

Структура и свойства метастабильных псевдосплавов сталь – медь

М. Г. Латыпов, Е. В. Черепяхин, А. А. Шацов

Изучена связь между структурой и физико-механическими свойствами псевдосплавов никельмолибденовая сталь – медь. Определено, что более равномерная микроструктура после спекания, совмещенного с инфильтрацией, наблюдается у стали, где в качестве основного компонента применен железный порошок ПЖР 3.200.28, несмотря на то, что лучшими технологическими свойствами обладает сталь на основе порошка ASC 100.29. Пропитка медью изменяет химический состав поверхности образца в месте ее наложения, обедняя его никелем, в поверхностном слое наблюдается повышенное содержание меди.

Введение

Первое промышленное применение инфильтрованных медью порошковых сталей относится к началу второй половины XX века, но приемлемые механические свойства были получены только после разработки технологии пропитки из взаимных растворов [1, 2], исключающей эрозию поверхности. Это позволило уже в 80 гг. 10 % всей продукции порошковой металлургии (ПМ) в США инфильтровать медными сплавами [3], при этом объемы производства изделий из псевдосплавов постоянно росли. По комплексу механических и триботехнических свойств псевдосплавы все же уступали традиционным материалам [4]. Создание сталей, пропитанных медью и содержащих в своей структуре метастабильный аустенит, позволило повысить показатели прочности и износостойкости псевдосплавов сталь – медь [5 – 7], однако показатели вязкости и трещиностойкости оставались на невысоком уровне. Несколько повысить вязкость позволяла термическая обработка, включающая закалку, но ее применение не всегда оправдано, особенно в случаях, когда физические свойства компонентов, входящих в состав изделия, существенно различаются. В работе изучена связь между структурой и физико-механическими свойствами псевдосплавов никельмолибденовая сталь – медь.

Методика исследований

Структуру сталей исследовали металлографическим, микрорентгеноспектральным и рентгеновским методами. Прочность и пластичность определяли по ГОСТ 18227–85, трещиностойкость по ГОСТ 25.506–85 на образцах типа IV с предварительно нанесенной трещиной, ударную вязкость на образцах сечением 6×6 мм (расстояние между опорами 40 мм).

Фазовый состав исследовали рентгеновским методом (РФА) на дифрактометре ДРОН-3,0 в Co K_α -излучении. Объемное содержание фаз рассчитывали по данным интегральной интенсивности дифракционных линий (111) $\gamma\text{-Fe}$, (110) $\alpha\text{-Fe}$ и (111) фазы на основе меди в интервалах углов 2θ от 49 до 55°.

Химический анализ поверхности образцов проводили на спектрометре LECO SA – 2000 методом оптической эмиссионной спектрометрии, основанной на использовании источника спектра с тлеющим разрядом. Данный метод позволяет получить информацию о химическом составе с послойным разрешением. Применяли образцы в виде кольца с наружным диаметром 80 мм, толщиной стенки 12 мм и высотой 26 мм.

Концентрационную неоднородность определяли статистическим микрорентгеноспектральным методом, ее критерием служила стандартная характеристика — коэффициент вариации концентрации

элемента (V), равный отношению корня квадратного из дисперсии концентрации к ее среднему значению [8]. О величине V судили по данным 200 – 300 измерений для каждого значения коэффициента вариации концентрации.

Для прогнозирования концентрационной неоднородности использовали уравнение гомогенизации [9, 10]:

$$V = V_0 \exp \left\{ -b t c^{2/3} \left[\exp \left(-\frac{Q}{RT} \right) \right] \right\}, \quad (1)$$

где t и T — продолжительность и температура спекания, c — концентрация легирующего элемента в сплаве; V_0 , b , Q — коэффициенты, которые определяли методом наименьших квадратов (табл. 1). Коэффициент V_0 определяет, главным образом, начальную неоднородность распределения i -го элемента, b — зависит от формы, размеров частиц и предэкспоненциального множителя в температурной зависимости эффективного коэффициента диффузии, Q — эффективная энергия активации гомогенизации.

Таблица 1

Значения коэффициентов уравнения гомогенизации			
Инфильтрация медью	V_0	b , 1/ч	Q , Дж/(моль·град)
С инфильтрацией	0,24	3,44	78
Без инфильтрации	1,12	9,67	940

В качестве исходных материалов применяли железные порошки марок ПЖР3.200.28 и ASC 100.29, табл. 2. Легирующими добавками служили: порошок никеля карбонильного марки ПНК-ОТ4, порошок молибдена марки МП 4 по ТУ 48-19-316-80, коллоидально-графитовый препарат марки С-1. Для улучшения прессуемости в шихту добавляли стеарат цинка в количестве 0,8 масс. %.

Таблица 2

Химический состав и технологические свойства железных порошков марок ПЖР 3.200.28 и ASC 100. 29

Характеристика технологичности или содержание элемента	ПЖР 3.200.28	ASC 100. 29
Насыпная плотность, г/см ³	2,78	3,00
Текучесть, с	32	27
Прочность прессовок, МПа	23,4	29,8
Уплотняемость (при давлении), г/см ³	7,03 (700 МПа)	7,15 (600 МПа)
Углерод, %	0,04	0,013
Кремний, %	0,044	—
Марганец, %	0,109	—
Сера, %	0,02	—
Фосфор, %	0,02	—
Остальное, %	0,29	—
Кислород, %	—	0,13 – 0,17

Шихту смешивали 4 часа в смесителе со смещенной осью вращения. Прессование проводили при давлении 350 МПа. Перед спеканием медный инфильтрат размещали со стороны образца, совпадающей с плоскостью прессования.

Спекание проводили при температуре 1160°C в атмосфере диссоциированного аммиака, продолжительность процесса — 40 и 80 минут или в вакууме при температуре 1250°C в течение 60 и 120 минут.

Результаты исследований и их обсуждение

Химический анализ образцов из псевдосплава никельмолибденовая сталь – медь после спекания со стороны наложения медной пропитки, с противоположной стороны и сердцевины был проведен методом оптической эмиссионной спектрометрии на глубину до 25 мкм. Результаты представлены на рис. 1, 2 и в табл. 3.

Как видно из результатов химического анализа содержание меди на глубине несколько мкм в обоих случаях меньше, чем в последующих слоях.

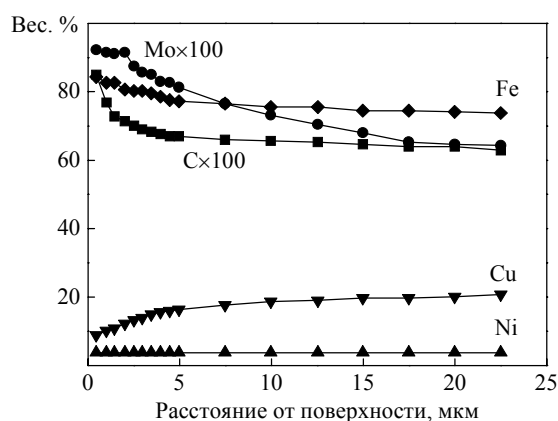


Рис. 1. Распределение химических элементов на поверхности с противоположной от наложения инфильтрата стороны.

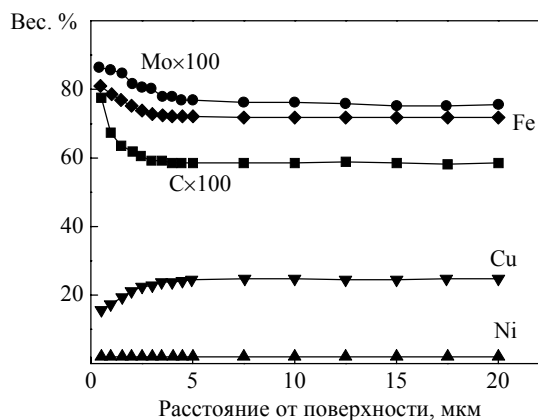


Рис. 2. Распределение химических элементов на поверхности со стороны наложения инфильтрата.

Таблица 3

Содержание основных компонентов в различных зонах псевдосплава никельмолибденовая сталь – медь

Место анализа	Химический состав, масс. %				
	Mo	Ni	C	Fe	Cu
Сердцевина	0,8	3,2	0,6	75,1	20,3
Со стороны наложения инфильтрата	0,8	2,3	0,6	71,6	24,7
Со стороны, противоположной от наложения инфильтрата	0,7	3,5	0,6	74,6	20,6

Примечание. Результаты указаны при глубине съемки с поверхности образца 10 – 25 мкм.

Это связано с высокой плотностью прессовок вблизи верхнего и нижнего пуансонов. Повышенная концентрация меди со стороны пропитки обусловлена относительно небольшой скоростью заполнения пор медью, поэтому инфильтрат не успевает равномерно перераспределиться (со стороны наложения пропитки содержание меди 24,7 %).

Концентрация никеля со стороны пропитки меньше (2,3 %). Это происходит из-за того, что никель образует неограниченные растворы с медью, растворяется и частично переносится с поверхности, через которую осуществляется пропитка. На противоположной стороне концентрация никеля практически равна его содержанию в сердцевине.

Избыточное количество углерода на поверхности (до 1 %) является следствием насыщения углеродом из атмосферы печи, а сопутствующие примеси кремний, марганец, сера и фосфор распределены в объеме образца относительно равномерно.

Показатели механических свойств образцов из псевдосплавов никельмолибденовая сталь – медь после однократного прессования и спекания в диссоциированном аммиаке при температуре 1160°C (табл.4), совмещенного с инфильтрацией медью, мало отличались от свойств образцов, полученных по технологии с двумя циклами уплотнения (исключение составляет твердость, которая у композиционных материалов заметно выше) [11]. Однако инфильтрация медью обеспечивает экономические преимущества

и позволяет получать сложные неразъемные конструкции на стадии спекания. Твердость со стороны наложения инфильтрата практически не отличалась от твердости сердцевины и твердости с противоположной стороны (32 – 36 HRC), хотя у непровитанных никельмолибденовых порошковых сталей содержание никеля в интервалах варьирования от 2,4 до 6 % существенно влияет на показатели механических свойств спеченных сталей и не влияет после термообработки [12]. Судя по всему, небольшое понижение содержания никеля компенсирует рост концентрации меди, а поскольку влияние меди и никеля на положение кривых распада переохлажденного аустенита во многом схоже, то и изменения механических свойств не обнаружено.

Повышение температуры спекания до 1250°C, совмещенного с пропиткой, приводило к понижению механических свойств и плотности вследствие ускорения испарения меди, поэтому проведение пропитки при температуре выше 1200°C нецелесообразно.

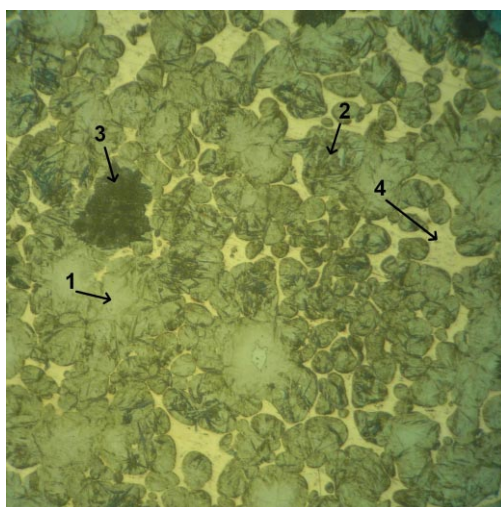
После спекания, совмещенного с инфильтрацией медью, в структуре псевдосплавов никель – молибденовая сталь – медь на основе железного порошка марки ПЖР 3.200.28 (рис. 3а), присутствуют области мартенсита и аустенита (плохо травящиеся наиболее светлые участки 1), реечного мартенсита (2), выроджденного перлита (темные участки, 3) и инфильтрат (4). На рис. 3б представлена микроструктура псевдосплава на основе железного порошка ASC 100.29. В структуре четко различаются области мартенсита и аустенита (слабо травящиеся наиболее светлые участки 1), реечного мартенсита (2), выроджденного перлита (темные участки 3), инфильтрат (4), отдельные включения цементита (5). В целом, при применении порошка ПЖР 3.200.28 микроструктура стали более равномерная, хотя лучшие технологические свойства имела шихта на основе порошка ASC. 100.29. Судя по полученным результатам меньшая уплотняемость обеспечивает более равномерное проникновение меди в сталь и способствует улучшению однородности структуры.

Таблица 4

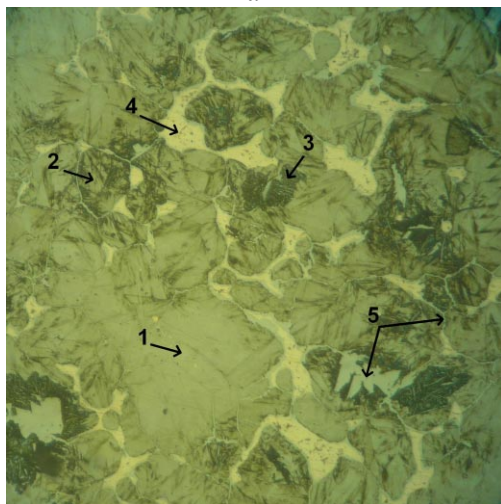
Механические свойства композитов после спекания

Химический состав, режим спекания	σ_B , МПа	δ , %	КС, кДж/м ²	K_{Ic} , МН/м ^{3/2}	ρ , т/м ³	П, %
1. ПК70Н4М + инф. Cu спекание 1160°C, 40 мин,	405	1,6	100	31	7,9	1,7
2. ПК70Н4М + инф. Cu спекание 1160°C, 80 мин	510	1,3	70	28	7,7	3,9
3. ПК70Н4М + инф. Cu спекание 1250°C, 60 мин	350	0,5	40	25	7,3	9
4. ПК70Н4М + инф. Cu спекание 1250°C, 120 мин	360	0,5	35	23	6,9	13
5. ПК70Н4М + инф. Cu спекание 1160°C, 40 мин	420	0,5	70	28	7,9	0,5

Примечание. Химические составы 1 – 4 — применяли железный порошок марки ПЖР 3.200.28; химический состав 5 — применяли железный порошок марки ASC 100.29.



а



б

Рис. 3. Микроструктура сталей после спекания, совмещенного с инфильтрацией, $\times 500$. ПК70Н4М на основе порошка ПЖР 3.200.28 (а); ПК70Н4М на основе ASC 100.29 (б).

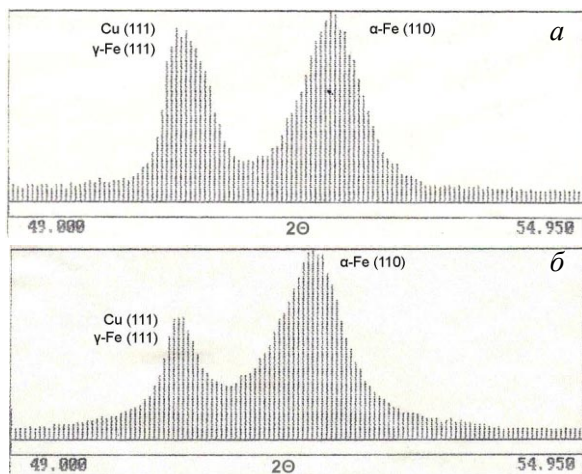


Рис. 4. Дифрактограммы стали: а – до разрушения, б – после разрушения.

В инфильтрированной меди стали РФА показал присутствие аустенита в количестве 20 – 30 % (точно определить количество остаточного аустенита составляет технические сложности из-за совпадения на рентгенограммах пиков меди и аустенита). При последующем нагружении аустенит практически полностью превращался в мартенсит деформации (рис. 4).

По мере повышения температуры и продолжительности спекания распределения компонентов асимптотически стремятся к логарифмически нормальному закону (табл. 5), и при значении критерия $n\omega^2 = \sim 0,09 - 0,10$ его можно считать логнормальным.

Таблица 5

Коэффициенты вариации концентрации V никеля и молибдена псевдосплава никельмолибденовая сталь – медь

Режим спекания	Коэффициент вариации концентрации		Значение критерия $n\omega^2$	
	Никель	Молибден	Никель	Молибден
1160°C, 40 мин	0,22/0,19	0,22	0,13	0,20
1160°C, 80 мин	0,13/0,14	0,15	0,11	0,21
1250°C, 60 мин	0,12/0,16	—	0,20	—
1250°C, 120 мин	0,11/0,11	—	0,10	—

Примечание. Коэффициент вариации концентрации определен для сталей на основе порошка ПЖР 3.200.28. В знаменателе указаны вычисленные значения коэффициента вариации концентрации никеля.

Ускорение гомогенизации при совмещении спекания и пропитки закономерно и обусловлено тем, что коэффициент диффузии в жидкости на 3 – 4 порядка больше, чем в твердой фазе. Количество жидкой фазы при спекании составляло примерно 15 – 20 %. Заметное улучшение однородности было в обоих случаях: и для компонента, образующего с медью неограниченные твердые растворы (никель), и для компонента, весьма незначительно растворимого в меди (молибден).

После подстановки коэффициентов V_0 , b , Q в уравнение (1) рассчитаны значения V , которые находятся в доверительных интервалах экспериментальных данных (табл. 5, знаменатель). Полученные значения энергии активации гомогенизации хорошо согласуются с данными для трипсталей на основе технических порошков железа с добавками различных типов порошка никеля ($Q \sim 1$ кДж/(моль·град.)) [13] и псевдосплавов хромоникелевая сталь – медь ($Q \sim 50 - 80$ Дж/(моль·град.) [14, 15].

Таким образом, основная причина улучшения гомогенности сталей при спекании в присутствии

жидкой фазы — уменьшение примерно на порядок энергии активации гомогенизации.

Выводы

1. Более равномерная микроструктура после спекания, совмещенного с инфильтрацией, наблюдается у стали, где в качестве основного компонента применен железный порошок ПЖР 3.200.28, несмотря на то, что лучшими технологическими свойствами обладает сталь на основе порошка ASC 100.29.

2. Пропитка медью изменяет химический состав поверхности образца в месте ее наложения, обедняя его никелем, в поверхностном слое наблюдается повышенное содержание меди. Химический состав поверхности, противоположной от места наложения пропитки, соответствует химическому составу сердцевины. Отличия химического состава различных поверхностей образцов инфильтрированных медью никельмолибденовых сталей оказывают слабое влияние на механические свойства.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия развитию малых предприятий в научно-технической сфере, проект № 5589.

Литература

1. Теодорович О.К., Францевич И.Н. Роль диффузионных процессов в формировании металлокерамического железомедного сплава. Порошковая металлургия, 1961, №6, с. 35 – 43.
2. Kamura T. and Hamamoto H. Strengthening of Iron Powder Compacts by Infiltration, Published in: Modern developments in Powder Metallurgy, 1973, p.135 – 147.
3. Svilar M., Berry D., Klar E./High impact strength copper infiltrated PM Steels. Metall Powder Report, 1987, no. 4, p. 278 – 282.
4. Баглюк Г.А., Позняк Л.А. Порошковые износостойкие материалы на основе железа. I. Материалы полученные спеканием и пропиткой. Порошковая металлургия, 2001, №1/2, с. 44 – 53.
5. Шацов А.А., Смышляева Т.В. Инфильтрированные медью карбидостали со структурно-неустойчивой матрицей. Трение и износ, 1998, т. 19, № 1, с. 109 – 115.
6. Шацов А.А. Оптимизация состава и режимов термообработки композиционного материала сталь – медь. Известия вузов. Цветная металлургия, 1998, № 5, с. 52 – 56.
7. Анциферов В.Н., Смышляева Т.В., Шацов А.А. Фрикционные материалы с метастабильной структурой. Трение и износ, 2000, т.21, № 1, с. 89 – 95.
8. Анциферов В.Н., Масленников Н.Н., Пещеренко С.Н., Рабинович А.И. Определение химической неоднородности распределения элементов в порошковых материалах. Порошковая металлургия, 1982, № 2, с. 63 – 66.
9. Анциферов В.Н., Пещеренко С.Н. Гомогенизация концентрационно-неоднородных материалов. Физика металлов и металловедение, 1985, т. 59, № 3, с. 539 – 549.
10. Анциферов В.Н., Пещеренко С.Н., Курилов П.Г. Взаимная диффузия и гомогенизация в порошковых материалах. М.: Металлургия, 1988, 152 с.
11. Шацов А.А. Низколегированные порошковые трипстали. Порошковая металлургия, 2004, № 1, 2, с. 32 – 41.
12. Gething B.A., Heaney D.F., Koss D.A., Mueller T.J. The effect of nickel on the mechanical behavior of molybdenum P/M steels. Mater. Sci. and Eng.A. 2005. 390, № 1 – 2, с. 19 – 26.
13. Шацов А.А., Латыпов М.Г. Метод оценки концентрационной неоднородности порошковых трипсталей. Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2001, № 12, с. 28 – 31.
14. Анциферов В.Н., Шацов А.А., Смышляева Т.В. Трансформация поверхности псевдосплавов сталь-медь при контакте с абразивом. Физика и химия обработки материалов, 1997, № 2, с. 79 – 88.
15. Анциферов В.Н., Масленников Н.Н., Шацов А.А., Смышляева Т.В. Порошковая сталь со структурой метастабильного аустенита. Порошковая металлургия, 1994, № 3 – 4, с. 42 – 47.

Латыпов Михаил Георгиевич — ООО “МАС–Композит”, кандидат технических наук. Специалист в области металловедения и порошковой металлургии.

Черепяхин Евгений Васильевич — ООО “МАС–Композит”, магистр, инженер-технолог. Специалист в области металловедения и порошковой металлургии.

Шацов Александр Аронович — Пермский государственный технический университет (г. Пермь), доктор технических наук, профессор. Специалист в области металловедения и порошковой металлургии.