

ПАШКОВ АЛЕКСЕЙ ИГОРЕВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ
СИСТЕМЫ Cu - Mn – Ni МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ДЛЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПАЙКИ

Специальность 05.16.04. – «Литейное производство»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2009

Работа выполнена на кафедре «Технологии литейных процессов»

Национального исследовательского технологического университета «МИСиС»

Научный руководитель

кандидат технических наук, профессор С.П. Герасимов

Официальные оппоненты:

доктор технических наук Беляев Игорь Васильевич

кандидат технических наук Шейн Юрий Федорович

Ведущая организация ОАО (АК) «РУБИН»

Защита состоится 24 декабря 2009 г. на заседании диссертационного совета Д.212.132.02 при Национальном исследовательском технологическом университете «Московский институт стали и сплавов» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.6, ауд. _____

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского технологического университета «Московский институт стали и сплавов».

Автореферат разослан « » _____ 2009 года

Ученый секретарь

диссертационного совета Д.212.132.02

доктор технических наук, профессор

Семин А.Е.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Для соединения с помощью пайки изделий, работающих под высокими нагрузками, при повышенных температурах, в коррозионно-активных средах, в качестве припоев применяют специальные сплавы на основе системы Cu-Mn-Ni (до 30% Mn, до 20% Ni). Сплавы этой группы отличаются уникальными механическими свойствами (высокая прочность от криогенных температур до 600°C, высокая ударная вязкость и др.), однако, в литературе отсутствуют данные о технологии получения этих сплавов, их кристаллизации и зависимости свойств от химического состава. Сплавы припоев характеризуются малым интервалом солидус - ликвидус, поэтому, представляет научный и практический интерес исследование на диаграмме состояния Cu-Mn-Ni области сплавов с минимальным интервалом кристаллизации.

Обычно припои системы Cu-Mn-Ni используются в виде заготовок – закладных элементов в форме колец, дисков и других видов высеки из проката. Практически отсутствуют сведения о применении этих сплавов в виде проволоки. Трудности приготовления этих сплавов обусловлены: с одной стороны, сложностью плавки из-за угара Mn и нестабильности химического состава; с другой стороны, сложностью обработки слитков давлением. Поэтому, изготовление закладных элементов из этих сплавов сопряжено с большим количеством отходов (более 20%) и требует многочисленных технологических переделов.

Одним из возможных путей снижения трудоемкости изготовления закладных элементов являются методы порошковой металлургии, т.е. изготовление закладных элементов непосредственно из порошков. В качестве метода получения порошков сплавов рассматривается метод механического легирования, заключающийся в получении шихты из порошков исходных компонентов (Cu, Mn, Ni), которая по характеру плавления, растекаемости, заполнению капиллярного зазора и последующей кристаллизации соответствует материалу, полученному традиционным способом (литье слитка, обработка давлением, вырубка закладных элементов).

В литературе нет информации о применении механического легирования для получения сплавов системы Cu – Mn - Ni. Поэтому разработка новых сплавов невозможна без проведения комплексного исследования их структуры и свойств на разных этапах приготовления и сравнительных испытаний материалов, полученных альтернативными способами.

Таким образом, задача разработки технологии получения сплавов Cu – Mn – Ni находится на стыке литья и порошковой металлургии и является актуальной.

Целью работы является исследование и разработка технологии изготовления сплавов системы Cu – Mn – Ni, применяемых в качестве припоев, с использованием механического легирования, изготовления из них заготовок различной формы с минимизацией отходов.

Для достижения этой цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Экспериментально и теоретически исследовать область диаграммы состояния Cu – Mn – Ni со сплавами, обладающими минимальными интервалами кристаллизации;
2. Исследовать влияние химического состава на структуру и свойства сплавов системы Cu – Mn – Ni (до 30% Mn, до 20 % Ni), используемых в качестве высокотемпературных припоев;
3. Разработать технологию получения сплавов системы Cu – Mn – Ni методом механического легирования с последующим изготовлением закладных элементов;
4. Исследовать свойства сплавов, полученных механическим легированием в сравнении со свойствами сплавов, приготовленных методами литья (характер плавления, растекание, заполнение капилляров, кристаллизация);
5. Доказать возможность применения припоев, изготовленных методом механического легирования.

Научная новизна

1. Доказано существование на диаграмме состояния Cu-Mn-Ni линии, соответствующей сплавам с нулевым интервалом кристаллизации в интервале концентраций (от 35 % до 44 % Mn, от 0 % до 15 % Ni). Выявлена количественная зависимость свойств сплавов (от 18,5 % до 28,5 % Mn, от 4 % до 14 % Ni) в области этой линии от их химического состава;
2. Предложен, опробован и реализован метод механического легирования, как способ подготовки шихты для получения сплавов припоев системы Cu-Mn-Ni, в том числе содержащих тугоплавкие, легкоокисляющиеся компоненты (Mn, Cr, Zr);
3. Разработана методика исследования поведения жидких расплавов, основанная на визуальном наблюдении и измерении скорости протекания конкурирующих процессов образования сплава и затекания его в капиллярный зазор. Она позволяет выбрать оптимальные режимы механического легирования, а так же оценить чистоту сплава и ее влияние на процесс пайки.

Практическая ценность

В лабораторных и производственных условиях показано, что использование механического легирования в качестве предварительной подготовки шихты для выплавки сплавов Cu-Mn-Ni, позволяет существенно снизить потери на угар (в 1,5 - 2 раза), сократить

сроки производства заготовок, в частности при мелкосерийном производстве, в сравнении с традиционной технологией литья и обработкой давлением;

Разработана технология получения сплавов системы Cu – Mn - Ni механическим легированием и изготовления заготовок припоев с высокой точностью по химическому составу;

Использование припоев, изготовленных с помощью механического легирования, позволило расширить область их применения, в частности при пайке изделий, где применяется мелкая дозировка припоя (1-2 г) и применяется сложная форма закладного элемента;

Разработана методика для оценки свойств расплавов, которая может быть использована при выборе составов припоев, исследования влияния величин зазоров и среды протекания процессов пайки;

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на конференциях:

- 4-ая международная научно-практическая конференция «Прогрессивные литейные технологии», Москва, МИСиС, 2007;
- 6-я Всероссийская научно-техническая конференция «Быстрозакаленные материалы и покрытия», Москва, МАТИ, 2007 г.;
- 2-ая международная научно-техническая конференция «Развитие технологии пайки», Польша, г. Вроцлав, Вроцлавский технологический университет, 2007 г.;
- Пашков И.Н., Родин И.В., Пашков А.И. Пайка резцов дорожных машин припоем на основе системы Cu-Mn-Ni // Семинар центральный дом знаний, ОАО «ВНИИИНСТРУМЕНТ» М. 2007 г.
- 5-я международная конференция «Прогрессивные литейные технологии», Москва, НИТУ «МИСиС», 2009.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, выводов, списка использованных источников и приложений. Работа изложена на 115 страницах машинописного текста, содержит 22 таблицы, 5 формул и 71 рисунок. Библиографический список включает 45 наименований.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертации. Изложены цели и задачи диссертационной работы, показана ее научная новизна и практическая значимость.

В первой главе проанализированы двойные и тройные диаграммы состояния систем Cu, Mn, Ni.

Обнаружено, что сплавы системы Cu – Mn – Ni, используемые в качестве припоев (до 30 % Mn и до 30 % Ni), в структуре не содержат хрупких составляющих, а состоят из ряда твердых растворов с ГЦК решеткой, обладают узким интервалом кристаллизации (рисунок 1). Добавки Mn и Ni только увеличивают прочностные свойства сплавов.

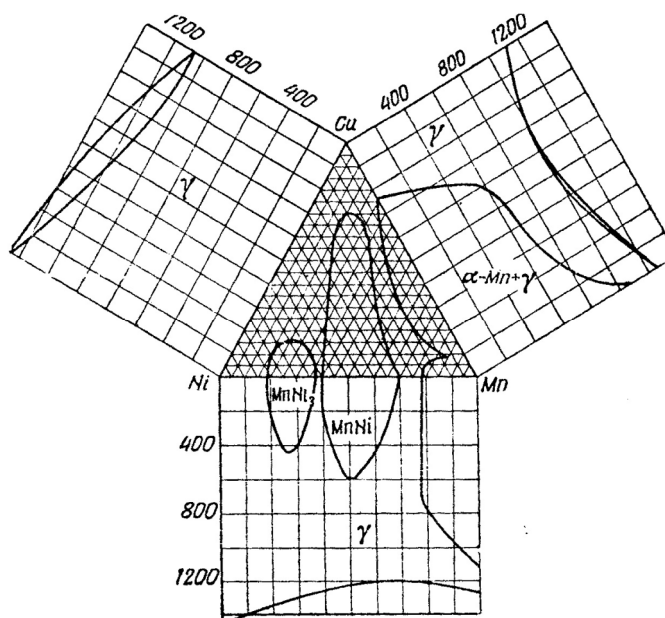


Рисунок 1 - Диаграмма состояния Cu-Mn-Ni

Результаты исследования сплавов, используемых в качестве припоев системы Cu-Mn-Ni, включая технологию получения, влияние основных компонентов и примесей, в доступной литературе не встречается.

Некоторыми исследователями было выдвинуто предположение, что на тройной диаграмме Cu-Mn-Ni существует линия, проходящая через минимумы двойных систем Cu-Mn и Mn-Ni, на которой располагаются сплавы, обладающие нулевым интервалом кристаллизации. Теоретически подтверждено наличие линии на тройной системе с помощью правила фаз Гиббса. Экспериментально, ни один автор не подтвердил данное предположение.

Сложность изготовления закладных элементов из сплавов системы Cu-Mn-Ni обусловлено высокой трудоемкостью получения точного состава сплавов из-за высокого угара

марганца и его высокой химической активности с материалами футеровки, плохой обрабатываемостью слитков давлением. Метод механического легирования был предложен, как альтернативный способ изготовления сплавов системы Cu-Mn-Ni. Особенность метода – протекание процесса образования «псевдосплава» в твердом состоянии без плавления. Из порошковых материалов легко спрессовать любой по форме закладной элемент, с минимальным количеством отходов. В результате механического легирования порошок представляет собой уже не смесь компонентов, а «псевдосплав» заданного состава.

Во второй главе изложены методики проведения экспериментов. Объектами исследований были сплавы системы Cu-Mn-Ni. Сплавы готовили путем прямого сплавления чистых компонентов из меди марки М1, марганца Мр1; никеля марки Н-1, механически-легированной лигатуры Cu-10%Cr, лигатуры Cu-8,2%Zr и с помощью механического легирования из порошка меди ПМС-1, порошка никеля ПНЭ-1, марганца Мр1, механически-легированной лигатуры Cu-10%Cr, измельченной лигатуры Cu - 8,2% Zr, размер компонентов находился в диапазоне (30-1000 мкм).

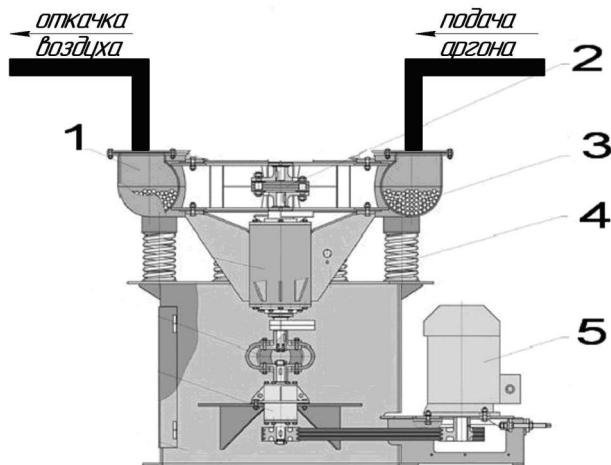
Сплавы, полученные прямым сплавлением чистых компонентов, готовили в индукционной печи ВПЧУ 10-66,6 в одномарковом графитошамотном тигле на воздухе. Для исключения взаимодействия сплавов с материалом тигля его покрывали краской на основе нитрида бора. Сначала расплавляли Cu и Ni под слоем флюса (50 % AlF_3 - 25 % LiF – 25 % CaF_2). При температуре 1200 °С вводили кусковой Mn, постоянно перемешивая расплав, не давая Mn всплыть на поверхность. После 3-х минутной выдержки в расплав вводились лигатуры Cu-8,2 % Zr, Cu-10 % Cr. После перемешивания заливали в подогретую до 300 °С стальную изложницу в форме цилиндра, покрашенную краской на основе нитрида бора. Для чистоты эксперимента и получения реальных данных по угару элементов, сплавы во время приготовления не раскисляли.

Для чистоты эксперимента и получения реальных данных по угару элементов, сплавы во время приготовления не раскисляли. Температуру контролировали термопарой ХА0,5. Химический состав определяли методом мокрой химии.

Сплавы, полученные с помощью механического легирования, готовили в вибрационной мельнице MB000,5 (рисунок 2)

Смесь порошков засыпалась через патрубок загрузки в рабочую камеру мельницы. Откачивался воздух с помощью форвакуумного насоса до остаточного давления 2 кПа и подавался технический аргон (Ar 99,993%), промывка мельницы Ar повторялось 3 раза, для получения более чистой среды. После проведения механического легирования смесь через клапан разгрузки ссыпалась в приемный стакан.

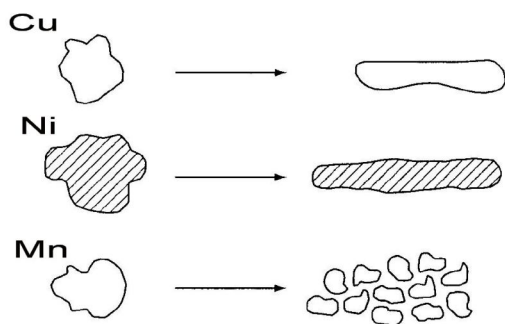
Процесс механического легирования сплава заключался в следующем. За счет совместного истирающего и ударного воздействия шаров происходило измельчение частиц Mn, в результате чего образовывались новые поверхности, свободные от окисла, которые вступали в тесный контакт с другими частицами Cu, Ni, обуславливая процессы сварки пластической деформацией (рисунок 3). При этом частицы мягкого металла «намазывались» на частицы хрупкого материала, образуя многослойную структуру.



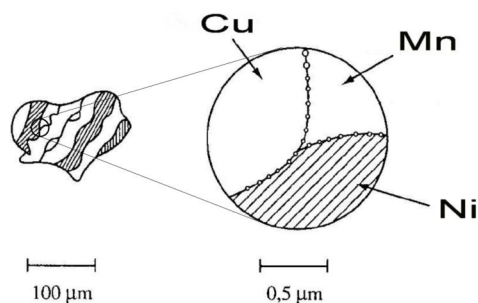
1 - помольная камера; 2 – соединительная муфта; 3 - мелющие тела (стальные шары ШХ15); 4 - упругие опоры; 5 – электродвигатель.

Рисунок 2 - Внешний вид вибромельницы

В результате получились частицы с многослойной структурой. Исходные компоненты распределялись равномерно по слоям, создавая гомогенную смесь. Таким образом, процесс механического легирования происходил в твердом состоянии без плавления компонентов шихты, что дает возможность получить сплав точного состава.



Столкновение шар-порошок-шар



Структура частицы механически-легированного порошка сплава

Рисунок 3 - Частица порошка до и после механического легирования

Для подбора оптимальной технологии изготовления механически-легированных порошков сплавов, исследовали влияние различных режимов (время обработки, масса загрузки,

среда в мельнице) работы мельницы на конечные свойства сплава 67,5%Cu-23,5%Mn-9%Ni (МНМц9-23,5). Из полученных механически-легированных порошков сплавов с помощью холодного прессования (нагрузка 12 т/см²) прессовались таблетки весом 20 г, диаметром 20 мм. Для сравнения механически-легированных сплавов с литыми их сплавляли для получения слитков.

Микрорентгеноспектральный анализ сплавов проводился на полевом эмиссионном растровом электронном микроскопе JSM-6700F с приставкой для энергодисперсионной микроскопии JED-2300F фирмы JEOL (Япония).

Рентгеноспектральный анализ проводился с помощью электронно-зондового микроанализатора JXA-8100 (3Ch) с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 400.

Отбор и подготовку проб к химическому анализу проводили в соответствии с ГОСТ 24231-80/69/. От исследуемого сплава отбиралась проба, и заливалась в плоскую стальную изложницу. От полученного слитка отбиралась точечная проба, фрезеровкой посередине и на равных расстояниях от середины – примерно на расстоянии $\frac{1}{4}$ длины слитка, глубиной $\frac{1}{3}$ толщины слитка. Полученная проба в виде стружек и опилок тщательно перемешивалась. Определение содержания компонентов в исследуемых сплавах проводилось по ГОСТ 6674.1-74 гравиметрическим методом.

Для определения гранулометрического состава порошков, получаемых в вибрационной мельнице, в работе использовали ситовый анализ.

Долю отдельной фракции X, выраженную в процентах, вычисляли по формуле:

$$X = \frac{G_i \cdot 100}{G} \quad (2.1)$$

где G_i - масса i-той фракции, г;

G - масса всей порошковой пробы, г.

Для исследования процесса кристаллизации сплавов использовали дифференциальный термический анализ (ДТА). Скорость нагрева и охлаждения составляла 100 К/мин.

Обнаружение сплавов с минимальными интервалами солидус и ликвидус проводилось по специально методике, основанной на измерениях микротвердости центров дендритных ячеек и межосных промежутков дендритов, выявленных в структуре литых сплавов. Данная методика применяется для диаграмм с минимумом. Сплавы, лежащие по разные стороны от точки минимума, должны обладать инверсией микротвердости. Это значит, что микротвердость центров дендритных ячеек сплавов, лежащих по одну сторону от точки минимума, будут мягче, чем межосные промежутки; а у сплавов, лежащих по другую сторону минимума, будет

наблюдаться обратное соотношение. Эта инверсия микротвердости дендритной структуры сплавов позволяет утверждать, что они лежат по разные стороны от точки минимума.

Оценку влияния основных компонентов на свойства сплавов проводили с помощью математического метода полнофакторного эксперимента. Цель планирования эксперимента – получение модели, описывающей влияние компонентов сплава y на его свойства $f(x_i)$.

Для оценки свойств сплавов, полученных разными способами, была разработана методика, заключающаяся в исследовании процессов образования жидкого расплава и затекания его в капиллярный зазор. В качестве материалов подложки использовались стальные пластины, рисунок 4. Фото и видео съемка велась с торцевой части образца, для наблюдения за кинетикой плавления и затеканием припоя в зазор.

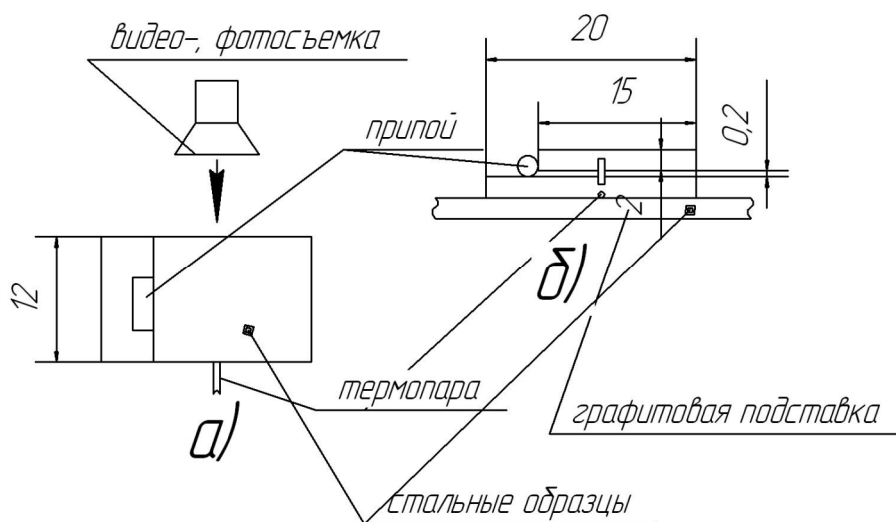


Рисунок 4 - Схема съемки образца. Слева вид сверху, справа вид сбоку.

Эксперименты проводились в вакууме при давлении $1 \cdot 10^{-2}$ Па. Для более равномерного нагрева образцов их сначала нагревали до $T_1 = 0,9T_{\text{л}}$ и производили выдержку в течение 5 минут. Затем поднимали температуру при постоянной скорости $1-3$ °С/сек $T_{\text{пайка}} = T_{\text{пл.припоя}} + (30-50^\circ\text{C}) = 1000$ °С. Окончанием процесса считалось полное затекание расплавов в капиллярный зазор.

В третьей главе экспериментально доказывается существование линии со сплавами, обладающими минимальным или нулевым интервалом кристаллизации.

Для этого были выбраны сплавы, как на предполагаемой линии минимумов (от 35 % до 44 % Mn, от 0 % до 15 % Ni), так и с отклонением по составу на 5 % влево и вправо (рисунок 5).

Согласно металлографическим исследованиям все сплавы обладали однофазной дендритной структурой, кроме сплава №1 (Cu 65 %, Mn 35 %), который не имел каких либо видимых проявлений дендритной структуры. Это говорит о наличии интервала кристаллизации этих сплавов (рисунок 5). Ввиду склонности сплавов системы Cu-Mn-Ni к сильной ликвации, имея дендритную структуру, они могут обладать достаточно узким интервалом кристаллизации. Результаты дифференциально-термического анализа (ДТА) подтвердили наличие узкого интервала кристаллизации 10-45°С.

Таким образом, оказалось, что результаты исследований микроструктуры и ДТА не могут установить расположение линии минимумов. Поэтому была использована методика, основанная на измерениях микротвердости центров дендритных ячеек и межосных промежутков дендритов, выявленных в структуре литых сплавов.

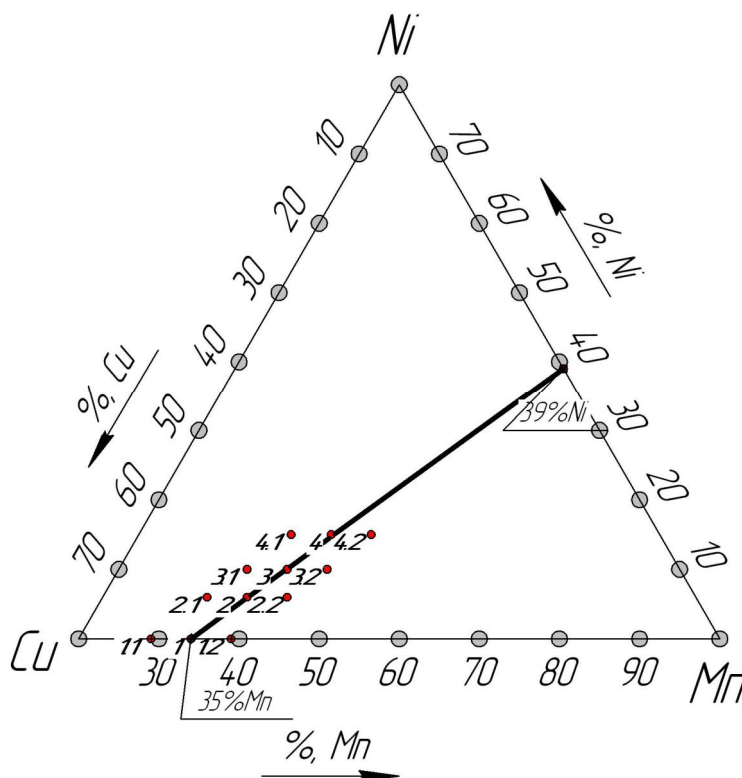
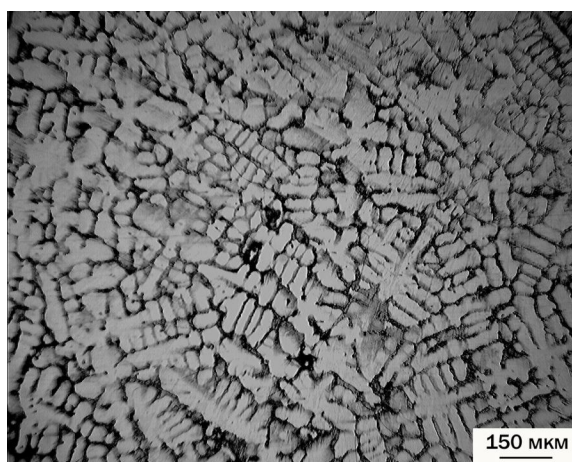


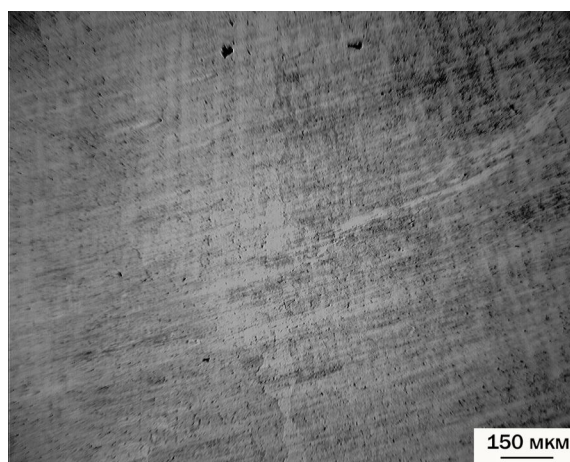
Рисунок 5 - Диаграмма состояния Cu-Mn-Ni, с теоретической линией минимумов.

По результатам методики установлено, что в сплавах №№ 2, 3, 4 (см. рисунок 5), расположенных на теоретической линии минимумов, центры дендритных ячеек мягче, чем межосные промежутки. Это позволяет сделать вывод, что центры ячеек обогащены Cu, а границы Mn. В сплавах №№ 2.2, 3.2, 4.2, расположенных справа от линии минимумов, наблюдается обратное соотношение (инверсия микротвердости), таблица 1.

Таким образом, искомая линия проходит между тремя указанными парами сплавов (рисунок 7).



№3 (49%Cu-41%Mn-10%Ni)



№1 (65%Cu-35%Mn)

Рисунок 6 - Микроструктура исследуемых сплавов

Таблица 1 - Результаты измерения микротвердости исследуемых образцов

№ сплава	Состав, %			Микротвердость, МПа	
	Cu	Mn	Ni	в центре дендритной ячейки	в межосных промежутках
2	57	38	5	145	158
3.1	52	43	5	150	142
3	49	41	10	165	181
3.2	44	46	10	176	171
4	41	44	15	187	206
4.2	36	49	15	216	210

Результаты микрорентгеноспектрального анализа подтвердили ликвацию по сечению дендритной ячейки. В сплавах, лежащих на теоретической линии минимумов содержание Cu в центре дендритных ячеек больше, чем в межосных промежутках; в сплавах, лежащих справа от линии минимумов, наблюдается обратная картина (инверсия). Эта инверсия по составу подтверждает расположение экспериментальной линии минимумов.

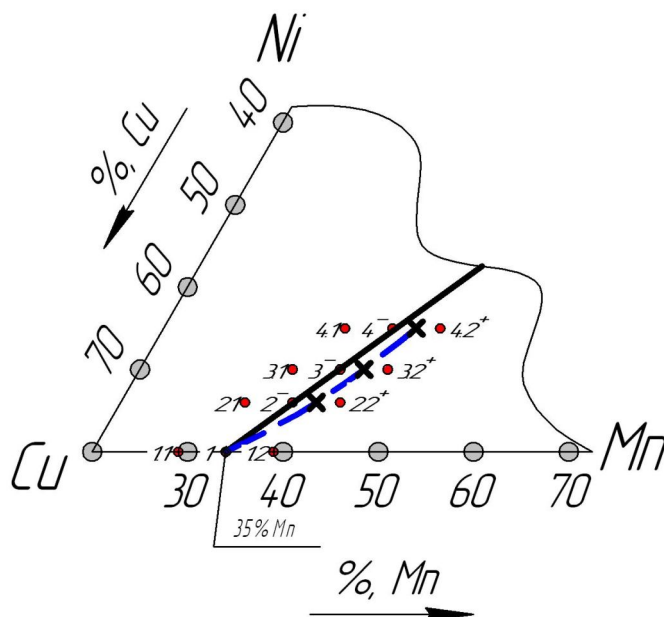


Рисунок 7 - Диаграмма состояния Cu-Mn-Ni с теоретической (сплошная) и линией (пунктирная), построенной на основании экспериментальных точек.

В четвертой главе описаны результаты исследования влияния основных компонентов на свойства сплавов Cu-Mn-Ni, используемых в качестве припоев.

Для определения влияния содержания компонентов на свойства сплавов, были выплавлены 9 сплавов (от 18,5 % до 28,5 % Mn, от 4 % до 14 % Ni) с разницей по составу в 5 % (рисунок 8).

Все исследуемые сплавы обладали однофазной дендритной структурой. Установлено, что с увеличением содержания Ni, дендритная структура становится более развитой, влияние Mn на структуру обратное.

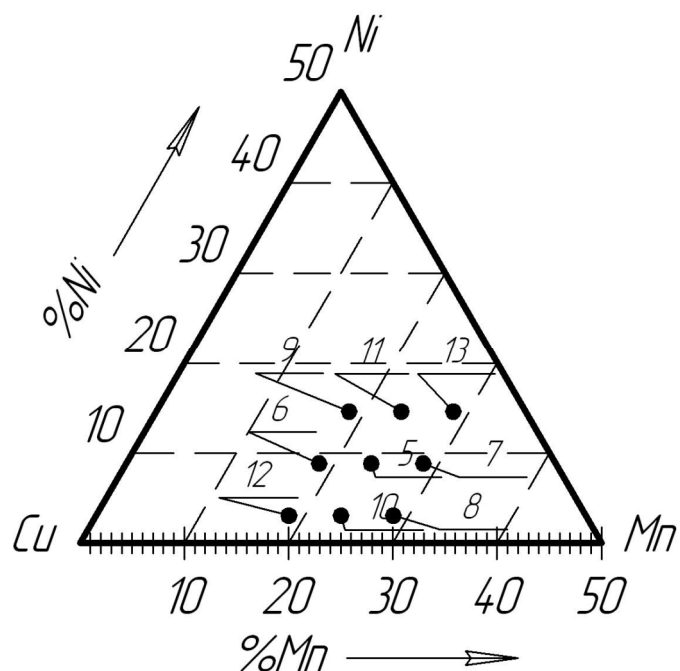


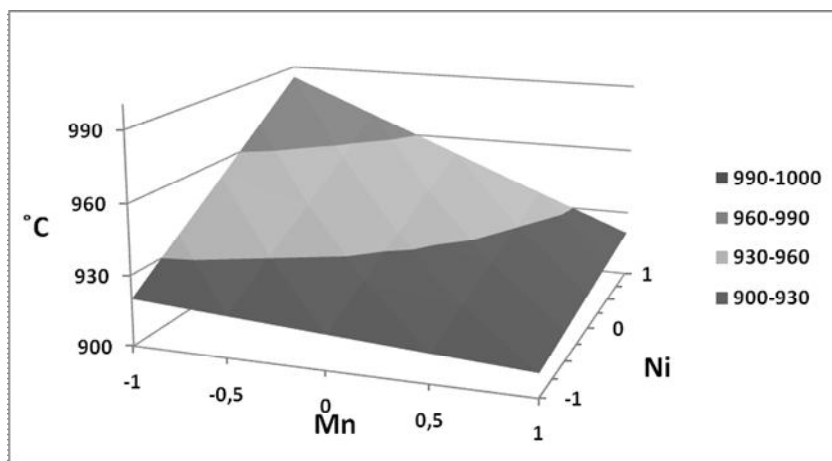
Рисунок 8 - Исследуемые сплавы на концентрационном треугольнике Cu-Mn-Ni

Для определения влияния Mn и Ni на температуры солидус и ликвидус использовали ДТА. Установлено, что при увеличении содержания Mn, снижается температура солидус и ликвидус, а при увеличении Ni — повышается, влияние этих элементов равнозначное. Определено, что при увеличении содержания Mn и Ni наблюдается рост значений твердости сплавов по Бринеллю, влияние Ni на показания твердости сплавов больше, чем Mn примерно на 10 %. Данные зависимости позволяют выбрать оптимальный состав сплавов (припоев) в соответствии с условиями пайки и материала основы (паяемый металл). Все результаты были обработаны математическим методом полнофакторного эксперимента, были получены уравнения регрессии (1), (2), (3) зависимости свойств сплава от состава основных компонентов и построены гистограммы, где «+1» обозначает верхнее значение фактора (максимальное содержание компонента), а «-1» – нижнее значение (минимальное содержание компонента) (рисунок 9):

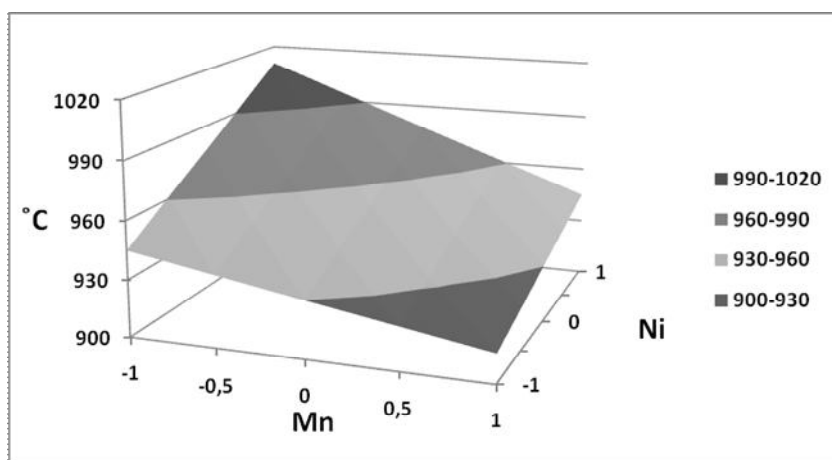
$$y_1 = 933,75 - 18,75 \cdot x_1 + 18,75 \cdot x_2 - 13,75 \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (1)$$

$$y_2 = 953,75 - 23,75 \cdot x_1 + 23,75 \cdot x_2 - 8,75 \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (2)$$

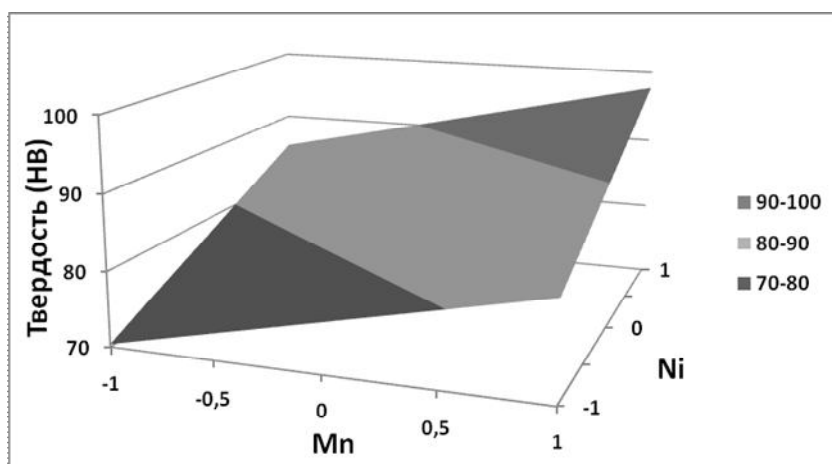
$$y_3 = 84,08 + 6,25 \cdot x_1 + 7,45 \cdot x_2 \quad (3)$$



а)



б)



в)

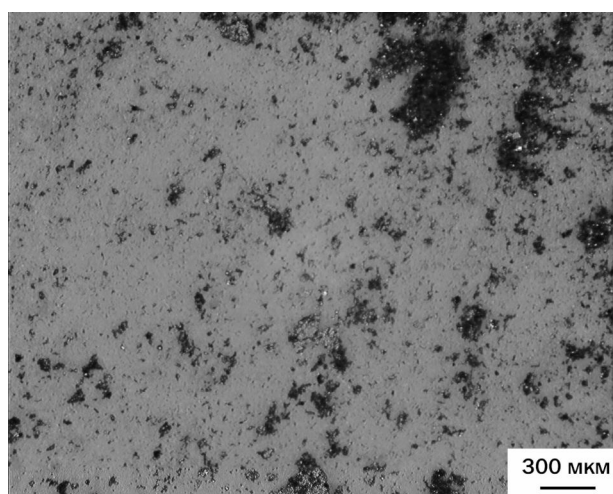
а) – солидус; б) – ликвидус; в) - твердость

Рисунок 9 - Диаграммы влияния состава сплава на температуры ликвидус и солидус и твердость.

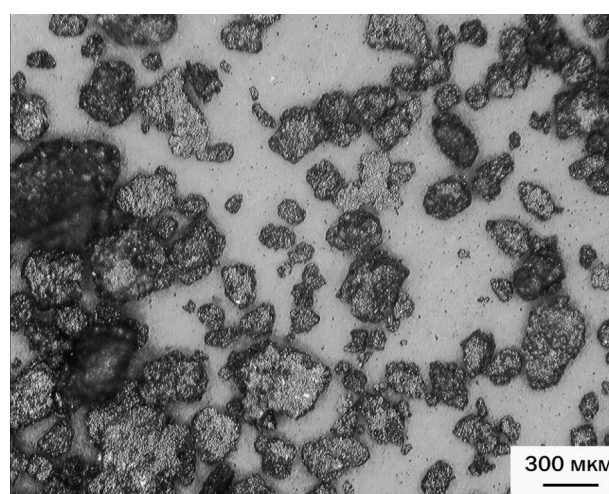
В пятой главе проводится сравнительная оценка сплавов системы Cu-Mn-Ni, используемых в качестве припоев, в зависимости от способа изготовления: с помощью механического легирования и путем прямого сплавления чистых компонентов.

Для определения влияния среды на процесс механического легирования был выбран сплав 67,5%Cu-23,5%Mn-9%Ni (МНМц 9-23,5), который механическим легированием получали в атмосфере воздуха и аргона. Порошок сплава, полученный в атмосфере воздуха, имел темно-бурый цвет, с размером частиц, соизмеримым с исходными компонентами ~50 мкм (рисунок 10). Это говорит о том, что во время процессов разрушения и деформации частиц не протекал процесс образования связей между поверхностями, т.к. они успевали окислиться, в результате происходило только смешение и измельчение исходных компонентов без их взаимодействия друг с другом. Порошок состоял из смеси порошков отдельных компонентов (Cu, Mn, Ni). При вылеживании порошка на открытом воздухе наблюдалось изменение цвета системы из-за окисления свободного марганца.

Порошок сплава, полученный в атмосфере аргона, имел светло-оранжевый цвет. Средний размер гранул (160-200 мкм) значительно больше, чем у полученного на воздухе. Т.к. при первоначальном столкновении происходило расплющивание и наклеп частиц вязкого порошка (Cu, Ni) и дробление хрупкого порошка (Mn) с образованием новых, неокисленных поверхностей. Вскрывались чистые внутренние слои, а чистые слои соседних частиц вступали в тесный контакт, обуславливая начало процесса холодной сварки (сварки пластической деформацией). В порошковой смеси не было замечено отдельных фракций исходных компонентов, это говорит о том, что процесс механического легирования в атмосфере аргона протекал с увеличением размера частиц за счет образования связей между компонентами, при этом медь и никель обволакивали каждую частицу марганца, препятствуя его окислению. При вылеживании смеси на воздухе в течение нескольких месяцев заметное изменение цвета сплава в результате окисления не происходило.



воздух



аргон

Рисунок 10 - Фотографии механически-легированных порошков сплава МНМц9-23,5, полученных в атмосфере воздуха и аргона.

Для определения оптимального времени механического легирования сплав МНМц9-23,5 обрабатывали в течение 1, 2 и 3 часов. На рисунке 11 представлены фотографии полученных порошков сплава. Т.к. увеличение времени процесса механического легирования приводит к более равномерному распределению исходных компонентов (Cu, Mn, Ni) в объеме частицы, порошки начинают вести себя не как смесь отдельных компонентов, а как сплав, что подтверждается результатами ДТА. Установлено, что только при обработке смеси в течение 3 часов получается сплав по температуре начала плавления идентичный литому сплаву (таблица 2). При меньшем времени обработки механически легированные порошки сплава имеют меньшую температуру начала плавления, которая уменьшается со снижением времени обработки в мельнице.



Рисунок 11 - Механически-легированные порошки сплава МНМц9-23,5 с различным временем обработки

Таблица 2 - результаты ДТА механически-легированного порошка сплава МНМц9-23,5, обработанного 1, 2 и 3 часа и литого материала МНМц9-23,5

Способ изготовления	Скорость нагрева и охлаждения 100 град./мин		
	$T_{\text{начала плавления}}$	$T_{\text{ликвидус}}$	$\Delta T = T_{\text{ликвидус}} - T_{\text{начала плавления}}$
мехлег. (1 час)	890	955	65
мехлег. (2 часа)	925	955	30
мехлег. (3 часа)	930	955	25
Литой материал	930	955	25

Результаты рентгеноспектрального анализа механически-легированного порошка сплава (МНМц9-23,5, время обработки 3 часа) подтвердило, что частицы представляют собой уже не отдельно взятые компоненты, а «псевдосплав» заданного состава (рисунок 12).

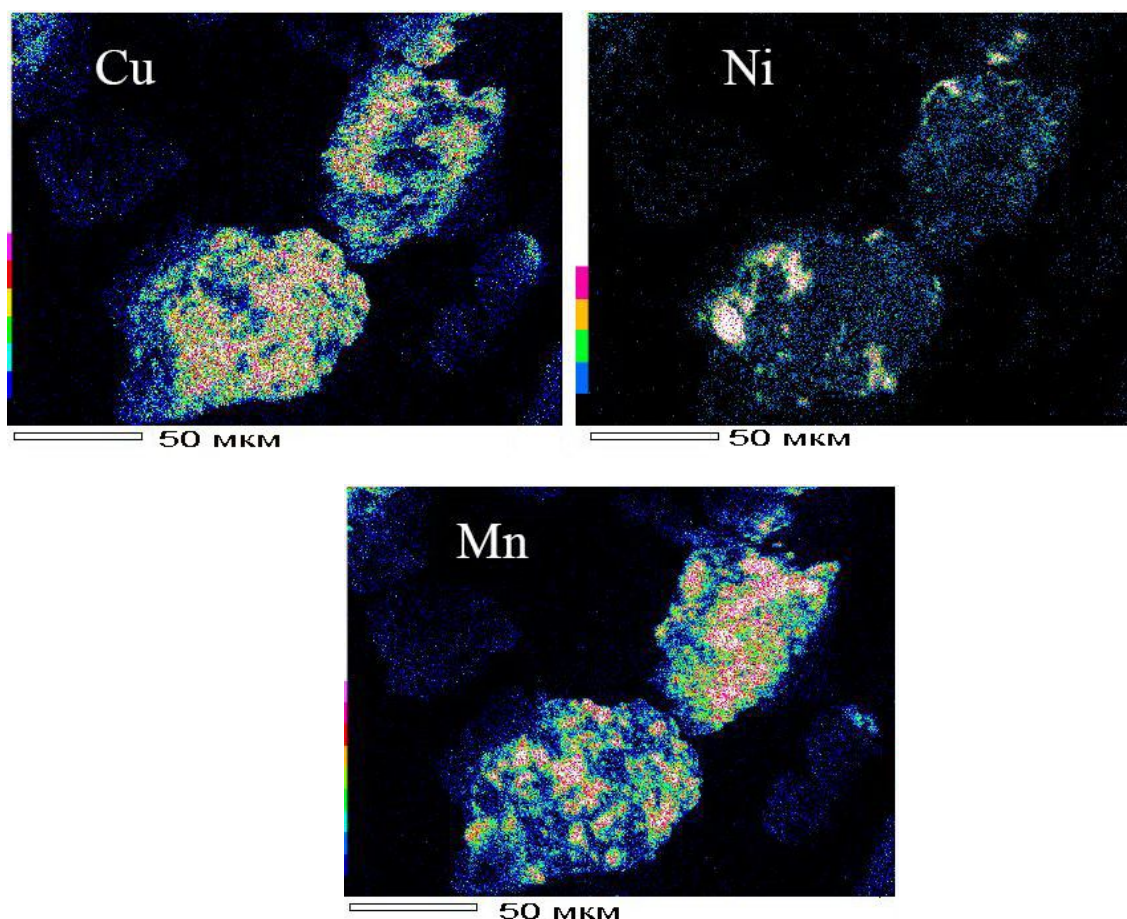


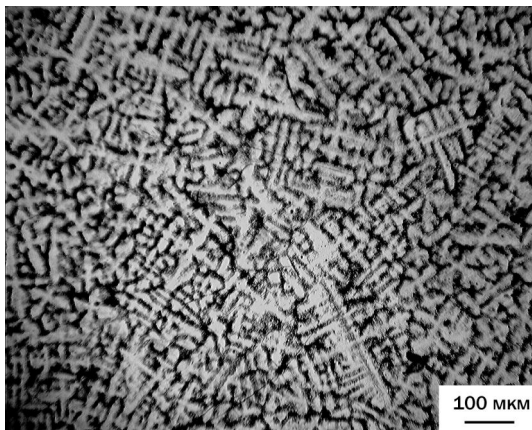
Рисунок 12 - Распределение элементов в механически-легированном порошке сплава МНМц9-23,5

Проводили сравнение микроструктуры сплавов, полученных с помощью механического легирования (рисунок 13 а, б, в) и путем прямого сплавления чистых компонентов (рисунок 13 г).

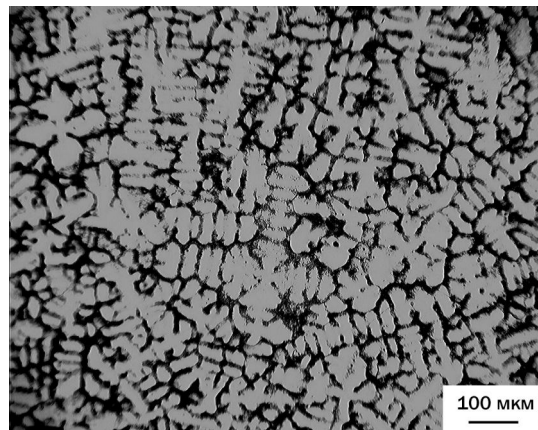
Установлено, что все сплавы обладают однофазной дендритной структурой и заметных различий не наблюдается.

Механическое легирование использовалось и для получения лигатур с тугоплавкими и легкоокисляющимися элементами Cr и Zr. Данные элементы удалось ввести в требуемом количестве в сплавы, что подтвердилось результатами химического анализа.

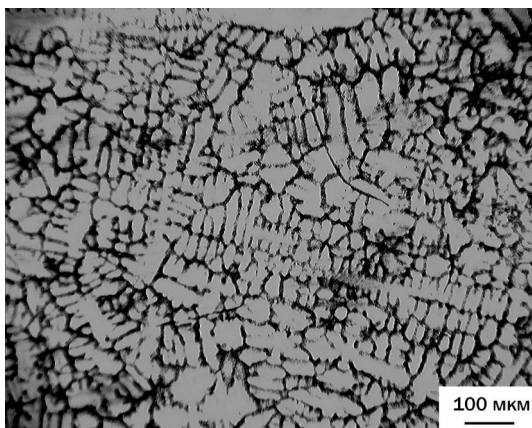
Установлено, что сплавы, полученные с помощью механического легирования, имеют меньшую величину угара Mn, в сравнении с традиционным способом сплавления (рисунок 14). В сплавах, содержащих от 23,5 % до 41 % Mn, угар составлял 0,6 % и 1,9 %, соответственно, при плавке сплавов из чистых компонентов угар составлял 1,9 % и 3,7 %.



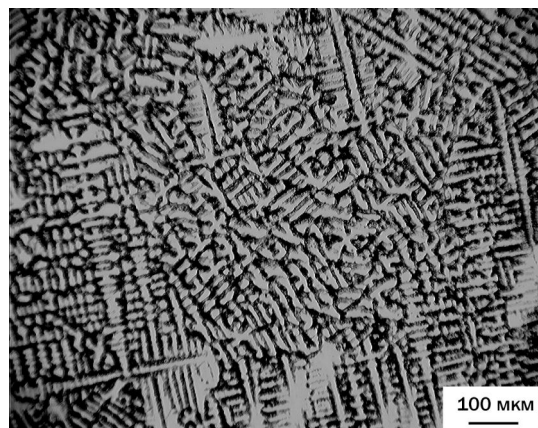
а – сплав 67,5%Cu-23,5%Mn-9%Ni,
механическое легирование 1 час



б–сплав 67,5%Cu-23,5%Mn-9%Ni,
механическое легирование 2 часа



в – сплав 67,5%Cu-23,5%Mn-9%Ni,
механическое легирование 3 часа



г – сплав 67,5%Cu-23,5%Mn-9%Ni,
полученный прямым сплавлением чистых
компонентов

Рисунок 13 - Микроструктура сплава МНМц9-23,5, полученного разными способами

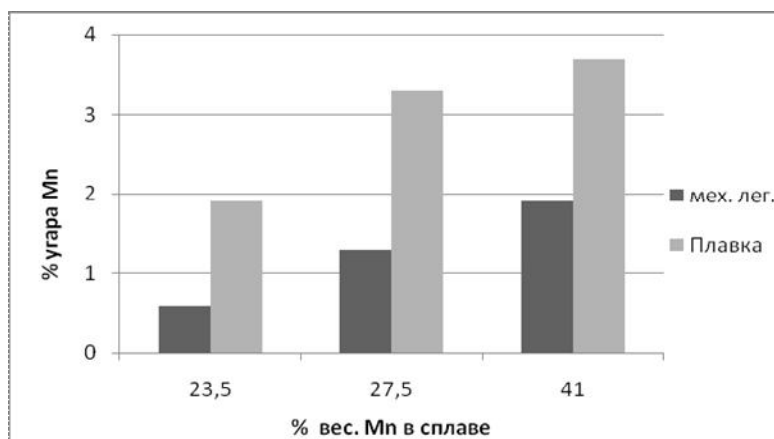
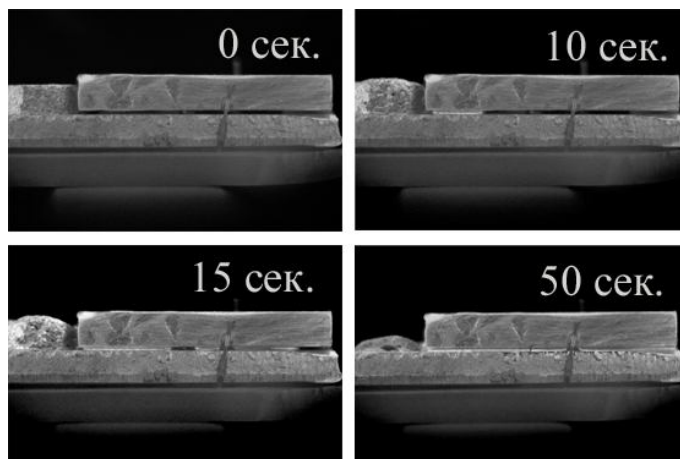


Рисунок 14 - Гистограмма изменения величины угара Mn в тройных сплавах Cu-Mn-Ni в зависимости от способа изготовления и содержания Mn в сплаве.

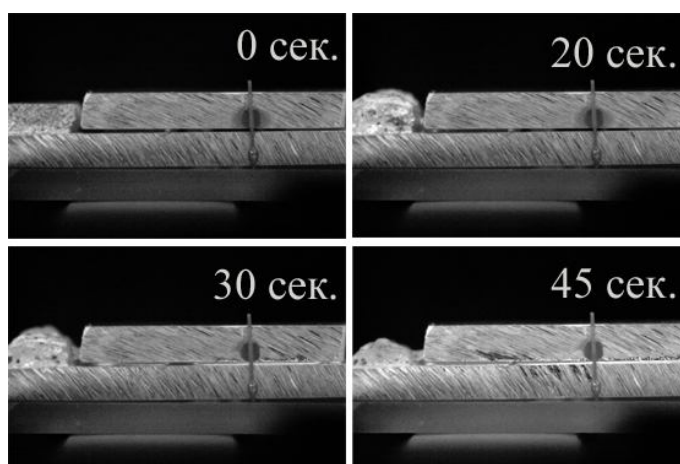
Для сплавов, полученных разными способами, проводилось сравнение процессов плавления и затекание в капиллярный зазор. Для этого применялась специальная методика визуального наблюдения за процессом и определение времени полного затекания.

Замечена разность между процессами затекания сплавов, полученных с помощью механического легирования и прямого сплавления чистых компонентов (рисунок 15). Это связано с тем что, если для литого сплава затекание в зазор происходит после накопления значительного количества жидкой фазы, то для механически-легированного сплава характерна задержка в заполнении зазора, связанная с образованием однородного сплава. Обнаружено, что увеличение времени механического легирования приводит к более быстрому заполнению зазоров при более позднем начале процессов, это связано с тем, что при малом времени обработки температура начала плавления ниже, чем у литого (см. таблицу 2), следовательно, образуется более легкоплавкая фаза, которая начинает заполнять зазор. Замедление процесса заполнения зазора связано с выравниванием химического состава. В месте расположения механически-легированных сплавов обнаружен шлаковый остаток (см. рисунок 15), который увеличивался с увеличением времени обработки.

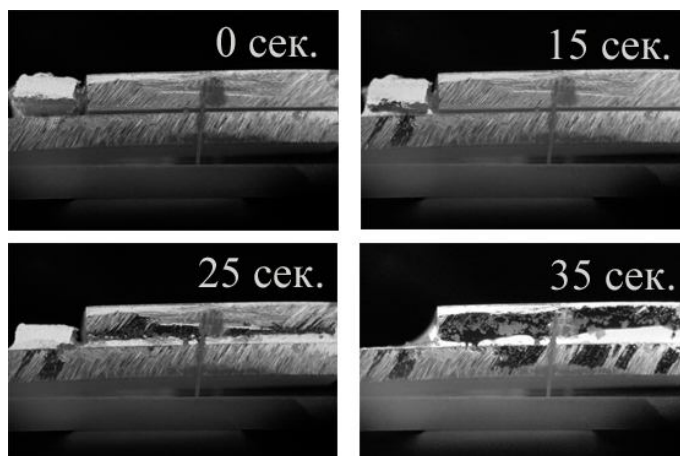
На основании этих результатов подтверждено, что необходимо проводить механическое легирование не менее 3 часов, также нецелесообразно проведение процесса механического легирования более 3 часов из-за увеличения шлакового остатка. Поэтому механически-легированные сплавы нельзя располагать внутри шва перед пайкой, а только вне зоны шва.



МНМц9-23,5, механическое легирование 1 час



МНМц9-23,5, механическое легирование 3 часа



МНМц9-23,5, прямое сплавление чистых компонентов

Рисунок 15 - Поэтапное плавление и затекание сплава МНМц9-23,5, полученного разными способами

В шестой главе описывается пайка промышленных изделий с использованием исследуемого сплава (МНМц9-23,5) системы Cu-Mn-Ni, полученного механическим легированием.

На рисунке 16 представлены 3 изделия, первые два из которых паялись на воздухе с помощью индукционного нагрева, а последнее в вакууме в печи сопротивления. В качестве припоя использовалась прессованная заготовка припоя в виде кольца из механически-легированного сплава МНМц9-23,5.

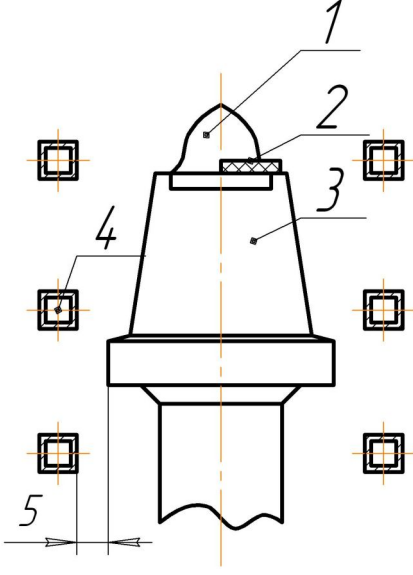
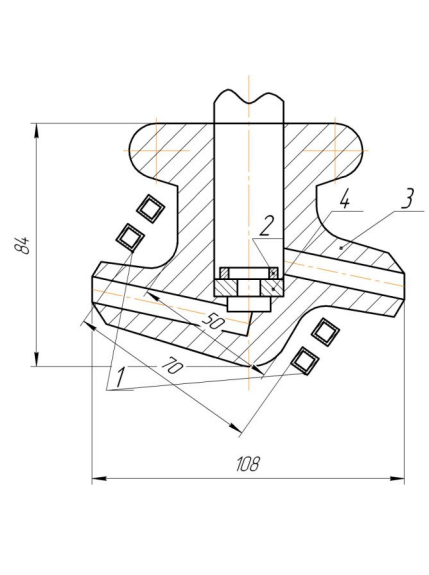
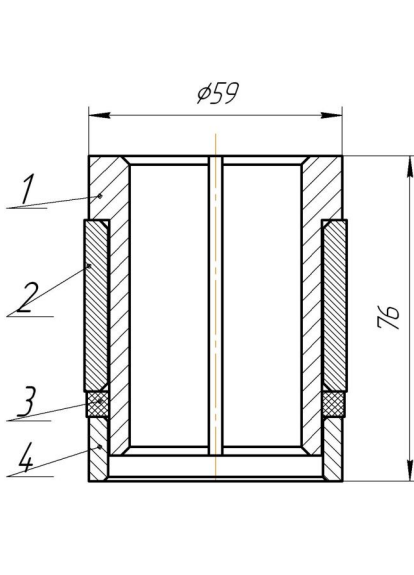
		
<p><u>Дорожный резец</u></p> <p>1-твердосплавная вставка (ВК8)</p> <p>2-полукольцо МНМц9-23,5</p> <p>3-державка (сталь 30ХГСА);</p> <p>4-индуктор</p>	<p><u>Запорная арматура</u></p> <p>1-индуктор;</p> <p>2-кольцо МНМц9-23,5;</p> <p>3-корпус (сталь 20);</p> <p>4-кольцо из стали 10Х18Н12С9М2ТЮ</p>	<p><u>Запорная втулка «подшипник»</u></p> <p>1-опорная втулка (40Х13);</p> <p>2-твердосплавная втулка (ВК15);</p> <p>3-кольцо МНМц9-23,5</p> <p>4-запорное кольцо (40Х13)</p>

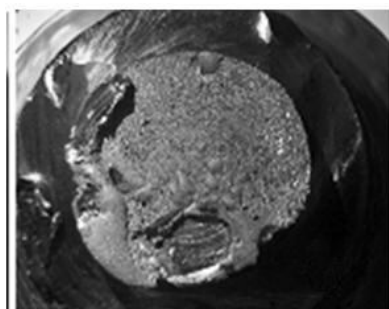
Рисунок 16 - – Изделия под пайку

На рисунке 17 видно, что во всех случаях припой хорошо смачивал поверхность изделий, образуя плотный равномерный паяный шов.

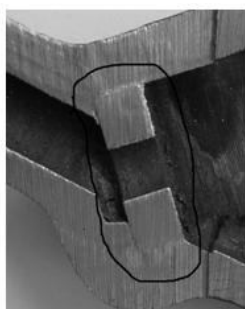
Разрушение паяных зубьев дорожных резцов происходило по телу твердого сплава, а не по паяному шву, что говорит о высоком качестве пайки и высокой прочности паяного шва.

Надо отметить, что изделие «подшипник» работает в нефтяном насосе и если при разрушении изделия, происходит образование осколков твердого сплава, то это приводит к выходу из строя всего агрегата. В нашем случае при его разрушении происходило только растрескивание твердого сплава, без отделения его от паяного шва. Это так называемый «триплекс эффект». По микроструктуре паяного изделия (рисунок 18) виден плотный

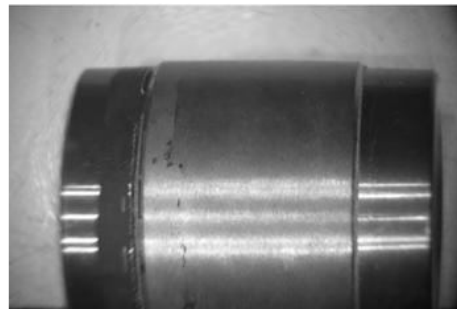
равномерный шов без пор, хорошо видна диффузионная зона между припоем, сталью и твердым сплавом.



Дорожный резец



Запорная арматура



«подшипник»



Рисунок 17 - Изделия после пайки (внизу разрушенное изделие «подшипник»)

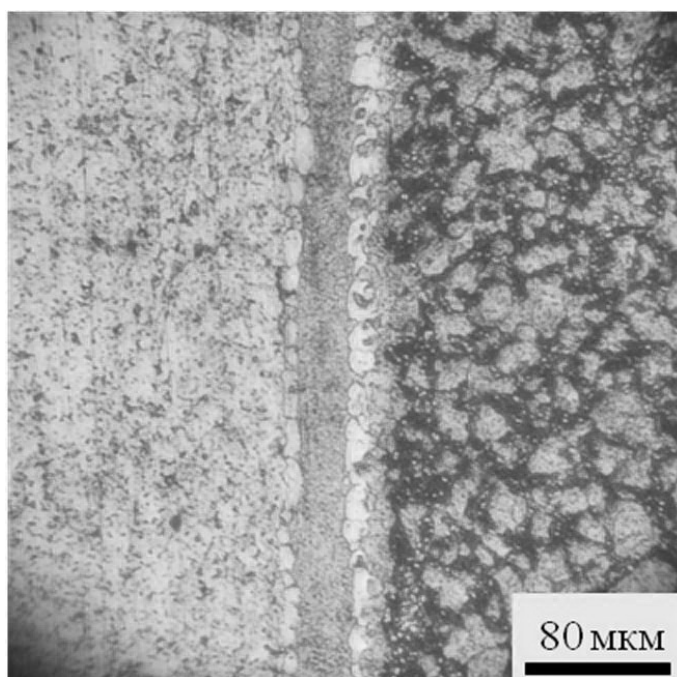


Рисунок 18 - микроструктура паянного шва изделия «подшипник»

Результаты спектроэмиссионного анализа показали обоюдное взаимодействие припоя с материалами основы. Многие элементы, такие как Fe, Cr, Co имели специфическое

расположение - по краям шва, образуя диффузионную зону, наблюдалась взаимная диффузия Co и Ni из твердого сплава в припой и наоборот.

Пайка припоями, полученными путем сплавления чистых компонентов с последующей обработкой давлением, дала те же результаты по качеству пайки (характеру плавления, затекания и кристаллизации сплавов), что и припоями, полученными с помощью механического легирования. Это подтверждает полное соответствии свойств сплавов, полученных с помощью механического легирования и прямым сплавлением чистых компонентов.

Припой, полученные с помощью механического легирования, были успешно опробованы и внедрены на предприятии ОАО «МРМЗ» для пайки дорожных резцов, внедрены и запущены в производство на предприятии ЗАО «Аларм».

Выводы

- Экспериментально доказано существование и определено место положения линии со сплавами на диаграмме Cu-Mn-Ni, обладающими практически нулевым интервалом кристаллизации в области содержания Mn до 50 %, Ni до 15 %;
- Методом математического полнофакторного эксперимента (ПФЭ) установлено, что в сплавах медного угла диаграммы Cu-Mn-Ni, при увеличении содержания Mn, снижается температура солидус и ликвидус, а при увеличении Ni — повышается, влияние этих элементов на солидус и ликвидус равнозначное. При увеличении содержания Mn и Ni наблюдается рост значений твердости, влияние Ni на твердость сплавов больше, чем Mn примерно на 10 %. Это позволяет подбирать сплавы припоя Cu-Mn-Ni в соответствии со свойствами основы (паяемый металл);
- Установлено, что для изготовления сплавов системы Cu-Mn-Ni из чистых порошков Cu, Mn, Ni с помощью механического легирования по свойствам полностью соответствующих литым сплавам, необходимо процесс механического легирования проводить в атмосфере аргона, в течение 3 часов;
- Механическое легирование использовалось и для получения лигатур с тугоплавкими и легкоокисляющимися элементами, в отличие от традиционных методов получения лигатур - в вакууме. С помощью механического легирования удалось ввести Cr, Zr в требуемом количестве в сплавы, полученные разными способами, что подтвердилось результатами химического анализа.
- Установлено, что сплавы, полученные с помощью механического легирования, имеют меньшую величину угара Mn, в сравнении с традиционным способом сплавления. В сплавах, содержащих от 23,5 % до 41 % Mn, угар составлял 0,6 % и 1,9 %, соответственно, при плавке сплавов из чистых компонентов угар составлял 1,9 % и 3,7 %;
- Подтверждено с помощью разработанной методики оценки свойств жидких расплавов, что с помощью механического легирования можно получать сплавы, которые по характеру плавления и затекания в капиллярный зазор соответствуют литым сплавам;
- Пайкой реальных изделий показано, что сплавы, полученные с помощью механического легирования, ничем не отличаются от сплавов, полученных прямым сплавлением чистых компонентов, по характеру плавления, затекания и кристаллизации;
- Установлено, что в месте размещения механически-легированных сплавов появляется шлаковый остаток, который увеличивается с увеличением времени обработки в мельнице. Поэтому механически-легированные сплавы нельзя располагать внутри шва

перед пайкой, а только вне зоны шва. Тогда чистый металл будет затекать в зазор, а шлак останется снаружи.

Список литературы

1. “Vacuum brazing of carbide with stainless steel with using of copper-manganese braze” / I.N. Pashkov, I.V. Rodin, A.I. Pashkov // Przegląd Spawalnictwa – 2007 - №9 - p. 138 – 141;
2. I.N. Pashkov, I.V. Rodin, A.I. Pashkov, etc. - Carbide tools brazing with mechanically alloyed Cu-Mn-Ni brazing metal. 8-th Int. Conf. High temperature brazing and soldering, Germany, Aachen, 19-21 June 2007. – p. 45-51;
3. А.И. Пашков, И.Н. Пашков. Исследование особенностей кристаллизации тройных сплавов системы Cu- Ni-Mn, применяемых для пайки твердосплавного инструмента // Прогрессивные литейные технологии. Труды 4-й международной научно-практической конференции. М.: МИСиС. 2007. С. 115-120
4. Igor Pashkov, Alexey Pashkov, Sergey Gerasimov, etc. - Features of brazing with mechanical alloyed powders of Cu-Mn-Ni filler metal. 4-th Int. Conf. Brazing and Soldering, USA, Orlando, Florida April 26-29, 2009, Hilton in the Walt Disney World Resort, Orlando, Florida, USA. – p. 272-277;
5. Пашков А.И., Пашков И.Н., Родин И.В. - Новые способы получения припоев системы медь-марганец-никель // труды 6-й Всероссийской с международным участием научно-технической конференции. 4-5 декабря 2007 г: сб. трудов. М.:МАТИ, 2007. с 409 – 414;
6. Пашков А.И., Пашков И.Н. Родин И.В. – Новые способы получения припоев системы медь-марганец-никель // Сварочное производство. – 2008. - №7. – с. 18 – 20;
7. С.П. Герасимов, А.И. Пашков - Исследование влияния основных компонентов на структуру и свойства сплавов припоев системы Cu-Mn-Ni // Прогрессивные литейные технологии. Труды 5-й международной научно-практической конференции. М.: МИСиС. 2009. С. 110-113;
8. А.И. Пашков, С.П. Герасимов - Об использовании механического легирования для получения сплавов системы Cu-Mn-Ni, используемых в качестве припоев // Известия ВУЗов. Цветная металлургия № 6. 2009. С.41-45.