

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОРОШКОВЫХ СПЛАВОВ*

Ю.А. Брусенцов, А.М. Минаев

Кафедра «Материалы и технология», ТГТУ

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

Ключевые слова и фразы: гранулометрический состав; порошковая металлургия; прессование; спекание; физико-механические свойства сплавов.

Аннотация: Приводятся результаты исследований формирования структуры и свойств некоторых важнейших порошковых сплавов: полупроводниковых оксидных систем, магнитомягких сплавов типа пермаллоя, высококоэрцитивных сплавов типа ЮНДК, а также антифрикционных материалов на основе меди и железа. Предлагаются оптимальные технологические режимы для получения заданных функциональных свойств.

Основным научным направлением кафедры является порошковая металлургия многокомпонентных материалов со специальными структурой и свойствами для деталей машиностроения и приборостроения. Эта работа имеет, главным образом, «адресный» характер и направлена на совершенствование промышленных технологических процессов, на создание новых материалов с особыми функциональными свойствами.

Начиная с 1980-х годов для Котовского завода «Алмаз» кафедра проводила исследования, направленные на стабилизацию и воспроизводимость свойств при синтезе оксидных полупроводников-терморезисторов на основе системы $MnO - NiO - CuO$, $MnO - CuO$, $MnO - CoO$. Дисперсия электросопротивления в промышленных изделиях одного типа находилась в пределах от 0,5 до 40 кОм при ожидаемом номинале 1 кОм. В некоторых партиях выход годного изделия по номиналу составлял 25...30 %.

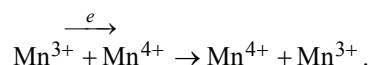
Основные операции технологии изготовления терморезисторов (на примере системы $MnO - NiO - CuO$) заключаются в следующем. В качестве исходных компонентов обычно применяются углекислые или азотнокислые соли металлов. Сначала тщательно готовятся смеси исходных компонентов заданной концентрации. После чего проводится предварительный синтез – обжиг при температуре ~ 600 °С – несколько часов. В процессе синтеза образуются окислы металлов, начинается образование твердых растворов на основе оксидов. Затем следует помол для измельчения полученного спека до размера частиц <10 мкм. Измельченный материал после добавления пластификатора прессуется в изделия и спекается в течение трех часов при температуре 1240...1260 °С.

* В исследовательской работе по проблемам порошковой металлургии принимали участие сотрудники кафедры «Материалы и технология»: Шелохвостов В.П., Пручкин В.А., Тялина Л.Н., Иванов В.П., Иноземцев Д.В. и другие.

После спекания определяется усадка, процент пор и проводится размерная обработка. Контактные площадки изготавливаются путем вжигания серебряной пасты при температуре 750 °С 15 мин.

Нами были изучены диаграммы состояния исследуемых систем, их фазовый состав, был проведен металлографический анализ. Например, оказалось, что при температуре обжига-спекания формируется однофазная структура с кристаллической решеткой шпинели. Причем, при заданной концентрации компонентов, в октаэдрических позициях шпинели находится большое количество разновалентных катионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . При быстром охлаждении (закалке) от температур 1260...800 °С фиксируется однофазная шпинельная структура с максимальной проводимостью.

В оксидных шпинелях осуществляется главным образом ионная связь. Зонная теория проводимости для шпинелей не дает надежных результатов. Более применимой здесь оказывается «прыжковый» механизм передачи заряда по схеме

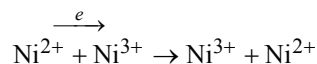


Так как катионы Mn^{3+} и Mn^{4+} находятся в одинаковых кристаллографических и энергетических позициях, то энергия активации проводимости имеет небольшую величину порядка 0,21 – 0,28 эВ.

Если охлаждение из однофазной области вести медленно, то будет происходить эвтектоидный распад с образованием двух высокоомных фаз: $NiMnO_3$ (ильменит) и твердого раствора на основе кубической модификации Mn_2O_3 .

В двухфазном состоянии рассматриваемый оксидный полупроводник имеет максимальное электросопротивление $R_{20} \approx 40$ кОм, а при однофазной структуре – всего 500 Ом. При изменении температуры закалки из однофазной области электросопротивление также изменяется, хотя и в незначительной степени. Следует отметить, что эти изменения наблюдаются при неизменной концентрации компонентов в шпинели. Экспериментально показано, что с повышением температуры нагрева под закалку проводимость возрастает. Этот факт можно объяснить тем, что при росте температуры увеличивается равновесная концентрация вакансий, которая фиксируется закалкой при комнатной температуре. Отсутствие катионов в узлах кристаллической решетки приводит к нарушению электронейтральности. Для ее восстановления часть близлежащих к вакансии катионов должны «поделиться» с кислородом электронами, изменив тем самым свою валентность. Это наглядно можно показать на примере дефектной закиси никеля.

Стехиометрическая закись никеля запишется как $Ni^{2+}O^{2-}$, дефектная – как $Ni_{1-3x}^{2+} \{Ni^{2+}\}_x Ni_{2x}^{3+}O^{2-}$. Появление катионов Ni^{3+} (электронная дырка) облегчает передачу заряда прыжковым механизмом по схеме



и способствует росту проводимости. Замечено, что с увеличением размера зерна при спекании происходит рост электросопротивления, что вероятнее всего связано с уменьшением протяженности границ зерен, которые являются скоплением различных кристаллографических дефектов (точечных, линейных).

Проведенные исследования позволили рекомендовать технологические режимы, значительно уменьшающие дисперсию свойств, повышающие выход годных изделий по заданному номиналу до 90% с 30...40 % и дающие возможность при постоянной концентрации компонентов целенаправленно изменять в широ-

ких пределах электросопротивление (от $\sim 0,5$ до 40 кОм) и другие свойства (ТКС, ΔE , A).

Другой частью научного направления кафедры является порошковая металлургия ферромагнитных магнитомягких и магнитотвердых сплавов. Большой интерес для приборостроения представляют магнитомягкие железо-никелевые сплавы – пермаллои. Из них наиболее широкое применение в качестве магнитопроводов нашли два типа сплавов – 50Н и 79НМ (50 и 79 % никеля). Из всех магнитомягких материалов они имеют наиболее низкие значения коэрцитивной силы ($H_c \leq 3$ А/м) и достаточно высокие остаточную индукцию $B_r \approx 0,9 \dots 1,1$ Тл и магнитную проницаемость. Последняя может достигать значений более $2 \cdot 10^5$ Гс/э. Такие свойства могут быть получены лишь при соответствующей микроструктуре и после специальной термообработки.

Микроструктура должна представлять собой однофазный твердый раствор с гранцентрированной решеткой и минимальным количеством несовершенств кристаллического строения – дислокаций, двойников, неметаллических включений, которые являются препятствиями для движения стенок магнитных доменов, что ведет к росту коэрцитивной силы и увеличению энергетических потерь при перемагничивании.

Пермаллои чрезвычайно чувствительны к внешним механическим воздействиям. Даже незначительные упругие и пластические деформации ведут к росту коэрцитивной силы и снижению магнитной проницаемости.

По традиционной технологии магнитопроводы изготавливаются обработкой резанием из проката. При этом поверхностный слой испытывает значительную пластическую деформацию. Как показали наши исследования, глубина измененного слоя достигает 120...150 мкм. При этом твердость в наклепанной зоне возрастает с 240 до 600 кгс/мм². В такой же степени увеличивается и коэрцитивная сила, а весь комплекс магнитных свойств нередко ухудшается настолько, что приводит к браку изделий. Снизить влияние технологических последствий можно термической обработкой в среде водорода при температурах 800...1000 °С.

Предполагается, что при отжиге происходит исправление дефектов микроструктуры, вызванных пластической деформацией за счет рекристаллизационных процессов. Однако микроанализ показал, что после отжига сохраняется заметная разнотернистость и, кроме того, образуется значительное количество двойников отжига. Известно, что разнотернистость и двойники ухудшают свойства магнитомягких материалов, поэтому отжигом не всегда удается поднять магнитные параметры до оптимальных значений.

Нами были проведены работы, направленные на изучение возможности внедрения порошковой технологии изготовления изделий взамен традиционной. С этой целью были изучены физико-химические процессы, ответственные за формирование свойств на всех операциях технологии порошковой металлургии. На их основе определены технологические параметры и методы контроля для каждой операции, возможные причины брака изделий и способы их устранения. Внедрение порошковой металлургии позволило надежно получать заданные магнитные свойства и сэкономить дорогостоящий сплав за счет исключения обработки резанием. При изучении влияния температурно-временных факторов при спекании обнаружены интересные, ранее неизвестные факты, например, такие как понижение температуры плавления порошкового сплава по сравнению с равновесной температурой.

Так, оплавление порошковой прессовки сплава 50 % Ni + 50 % Fe происходило при температуре спекания ~ 1280 °С, хотя температура плавления этого сплава в соответствии с диаграммой равновесия находится при 1340 °С. Термодинамический анализ зависимости свободной энергии твердого раствора и механи-

ческой смеси компонентов от концентрации Fe и Ni показал, что эти зависимости имеют разный вид. Равновесие с жидкой фазой у механической порошковой смеси наступает при более низкой температуре, чем у однофазного твердого раствора. При ускоренном нагреве порошковой прессовки до выбранной температуры спекания диффузионные процессы формирования твердых растворов «не успевают» за темпом нагрева, поэтому наступает раннее оплавление, что приводит к неисправимому браку изделия.

Раннего оплавления можно не допустить, если до температуры спекания нагревать медленно или сделать промежуточные изотермические выдержки с тем, чтобы дать возможность сформироваться твердым растворам на основе Fe и Ni. В этих условиях энтропия системы возрастет, а свободная энергия понизится, что увеличит равновесную температуру жидкой и твердой фаз. Применение двух изотермических выдержек при 950 и 1100 °С до температуры спекания (1280 °С) полностью исключило брак изделий по оплавлению.

В приборостроении в настоящее время широко используются магнитотвердые материалы, имеющие высокие значения коэрцитивной силы ($H_c \approx 48 \dots 51$ кА/м) при остаточной магнитной индукции $B_r \approx 1$ Тл. Наибольшее применение нашли многокомпонентные сплавы типа ЮНДК. Они содержат $\sim 8 \dots 12$ % Al, $\sim 14 \dots 16$ % Ni, ~ 4 % Cu, $20 \dots 24$ % Co, Fe – остальное. На приборостроительные предприятия эти сплавы поступают в виде заготовок, полученных литьем. Из-за высокой твердости и хрупкости изготовление деталей из них возможно лишь абразивной обработкой (резка и шлифовка алмазными кругами) и электрофизическими методами. Плохие технологические свойства являются причиной многочисленных отходов сплава по сколам, шлифовочным трещинам и прижогам. Большая дисперсия свойств, наблюдаемая в литье из-за ликвационной неоднородности состава, также приведет к неисправимому браку деталей.

Нами была исследована возможность перевода этого типа сплавов на технологию порошковой металлургии. Высокое коэрцитивное состояние сплава типа ЮНДК создается в процессе сложной термической и термомагнитной обработки, в результате которой формируется гетерогенная структура, представляющая собой парамагнитную (или слабомагнитную) матрицу, где равномерно распределены пластинчатые однодоменные частицы второй фазы, обогащенной железом и кобальтом. Максимальная коэрцитивная сила получается, когда частицы максимально магнитно изолированы и имеют анизотропию формы – отношение длины к толщине более 10.

При исследовании физико-химических процессов, происходящих на технологических операциях порошковой металлургии, необходимо было решить такие вопросы как гранулометрический состав компонентных фракций, получение однородных порошковых смесей, режим гомогенизации сплава при спекании, режим термической обработки для получения заданных свойств высококоэрцитивного состояния.

Для получения однородной порошковой смеси необходимо добиться максимальной статистической вероятности в распределении частиц различных компонентов, или, другими словами, требуется выбрать такой гранулометрический состав, при котором конфигурационная энтропия однородной смеси будет иметь максимальное значение, и расслоенных явлений при смешивании проявляться не будет.

Задача об оптимальном значении гранулометрического состава компонентных фракций была решена так, что более 90,5 % проб после смешивания показывали одинаковую концентрацию компонентов. При отклонении гранулометрического состава более 10 % от оптимального получить однородную смесь практически невозможно. В экспериментах действительно наблюдалось, что даже при

смешивании в течение длительного времени (>10 ч) можно было обнаружить явление расслоя, т.е. образование гомогенных областей с разной концентрацией компонентов.

Прессовки с необходимой прочностью получали прессованием в закрытой пресс-форме с давлением $10...11$ т/см². Спекание проводили в вакууме при температуре $1280...1320$ °С с промежуточной изотермической выдержкой при 1100 °С.

С целью ускорения диффузионных процессов и уменьшения пористости в изделиях спекание велось с участием жидкой фазы. Жидкая фаза возникала из-за плавления лигатуры – частиц Ni Al-сплава.

Исследования влияния режимов термической и термомагнитной обработки на структуру и свойства позволили выбрать наиболее оптимальный вариант. Для получения $B_r \approx 1,1$ Тл и $H_c \approx 50$ кА/м термообработка заключается в следующем. Спеченные изделия нагреваются до температуры закалки ($1280...1300$ °С) с промежуточным подогревом до 800 °С, затем охлаждаются до 900 °С со скоростью, предотвращающей выделение α -фазы ($150...200$ °С /мин). Дальнейшее охлаждение до 650 °С ведется в магнитном поле напряженностью ≥ 160 кА/м с изотермическими выдержками при 650 °С – 2 часа и при 560 °С – 6 часов с медленным охлаждением до ~ 100 °С, а затем – на воздухе.

В зависимости от структурного состояния после спекания возможен и другой режим термомагнитной обработки. После спекания в вакууме и медленного охлаждения в сплаве наблюдаются две фазы, которые отличаются концентрацией компонентов. Кристаллические решетки этих структурных составляющих изоморфны, но с незначительной разницей в кристаллических параметрах. Высококоэрцитивный распад в такой структуре происходит лишь в обогащенной Fe и Co фазе. Если при охлаждении спеченных деталей сделать изотермическую выдержку при температуре выше точки Кюри (~ 850 °С), то из-за стремления системы к минимуму свободной энергии будет происходить выравнивание концентраций компонентов в обеих фазах, что в конечном итоге приводит к формированию однофазной структуры.

Следует отметить, что точка Кюри (~ 850 °С) не является чисто ферромагнитным переходом, так как при термическом циклировании (нагрев – охлаждение) обнаруживается заметный температурный гистерезис. Опираясь на результаты экспериментальных исследований, нами был предложен экономически более выгодный и технологически проще выполнимый вариант. После спекания прессовки нагревались до температуры 900 °С и выдерживались при этой температуре 6 часов с целью гомогенизации, после чего изделия переносились в печь с температурой 700 °С и изотермически выдерживались при этой температуре в течение 2-х часов с наложением магнитного поля напряженностью ≥ 160 кА/м. Затем следовала еще одна изотермическая выдержка 6 часов при 560 °С, и охлаждение до температуры не выше 100 °С за время не менее 10 часов. В результате такой обработки были получены свойства практически такие же как и после традиционной, описанной ранее термомагнитной обработки: $B_r \approx 1,05...1,1$ Тл и $H_c \approx 49...50$ кА/м.

Кроме исследований, направленных на изучение прецизионных сплавов, в лаборатории «Металлокерамика» проводились работы по созданию технологий изготовления деталей машин из конструкционных материалов методом порошковой металлургии для машиностроительных предприятий. Особое внимание было уделено антифрикционным материалам на основе меди (бронзографитовые сплавы) и на основе железа (железографитовые сплавы).

В качестве примера можно привести такую важную деталь тракторного двигателя СМД как опора – подшипник скольжения распредвала. По одной из суще-

ствующих технологий втулочный подшипник скольжения изготавливается механической обработкой литой бронзовой трубной заготовки. Основным недостатком этой технологии является большой отход металла в стружку и нестабильность коэффициента трения из-за неоднородной крупнозернистой структуры литой бронзы.

Для обоснования возможности перехода на порошковую технологию изготовления подшипников скольжения были исследованы различные композиции сплавов на основе меди. Для выполнения эксплуатационных требований был выбран сплав системы $Cu + Sn + Cr + Gr$, который значительно превосходил по антифрикционным и механическим свойствам применяемую литую бронзу, что позволило увеличить ресурс в 3 – 4 раза при скорости скольжения 20...25 м/с. На турные испытания подтвердили результаты лабораторных исследований. Антифрикционные втулки, изготовленные порошковой технологией, после калибровки не нуждались в размерной механической обработке.

Из материалов на железной основе был разработан порошковый сплав для поршневых колец компрессоров, значительно превосходящий по триботехническим свойствам кольца, изготовленные механической обработкой из литых чугунных заготовок.

Examination of Structure and Properties of Powdered Alloy

Yu.A. Brusentzov, A.M. Minaev

Department "Materials and Technology", TSTU

Key words and phrases: granular-metric composition; powder metallurgy; pressing; caking.

Abstract: The results of examination of formation of the structure and properties of some important powdered alloys: semi-conductor oxide systems, magnetically soft alloys such as permalloy, high-coercitivity alloys such as UNDK as well as anti-friction materials on the basis of copper and iron are given. Optimum technological modes for obtaining given functional properties are suggested.

Untersuchung der Struktur und der Eigenschaften von Pulverlegierungen

Zusammenfassung: Es werden die Ergebnisse der Untersuchungen der Formierung der Struktur und der Eigenschaften der einigen wichtigsten Pulverlegierungen angeführt. Das sind die halbleitende Oxydsysteme, magnetweiche Legierungen wie Permalloy, hochkoerzitive Legierungen wie UNDK und auch die Antifrikationsstoffe auf Grund des Kupfers und des Eisens. Es werden die optimalen technologischen Regimes für die Erhaltung der aufgegebenen Funktionaleigenschaften vorgeschlagen.

Etude de la structure et des propriétés des alliages pulvérilents

Résumé: Sont cités les résultats des études de la formation de la structure et des propriétés de quelques alliages pulvérilents les plus importants: des systèmes oxydes semiconducteurs, des alliages magnétiques doux du type permalloy, des alliages à haute coercibilité du type UNDK, ainsi que des matériaux antifriction à la base de l'acier et du fer. Sont proposés les régimes optimales pour l'obtention des propriétés fonctionnelles données.