванадия VC подобных изменений не наблюдается, микроструктура практически аналогична с микроструктурой БРС без дисперсных упрочнителей.

### 5.3.1 Механические свойства ГП-заготовок порошковых смесей композиционных БРС

Были проведены исследования на БРС марки P6M5K5 с добавкой 3 % VC и 3 % MoB-MoSi<sub>2</sub>-HfB<sub>2</sub>. В таблице 5.6 представлены физико-механические свойства перечисленных БРС.

Таблица 5.6 – Физико-механические свойства ГП-заготовок из дисперсно-упрочненных порошковых смесей, полученных механолегированием

Марка БРС	Твердость после ГП	Твердость после ТО	Красностойкость	Прочность на изгиб	Прочность на сжатие
	HRC				
P6M5K5 + 3 % VC	67,2 ± 0,3	67,5 ± 0,2	60,0 ± 0,4	1946 ± 15	2641 ± 10
P6M5K5 + 3 % MoSi <sub>2</sub> – MoB – HfB <sub>2</sub>	64,0 ± 0,3	64,0 ± 0,4	59,5 ± 0,5	1141 ± 10	2157 ± 12

Рост прочности в случае введения 3 % карбида ванадия VC можно объяснить увеличением количества карбидных включений, которые препятствуют росту зерна БРС при ТО. Введение большего количества карбидов нежелательно, поскольку их избыточное количество приводит к снижению прочности [6]. Значительно меньшие прочностные характеристики БРС с добавкой гетерофазной керамики связано с образованием карбидной сетки и увеличением размера зерна.

### 5.4 ГП распыленных порошков БРС, обработанных в ПЦМ

Проводили ГП и ТО обработанных в ПЦМ распыленных порошков БРС P12M3Ф2K8 (рис. 5.11, а, табл. 5.7) и 10P6M5 (рис. 5.11, б, табл. 5.14) при температуре 1000 °С и давлении прессования 50 МПа, исходя из полученных ранее результатов.

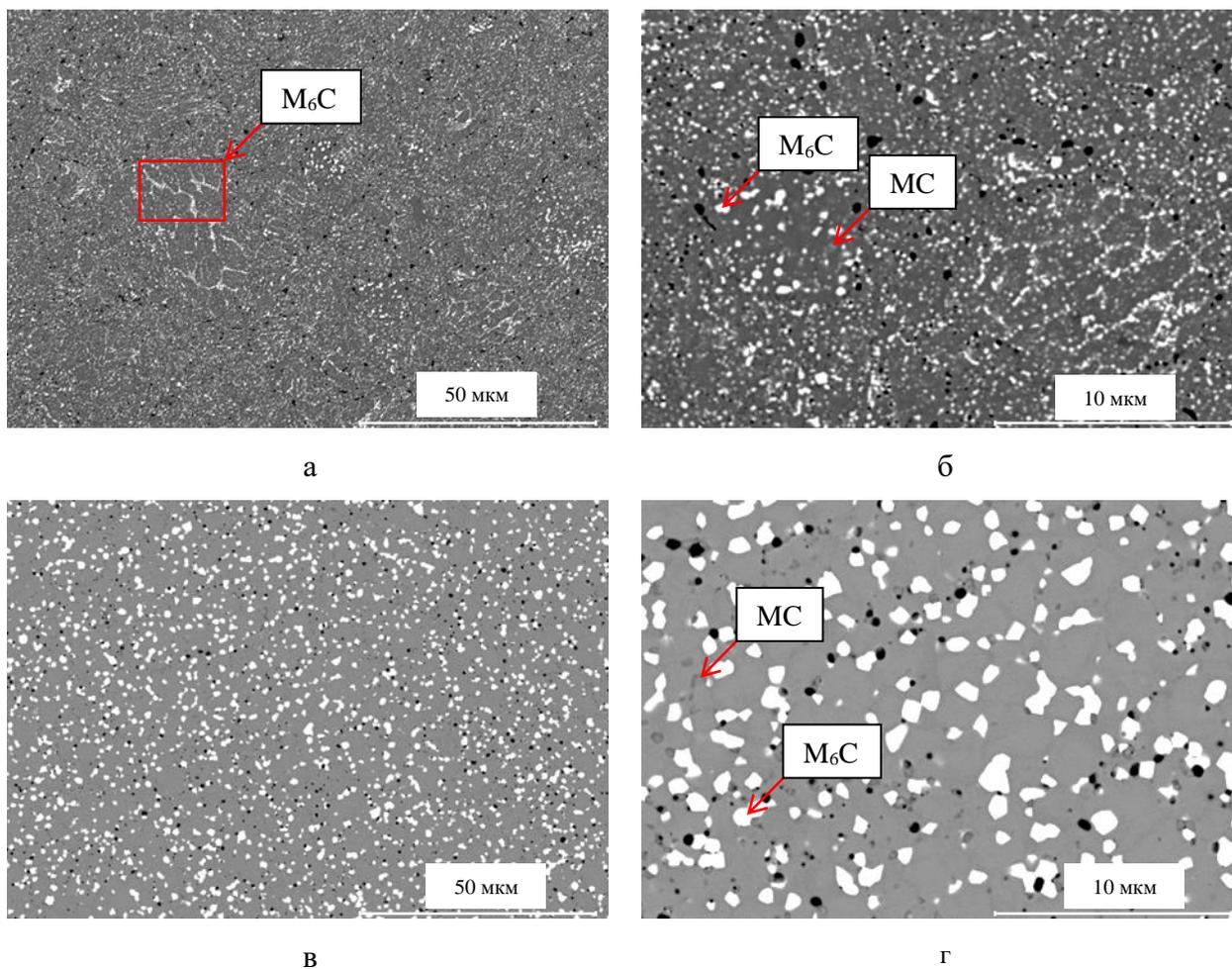


Рисунок 5.11 – РЭМ-изображения микроstructures ГП-заготовки обработанного в ПЦМ распыленного порошка БРС P12M3Ф2K8 (а, б) и 10P6M5 (в, г)

Микроstructure ГП-заготовок не подвергается образованию карбидной сетки, при этом количество карбидов после горячего прессования значительно больше, чем в случае с механолегированными порошковыми смесями. Микроstructure достаточно плотная, поры в основном округлой формы, размером в 1 - 2 мкм. Относительная плотность составила 93,5 % для 10P6M5 и 92,8 % для P12M3Ф2K8.

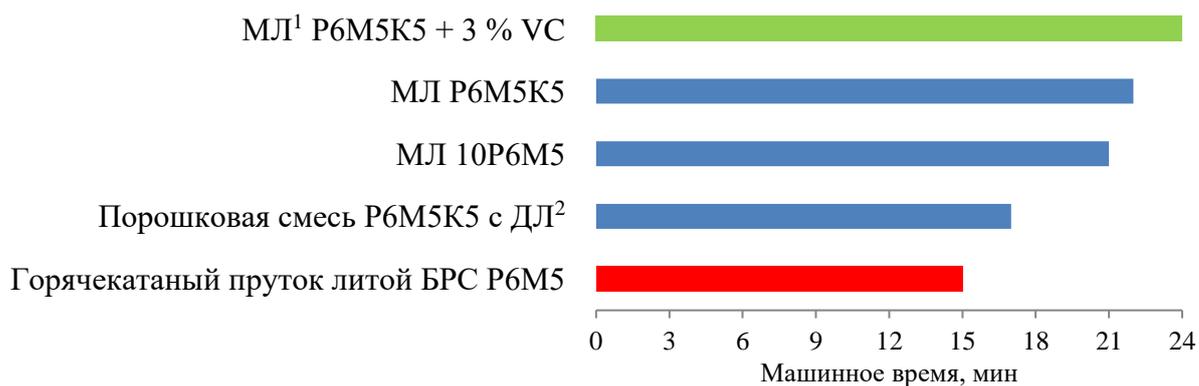
Видно, что микроstructures ГП-заготовок состоят исключительно из трёх основных фаз: матрицы, с растворенными в ней легирующими элементами и карбидов типа  $M_6C$  и  $MC$ .

### 5.5 Испытание режущих пластин

На лабораторно-исследовательской базе ПАО «Туполев» (Россия, г. Москва) было проведено испытание режущих пластин, полученных из горячепрессованных заготовок БРС 10P6M5 и P6M5K5, а также из горячекатаного прутка литой БРС P6M5. Проводили резание

прутка стали 30ХГСА при скорости резания 50 м/мин, глубине резания 0,5 мм и скорости подачи 0,1 мм/об, с постоянной подачей смазочно-охлаждающей жидкости (Приложение Г).

Критерием оценки стойкости режущих пластин выбрано машинное время до возникновения значительного износа режущей кромки в процессе резания, что отражалось на мощности резания. На рисунке 5.12 представлена гистограмма, отображающая результаты испытания.



<sup>1</sup> – МЛ – механолегированная порошковая смесь

<sup>2</sup> – ДЛ – диффузионно-легированная добавка

Рисунок 5.12 – Показатель стойкости режущих пластин по времени резания

Из приведенных результатов видно, что полученные из ГП-заготовок режущие пластины демонстрируют большую стойкость в сравнении с пластиной из литого БРС. Лучшие результаты были получены в отношении механолегированной смеси БРС Р6М5К5 с 3 % VC.

Также проведены испытания резцов, изготовленных из ГП-заготовок механолегированных порошковых смесей БРС 10Р6М5 и Р6М5К5 в условиях производственного участка ООО НПФ «УМГ» (Россия, г. Озёрск). Проведены испытания по эксплуатации резцов для механообработки графитовых заготовок при скорости резания 300 м/мин и скорости подачи 0,3 мм/мин. По результатам испытаний определено, что резцы пригодны для работы при описанном режиме (Приложение Д).

## 5.6 Выводы по разделу 5

- Определен оптимальный режим ГП порошковых смесей БРС с диффузионно-легированной добавкой, порошков и порошковых смесей полученных обработкой в ПЦМ: прессование при 1000 °С, давлении 50 МПа, выдержке 3 мин и скорости нагрева и охлаждения 50 °С/мин;

- ГП-образцы порошковой смеси БРС Р6М5К5 с диффузионно-легированной добавкой имеют низкую твердость 66,3 НРА. Это связано с неполным прохождением диффузионных процессов из-за крупных частиц диффузионно-легированной добавки. Низкая прочность на изгиб образцов составляет 630 МПа, а на сжатие 1721 МПа, что объясняется остаточной пористостью (2,79 %);
- ГП-образцы механолегированных смесей демонстрируют твердость в диапазоне 66,0 – 70,5 НRC после ГП (в зависимости от марки БРС) и 65,5 – 66,0 НRC после ТО. Красностойкость соответствует требованиям ГОСТ и составляет 59,0 – 60,3 НRC. Относительно низкие показатели прочности на изгиб и на сжатие связаны с остаточной пористостью ~ 1 – 2 %;
- При ГП механолегированных смесей образуется фаза на основе  $\alpha$ -Fe, которая представляет собой твердый раствор, в котором растворены легирующие элементы, фаза WC, Mo и в микроструктуре наблюдаются нерастворенные частицы феррованадия, также возможно образование твердого раствора вольфрама и молибдена или же  $M_6C$  на границе частиц WC. В ходе ТО фазы WC и Mo и частицы феррованадия растворяются с дальнейшим образованием карбидов типа  $M_6C$  и MC;
- На лабораторно-исследовательской базе й ПАО «Туполев» были проведены испытания режущих пластин из ГП-заготовок порошковых смесей, которые демонстрируют большую стойкость в сравнении с режущей пластиной из литой БРС Р6М5 при резании стали 30ХГСА при скорости резания 50 м/мин, глубине резания 0,5 мм и скорости подачи 0,1 мм/об с постоянной подачей смазочно-охлаждающей жидкости. Также проведены испытания резцов из аналогичных ГП-заготовок БРС 10Р6М5 и Р6М5К5 (Приложение Г);
- Были проведены испытания резцов в условиях производственного участка ООО НПФ «УМГ», по результатам которых было определено, что резцы пригодны для механической обработки графитовых заготовок (Приложение Д).

## 6. ЭИО ЭЛЕКТРОДАМИ Р6М5К5 И Р6М5К5 С 40 % $\text{MoSi}_2 - \text{MoB} - \text{HfB}_2$

Был проведен подбор составов электродных материалов для ЭИО, позволяющей наносить покрытия на рабочие поверхности штампового инструмента для повышения эксплуатационных свойств. В качестве электродов были применены ГП-заготовки механолегированной смеси БРС Р6М5К5 в чистом виде, а также с добавкой комплексной керамической добавки  $\text{MoSi}_2 - \text{MoB} - \text{HfB}_2$ , полученной методом СВС [171]. Эта высокотемпературная керамика характеризуется высокой жаростойкостью [173], что может компенсировать низкую жаростойкость БРС при повышенных температурах. БРС, в свою очередь, действуя как металлическая связка [174], может, помимо прочего, упростить процесс ГП.

ГП электродов проводили при том же режиме, который был выбран для порошковых смесей БРС: температура 1000 °С, давление прессования 50 МПа, длительность изотермической выдержки 3 мин и скорость нагрева и охлаждения 50 °С/мин. Для исследования уплотняемости и формуемости при описанном режиме было проведено предварительное ГП в графитовой пресс-форме с внутренним диаметром матрицы 20 мм.

ГП-заготовка смеси для ЭИО с введением 60 % керамики уплотнилась неудовлетворительно, заготовка была хрупкой, подвергаясь выкрашиванию при шлифовке, что значительно усложняло получения электродов. Причиной этого служила недостаточно высокая температура ГП (ГП керамики  $\text{MoSi}_2 - \text{MoB} - \text{HfB}_2$  проводят при 1600 °С [175]). Поскольку значительное повышение температуры ГП могло вызвать оплавление БРС, связанное с уменьшением температуры солидуса из-за высокого содержания бора в добавке [126, 156], то корректировка режима ГП увеличением температуры была нецелесообразной.

ГП-заготовка из смеси с 40 % содержанием керамики раскололась при охлаждении, однако была достаточно плотной и прочной. Возникновение трещины с дальнейшим расколом было связано со значительной разницей в коэффициентах термического расширения стальной матрицы и керамической добавки [176]. При повторном ГП при тех же режимах, но при нагреве и охлаждении со скоростью 20 °С/мин полученная заготовка была неповрежденной.

На установленном режиме проведено ГП смеси в графитовой пресс-форме с внутренним диаметром матрицы 50 мм. Из полученной ГП-заготовки при помощи электроэрозионной резки вырезали электроды (здесь и далее электрод Р6М5К5-К) толщиной и высотой  $4,0 \pm 0,1$  мм. Микроструктура электрода Р6М5К5-К показана на рисунке 6.1.

Таких же размеров электроды были получены и из ГП-заготовки механолегированной смеси БРС Р6М5К5 без добавления керамики (электрод Р6М5К5).

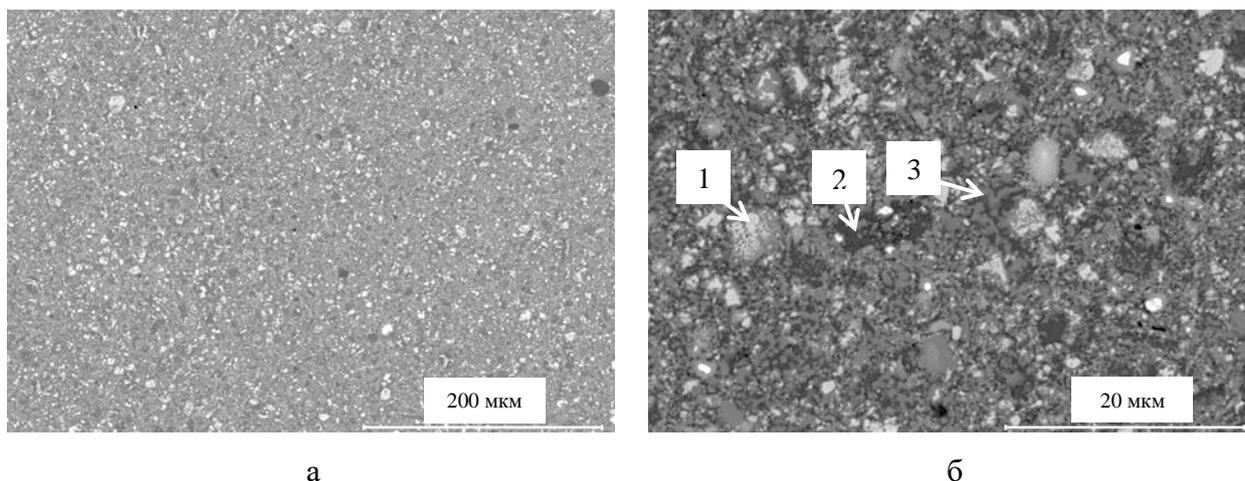


Рисунок 6.1 – РЭМ-изображения микроструктуры электрода Р6М5К5-К

Микроструктура электрода представлена различными структурными составляющими, равномерно распределенными в ней. По изображениям, сделанным в режиме детектирования обратно отраженных электронов, и результатам ЭДС-анализа (табл. 6.1), можно выделить следующие структурные составляющие: оксид гафния, фаза на основе железа, в которой растворены легирующие элементы как самой БРС Р6М5К5, так и кремний, входящий в состав гетерофазной керамики (что также согласуется со значительно уменьшенным периодом решетки  $\alpha$ -Fe, согласно результатам РФА (табл. 6.2), а также фаза на основе железа и молибдена, которая может совпадать с несколькими фазами, представленными в результатах РФА, где показано наличие фаз  $\text{Mo}_6\text{Fe}_6\text{C}$ ,  $\text{Mo}_3\text{CoB}_3$  и  $\text{HfB}$ .

Таблица 6.1 – Результаты ЭДС-анализа

Область	Содержание, %							
	C	O	Si	V	Cr	Fe	Mo	Hf
1	66,2	1,7		1,1		3,7	4,7	22,6
2	37,1	1,2	14,6	1,1	0,9	42,8	2,4	
3	41,3		11,4	1,8	2,3	25,7	17,5	

Таблица 6.2 – Результаты РФА электрода Р6М5К5-К

Фаза	Содержание		Периоды, нм
	Об. %	Мас. %	
$\alpha$ -Fe	48,4	44,8	$a = 0,2844$
$(\text{Mo},\text{W})_2\text{FeB}_2$	23,9	23,9	$a = 0,55731$ $c = 0,3136$
$\text{Mo}_6\text{Fe}_6\text{C}$	17,22	18,3	$a = 1,1022$
$\text{Mo}_3\text{CoB}_3$	2,6	2,7	–
$\text{HfO}_2$	5,2	6,1	–
$\text{HfB}$	2,2	3,3	$a = 0,4568$

Можно утверждать, что уменьшенный период фазы  $\alpha$ -Fe свидетельствует о растворении в ней кремния, который является элементом, способным значительно уменьшить период решетки  $\alpha$ -Fe [177].

По результатам работ была разработана технологическая инструкция на процесс получения электродов для электроискровой обработки на основе порошковой смеси быстрорежущей стали Р6М5К5 с добавкой керамики на основе силицида молибдена, боридов молибдена и гафния, ТИ № 58-11301236-2023 (Приложение Е).

### 6.1 Массоперенос и свойства покрытий на основе БРС

Сравнение различных режимов нанесения покрытий из электродов Р6М5К5 (рис. 6.2, а) и Р6М5К5-К (рис. 6.2, б) показало, что наиболее оптимальной длительностью нанесения покрытий является 3 мин для электрода Р6М5К5 и 3 мин для Р6М5К5-К.

Проведен расчет коэффициента переноса ( $K_n$ ), результаты которого представлены в таблице 6.3.

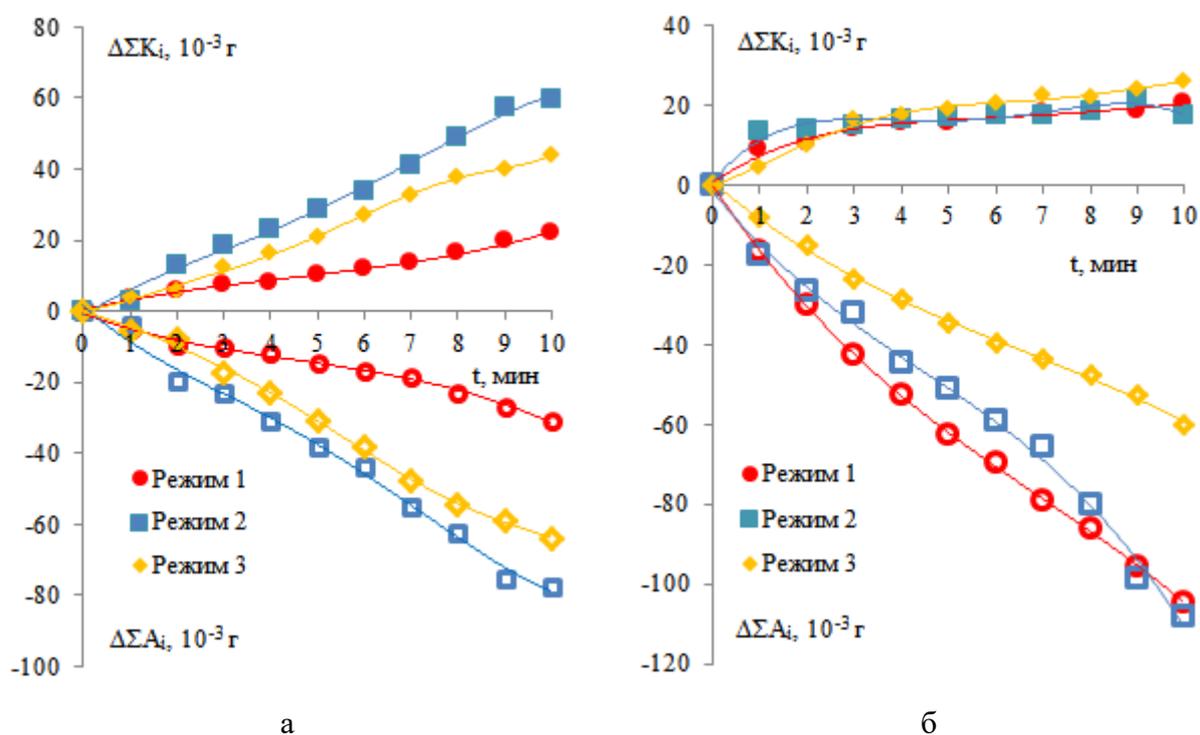


Рисунок 6.2 – Зависимость привеса суммарной массы катода  $\Delta\Sigma K_i$  и суммарной эрозии анода  $\Delta\Sigma A_i$  от длительности ЭИО электродами Р6М5К5 (а) и Р6М5К5-К (б)

Таблица 6.3 – Значения коэффициента переноса  $K_{п}$  и шероховатости  $R_a$  от режима ЭИО

Режим	P6M5K5		P6M5K5-K	
	$K_{п}$ , %	$R_a$ , мкм	$K_{п}$ , %	$R_a$ , мкм
1	72,67	7	32,86	14
2	81,03	6	46,11	13
3	69,76	12	68,51	18

По результатам исследования кинетики массопереноса, коэффициента переноса и шероховатости оптимальным режимом для ЭИО выбран режим 2, который обеспечивает минимальную шероховатость при относительно высоком для электрода P6M5K5 (81,03 %) и среднем для электрода P6M5K5-K (46,11 %) коэффициенте переноса. Скорость эрозии составила не менее 5,5 мг/мин при оптимальном режиме 2.

Методами РЭМ были исследованы покрытия из исследуемых электродов, сформированные на оптимальном режиме 2. На рисунке 6.3 представлены РЭМ-изображения морфологии поверхности и микроструктуры ЭИО слоя.

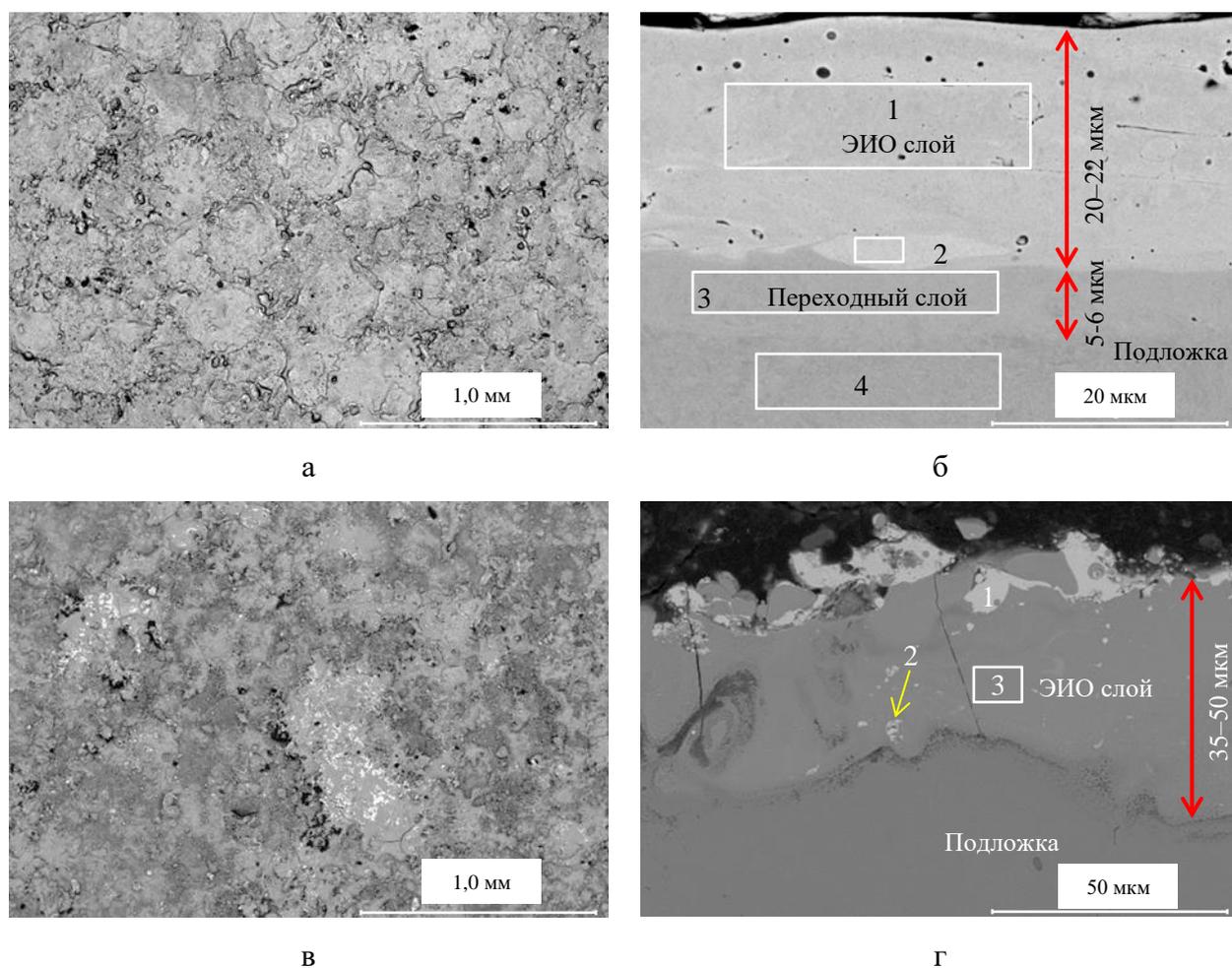


Рисунок 6.3 – РЭМ-изображения морфологии и микроструктуры электроискрового слоя

Из приведенных изображений видно, что покрытия из электрода Р6М5К5 без введения керамической добавки относительно однородны, в нем практически отсутствуют трещины, в поверхностном слое имеются поры. Толщина слоя составляет 20 – 22 мкм, в шлифах наблюдается неоднородность, выражаемая в незначительной разнице в концентрациях молибдена и вольфрама (табл. 6.4). Согласно результатам РФА наблюдаются две фазы:  $\alpha$ -Fe (подложка) и  $\gamma$ -Fe (ЭИО слой). Основная фаза ЭИО слоя представлена аустенитом, поскольку в процессе обработки происходит оплавление частиц, наносимых на поверхность стальной подложки с их дальнейшей кристаллизацией при высоких скоростях, что практически представляет собой процесс закалки [178].

Таблица 6.4 – Результаты ЭДС-анализа (рис. 6.3, б)

Область	Содержание, ат. %									
	C	Si	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Mo	W
1	15,0	-	2,2	2,0	-	74,5	3,0	-	1,8	1,4
2	14,1	-	2,4	2,0	-	73,5	3,4	-	2,6	2,0
3	9,4	0,6	-	0,7	1,0	86,8	0,0	1,6	-	0,1
4	10,3	0,6	-	0,8	0,7	86,1	0,0	1,4	-	-

При введении гетерофазной керамики наблюдается увеличение шероховатости поверхностного слоя, меньшая однородность, отдельно наблюдаются частицы оксида гафния и матрица на основе железа, в которой растворены легирующие элементы как стали, так и керамической добавки. Согласно результатам РФА (рис. 6.4) присутствуют фазы  $\alpha$ -Fe,  $\text{HfSiO}_4$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}$  и  $\text{Fe}_3\text{B}$ . Данные результаты согласуются с результатами ЭДС (табл. 6.5) по фазам  $\alpha$ -Fe и  $\text{HfO}_2$ .

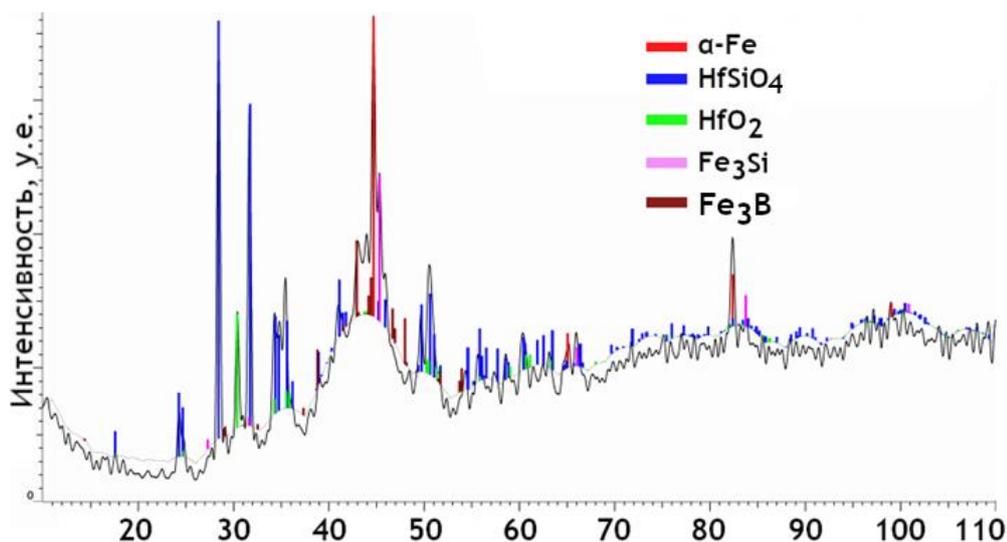
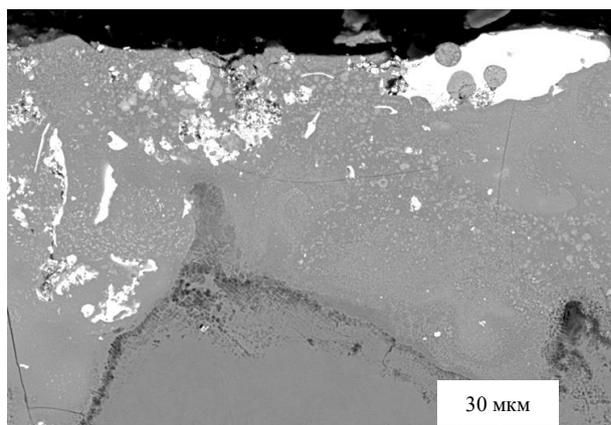


Рисунок 6.4 – Дифрактограмма ЭИО-покрытия на подложке из стали 5XNM

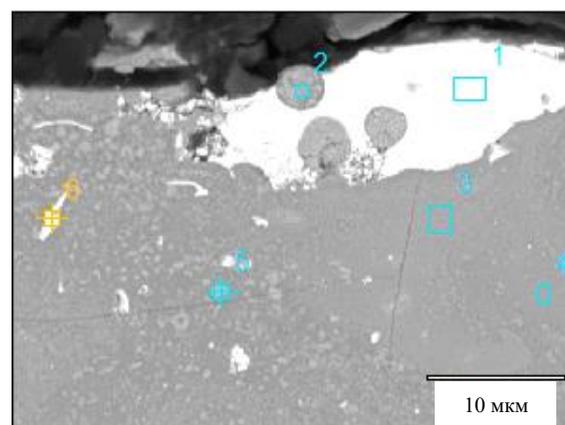
Таблица 6.5 – Результаты ЭДС-анализа (рис. 6.3, г)

Фаза	Область	Содержание, ат. %								
		O	Si	V	Cr	Fe	Co	Mo	Hf	W
HfO <sub>2</sub>	1	66,3	-	-	-	1,9	-	-	31,8	-
	2	56,9	-	-	-	7,7	-	1,8	33,6	-
α-Fe	3	-	20,3	2,5	2,0	56,8	3,2	11,5	2,2	1,4

Были получены РЭМ-изображения ЭИО-слоя полученного из электрода Р6М5К5-К при большем приближении, что показано на рисунке 6.5 с ЭДС-анализом областей, результаты которого представлены в таблице 6.6.



а



б

Рисунок 6.5 – РЭМ-изображения морфологии и микроструктуры электроискрового слоя

Таблица 6.6 – Результаты ЭДС-анализа (рис. 6.4, б)

Область	Содержание, ат. %									
	O	Si	V	Cr	Fe	Co	Mo	Hf	W	
1	66,3	-	-	-	1,9	-	-	31,8	-	
2	-	17,4	3,1	2,5	53,5	-	16,4	4,2	2,8	
3	-	20,3	2,5	2,0	56,8	3,2	11,5	2,2	1,4	
4	-	18,8	2,6	2,3	62,3	-	11,5	1,1	1,4	
5	-	16,1	3,8	2,2	51,5	-	21,2	1,6	3,5	
6	56,9	-	-	-	7,7	-	1,8	33,6	-	

По приведенным результатам можно говорить о значительной диффузии между компонентами БРС и гетерофазной керамики.

Толщина ЭИО слоя составляет 35 – 50 мкм, поверхность подложки из стали 5ХНМ подверглась интенсивному оплавлению, о чем свидетельствует деформация первоначально ровной шлифованной поверхности.

## 6.2 Высокотемпературные трибологические испытания

Важной характеристикой ЭИО-покрытий является износостойкость. Условия

высокотемпературных трибологических испытаний, проводимых по стандартной методике, отличаются от реальных условий эксплуатации штампового инструмента, но полученные результаты всё же позволяют дать оценку эффективности применения электродов.

На рисунке 6.6 представлена динамика изменения коэффициента трения от пробега для перечисленных образцов.

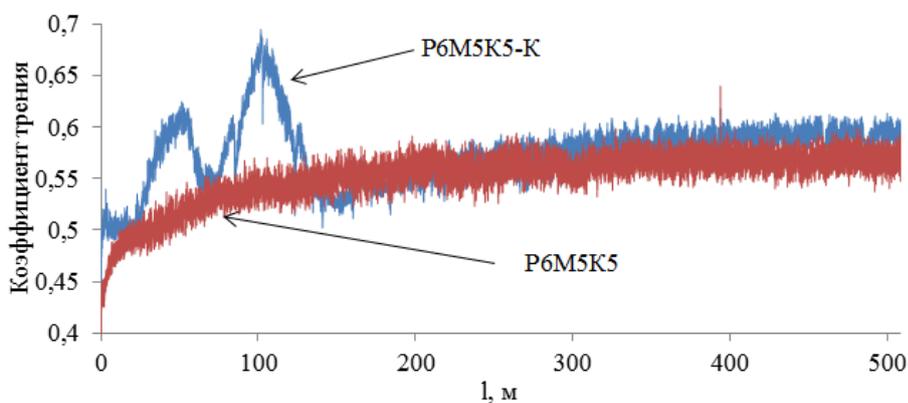


Рисунок 6.6 – Зависимость коэффициента трения ЭИО покрытий от длины пробега контртела.  $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$

Коэффициент трения в обоих случаях составляет 0,55 – 0,57. При этом значительное колебание в начальном отрезке пробега в случае с покрытием P6M5K5-K, по-видимому, связано с приработкой, возникающей в результате трения по шероховатой поверхности ( $R_a = 13\text{ мкм}$ ), а также с отрыванием более твердых частиц оксида гафния  $\text{HfO}_2$  и боридов в ходе испытаний, о чем свидетельствует наличие частиц  $\text{HfO}_2$  в продуктах износа (рис. 6.7 и табл. 6.6).

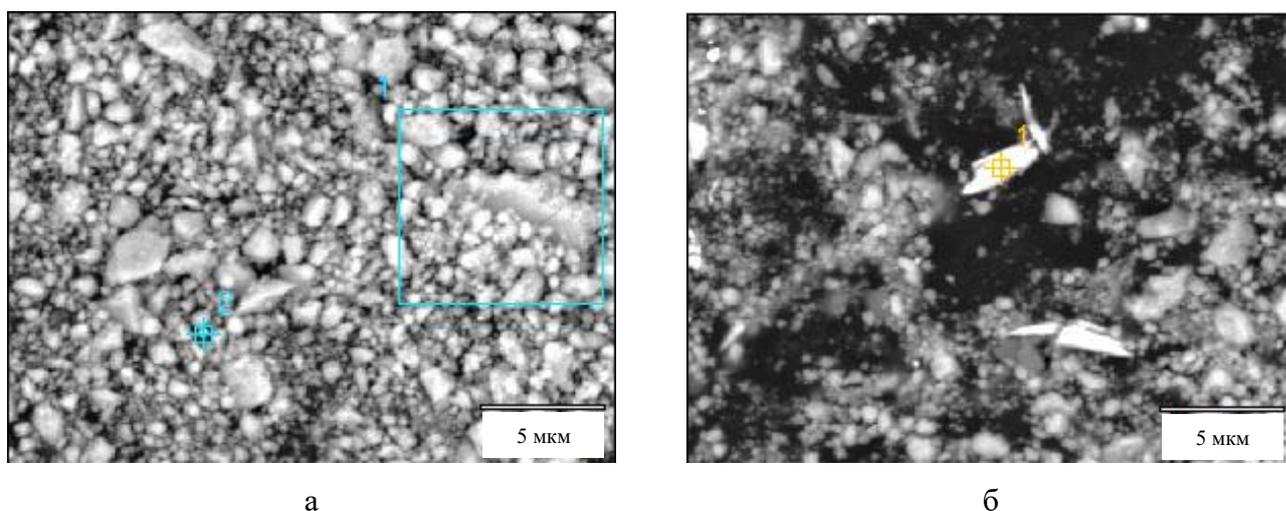
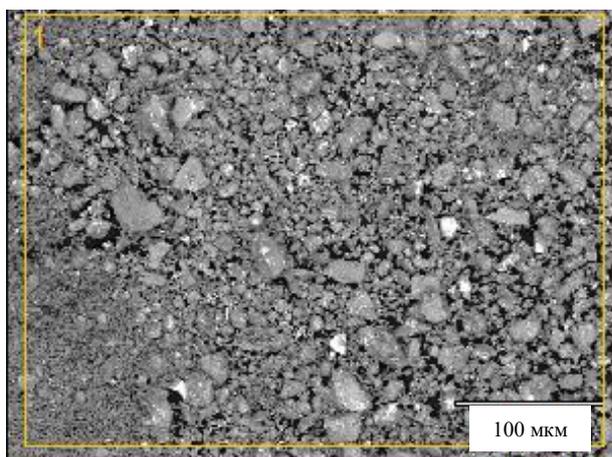
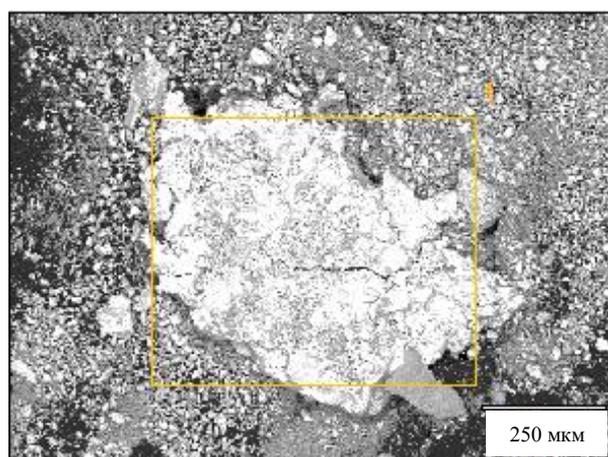


Рисунок 6.7 – РЭМ-изображения продуктов износа после высокотемпературных трибологических испытаний. Покрытия из электрода P6M5K5 (а), (б)



В



Г

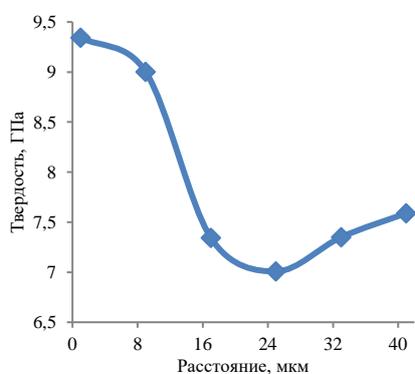
Продолжение рисунка 6.7 – РЭМ-изображения продуктов износа после высокотемпературных трибологических испытаний. Покрытия из электрода Р6М5К5-К (в), (г)

Таблица 6.6 – Результаты ЭДС анализа (рис. 6.5)

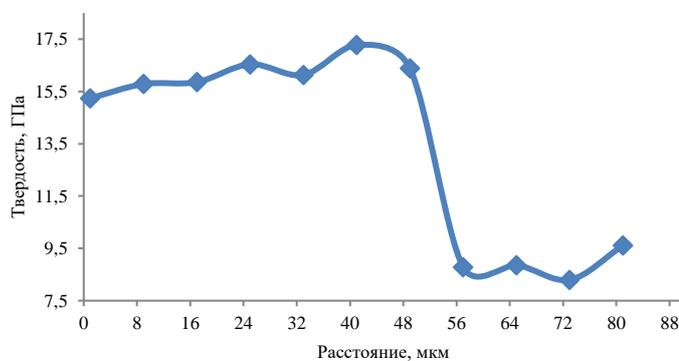
Область	C	O	Si	V	Cr	Fe	Co	Mo	W	Hf
	Содержание, %									
а, 1	14,4	32,8	0,5	-	6,9	44,6	-	0,7	-	-
а, 2	21,4	32,1	-	-	5,3	40,3	-	-	0,9	-
б	15,6	0,2	-	1,9	2,0	69,5	-	4,5	6,3	-
в	7,5	20,0	4,2	1,0	5,0	44,3	-	5,7	-	12,2
г	5,6	19,4	7,0	0,9	2,1	35,8	1,5	8,2	-	19,5

Установлено, что приведенный износ для покрытия Р6М5К5 составил  $38,24 \times 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Н/м}$ , а для Р6М5К5-К  $2,82 \times 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Н/м}$ .

На рисунке 6.8 показаны результаты измерительного индентирования образцов после нанесения покрытий методом ЭИО электродами Р6М5К5 и Р6М5К5-К.



а



б

Рисунок 6.8 – Распределение твердости по толщине шлифа. Электрод Р6М5К5 (а) и Р6М5К5-К (б)

Это свидетельствует о более высокой износостойкости слоя (в 13,5 раз) на основе Р6М5К5 при введении гетерофазной керамической добавки. Вероятно, это связано как с высокой твердостью покрытия из-за содержания боридных фаз, так и с более высокой жаростойкостью из-за наличия в нем оксида гафния.

Выявлено, что твердость покрытия, сформированного электродом Р6М5К5-К, выше и составляет 15,8 ГПа, а покрытия из электрода Р6М5К5 – 9,1 ГПа. Разница в твердости между подложками образцов 8,8 ГПа для Р6М5К5-К и, соответственно, 7,3 ГПа для Р6М5К5 может быть связана с возможным наклепом поверхностного слоя образца в ходе шлифования и полировки.

Твердость по Роквеллу образцов подложки 5ХНМ, на которые были нанесены покрытия из электродов Р6М5К5 и Р6М5К5-К, составила 69 НРА.

Таким образом, применение электрода Р6М5К5-К может быть перспективно для повышения стойкости штамповой оснастки из стали 5ХНМ.

### 6.3 Выводы по разделу 6

- Установлен оптимальный состав для электрода Р6М5К5-К и режим ГП, обеспечивающий получение достаточно прочной целой заготовки для электроэрозионной резки;
- Установлен оптимальный частотно-энергетический режим ЭИО обработки  $\sum E = 15,30$  Дж×мин штамповой стали 5ХНМ электродными материалами Р6М5К5 и Р6М5К5-К, характеризующейся низкой шероховатостью при удовлетворительных значениях  $K_{п}$ ;
- Применение электрода Р6М5К5 способствует повышению массопереноса, формированию однородного покрытия, состоящего из аустенита  $\gamma$ -Fe. Покрытие характеризуется толщиной 20 – 22 мкм, твердостью 9,1 ГПа, модулем Юнга 205,5 ГПа и низкой шероховатостью 6 мкм;
- Введение добавки гетерофазной керамики в электродный материал способствует увеличению эрозии материала, формированию покрытий с более высокой твердостью 15,8 ГПа, толщиной 35 – 50 мкм и шероховатостью 13 мкм. Покрытие состоит из аустенита и включений оксида гафния  $HfO_2$ ;
- Применение электрода Р6М5К5-К способствует увеличению износостойкости покрытия в 13,5 раз, по сравнению с покрытием из Р6М5К5: величина приведенного износа составила  $2,82 \times 10^{-5}$  и  $38,24 \times 10^{-5}$  мм<sup>3</sup>/Н/м, соответственно.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Установлен оптимальный режим получения диффузионно-легированной добавки, содержащей вольфрам, молибден, кобальт и железо для получения порошковой смеси БРС Р6М5К5, которая демонстрирует высокую уплотняемость при холодном прессовании (до 84,0 % при 900 МПа). Выбрана оптимальная температура спекания (с ростом плотности до 90,6 % для заготовок, спрессованных при 900 МПа), которая обеспечивает получение структуры с меньшим размером зерна и отсутствием карбидной сетки. Проведено ГП с дальнейшей ТО, обеспечившее высокую плотность (97,2 %), микроструктуру с более мелкими структурными составляющими, с повышенной твердостью в сравнении со спеченными заготовками (63,3 HRA против 48,0 HRB), с  $\sigma_{изг.}$   $630 \pm 10$  МПа и  $\sigma_{сж.}$   $1721 \pm 15$  МПа. По результатам исследований получено ноу-хау «Способ получения диффузионно-легированной смеси на основе железа, содержащей вольфрам, молибден, кобальт и карбид тантала» и зарегистрировано в депозитарии НИТУ МИСИС. Также получена опытно-промышленная партия смеси в условиях ПАО «Северсталь».

2. Установлена оптимальная длительность обработки (30 мин) в ПЦМ для получения механолегированной порошковой смеси БРС Р6М5К5 при скорости вращения барабанов 800 об/мин и соотношении мелющих тел к порошку 10 к 1. По результатам исследований разработан способ получения порошка быстрорежущей стали механическим легированием, Патент РФ № 2799363 от 10.06.2022. Порошковая смесь, полученная при данном режиме, характеризуется высокой уплотняемостью при холодном прессовании. Определена оптимальная температура спекания (1200 °С), которая обеспечивает достижение малой остаточной пористости (7 %) за счет образования малого количества жидкой фазы в результате контактного плавления эвтектики, при сохранении мелкозернистой структуры без образования карбидной сетки, с дисперсным распределением карбидных включений М<sub>6</sub>С. Проведено ГП при 1000 °С при давлении прессования 50 МПа с последующей ТО, с достижением твердости и красностойкости (66,0 и 59,0 HRC соответственно), сопоставимых с требованиями, прописанными в ГОСТ, при прочности  $\sigma_{изг.}$   $1288 \pm 12$  МПа и  $\sigma_{сж.}$   $2371 \pm 12$  МПа. Заготовка из порошковой смеси композиционной дисперсно-упрочненной БРС Р6М5К5 с добавкой 3 % VC характеризовалась более высокими прочностными показателями  $\sigma_{изг.}$   $1946 \pm 15$  и  $\sigma_{сж.}$   $2641 \pm 10$ .

3. Проведена промышленная апробация результатов работы, в том числе испытания стойкости режущих пластин из ГП-заготовок, на лабораторно-исследовательской базе ПАО «Туполев». Согласно результатам испытаний, пластины из порошковых смесей БРС Р6М5К5 с диффузионно-легированной добавкой и механолегированных порошковых смесей 10Р6М5, Р6М5К5 и Р6М5К5 с добавлением 3 % VC продемонстрировали стойкость в 1,13 – 1,60 раз

выше, чем режущая пластина из горячекатаного прутка литой БРС Р6М5. Проведены опытно-промышленные испытания резцов БРС из ГП-заготовок в условиях ООО НПФ «УМГ».

4. Получены электроды из ГП-заготовок механолегированной порошковой смеси БРС Р6М5К5 и Р6М5К5 и 40 % гетерофазной керамики  $\text{MoSi}_2 - \text{MoV} - \text{HfV}_2$  (Р6М5К5-К) для нанесения покрытий методом ЭИО на инструментальные стали. Разработана технологическая инструкция на процесс получения электродов ТИ № 58-11301236-2023. По результатам трибологических испытаний при температуре 500 °С, покрытия, нанесенные из перечисленных электродов при выбранных оптимальных режимах на подложку из стали 5ХНМ, было определено, что введение гетерофазной керамики уменьшает приведенный износ в 13,5 раз. При этом покрытия из электродов Р6М5К5-К более шероховатые ( $R_a$  13 мкм против 6 мкм для покрытий из Р6М5К5), но более толстые (35 – 50 мкм против 20 – 22 мкм).

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. W.M. Garrison. Steels: Classifications // Encyclopedia of Materials: Science and Technology. – 2001. – P. 8840-8843. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01587-4>
2. B. K. Rakhadilov et al. Structure and phase composition of high - speed steels // Bulletin of the Karaganda University. Physics Series. – No 2(98). - 2020. — P. 83-92. – DOI 10.31489/2020Ph2/83-92
3. A. S. Chaus, M. Dománková. Unknown high-speed steel // Materials Letters. – V. 292. – 2021. – 129653. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129653>
4. M. Voccacini, H. Goldenstein. Solidification of high speed steels // International Materials Reviews. – V. 46. – 2001. – P. 92-115. 10.1179/095066001101528411
5. С. Н. Кутепов, А. А. Калинин, А. Е. Гвоздев. Современные стали для быстрорежущей обработки металлических сплавов // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – № 10. – 2018. — С. 597-607.
6. Ю. А. Геллер. Инструментальные стали. – М.: Металлургия, 1975. – 584 с.
7. ГОСТ 19265-73. Прутки и полосы из быстрорежущей стали. Технические условия.
8. B. Al Mangour. Powder metallurgy of stainless steel: State-of-the art, challenges, and development // Nova Science Publishers, Inc. – 2015. – P. 37-77.
9. Г.А. Либенсон. Производство порошковых изделий. - М.: Металлургия, 1990. - 240 с.
10. В. В. Акимов, П. В. Петунин, О. Ю. Бургонова. Повышение свойств быстрорежущей стали для режущего инструмента // Омский научный вестник. – № 2(130). – 2014. – С. 27-30.
11. D. W Hetzner. Refining carbide size distributions in M1 high speed steel by processing and alloying // Materials Characterization. – V. 46. – Issues 2–3. – 2001. – P. 175-182. [https://doi.org/10.1016/S1044-5803\(01\)00121-8](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(01)00121-8)
12. Сверхсолидусное спекание порошковых быстрорежущих сталей: Монография / С.Д. Шляпин. – М.: ГИНФО; МГИУ, 2003. – 212 с.
13. B. Williams. Höganäs invests in powders for the 1990s // Metal Powder Report. – V. 45. – Issue 1. – 1990. – P. 29-33. [https://doi.org/10.1016/S0026-0657\(10\)80012-8](https://doi.org/10.1016/S0026-0657(10)80012-8)
14. С. В. Агеев, В. Л. Гиршов. Горячее изостатическое прессование металлических порошков // Metallurg. – № 8. – 2015. – С. 18-21.
15. K. Geenen, A. Röttger, F. Feld, W. Theisen. Microstructure, mechanical, and tribological properties of M3:2 high-speed steel processed by selective laser melting, hot-isostatic pressing, and casting // Additive Manufacturing. – V. 28. – 2019. – P. 585-599. doi:10.1016/j.addma.2019.05.028
16. С.Н. Григорьев, В.П. Табаков, М.А. Волосова. Технологические методы повышения износостойкости контактных площадок режущего инструмента. – Старый Оскол: ТНТ, 2011. –

378 с.

17. A.P. Gulyaev, E.P. Tolkacheva, L.P. Sergienko. Properties of powder and cast R6M5K5 high-speed steel // *Met Sci Heat Treat.* – V. 25. – 1982. – P. 326–327. <https://doi.org/10.1007/BF00795679>

18. S. Wang, Y. Chen, P. Pan et al. Influence of Co on the microstructure and mechanical properties of M42 high-speed steel // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2022. – 2393. 012033. [10.1088/1742-6596/2393/1/012033](https://doi.org/10.1088/1742-6596/2393/1/012033)

19. Я. И. Солер, В. К. Нгуен. Технологические резервы повышения качества шлифования пластин из быстрорежущей стали повышенной производительности // *Известия высших учебных заведений. Машиностроение.* – № 5(674). – 2016. – С. 59-73.

20. J. Badger. Grindability of Conventionally Produced and Powder-Metallurgy High-Speed Steel // *CIRP Annals.* – V. 56. – Issue 1. – 2007. – P. 353-356. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2007.05.081>

21. В.Л. Гиршов, М.Т. Коротких, И.В. Крупнова, Н.В. Коробейников. Высокоэффективный инструмент из порошковых быстрорежущих сталей с дисперсной структурой // *Металлообработка.* №4 (64). – 2011. – С. 43-47.

22. С.И. Богодухов и др. Влияние режимов термической обработки на свойства твердосплавного режущего инструмента T14K8 // *Вестник ОГУ.* – №1 (176). – 2015. – С. 194-199.

23. П. М. Крючков. Совершенствование твердого сплава для буровых работ за счет применения вакуумного спекания в сочетании с легированием карбидом тантала // *Физическая мезомеханика* – №4. – 2002. – С. 117-121.

24. E. Uhlmann, I. Dethlefs, F. Faltin, L. Schweitzer. Cutting and Drilling of Metals and Other Materials: A Comparison // *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering.* – 2016. – doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.02102-0

25. A. Gil Del Val, F. Veiga, O. Pereira, L. Lacalle. Threading Performance of Different Coatings for High Speed Steel Tapping // *Coatings.* – V. 10(464) – 2020.

26. Г.А. Либенсон, В.Ю. Лопатин, Г.В. Комарницкий. Процессы порошковой металлургии. В 2-х т. Том 2. Формование и спекание: Учебник для вузов. М.: МИСИС, 2001. 368 с.

27. Ж.И. Дзnelадзе и др. Порошковая металлургия сталей и сплавов. М.: Металлургия. 1978. 264 с.

28. Д.В. Моисеенко, И.В. Касарим, Д.С. Яцко, В.П. Рева. Особенности компактирования порошка, полученного в результате обработки стружки быстрорежущей стали совместно с полимером // *Вестник ИШ ДВФУ.* - №2 (11). - 2012. – С. 79-82.

29. P. Romano, F. J. Velasco, J. M. Torralba. Starch Consolidation as a New Process for Manufacturing Powder Metallurgy High-Speed Steels // Metallurgical and Materials Transactions A. – V. 38(1). - 2007. – P. 159–168. doi:10.1007/s11661-006-9037-x
30. В.Л. Гиршов, С.А. Котов, В.Н. Цеменко. Современные технологии в порошковой металлургии: учеб. пособие. – СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та, 2010. – 385 с.
31. В.В. Куц, А.Г. Ивахненко, Е.В. Агеева. Структура и свойства порошковой быстрорежущей стали, полученной электроэрозионным диспергированием в воде // Современные материалы, техника и технологии. - №5 (13). - 2017. - С. 50-54.
32. Е.В. Агеев, В.Ю. Карпенко. Исследование свойств спеченных заготовок из порошков, полученных электроэрозионным диспергированием отходов быстрорежущей стали // Современные материалы, техника и технологии. - №4 (7). - 2016. – С. 10-16.
33. П. А. Тополянский, С. А. Ермаков, Н. А. Соснин, А. П. Тополянский. Сравнительный анализ свойств износостойких покрытий для повышения стойкости сверл // Металлообработка. – 2013. – № 4(76). – С. 28-39.
34. K. Mughal, M.Q. Saleem, M.P. Mughal. Performance evaluation of nano-composite ceramic-coated high-speed steel (HSS) drills in high-speed machining // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – V. 96(9-12), - 2018. – P. 4195–4203. doi:10.1007/s00170-018-1829-9
35. E. Franco et al. Multi-component boron and niobium coating on M2 high speed steel processed by powder metallurgy // Surface and Coatings Technology. – V. 384 – 2020. – 125306. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125306>
36. A. Ajaz, S.A. Nazir. Mechanical and tribological behavior of TiB<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating on high-speed steel using electron beam deposition // Tribology International. – V. 174. – 2022. – 107681.
37. Е. В. Агеева, Е. В. Агеев, А. Ю. Алтухов и др. Свойства синтезированной порошковой быстрорежущей стали из электроэрозионных порошков, полученных в водной среде // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2015. – № 1(58). – С. 17-26.
38. W. Shen et al. Diffusion welding of powder metallurgy high speed steel by spark plasma sintering // Journal of Materials Processing Technology. – V. 275. – 2020. - 116383. doi:10.1016/j.jmatprotec.2019.116383
39. S.-L. Zhao. High speed steel produced by spray forming // Advances in Manufacturing. – V. 4(2). 2016. – P. 115–122. doi:10.1007/s40436-016-0137-6
40. M. A. Kearns et al. Sintering and properties of MIM M2 high speed steel produced by prealloy and master alloy routes // Metal Powder Report. – V. 71. - Issue 3. – 2016. – P. 200-206. <https://doi.org/10.1016/j.mprp.2016.04.085>
41. D. Oleszak, A. Grabias, T. Kulik. Structural Changes in High Speed Steel Powders Subjected to Ball Milling // Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. - V. 24-25. – 2005. – P. 585-

588. 10.4028/www.scientific.net/JMNM.24-25.585

42. Д.В. Моисеенко, И.В. Касарим, Д.С. Яцко, В.П. Рева. Особенности компактирования порошка, полученного в результате размола стружки быстрорежущей стали совместно с полимером // Вестник ИШ ДВФУ. – 2012. – №2 (11). – С. 79-82.

43. L. Lu, L.G. Hou, J.X. Zhang et al. Improved the microstructures and properties of M3:2 high-speed steel by spray forming and niobium alloying // Materials Characterization. – V. 117. – 2016. – P. 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.04.010>.

44. S. Luidold, H. Antrekowitsch. Hydrogen as a reducing agent: Thermodynamic possibilities // JOM. – V. 59(10). – 2007. – P. 58–62. DOI: 10.1007/s11837-007-0133-1

45. J. Tang, M. Chu, F. Li et al. Development and progress on hydrogen metallurgy // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. – V. 27(6). – 2020. – P. 713–723. DOI: 10.1007/s12613-020-2021-4

46. O.D. Neikov, S.S. Naboychenko, I.B. Murashova, N.A. Yefimov. Chapter 23 – Production of Refractory Metal Powders // Handbook of Non-Ferrous Metal Powders (Second Edition) – 2019. – P. 685-755. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100543-9.00023-3>

47. I.B. Murashova. Chapter 9 – Electrochemical Methods of Metal Powder Production // Handbook of Non-Ferrous Metal Powders. – 2009. – P. 181-211. <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-422-0.00009-4>

48. М.Н. Верещагин, Г.Г. Горанский, С.И. Кирилюк, И.В. Агунович. Исследование процессов структуро- и фазообразования порошковых смесей на основе отходов твердых вольфрамосодержащих сплавов при их механосинтезе и высокоскоростном механическом диспергировании для получения порошковых композиций // Литьё и металлургия. – №1 (64). – 2012. – С. 110-114.

49. Н.С. Сембаев, Г.Д. Бозымбаев. Основные способы механического измельчения и дисперсионного анализа твердых тел // Наука и техника Казахстана. – №2. – 2008. – С. 35-45.

50. Ж. В. Еремеева, Л.В. Мякишева, В.С. Панов и др. Структура и свойства порошка карбида бора, полученного механохимическим синтезом смеси сажи и бора аморфного // Материаловедение. – № 3. – 2018. — С. 40-43.

51. А. А. Краснов, К. В. Костров, А. Ю. Силин, С. Д. Самуйлов. Получение металлических порошков путем механического измельчения стружки и лома, изготовление пористых изделий электроимпульсным методом // Цветные металлы. – № 1. – 2010. – С. 80-84.

52. А.В.Гропянов, Н.Н. Ситов, М.Н. Жукова. Порошковые материалы: учебное пособие. – СПб: ВШТЭ СПбГУПТД, 2017. – 74 с.

53. Д. И. Якубович, С. В. Стрельцов. Получение мелкодисперсных порошков из железоуглеродистых сплавов центробежным распылением // Материалы, оборудование и

ресурсосберегающие технологии: Материалы Международной научно-технической конференции. – 2021. – С. 163.

54. N. Tenhumberg, K. Buker. Ecological and Economic Evaluation of Hydrogen Production by Different Water Electrolysis Technologies // *Chemie Ingenieur Technik*. – V 92(10). – 2020. – P. 1-11. 10.1002/cite.202000090

55. Н.Л. Солодова, Р.Р. Минигулов, Е.А. Емельянычева. Водород как перспективный энергоноситель. Современные методы получения водорода // *Вестник Казанского технологического университета*. – №3. – 2015. – С. 137-140.

56. Hydrogen Council. Path to hydrogen competitiveness, a cost perspective. [электронный ресурс]: [https://hydrogencouncil.com/wp-content/uploads/2020/01/Path-to-Hydrogen-Competitiveness\\_Full-Study-1.pdf](https://hydrogencouncil.com/wp-content/uploads/2020/01/Path-to-Hydrogen-Competitiveness_Full-Study-1.pdf) (дата обращения: 20.09.2022).

57. Н. А. Кочетов, А. С. Рогачев, Д. Ю. Ковалев и др. Получение высокоэнтропийного сплава Fe-Cr-Co-Ni-Ti механическим сплавлением и электроискровым плазменным спеканием порошковой смеси // *Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. – 2021. – Т. 15, № 2. – С. 4-12. – DOI 10.17073/1997-308X-2021-2-4-12.

58. С. В. Агеев, В. Л. Гиршов. Горячее изостатическое прессование в порошковой металлургии // *Металлообработка*. – № 4(88). – 2015. – С. 56-60.

59. G. Vadolia, K.P Singh, K.P Doshi et. al. Survey on hot isostatic pressing technique for development of tokamak components // *27th IAEA Fusion Energy Conference*. India, Ahmedabad. – 2018. – P. 642.

60. В. Л. Гиршов. Техничко-экономические преимущества порошковых быстрорежущих сталей // *Металлообработка*. – № 4(4). – 2001. – С. 40-42.

61. А. А. Хлыбов, Е.С. Беляев, А.Д. Рябцев и др. Моделирование процесса горячего изостатического прессования // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика*. – № 3. – 2021 – С. 190-198. – DOI 10.15593/perm.mech/2021.3.18

62. S. Manyanin, U. Vaxidov, K. Maslov. Operations for the preparation of metal powders for hot isostatic pressing // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. - 2131. 052029. 10.1088/1742-6596/2131/5/052029

63. S.J. Mashl. Combining Hot Isostatic Pressing and heat treatment: An elegant way to streamline the supply chain // *Powder Metallurgy Review* 5.2. – 2016. – P. 45-55.

64. A. Weddeling, W. Theisen. Energy and time saving processing: A combination of hot isostatic pressing and heat treatment // *Metal Powder Report* 72.5. – 2017. – P. 345-348.

65. V. Remzi. Developments in Sintering Process: Sinter-HIP // *Research and Reports on Metals*.

– 1:3. – 2017.

66. R.M.German. Supersolidus liquid-phase sintering of prealloyed powders // *Metall Mater Trans A*. – V. 28. – 1997. – P. 1553–1567. <https://doi.org/10.1007/s11661-997-0217-0>

67. В.В. Акимов, П.В. Петунин, О.Ю. Бургонова. Повышение свойств быстрорежущих сталей для режущего инструмента // *Омский Научный Вестник*. - №2 (130). – 2014. – С. 27-30.

68. Р. Б. Баязитов. Повышение теплостойкости и снижение разнотерности быстрорежущих сталей для режущего инструмента // *Башкирский Химический Журнал*. - №3. – 2012. - С. 130-134.

69. J. Jaworski, R. Kluz, T. Trzepieciński. Influence of Heat Treatment on Content of the Carbide Phases in the Microstructure of High-Speed Steel // *Archives of Foundry Engineering*. - V. 17. - Issue 3. – 2017. – P. 59-62. 10.1515/afe-2017-0091

70. S. Shaojun, Z. Xianping, S. Chengtong. Heat-treatment and properties of high-speed steel cutting tools // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. - 423. – 2018. 012031. 10.1088/1757-899X/423/1/012031

71. V. Průcha, S. Benesova, V. Veselý, M. Kessler. Effects of hot forging on the structural condition in HS 6-5-2 high-speed steel // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* – 2020. - 723. 012002. 10.1088/1757-899X/723/1/012002

72. А. С. Чаус, М. Богачик, П. Урадник. Структурные превращения при термической обработке литой W-Mo-быстрорежущей стали, модифицированной диборидом титана // *Физика металлов и металловедение*. – 2011. – Т. 112, № 5. – С. 495-504.

73. В.К. Ерофеев, Г.А. Воробьева. Исследование влияния аэротермоакустической обработки на структуру инструментальных быстрорежущих сталей и сплавов // *Металлообработка*. - №6. - 2009. – С. 34-40.

74. S.-H. Chang, H.-C. Chang, K.-T. Huang. Evaluation of the strengthening mechanism and mechanical properties of high alloyed PM 23–NbC–TaC composite materials through vacuum sintering, sub-zero and heat treatments // *Vacuum*. – V. 187. – 2021. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110132>

75. S. Solic, Z. Schauerl, V. Tropša. Cutting performance of deep cryogenic treated and nitrided HSS cutting tool inserts // *Tehnički glasnik*. – V. 13. – 2019. – P. 213-217. 10.31803/tg-20190513114458

76. Q. Cen, H. Fu. A study of heat treatment of high-boron high-speed steel roll // *Mat.-wiss. u. Werkstofftech*. – V. 44. – 2013. – P. 612-617. <https://doi.org/10.1002/mawe.201300090>

77. Y. Mei, Z. Yishu, Y. Haoxing et al. Hardening of Selective Laser Melted M2 Steel // *Proceedings of the HT2021 from the 31st Heat Treating Society Conference and Exposition*. St. Louis, Missouri, USA. – 2021. - P. 7-16. <https://doi.org/10.31399/asm.cp.ht2021p0007>

78. С.С. Недорезов, В.И. Мощенок, И.В. Дощечкина, И. Е. Кухарева. Математическая модель структуры для обеспечения максимальных свойств стали после лазерной обработки // Вестник ХНАДУ. – №43. – 2008.
74. S. Shi, X. Zeng, C. Sun. Heat-treatment and properties of high-speed steel cutting tools // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 423. – 2018. – 012031.
75. Q. Cen, H. Fu. A study of heat treatment of high-boron high-speed steel roll // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. – V. 44. – Issue 7. – 2013. – P. 612-617.
76. R.A. Mesquita, C.A. Barbosa, A.R. Machado. Heat Treatment of Tool Steels // Comprehensive Materials Finishing. – V. 2. – 2017. – P. 214-245.
78. Y. Pan, Z. Pi, B. Liu et al. Influence of heat treatment on the microstructural evolution and mechanical properties of W6Mo5Cr4V2Co5Nb (825 K) high speed steel // Materials Science and Engineering: A. // V. 787. – 2020. – 139480.
79. C. Lyu, J. Zhou, X. Zhang et al. Effect of heat treatment on microstructure and impact toughness of a Tungsten-Molybdenum powder metallurgical high-speed steel // Materials Science and Engineering: A. – V. 815. – 2021. – 141268.
80. P. Jovičević-Klug, G.Puš, M. Jovičević-Klug et al. Influence of heat treatment parameters on effectiveness of deep cryogenic treatment on properties of high-speed steels // Materials Science and Engineering: A. - V. 829. – 2022. - 142157, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142157>.
81. Л. Е. Афанасьева. Формирование структуры и свойств быстрорежущей стали при лазерном упрочнении / Л. Е. Афанасьева // – 2015. – № 1. – С. 5-20.
82. R. Mesquita, C. Barbosa. Spray forming high speed steel – Properties and processing. // Materials Science and Engineering: A. – V. 383. 2004. – P. 87-95.
83. Состав и свойства порошков, полученных электроэрозионным диспергированием отходов быстрорежущей стали в керосине: монография / Р.А. Латыпов, Е.А. Воробьев, Е.В. Агеев, Е.В. Агеева. - Юго-Зап. гос. ун-т. Курск. - 2014. 108 с.
84. L. Cambroner, E. Gordo, J. Torralba, J.M. Ruiz-Prieto. Comparative study of high speed steels obtained through explosive compaction and hot isostatic pressing // Materials Science and Engineering: A. – V. 207. - Issue 1. – 1996. – P. 36-45.
85. В.Л. Гиршов. Малоотходная технология изготовления инструмента из быстрорежущей стали // Металлообработка. – Т. 5 (89) – 2015. - С. 26-31.
86. Erasteel. Pocket guide [электронный ресурс]: [https://www.erasteel.com/wp-content/uploads/2019/12/CORP\\_Pocket\\_Guide\\_-2018.pdf](https://www.erasteel.com/wp-content/uploads/2019/12/CORP_Pocket_Guide_-2018.pdf) (дата запроса: 03.02.2023).
87. J. Capus. Sandvik Osprey: a very bright future. // Metal Powder Report. – V. 71. - Issue 2. – 2016. – P. 81-85.
88. High speed steel market - growth, trends, covid-19 impact, and forecasts (2021 - 2026)

[электронный ресурс]: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/high-speed-steel-market> (дата запроса: 30.05.2021).

89. В. М. Горохов, В. Н. Гучек, И. Н. Тарусов. Получение порошков низколегированных сталей путем диффузионного легирования железа производства ПАО «Северсталь» ультрадисперсными оксидами меди, никеля и молибдена // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы 15-й Международной научно-технической конференции, посвященной 50-летию основания государственного научного учреждения «Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа». Минск, 14–16 сентября 2022 года. – Минск: Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом «Белорусская наука», 2022. – С. 162-165.

90. K. Zarębski, M. Nykiel. Microstructural Analysis of Sintered Gradient Materials Based on Distalloy SE Powder // Archives of Metallurgy and Materials. – V. 61. – No. 2. - 2016. – P. 613-620. 10.1515/amm-2016-0104

91. M. Gunen, A. Bakkaloğlu Influence of sinter-hardening on microstructures and mechanical properties of Astaloy Mo-based steels // Materials Letters. – V. 251. - 2019. – P. 201-205. 10.1016/j.matlet.2019.05.066

92. H.M. Ghasemi, B. Ghasemi, H.M Semnani. Investigation of Microstructure and Wear Properties of Plasma Nitrided Astaloy Mo // Metals and Materials International. - 2019. - V. 25. – P. 1-11. 10.1007/s12540-019-00252-z

93. S. Turgut, A. Günen. Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Borosintered Distalloy Steels // Journal of Materials Engineering and Performance. – V. 20. - 2020. – P. 6997-7010. doi:10.1007/s11665-020-05186-x

94. P. Matteazzi, F. Wolf. Mechanomaking of high speed steel AISI M2: powder consolidation // Materials Science and Engineering: A. – V. 248(1-2). – 1998. – P. 19–34.

95. P. Matteazzi. Mechanomaking of Nanophased Materials // Interface Controlled Materials. – V. 9. – 2005. – P. 118–125.

96. L. Ceschini, V. Porcarelli, P. Matteazzi P. Sliding behaviour of nanophased AISI M2 tool steel obtained by mechanomaking and hot isostatic pressing // Materials Science and Technology. – V. 17(8). – 2001. – P. 976–982.

97. Громов, Д. Г. Проявление гетерогенного механизма при плавлении малоразмерных систем / Д. Г. Громов, С. А. Гаврилов // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, № 10. – С. 2012-2021.

98. L. Xu, F. Xiao, Z. He et al. Effects of carbides on abrasive wear properties and failure behaviours of high speed steels with different alloy element content // Wear. – V. 376–377. – 2017. – P. 968–974.

99. G. Herranz, V. de Castro, G.P. Rodríguez. Processing of AISI M2 high speed steel reinforced with vanadium carbide by solar sintering // *Mater. Des.* – V. 54. – 2014.
100. M. Madej. Phase reactions during sintering of M3/2 based composites with WC additions // *Arch. Metall. Mater.* – V. 58 (3) – 2013.- P. 703–708.
101. A. Hadian, L. Gorjan, F. Jorg. Clemens. Thermoplastic processing and debinding behavior of NbC-M2 high speed steel cemented carbide // *J. Mater. Process. Technol.* – V. 263. – 2019. P. 91–100.
102. Z.Y. Liu, K.A. Khor, S.B. Tor. Mechanical alloying of TiC/M2 high speed steel composite powders and sintering investigation // *Mater. Sci. Eng. A.* – V. 311 – 2001 – P. 13–21.
103. Д.А. Захаров. Влияние режимов смешивания порошков на структуру и физико-механические свойства твердого сплава BK10C / Д. А. Захаров, А. В. Сальников // *Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Технические науки.* – 2013. – № 2(38). – С. 79-83.
104. Б. В. Щеганов, Д. В. Гращенков, И. Ю. Ефимочкин и др. Исследование высокотемпературного композиционного материала на основе Nb, механически легированного Si // *Перспективные материалы.* – 2019. – № 2. – С. 5-13. – DOI 10.30791/1028-978X-2019-2-5-13.
105. Л. Е. Бодрова, А. Г. Мейлах, Э. А. Пастухов, Э. Ю. Гойда. Упрочнение меди металлизированными включениями карбидов хрома и ниобия // *Физика и химия обработки материалов.* – 2016. – № 1. – С. 68-75.
106. Е.Г. Аввакумов. Механические методы активации химических процессов / Отв.ред. А.С. Колосов. Изд. 3-е. – М.: ЛЕНАНД, 2022. – 306 с.
107. Е. В. Ружицкая. Исследование процессов механохимического синтеза сплава системы Ti-C-P6M5 для получения карбидостали методом порошковой металлургии // *Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета.* – № 4 (13). – 2012. – С. 42-49.
108. Е.В. Ружицкая, О.В. Арестов, С.А. Хачатрян. Физические и технологические свойства порошков карбидосталей системы TiC-P6M5, полученных механохимическим синтезом // *Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета.* – № 1 (26). – 2016. – С. 65-77.
109. Z. Zalisz, A. Watts, S.C. Mitchell, A.S. Wronski. Friction and wear of lubricated M3 Class 2 sintered high speed steel with and without TiC and MnS additives // *Wear.* – V. 258(5-6). – 2005. – P. 701–711.
110. O. Ertugrul, T. Maurizi Enrici, H. Paydas et al. Laser cladding of TiC reinforced 316 L stainless steel composites: Feedstock powder preparation and microstructural evaluation // *Powder Technology.* – V. 375. – 2020. – P. 384-396.

111. C.M. Fernandes, J. Puga, A.M.R. Senos. Nanometric WC-12 wt% AISI 304 powders obtained by high energy ball milling // *Advanced Powder Technology*. – V. 30. – 2019. – P. 1018-1024.
112. C.M. Fernandes, L.M. Vilhena, C.M.S. Pinho et al. Mechanical characterization of WC–10 wt% AISI 304 cemented carbides // *Materials Science and Engineering: A*. – V. 618. – 2014. – P. 629–636.
113. C.M. Fernandes, F.J. Oliveira, A.M.R. Senos. Reactive sintering and microstructure development of tungsten carbide-AISI 304 stainless steel cemented carbides // *Materials Chemistry and Physics*. V. 193. – 2017. – P. 348–355.
114. N. Chen, R. Luo, H. Xiong, Z. Li. Dense M2 high speed steel containing core-shell MC carbonitrides using high-energy ball milled M2/VN composite powders // *Materials Science and Engineering: A*. – V. 771. – 2020. – 138628.
115. A. Fais, G. Maizza. Densification of AISI M2 high speed steel by means of capacitor discharge sintering (CDS) // *Journal of Materials Processing Technology*. – V. 202(1-3). – 2008. – P. 70-75.
116. M. Arun Prasad, E. Pavithra. Vacuum Hot Pressed Novel 21-4N Valve Steel Strengthened by Y-Ti-O Through High-Energy Ball Milling // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – V. 29. – 2020. – P. 8080-8092.
117. M. Nagini, R. Vijay, M. Ramakrishna et al. Influence of the duration of high energy ball milling on the microstructure and mechanical properties of a 9Cr oxide dispersion strengthened ferritic–martensitic steel // *Materials Science and Engineering: A*. – V. 620. – 2015. – P. 490–499.
118. S. Decker, L. Krüger. Influence of high-energy ball milling on Mg-PSZ-reinforced TRIP steel-matrix composites synthesized by FAST // SPS. *Materials Science and Engineering: A*. – V. 761. – 2019. – 137974.
119. B.H.B. Kuffner, G. Silva, C. A. Rodrigues, G. Rodrigues. Study of the AISI 52100 Steel Reuse Through the Powder Metallurgy Route Using High Energy Ball Milling // *Materials Research*. – V. 21(1). – 2017. – 20170546.
120. W. Zhai, W. Zhou, S.M.L. Nai et al. Characterization of nanoparticle mixed 316 L powder for additive manufacturing // *Journal of Materials Science and Technology Shenyang*. – V. 47. – 2020. – P. 162-168.
121. B. Al Mangour, D. Grzesiak, J.-M. Yang. In-situ formation of novel TiC-particle-reinforced 316L stainless steel bulk-form composites by selective laser melting // *Journal of Alloys and Compounds*. – V. 706. – 2017. – P. 409–418.

122. B. Al Mangour, D. Grzesiak, J.-M. Yang. Nanocrystalline TiC-reinforced H13 steel matrix nanocomposites fabricated by selective laser melting // *Materials & Design*. – V. 96. – 2016. – P. 150–161.
123. L. N. Bai, C. Cui, J. Zhang et al. Enhanced Grain Refinement of W18Cr4V High-Speed Steel Using in Situ TiN-Nb-Cr@Graphene/Fe Nanocomposite Inoculant // *Steel Research International*. – V. 92(10). – 2021. – 2100094.
124. J. Hlosta, D. Žurovec, L. Jezerská et al. Effect of particle shape and size on the compressibility and bulk properties of powders in powder metallurgy // *METAL 2016 conference*. May 25<sup>th</sup> - 27<sup>th</sup>, 2016. - Brno, Czech Republic.
125. Pavlygo, T.M., Serdyuk, G.G., Svistun, L.I. et al. Hot Pressing Technology to Produce Wear-Resistant P/M Structural Materials with Dispersed Solid Inclusions // *Powder Metall Met Ceram*. – V. 44. – 2015. – P. 341–346. <https://doi.org/10.1007/s11106-005-0100-8>
126. V.T. Thavale, N.B. Dhokey, Wear behavior and machinability of hot pressed sintering of B4C reinforced M3/2 HSS composite // *Materials Today: Proceedings*. – V. 44, Part 6 - 2021, P. 4891-4897. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.710>
127. Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы / Под ред. В. Шатта. Пер. с нем. - М.: Металлургия. - 1983. 520 с.
128. Котов С.А., Паршиков Р.А., Ганин С.В. Исследование процессов формования и спекания заготовок из медных порошков для равноканального углового прессования // *Литье и металлургия*. - № 1. – 2022. – С. 49-54. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2022-1-49-54>
129. M. Makarov, A. Aleksandrov, V. Dashevskii. Deep decarburization of steel // *Russian Metallurgy (Metally)*. - 2006. – P. 189-192. 10.1134/S0036029506030013.
130. A Várez, B Levenfeld, J.M Torralba et al. Sintering in different atmospheres of T15 and M2 high speed steels produced by a modified metal injection moulding process // *Materials Science and Engineering: A*. – V. 366, Issue 2. – 2004. – P. 318-324.
131. I. Urrutibeaskoa, J. J. Urcola. Sintering Behaviour of Grade M Water Atomised High Speed Steel Powders Under Vacuum and Nitrogen Rich Atmosphere // *Powder Metallurgy*. V. 36(1). – 1993. – P. 47-54.
132. А.А. Хайдарова, А.С. Дегтерев. Структура и свойства покрытий на основе стали Р6М5, полученных способом плазменной порошковой наплавки // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. - № 320 (2). – 2012. – С. 95-99.
133. С.Ф. Гнюсов, К.С. Гнюсов, А.А. Игнатов, и др. Вакуумная электронно-лучевая наплавка карбидосталей // *Сварочное производство*. – 2009. – № 7. – С. 18–23.
134. Соколов Г.Н. Наплавка износостойких сплавов на прессовые штампы и инструмент для горячего деформирования сталей. – Волгоград: Политехник, 2005. – 284 с.

135. Л.А. Колганов Сварка. Резка. Пайка. Наплавка. – 4-е изд. – М.: Дашков и К, 2008. – 408 с.
136. P. Rohan, T. Kramár, J. Petr. HSS deposition by PTA – feasibility and properties // *Advances in Science and Technology Research Journal*. – V. 10(29). – 2016. – P. 57-61. <https://doi.org/10.12913/22998624/61933>
137. Е.Ф. Переплетчиков, И.А. Рябцев. Плазменно-порошковая наплавка режущего инструмента // *Сварочное производство*. – 2008. – № 11. – С. 28–31.
138. А.Е. Кудряшов, Е.А. Левашов, Л.Б. Аксенов, В.М. Петров. Применение технологии электроискрового легирования и перспективных наноструктурированных электродных материалов для повышения стойкости штамповой оснастки // *Металлург*. – 2010. - № 8. – С. 44 – 50.
139. С.П. Глушко. Исследование технологии электроискрового нанесения покрытий, легирования и упрочнения // *Advanced Engineering Research*. – V. 21(3). - 2021. – P. 253-259. <https://doi.org/10.23947/2687-1653-2021-21-3-253-259>
140. В.И. Иванов, Ф.Х. Бурумкулов. Упрочнение и увеличение ресурса объектов электроискровым методом: классификация, особенности технологии // *Электронная обработка материалов*. - № 5 (265). – 2010. – С. 27-36.
141. ГОСТ 20899-98. Порошки металлические. Определение текучести с помощью калиброванной воронки (прибора Холла).
142. ГОСТ 19440-94. Порошки металлические. Определение насыпной плотности.
143. ГОСТ 9013-59. Металлы. Метод измерения твердости по Роквеллу.
144. ГОСТ 14019-2003. Материалы металлические. Метод испытания на изгиб.
145. ГОСТ 25.503-97. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Метод испытания на сжатие.
146. ГОСТ 28393-89. Прутки и полосы из быстрорежущей стали, полученной методом порошковой металлургии. Общие технические условия.
147. А. Д. Верхотуров, И. А. Подчерняев, Л. Ф. Прядко, Ф. Ф. Егоров. Электродные материалы для электроискрового легирования – М.: Наука, 1988. – 200 с.
148. N. Gostkowska-Lekner, B. Trawinski, A. Kosonowski et al. New synthesis route of highly porous  $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  with strongly reduced thermal conductivity // *Journal of Materials Science*. – V. 55(28). – 2020. – P. 13658–13674.
149. В.В. Скороход, В.В. Паничкина, Ю.М. Солонин, И.В. Уварова. Дисперсные порошки тугоплавких металлов // Киев: Наук. Думка. – 1979. – 172 с.
150. H.M. Ahmed, A.A. El-Geassy, S. Seetharaman. Kinetics of Reduction of  $\text{NiO-WO}_3$  Mixtures by Hydrogen // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – V. 41. – 2010. - P. 161–172.

151. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т.: Т.2 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.
152. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т.: Т. 3. Кн. 1 /Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. – 872 с.
153. И.В. Анциферова. Зависимость процесса уплотнения при спекании с использованием наноразмерных металлических порошков (научный обзор) // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение - Т. 17. - № 2. – 2015. - С. 13-20.
154. , R.M.T. Fernique, S. Savoie, M. Gariépy. A simple route to produce tungsten carbide powders by high-energy ball milling and annealing // *Ceramics International*. - 2019. 46. 10.1016/j.ceramint.2019.09.147
155. E.D. Bendereva, S.T. Vylkanov, Activating Effect of Boron Microadditions on Sintering of Powder Alloy Based on Iron, *Metallurgist*. - V. 55(9–10). – 2012. – P. 761–768.
156. F. Zhang, P. Luo, Q. Ouyang et al. Microstructure and Mechanical Properties of B<sub>4</sub>C-Blended M3:2 High-Speed Steel Powders Consolidated by Sintering and Heat Treatment // *J. of Mater Eng and Perform.* – V . 28 - 2019. – P. 6145–6156 <https://doi.org/10.1007/s11665-019-04347-x>
157. A. Hadian, C. Zamani, C. Schreiner et al. Influence of carbon content and processing treatment of metallic binder on the outgassing and sintering of NbC based cemented carbide // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46. - P. 28422–28431. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.07.347
158. B. Liu, Z. Lü, W. Feng et al. Precipitation and decomposition behaviors of carbides in AISI M2 high-speed steel with nitrogen and mischmetal. // *J. Cent. South Univ.* – V. 24 - 2017. – P. 782–788. <https://doi.org/10.1007/s11771-017-3480-2>
159. A. S. Chaus. Structural and phase changes in carbides of the high-speed steel upon heat treatment // *The Physics of Metals and Metallography*. – V. 117. – 2016. – P. 684- 692.
160. D.P.M.d.Fonseca, L.G.d. Carvalho, N.B.d. Lima, A.F. Padilha. Austenite Formation in the Oxidized Layer of Ultra-High-Strength 13Ni15Co10Mo Maraging Steel // *Metals*. – V. 12. – 2022. - 2115. <https://doi.org/10.3390/met12122115>
161. K.V. Venkata Nagaraju, S. Kumaran, T. Rao. Densification kinetics of P/M austenitic (316L) stainless steels processed by rapid microwave hybrid heating method at various conditions // *Advances in Materials and Processing Technologies*. – V. 8. – 2021. – P. 1-14. 10.1080/2374068X.2021.1970993
162. A. Bautista, F. Velasco, M. Campos et al. Oxidation Behavior at 900°C of Austenitic, Ferritic, and Duplex Stainless Steels Manufactured by Powder Metallurgy // *Oxidation of Metals*. – V. 59. – 2003. – P. 373–393. <https://doi.org/10.1023/A:1023000329514>

163. Y. Toji, G. Miyamoto, D. Raabe. Carbon partitioning during quenching and partitioning heat treatment accompanied by carbide precipitation // *Acta Materialia*. – V. 86. - 2015. - P. 137-147. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.11.049>
164. C. Lyu, J. Zhou, X. Zhang. Effect of heat treatment on microstructure and impact toughness of a Tungsten-Molybdenum powder metallurgical high-speed steel // *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*. – V. 815. - 2021. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141268>
165. Ю. П. Воробьев. Карбиды в сталях // *Известия Челябинского научного центра УрО РАН*. – 2004. – № 2. – С. 33-59.
166. M. Madej. Tungsten Carbide as an Addition to High Speed Steel Based Composites. *Tungsten Carbide - Processing and Applications // InTech*. – 2012. <http://dx.doi.org/10.5772/51243>
167. S. Gnyusov, V. Durakov, S. Tarasov. Structure and abrasive wear of composite HSS M2/WC coating // *Advances in Tribology*. – 2012. 10.1155/2012/502714.
168. T. Tomohito, M. Naoki, N. Nozomu, A. J. Wilkinson. Tetragonality of Fe-C martensite – a pattern matching electron backscatter diffraction analysis compared to X-ray diffraction // *Acta Materialia*. – V. 195. – 2020. - P. 728-738, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.06.017>.
169. M. Godec, D. Mandrino, N. Ales et al. Characterization of the carbides and the martensite phase in powder-metallurgy high-speed steel // *Mater. Char.* – V. 61 (4) – 2010. – P. 452–458.
170. А. С. Чаус Перспективные направления развития литых быстрорежущих сталей и технологий их упрочнения // *Упрочняющие технологии и покрытия*. – 2008. – № 2(38). – С. 7-18.
171. S. Vorotilo, A.Yu. Potanin, Yu.S. Pogozhev et al. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics MoSi<sub>2</sub>-HfB<sub>2</sub>-MoB // *Ceramics International*. – V. 45, Issue 1. – 2019. – P. 96-107. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.138>
172. D. Sciti, A. Balbo, A. Bellosi. Oxidation behaviour of a pressureless sintered HfB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> composite // *Journal of the European Ceramic Society*. – V. 29, Issue 9 – 2009. – P. 1809-1815. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.09.018>.
173. П. А. Логинов, А. Ю. Потанин, С. Воротыло и др. Разработка жаростойкой керамики Мо-Нf-Si-В и исследование ее стойкости к окислению // *Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы 14-й Международной научно-технической конференции, посвященной 60-летию порошковой металлургии Беларуси, Минск, 09–11 сентября 2020 года*. – Минск: Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом «Белорусская наука». -2020. – С. 374-375.
174. А. Е. Гитлевич, В. В. Михайлов, Н. Я. Парканский, В. М. Ревуцкий Электроискровое легирование металлических поверхностей // *Кишинев: Штиинца*. – 1985. - 196 с.

175. A.Yu. Potanin, S. Vorotilo, Yu.S. Pogozhev et al. Influence of mechanical activation of reactive mixtures on the microstructure and properties of SHS-ceramics  $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$  // *Ceramics International*. – V. 45, Issue 16 – 2019. – P. 20354-20361.

176. M. B. Uday, M.N. Ahmad-Fauzi, A. Noor, S. Rajoo. Current Issues and Problems in the Joining of Ceramic to Metal // *Joining Technologies*. InTech. - 2016. - DOI:10.5772/64524

177. F. Huyan, R. Larker, P. Rubin. Effect of Solute Silicon on the Lattice Parameter of Ferrite in Ductile Irons. *ISIJ international*. – V. 54. – 2014. – P. 248-250. 10.2355/isijinternational.54.248.

178. C. Barile, C. Casavola, G. Pappaletta, G. Renna. Advancements in Electrospark Deposition (ESD) Technique: A Short Review // *Coatings* – 2022 - V. 12 - № 10 - P. 1536.



## **СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ**

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ МИСИС, утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау), созданного в ходе выполнения диссертационной научно-исследовательской работы аспиранта Ахметова Аманкельды Серикбаевича:

***Способ получения диффузионно-легированной смеси на основе железа, содержащей вольфрам, молибден, кобальт и карбид тантала***

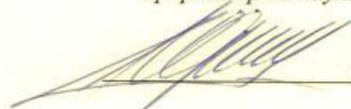
Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»*

Авторы: **Еремеева Жанна Владимировна,  
Ахметов Аманкельды Серикбаевич,  
Лопатин Владимир Юрьевич**

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС  
№ 02-340-2023 ОИС от “14” марта 2023г



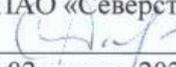
*Проректор по науке и инновациям*

  
/М.Р. Филонов/

ПРИЛОЖЕНИЕ Б



ПАО «Северсталь»  
162608, Россия, Вологодская обл.,  
г. Череповец, ул. Мира 30  
+7 (495) 926 77 66  
severstal@severstal.com  
severstal.com

«УТВЕРЖДАЮ»  
Начальник цеха серийного  
производства МЦ «ССМ-Тяжмаш»  
ПАО «Северсталь»  
 Д.С. Фадин  
«02» марта 2023 г.



АКТ

о внедрении результатов научно-исследовательской работы

Результаты научно-исследовательской работы коллектива сотрудников Национального Исследовательского Технологического Университета «МИСИС» позволили применить разработанную технологию по получению порошковой смеси быстрорежущей стали Р6М5К5 с диффузионно-легированной добавкой в производственной деятельности ПАО «Северсталь» для производства опытно-промышленной смеси по следующим этапам:

- 1) Смешивание порошка железа ПЖРВ 2.200.26 с оксидами вольфрама  $WO_3$ , молибдена  $MoO_3$ , оксалата кобальта  $CoC_2O_4$ ;
- 2) Проведение восстановления полученной смеси в печи в среде водорода в течение 60 мин, при температуре 1000 °С. Продукт восстановления – металлическая губка;
- 3) Измельчение металлической губки и рассев полученного порошка;
- 4) Смешивание полученного диффузионно-легированного порошка (добавки) с порошком железа ПЖРВ 2.200.26, измельченным феррованадием, хромом и сажей в двухконусном смесителе в течение 120 мин;
- 5) Окончательная классификация и усреднение полученной порошковой смеси, которая имела следующие свойства

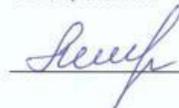
Текущность, сек	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Плотность при 700 МПа	Прочность сырого образца, при 700 МПа, МПа
40,95	3,10	6,85	20

от ПАО «Северсталь»  
Главный специалист



Корзников О.В.

Специалист



Миронова О.В.



от НИТУ МИСИС  
Аспирант кафедры ПМиФП



Ахметов А.С.

Профессор кафедры ПМиФП, д.т.н.



Еремеева Ж.В.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

**№ 2799363**

**Способ получения порошка быстрорежущей стали  
механическим легированием**

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
"Национальный исследовательский технологический  
университет "МИСИС" (RU)*

Авторы: *Еремеева Жанна Владимировна (RU), Пацера  
Евгений Иванович (RU), Ахметов Аманкельды (KZ)*

Заявка № 2022115767

Приоритет изобретения **10 июня 2022 г.**

Дата государственной регистрации  
в Государственном реестре изобретений  
Российской Федерации **05 июля 2023 г.**

Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает **10 июня 2042 г.**

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

*Ю.С. Зубов*



## ПРИЛОЖЕНИЕ Г



### АКТ

#### Испытаний режущих пластин из быстрорежущей стали

Настоящий акт составлен начальником сектора механических испытаний и технологических исследований ПАО «Туполев» Скориковым Р.А. о том, что на лабораторно-исследовательской базе ПАО «Туполев» были проведены испытания режущих пластин из быстрорежущей стали.

Режим резания при испытании режущих пластин был следующий: проводилось точение прутка стали 30ХГСА при скорости резания 50 м/мин, глубине резания 0,5 мм и скорости подачи 0,1 мм/об. Точение производилось с подачей смазочно-охлаждающей жидкости.

Критерием оценки стойкости режущих пластин было выбрано машинное время до возникновения значительного износа режущей кромки пластины, что в процессе резания отражалось на мощности резания.

В таблице приведены описание режущих пластин и их стойкость.

Таблица

№	Описание пластины	Стойкость, машинное время, мин
1	Из горячекатаного прутка литой быстрорежущей стали Р6М5	15
2	Из горячепрессованной заготовки механолегированной порошковой смеси 10Р6М5	21
3	Из горячепрессованной заготовки механолегированной порошковой смеси Р6М5К5	22
4	Из горячепрессованной заготовки механолегированной порошковой смеси Р6М5К5 с добавлением 3 % VC	24
5	Из горячепрессованной заготовки порошковой смеси Р6М5К5 с диффузионно-легированной добавкой	17

Для всех пластин характерным был износ преимущественно по задней поверхности.

Как видно из приведенных результатов, режущие пластины из горячепрессованных заготовок демонстрируют большую стойкость при проведенных испытаниях, в 1,13 – 1,6 раз по сравнению с режущей пластиной из горячекатаного прутка быстрорежущей стали Р6М5.

Начальник сектора механических испытаний  
и технологических исследований  
ПАО «Туполев», к.т.н.

Скориков Р.А.



456780, Россия, Челябинская обл.,  
г. Озёрск, б-р Гайдара 30-20  
ИНН/КПП: 7413020851/741301001  
ОГРН: 1157413000172  
e-mail: info@umgrafit.pro  
sale@umgrafit.pro  
тел./факс: +7(351) 799-54-99  
www.umgrafit.pro

АКТ

Опытно-промышленных испытаний режущих инструментов – резцов

Комиссия в составе главного технолога Яицкого Л.Л., начальника производства Ноздрачёва А.А. составила настоящий акт о том, что на производственном участке ООО НПФ «УМГ» были применены режущие инструменты, а именно резцы, полученные горячим прессованием механолегированных порошковых смесей быстрорежущих сталей марок 10P6M5 и P6M5K5, в количестве 6 штук, полученных в результате научно-исследовательской работы коллектива сотрудников Национального Исследовательского Технологического Университета МИСИС.

Данные резцы эксплуатируются при следующих режимах для механообработки графитовых заготовок:

- скорость резания 300 м/мин;
- скорость подачи 0,3 мм/мин;
- без подачи СОЖ

Комиссия считает, что применяемые резцы демонстрируют эксплуатационные свойства, достаточные для их долгосрочного применения по вышеописанному режиму.

Директор ООО НПФ «УМГ»

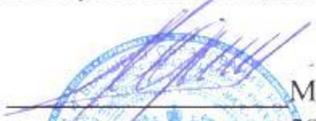


Климанов  
Денис Викторович

## ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»  
Общество с ограниченной ответственностью  
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «МЕТАЛЛ»

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор НИТУ МИСИС  
по науке и инновациям


М.Р. Филонов  
2023 г.

УТВЕРЖДАЮ  
Заместитель генерального  
директора  
ООО «НПО «МЕТАЛЛ»


А.Е. Кудряшов  
2023 г.

### ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ

на процесс получения электродов для электроискровой обработки на основе  
порошковой смеси быстрорежущей стали Р6М5К5 с добавкой керамики на основе  
силицида молибдена, боридов молибдена и гафния

ТИ 58-11301236-2023