



УДК 621.762; 621.793
DOI: 10.21122/1683-6065-2018-4-127-132

Поступила 08.11.2018
Received 08.11.2018

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СПЕКАНИИ ДИФФУЗИОННО-ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДНЫХ ВОЛОКОН ЦИНКОМ

В. Г. ЩЕРБАКОВ, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь, пр. Независимости 65. E-mail: slava1212@tut.by, vg.stcherbakov@bntu.by

В работе изучены особенности структурообразования при спекании диффузионно-легированных медных волокон цинком в подвижной порошковой насыщающей среде. Установлено, что при диффузионном насыщении медного волокна цинком на поверхности волокна формируются диффузионные слои с пониженной температурой плавления. Наличие на поверхности каждого отдельного волокна диффузионного высокоцинкового слоя способствует снижению усилий нагружения при прессовании и температуры спекания при изготовлении пористых фильтрующих материалов.

Ключевые слова. Диффузионное легирование цинком, медное волокно, спекание, пористый фильтрующий материал.

Для цитирования. Щербаков, В. Г. Особенности структурообразования при спекании диффузионно-легированных медных волокон цинком / В. Г. Щербаков // *Литье и металлургия*. 2018. № 4. С. 127–132. DOI: 10.21122/1683-6065-2018-4-127-132.

SOME ASPECTS OF STRUCTURE FORMATION IN SINTERING PROCESS BETWEEN CUPRUM FIBERS AND Zn

V. G. SHCHERBAKOU, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosti ave., E-mail: slava1212@tut.by, vg.stcherbakov@bntu.by

The article reveals some aspects of structure formation between cuprum fibers and Zn in fluidized powder mixture. It was established that diffusion saturation of cuprum fibers with Zn leads to formation of diffusion layer with decreased melting temperature. The presence of high concentrated Zn zones on the top of the each separate fiber results in improved compactability and sintering temperature in that of high importance in production of porous filter materials.

Keywords. Diffusion alloying with Zn, cuprum fiber, sintering, porous filter material.

For citation. Shcherbakou V. G. Some aspects of structure formation in sintering process between cuprum fibers and Zn. *Foundry production and metallurgy*, 2018, no. 4, pp. 127–132. DOI: 10.21122/1683-6065-2018-4-127-132.

Введение

Несмотря на распространение в порошковой металлургии [1–7] металлических материалов в виде порошков и стружки для получения пористых фильтрующих материалов прессованием и последующим спеканием, использование медных волокон находит лишь ограниченное применение. Известно [8] применение диффузионно- и гомогенно легированных порошков при прессовании, где достигается высокая плотность (не ниже $7,2 \text{ г/см}^3$), что в сочетании с применением легированных стальных порошков и многоштампового прессового оборудования позволяет получать высокопрочные изделия автотракторной и другой техники.

В работе [9] исследовали структурные и гидродинамические свойства экспериментальных образцов из медных волокон. Проведенные исследования показывают возможность изготовления пористых фильтрующих материалов различных размеров и форм из металлических волокон на основе меди.

Авторами [10] проведен анализ зависимостей структурных и гидродинамических свойств пористых фильтрующих материалов, полученных из медных отходов, и показана возможность варьирования пористостью от 20 до 60%. Максимальный размер пор в пористых фильтрующих материалах составляет 30–310 мкм, а среднее значение варьируется от 10 до 100 мкм с коэффициентом проницаемости от 1 до 150 мкм^2 , что, в конечном итоге, позволяет создавать фильтрующие материалы с требуемыми эксплуатационными характеристиками.

В работе [11] авторы исследовали возможность создания истираемого уплотнительного материала из металлических волокон с высокими эксплуатационными свойствами. В качестве исходного материала для истираемого уплотнения авторы предлагают использовать дискретные волокна из медных сплавов. Результаты проведенных исследований показали, что материал из дискретных волокон медного сплава является перспективным в качестве уплотнения радиальных зазоров компрессора газотурбинного двигателя и по всем исследованным свойствам заметно превосходит существующие «совместимые с титановыми лопатками» уплотнения.

Анализ технологичности медного волокна выявил некоторые недостатки: высокие усилия нагружения при прессовании и высокие температуры спекания. Наиболее простым способом получения пористых фильтрующих материалов является статическое прессование в жестких формах с последующим спеканием. Таким образом, для повышения технологичности медного волокна необходимо повысить пластичность при прессовании и снизить температуру плавления при спекании.

Повышение технологичности медного волокна (повышение пластичности при прессовании и температуры плавления при спекании) можно реализовать за счет предварительного диффузионного легирования цинком. Данная обработка сформирует на каждом отдельном волокне диффузионный слой с переменной концентрацией цинка, обладающий высокой пластичностью и меньшей температурой плавления.

Цель данной работы заключалась в исследовании особенностей диффузионного насыщения медного волокна цинком и последующего спекания при формировании пористых фильтрующих материалов.

Материалы и методика исследований

Для исследований были выбраны медные кабельные отходы фракцией 0,315–0,4 мм. Диаметр волокон и их длина составляли 0,1–0,4 и 2–10 мм. Диффузионное легирование (цинкование) выполняли в электрической вращающейся печи [12]. Температура и время обработки составляли 420 ± 10 °С и 30 мин. Концентрация насыщающей смеси составляла 5, 10, 20, 30, 40 и 50% от массы волокон. Прессование ДЛ волокон осуществляли на испытательной машине 1195 (фирма «Instron», Англия) с давлениями прессования от 140–210 до 280–350 МПа с последующим спеканием образцов в атмосфере эндогаза при температуре спекания от 860 до 1020 °С. Время выдержки образцов в печи 1,5 ч.

Исследование термодиффузионного цинкования медных волокон в подвижной порошковой насыщающей среде. Анализ микроструктуры медного волокна после диффузионного цинкования в подвижной порошковой насыщающей среде (табл. 1) выявил наличие диффузионных слоев различной толщины и структуры (рис. 1) с разными значениями микротвердости по сечению медного волокна (рис. 2).

Таблица 1. Температурно-временные параметры диффузионного легирования цинком медного волокна

Номер режима	Состав смеси, мас.%
1	95% Cu + 5% Zn
2	90% Cu + 10% Zn
3	80% Cu + 20% Zn
4	70% Cu + 30% Zn
5	60% Cu + 40% Zn
6	50% Cu + 50% Zn

Литературные данные по твердости диффузионных слоев после цинкования меди отсутствуют, однако можно утверждать, что твердость будет коррелировать с данными по твердости сплавов системы Cu–Zn.

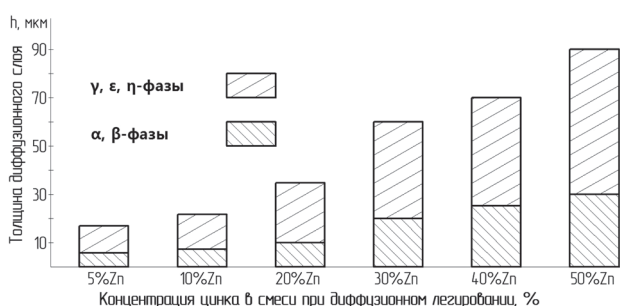


Рис. 1. Толщина и распределение диффузионных зон в медном волокне после цинкования

С повышением концентрации цинка в твердом растворе меди в интервале 0–35 мас.% твердость составляет 450–70 HV. В интервале 35–50% мас.% твердость возрастает до 85–110 HV и с повышением концентрации цинка в сплаве продолжает увеличиваться. Предел прочности и относительное удлинение в медных сплавах также зависят от концентрации цинка в сплаве. С увеличением цинка в сплаве с 0 до 35% относительное удлинение в сплавах возрастает с 40 до 60%, а затем резко снижается до 5–20% за счет образования хрупкой высокоцинковой фазы в сплаве.

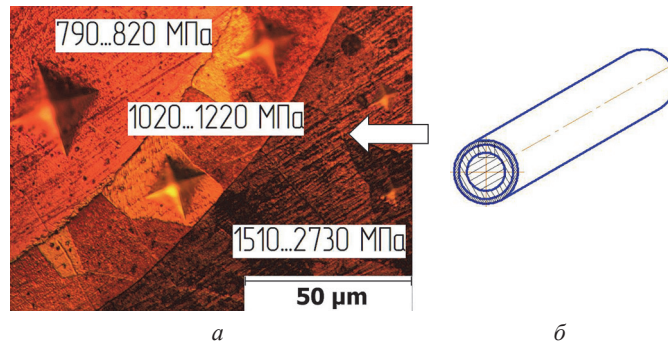


Рис. 2. Микроструктура (а) и микротвердость ДЛ медного волокна (б)

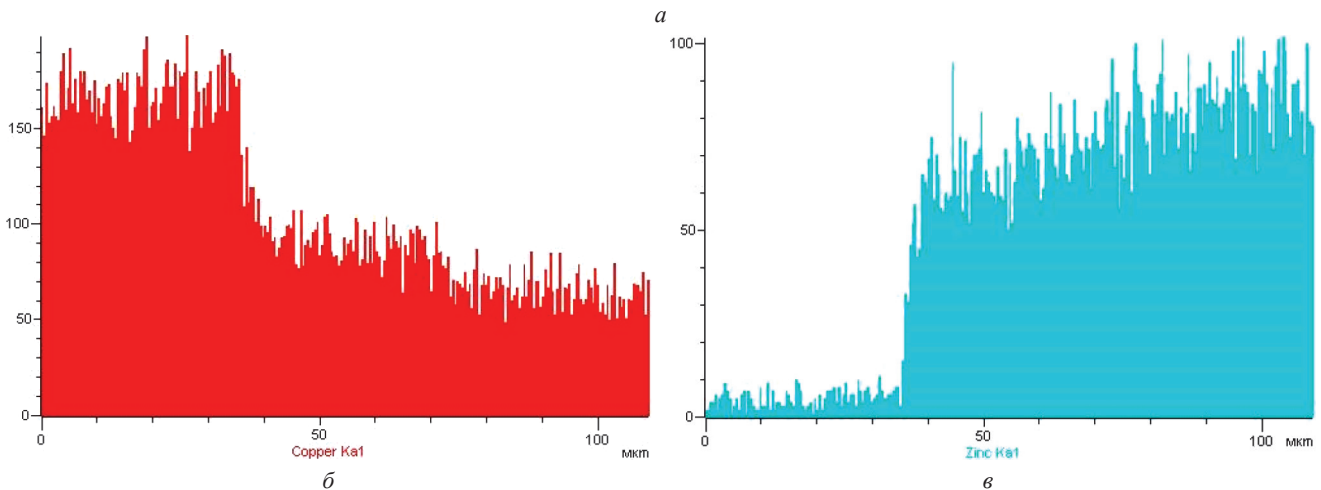
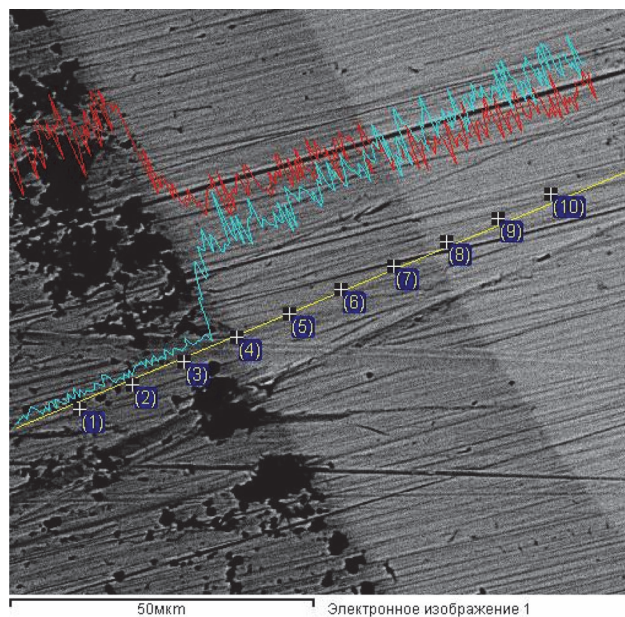


Рис. 3. Микроструктура (а) и распределение меди (б) и цинка (в) в ДЛ медном волокне

Предел прочности в сплавах системы Cu–Zn повышается при увеличении концентрации цинка с 0 до 45% от 200 до 420 МПа, а затем резко снижается до 5–100 МПа за счет образования в сплавах хрупких соединений на основе цинка.

На поверхности медного волокна образуется светлый слой с твердостью 1510–2730 МПа, являющийся слоистой смесью γ -, ε - и η -фаз, различной концентрации. Концентрация цинка в слое составляет 58,75–62,31% (рис. 3). Образование данных фаз на поверхности медных волокон при ДЛ во вращающемся контейнере обусловливается градиентом концентраций цинка на поверхности медного волокна при термодиффузионной обработке. Слой желтого цвета, расположенный между медной основой и светлым слоем, представляет собой твердый раствор цинка в меди переменной концентрации (36,05–48,31%)

с микротвердостью 1020–1220 МПа. Микротвердость медной основы составляет 790–820 МПа, что согласуется с данными по микротвердости отожженной меди [13–17].

Во всех обработанных медных волокнах диффузионный слой состоит из двух зон. Нижняя зона диффузионного слоя, сформированная на поверхности медной основы, является твердым раствором цинка в меди с переменной концентрацией Zn, равной 36,05–48,31%. Данный слой обладает прочностью 200–300 МПа и пластичностью, равной 40–60%. Верхняя зона диффузионного слоя представляет собой слоистую смесь из β -, γ -, ε - и η -фаз с концентрацией цинка 58,75–62,21%. Образование данных фаз на поверхности медных волокон при термодиффузионном цинковании приводит к снижению прочности волокна до 70–120 МПа и пластичности до 5–10%, так как формируются упорядоченные фазы, в том числе и твердые растворы, характеризующиеся повышенной хрупкостью [14, 15]. Пористость диффузионных слоев при ДЛ с минимальной концентрацией цинка составляет 1–2% и постепенно возрастает до 4–7% с увеличением концентрации цинка. Рост пористости диффузионного слоя при насыщении с концентрацией цинка в смеси 30–50% происходит за счет повышения концентрации насыщающего элемента и одновременной микропластической деформацией отдельных поверхностных участков медного волокна во время обработки, а также различием в парциальных коэффициентах взаимной диффузии, приводящее к образованию избыточных вакансий и поглощением их внутренними неоднородностями сплава.

Особенности структурообразования при спекании диффузионно-легированных медных волокон. Установлено отсутствие спекания медного волокна после термодиффузионного цинкования с 40% Zn в смеси при температуре 850 °С. При незначительном механическом воздействии спеченные волокна легко отделяются друг от друга (рис. 4, б). Нагрев до температур 900–950 °С и выдержка в течение 1 ч приводит к полному расплавлению диффузионно-оцинкованного медного волокна (рис. 4, в, з).

Анализ микроструктуры ДЛ медных волокон выявил наличие центральных областей с сохранившейся исходной медной структурой (рис. 5) за счет незавершенных диффузионных процессов в волокне в процессе выдержки при температуре 850 °С с минимальной микротвердостью 500–550 МПа.

Сравнение с исходной микроструктурой и распределением цинка по сечению волокном (см. рис. 3) свидетельствует о том, что при нагреве до 850 °С и выдержке в течение 1 ч в диффузионно-легирован-



Рис. 4. Спексаемость медных волокон с 40%Zn (а) при 850 °С (б), 900 °С (в) и 950 °С (з)

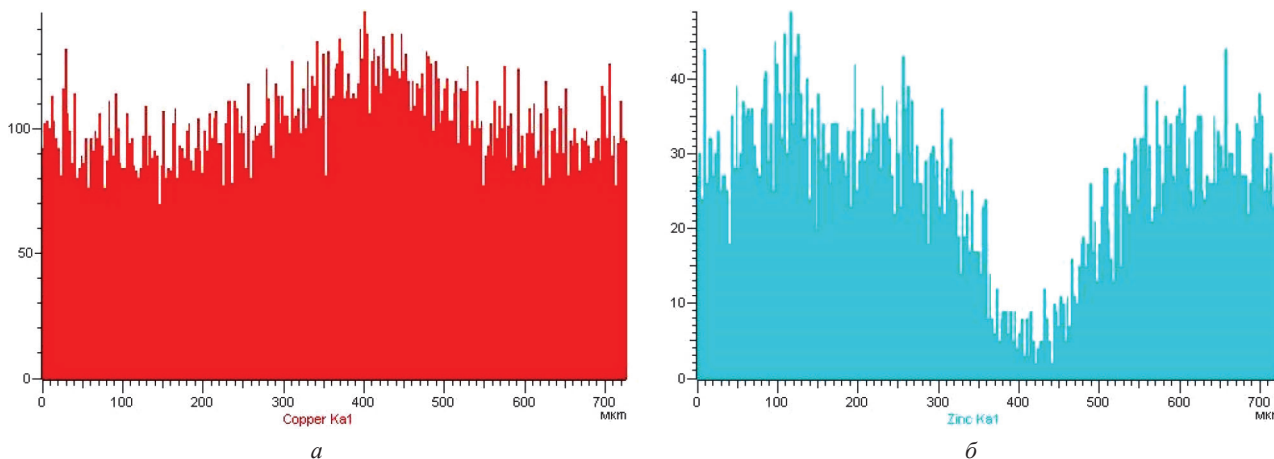


Рис. 5. Распределение меди (а) и цинка (б) в ДЛ медном волокне

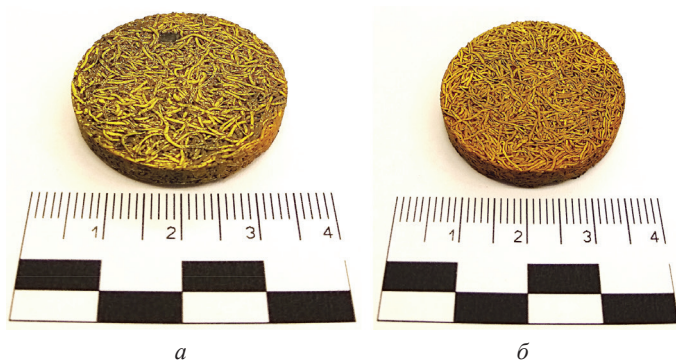


Рис. 6. Пористый фильтрующий материал из ДЛ медных волокон с 10 мас.% Zn (а) и 20 мас.% Zn (б)

волокон и расположенных между ними легкоплавких соединений на основе цинка. У данных фильтрующих материалов сквозная пористость отсутствует либо является закрытой, что приводит к невозможности дальнейшего использования данного материала по назначению.

После спекания ДЛ медных волокон, обработанных с концентрацией 10–20 мас.% цинка в смеси, получают характерные пористые фильтрующие материалы со сквозной пористостью (рис. 6). Сквозная пористость пористых фильтрующих материалов из диффузионно-легированного медного волокна, обработанного с концентрацией цинка в интервале 10–20 мас.%, составляет 30–40%.

Установлено, что для получения пористых фильтрующих материалов из отходов медных волокон со сквозной пористостью, равной 30–40%, необходимо диффузионное легирование медных волокон осуществлять при концентрации цинка в интервале 5–25 мас.% от массы обрабатываемого медного волокна. При данной концентрации цинка при обработке на поверхности медных волокон образуются слой α -твердого раствора цинка в меди с высокой пластичностью толщиной 15–30 мкм и прослойка (7–15 мкм) высокоцинковых соединений с пониженной температурой плавления. При исследовании пресования и последующего спекания медных волокон, предварительно подвергнутых термодиффузионному цинкованию с концентрацией цинка в смеси 10–20 мас.%, установлено, что при сохранении сквозной пористости фильтрующего материала в интервале 30–40% удалось снизить давление пресования с 20–25 до 10–15 т (на 50–60%) и понизить температуру спекания с 1020 до 860 °С (на 15%).

Выводы

Исследовано диффузионное легирование (цинкование) медных волокон в подвижной порошковой насыщающей среде. При всех режимах насыщения на медном волокне формируются диффузионные слои различной толщины с микротвердостью 1100–3350 МПа. Нижняя зона диффузионного слоя, сформированная на поверхности медной основы, является твердым раствором цинка в меди с переменной концентрацией Zn, равной 36,05–48,31 мас.%, с прочностью 200–300 МПа и пластичностью 40–60%. Верхняя зона диффузионного слоя является смесью из β -, γ -, ε - и η -фаз с концентрацией цинка 58,75–62,21 мас.%. Установлено, что при диффузионном легировании с концентрацией цинка в интервале 5–50 мас.% от массы медного волокна при температурах насыщения 420 ± 10 °С и продолжительности обработки 30 мин формируются диффузионные слои толщиной от 15–100 мкм с пластичностью 30–50% и температурой плавления 850–1050 °С. Установлено, что для получения спеканием пористых фильтрующих материалов из отходов медных волокон со сквозной пористостью, равной 30–40%, необходимо диффузионное легирование медных волокон проводить в интервалах концентраций цинка 5–25 мас.%. Термодиффузионное цинкование по описанным выше режимам приводит к формированию на поверхности медного волокна α -твердого раствора цинка в меди с пластичностью 30–40%, толщиной 15–30 мкм и прослойкой толщиной 7–15 мкм высокоцинковых соединений с пониженной температурой плавления. Наличие диффузионного цинкового слоя на поверхности медного волокна позволяет снизить давление пресования на 50–60% (с 20–25 до 10–15 т) и понизить температуру спекания на 15% (с 1020 до 860 °С).

ЛИТЕРАТУРА

1. Борок Б. А., Ольхов И. И. Порошковая металлургия. М.: Металлургиздат, 1948. 144 с.
2. Джонс В. Д. Основы порошковой металлургии. Прессование и спекание. М.: Мир, 1965. 403 с.

3. Джонс В. Д. Основы порошковой металлургии. Свойства и применение порошковых материалов. М.: Мир, 1965. 390 с.
4. Порошковая металлургия и напыленные покрытия: Учеб. для вузов / В. Н. Анциферов, Г. В. Бобров, Л. К. Дружинин и др. М.: Металлургия, 1987, 792 с.
5. Порошковые материалы на основе железа и меди. Атлас структур / П. А. Витязь [и др.]. Минск: Беларуская навука, 2008. 155 с.
6. Очистка и регенерация смазочных материалов в условиях сельскохозяйственного производства / В. М. Капцевич [и др.]. Минск: БГАТУ, 2007. 232 с.
7. Новые фильтрующие материалы и перспективы их применения / В. М. Капцевич [и др.]. Минск: БГАТУ, 2008. 232 с.
8. Горохов В. М. Состояние и перспективы работ по тепловому прессованию металлических порошков в Республике Беларусь / В. М. Горохов, Е. В. Звонарев // Конструкции из композиционных материалов. 2006. № 4. С. 65–69.
9. Маршина Е. А. Исследование структурных и гидродинамических свойств пористых волокнистых материалов из медных волокон / Е. А. Маршина, В. А. Вольский // Новые материалы и технологии их обработки: IX Республ. студ. науч.-техн. конф., 23–25 апреля 2008 г. Минск: УП «Технопарк БНТУ «Метолит», 2008. С. 145–146.
10. Капцевич В. М. Взаимосвязь структурных и гидродинамических свойств пористых волоконных материалов из медных отходов / В. М. Капцевич, Р. А. Кусин, В. К. Корнеева, Д. И. Кривальцевич, И. В. Закревский, П. С. Чугаев, В. В. Самкевич // Материалы докл. Междунар. симпозиума «Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка». В 2-х ч. Ч. 1, 23–25 марта 2011 г. Минск, 2011. С. 141–145.
11. Мигунов В. П. Истираемый уплотнительный материал на основе волокон из медных сплавов / В. П. Мигунов, Д. П. Фарафонов, М. Л. Деговец // Тр. ВИАМ. 2014. № 9. С. 4.
12. Вращающаяся электрическая печь для химико-термической обработки сыпучего материала: пат. ВУ 15412 / В. М. Константинов, О. П. Штемпель, В. Г. Щербakov. Опубл. 28.02.12.
13. Сучков Д. И. Медь и ее сплавы / Д. И. Сучков. М.: Металлургия, 1967. 248 с.
14. Гуляев А. П. Материаловедение / А. П. Гуляев. М.: Металлургия, 1986. 544 с.
15. Арзамасов Б. Н. Материаловедение / Б. Н. Арзамасов [и др.]. М.: Машиностроение, 1986. 384 с.
16. Лахтин Ю. М. Материаловедение / Ю. М. Лахтин, В. П. Леонтьева. М.: Машиностроение, 1990. 528 с.
17. Жарский И. М. Материаловедение / И. М. Жарский [и др.]. Мн.: Выш. шк., 2015. 557 с.

REFERENCES

1. Borok B. A., Oľ'hov I. I. *Poroshkovaja metallurgija* [Powder metallurgy]. Moscow, Metallurgizdat Publ., 1948. 144 p.
2. Dzhons V. D. *Osnovy poroshkovej metallurgii. Pressovanie i spekanie*. [Basics of powder metallurgy. Pressing and sintering]. Moscow, Mir Publ., 1965. 403 p.
3. Dzhons V. D. *Osnovy poroshkovej metallurgii. Svojstva i primenenie poroshkovyh materialov* [Basics of powder metallurgy. Properties and use of powder materials]. Moscow, Mir Publ., 1965. 390 p.
4. Anciferov V. N., Bobrov G. V., Druzhinin L. K. and other. *Poroshkovaja metallurgija i napylennye pokrytija: Uchebnik dlja vuzov* [Powder metallurgy and sprayed coatings: A textbook for universities]. Moscow, Metallurgija Publ., 1987. 792 p.
5. Vityaz P. A. et al. *Poroshkovye materialy na osnove zheleza i medi. Atlas struktur* [Iron and copper base powder materials. Atlas of structures]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2008. 155 p.
6. Kapcevic V. M. et al. *Novye fil'trujushhie materialy i perspektivy ih primenenija* [New filter materials and prospects for their use]. Minsk, BGATU Publ., 2008. 232 p.
7. Kapcevic V. M. et al. *Novye fil'trujushhie materialy i perspektivy ih primenenija* [New filter materials and prospects for their use]. Minsk, BGATU Publ., 2008. 232 p.
8. Gorohov V. M., Zvonarev E. V. *Sostojanie i perspektivy rabot po teplovomu pressovaniju metallicheskih poroshkov v Respublike Belarus'* [The state and prospects of work on thermal pressing of metal powders in the Republic of Belarus]. *Konstrukcii iz kompozicionnyh materialov = Constructions of composite materials*, 2006, no. 4, pp. 65–69.
9. Marshina E. A., Vol'skij V. A. *Issledovanie strukturnyh i gidrodinamicheskikh svojstv poristyh voloknistyh materialov iz mednyh volokon* [Study of the structural and hydrodynamic properties of porous fibrous materials from copper fibers]. *Novye materialy i tehnologii ih obrabotki: IX Respublikanskaja studencheskaja nauchno-tehnicheskaja konferencija*, 23–25 april 2008. Minsk, UP «Tehnopark BNTU «Metolit», 2008, pp. 145–146.
10. Kapcevic V. M., Kusin R. A., Korneeva V. K., Krival'cevich D. I., Zakrevskij I. V., Chugaev P. S., Samkevic V. V. *Vzaimosvjaz' strukturnyh i gidrodinamicheskikh svojstv poristyh voloknovyh materialov iz mednyh othodov* [Interrelation of structural and hydrodynamic properties of porous fiber materials from copper waste]. *Materialy dokladov Mezhdunar. simp. Inzhenerija poverhnosti. Novye poroshkovye kompozicionnye materialy. Svarka*. Ch. 1, 23–25 march 2011, Minsk, 2011, pp. 141–145.
11. Migunov V. P., Farafonov D. P., Degovec M. L. *Istiraemij uplotnitel'nyj material na osnove volokon iz mednyh splavov* [Abradable sealing material based on copper alloy fibers]. *Trudy VIAM = Proc. VIAM*, 2014, no. 9, p. 4.
12. Konstantinov V. M., Shtempel' O. P., Shherbakov V. G. *Vrashhajushhajasja jelektricheskaja pech' dlja himiko-termicheskoj obrabotki sypučego materiala* [Rotating electric furnace for chemical and heat treatment of bulk material]. Patent BY, no. 15412, 2012.
13. Sучков Д. И. *Med' i ee splavy* [Copper and its alloys]. Moscow, Metallurgija Publ., 1967, 248 p.
14. Guljaev A. P. *Materialovedenie* [Materials Science]. Moscow, Metallurgija Publ., 1986, 544 p.
15. Arzamasov B. N. et al. *Materialovedenie* [Materials Science]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1986, 384 p.
16. Lahtin Ju. M., Leont'eva V. P. *Materialovedenie* [Materials Science]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1990, 528 p.
17. Zharskij I. M. et al. *Materialovedenie* [Materials Science]. Minsk, Vyshjeshaja shkola Publ., 2015, 557 p.