

ОСОБЕНОСТИ ПРИ ЛЕГИРАНЕ НА ЖЕЛЯЗНА МАТРИЦА В ПРАХОВАТА МЕТАЛУРГИЯ

Иван Винеv
ТУ-Габрово

FEATURES WHEN ALLOYED OF IRON MATRIX IN POWDER METALLURGY

Ivan Vinev
TU - Gabrovo

Abstract

The report examines the peculiarities of alloying the iron powder metallurgical matrix. There are presented the ways of alloying, as well as the main alloying elements. There is a special place for alloying elements not found in conventional metallurgy - copper and phosphorus.

Keywords: powder metallurgy; alloy powders; mechanical mixtures; nickel; molybdenum; copper; phosphorus.

INTRODUCTION

Конструктивните изделия в праховата металургия аналогично на тези в конвенционалната се изработват като правило от сплави. Метали в чисто състояние се употребяват само ако от изделията се изискват специални физични свойства. Получаването на определени физико-механични свойства налага използването на легирани желязни прахове. Голяма част от легиращите елементи, които се използват в черната металургия за подобряване свойствата на желязото, се употребяват по аналогия и в праховата металургия. Съществуват обаче и някои съществени особености: [7, 9, 11]

- прилагането на някои широко употребявани в черната металургия легиращи елементи – хром, манган, силиций, титан и ванадий – е затруднено поради силния им афинитет към кислорода;
- повърхностният слой от съответния окис, който се образува при окисляване се редуцира много трудно при обикновените условия на спичане, нещо повече, в резултат на реакции със средата на спичане и присъства-

ция в желязния прах кислород често протича допълнително окисляване и в самия процес на спичане, поради което дифузията се затруднява и се получава материал с ниски физико-механични свойства, поради това окисите на легиращите добавки, които се смесват с желязния прах, трябва при спичане да се редуцират по-лесно от окисите на самото желязо;

- в праховата металургия намират широко приложение за легиране някои елементи, които се използват ограничено в черната металургия – например мед и фосфор;
- при спичане невинаги се достига пълна хомогенизация на сплавите;
- в сравнение с класическата металургия тук са необходими по-големи количества от сплавящите добавки, за да се получат желаните свойства;
- много важен фактор при подбор на вида и количеството на легиращия елемент е влиянието му върху точността на размерите на спечените изделия.

Поради тези причини химичният състав на голяма част от спечените стомани се различава значително от състава на обикновените стомани със същата област на приложение.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Окончателният комплекс от физико-механични свойства на спечените материали зависи в голяма степен от начина на въвеждане на легиращите елементи в тях. В праховата металургия се използват няколко начина на легиране: *механична смес*; *легиран прах* и *частично легиран прах* - фиг. 1.



Фиг. 1. Схеми на легиране в праховата металургия:

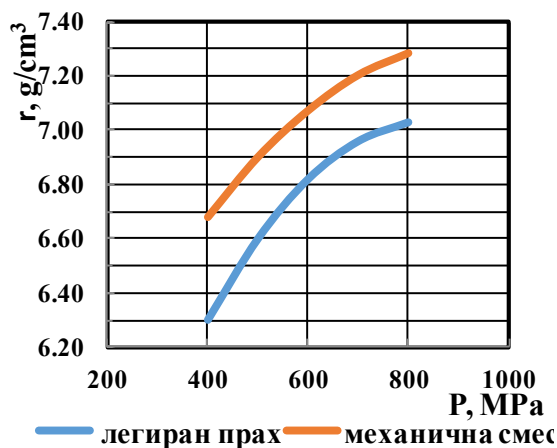
а – механична смес; б – легиран прах;
 в – частично легиран прах. [7,9]

От фиг. 1, се вижда, че най-подходящ за употреба в производството изглежда готовият легиран прах, защото отделните прахови частици имат еднакъв състав с крайното изделие. Такива прахове се получават чрез разпръскване, механично смилане, съвместна редукция и др., като най-широко промишлено приложение намира методът на разпръскване на метални стопилки. [5,7] По този начин се получават сплави от много цветни метали – бронз, месинг, алуминиеви сплави, а също от ниско- и високолегираны стомани.

Използването на легираны прахове дава възможност максимално да се оползотворят легиращите елементи, да се получат сплави с висока хомогенност на структурата, а от там и с най-голяма еднородност на свойствата и точност на геометричните параметри на изделията. Поради по-голямата си твърдост обаче легираны прахове имат сравнително лоша уплътняемост, което има голямо значение при пресоването на детайли с по-сложна конфигурация. В такива случаи са подходящи високоенергетичните

методи на формоване – горещо динамично пресоване, високоскоростно пресоване и др. [1,7]

Досега по-широко приложение в праховата металургия намира пресоването на механични смеси от необходимите компоненти, като желаните сплави се образуват чрез дифузия по време на спичането. [7]



Фиг. 2. Уплътняемост на легираны прахове и механични смеси със състав $Fe+2\%Ni+0,5\%Mo+0,5\%C$

На фиг. 2 е показана много по-добрата уплътняемост на механична смес в сравнение с легиран прах със същия състав.

Употребата на механични смеси изисква много по-добро смесване на компонентите преди пресоване, по-висока температура и по-голяма продължителност на процеса спичане, за да се хомогенизира сплавта. В някои случаи, за да се получат материали със специални свойства – например с висока износоустойчивост, се прибегва до създаването на неравновесни структури.

Компромис между легираны прахове и механичните смеси представляват предварително частично легираны прахове. При спичане легиращите елементи дифундират сравнително бързо в основния метал, което дава възможност процесът да се извършва при по-благоприятни технологични условия. Термичното обработване се контролира внимателно, така че взаимодействие между легиращите елементи и желязния прах да бъде в начален етап.

За разлика от конвенционалната металургия в праховата металургия медта се явява основен легиращ елемент, като предимствата ѝ се свеждат до следното: [2,6]

- *добро смесване с железния прах;*
- *лесна редуцируемост на медните оксиди;*
- *образуване на течна фаза при спичане при сравнително ниски температури.*

Легирането на желязото с мед или с мед в комбинация с други елементи дава възможност да се получат сплави с много добри физико-механични свойства. Желязо-медните сплави се получават обикновено от механични смеси. Специфичен метод на легиране е пропиването на порест железен скелет с разтопена мед или нейните сплави. Медта се използва също и при получаване предварително на дифузионно легирани прахове и значително по-рядко при готови легирани прахове.

Формирането на структурата на сплавта при спичане на механична смес от железен и меден прах представлява както теоретичен, така и практически интерес. Системата желязо–мед е с ограничена разтворимост на компонентите в твърдо състояние - при температура 1094°C желязото разтваря около 8 % мед., а медта от своя страна може да разтвори около 4% Fe. С понижаване на температурата взаимната разтворимост намалява. При 850°C настъпва евтектоидно разпадане и при стайна температура се наблюдава смес от α - и β - смесени кристали. В твърд разтвор с желязото остава по-малко от 0,15% мед, а над това количество медта в структурата е в свободен вид. Размерът и формата на медните включвания зависят от: *скоростта на охлаждане; общото количество мед; температурата и продължителността на синтерование.*

Процесите, които настъпват при нагряване на прахова смес от желязо с 5÷10% мед до температура 1200°C, се извършват в следната последователност:

- *при температура над 300°C започва частично спичане на Cu с Fe и Cu с Cu;*
- *над 600°C медта дифундира в желязото, а желязото – в медта.*

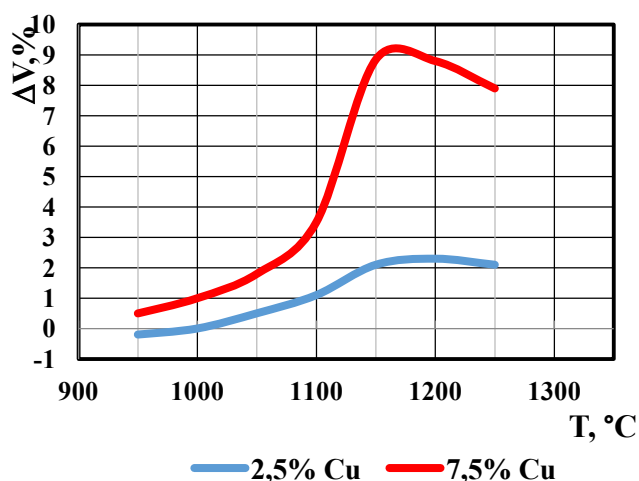
При обикновена скорост на синтерование тези процеси не се извършват интензивно. Колкото по-голямо развитие получават ди-

фузионните процеси до началото на топене на медта – 1083°C, толкова по-малък е ефектът, предизвикан от това топене.

При нагряването протича процес на синтерование на желязото, съпроводен със „свиване” особено при температура над 800°C. Характерен момент е достигането на температурата на топене на медта или на сплавта мед – желязо, образувала се в резултат на дифузия. С появата на течна фаза рязко се интензифицира процесът на синтерование. Течната мед бързо се придвижва във всички открити пори на материала, като едновременно с това дифундира в желязото. Времето, необходимо за дифундиране на цялото количество мед в желязото, зависи от размера на частиците прах, химичния състав и температурата на синтерование. В повечето случаи на промишлено спичане дифузията протича почти до края, което е свързано с общо увеличаване обема на спичаното тяло.

Основен въпрос при изучаване на системата Fe-Cu е механизмът на т.н. компенсаторно действие на медта. Известно е, че пресованите тела, изработени от нелегирани железни прахове, се свиват при спичане. Добавянето на мед води не само до компенсиране на това свиване, но и до разширяване, т.е. до нарастване на обема. Увеличаването на обема при легиране с мед се дължи на неравенството на парциалните коефициенти на дифузия на медта в желязото, което обуславя и неравенството в потоците на отделните компоненти при спичане. Коефициентът на дифузия на Cu в Fe е по-голям от този на Fe в Cu, следствие на което в частиците на медта се образуват излишни вакансии, които коалесцират в пори, а частиците на желязото увеличават обема си поради преобладаващия приток на медни атоми. Този процес се наблюдава както без, така и в присъствие на течна фаза. Появата на течна фаза интензифицира процеса, без да е необходимо условие за протичането му.

Установено е, че при достигане температурата на топене на медта обемът нараства почти скокообразно, като следващото повишаване на температурата до 1250°C не води до съществени промени – фиг. 3. [4,5]



Фиг. 3. Изменение обема на детайли от Fe прах съдържащи и несъдържащи мед след 1h спичане в зависимост от температурата

При изследване влиянието на продължителността на спичане върху обемните изменения в системата Fe-Cu се установи извънредно бързо нарастване на обема в областите над температурата на топене на медта, като процесът почти не зависи от температурата на синтерование. Максимален обем се регистрира при продължителност на спичане около 45 min, като при удължаване на процеса нарастването на обема намалява.

При теоретичното обяснение на наблюдаваните зависимости се обобщава, че изменението в обема при спичане на Fe-Cu смеси се дължи на два взаимнопротивоположни процеса:

- *дифундиране на медта в железния скелет, при което той се „раздува“ до определена стойност, съответстваща на обема на дифундиралата в него мед;*
- *разтваряне и обратно отлагане на Fe чрез медната стопилка, при което решетка на Fe се свива повече, колкото по-дребнозърнест е Fe прах и колкото по-голямо е количеството на добавения Cu прах.*

Стръмното покачване на дилатометричната крива при стопяването на медта, което се явява показател за нарастване на обема, се обяснява с перитектично появяване на твърда ϵ -фаза. При повишаване на температурата над 1094°C, ϵ -фазата се превръща

перитектично в наситено γ -желязо и богата на мед остатъчна стопилка. В този момент процесът на раздуване е вече завършил. Настъпващите в последствие изменения в системата водят до свиване на спичаното тяло.

Нарастването обема на Fe-Cu пресовани материали може същевременно да се намали чрез добавяне на неголеми количества от волфрам, волфрамов триоксид, въглерод или фосфор. Така например нарастването на размерите с 1,4% при добавяне на 5% мед се намалява до 0 при въвеждане на 1% волфрам, до 1% при добавяне на 1% графит и до 0,2% при добавяне на 1% фосфор. Макар и по-рядко, в практиката се използват също легирани и частично предварително легирани желязо – медни сплави.

В праховата металургия след медта, следващият най-разпространен легиращ елемент е никелът. Подобно на медта и той има слаб афинитет към кислорода. Въвеждането му дава възможност да се получат подходящи стойности за якостта и пластичността. Системата Fe-Ni се отнася към случая на неограничена разтворимост на компонентите в твърдо състояние.[7] Желязото и никелът образуват непрекъснат ред от твърди разтвори без крехки съединения. За разлика от системата Fe-Cu, тук парциалните коефициенти на дифузия се различават в незначителна степен и ефектът от нарастване на обема е почти незабележим. Никелът има голяма активизираща способност при спичане, която се проявява при сравнително високи температури – над 1150°C, и по-голяма продължителност на процеса. Легирането на желязото с никел забавя растежа на кристалите при спичане, което спомага за увеличаване на свиването през време на крайните стадии на процеса.

Начинът на легиране оказва голямо влияние върху структурата на Fe-Ni изделия. При работа с готови легирани прахове при спичане структурата остава еднородна, еднофазна и външно е сходна със структурата на изделия от нелегиран железен прах. При употреба на механични смеси от железен и никелов прах крайната структура зависи изключително от режима на спичане. При температура до 850°C независимо от продължителността на спичане практически не настъпва взаимодействие между ни-

келовите частици и железните частици на матрицата.

С повишаване на температурата никелът се разтваря в желязото. За сплавите, получени при такива условия, е характерна петниста, нееднородна структура. Едва при повишаване на температурата до 1250°C и продължителност на спичане над 120 min сплавта придобива еднофазен строеж.

Въглеродът и никелът се използват много често за съвместно легиране на желязото, при което свойствата на получените стомани се изменят в широки граници и се получават подходящи съчетания между якостните и пластичните свойства. С въвеждането на мед размерите на изделията при спичане нарастват, докато никелът спомага за намаляването им. При подходящо подбрано съдържание на мед и никел размерите на изделията при спичане може да не се изменят.

Напоследък в практиката на праховата металургия все по-широко приложение намира легирането на желязната матрица с фосфор. За разлика от летите желязо-въглеродни сплави, където фосфорът е нежелан елемент, използването му в праховата металургия е особено примамливо, както от икономическа, така и от техническа гледни точки. При добавянето му в малки количества в желязната матрица води до чувствително повишаване на якостните свойства на крайното изделие без да влошава пластичността, както при другите легиращи елементи. [3]

В практиката фосфор се прибавя в количества не надвишаващи 1,0%. Голямо значение за промишлеността има стабилизиращото действие на фосфора върху ферита. Той стеснява значително аустенитното поле при което стоманите съдържащи фосфор в количества по-големи от 0,55%, са феритни през целият си температурен интервал на спичане, до достигане температурата си на топене. Понеже скоростта на дифузия във феритните стомани при еднакви температури на спичане превишава значително тази в аустенитните, процесът на спичане протича много интензивно, като се наблюдава чувствително намаляване на общият обем на порите и изразена тенденция към сфероидизиране на желязната матрица. Стоманите

със съдържание на фосфор в границите 0,25÷0,55%, които имат най-голямо приложение в практиката при обикновените температури на спичане се намират в двуфазната област на диаграмата Fe-P. При използваните в практиката скорости на охлаждане в много от случаите в крайната структура на изделията се наблюдават и смесени кристали.

Значително увеличение на плътността при спичане на Fe-P сплави, а оттам и на механичните свойства може да се постигне при повишаване температурата на синтероване на образците. [4] Това обаче е съпроводено със силно изменение в размерите на крайните изделия. Поради това температурата на спичане на този вид сплави не надвишава 1200°C.

Молибденът също е подходящ елемент за легиране на желязо, защото неговите окиси при спичане се редуцират лесно. Той често се използва в съчетание с никел особено при материали подложени на термична обработка. [12]

Употребата на легиращите елементи Cr и Mn, които значително повишават якостните свойства и подобряват закаляемостта на стоманите, в известна степен е затруднена в праховата металургия поради силният им афинитет към кислорода и образуването на трудно редуцируеми окиси. [10]

При използването им се налага да се вземат предпазни мерки спрямо честотата на изходните материали и качеството на защитните среди при спичане.

Праховометалургичните стомани съдържащи манган и хром се получават изключително по метода на разпрашаване.

През последните години все по-голямо приложение в практиката на праховата металургия намира комплексното легиране на железните прахове, което дава възможност да се получат материали с високи физико-механични показатели, както след спичане, така и след термично обработване. Такива възможности предлагат комбинациите: Fe-Cu-Ni; Fe-Cu-Ni-Mo; Fe-Cu-Ni-Mo; Fe-Cr-Ni-C; Fe-C-Ni-Mo; Fe-C-N-W; Fe-C-Ni-Mn-Cr; Fe-C-Ni-Mo-Mn; Fe-Mo-V и др. подобни. По своя химичен състав те в голяма степен са аналогични на плътните стомани със същото предназначение.

ИЗВОДИ

Праховата металургия е технологичен процес позволяващ получаването на уникални материали, които е невъзможно да се получат при прилагане на конвенционалните металургични технологии. Механичното смесване в твърдо състояние на компонентите позволява като легиращи елементи да се използват мед и фосфор, които на практика не намират приложение в конвенционалните металургични технологии.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Manukyan, N., Technology Powder Metallurgy. Yerevan, Aystan, 1986, p.232.
- [2] Mitev I. Tensile strength after sintering and aging iron-copper cermet. Yearbook of TU-Varna, 2001, p.104 ÷ 110.
- [3] Mitev, I., I. Vinev, Properties of Iron Powder Materials Alloyed with 0.45% Phosphorus, Machine Building and Machine Science, Vol. 9, 2009, p.61 ÷ 64, ISSN 1312-8612.
- [4] Mitev, I., I.Vinev, Sintering Powder Metallurgy Materials from Iron-phosphorus System, International Conference "Unitech, 10", Gabrovo, 2010, Volume II, s.178 ÷ 184, ISSN 1313-230X
- [5] Stepanchuk, A., I. Blick, P. Boiko. Technology Powder Metallurgy. Kiev, High School, 1989, p.415. ISBN 5-11-001378-0
- [6] May, I., L. Schetky, Cooper in iron and steel, John Wiley and sons. Toronto, 1988, p.307, ISBN 0-471-05913-7
- [7] Mitev, I., Powder Metallurgy – part I (Receive powder metallurgy materials and products, University Press „V. Aprilov“, Gabrovo, 2004, ISBN 954-4683-233-2
- [8] Mitev, I., Powder Metallurgy – part II (Powder Metallurgical Products with Structural and Instrumental Purpose, University Press „V. Aprilov“, Gabrovo, 2004, ISBN 954-4683-234-0.
- [9] Mitev, I., Modern Industrial Technology - part III, (Progressive methods of mechanical shaping), EX-PRESS, Gabrovo, 20016, ISBN 978-954-490-511-8
- [10] Mitev, I., M. Georgieva, Influence of Mn over the Structure after Sintering of Fe-C-Cr-Mn-Mo Powder-Metallurgic Materials, “Unitech – 04”, 18÷19 November, 2004, volume II, p. 197÷203, ISBN 954 – 683 – 304 – 5
- [11] Mitev, I. Determining Carbon Diffusivity in Copper Alloyed Austenite of Structure Cermet, RaDMI- 2004, 31.08÷04.09.2004, Zlatibor, Serbia and Montenegro, p. 232÷239.
- [12] Todorov, R and other, Materials and Equipment for Powder Metallurgical Construction Products, Publishing BAS, Sofia, 1988.