

Оглезнева С.А., Куликова А.А., Гревнов Л.М., Оглезнев Н.Д. Влияние нанодисперсных углеродных порошков на структуру и свойства порошковых сталей, спеченных плазменно-искровым методом // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2018. – Т. 20, № 4. – С. 15–23. DOI: 10.15593/2224-9877/2018.4.02

Oglezneva S.A., Kulikova A.A., Grevnov L.M., Ogleznev N.D. Influence of nanodispersed powders of carbon to the structure and properties of powder steel by SPS. *Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science*, 2018, vol. 20, no. 4, pp. 15–23. DOI: 10.15593/2224-9877/2018.4.02

ВЕСТНИК ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение
Т. 20, № 4, 2018
Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science
<http://vestnik.pstu.ru/mm/about/inf/>

DOI: 10.15593/2224-9877/2018.4.02
УДК 621.762

С.А. Оглезнева, А.А. Куликова, Л.М. Гревнов, Н.Д. Оглезнев

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

**ВЛИЯНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОРОШКОВ
НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ СТАЛЕЙ,
СПЕЧЕННЫХ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВЫМ МЕТОДОМ**

Объектом исследования являются порошковые стали с разными формами углерода. Целью работы было изучение возможностей получения порошковых сталей с повышенными эксплуатационными и механическими свойствами путем использования различных углеродных компонентов в порошковой смеси.

Рассмотрены свойства и структура порошковых сталей с различной природой углерода – коллоидный и терморасширенный графиты, углеродные нанотрубки. Стали получали двумя способами: 1) прессованием в пресс-форме при давлении 600 МПа с последующим спеканием в вакууме при 1000 °С 2 ч, 2) искровым плазменным спеканием при 950 °С 5 мин, под давлением 30 МПа. Порошки графитов вводили в количестве 1 мас. %, порошок таунита – 0,3 мас. %. Структуру и свойства исследовали стандартными для порошковых сталей методами. С помощью рентгенофазового, микродюретрического анализа, оптической микроскопии, рамановской спектроскопии исследованы микроструктура, размеры зерен, микротвердость; определены твердость, прочность, коэффициент трения. Установлено, что при добавлении углеродных порошков различной модификации после спекания формируется различный структурно-фазовый состав с перлитной основой, который оказывает влияние на физико-механические и триботехнические свойства. Показано, что искровое плазменное спекание обеспечивает формирование практически беспористой структуры порошковых сталей и более высокий уровень физико-механических свойств по сравнению со спеканием без приложения давления. Установлено, что короткое время изотермической выдержки при искровом плазменном спекании способствует формированию аномальной микроструктуры, содержащей в свободном виде некоторое количество углеродных нанотрубок, которые улучшают триботехнические характеристики сталей.

Ключевые слова: порошковая металлургия, сталь, углерод, коллоидный графит, терморасширенный графит, углеродные нанотрубки, плазменно-искровое спекание, структура, прочность, износостойкость.

S.A. Oglezneva, A.A. Kulikova, L.M. Grevnov, N.D. Ogleznev

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

**INFLUENCE OF NANODISPERSED POWDERS OF CARBON
TO THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POWDER STEEL BY SPS**

The object of the study are powder steels with different forms of carbon. The aim of the work was to study the possibilities of obtaining powder steels with enhanced operational and mechanical properties through the use of various carbon components in the powder mixture.

The properties and structure of powdered steels with different carbon nature are considered: colloidal and thermally expanded graphite, carbon nanotubes. The steels were obtained in two ways: 1) pressing in a mold at a pressure of 600 MPa, followed by sintering in vacuum at 1000 °C for 2 hours; 2) spark plasma sintering (IPA) at 950 °C, 5 minutes, under a pressure of 30 MPa. Powders of graphite was introduced in the amount of 1 wt. %, powder taunite - 0.3 wt. % The structure and properties were investigated by standard methods for powder steels. The microstructure, grain sizes, microhardness were investigated using X-ray diffraction, microdurometric analyzes, optical microscopy, Raman spectroscopy; determined hardness, strength, coefficient of friction. It was established that with the addition of carbon powders of various modifications, after sintering, a different structural-phase composition with a pearlite base is formed, which affects the physical and mechanical and tribological properties. It is shown that spark plasma sintering ensures the formation of a practically non-porous structure of powder steels and a higher level of physical and mechanical properties as compared to sintering without the application of pressure. It has been established that a short time of isothermal exposure during spark plasma sintering contributes to the formation of an anomalous microstructure containing some carbon nanotubes in free form, which improve the tribological characteristics of steels.

Keywords: powder metallurgy, carbon, steel, colloidal graphite, thermally expanded graphite, carbon nanotubes, plasma-spark sintering, structure, properties, strength, wear resistance.

В настоящее время порошковые железуграфитовые материалы используются для изготовления широкой номенклатуры конструкционных деталей для различных отраслей машиностроения [1]. Необходимое при этом сочетание требуемых свойств может успешно контролироваться процессами структурообразования, например за счет использования различных типов углеродных порошков [2], а также более эффективных методов консолидации, таких как горячее прессование и искровое плазменное спекание, которые обеспечивают высокие значения плотности, дисперсности структуры и уровня физико-механических свойств [3]. Типичные значения прочностных свойств низко- и среднелегированных порошковых сталей составляют 600–900 МПа, микротвердость 800–1500 МПа, относительный износ 10^{-10} [4].

Дисперсная структура и высокая плотность являются основными параметрами, сочетание которых гарантирует повышение уровня прочностных характеристик. Так, например, свойства порошковых материалов системы железо–углерод после измельчения в течение 100 ч и плазменно-искрового спекания при 600 °С достигают следующих значений: предел прочности 1730 МПа, а относительное удлинение 37 % [5–7]. Для нанокристаллических порошковых материалов на основе железа уровень прочности может достигать 4000 МПа, микротвердость 2500–4500 МПа, износостойкость 10^{-11} . В этих материалах уровень физико-механических свойств растет не только за счет повышения дисперсности зеренной структуры, но и за счет увеличения степени растворимости углерода в наноструктурном железе – с 0,06 до 1,2 % [4].

На физико-механические свойства порошковых сталей оказывают существенное влияние размеры и форма пор, а также однородность распределения легирующих элементов, особенно углерода. Графит, самая стабильная модификация углерода, имеет ярко выраженное слоистое строение [8], а относительно слабая связь между слоями позволяет использовать его как твердый смазочный материал для движущихся частей механизмов [9]. Кристаллическое строение и дисперсность графитового порошка имеют существенное значение при фазообразовании, так как это связано с величиной общей площади межфазных границ графит–железо и поверхностной энергией графитовых включений разной формы. Поскольку на границах наиболее активно протекают процессы вторичного фазообразования, изменение плотности стоков дефектов структуры (границ зерен) и поверхностной энергии графитовых включений в сплавах с различными типами графита влияет на интенсивность

процессов образования структурных составляющих сплавов.

При исследовании влияния формы графитовых включений на формирование структуры в системе железо–графит [10] в образцах с эквивалентным химическим составом, равными размерами включений графита и одинаковой плотностью распределения графита в металлической матрице установлено, что износостойкость сталей зависела от формы графита: высокой износостойкостью обладали сплавы с пластинчатой и вермикулярной формами графита, так как эти виды включений обладают наибольшей удельной площадью поверхности графита и в них повышается вероятность образования новых фаз. В сплавах с шаровидными включениями графита износостойкость была наименьшей вследствие сокращения общей площади контакта и поверхностной энергии графитовых включений шаровидной формы, что приводило к формированию меньшей доли твердых фаз.

В порошковые стали углерод вводится в виде порошков коллоидного или карандашного графита [11]. Препараты коллоидного графита готовятся в виде суспензий из дисперсных частиц размером менее 1 мкм натурального или искусственного графита на основе воды, спиртов, масел, парафинов. Используется также в сухом виде [8].

Терморасширенный графит (ТРГ) традиционно применяется для изготовления графитовых уплотнений, в порошковые стали обычно не вводится, но ввиду особенностей его кристаллического строения с более слабыми связями между графеновыми слоями представляет интерес как твердая смазка. При получении ТРГ в процессе термического расширения воздействие продуктов деструкции внедренной серной кислоты приводит к увеличению размеров кристаллитов графита по оси *c* в 300–500 раз и образованию червеобразных частиц ТРГ. В процессе термического расширения происходит расщепление кристаллитов по оси *c*. Одна из самых важных технических характеристик ТРГ – степень расширения – зависит от степени упорядоченности кристаллической структуры исходной матрицы, свойств внедренного вещества (интеркаланта), ступени внедрения, толщины чешуйки исходного графита, конечной температуры и скорости термолитиза [8, 12, 13].

Поскольку большая величина удельной поверхности при формировании структуры в железуглеродистых порошковых сталях способствует увеличению количества твердых фаз, технологический интерес представляют углеродные нанотрубки, удельная поверхность которых достигает значений около 600 м²/г. В процессе синтеза образу-

ются случайным образом ориентированные спиралевидные нанотрубки со значительным количеством в них нанодисперсных пор [14].

Кроме того, нанотрубки обладают высокими прочностными свойствами: модуль упругости E вдоль продольной оси нанотрубки составляет примерно 7000 ГПа (для сравнения, для стали и иридия $E = 200$ и 520 ГПа соответственно), а относительное удлинение однослойных нанотрубок достигает 16 % [14]. Высокие значения модуля упругости углеродных нанотрубок позволяют создать композиционные материалы, обеспечивающие высокую прочность при сверхвысоких упругих деформациях.

Благодаря своим свойствам относительно новая форма углерода – нанотрубки – уже эффективно использована для упрочнения порошковых материалов на основе меди, алюминия и других металлов и керамики за счет армирования матрицы композиционного материала, торможения роста зерна и формирования ультрадисперсной микроструктуры [15–17].

Практически все углеродные порошки обладают высокой удельной поверхностью и размерами частиц нанометрового диапазона, поэтому склонны к агломерации [18], и при использовании для приготовления смесей в порошковой металлургии требуется их подготовка для равномерного распределения в шихте.

Агломерирование порошка – характерный процесс для частиц размером менее 1 мкм, причиной которого является действие сил молекулярного взаимодействия Ван-дер-Ваальса, которые существенно увеличиваются при приближении величин частиц к наноразмерному диапазону. Если частицы объединены только слабыми силами притяжения, то агломераты можно легко разрушить в твердом состоянии. Для агломератов, сформированных в процессе синтеза во время высокотемпературной обработки, образуются прочные «шейки», которые разрушаются только при приложении значительных сил. Такие порошки обладают высокой удельной поверхностью, но реальные размеры этих агломератов выходят за пределы наномасштабного уровня, и распределение их в шихте становится неравномерным. Подобные «жесткие» агломераты диспергируют с помощью ультразвука в кавитирующей среде. В этом случае, по сравнению с другими видами диспергирования (размол в мельницах), исключается загрязнение порошков примесями из мелющих тел [19], а с другой стороны, диспергирование в жидкости предотвращает повторное агломерирование частиц, создавая разделительный слой между частицами.

Этот процесс измельчения нашел широкое применение в практике получения высокодисперсных и однородных суспензий с размерами частиц 100–1000 нм [19]. Ультразвуковое диспергирование основано на явлении акустической кавитации, результатом которой является образование и захлопывание газовых полостей в жидкости под действием звука. Частицы при этом разрушаются в результате многократного воздействия на их поверхность импульсных нагрузок, сопровождающих замыкание кавитационных пузырьков. Кроме того, возможно также измельчение за счет соударения частиц порошка, возникающего при их беспорядочном движении под действием ультразвука.

Жидкость, применяемая для диспергирования, должна обладать высокими кавитационными свойствами для обеспечения максимальной производительности диспергирования, легко отделяться от твердого остатка по окончании обработки и сохранять чистоту обрабатываемого материала. Наиболее часто используют этиловый спирт [19].

Одним из наиболее эффективных методов консолидации порошков и формирования качественных материалов на основе интерметаллидов в последние десятилетия является спекание за счет пропускания электрического тока через образец при одновременном механическом нагружении.

Методы спекания с использованием электрического тока условно можно разделить на три вида: спекание за счет выделения джоулева тепла в спекаемом образце (спекание «сопротивлением»), импульсное спекание и электроразрядное (искровое) спекание.

Основное отличие процессов спекания сопротивлением и электроимпульсного спекания заключается в использовании в последнем случае постоянного тока в импульсном режиме, создающем в образце электрические разряды. Для получения высокоплотного компакта приложения тока к образцу недостаточно, поэтому в качестве дополнительных факторов, способствующих процессу консолидации частиц в порошковой смеси, используют механическое давление и нагрев.

Существуют различные виды электроимпульсного спекания, но наиболее известным и распространенным является метод ИПС (spark plasma sintering – искровое плазменное спекание), при реализации которого импульсы постоянного тока длительностью 1–300 мкс пропускаются через образец в течение всего периода спекания [20].

ИПС предполагает пропускание постоянного тока в режиме включения-выключение. В процессе протекания тока в точках контакта частиц возникают электрические разряды, приводящие к ло-

кальному повышению температуры. При этом происходит плавление материала, резко ускоряются диффузионные процессы. На следующем этапе пропускания тока высокотемпературные области возникают в других точках образца. Таким образом, процесс обеспечивает равномерность спекания материала во всем объеме заготовки. Во время спекания в зонах контакта частиц порошка происходит разрушение оксидных пленок, что способствует более эффективному компактированию порошковой смеси. Использование импульсного тока позволяет снизить продолжительность спекания до нескольких минут. К такому же эффекту приводят высокие скорости нагрева материала. В условиях кратковременного пребывания материала в высокотемпературном состоянии процесс укрупнения зеренной структуры не успевает происходить. Средний размер зерна в материалах, полученных ИПС из наноразмерных порошков, составляет 50–200 нм. Установлено, что высокая эффективность ИПС обусловлена балансом между процессами уплотнения материала и роста частиц в результате рекристаллизации материала.

Основным преимуществом использования технологии искрового плазменного спекания является уплотнение порошков при более низких значениях температуры и за гораздо меньшее время по сравнению с традиционным спеканием в твердой фазе без приложения давления [20].

Таким образом, интенсификация процесса консолидации частиц порошка за счет воздействия импульсного тока позволяет снизить продолжительность спекания до нескольких минут. Высокие скорости нагрева приводят к сокращению общего времени нахождения материала при повышенных значениях температуры. Относительно низкие значения температуры нагрева и малая длительность процесса обработки материала позволяют надежно контролировать структурные изменения в материале.

Поскольку порошки графита обладают отличной электропроводностью, а искровое плазменное спекание осуществляется путем пропускания тока через шихту, подвергая такому виду спекания порошковые системы железо–графит, можно ожидать интенсификации спекания и формирования аномальных структур в локальных зонах нагрева.

Целью работы являлось изучение возможностей получения порошковых сталей с повышенными эксплуатационными и механическими свойствами путем использования различных углеродных компонентов в порошковой шихте.

Для приготовления опытных образцов использовали порошки железа марки ВМС

(ГОСТ 9849–86) и порошки коллоидного графита марки С-1 (ТУ 113-08-48-63–90), термически расширенного графита (ТРГ) производства ОАО «Новомет-Силур», материала углеродного наноструктурного «Таунит МД» (ТУ 2166-001-02069289–2007) [21]. Смеси порошков содержали по 1 мас. % коллоидного или терморасширенного графита или 0,3 мас. % таунита. Шихты с таунитом предварительно диспергировали ультразвуком в этиловом спирте. Шихты консолидировали двумя способами: 1) прессованием в пресс-форме при давлении 600 МПа с последующим спеканием в вакууме при 1000 °С 2 ч, 2) искровым плазменным спеканием (ИПС) на установке Dr. Sinter SPS-1050b (SPS Syntex Inc., Япония) при 950 °С 5 мин, под давлением 30 МПа. У спеченных образцов измеряли плотность и вычисляли пористость в соответствии с ГОСТ 18898–89. Твердость спеченных образцов измеряли с помощью пресса Роквелла по шкале В в соответствии с ГОСТ 9012–59. Испытания на прочность при трехточечном изгибе образцов 6×6×50 мм без трещины производили на машине FP 10/1 по ГОСТ 18227–85 по трем образцам на точку, погрешность измерений 10 %. Исследование микроструктуры производилось на шлифах, травленных в нитале, с помощью металлографического микроскопа Carl Zeiss Axiovert 40MAT при увеличении 100–200. Микротвердость измеряли на ПМТ-3 при нагрузке 0,2–0,5 Н в соответствии с ГОСТ 9450–76, погрешность измерений 10 %. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре XRD-6000 Shimadzu в CuK_α -излучении. Рамановские спектры образцов получали на многофункциональном дисперсионном спектрометре комбинационного рассеяния света Senterra, длина волны возбуждающего лазера составляла 532 нм. Триботехнические испытания на трение без смазки проводили на машине трения СМЦ-2 при частоте 300 об/мин и нагрузке 0,6 МПа.

Рамановская спектроскопия показала, что отличительной особенностью взаимодействия коллоидного и терморасширенного графитов с железом в условиях плазменно-искрового спекания при 950 °С является сохранение графитовых связей, что свидетельствует о наличии нерастворившегося графита (табл. 1). Рефлексы G и D_1 идентифицируют sp^2 -связи. В спектре стали с коллоидным графитом есть пик D_3 , характерный для наноуглерода и свидетельствующий о наличии межслоевых дефектов [22, 23]. На пике G стали, приготовленной с использованием углеродных нанотрубок (УНТ), обнаружено так называемое плечо дефектов D_2 , которое вместе с пиком D_1 свидетельствует об образовании дефектов на краях и внутри графе-

Таблица 1

Значения волновых чисел пиков сталей, полученные при рамановской спектроскопии

Состав образца стали	Волновое число, см ⁻¹	Обозначение пика	Расшифровка волнового числа
Fe + коллоидный графит	1351	<i>D</i> ₁	sp ² -связи
	1581	<i>G</i>	sp ² -связь
Fe + ТРГ	1568	<i>G</i>	sp ² -связь
Fe + Таунит	1578	<i>G</i>	sp ² -связь
	1342	<i>D</i> ₁	sp ² -связь
	1620	<i>D</i> ₂	«Плечо» дефектов
	1212	<i>D</i> ₄	sp ³ -связь

новых плоскостей. Кроме того, имеется слабый пик *D*₄, который указывает на сохранение sp³-связей в окончаниях нанотрубок, т.е. УНТ частично сохранились в свободном виде во время ИПС. Слабая интенсивность пиков рамановского спектра обусловлена небольшим количеством свободного углерода, распределенного локально.

Судя по количеству спектров предположительно, что наибольшее количество свободного углерода содержалось в стали с УНТ (очевидно, нерастворившиеся УНТ), а наименьшее – в стали с ТРГ (растворение углерода было в наибольшей степени, очевидно, по причине более дефектной структуры ТРГ). РФА показал наличие свободного углерода в структуре всех сталей.

Высокая скорость нагрева и приложение давления в процессе ИПС, а также дополнительное насыщение углеродом из графитовой пресс-формы способствовали формированию аномальной структуры заэвтектидных сталей, содержащей ледебурит, более характерной для сталей с высоким содержанием карбидообразующих элементов. Структура порошковых сталей, содержащих в своем составе порошок коллоидного графита (рис. 1), включает перлит, ледебурит и цементит; стали с ТРГ – перлит и ледебурит (рис. 2); стали с УНТ – перлит и ледебурит (рис. 3). Более дисперсная и гомогенная структура сформировалась в сталях с ТРГ и УНТ. Микротвердость сталей была порядка 5,3–5,7 ГПа (табл. 2).

После плазменно-искрового спекания остаточная пористость сталей была минимальной (4–6 %). Самый высокий предел прочности на растяжение (850 МПа) и самый низкий из исследованных составов модуль Юнга (25 ГПа) были у стали, содержащей порошок терморасширенного графита, что может быть связано с формированием более дисперсной структуры и меньшим, чем в стали с коллоидным графитом, содержанием цементита в образце (см. табл. 2). Прочность сталей с УНТ

ниже, чем у сталей с обоими видами графита, так как содержание углерода в шихте было меньше (0,3 мас. %). Триботехнические испытания образцов после плазменно-искрового спекания показали, что коэффициент трения у образца, содержащего порошок УНТ, меньше, чем у образцов с содержанием порошков коллоидного и терморасширенного графитов (см. табл. 2). Связано это с тем, что в его структуре присутствует больше свободного графита (УНТ), работающего как твердая смазка.

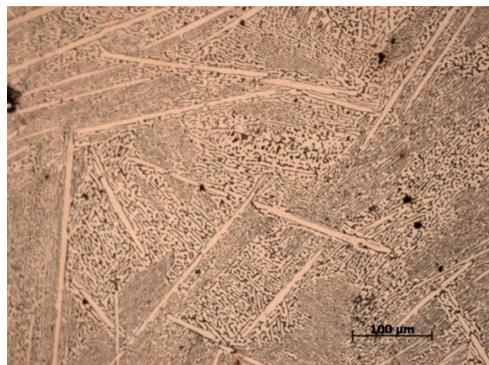


Рис. 1. Структура порошковой стали «Fe + коллоидный графит» после ИПС



Рис. 2. Структура порошковой стали «Fe + ТРГ» после ИПС

Таблица 2

Физико-механические и триботехнические свойства порошковых сталей после плазменно-искрового спекания

Состав образца стали	Микротвердость HV0,05, ГПа	Модуль Юнга E , ГПа	Предел текучести при изгибе σ_T , МПа	Предел прочности при изгибе σ_B , МПа	Коэффициент трения μ
Железо + коллоидный графит	5,3	34,71	427	633	0,40
Железо + терморасширенный графит	5,5	25,73	202	850	0,38
Железо + углеродные нанотрубки	5,7	35,19	337	415	0,32

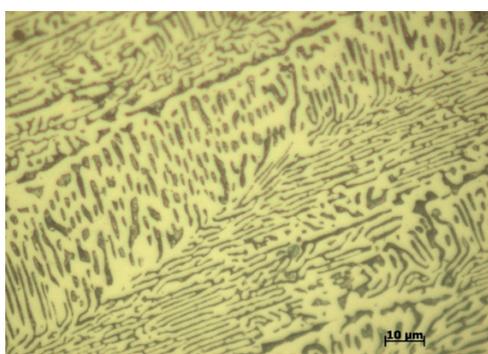


Рис. 3. Структура порошковой стали «Fe + таунит» после ИПС

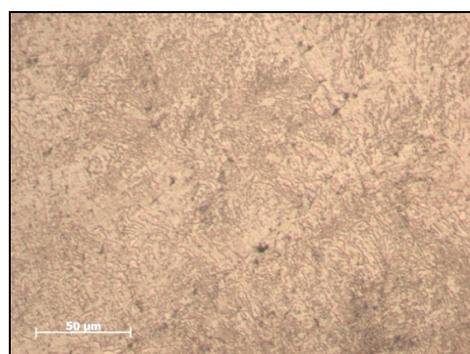


Рис. 5. Структура порошковой стали «Fe + ТРГ»

Для сравнения были изготовлены порошковые стали спеканием в вакууме без приложения давления. Структуры сталей с добавлением порошков коллоидного графита (рис. 4) и ТРГ (рис. 5) содержат в основе пластинчатый перлит, в первом случае более дисперсный, во втором – с небольшим количеством цементита. Структура порошковой стали, изготовленной с добавлением углеродных нанотрубок, состоит из феррита и перлита, визуально границы зерен декорированы нанотрубками (рис. 6).

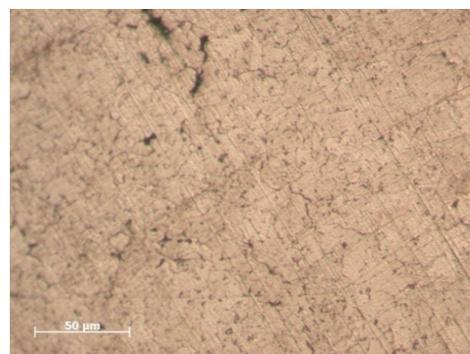


Рис. 6. Структура порошковой стали «Fe + таунит»

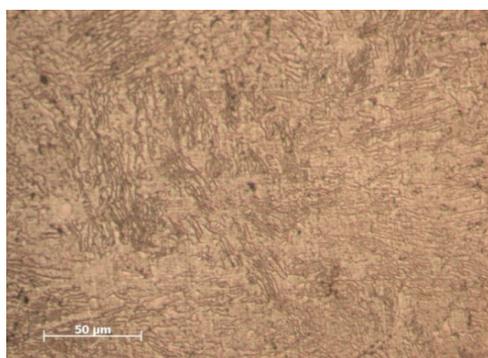


Рис. 4. Структура порошковой стали «Fe + коллоидный графит»

Минимальной пористостью обладали композиции с коллоидным графитом (18 %), пористость спекенных сталей с таунитом и ТРГ была чуть выше (20 %), так как эти углеродные препараты более упругие и препятствуют уплотнению порошка железа на стадии пластического деформирования (табл. 3).

Микротвердость образцов после спекания, содержащих порошки терморасширенного и коллоидного графитов, выше, чем сталей с таунитом, так как такие образцы состоят только из перлита. Самое низкое значение напряжения изгиба у образца, содержащего порошок таунита, – 73 МПа. Связано это с наличием в его структуре, кроме перлита, ферритной фазы.

Таблица 3

Физико-механические и триботехнические свойства порошковых сталей после спекания

Состав образца стали	Пористость П, %	Микротвердость HV0,05, ГПа	Предел прочности при растяжении σ_b , МПа	Коэффициент трения μ	Интенсивность изнашивания I
Железо + коллоидный графит	18	1,7	130	0,54	$6 \cdot 10^{-7}$
Железо + терморасширенный графит	20	3,3	137	0,38	$6 \cdot 10^{-7}$
Железо + углеродные нанотрубки	21	1,0	73	0,41	$24 \cdot 10^{-7}$

Самый низкий коэффициент трения, равный 0,38, был у образца, содержащего порошок терморасширенного графита; самый высокий (0,54) – у образца, содержащего коллоидный графит. Интенсивность изнашивания у образцов, содержащих порошки коллоидного и терморасширенного графитов, была наименьшей и составляла $6 \cdot 10^{-7}$; самая высокая ($24 \cdot 10^{-7}$) – у образца, содержащего порошок таунита. Связано это с содержанием в структуре достаточно большого количества феррита наряду с перлитом (см. табл. 3).

Выводы

Микроструктура исследованных образцов, полученных способом прессования и спекания, с введением различных углеродных легирующих элементов различалась фазовыми составляющими. Так, структура образца с добавлением порошка коллоидного графита представляла пластинчатый перлит, образца с добавлением порошка терморасширенного графита – пластинчатый перлит и цементитные включения, образца с добавлением таунита – феррит с графитовыми включениями.

Микроструктура образцов, полученных способом плазменно-искрового спекания, с введением различных углеродных порошков состояла из пластинчатого перлита и цементита; в структуре образца, содержащего порошок таунита, присутствовал свободный углерод и нанотрубки.

Наиболее высокими физико-механическими свойствами обладал образец с добавлением порошка терморасширенного графита, полученный способом прессования и спекания, что связано с наличием в структуре образца цементитной фазы.

В результате исследования образцов, полученных плазменно-искровым спеканием, установлено, что наибольший предел прочности был у сталей, полученных с добавлением терморасширенного графита.

Триботехнические испытания показали, что образец с добавлением порошка таунита, полученного методом прессования и спекания, обладает самой низкой интенсивностью изнашивания, что связано с содержанием в его структуре ферритной фазы. Образец, содержащий порошок таунита, полученный плазменно-искровым спеканием, имеет наименьший коэффициент трения. Связано это с тем, что в его структуре присутствует свободный графит, из-за чего образец имеет высокие антифрикционные свойства.

Таким образом, высокая плотность, дисперсная и однородная структура обеспечили значительное повышение микротвердости порошковых сталей по сравнению со значениями после свободного спекания. Прочность сталей с содержанием порошка терморасширенного графита была в 2 раза выше, чем у сталей с УНТ и на 30 % выше, чем с коллоидным графитом. Коэффициент трения в стали с УНТ был меньше, возможно, благодаря сохранению некоторого количества нерастворившихся УНТ после плазменно-искрового спекания.

Статья подготовлена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-48-590224.

Список литературы

1. Ильющенко А.Ф., Савич В.В. Современное состояние порошковой металлургии в Западной Европе: тенденции и перспективы // Порошковая металлургия: респ. межвед. сб. науч. тр. – Минск: Беларуская навука, 2015. – № 38. – С. 7–17.
2. Еремеева Ж.В. Влияние природы углеродных материалов на структуру и свойства порошковых сталей: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – М., 2010. – 47 с.
3. Dorofeev Y.G., Dorofeev V.Y., Kochkarova K.S. Fatigue strength of microalloyed hot-deformed powder steels // Metallurgist. – 2015. – Vol. 58, № 11, 12. – С. 1032–1037.
4. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 272 с.

5. Structure and properties of Fe–6.67% C alloy obtained by mechanical alloying. Nowosielski Ryszard, Pilarczyk Wirginia // J. Mater. Proc. Techn. – 2005. – Vol. 162–163. – С. 373–378.

6. Initial stage of mechanical alloying in the Fe–C system / E.P. Yelsukov, G.A. Dorofeev, A.V. Zagainov, N.F. Vidanova, A.N. Maratkanova // Mater. Sci. Eng. – 2004. – А369. – Р. 16–22.

7. Microstructure characterization of bulk nanocrystalline Fe–0.8C alloy produced by mechanical milling and spark plasmasintering / K. Oh-ishi, H.W. Zhang, T. Ohkubo, K. Hono // Mater. Sci. and Eng. – 2007. – А 456. – Р. 20–27.

8. Формы существования углерода. Их получение и применение: учеб. пособие / С.А. Оглезнева, Л.М. Гревнов, И.В. Жигалова, Н.А. Легостаева, А.Г. Щурик / Перм. гос. техн. ун-т. – Пермь, 2003. – 88 с.

9. Металлические порошки и порошковые материалы: справ. / Б.Н. Бабич, Е.В. Вершинина, В.А. Глебов [и др.]; под ред. Ю.В. Левинского. – М.: ЭКОМЕТ, 2005. – 520 с.

10. Влияние формы графита на процессы фазообразования и свойства чугунов, подвергнутых ионной имплантации / Е.В. Васильева, О.Ю. Усанова, Б.Ш. Эльбекай, Е.В. Лукьяненко // Металлы. – 1996. – № 5. – С. 128–134.

11. Ермаков С.С., Вязников Н.Ф. Порошковые стали и изделия. – Л.: Машиностроение, 1990. – 320 с.

12. Белова М.Ю. От «черного мела» к упрочнениям из ТРГ // Арматуростроение. – 2008. – № 1(52). – С. 42–49.

13. Композиционные наноматериалы на основе интеркалированного графита: учеб. пособие / Н.Е. Сорокина, В.В. Авдеев, А.С. Тихомиров, М.А. Лутфуллин, М.И. Саидаминов. – М.: Изд-во МГУ, 2010. – 50 с.

14. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. – М.: Машиностроение, 2008. – 320 с.

15. Алексеев А.В., Предтеченский М.Р. Алюминиевая фольга, упрочненная углеродными нанотрубками // Вестник Новосиб. гос. ун-та. Физика. – 2014. – Т. 9, вып. 2. – С. 167–172.

16. Structure and characteristics of functional powder composite materials obtained by spark plasma sintering / S.A. Oglezneva, M.N. Kachenyuk, V.B. Kulmeteva, N.D. Ogleznev // Mater. Sci. and Eng. – 2017. – Vol. 218. – URL: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/218/1/012014>. DOI: <https://www.doi.org/10.1088/1757-99X/218/1/012014>

17. Получение, микроструктура и микротвердость армированных углеродными нанотрубками медных композиций / Р.Х. Хисамов, К.С. Назаров, Л.Р. Зубаиров, А.А. Назаров, Р.Р. Мулюков, И.М. Сафаров, С.Н. Сергеев, И.И. Мусабилов, Д.Д. Фуонг, П.В. Чин, Н.В. Луан, П.Н. Мин, Н.К. Хуан // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57, № 1. – С. 37–42.

18. Колокольцев С.Н. Углеродные материалы. Свойства, технологии, применения: учеб. пособие для вузов. – Долгопрудный: Интеллект, 2012. – 295 с.

19. Эффекты мощного ультразвукового воздействия на структуру и свойства наноматериалов: учеб. пособие / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, В.В. Полисадова,

А.П. Зыкова. – Томск: Изд-во Том. политехн. ун-та, 2008. – 149 с.

20. Structure and properties of “Nickel aluminide – Nickel” composite materials obtained by SPS method / L.I. Shevtsova, V.I. Mali, A.G. Anisimov, M.A. Korchagin, V.S. Lozhkin // Int. Conf. on Funct. Mater. for Frontier Energy Iss. Abstracts & Program / eds V.R. Belosludov, R.K. Zhdanov. – 2015. – Р. 60.

21. Синтез пучков многостенных углеродных нанотрубок на катализаторе FeCoMo/Al₂O₃ / А.Г. Ткачев, А.В. Мележик, М.А. Смыков [и др.] // Химическая технология. – 2010. – Т. 11, № 12. – С. 725–732.

22. Бискэ Н.С., Колодей В.А. Спектроскопия комбинационного рассеяния графита из месторождений и рудопроявлений Приладожья // Геология и полезные ископаемые Карелии. – 2014. – № 17. – С. 103–109.

23. Ado Jorio. International scholarly research network // ISRN Nanotechnology. – 2012. – Р. 16. DOI: 10.5402/2012/234216

References

1. Il'ushchenko A.F., Savich V.V. Sovremennoe sostoianie poroshkovoi metallurgii v Zapadnoi Evrope: tendentsii i perspektivy [The current state of powder metallurgy in Western Europe: trends and prospects]. *Poroshkovaia metallurgii: respublikanskii mezhdovomstvennyi sbornik nauchnykh trudov*. Minsk: Belaruskaiia navuka, 2015, no. 38, pp. 7–17.

2. Ereemeeva Zh.V. Vliianie prirody ugleodnykh materialov na strukturu i svoistva poroshkovykh stalei [Influence of the nature of carbon materials on structure and property powder staly]. Abstract of Doctor's degree dissertation. Moscow, 2010, 47 p.

3. Dorofeev Y.G., Dorofeev V.Y., Kochkarova K.S. Fatigue strength of microalloyed hot-deformed powder steels. *Metallurgist*, 2015, vol. 58, no. 11, 12, pp. 1032–1037.

4. Valiev R.Z., Aleksandrov I.V. Nanostrukturnye materialy, poluchennye intensivnoi plasticheskoi deformatsiei [The nanostructural materials received by intensive plastic deformation]. Moscow: Logos, 2000, 272 p.

5. Nowosielski R, Pilarczyk W. Structure and properties of Fe–6.67% C alloy obtained by mechanical alloying. *Journal of Materials Processing Technology*, 2005, vol. 162–163, pp. 373–378.

6. Yelsukov E.P., Dorofeev G.A., Zagainov A.V., Vidanova N.F., Maratkanova A.N. Initial stage of mechanical alloying in the Fe–C system. *Materials Science and Engineering*, 2004, А369, pp. 16–22.

7. Ohishi K., Zhang H.W., Ohkubo T., Hono K. Microstructure characterization of bulk nanocrystalline Fe–0.8C alloy produced by mechanical milling and spark plasmasintering. *Materials Science and Engineering*, 2007, А 456, pp. 20–27.

8. Oglezneva S.A., Grevnov L.M., Zhigalova I.V., Legostaeva N.A., Shchurik A.G. Formy sushchestvovaniia ugleroda. Ikh poluchenie i primenenie: uchebnoe posobie [Carbon existence forms. Their receiving and application]. *Permskii gosudarstvennyi tekhnicheskii universitet*, 2003, 88 p.

9. Babich B.N., Vershinina E.V., Glebov V.A. Metallicheskie poroshki i poroshkovye materialy: spravochnik

[Metal powders and powder materials]. Ed. Iu.V. Levin-skogo. Moscow: EKOMET, 2005, 520 p.

10. Vasil'eva E.V., Usanova O.Iu., El'-Bekai B.Sh., Luk'ianenko E.V. Vliianie formy grafita na protsessy fazoobrazovaniia i svoistva chugunov, podvergnutykh ionnoi implantatsii [Influence of a form of graphite on processes of a fazoobrazovaniye and property of the chugun subjected to ionic implantation]. *Metally*, 1996, no. 5, pp. 128–134.

11. Ermakov S.S., Viaznikov N.F. Poroshkovye stali i izdeliia [Powder there were also products]. Leningrad: Mashinostroenie, 1990, 320 p.

12. Belova M.Iu. Ot «chernogo mela» k uprochneniam iz TRG [From "black chalk" to hardenings from TRG]. *Armaturostroenie*, 2008, no. 1(52), pp. 42–49.

13. Sorokina N.E., Avdeev V.V., Tikhomirov A.S., Lutfullin M.A., Saidaminov M.I. Kompozitsionnye nanomaterialy na osnove interkalirovannogo grafita: uchebnoe posobie [Composite nanomaterials on the basis of interkalirovannyi graphite]. M.: Izdatelstvo MGU, 2010, 50 p.

14. Mishchenko S.V., Tkachev A.G. Uglerodnye nano-materialy. Proizvodstvo, svoistva, primeneniye [Carbon nanomaterials. Production, properties, application]. Moscow: Mashinostroenie, 2008, 320 p.

15. Alekseev A.V., Predtechenskii M.R. Aliuminievaia fol'ga, uprochnennaia uglerodnymi nanotrubkami [The aluminum foil strengthened by carbon nanotubes]. *Vestnik Novosibirskogo gosudarstvennogo universiteta. Fizika*, 2014, vol. 9, iss. 2, pp. 167–172.

16. Oglezneva S.A., Kachenyuk M.N., Kulmeteva V.B., Ogleznev N.D. Structure and characteristics of functional powder composite materials obtained by spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering*, 2017, vol. 218. URL: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/218/1/012014>. DOI: <https://www.doi.org/10.1088/1757-99X/218/1/012014>

17. Khisamov R.Kh., Nazarov K.S., Zubairov L.R., Nazarov A.A., Muliukov R.R., Safarov I.M., Sergeev S.N., Musabirov I.I., Fuong D.D., Chin P.V., Luan N.V., Min P.N., Khuan N.K.. Poluchenie, mikrostruktura i mikrotverdosť armirovannykh uglerodnymi nanotrubkami mednykh kompozitov [Receiving, microstructure and microhardness of the copper composites reinforced by carbon nanotubes]. *Fizika tverdogo tela*, 2015, vol. 57, no. 1, pp. 37–42.

18. Kolokol'tsev S.N. Uglerodnye materialy. Svoistva, tekhnologii, primeneniia: uchebnoe posobie dlia vuzov [Carbon materials. Properties, technologies, applications]. Dolgoprudnyi: Intellect, 2012, 295 p.

19. Khasanov O.L., Dvilis E.S., Polisadova V.V., Zykova A.P. Effekty moshchnogo ul'trazvukovogo vozdeistviia na strukturu i svoistva nanomaterialov: ucheb. posobie [Effects of powerful ultrasonic impact on structure and property of nanomaterials]. Tomsk: Izdatelstvo Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, 2008, 149 p.

20. Shevtsova L.I., Mali V.I., Anisimov A.G., Korcha-gin M.A., Lozhkin V.S. Structure and properties of "Nickel aluminide – Nickel" composite materials obtained by SPS method. *Int. Conf. on Funct. Mater. for Frontier Energy Iss. Abstracts & Program*. Ed. V.R. Belosludov, R.K. Zhdanov, 2015, 60 p.

21. Tkachev A.G., Melezhik A.V., Smykov M.A. Sintez puchkov mnogostennykh uglerodnykh nano-trubok na

katalizatore FeCoMo/Al₂O₃ [Synthesis of bunches of multiwall carbon nanotubes on the FeCoMo/Al₂O₃ catalyst]. *Khimicheskaiia tekhnologiia*, 2010, vol. 11, no. 12, pp. 725–732.

22. Biske N.S., Kolodei V.A. Spektroskopiia kombi-natsionnogo rasseianiia grafita iz mestorozhdenii i rudo-proiavlennii Priladozh'ia [Spectroscopy of combinational dispersion of graphite from fields and Priladozhya ore occurrences]. *Geologiia i poleznye iskopaemye Karelii*, 2014, no. 17, pp. 103–109.

23. Ado Jorio. International scholarly research network. ISRN Nanotechnology, 2012, pp. 16. DOI: 10.5402/2012/234216.

Получено 19.10.18

Опубликовано 20.12.18

Сведения об авторах

Оглезнева Светлана Аркадьевна (Пермь, Россия) – доктор технических наук, профессор кафедры материалов, технологий и конструирования машин Пермского национального исследовательского политехнического университета; e-mail: osa@pm.pstu.ac.ru.

Куликова Анна Александровна (Пермь, Россия) – магистр кафедры материалов, технологий и конструирования машин Пермского национального исследовательского политехнического университета; e-mail: osa@pm.pstu.ac.ru.

Гревнов Лев Михайлович (Пермь, Россия) – доктор технических наук, профессор, инженер кафедры материалов, технологий и конструирования машин Пермского национального исследовательского политехнического университета; e-mail: detali@pm.pstu.ac.ru.

Оглезнев Никита Дмитриевич (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры материалов, технологий и конструирования машин Пермского национального исследовательского политехнического университета; e-mail: fastrex@mail.ru.

About the authors

Svetlana A. Oglezneva (Perm, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Materials, Technologies and Design of Machines, Perm National Research Polytechnic University; e-mail: osa@pm.pstu.ac.ru.

Anna A. Kulikova (Perm, Russian Federation) – Student, Department of Materials, Technologies and Design of Machines, Perm National Research Polytechnic University; e-mail: osa@pm.pstu.ac.ru.

Lev M. Grevnov (Perm, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Professor, Engineer, Department of Materials, Technologies and Design of Machines, Perm National Research Polytechnic University; e-mail: detali@pm.pstu.ac.ru.

Nikita D. Ogleznev (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor, Department of Materials, Technologies and Design of Machines, Perm National Research Polytechnic University; e-mail: fastrex@mail.ru.