

О.П. Карасевська<sup>1,2</sup>, Т.О. Соловйова<sup>1</sup>, П.І. Лобода<sup>1</sup>, С.О. Наконечний<sup>1</sup>, М.Елькаді<sup>1</sup>,  
С.В. Завадюк<sup>1,3</sup>

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря  
Сікорського<sup>1</sup>

Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України<sup>2</sup>

КНВП «ФОРТ»<sup>3</sup>

## ВПЛИВ РОЗМІРУ ЧАСТИНОК НА ВІДНОВЛЕННЯ ТА СПІКАННЯ FE ПОРОШКІВ

У статті рентгенівським методом досліджено відновлення водню карбонільного (P10) та розпиленого водою (ПЖРЗ) промислових марок порошків заліза із середнім розміром частинок 5 мкм та 100 мкм відповідно. Вивчено фазовий склад, залишкові напруження та розмір ОКР у рихлих (насыпних), пресованих та спечених порошків. Показана необхідність двох етапів відновлення порошків оксиду заліза з витримкою у низькотемпературній (400°C-450°C) та високотемпературній (880°C-910°C) областях. Відновлення розпиленого водою порошків через їх складну морфологію поверхні відбувається в кілька етапів з утворенням проміжних оксидних фаз, контролюється дифузійними процесами і завершується при підвищеній температурі (~900°C). Встановлено вплив залишкових напружень на повноту процесу відновлення порошку. Досліджено відновлення бімодальних складів з різним співвідношенням за розмірами P10 та ПЖРЗ частинок порошків. Отримані найменші залишкові напруження та найвищі значення ОКР у сплавах з відношенням 50/50 P10 та ПЖРЗ.

*Ключові слова:* порошки заліза, відновлення, залишкові напруження, розмір ОКР, спікання

О.П. Карасевская, Т.А. Соловьева, П.И. Лобода, С.О. Наконечный, М.Элькади,  
С.В. Завадюк

## ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ И СПЕКАНИЕ FE ПОРОШКОВ

В статье рентгеновским методом исследовано восстановление водородом карбонильного (P10) и распыленного водой (ПЖРЗ) промышленных марок порошков железа со средним размером частиц 5 мкм и 100 мкм соответственно. Изучены фазовый состав, остаточные напряжения и размер ОКР у рыхлых (насыпных), пресованных и спеченных порошков. Показана необходимость двух этапов восстановления порошков оксида железа с выдержкой в низкотемпературной (400°C-450°C) и высокотемпературной (880°C-910°C) областях. Восстановление распыленных водой порошков из-за их сложной морфологии поверхности происходит в несколько этапов с образованием промежуточных оксидных фаз, контролируется диффузионными процессами и завершается при повышенной температуре (~900°C). Установлено влияние остаточных напряжений на полноту процесса восстановления порошка. Исследовано восстановление бимодальных составов с разным соотношением по размерам P10 и ПЖРЗ частиц порошков. Получены наименьшие остаточные напряжения и высокие значения ОКР в сплавах с 50/50 P10 и ПЖРЗ.

*Ключевые слова:* порошки железа, восстановление, остаточные напряжения, размер ОКР, спекание

O.P. Karasevska, T.O. Soloviova, P.I. Loboda, S.O. Nakonechny, M. Elkadi, S.V. Zavadruk  
EFFECT OF PARTICLE SIZE ON THE REDUCTION AND SINTERING OF FE  
POWDERS

In the article, the reduction of carbonyl (R10) and water-sprayed (PZhR3) industrial iron powders with an average particle size of 5 μm and 100 μm, respectively, have been investigated by the X-ray method. The phase composition, residual stresses and CSR size have been studied for loose (bulk), pressed and sintered powders. The necessity of two stages of reduction of iron oxide powders with exposure in low-temperature (400 °C-450 °C) and high-temperature (880 °C-910 °C) regions is shown. Due to their complex surface morphology, the recovery of powders sprayed with water occurs in several stages with the formation of intermediate oxide phases, controlled by diffusion processes, and completed at an elevated temperature (~ 900 °C). The effect of residual stresses on the completeness of the powder recovery process has been established. The recovery process of bimodal compositions with different size ratios P10 and PZhR3 of powder particles have been investigated. The lowest residual stresses and high values of CSR were obtained in alloys with 50/50 R10 and PZhR3.

*Key words:* iron powders, reduction, residual stresses, CSR size, sintering

**Постановка проблеми.** Частка металевих виробів, вироблених методами порошкової металургії (ПМ), постійно зростає [1, 2]. Використання водню для відновлення порошків Fe дозволяє мінімізувати викиди вуглекислого газу в навколишнє середовище та зменшити його внесок у шкідливий парниковий ефект. Для вдосконалення процесу ПМ важливо знизити температуру спікання, що може бути досягнуто за рахунок збільшення питомої поверхні частинок і, як наслідок, кількості контактів між частинками на одиницю об'єму. Тому дрібнодисперсні та нанопорошки все частіше використовуються в ПМ. З одного боку, дрібні частинки більш схильні до спікання через прагнення зменшити надлишок вільної енергії їх високої питомої поверхні і

© О.П. Карасевська, Т.О. Соловйова, П.І. Лобода, С.О. Наконечний<sup>1</sup>, М.Елькаді,  
С.В. Завадюк

зменшити залишкові напруження, що виникають під час кристалізації. З іншого боку, використання порошоків з дрібними частинками призводить до погіршення газопроникності шихти, що пов'язано зі значним зменшенням порових каналів під час інтенсивного спікання частинок.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** На поверхні частинок порошоків Fe, як і багатьох інших металів (наприклад, Al, Ti, Mn, Zn), утворюються оксидні шари, також кисень присутній і в основній масі частинок переважно на дефектах структури. Критерієм спонтанного окислення є зменшення енергії Гіббса, тобто  $G < 0$ . У цих металах значення  $G$  має негативне значення, що вказує на можливість спонтанної реакції окислення металів. Склад окалини на поверхні порошоків заліза може включати кілька оксидних фаз:  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ , FeO [3-5]. Товщина і співвідношення оксидів у поверхневому шарі частинок визначає градієнт концентрації заліза в окалині і залежить від стану металу, температури, парціального тиску кисню та інших параметрів підготовки та зберігання порошку. Чим менший розмір частинок оксиду заліза, тим більше кисню потрібно видаляти при їх відновленні. У той же час видалення понад 90% кисню з ультрадисперсних частинках оксиду заліза (1-1,5 мкм) насипної щільності може бути досягнуто за кілька секунд за допомогою сумішей  $H_2 + CO$  як відновника [6]. Загалом відновлення можна розділити на три етапи. Перший - це інкубаційний період, який відповідає видаленню поверхневої окалини на частинках порошоків. Тривалість цього періоду збільшується зі зниженням температури. У другому періоді, періоді прискорення, ядра порошоків заліза ростуть послідовно через формування перешийків. В останній період спостерігається видалення основного кисню із об'єму порошоків, і швидкість відновлення зменшується внаслідок зіткнень зростаючих частинок між собою. Цей заключний етап відновлення - це початок інтенсивного процесу спікання.

Необхідно мати на увазі, що металеві домішки, такі як Cr, Mn, Ca, Al, Mg, Ti та ін., присутні в низьких концентраціях порошоків оксиду Fe, об'єм і кількість яких залежить від способу отримання порошоків [7, 8]. Домішки можуть попадати в порошки і через зв'язку речовину, яку додають для ущільнення порошку перед спіканням [9-11]. Якщо кисень вчасно не видаляти, домішки можуть утворювати прості та складні оксиди (шпінелі) (наприклад, Cr, Mn), які важко видалити до досягнення звичайної температури спікання порошоків заліза ( $\sim 1050^\circ C - 1350^\circ C$ ), оскільки вони стійкі до високих температур ( $> 2000^\circ C$ ) [12, 13]. Найчастіше при вивченні відновлення частинок порошку Fe використовують методи контролю атмосфери при нагріванні [6, 7, 9, 13], термогравіметричні [5, 13, 14], магнітні [4, 15], зображення на TEM, SEM [4, 5, 7], методом XRD [4, 6] визначають об'ємну частку оксидів, залишаючи осторонь формування структурних особливостей отриманої зеренної структури заліза. Структура та напруження при відновленні порошоків заліза, а також фазовий склад визначають механічні властивості готового продукту [16-20].

**Постановка завдань.** Метою даної роботи є вивчення відновлення порошоків оксиду Fe різного розміру в насипному та ущільненому вигляді при відновленні у водні та аналіз фазового та структурного стану зразків бімодального складу після спікання.

#### **Викладення основного матеріалу.**

В якості вихідних матеріалів використовували карбонільне залізо (P10) із середнім діаметром 5 мкм та залізо, розпилене водою із середнім розміром 100 мкм (ПЖР3) (рис. 1). Органічна фенольна сполука використана при ущільненні порошоків, яке отримували одностороннім пресуванням при 300 МПа. Насипна щільність порошоків заліза P10 та ПЖР3 становить  $3,01 \text{ г/см}^3$  та  $2,86 \text{ г/см}^3$  відповідно.

Відновлення порошоків вивчали на двох стадіях: 1 стадія – відновлення за низької температури ( $400^\circ C$ ) протягом 10хв при швидкості нагрівання  $10^\circ C/\text{хв}$ . ; 2 стадія - поступовий, із швидкістю  $10^\circ C/\text{хв}$ , нагрів до  $900^\circ C$  і витримка 20хв. без низькотемпературної витримки. Охолодження відбувалося із піччю. Спікання досліджували на вихідних порошках заліза та їх сумішах у таких співвідношеннях порошоків: 100мас.% P10; 30 мас. % ПЖР3 + 70 мас. % P10; 50 мас. % ПЖР3 + 50 мас. % P10; 70 мас. % ПЖР3 + 30 мас. % P10, 100мас.% ПЖР3. При спіканні порошоків поєднували 1 і 2 режими відновлення із подальшим нагрівом зі швидкістю  $5^\circ C/\text{хв}$  до  $1240^\circ C$  із витримкою 60 хв і охолодженням з піччю. Перші два етапи відновлення проводили в атмосфері  $H_2$ . Останній етап спікання проводили в атмосфері  $N_2 + H_2$  при парціальному тиску 400 мбар.

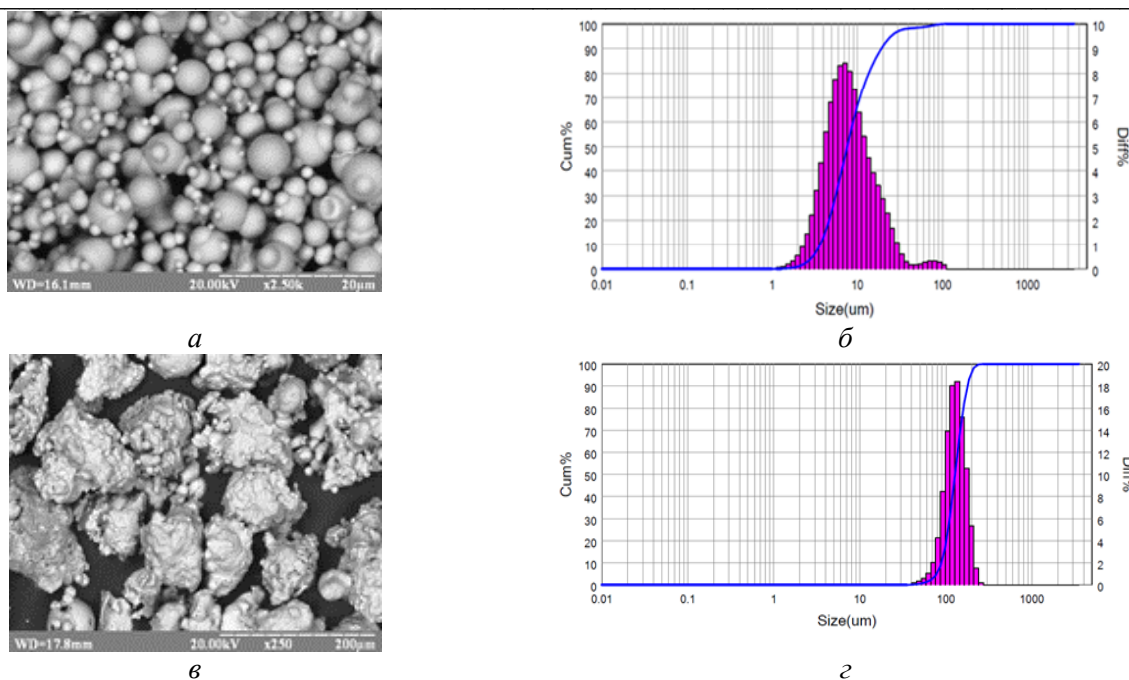


Рис.1. Загальний вигляд та розподіл по фракціях порошоків P10 (а, б) та ПЖРЗ (в, г)

Мікроструктурні дослідження проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа (REM 106 I). Рентгенологічні дослідження, проведені на дифрактометрі Ultima IV (Рігаку, Японія), у монохроматичному випромінюванні  $\text{CuK}\alpha$  з використанням програмного забезпечення для вивчення фазового та структурного стану за методом Рітвельда. Для всіх вимірювань використовувалася геометрія відбиття по Бреггу-Брентано. Зразки для мікроструктурних та рентгеновських досліджень готували за стандартною методикою. Значення залишкових напружень на макроскопічному ( $\text{ЗН}_{\text{макро}}$ ) і мікроскопічному ( $\text{ЗН}_{\text{мікро}}$ ) рівнях та областей когерентного розсіювання (ОКР) отримували стандартними методами [21–24]. Оцінка  $\text{ЗН}_{\text{макро}}$  та  $\text{ЗН}_{\text{мікро}}$  було здійснено відповідно до закону Гука [25] на підставі отриманих значень положення і ширини рефлексів за методами Рітвельду і Вільямсона – Холла, які є програмним забезпеченням дифрактометру. Розподіл частинок за розміром частинок Fe визначали за допомогою обладнання Bettersizer S3 Plus.

#### Характеристика порошоків ПЖРЗ та P10 у вихідному стані

XRD рентгенограми порошоків ПЖРЗ та P10 у вихідному стані показані на рис. 2. Для порошку ПЖРЗ (рис. 2а, б, крива 1) відбиття відповідають кристалічній фазі ОЦК з параметром кристалічної решітки  $d_{\text{ex}} = 2,85882\text{\AA}$  близьким до  $\text{Fe-}\alpha$  (карта ICDD 00-001-1252  $d_{\text{card}} = 2,860\text{\AA}$ ). На рентгенограмах порошку P10 (рис. 2а, б, крива 2) відбиття також знаходяться в положенні, що відповідає фазі ОЦК, але вони зміщені на кут  $\delta 2\theta = -0,1042^\circ$  порівняно з фазою  $\text{Fe-}\alpha$  і мають величезне розширення рефлексів (FWHM), незвичне для кристалічних структур. Так,  $\text{FWHM}_{\{110\}}$  становить більше  $1^\circ$  у порошку P10, тоді як у порошку ПЖРЗ  $\text{FWHM}_{\{110\}}$  становить  $0.20240^\circ$ .

Хімічний склад поверхневої окалини на частинках заліза рідко є однорідним за вмістом заліза і, як правило, має різні оксиди ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$ ). Товщина окалини залежить від способу отримання, зберігання, розміру та форми частинок порошку і, як правило, становить 5–20 нм [4, 14, 15]. Рентгеновський шар напівпоглинання у  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  становить  $\sim 23$  мкм. Об'єм оксидів, які потрапляють в об'єм рентгеновського відбиття, обернено пропорційний (приблизно) їх радіусу. Це означає, що для однакової товщини окалини на порошках різного розміру їхній внесок у розподіл інтенсивності на рентгенограмах у порошку P10 у 10 разів більший, ніж у порошку ПЖРЗ. У безпосередній близькості відбиття  $\{110\}$  фази  $\text{Fe-}\alpha$  ( $2\theta 44,74^\circ$ ) є відбиття від різних оксидних фаз. Магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) і маггеміт  $\square\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  мають кристалічні структури з близькими параметрами елементарної комірки і формують відбиття  $\{400\}$  при значенні  $2\theta \sim 43,8^\circ$ , тоді як гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) і вюстит ( $\text{FeO}$ ) дають рентгеновські відбиття променів  $\{110\}$  та  $\{200\}$  при  $2\theta \sim 42,6^\circ$  та  $-2\theta \sim 43,1^\circ$  відповідно [4, 15].

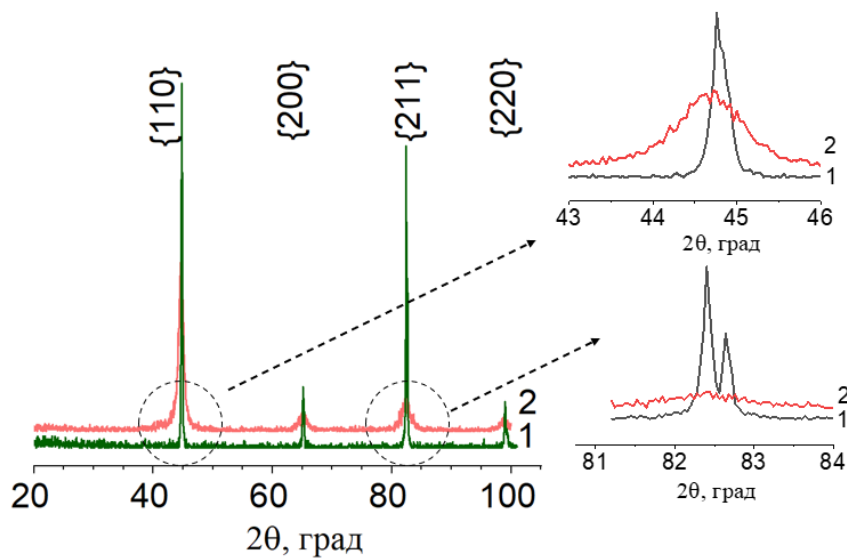


Рис. 2. Рентгенограми порошків ПЖРЗ (1) і Р10 (2) у вихідному стані

Відбиття від оксидів, із додатком на атомне впорядкуванням та збільшенням концентрації дефектів ґратки у зовнішніх шарах частинок порошку дозволяють пояснити величезне розширення відбитків у порошку Р10. Проявлена "аморфність рентгенограм" не дозволяє оцінити ЗН та розмір ОКР у вихідному стані порошку Р10. Для порошку ПЖРЗ така оцінка була проведена, а результати наведені в таблиці 1.

Табл. 1.

**ОКР та залишкові макро-, мікронапруження в порошках заліза**

Марка порошку	Вихідний стан			1 стадія відновлення			2 стадія відновлення		
	ЗН <sub>макро</sub> МПа	ЗН <sub>мікро</sub> МПа	ОКР Å	ЗН <sub>макро</sub> МПа	ЗН <sub>мікро</sub> МПа	ОКР Å	ЗН <sub>макро</sub> МПа	ЗН <sub>мікро</sub> МПа	ОКР Å
Р10	-	-	-	300 ±25	70 ±15	<b>560</b> ±8	290 ±25	220 ±35	421 ±17
ПЖРЗ	450 ±40	□165 ±2 5	430 ±24	240 ±25	115 ±20	430 ±35	120 ±20	85 ±15	<b>791</b> +82

Залишкові напруження в порошку ПЖРЗ можуть бути спричинені нерівноважними умовами кристалізації в промисловому процесі, який використовує швидкісне охолодження при розпилюванні водою крапель заліза. Рентгенограми порошків Р10 та ПЖРЗ після відновлення при 400°C і 900°C показані на рис. 3. Рентгенограми містять чіткі інтенсивні відбиття, відповідні ОЦК фази.

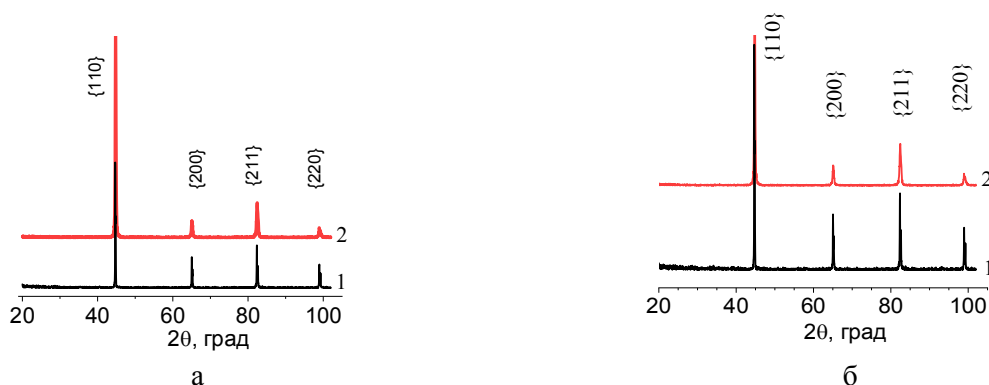
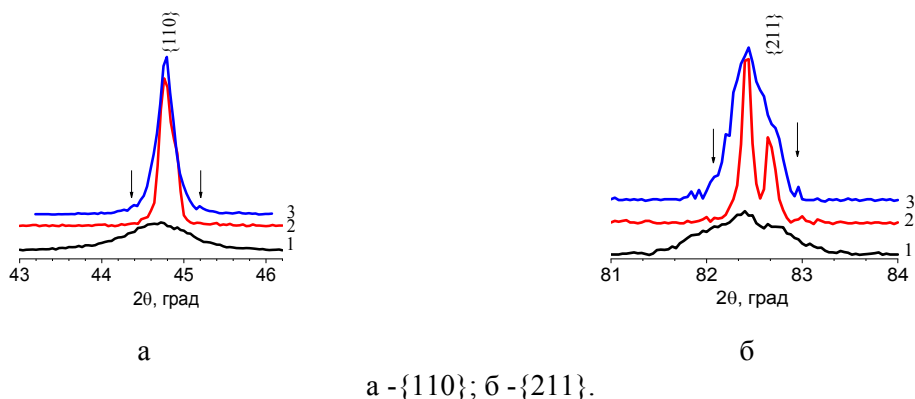


Рис. 3. Рентгенограми порошків ПЖРЗ (1) і Р10 (2) після першої (а) та другої (б) стадій відновлення

**Відновлення порошку заліза P10**

Порівняльний аналіз розподілу інтенсивності ( $I_{q\parallel}$ ) відбитків у вихідному стані та після відновлення дозволяє оцінити зміни фазового та структурного станів, що відбулися у порошку P10 (рис. 4).



а - {110}; б - {211}.  
**Рис. 4. Рентгенограми порошків P10 у вихідному стані (1), після першої 400 °C (2) та другої 900 °C (3) стадій відновлення**

Після відновлення при 400 °C (рис. 4, лінія 2) розширення відбитків суттєво зменшилось порівняно з початковим станом (рис. 4, лінія 1). Для {110} рефлексу  $FWHM \approx 0.2196^\circ$  а для {211} відбиття  $K_{\alpha_{1,2}}$  дублет рентгенівського Cu випромінювання чітко розділяється. Параметр ґратки P10 порошку після відновлення при 400 °C становить  $d \approx 2,864 \text{ \AA}$ . Максимальна розчинність кисню в залізі незначна: залізо містить 0,03 мас.% кисню при 900 °C, 0,021 мас.% при 850 °C, 0,009 мас.% при 700 °C - з абсолютною точністю  $\pm 0,003 \text{ мас.}\%$  [26]. Оскільки максимальна розчинність кисню в залізі незначна, його вплив на параметри ґратки незначний. Залізо, що містить 0,03 мас.% кисню є практично насиченим і має параметр  $2,8656 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ , який, з похибкою експерименту, збігається з параметром ґратки Fe. Відновлення оксидів Fe при 400 °C можна розглядати як першу стадію, що відповідає втраті 3,5 мас.% (із загальної величини  $\sim 30 \text{ мас.}\%$ ) за рахунок видалення поверхневих оксидів та розкриття залізних ядер порошоків. Подальший етап відновлення порошоків оксиду Fe при нагріванні пов'язаний з видаленням основного кисню. Оскільки в твердому розчині заліза міститься незначна кількість кисню, основний його вміст припадає на структурні дефекти та легко окислюванні домішки, такі як Cr, Si, Mn, Si та ін. На цій стадії відновлення в порошку P10 спостерігається утворення перешийків між частинками.

Розподіл  $I_{q\parallel}$  відбитків {110} та {211} на рентгенограмах порошку P10 після відновлення при постійному нагріванні до 900 °C показано на рис. 4, криві 3. Порівняння  $I_{q\parallel}$  відбитків після відновлення при 400 °C та 900 °C, дає підставу зазначити, що після відновлення при 900 °C розширення {110} та {211} відбитків помітно збільшилося ( $FWHM_{\{110\}} \approx 0.2618^\circ$ ), а розподіли  $I_{q\parallel}$  {211} знову не розділяються на дублет  $K_{\alpha_{1,2}}$ . Максимуми відбитків {110} та {211} на кривих 2, 3 на рис. 4 практично збігаються, але додаткові піки інтенсивності (ДПІ) з'являються поблизу відбитків Fe- $\alpha$  фази після відновлення при 900 °C. Особливо ДПІ помітні під великими кутами відбиття ({211}), але їх також можна побачити і під малими кутами поблизу відбиття {110}. Під час відновлення зразків порошку P10 при 900 °C припикання його частинок призводить до утворення спеченого суцільного об'єму. Це явище призводить до ускладнення видалення поверхневих і об'ємних оксидів. Процес відновлення при безперервному нагріванні дрібних порошоків ( $\sim 25 \text{ мкм}$ ) з утворенням закритої пористості слід розглядати, як дифузійний процес, який вимагає додаткового часу або підвищення температури для завершення [2, 5, 14, 27].

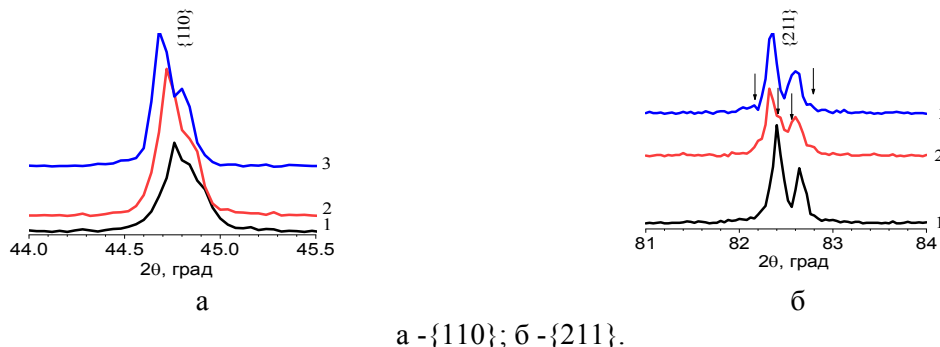
Оцінка  $3N_{\text{макро}}$ ,  $3N_{\text{мікро}}$  та розмірів ОКР для порошку P10 після відновлення наведені в таблиці 1. Після відновлення при 400 °C та 900 °C макронапруження у порошку P10 практично однакові ( $\sim 300 \text{ МПа}$ ) і можуть бути зумовлені поверхневим натягом частинок. Мікронапруження після відновлення при 400 °C у  $\sim 3$  рази менше, ніж після відновлення при 900 °C, а розмір ОКР в  $\sim 1,4$  більший. Зменшення мікронапружень та збільшення розміру ОКР після відновлення при 400 °C відбувається через відносну зміну питомих об'ємів відновлених та окислених частинок

порошку та морфології їх поверхні. Після відновлення при 900°C мікронапруження збільшуються, а розмір ОКР зменшується через появу додаткових фаз у порошок P10.

### Відновлення розпиленого водою порошку заліза ПЖРЗ

Відновлення порошку ПЖРЗ при 400 °C призвело до змін розподілу  $I_{\square\square}$  на рентгенограмах, і рефлекси на великих кутах відбиття проявляють ще більш чітко (рис. 5, лінія 2). Спостерігається збільшення розширення відбиття  $\{211\}$  ( $\text{FWHM } \{211\} \cong 0.2344^\circ$ ) порівняно з початковим значенням ( $\text{FWHM } \{211\} \cong 0.1600^\circ$ ) та зміщення його положення ( $\delta 2\theta \{211\} \cong -0.044^\circ$ ). Відбиття ДПІ спостерігаються в кутовому інтервалі та поблизу розподілу  $I_{\square\square}$  відбиття  $\{211\}$  Fe- $\alpha$ . Відновлення при 900 °C (рис. 5, лінія 3) характеризується звуженням відбитків на рентгенограмі ( $\text{FWHM } \{211\} \cong 0,1356^\circ$ ) та їх додатковим зміщенням ( $\delta 2\theta \{211\} = -0,058^\circ$ ) порівняно з початковим значенням. Типові частинки порошку ПЖРЗ мають нерегулярну морфологію, а на їх поверхні спостерігаються порожнини і тріщини, покриті шаром оксидів заліза. Видалення кисню на частинках такої морфології поверхні потребує більше часу, оскільки фізичні бар'єри обмежують ефективний відтік продуктів відновлення. Можливо, відновлення ПЖРЗ при 400 °C є першим кроком у ланцюзі відновлення оксидів  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ , який завершується вже із збільшенням температури відновлення, що спостерігалось і в роботі [15]. Збільшення розміру частинок також ініціює утворення проміжних оксидних фаз під час переходу  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$  [4], що можливо і спричиняє появу ДПІ на рентгенограмах після відновлення. Швидкість нагрівання розпиленого водою порошку розміром більше, як 25 мкм істотно впливає на температуру завершення відновлення [14, 15]. Зміна маси порошку до  $\sim 99.85\%$ , що відповідає його повному відновленню, досягається при температурі близько 800°C при швидкості нагрівання 10°C/хв, тоді як при швидкості нагрівання 40 °C/хв. це зниження ваги досягається лише при 1350°C. Значення  $\text{ЗН}_{\text{макро}}$  і  $\text{ЗН}_{\text{мікро}}$  та розмір ОКР після відновлення при 400°C та 900°C наведені в таблиці 1. Залишкові напруження у порошок ПЖРЗ зменшуються з збільшення температури відновлення, і розмір ОКР зростає, що може бути пов'язано з послідовним поетапним видаленням поверхневих та об'ємних оксидів у порошок.

Порівняння значень ОКР у відновлених порошках P10 і ПЖРЗ показує (табл. 1), що найвищі значення ОКР відповідають більш повному відновленню P10 порошку насипної щільності при 400°C, а ПЖРЗ порошку насипної щільності при 900°C. Найменші значення  $\text{ЗН}_{\text{макро}}$  і  $\text{ЗН}_{\text{мікро}}$  відповідають найбільшим значенням ОКР. Залишкові напруження впливають на утворення шийки під час спікання порошку, що відповідає за створення замкнутої пористості, впливає на повноту відновлення оксидів заліза та утворення простих і складних оксидів металевих домішок [16].



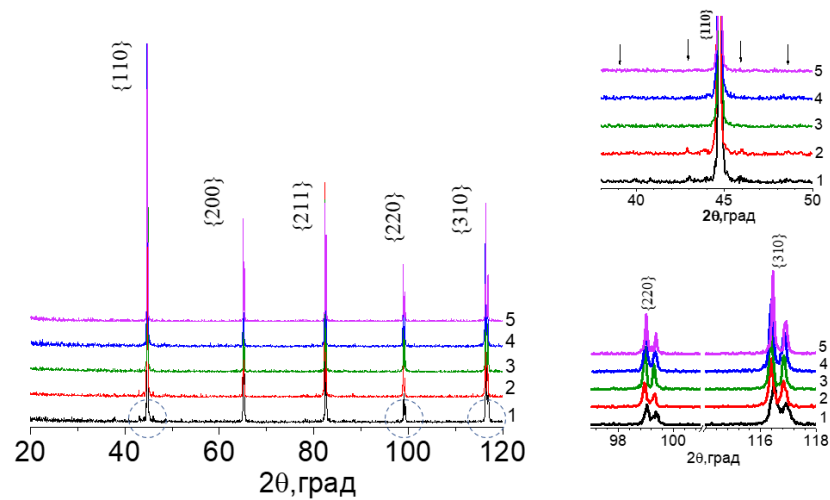
а -  $\{110\}$ ; б -  $\{211\}$ .

Рис. 5. Рентгенограми порошоків ПЖРЗ у вихідному стані (1), після першої 400 °C (2) та другої 900 °C (3) стадій відновлення

### Спікання порошоків Fe різного гранулометричного складу

На рисунку 6 показані XRD-рентгенограми зразків бімодального складу, спечених при 1240°C. Інтенсивні відбиття на XRD-рентгенограмах всіх спечених порошкових матеріалів свідчать про наявність ОЦК Fe- $\square$  фази, тоді як малої інтенсивності відбиття ДПІ на кривих 1, 2, 4, 5 відображають наявність додаткових фаз у структурі зразків.

Оцінка загального об'єму додаткових фаз, проведена методом Рітвельда, дає значення  $\cong 3$  мас.% для бімодальних сумішей 1 і менше  $\cong 2$  мас.% для матеріалів 2, 4, 5. Склад додаткових фаз через їх малу кількість та інтенсивність відбитків не дає можливості точного компонентного визначення.



1 - 100мас.% P10; 2 - 30 мас. % ПЖРЗ + 70 мас. % P10; 3 - 50 мас. % ПЖРЗ + 50 мас. % P10; 4 - 70 мас. % ПЖРЗ + 30 мас. % P10; 5 - 100мас.% ПЖРЗ

Рис. 6. Рентгенограми порошків Fe з різним гранулометричним складом

Для зразків зі складом 50 мас. % ПЖРЗ + 50 мас. % P10 спостерігаються лише відбитки Fe- $\alpha$  фази на рентгенограмі (рис. 6, лінія 3). Максимуми розподілів  $I_{\perp}$  всіх сплавів збігаються, що відповідає одному і тому ж параметру ґратки цих сплавів (рис. 6). Кутові положення максимумів  $I_{\parallel}$  розподілів відбитків  $\{220\}$  та  $\{310\}$  з великими кутами відбиття  $2\theta$  у зразках 1, 2, 4, 5 зміщені відносно лінії 3. Величина зсуву в рентгенограмах була використана для оцінки  $ZH_{\text{макро}}$  для спечених зразків і результати наведені на рисунку 7 разом із значеннями  $ZH_{\text{макро}}$  для двох стадій відновлення.

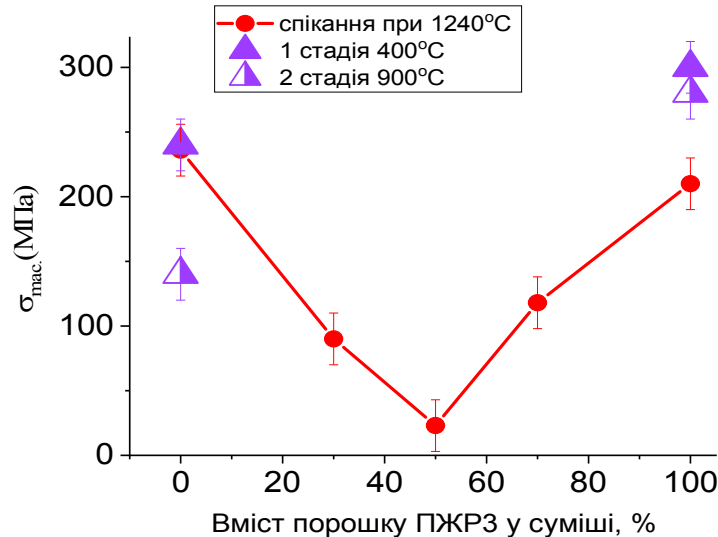


Рис. 7. Залишкові макронапруження в спечених залізних матеріалах різного гранулометричного складу

Максимум  $ZH_{\text{макро}}$  спостерігається для зразків, приготованих із порошків однакового розміру: P10 та ПЖРЗ. Найменше значення  $ZH_{\text{макро}}$  отримано на сплаві 50/50, де  $ZH_{\text{макро}}$  становлять  $\sim 25-40$  МПа. Для всіх сумішей порошків відбиття незначно розширюється, що чітко проявляється розділенням дублету випромінювання  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$  на великих кутах відбиття (рис. 6) і практично означає відсутність  $ZH_{\text{мікро}}$ . Розмір ОКР у сплаві 50 мас.% P10 та 50 мас.% ПЖРЗ становить  $\sim 650$  Å. В роботі [19] було досліджено додавання порошку карбонільного заліза до порошку, що розпилюється водою і показано, що це призводить до збільшення міцності на вигин матеріалу після спікання. Ми припускаємо, що тверді сферичні частинки порошку P10 створюють

каркас, який запобігає руйнуванню частинок порошку ПЖРЗ і тим самим зменшує появу фізично закритих об'ємів під час пресування. Це збільшує здатність видаляти кисень з поверхні частинок і перешкоджає утворенню небажаних фазових компонентів. Спінання порошків різного гранулометричного складу відбувається в умовах збільшення кількості і характеру розвинених множинних контактів, що дає змогу зменшити залишкові напруження окремих частинок порошків.

### Висновки

1. У порошку P10 (5 мкм) насипної щільності відновлення поверхневих оксидів відбувається в межах (400<sup>0</sup>С -450<sup>0</sup>С). Пресовані порошки P10 обов'язково повинні включати витримку на цій низькотемпературній стадії, що дозволяє зменшити поверхневі оксиди Fe. В іншому випадку при безперервному нагріванні до температури ~900 °С металеві домішки утворюють прості або складні оксиди (шпінелі), а велике значення питомої поверхневої енергії призводить до спінання частинок, утворення закритої пористості та зменшення повноти процесу відновлення. Після відновлення при 400 °С і 900<sup>0</sup>С залишкові макронапруження в порошку P10 практично однакові (~300МПа) і визначаються поверхневим натягом частинок. Залишкові мікронапруження після відновлення при 400 °С у 3 рази менше, а розмір ОКР в 1,4 рази вищий, ніж після відновлення при 900 °С.

2. У розпилюваному водою порошку ПЖРЗ (100 мкм) насипної щільності розвинута морфологія поверхні обмежує ефективний відтік продуктів відновлення, в результаті чого процес відбувається в кілька етапів з утворенням проміжних оксидних фаз, контролюється дифузійними процесами і закінчується при підвищеній температурі (> 900 °С). Залишкові напруження в порошку ПЖРЗ зменшуються, а розмір ОКР збільшується із збільшенням температури відновлення.

3. Тверді сферичні порошки заліза P10, додані до розпилених водою порошків ПЖРЗ, створюють каркас, запобігають руйнуванню цих частинок і зменшують утворення фізично закритих об'ємів під час пресування. Одночасно, бімодальні суміші порошків визначаються розвинутими контактами між частинками, характер яких забезпечує дифузійну рухливість атомів заліза і визначається зменшенням залишкових напружень. Залишкові напруження найефективніше зменшуються при використанні 30-70 мас.% сферичних порошків P10.

### Список використаних джерел:

1. World Steel Association, “*Steel Statistical Yearbook*”, 2017. [Online]. Available: [www.worldsteel.org](http://www.worldsteel.org). [Accessed: Oct. 2018].
2. D. Spreitzer, J. Schenk, “Reduction of Iron Oxides with Hydrogen - A Review”, *Steel research int.* 1900108, pp.1-17, 2019. DOI: 10.1002/srin.201900108.
3. V. O. Kubaschewski and B. E. Hopkins, *Oxidation of metals and alloys*. London: Butterworths Scientific Publications 1953.
4. A. Lak, M. Kraken, F. Ludwig, A. Kornowski, D. Eberbeck, S. Sievers, F.J. Litterst, H. Weller, M. Schilling, “Size dependent structural and magnetic properties of FeO–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles,” *Nanoscale*, vol. 5, pp. 12286-12295, 2013. DOI: 10.1039/c3nr04562e
5. J. Wendel, S. K. Manchili, E. Hryha, L. Nyborg, “Reduction of surface oxide layers on water-atomized iron and steel powder in hydrogen: Effect of alloying elements and initial powder state,” *Thermochimica Acta*, vol. 692, p. 178731, 2020. doi.org/10.1016/j.tca.2020.178731
6. F. Chen, Y. Mohassab, T. Jiang, H. Y. Sohn, “Kinetics of the Reduction of Hematite Concentrate Particles by Carbon Monoxide Relevant to a Novel Flash Ironmaking Process,” *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 46B, p. 1133, 2015. DOI:10.1007/s11663-015-0345-7.
7. M. Hrubováčková, E. Dudrová, E. Hryha, M. Kabátová, J. Harvanová, “Parameters Controlling the Oxide Reduction during Sintering of Chromium Prealloyed Steel,” *Advances in Materials Science and Engineering*, Article ID 789373, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/789373>.
8. A. Davydenko, “Three-dimensional investigation of non-metallic inclusions during powder metallurgy production,” M.S. thesis, Dep. of Mat. Science and Eng. Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 04-2012.
9. E. Hryha, L. Nyborg, “Oxide transformation in Cr-Mn-prealloyed sintered steels: thermodynamic and kinetic aspects,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 45 pp. 1736–1747, 2014. <https://doi.org/10.1007/s11661-013-1969-3>.



10. D. Chasoglou, E. Hryha, L. Nyborg, "Effect of process parameters on surface oxides on chromium-alloyed steel powder during sintering," *Mater. Chem. Phys.* vol. 138, pp. 405–415, 2013. [doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.11.074](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.11.074).
11. C. Gierl-Mayer, R. de Oro Calderon, H. Danninger, "The role of oxygen transfer in sintering of low alloy steel powder compacts: a review of the "Internal getter" effect," *JOM*, vol. 68, pp. 920-927, 2016. [doi.org/10.1007/s11837-016-1819-z](https://doi.org/10.1007/s11837-016-1819-z).
12. S. Zhang, W. E. Lee, "Spinel-Containing Refractories" in *Refractories Handbook*, C. Schacht, Eds. 2004. DOI [doi.org/10.1201/9780203026328](https://doi.org/10.1201/9780203026328)
13. E. Hryha, E. Dudrova, L. Nyborg, "On-line control of processing atmospheres for proper sintering of oxidation-sensitive PM steels," *J Mater Process Technol.*, vol. 212, pp. 977–987, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jmatp.rotec.2011.12.008>.
14. J. Wendel, S.K. Manchili, E. Hryha *et al.*, "Oxide reduction and oxygen removal in water-atomized iron powder: a kinetic study," *J Therm Anal Calorim*, vol. 142, pp. 309–320, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09724-6>
15. B. P. Pichon, O. Gerber, C. Lefevre, I. Florea, S. Fleutot, W. Baaziz, M. Pauly, M. Ohlmann, C. Ulhaq, O. Ersen, V. Pierron-Bohnes, P. Panissod, M. Drillon and S. Begin- Colin, "Microstructural and Magnetic Investigations of Wustite-Spinel Core-Shell Cubic-Shaped Nanoparticles," *Chem. Mater.*, vol. 23, n. 11, pp. 2886–2900, 2011. [doi.org/10.1021/cm2003319](https://doi.org/10.1021/cm2003319).
16. S.T. Hong, Y. Hovanski, C. Lavender *et al.*, "Investigation of Die Stress Profiles During Powder Compaction Using Instrumented Die," *J. of Materi Eng and Perform*, vol. 17, pp. 382–386, 2008. <https://doi.org/10.1007/s11665-008-9229-1>.
17. B. AL-Mangour, "Powder metallurgy of stainless steel: state-of-the art, challenges" in: *Stainless Steel*, A. Pramanik and A. K. Basak, Eds., Nova Science Publishers Inc., 2015. ISBN: 978-1-63482-080-6.
18. H. Danninger, C. Gierl, S. Kremel, G. Leitner, K. Jaenicke-Roessler, and Y. Yu, "Degassing and deoxidation process during sintering of unalloyed and alloyed PM steels," *Powder Metall. Prog.*, 2, No. 3, pp. 125–140, 2002. [www.researchgate.net/publication/200035449](http://www.researchgate.net/publication/200035449).
19. V.Y. Lopatin, Z.V. Ereemeeva, N.D. Nguyen, "The Influence of Carbonyl Iron Powder, Grade VK, on Compactability and Strength Properties of Sintered Atomized Iron Powder, Grade PZhRV 2.200.26," *Inorg. Mater. Appl. Res.*, vol. 11, pp. 403–407, 2020. <https://doi.org/10.1134/S2075113320020239>
20. A. Zavaliangos, J.M. Missiaen, D. Bouvard, "Deformation Anisotropy in Shrinkage During Sintering," *Science of Sintering*, vol. 38, pp. 13-25, 2006. DOI: 10.2298/SOS0601013Z.
21. H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *J. Appl. Cryst. V.*, vol. 2, pp. 65–71, 1969. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
22. A. Taylor. X-ray metallography, J. Wiley & Sons, 1961.
23. D. Balzar, N. Audebrand, <https://journals.iucr.org/j/issues/2004/06/00/ks0213/index.html> - oide M. R. Daymond, A. Fitch, A. Hewat, J. I. Langford, A. Le Bail, D. Louër, O. Masson, C. N. McCowan, N. C. Popa, P. W. Stephens and B. H. Toby, "Size-strain line-broadening analysis of the ceria round-robin sample," *J. Appl. Cryst.*, vol. 37, Part 6, Dec., pp. 911-924, 2004, <https://doi.org/10.1107/S0021889804022551>.
24. A. Leineweber, "Anisotropic microstrain broadening in cementite, Fe<sub>3</sub>C, caused by thermal microstress: Comparison between prediction and results from diffraction-line profile analysis," *J. Appl. Cryst.* vol.45, pp. 944-949, 2012. DOI:10.1107/S0021889812036862
25. Hooke's Law, F.P. Miller, A.F. Vandome, Mc.Brewster John. Eds., VDM Publishing, 2010. ISBN, 6132845100, 9786132845108, 92pp.
26. A. U. Seybolt, "Solubility of Oxygen in Alpha Iron," *JOM*, vol. 6 (5), pp. 641-644, 1954. Doi: [10.1007/bf03398887](https://doi.org/10.1007/bf03398887).
27. E. Hryha, L. Nyborg, "Oxide transformation in Cr-Mn-prealloyed sintered steels: thermodynamic and kinetic aspects," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 45 pp. 1736–1747, 2014. <https://doi.org/10.1007/s11661-013-1969-3>.

**Рецензент:**

Саввакін Д.Г., п.н.с. ІМФ ім. Г.В. Курдюмова, д.ф.-м.н.