

Термічний синтез порошкової Fe-Mn-C-Cu лігатури

Г.А. Баглюк, доктор технічних наук

О.М. Грипачевський*, кандидат фізико-математичних наук

В.І. Вольфман**

Н.О. Уськова, кандидат технічних наук

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ

*Інститут металофізики НАН України, Київ

**Казенний завод порошкової металургії, Бровари

Досліджено особливості термічного синтезу лігатури із суміші порошків вуглецевого феромарганцю та електролітичної міді і взаємодії компонентів шихти при її нагріванні в різних умовах. Показано, що основним механізмом взаємодії елементів шихти є екстракція марганцю з часток феромарганцю розплавом міді з наступним утворенням твердого розчину системи Cu-Mn.

Ефективність використання марганцю для легування спечених сталей підтверджується результатами ряду робіт [1 – 5]. Однак його широке застосування в промислових масштабах при використанні в якості вихідної шихти сумішей порошків відповідних металів обмежується внаслідок проблем, обумовлених складністю їх гомогенізації при звичайно застосовуваних на практиці температурах спікання і високою спорідненістю марганцю до кисню, що знижує якість адгезії на контактних міжфазних (міжчасткових) поверхнях спечених матеріалів.

Значно полегшує цей процес застосування лігатур [6 – 8], що вводяться в шихту замість суміші елементарних порошків. При використанні такої схеми легування процеси гомогенізації матеріалів при спіканні йдуть активніше і, як правило, завершуються при нижчих температурах. На основі порошків, виготовлених з використанням лігатур, можуть бути отримані матеріали з підвищеними характеристиками міцності і задовільною пластичністю. Застосування лігатур забезпечує, як правило, також менший вміст кисню в спечених матеріалах (особливо для систем з елементами з високою спорідненістю до кисню).

При виборі складу порошкових лігатур автори керувалися даними діаграм стану відповідних сплавів, що припускали наявність евтектичної області в інтервалі температур 1100 – 1200 °С, наявність технічно й економічно обґрунтованого методу синтезу таких лігатур, прийнятна вартість і доступність компонентів лігатури, а також позитивний вплив компонентів добавки на основні фізико-механічні характеристики спечених матеріалів. У зв'язку з цим досліджено можливість використання в якості основи для одержання лігатур порошку вуглецевого феромарганцю в поєднанні з іншими металами, зокрема з міддю. Застосування міді в якості одного з компонентів лігатури обумовлено не тільки позитивним впливом міді як легуючого елемента на властивості міцності порошкових матеріалів на основі заліза [3, 8], але й у зв'язку з наявністю в системі Cu-Mn легкоплавкої евтектики з температурою плавлення нижче

температур спікання пресовок у широкому діапазоні співвідношень елементів [9]. Наявність легкоплавкої евтектики сприяє активуванню спікання [10], інтенсифікації об'ємного ущільнення, процесів сплавоутворення і гомогенізації сплаву, а також удосконалюванні межчасткових і міжфазних контактів.

В якості основи для одержання лігатури використано порошок електро-термічного вуглецевого феромарганцю, що містить 67 – 69 % Mn, 25 – 27 % Fe, 5,5 – 6,0 % C, 1 % Si, домішки (P, S) – інше.

Для здійснення термічного синтезу лігатури порошок, отриманий дробленням і розмолотом кускового вуглецевого феромарганцю, змішували з порошком електролітичної міді в співвідношенні (мас. частка, %): феромарганець – 69, Cu – 31; суміш піддавали пресуванню при тиску 700 МПа, а отримані брикети піддавали високотемпературному відпалу при 1000 – 1200 °C в контейнері з плавким затвором [11]. Для витиснення надлишку повітря і створення відновлювального середовища в об'ємі контейнера в засипку (прожарений глинозем) додавали приблизно 2,0 % (відносно маси засипки) парафінової стружки.

У результаті термічного синтезу одержували пористі спеки, дослідження макроструктури яких показало наявність у них щонайменше двох видів несучільностей: дрібні пори, характерні для спечених порошкових брикетів, нарівні з великими усадочними раковинами, характерними для ливарних структур.

Дослідження порошку вихідного феромарганцю показало наявність в ньому складних карбідів заліза і марганцю складу $Fe_{0,4}Mn_{3,6}C$ з тетрагональними ґратками і карбиду $Fe_{0,6}Mn_{3,4}C_2$ з гексагональними ґратками. Зафіксовані також γ -Fe і γ -Mn фази.

Фазовий аналіз невідпаленого брикету із суміші феромарганцю і міді, прийнятий як еталон, показує як наявність фаз, що існують у феромарганці, так і наявність міді з параметром ґратки $a = 3,6133 \text{ \AA}$.

Після відпалу брикетів при 1000 °C відтворюються всі рефлекси вихідної суміші. Однак, зміна параметра кристалічних ґраток міді від $a = 3,6133$ до $3,6970 \text{ \AA}$ може свідчити про початок протікання взаємодії елементів суміші вже при цій температурі. Спостерігається також збільшення періоду ідентичності кристалічних ґраток γ -Fe (рефлекс [111] γ -Fe зміщується у бік меншого кута) і зростання інтенсивності цього рефлексу, що може свідчити про збіднення цієї фази марганцем через його дифузю і розчинення в міді, і істотне розмиття рефлексів міді і γ -заліза. Зафіксовані також рефлекси карбиду Fe_3C .

Підвищення температури відпалу до 1100 – 1200 °C приводить до більш активної взаємодії компонентів сплаву. Лінії заліза і міді дуже розмиті, що свідчить про значну зміну кристалічних ґраток заліза і міді. Зменшується інтенсивність і збільшується розмитість ліній в області складних карбідів. При цьому накладення багатьох рефлексів і, відповідно, складність їх ідентифікації, не дозволили деталізувати зміну фазового складу, хоча аналіз рентгенограм дозволяє констатувати істотну нерівноважність матеріалу синтезованої лігатури, що проявляється в розширенні рефлексів усіх фаз сплаву.

Мікроструктура вихідної пресовки являє собою суміш часток вихідного порошку феромарганцю оточених частками міді (рис. 1 а). Однак, уже після відпалу при 1000 °C в структурі спостерігається активна взаємодія часток феромарганцю і міді з утворенням (за даними мікрорентгеноструктурного аналізу) жовтих часток твердого розчину системи Cu-Mn (рис. 1 б). Відбувається помітне диспергування структури порівнянно з вихідною структурою порошкової суміші. Поява рідкої фази при температурах, що істотно нижче температури плавлення складових компонентів шихти, зумовлена наявністю евтектичної складової в системі Cu-Mn вже при температурі 871 °C [9].

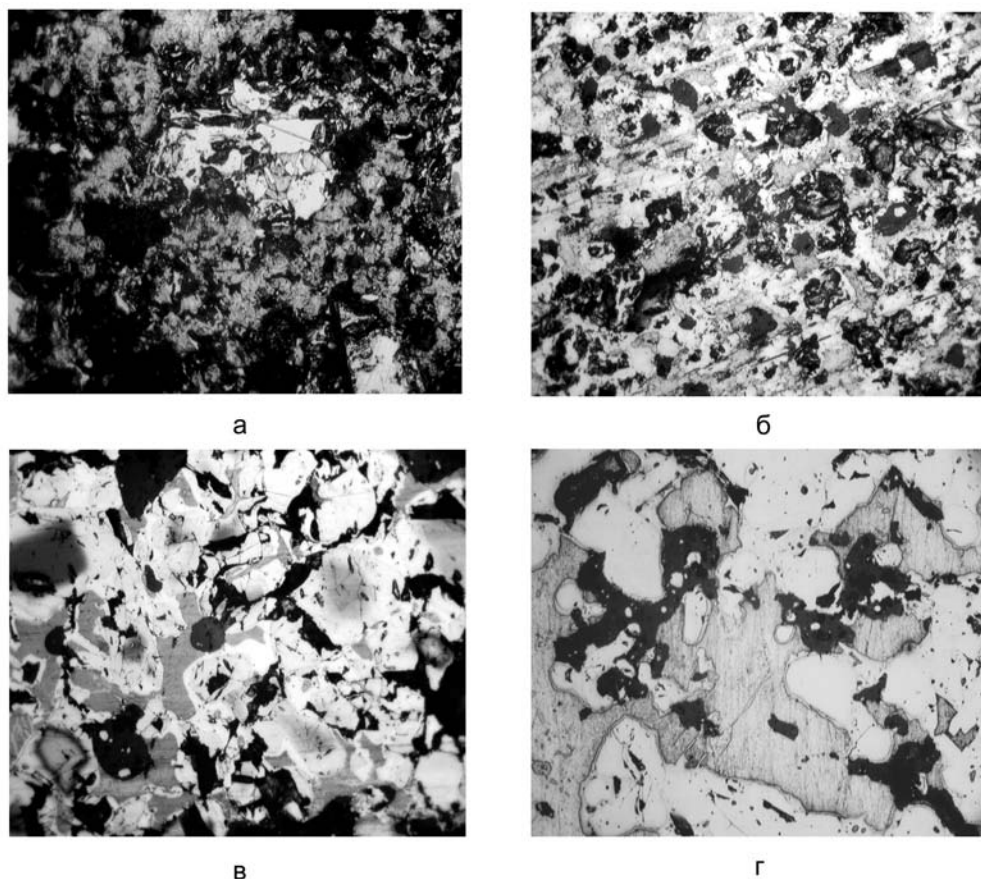


Рис. 1. Структура пресовки з вихідної суміші порошків феромарганцю і міді (а) та синтезованої при 1000 (б), 1100 (в) и 1200 °С (г) лігатури. $\times 450$.

Підвищення температури синтезу до 1100 – 1200 °С призводить до помітної коалесценції структури (рис. 1 в, г), що складається, головним чином, зі світлих часток феромарганцю з мікротвердістю 7,5 – 9,5 ГПа, і жовтих часток системи Cu-Mn (вірогідно – Cu_3Mn) з мікротвердістю 2,4 – 3,0 ГПа, а також значної кількості пор.

Характерним для сплавів, синтезованих при 1200 °С, є наявність у їхній структурі чітко виявляємої тонкої (товщиною 1 – 2 мкм) перехідної зони, що з'являється в результаті взаємодії між частками феромарганцю і фазами, збагаченими міддю (рис. 1 д). Мікрорентгеноспектральний аналіз характерних зон структури (рис. 2) виявив специфічний характер розподілу в них елементів, що полягає в тому, що високий вміст міді в локальному об'ємі сплаву, що утворюється, сполучається зі зниженим вмістом у ньому заліза (рис. 2 б), а периферійна перехідна зона частки являє собою збіднену марганцем феромарганцеву складову сплаву. Характер взаємодії основних елементів визначається своєрідністю бінарних діаграм Mn-Fe і Cu-Mn, з одного боку, і Cu-Fe і Cu-C – з іншого [9].

Одержані результати дозволяють припустити наступний механізм високо-температурної взаємодії порошків феромарганцю і міді. Після появи рідкої фази в результаті контактного плавлення на границі часток феромарганцю і міді різко збільшується величина міжфазної поверхні і, відповідно, зменшуються шляхи гетеродифузії. На контактних поверхнях активуються процеси взаємодії, що

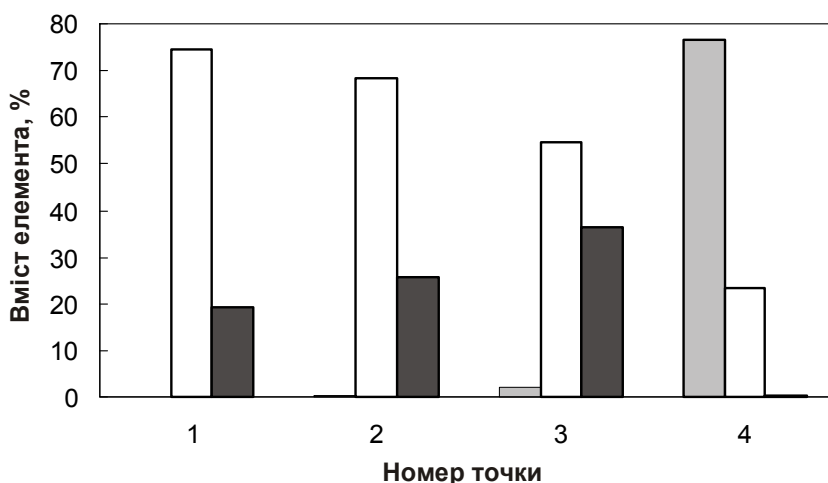
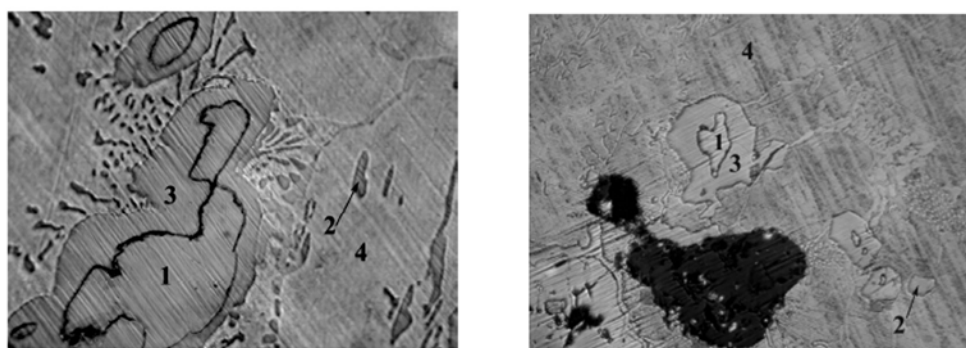


Рис. 2. Характерні зони зразка синтезованої при 1200 °С лігатури (а,б) та вміст основних елементів в характерних точках шліфа (в). ■ – Cu, □ – Mn, ■ – Fe. а, б – х 1000.

проявляється в процесі екстракції марганцю, розчиненого в γ -залізі, розплавом міді з утворенням в'язких системи Cu-Mn. В результаті цього периферійна зона часток феромарганцю збіднюється марганцем, а мідна фаза, у свою чергу, насичується їм. Зі збільшенням витримки при температурі синтезу товщина периферійної перехідної зони зростає і після досягнення в локальних прикордонних з часткою феромарганцю об'ємах межі розчинності марганцю в мідній фазі дифузія останнього з перехідної зони в мідну фазу практично припиняється.

В дрібних частках феромарганцю з розміром 1 – 5 мкм (частка 2, рис. 2 а – в) не спостерігається перехідної зони, а вміст марганцю в них є проміжним між його вихідним вмістом у феромарганці і вмістом у перехідній зоні. Можна припустити, що внаслідок високої дифузійної рухливості при взаємній гетеродифузії заліза і марганцю за умови, що шляхи дифузії відповідають розмірам дрібних часток феромарганцю їхня концентрація вирівнюється.

Після відпалу отримана шляхом термічного синтезу пориста губка з лігатури сплаву системи Fe-Mn-Cu-S розмелюється до одержання порошку фракції – 50 мкм, що надалі використовується як легуюча добавка в порошкову шихту для одержання високоміцних спечених виробів зі сталей конструкційного призначення.

Таким чином, представлені результати довели, що лігатура, отримана в результаті термічного синтезу шихти із порошків ферромарганцю та міді, являє собою гетерогенний псевдосплав, що складається із зерен частково збідненого марганцем ферромарганцю, та зерен мідно-марганцевої фази з незначним вмістом заліза. При цьому, основним механізмом взаємодії елементів шихти при нагріванні є екстракція марганцю, розчиненого в γ -залізі, розплавом міді.

Література

1. Dudrova E., Kabatova M., Bidulsky R., Wronski A.S. // Powder metallurgy. – 2004. – 47, № 2. – P.181 – 190.
2. Dudrova E., Kabatova M. // Deformation and Fracture in Structural PM Materials. DF PM 2002. – 1. – P. 107 – 115.
3. Дорофеев Ю.Г., Мариненко Л.Г., Устименко В.И. Конструкционные порошковые материалы и изделия. – М.: Металлургия, 1986. – 144 с.
4. Напара-Волгина С.Г., Маслюк В.А., Орлова Л.Н. // Порошковая металлургия. – 2005. – № 3 – 4. – С. 25 – 31.
5. Palak A. // Modern Developments in Powder Metallurgy. – 1981. – 13. – P. 183 – 201.
6. Радомыслський І.Д., Напара-Волгина С.Г. Получение легированных порошков диффузионным методом и их использование. – Киев: Наукова думка, 1988. – 136 с.
7. Острик П.Н., Гасик М.М., Пирог В.Д. Металлургия губчатых и порошковых лигатур. – Киев: Техника, 1992. – 127 с.
8. Радомыслський І.Д., Сердюк Г.Г., Щербань Н.И. Конструкционные порошковые материалы. – Киев: Техника, 1985. – 152 с.
9. Massalski T.V., Subramanian P.R., Okamoto H. Phase Diagrams. – Ohio: ASM International, 1990. – 3589 p.
10. Скороход В.В., Солонин С.М. Физико-металлургические основы спекания порошков. – М.: Металлургия, 1984. – 159 с.
11. Федорченко И.М., Слысь И.Г., Сосновский Л.А. // Порошковая металлургия. – 1972. – № 5. – С. 26 – 32.

Одержано 06.10.08

Г.А. Баглюк, А.М. Грипачевский, В.И. Вольфман, Н.А. Уськова
Термический синтез порошковой Fe-Mn-C-Cu лигатуры

Резюме

Приведены результаты исследования особенностей термического синтеза лигатуры из смеси порошков углеродистого ферромарганца и электролитической меди и взаимодействия компонентов шихты при ее нагреве в разных условиях. Показано, что основным механизмом взаимодействия элементов является экстракция марганца из частиц ферромарганца расплавом меди с последующим образованием твердого раствора системы Cu-Mn.

G.A. Baglyuk, A.M. Gripachevskiy, V.I. Volfman, N.A. Uskova

Thermal synthesis powder Fe-Mn-C-Cu master alloy

Summary

The results of research of master alloy thermal synthesis from powder mixture of carbon ferromanganese and electrolytic copper and interaction of charge components are given at various heating conditions. It is shown, that the basic component of interaction is extraction of manganese dissolved in ferromanganese parts by liquid melt of copper with the subsequent formation of Cu-Mn solid solution phases.