

Механизм взаимодействия порошков ферромарганца и меди в процессе реакционного спекания

Г. А. Баглюк, Н. А. Уськова, Л. Н. Грищишина,
Д. А. Гончарук, А. В. Клименко

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 основной составляющей взаимодействия элементов является экстракция марганца из частиц ферромарганца расплавом меди со следующим образованием вязких фаз системы Си—Mn.

Введение

Возрастающий с каждым годом дефицит сырья для получения основных легирующих элементов (молибдена, никеля, ванадия и др.) при изготовлении изделий из порошковых материалов конструкционного назначения, а также отсутствие в Украине разрабатываемых месторождений этих стратегических элементов и их высокая стоимость на внешнем рынке делают крайне актуальными создание новых и усовершенствование существующих составов экономнолегированных материалов. Поиски в этом направлении базируются на применении схем экономного легирования за счет частичной или полной замены этих элементов менее дефицитными легирующими металлами на основе отечественного сырья.

Наиболее простым методом получения порошковых композитов является использование смеси порошков металлов. Однако свойства материалов, полученных данным способом, значительно уступают свойствам материалов аналогичного состава, изготовленных из частично легированных порошков. В особенности проблемно осуществить в промышленных масштабах получение материалов из смеси порошков, которые содержат такие часто используемые в практике порошковой металлургии элементы, как Сг, Mn, Si и др. Это обусловлено сложностью гомогенизации их смесей при традиционно применяемых температурах спекания и их высоким сродством к кислороду. Спекание материалов, полученных из механической смеси порошков, проводится при более высоких температурах и продолжительных выдержках, что приводит к значительному росту зерна и отрицательно влияет на их физико-механические и эксплуатационные свойства. Важной проблемой, которую сложно решать при использовании исходных шихт из смесей металлов, является также необходимость обеспечения соответствующего качества адгезии на контактных межфазных поверхностях.

Значительно облегчает процесс легирования применение лигатур, вводимых в порошковую шихту вместо смеси порошков, так как температура плавления сплавов легирующих элементов с железом ниже температуры плавления этих элементов в чистом виде, что особенно важно

© Г. А. Баглюк, Н. А. Уськова, Л. Н. Грищишина, Д. А. Гончарук,
А. В. Клименко, 2008

при легировании тугоплавкими элементами (вольфрамом, молибденом и др.). При использовании такой схемы легирования процессы гомогенизации материалов при спекании идут активнее и завершаются при более низких температурах, чем в случае применения шихты из элементарных порошков. На основе порошков, изготовленных с использованием лигатур, могут быть получены материалы с более высокими характеристиками прочности при удовлетворительных пластических свойствах. Применение лигатур снижает содержание кислорода в спеченных материалах (в особенности для систем из элементов с высоким сродством к кислороду).

При выборе состава порошковых лигатур авторы руководствовались: данными диаграмм состояния соответствующих сплавов, которые предполагают наличие эвтектической области в интервале температур 1100—1200 °С (наиболее широко используемом в практике порошковой металлургии для спекания изделий конструкционного назначения); наличием технически и экономически обоснованного метода синтеза таких лигатур; приемлемой стоимостью и доступностью компонентов лигатуры, а также положительным влиянием компонентов добавки на основные физико-механические характеристики, получаемые с использованием лигатур из спеченных материалов. В связи с этим представляет интерес возможность использования в качестве основы для получения лигатур порошка углеродистого ферромарганца в сочетании с другими металлами, в частности с медью. Эффективность применения марганца для легирования спеченных сталей подтверждается результатами известных работ [1—5], однако его широкое использование в промышленных масштабах для смесей порошков металлов ограничивается. Ограничение связано с рядом причин: со сложностью их гомогенизации при традиционных температурах спекания и с высоким сродством марганца к кислороду, снижающим качество адгезии на контактных межфазных (межчастичных) поверхностях спеченных материалов. Применение меди в качестве одного из компонентов лигатуры обусловлено не только ее положительным влиянием на прочностные свойства порошковых материалов на основе железа [2], но и в связи с наличием в системе Mn—Cu легкоплавкой эвтектики* с температурой плавления ниже температур спекания прессовок в широком диапазоне соотношений элементов [3].

Для разработки и оптимизации параметров технологических процессов синтеза таких лигатур и получения спеченных изделий с их использованием необходимо выявить механизм взаимодействия компонентов порошковой смеси для управления процессами структурообразования и регулирования служебных свойств готовых материалов, что и являлось целью настоящей работы.

Анализ фундаментальных характеристик атомной структуры

Теоретический прогноз целесообразности использования конкретной комбинации *d*-металлов с некоторыми легкими элементами принято проводить на основе таких термодинамических характеристик, как энергии

*Наличие легкоплавкой эвтектики способствует активированию спекания [4], заключающемуся в интенсификации объемного уплотнения, процессов образования и гомогенизации сплава, а также в совершенствовании межчастичных и межфазных контактов.

смещения и взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии. Признаком хорошей совместимости исходных компонентов является образование широких (а нередко неограниченных) рядов твердых растворов замещения. С точки зрения количественных оценок, совместимость химических элементов в единой структуре достигается при условии близких значений энергий валентных полос электронной структуры системы и энергий смещения (энтальпий $\Delta H \sim \Delta G$) [6—9].

Для порошковых материалов совместимость компонентов и формирование низкопористой структуры при спекании есть результат действия механизма компенсационных атомно-изоморфных замещений и вакансионных позиций по подрешеткам основных компонентов. Это реализуется через фундаментальный принцип структурной организации твердофазного состояния: принцип соответствия и дополненности, обеспечивающих понижение свободной энергии G структуры [7—9].

В табл. 1 наряду с термодинамическими характеристиками приведены вспомогательные микроскопические параметры энергетического взаимодействия компонентов и примесей, полученные в приближении эффективно-парного взаимодействия количественной теории атомно-изоморфных взаимозамещений (ЭПВ КТАИВ) [11—13]:

$\partial^2 H / \partial T \cdot \partial \Omega$ — высокотемпературный ($\sim T_{пл}$) параметр энергетической совместимости компонентов;

$dKe/d\Omega$ — среднетемпературный (~ 300 К) параметр энергодинамического влияния атома легирующего элемента на атом основного (в скобках);

dEn/dR — параметр электронно-химического влияния атома легирующего на атом основного элемента.

Двузнаковый определитель [д. з. о.] типа [+ на (+)] — характеристика твердорастворного механизма, тогда как [д. з. о.] [– на (+)] или [+ на (–)] — характеристики донорно-акцепторного и металлоковалентного взаимодействий соответственно, которые отвечают за эвтектические или сегрегационные процессы.

Из анализа табл. 1 следует, что комбинация Fe—Mn—C для производства порошковой лигатуры является предпочтительной. Кроме того, применение порошков меди благодаря высокому энергетическому барьеру ($dKe/d\Omega = -101,43$ (+)) при сплавлении с Fe и Mn и также ее легкоплавкости ($\partial^2 H / \partial T \cdot \partial \Omega = -87,148$ (+)) и вследствие типа энергетического вклада (минус до) и размерного (плюс после) может создавать эвтектический эффект [10].

Согласно расчету, углерод относительно d -металлов проявляет способность вхождения в их подрешетку по твердорастворному микромеханизму, но с акцепторной тенденцией (первый знак минус) при значительных числовых значениях параметра электронно-химического влияния.

Благодаря эффекту кристаллического изоморфизма в примесьюсодержащей системе (Fe, d -металл)—Mn—C с медью (когда другие атомы переходных металлов могут играть роль примесей), можно ожидать образования структуры со сложными морфологическими признаками. Для гексагональных карбидов d -металлов типа (Fe, d -металл)₃C и ϵ -фазы (Fe, d -металл)₂C разного состава и между атомами V, Cr, Mn посредством взаимозамещений по подрешетке железа даже могут протекать и другие структурные превращения (табл. 2). В частности, это может сопровождаться

Т а б л и ц а 1. Энергетические характеристики совместимости компонентов в единой структуре в твердом состоянии [4, 5, 7]

Система	$\Delta H \sim \Delta G$, кДж/моль	ΔH эксп.	$\partial^2 H / \partial T \partial \Omega$	$dKe / d\Omega$	dEn / dR
Mn → Fe	-4,6	-4,6	+2,491 (+)	-9,859 (+)	+1,811 (+)
Cu → Fe	—	—	-87,148 (+)	-101,43 (+)	-47,335 (+)
C → Fe	—	—	+34,999 (-)	+45,44 (-)	-5,692 (-)
Si → Fe	—	—	+1,219 (+)	+0,321 (+)	-0,315 (+)
P → Fe	—	—	+0,048 (+)	-1,537 (+)	-1,481 (+)
S → Fe	—	—	+0,027 (+)	-0,759 (+)	-1,635 (+)

Т а б л и ц а 2. Цифровая сетка для анализа микромеханизма взаимозамещения компонентов по подрешетке

Система	$\Delta R/R$, %	dEn / dR	Система	$\Delta R/R$, %	dEn / dR
C → (V)	-13,9	-5,184 (-)	V → (Fe)	+5,5	+2,096 (+)
C → (Cr)	-9,8	-6,261 (-)	Cr → (Fe)	+0,6	+8,602 (+)
C → (Mn)	-10,4	-5,398 (-)	Mn → (Fe)	+1,3	+1,811 (+)
C → (Fe)	-9,2	-5,692 (-)	Nb → (Fe)	+15,2	+1,648 (+)

повышением содержания углерода в карбидах, ростом параметра решетки и изменениями пространственной симметрии прежней решетки, что отражается соответствующими изменениями в матрицах генераторов перестановок [6, 7].

Согласно работам [7—9], переходные металлы и углерод относительно Fe являются донорами своих электронов, что обеспечивает их энергетическую выгодность в решетке. Это способствует стабилизации карбидов в гексагональной сингонии посредством трансформации матриц генераторов перестановок атомов по позициям атомной структуры от гексагонально-дипирамидального типа $6/m$ к матрицам ромбодипирамидального типа mmm , что положительно повлияет на прочность.

Перестройка высокосимметричной элементарной ячейки с параметрами $a = 0,2754$ нм, $c = 0,4349$ нм в результате способствует понижению симметрии с ячейкой больших параметров ($a = 0,4523$ нм, $b = 0,5088$ нм, $c = 0,6743$ нм) [12, 13]. Таким образом, по донорному типу [д. з. о.] (табл. 2) априорно можно предвидеть тенденцию изменений параметров решетки, а также тип микромеханизма взаимозамещения и физико-химическую роль примесей.

Материалы и методы исследований кристаллической структуры

В качестве основы для получения лигатуры применяли порошок электротермического углеродистого ферромарганца, содержащего (% (мас.)) 67—69Mn, 25—27Fe; 5,5—6,0C; ≈ 1 Si и примеси P, S (остальное). Порошок, полученный дроблением и размолот кускового углеродистого ферромарганца, смешивали с порошком электролитической меди (% (мас.)): ферромарганец — 69, Cu — 31. Смесь подвергали прессованию под давлением 700 МПа, а полученные брикеты — высокотемпературному отжигу при 1000—1200 °С в контейнере с плавким затвором [5]. Для

вытеснения избытка воздуха и создания восстановительной среды в объеме контейнера в засыпку (прокаленный глинозем) добавляли около 2,0% (по отношению к массе засыпки) парафиновой стружки.

В результате термического синтеза получали пористые спеки. Исследование их макроструктуры показало наличие, по меньшей мере, двух видов несплошностей: мелкие поры, характерные для неполного спекания порошковых брикетов, соседствуют с крупными усадочными раковинами, характерными для литейных структур. Структурный и фазовый анализы полученных лигатур проводили на дифрактометре ДРОН-3. Съемку осуществляли в FeK_{α} - и CoK_{α} -излучениях. Дифрактограммы исследуемых образцов расшифровывали, используя стандартную методику: сравнивали экспериментальные результаты с данными картотеки ASTM. При этом изменение фазового состава образцов в процессе взаимодействия ферромарганца с медью анализировали с учетом рентгенограммы, полученной от смеси ферромарганца и меди, и дифракционных спектров образцов после спекания при заданных температурах. Микроструктурные исследования выполняли по стандартным методикам на оптическом микроскопе МИМ-7, а микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3 алмазной пирамидкой при нагрузке на индентор 0,48 Н. Микрорентгеноспектральный анализ осуществляли на микроанализаторе Superprobe-733 фирмы "JEOL".

Результаты и их обсуждение

Исследование порошка исходного ферромарганца показало наличие сложных карбидов железа и марганца состава $Fe_{0,4}Mn_{3,6}C$ с тетрагональной решеткой и карбида $Fe_{0,6}Mn_{5,4}C_2$ с гексагональной решеткой. Зафиксировано также наличие γ -Fe- и γ -Mn-фаз. Фазовый анализ неотожженного брикета из смеси ферромарганца и меди, принятый в качестве эталона, выявил как наличие фаз, содержащихся в ферромарганце, так и наличие меди с параметром решетки $a = 0,36133$ нм.

После отжига брикетов при 1000 °С воспроизводятся все рефлексы исходной смеси. Однако изменение параметра a кристаллической решетки меди с 0,36133 до 0,36970 нм может свидетельствовать о начале взаимодействия элементов смеси уже при этой температуре. Наблюдается также увеличение периода идентичности кристаллической решетки γ -Fe (рефлекс [111] γ -Fe смещается в сторону меньшего угла) и возрастание интенсивности этого рефлекса, что может указывать на обеднение этой фазы марганцем из-за его диффузии и растворения в меди, и существенное размытие рефлексов Cu и γ -Fe. Зафиксированы также рефлексы карбида Fe_3C .

Повышение температуры отжига до 1100—1200 °С приводит к более активному взаимодействию компонентов сплава. Линии железа и меди очень размыты, что свидетельствует о значительной искаженности их кристаллических решеток. Уменьшилась интенсивность и увеличилась размытость линий в области сложных карбидов. Наложение многих рефлексов и, соответственно, сложность их разделения не позволили детализировать изменение фазового состава. При этом анализ рентгенограмм позволяет констатировать существенную неравновесность материала синтезированной лигатуры, которая проявляется в уширении рефлексов всех фаз сплава, а также значительные изменения, претерпеваемые медью.

Микроструктура исходной прессовки состоит из частиц исходного порошка ферромарганца и окружающих их частиц меди (рис. 1, *а*). Однако уже после низкотемпературного (1000 °С) отжига в структуре наблюдается активное взаимодействие частиц ферромарганца и меди с образованием (по данным микрорентгеноструктурного анализа) желтых частиц твердого раствора системы Cu—Mn (рис. 1, *б*). Происходит заметное диспергирование структуры по сравнению с исходной структурой порошковой смеси, которое можно объяснить, по-видимому, растворением поверхности частиц ферромарганца в жидкой фазе, образовавшейся в результате плавления в местах контакта частиц ферромарганца и меди, и последующей перекристаллизацией. Появление жидкой фазы при температурах существенно ниже температуры плавления составляющих компонентов шихты обусловлено наличием эвтектической составляющей в системе Mn—Cu уже при температуре 871 °С [9].

Повышение температуры синтеза до 1100—1200 °С приводит к заметной коалесценции структуры (рис. 1, *в*, *г*), которая состоит главным образом из светлых частиц ферромарганца с микротвердостью 7,5—9,5 ГПа, желтых частиц системы Cu—Mn (предположительно Cu₃Mn) с микротвердостью 2,4—3,0 ГПа, а также значительного количества пор.

Особенностью сплавов, синтезированных при 1200 °С, является наличие в их структуре тонкой (1—2 мкм) переходной зоны, образовавшейся в результате взаимодействия между частицами ферромарганца и фазами, богатыми медью. Микрорентгеноспектральный анализ характерных точек структуры (рис. 2, *а*) выявил специфическое распределение элементов во взаимодействующей системе: высокое содержание меди в локальном объеме образующегося сплава сопряжено

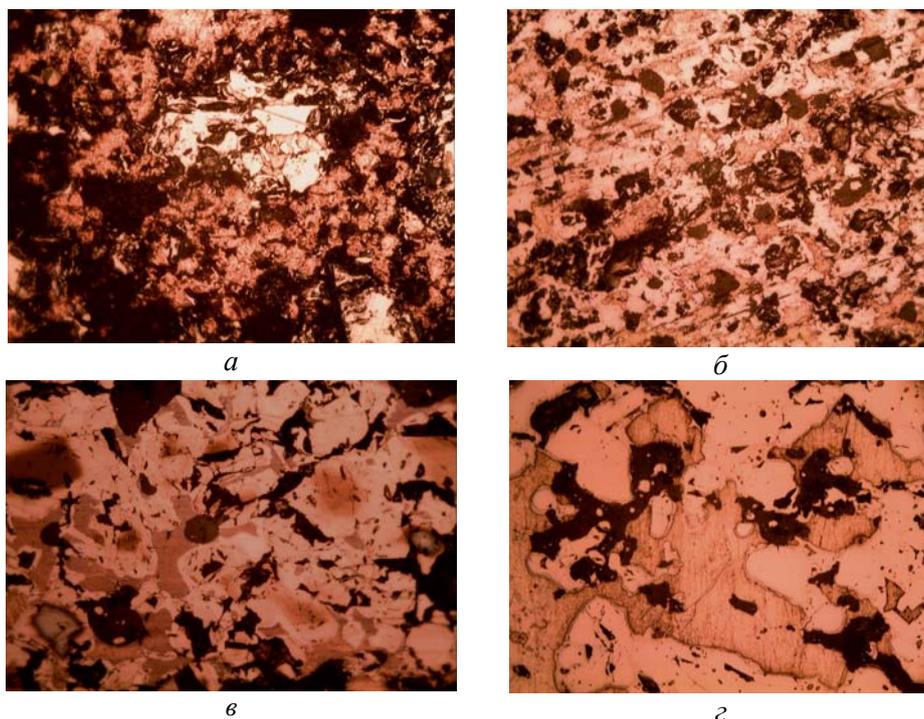


Рис. 1. Структура исходной прессовки из смеси порошков ферромарганца и меди (*а*) и синтезированной при 1000 (*б*), 1100 (*в*) и 1200 °С (*г*) лигатуры, $\times 450$.

с пониженным содержанием в нем железа (рис. 2, б), а периферийная переходная зона частицы представляет собой обедненную марганцем ферромарганцевую составляющую сплава. Характер взаимодействия этих составляющих определяется своеобразием диаграмм систем Mn—Fe и Mn—Cu, с одной стороны, и Cu—Fe и Cu—C — с другой [9]. Марганец имеет высокую растворимость в меди и железе и, наоборот, железо и углерод малорастворимы в меди.

Полученные данные позволяют предположить следующий механизм высокотемпературного взаимодействия углеродистого ферромарганца и меди. После появления жидкой фазы в результате контактного плавления на границе частиц ферромарганца и меди резко увеличивается межфазная поверхность и, соответственно, уменьшается гетеродиффузия. На контактных поверхностях активизируется взаимодействие, проявляющееся в процессе экстракции марганца, растворенного в γ -железе, расплавом меди с образованием вязких фаз системы Cu—Mn. В результате этого периферийная зона частиц ферромарганца обедняется марганцем, а медная фаза, в свою очередь, насыщается ним. С увеличением выдержки при температуре синтеза толщина периферийной переходной зоны растет и после достижения в локальных пограничных с частицей ферромарганца объемах предела растворимости марганца в медной фазе диффузия последнего из переходной зоны в медную фазу практически прекращается.

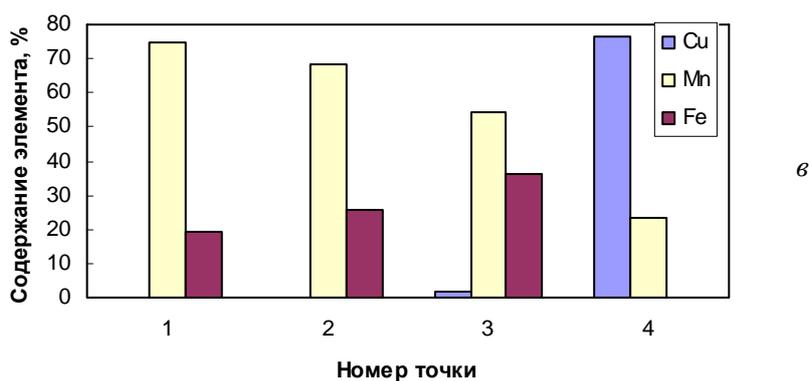
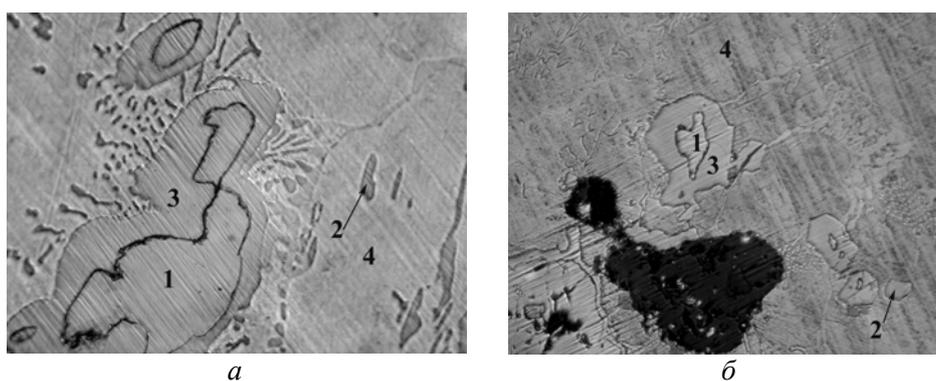


Рис. 2. Характерные зоны синтезированной при 1200 °С лигатуры (а, б) и содержание основных элементов в характерных точках шлифа (в).

Обращает на себя внимание тот факт, что в мелких частицах ферромарганца размером 1—5 мкм (частица 2, рис. 2, а, б) не наблюдается переходной зоны, а содержание марганца в них является промежуточным между его исходным содержанием в ферромарганце и содержанием в переходной зоне (рис. 2, в). Можно предположить, что вследствие высокой диффузионной подвижности при взаимной гетеродиффузии железа и марганца концентрация частиц ферромарганца выравнивается.

Полученная термическим синтезом пористая губка из лигатуры сплава системы Fe—Mn—Cu—C размалывается до фракции –50 мкм и используется в качестве легирующей добавки в порошковую шихту для изготовления высокопрочных спеченных изделий из сталей конструкционного назначения.

Выводы

Использование теории атомно-изоморфных взаимозамещений и анализа фундаментальных характеристик атомной структуры исходных компонентов совместно с термодинамическими данными по энтальпиям бинарных систем позволяет сделать априорные выводы о тенденциях изменений параметров кристаллической решетки и фазовых превращений в объеме зерна материала при термическом синтезе порошковой лигатуры. Это подтверждает потенциальную эффективность систем Fe—Mn—C в сочетании с медью для применения в качестве лигатурного сплава для легирования высокопрочных порошковых сплавов конструкционного назначения.

Результаты исследования взаимодействия компонентов порошков углеродистого ферромарганца и электролитической меди при ее нагреве в различных температурных условиях позволили предположить, что основной составляющей механизма их взаимодействия является экстракция марганца из периферийной зоны частиц ферромарганца расплавом меди.

1. *Dudrova E., Kabatova M., Bidulsky R., Wronski A. S.* Industrial processing, microstructure and mechanical properties of Fe—(2—4)Mn—(0,85)Mo—(0,3—0,7)C sintered steels // Powder metallurgy. — 2004. — 47, No. 2. — P. 181—190.
2. *Dudrova E., Kabatova M.* Microstructure, mechanical properties and fracture behaviour of manganese sintered steels // Deformation and Fracture in Structural PM Materials, DF PM 2002. — Vol. 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.* Экономнолегированные марганецсодержащие порошковые конструкционные стали. Составы, условия получения и свойства // Порошковая металлургия. — 2005. — № 3/4. — С. 25—31.
5. *Šalák A.* High-strength sintered manganese steel // Mod. Dev. Powd. Met. — 1981. — 13. — P. 183—201.
6. *Немошкаленко В. В., Алешин В. Г.* Электронная микроскопия кристаллов. — К.: Наук. думка, 1973.
7. *Грицишина Л. Н.* Микроскопическая теория додиаграммного выбора элементного состава нового материала на основе 3d-, 4d-, 5d-металлов. Ч. 1, 2 // Современные проблемы физического материаловедения. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 1999. — С. 76—91.

8. *Уськова Н. А., Грицишина Л. Н., Баглюк Г. А.* К проблеме компенсационного изоморфизма компонентов при формировании структур срастания между фазами эвтектических плазменно-напыленных покрытий // Электронная микроскопия и прочность материалов. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 2007. — Вып. 14. — С. 99—107.
9. *Баглюк Г. А., Грицишина Л. Н., Пятачук С. Г.* Применение параметров локальной когезии для интерпретации материаловедческих эффектов в порошковых материалах // Адгезия расплавов и пайка материалов. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 2007. — Вып. 40. — С. 33—45.
10. *Грицишина Л. Н.* К проблеме примесной инженерии // Современные проблемы физического материаловедения. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 2007. — Вып. 16. — С. 122—134.
11. *Uskova N. A., Baglyuk G. A., Grishchishyna L. N. et al.* A new approach to formation of an intergrowth structures the eutectic plasma-deposited phases for the signes charge load aero-constructions // First Internat. conf. “Materials and Coatings for Extreme Performances, Investigations, Applications, Ecologically Safe Technologies for Their Production and Utilitzarian”, 18—22 September 2008, Katsiveli-town, Crimea, Ukraine. — P. 88—89.
12. *Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ. — М.: Металлургия, 1970. — 366 с.
13. *Изюмов Ю. А., Сыромятников В. Н.* Фазовые переходы и симметрия кристаллов. — М.: Наука, 1984. — 248 с.