

Динамическое горячее прессование в технологии производства электротехнических материалов из металлических порошков *

I. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Метод динамического горячего прессования /ДГП/, заключается в горячей прессовке пористых порошковых заготовок, предварительно сформованных из шихты требуемого состава в холодную на гидравлических прессах, начал разрабатываться как процесс получения материалов конструкционного назначения и изделий из них. При этом использовалась возможность повышения механических свойств материалов не только за счет приведения к минимуму величины их остаточной пористости, но и за счет особенностей структуры, формируемой в условиях значительной и равномерно распределенной по объему заготовки пластической деформации, сопровождаемой интенсивным охлаждением, что обуславливает проявление эффекта термомеханической обработки непосредственно в процессе ДГП.

Требования к материалам электротехнического назначения аналогичны требованиям к конструкционным материалам в части необходимости обеспечения их максимальной плотности. Однако повышенная плотность строения здесь нежелательна, поскольку они вызывают, чаще всего, снижение магнитно-электрических характеристик. Кроме того, эти материалы весьма чувствительны к содержанию посторонних примесей и окислов. Поэтому технология ДГП в применении к таким материалам должна включать операции, позволяющие уменьшить дефектность их строения и содержания примесей. Во многих случаях целесообразность использования технологии ДГП для производства электротехнических изделий определяется экономическими соображениями: возможностью обеспечения высокого качества их поверхностей и достаточной точности размеров, что поз-

* Статья представлена в Международной летней школе по электронным материалам /г. Херцег-Нови 1975/

воляет исключить механическую обработку и за счет этого уменьшить расход материала и трудоемкость изготовления.

Выбор химического состава электротехнических материалов, получаемых из металлических порошков, определяется теми же положениями, что и компактных материалов, получаемых литьем и обработкой давлением. Поэтому нами были проведены исследования на материалах стандартных марок и корректировка их состава производилась лишь в исключительных случаях.

Из числа многочисленных процессов и явлений, наблюдаемых при ДПП, можно выделить несколько основополагающих, которыми определяется качество получаемых материалов и изделий. Это уплотнение пористого тела, деформация его материала, образование металлических связей на контактных поверхностях частиц и структурообразования формируемого материала. Существенную роль здесь также играют диффузионные процессы, особенно при производстве сплавов из смеси порошков отдельных компонентов или лигатур. Поскольку эти процессы являются общими для материалов любых назначений, а их подробное рассмотрение в настоящем сообщении невозможно, ограничимся изложением результатов исследования зависимостей "технологические параметры - структура - свойства" применительно к некоторым электротехническим материалам.

2. МАГНИТНОМЯГКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Процессы намагничивания и перемагничивания у магнитномягких материалов идут в основном за счет смещения междоменных границ, подвижность которых определяется их структурным совершенством, поэтому такие материалы должны обладать минимальным содержанием различного рода включений и выделений, а также меньшей пористостью. Они должны быть крупнозернистыми и оптимальной является технология их получения, включающая операцию длительного отжига после ДПП.

Проведенные эксперименты показали, что выбор схемы и параметров технологии ДПП должен определяться составом исходного железного порошка. Так, на магнитные свойства железа, получаемого из чистого порошка, основное влияние оказывает режим отжига образцов после ДПП. При использовании загрязненных порошков кроме

этого влияет и режим нагрева заготовок перед ДГП, а также их исходная пористость.

После отжига магнитные свойства железа повышаются и зависят от температуры и времени отжига. К примеру, отжиг при 800°C после 2-3 часов приводит к незначительному росту магнитной индукции $/B_{10}/$ и проницаемости $/\mu_{\text{макс.}}/$, а коэрцитивная сила $/H_c/$ незначительно понижается, тогда как при 1300°C после 2 часов оно весьма существенно. Количественный микроструктурный анализ показал, что в ходе рекристаллизации кривая распределения зерен по размерам с увеличением времени отжига до определенного его значения смещается в сторону больших размеров. При дальнейшем выдержке структура мало меняется, а магнитные характеристики несколько повышаются в связи с рафинированием металла по углероду и другим вредным примесям. Поэтому, для достижения высоких свойств железа из чистых порошков целесообразно проводить длительный отжиг при 1300°C .

При использовании загрязненных порошков свойства оставались низкими даже после проведения отжига на указанном режиме. С повышением исходной пористости заготовки улучшаются условия вентиляции пор водородом, процесс довосстановления окислов железа и рафинирования по углероду протекает тем полнее и интенсивнее, чем длительнее нагрев заготовок перед ДГП и выше его температура. Соответственно изменяются и свойства железа после ДГП. Так, с увеличением времени нагрева от 7 до 40 мин. при 1100°C H_c понизилась от 120 до 80 а/м, $\mu_{\text{макс.}}$ повысилась от $2,0 \times 10^{-3}$ до $3,5 \times 10^{-3}$ тл м/а, в B_{10} - от 1,25 до 1,4 тл. Для аналогичного улучшения этих свойств при более высокой температуре потребовалось менее времени, а при более низкой - большее: 1200°C - 25 мин.; 1000°C - 60 мин. Во всех случаях образцы нагревали перед ДГП и отжигали после $/1200^{\circ}\text{C}$, 1 час/ в среде осушенного водорода. Однако, даже длительный нагрев заготовок и обеспечение высокой плотности образцов после ДГП не позволили улучшить свойства железа, получаемого из загрязненных порошков.

Статические магнитные характеристики зависят также от размера частиц, структуры и состава порошка. Для чистых порошков они улучшаются с увеличением размера частиц $/\mu_{\text{макс.}}$ при час-

типах ± 017 мкм - $5,2 \cdot 10^{-8}$ тл м/а, ± 450 мкм - $3,2 \cdot 10^{-8}$ тл м/а/ для загрязненных - вначале улучшатся, а при $d_{cp} > 200$ мкм понижаются.

Степень пластической деформации металла частиц при ДП, зависящая от пористости заготовки, влияет на размер зерна после отжига и на свойства, которые оказались наиболее высокими при пористости заготовок, равной 8-12%. Можно предположить, что эта величина пористости обеспечила критическую степень деформации при 1100°C .

Таким образом, статические магнитные характеристики порошкового железа, полученного методом ДП, в среднем на 10-30% выше по сравнению со спеченными и соответствуют требованиям стандарта к низкоуглеродистой электротехнической стали.

3. ПОСТОЯННЫЕ МАГНИТЫ

Спеченные постоянные магниты имеют более низкие свойства по сравнению с литыми вследствие пористости, поэтому магниты на Fe-Ni-Al основе после спекания подвергались проковке. Однако, попытка получить магниты из наиболее распространенного сплава ЮНДК-24 путем ДП в закрытых недогретых матрицах привела к появлению трещин. На цилиндрических магнитах трещины были обнаружены на торцевых поверхностях и распространялись на всю высоту магнитов. На призматических магнитах трещины возникли в основном в плоскости поперечного сечения, и некоторые из них разрушались на несколько частей еще до выемки из матрицы. Трещины были "горячие", т.к. их поверхность окислена.

Появление трещин можно объяснить: наличием термических напряжений, возникающих вследствие быстрого охлаждения из-за контакта с холодной матрицей, бойком и вставкой; низкими пластическими свойствами и небольшой теплопроводимостью сплава. На основе анализа этих причин были предложены и подвергались тщательному исследованию два варианта технологии:

1. Горячая допрессовка магнитов, полученных классическим методом порошковой металлургии при спекании в очищенном водороде или вакууме, в нагретых штампах с целью уменьшения скорости охлаждения. Трещинообразование предотвращается за счет снижения

термических напряжений, для чего температура нагрева штампа должна быть достаточно высокой.

2. ДГП холоднопрессованных кратковременно нагретых заготовок с последующим гомогенизирующим отжигом в различных средах. В процессе ускоренного охлаждения в этом случае трещины не образуются вследствие повышенной пластичности негомогенизированного сплава.

В общих случаях, заключительной операцией процесса была термомагнитная обработка /ТМО/ по принятым для литых сплавов режимам.

Шихта, соответствующая химическому составу сплава ЮНДК-24 приготавливалась из чистых металлических порошков и лигатур. Холодное прессование производилось на прессе ШП-125 при оптимальном давлении 10 т/см², горячее - на копке или молоте, нагрев заготовок перед ДГП - в трубчатых печах в очищенном и сухом водороде.

Горячей допрессовке при 1200°C подвергались предварительно спеченные магниты /1280°C, 3 часа, $\gamma = 6,1-6,9$ г/см³/. экспериментально было установлено, что образование трещин не происходит при ДГП магнитов в матрицах, нагретых до 450 + 580°C /матрицы изготавливались из стали Р18/. Нагрев матриц приводил к существенному уменьшению скорости охлаждения магнитов. Так, если при 400°C скорость охлаждения торцевой поверхности магнита составляла 34 град/сек, то при 580°C она уменьшилась почти вдвое и составила 20 град/сек. Максимальная плотность 7,14-7,16 г/см³ была достигнута при $W = 20-25$ кг/м³. ТМО производилась по следующему режиму:

1. Медленный подогрев до 800-850°C с выдержкой 30-40 мин в зависимости от массы магнита.

2. Окончательный высокотемпературный нагрев в печи ШП-1 до 1280°C с большой скоростью, выдержка 30 мин.

3. Охлаждение в магнитном поле с напряженностью не менее 250 ка/м.

4. Отпуск /600°C, 2 часа; 550°C, 4 часа/.

После ТМО магниты имели: $H_c = 44 + 48$ ка/м, $B_c = 1,13 + 1,18$

вб/м² и $\frac{\sqrt{B_c} \times H}{2 \text{ макс.}} = 14000 + 16000 \text{ дж/м}^3$. Таким образом, увеличение плотности спеченных магнитов привело к увеличению остаточной индукции и максимальной магнитной энергии на 10+15% и приблизило их к соответствующим значениям характеристик для литых магнитов.

При охлаждении допрессованных магнитов возникают также усадочные напряжения от механического торможения усадки вследствие образования заусенцев между пуансоном, матрицей и вставкой. Это хорошо видно на призматических магнитах, линейное укорочение которых наиболее заметно вследствие большой длины. Такой магнит можно представить как стержень, заземленный по периметру, вследствие чего в нем при охлаждении возникают растягивающие напряжения. Устранение заусенца благодаря более тщательной подгонке пуансона и вставки в матрице, привело к исключению трещинообразования.

Исследования, проведенные с целью определения оптимальных параметров второго варианта технологии, позволили установить следующее. С увеличением W от 15 до 35 кг/см³ плотность возрастает с 6,75 до 7,15 г/см³, а в дальнейшем она остается неизменной. Плотность исходных заготовок, полученных при давлении холодного прессования 5, 8, 10, 12 т/см² сказывается на плотности после ДПП при $W < 30$ кг/см³, а при больших значениях её влияние практически отсутствует. Оптимальное значение составило 30+35 кг/см³.

Для определения оптимальных значений температуры и времени нагрева исследовались интервалы 1150+1300°C и 1+35 мин при $W = 30+35$ кг/см³. Ниже 1170°C максимальное уплотнение не обеспечивалось, при 1200°C $\gamma = 7,15$ г/см³, 1300°C - 7,16 г/см³. Такое резкое повышение плотности при $t^\circ = 1200^\circ\text{C}$, которую можно считать оптимальной, объясняется появлением жидкой фазы Fe-Al ($t_{пл} = 1170^\circ\text{C}$). Указанная величина плотности /7,15 г/см³/ получена нами при выдержке перед ДПП, равной 2 мин /для магнитов весом 20 грамм/. При дальнейшем увеличении времени нагрева наблюдается его незначительное снижение /до 7,13 г/см³/. Начиная с 30 мин на заготовках после ДПП появились трещины, что объясняется исчезновением пластических составляющих и образованием твердых растворов с повышенной хрупкостью. Это подтверждается увеличением микротвердос-

ти, которая возрастала со 150 до 430 кг/мм² при увеличении τ от I до 35 мин /средние значения, включая пластичные и хрупкие составляющие, измеренные на 30 полях микрошлифа/.

Соотношение размеров заготовок также влияет на их плотность после ДП. Наибольшее значение плотности /7,15 г/см³/ оказывается у заготовок с $\frac{hk}{d} = 0,4+0,6$ / $W=30-35$ кгм/см³, $\tau = 2$ мин; $t = 1200^{\circ}\text{C}$ /. При $\frac{hk}{d} = 0,25$ плотность уменьшилась до 6,9 г/см³ в результате влияния неравномерного распределения плотности. При $\frac{hk}{d} = 1$ она также уменьшилась /7,03 г/см³/ вследствие увеличения потерь на трение о стенки прессформы. Таким образом, оптимальный режим получения негомогенизированных заготовок следующий:

$P = 10$ т/см²; $t = 1200^{\circ}\text{C}$; $\tau = 2$ мин /I мин на каждые 5 мм поперечного сечения/, $W = 30-35$ кгм/см³, $\frac{hk}{d} = 0,4-0,6$.

Гомогенизация заготовок проводилась в различных средах: техническом и очищенном водороде, аргоне, диссоциированном аммиаке, а также высокотемпературной вакуумной печи ТВВ-4 с вольфрамовыми нагревателями. В последнем случае заготовки помещали в алундовый тигель и засыпали алундовой крошкой. Вакуум $10^{-6} - 10^{-5}$ мм ртутного столба. Охлаждение - с печью в вакууме до $50-100^{\circ}\text{C}$. Во всех других случаях заготовки помещали в лодочки из нержавеющей стали. После гомогенизации лодочки перемещали в зону с температурой $50-100^{\circ}\text{C}$ и охлаждали в течении 60 мин. Все образцы имели светлую поверхность без следов окисления.

Выбор оптимального режима диффузионного отжига заготовок производили путем оценки степени гомогенизации на основе данных фрактографического анализа, резисто- и dilatометрических исследований, а также измерения свойств после ТМО. Увеличение степени гомогенности сплава наблюдалось при увеличении выдержки от 0,5 до 3 часов / 1280°C / и температуры отжига от 300 до 1280°C /3 часа/. Это подтверждается результатами определения электропроводности R при комнатной температуре. Для образцов после ДП без гомогенизации $R = 0,65$ ом м²/м. После гомогенизации в течение 0,5 час / 1280°C / оно уменьшилось до 0,48; 1 час - 0,42; 3 часа - 0,32 ом м²/м и затем оставалось постоянным, что свидетельствовало об окончании процесса образования однофазного твердого раствора в процессе гомогенизации.

Фрактографический анализ образцов показал, что с увеличением времени гомогенизации с 0,5 до 3 час коэффициент кристалличности возрастает с 16 до 70%, а в дальнейшем не изменяется, что также свидетельствует о завершении этого процесса при $T = 3$ часа.

Максимальные магнитные свойства после ТМО обеспечиваются при 3-х часовой выдержке, достигая указанных выше значений для горячодопрессованных спеченных магнитов и приближаясь к соответствующим значениям для литых металлов. Причем характер их изменения после ТМО в зависимости от времени спекания перед ДП или гомогенизирующего отжига после ДП при 1220°C аналогичен /таблица 1/.

Критические точки сплава уже после 30 мин. выдержки занимает положение, соответствующее литому сплаву. Следует отметить, что последние данные были получены на основе резистометрического анализа, в процессе нагрева $/T_{\text{H}}/$ и охлаждения $/T_{\text{ох}}/$ образцов.

Таблица 1

№ пп	Время, час.	Характер процесса	Магнитные свойства		
			$B_c, \text{Вб/м}^2$	$H_c, \text{ка/м}$	$(B_c \cdot H_c)_{\text{макс}}, \text{дж/м}^3$
1	0,5	спекание	0,77-0,80	33-34	7800
		гомоген.	0,78-0,82	33-35	7280
2	1,0	спекание	0,82-0,87	35-36	8400
		гомоген.	0,81-0,86	34-36	8600
3	1,5	спекание	0,85-0,90	36-37	11000
		гомоген.	0,83-0,94	35-38	11200
4	2,0	спекание	0,95-0,98	36-43	12100
		гомоген.	0,93-0,96	37-42	12400
5	2,5	спекание	0,94-1,12	42-44	13200
		гомоген.	0,95-1,13	41-44	13300
6	3,0	спекание	1,13-1,18	44-48	16000
		гомоген.	1,13-1,18	44-48	16000

Нагрев исходной двухфазной мелкодисперсной смеси β и β_2 фаз до 450°C приводит к прямолинейному повышению R . Начиная с $t^{\circ} = 450^{\circ}\text{C}$,

которая является критической, происходит изменение количественного соотношения этих фаз. При 650°C начинается процесс их растворения с образованием твердого β'_2 раствора, который завершается при 830°C . Полиморфное превращение в этом растворе с образованием гранцентрированной α -фазы обнаружено при $1030\text{--}1070^{\circ}\text{C}$.

При быстром охлаждении из области существования β'_2 -раствора α -фаза не успевает выделиться. Если этот интервал сплавом пройден медленно, то в структуре находятся продукты превращения α -фазы, которая переходит при $500\text{--}520^{\circ}\text{C}$ в свою низкотемпературную немагнитную модификацию $-\beta$. В результате этого необходимая степень высококоэрзитивного распада не достигается и сплав имеет низкие магнитные свойства. При температуре $845\text{--}837^{\circ}\text{C}$ наблюдается перегиб на кривой $R = f / T /$, связанной с фазовыми превращениями II рода в твердом растворе и объясняемый уменьшением R в точке Кюри. Начало высококоэрзитивного распада $\beta'_2 \rightarrow \beta + \beta_2$ наблюдается при 800°C , конец - $500\text{--}600^{\circ}\text{C}$.

Температура Кюри сплава после гомогенизации, измеренная осциллографическим методом, находится также в пределах $837\text{--}845^{\circ}\text{C}$. Результаты исследования фазовых и структурных превращений дилатометрическим и пирометрическим методам совпадают с результатами резистометрических исследований. Аналогия фазовых превращений гомогенизированного сплава, полученного ДП, и литого может служить основанием для выбора режима ТМО.

Исследование зависимости $R = f / T /$ для заготовок, полученных ДП /без гомогенизации/, показало наличие только критических точек начала образования твердого раствора / $\sim 300^{\circ}\text{C}$ / и точки Кюри для железа / 768°C /. Точки, присущие описанным кривым появляются уже для сплавов с $\tau = 0,5$ час. По мере увеличения их положение более приближается к точкам для литого сплава и совпадение их / $\tau = 3$ час / свидетельствует об окончании процесса гомогенизации.

Сплав МЦК-24 в высококоэрзитивном состоянии имеет низкие механические свойства, что приводит к возникновению трещин, сколов, вырывов и др. при шлифовании, затрудняет применение других видов обработки резанием и эксплуатацию магнитов. Исследования

показали, что у гомогенизированных сплавов после ДГП свойства оказались выше, чем у спеченного и литого /таблица 2/.

Более высокие свойства порошковых магнитов, по-видимому, объясняются их мелкозернистой структурой. Наличие трудновосстановимых окислов /Al и Ti / в порошках служит препятствием для роста зерен в процессе спекания. Магниты после допрессовки имеют ограниченное число пор, которые при нагреве под ТМО приобретают округленную форму и это приводит к дополнительному улучшению свойств.

Таблица 2

Вид сплава	Механические свойства			
	$\sigma_{0,2}, \text{кгс/см}^2$	$\sigma_B, \text{кг/мм}^2$	HRC	$\sigma_{сж}, \text{кг/мм}^2$
Литой	6,2-6,3	8,0-8,4	47-49	130-143
Спеченный	6,3-6,7	20,0-22,0	42-44	140-145
ДГП, гомогенизация /1280°C, 3 часа/	11,5-12,0	24,0-25,0	46-48	150-160

Еще более высокой оказалась пластичность неполностью гомогенизированных образцов. С уменьшением времени отжига $\sigma_B, \sigma_{сж}$ и HRC снижаются, а ударная вязкость возрастает. Негомогенизированные заготовки можно подвергнуть обработке резанием, поскольку в сплав входят пластические структурные составляющие /Co/. Это позволяет существенно упростить технологию изготовления магнитов сложной конфигурации.

4. МЕДЬ

Исходным сырьем является медный порошок ЛМ-2 ГОСТ 4960-61. Исследование зависимости плотности заготовок от давления холодного прессования показало, что за оптимальную можно принять его величину, равную 2-3 т/см². Такое давление обеспечивает достаточную технологическую прочность заготовок, а дальнейшее его повышение нежелательно, т.к. отрицательно влияет на стойкость матрицы. Кроме того, выбранное давление обеспечивает пористость заготовок 20-25%, меньшая пористость приводит к "разбуханию" заготовок при нагреве из-за невозможности выделения образующихся газов.

В качестве защитной атмосферы при нагреве необходимо применять водород с точкой росы $-30-20^{\circ}\text{C}$, т.к. восстановление окислов должно быть максимальным, поскольку к материалу для фланцев транзисторов предъявляются требования бескислородности.

При определении параметров ДП /температуры t и времени нагрева τ и приведенной работы уплотнения W /учитывалась зависимость плотности γ , предела прочности при растяжении σ_R , относительного удлинения δ , поперечного сужения ψ и твердости H от t , τ и W .

На основании указанных зависимостей выбраны следующие оптимальные режимы ДП:

$t^{\circ} = 300 - 1000^{\circ}\text{C}$, $\tau = 10 - 15$ мин, $W = 10 - 15$ кгм/см³.
Свойства полученной порошковой меди находятся при этом в следующих пределах: $\gamma = 8,7-8,9$ г/см³, $\sigma_R = 23-25$ кг/мм², $\delta = 30-40\%$, $\psi = 63 - 69\%$.

Микроструктурный анализ образцов, полученных при различных режимах, показывает, что на формирование структуры и величину зерна оказывает существенное влияние время выдержки при нагреве перед ДП. Изменение температуры в пределах $300-1000^{\circ}\text{C}$ не приводит к заметным изменениям в структуре.

Время менее 5 минут не обеспечивает достаточный прогрев образцов по всему сечению, в результате происходит деформация частиц порошка в холодном состоянии, рекристаллизация не происходит. При $t = 950^{\circ}\text{C}$, $\tau = 15$ мин. рекристаллизация произошла полностью, зерна имеют двойниковое строение. При $\tau = 20$ мин наблюдается значительное укрепление зерна за счет собирательной рекристаллизации.