



ОСОБЕННОСТИ ВЫПЛАВКИ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ni–Mn–Cu

В. Ф. ХОРУНОВ, П. Н. ЛОТОЦКИЙ

ИЭС им. Е.О. Патона НАНУ, 03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Исследовано влияние состава и способа выплавки никелевых сплавов на структуру и свойства. Плавку производили в среде аргона и под флюсом. Установлено, что плавка в среде аргона никелевых сплавов с высоким содержанием марганца позволяет получать более стабильные по составу слитки, чем при плавке под флюсом. Отмечено, что сплавы рассматриваемой системы склонны к образованию пор. Повышение температуры разливки способствует уменьшению пористости в слитках. Изучена структура слитков с различным содержанием марганца в литом состоянии, после отжига и прокатки. Показано, что при содержании марганца в сплавах до 25 мас. % удается получать слитки с высокой прочностью и пластичностью, которые хорошо поддаются обработке давлением. После прокатки сплавы имеют структуру мелкозернистого твердого раствора. Прочность такого металла достигает 900...950 МПа при относительном удлинении около 40 %. При большем содержании марганца сплавы становятся хрупкими в результате формирования в них интерметаллидных фаз. Библиогр. 8, табл. 3, рис. 7.

Ключевые слова: сплавы системы Ni–Mn–Cu, плавка под флюсом и в инертной среде, структура, механические свойства сплавов, пайка, припой

Известно, что конструкционные материалы на основе железа, как правило, имеют структуру твердого раствора, а припои в большинстве своем – эвтектики, часто имеющие в составе хрупкие фазы. Это противоречие устраняется за счет конструкции паяного соединения, режимов пайки или каких-то специальных приемов. Поэтому разработка припоев на основе твердых растворов является актуальной задачей в течение ряда лет.

Сплавы системы Ni–Mn–Cu достаточно хорошо изучены во многих работах [1–4]. Анализ фазового состава сплавов этой системы показывает [1], что в ней имеются широкие области сплавов со структурой твердого раствора с приемлемой температурой плавления для пайки коррозионно-стойких сталей. В основном это сплавы на основе меди. На базе этой системы построены такие известные припои, как ВПР-2, ВПР-4, ПМ38МЛ, ПМ-17, П65 и др. [5, 6]. Никелевым сплавам этой системы повезло меньше. Из широко применяемых припоев можно назвать американский припой BNi-8, но он эвтектический, имеющий 7 мас. % кремния. В работах [7, 8] изучены сплавы этой системы в области концентраций 7...27 мас. % Mn, 7...27 мас. % Cu, 1...10 мас. % Si, Ni — остальное с целью определения возможности получения эвтектических сплавов с более низким содержанием кремния. Наиболее интересные результаты получены при изучении сплавов системы Ni–24Mn–Cu–Si. И все же разработка припоя со структурой твердого раствора — заманчивая перспектива, но реализовать ее очень сложно. Целью настоящей

работы являлось изучение структуры и свойств никелевых сплавов системы Ni–Mn–Cu в зависимости от состава и технологии выплавки.

Из анализа построенной соответствующей диаграммы состояния (рис. 1) следует, что области интерметаллидных фаз NiMn и Ni₃Mn имеют продолжение в трехкомпонентной системе до определенного содержания меди. Нами исследованы структура и свойства сплавов, лежащих в приграничной области (рис. 1, табл. 1). Как видно из таблицы и приведенных диаграмм, двигаясь по абсциссе 19 мас. % меди, мы должны перейти от сплавов со структурой твердого раствора к структуре с интерметаллидными соединениями.

Плавки выполняли под криолитом. Сплав выливали в чугунную изложницу, а затем опробывали возможность прокатки слитков и исследовали микроструктуру.

Микроструктура слитка № 8 с низким содержанием марганца (20 мас. %) однофазная в литом и отожженном состояниях (рис. 2, а, б). Межкристаллитные границы чистые. С увеличением марганца до 25 мас. % (слиток № 9) в центре слитка в междендритных участках выделяется эвтектическая составляющая и структура становится двухфазной (рис. 2, в). Однако отжиг при температуре 950 °С восстанавливает однофазность структуры по всему объему слитка (рис. 2, г). Сплавы удается прокатать в прутки со стороной 14 мм.

При дальнейшем увеличении содержания марганца (30 мас. % в слитке № 10) количество второй фазы растет, и при 35 мас. % (слиток № 11) она заполняет все пространство между дендритами (рис. 3, а). Анализ тройной диаграммы Ni–



Mn–Cu [2] показывает, что при подобном соотношении компонентов охрупчивание и упрочнение матрицы происходит вследствие упорядочения (или выделения фазы типа NiMn).

В исследуемых сплавах химический состав интерметаллидной фазы, выделяющейся по границам кристаллитов, отличается от выделений внутри матрицы главным образом повышенным содержанием кремния, который является одним из элементов, стабилизирующим упорядоченную матричную фазу. Следовательно, присутствие кремния должно облегчать кристаллизацию сплава в междендритных участках слитка в виде интерметаллидной фазы. В этом случае отожженные сплавы также двухфазны (рис. 3, б) и обладают повышенной твердостью, хрупкостью и при обработке разрушаются по границам кристаллитов.

Кривые, отражающие зависимость микротвердости дендритных и междендритных участков литого металла от содержания марганца, показывают, что при введении в сплав 35 мас. % марганца (слиток № 11) твердости матрицы и интерметаллидных прослоек близки друг к другу или совпадают, что лишним раз позволяет сделать предположение об упорядоченном состоянии матрицы (рис. 4). Кривые имеют характерную площадку твердости дендритов в интервале

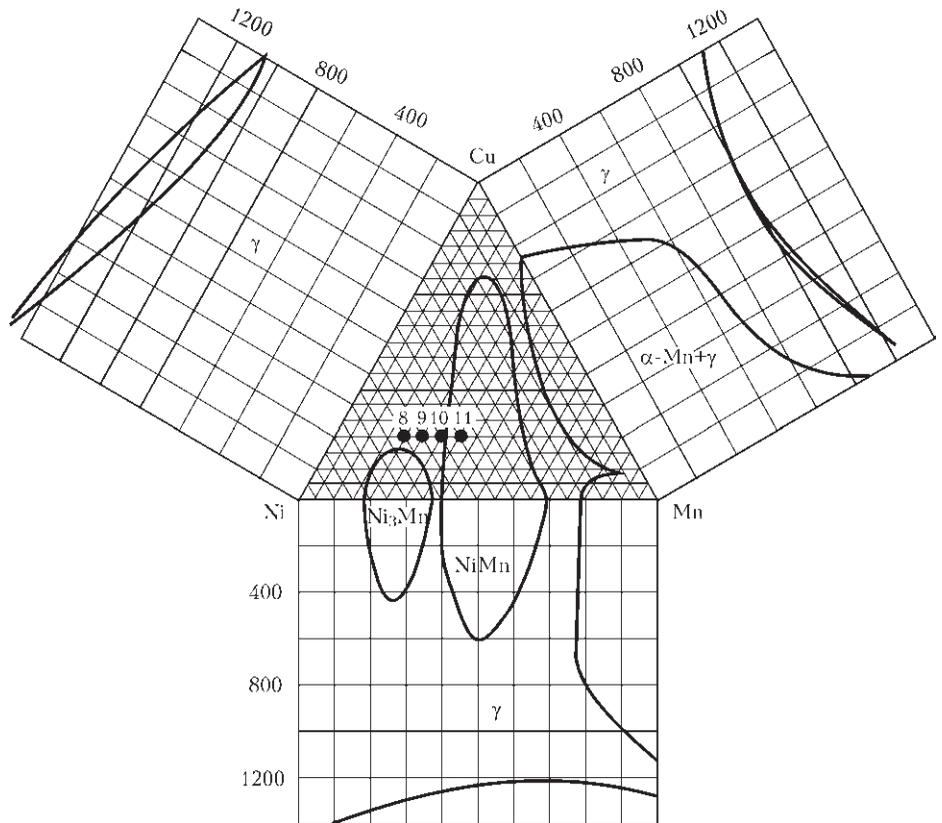


Рис. 1. Фазовые области в сплавах системы Ni–Mn–Cu в сравнении с фазовыми областями в бинарных системах [1]:8–11 — слитки, приведенные в табл. 1

Таблица 1. Химический состав и структура исследуемых сплавов

| № слитка | Химический состав, мас. % | | | | | Масса слитков, кг | Количество второй фазы, % | Пористость, % |
|----------|---------------------------|----|----|-----|-----|-------------------|---------------------------|---------------|
| | Ni | Mn | Cu | Si | Ce | | | |
| 8 | 60 | 20 | 19 | 0,9 | 0,2 | 5 | Нет | 18 |
| 9 | 55 | 25 | 19 | 0,9 | 0,2 | 5 | 1,55 | 10 |
| 10 | 50 | 30 | 19 | 0,9 | 0,2 | 5 | 7,3 | 9 |
| 11 | 45 | 35 | 19 | 0,9 | 0,2 | 5 | 10,1 | 1 |

25...30 % марганца (за исключением кривой, описывающей центральные части слитков).

Присадка с большим количеством марганца и появление упрочняющих фаз должно увеличивать

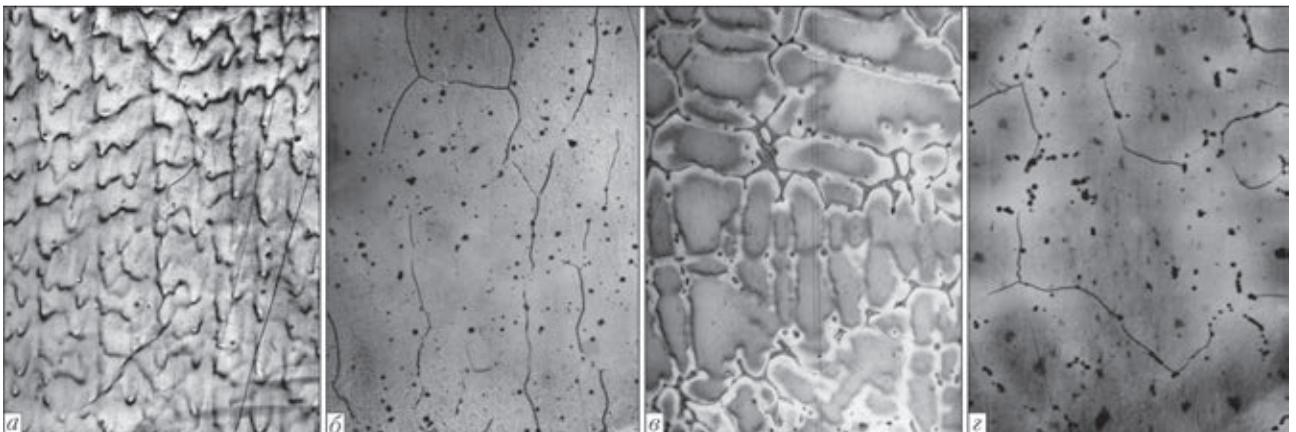


Рис. 2. Микроструктура (×200) слитков сплавов системы Cu–Mn–Ni с 20 мас. % Mn (а, б) и с 25 мас. % Mn (в, з) в литом состоянии (а, в) и после отжига при 950 °С (б, з)

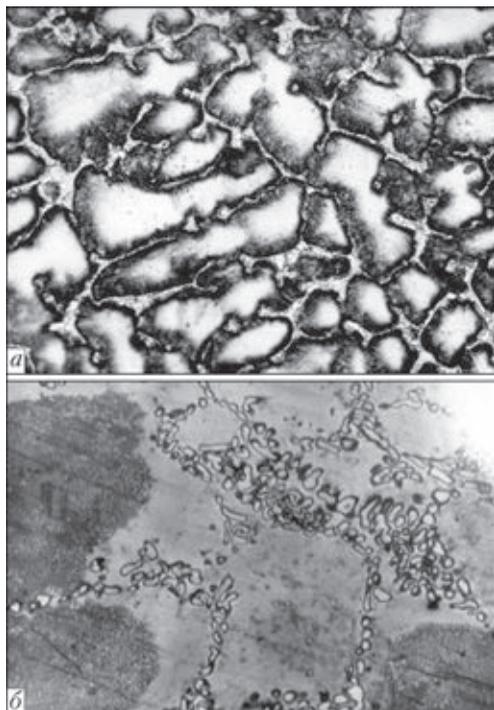


Рис. 3. Микроструктура ($\times 200$) слитков сплавов системы Cu-Mn-Ni с 35 мас. % Mn в литом состоянии (а) и после отжига при 950 °C (б)

угол наклона кривой, что наблюдается на некоторых графиках (рис. 4). Резкое изменение хода кривой при содержании марганца 30 мас. % и выше, безусловно, свидетельствует об интенсивном развитии процесса упрочнения за счет упорядочения.

В соответствии со значениями твердостей находятся и механические характеристики сплавов.

Слитки с малым содержанием марганца легко обрабатываются давлением, пластичны, в то время как с повышением марганца в сплавах падает их пластичность, возрастает сложность обработки. Сплавы с содержанием 35 мас. % марганца разрушаются при механической и электроискровой обработке.

Значительной трудностью при выплавке сплавов с высоким содержанием марганца является появление пористости в слитках, которая проявляется как при плавке под флюсом, так и в аргоне, причем закономерность их появления не установлена, поскольку выплавить большое количество сплавов для статистической оценки очень дорого. Поэтому были поставлены специальные эксперименты с целью определения влияния на появление пор температуры разливки сплавов (табл. 2). Плавки производили под флюсом АНМ-10, применение которого проще, чем криолита.

Жидкий металл был разлит в чугунные изложницы. Полученные слитки

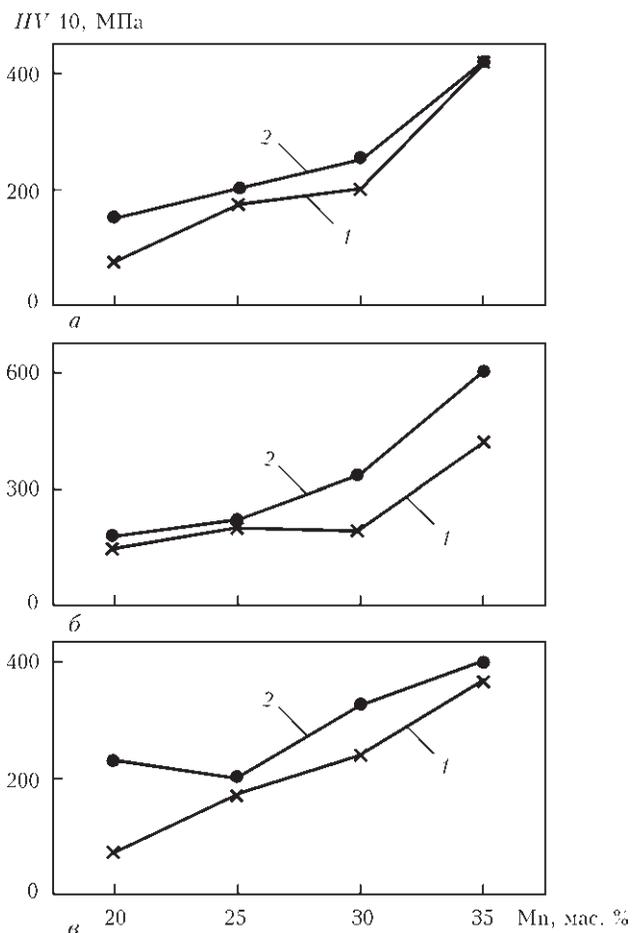


Рис. 4. Зависимость микротвердости дендритных (1) и междендритных (2) участков в слитках от содержания марганца (слитки № 8–11 по табл. 1): а — края слитка; б — промежуточная часть; в — центральная часть слитка

Таблица 2. Химический состав и температура разливки сплавов

| № слитка | Химический состав шихты, мас. % | | | | | | | Масса слитка, кг | Температура разливки, °C |
|----------|---------------------------------|----|----|-----|----|------|-----|------------------|--------------------------|
| | Ni | Mn | Cu | Si | Cr | Mo | Ce | | |
| 12 | 55 | 25 | 19 | 0,8 | - | - | - | 5 | 1300 |
| 13 | 52 | 25 | 19 | 0,8 | 2 | 0,75 | 0,3 | 22 | 1200 |
| 14 | 52 | 25 | 19 | 0,8 | 2 | 0,75 | 0,3 | 22 | 1250 |
| 15 | 52 | 25 | 19 | 0,8 | 2 | 0,75 | 0,3 | 22 | 1300 |

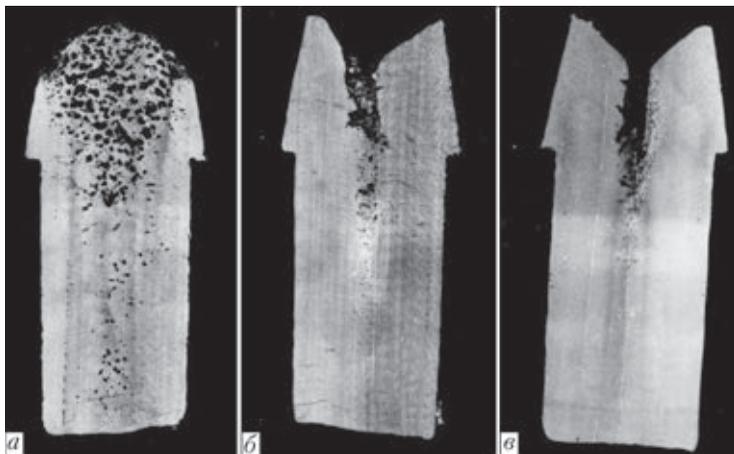


Рис. 5. Продольный разрез слитков сплава системы Ni-Mn-Cu-Si-Cr-Mo-Ce с различной температурой разливки: а — 1200; б — 1250; в — 1300 °C



Таблица 3. Химический состав и механические характеристики опытных исследуемых сплавов

| № слитка | Химический состав, мас. % | | | | | | | | Механические характеристики | | | | Защитная среда |
|----------|---------------------------|--------------|--------------|--------------|----------|-----------------|-----|-------------|-----------------------------|---------------------|--------------|------------|------------------------------|
| | Ni | Mn | Cu | Si | Cr | Mo | Ce | Al | σ_T , МПа | $\sigma_{в'}$, МПа | δ , % | ψ , % | |
| 5 | 54 | 25 23,9 | 20 20 | 1 0,9 | - | - | - | 0,8 0,22 | 615,0 | 970 | 39 | 54 | Флюс «криолит» |
| 6 | 50 | 30 23,7 | 19 20,7 | - | - | - | 0,1 | 0,8 0,36 | 453,0 | 760 | 40 | 53 | |
| 7 | 53 | 25 22,6 | 19 19,8 | 1 0,94 | 2 2,8 | 0,75 Не обн. | 0,3 | - | 580,0 | 900 | 41 | 50 | |
| 2 | 54,8 52,5 | 23,8 22,8 | 20,5 19,9 | 0,87 0,96 | - | - | - | - | - | - | - | - | Аргон (после вакуумирования) |
| 3 | 54,8 52,5 | 23,8 23,8 | 20,5 21,6 | 0,87 0,71 | - | 1,5 1,44 | - | - | 568,0 | 950 | 36 | 48 | |

Примечание. Второе значение химического состава сплавов является результатом химического анализа.

были разрезаны вдоль и шлифованы по поверхности разреза. Хорошо видно (рис. 5), что пористость слитков уменьшается с повышением температуры разливки, однако значение усадочной раковины возрастает. При исследовании микроструктуры в различных частях слитков также установлена та же закономерность. Естественно, это особенно четко видно, если сравнивать струк-

туры центральной части слитков (рис. 6), поскольку это связано с условиями отвода тепла от жидкого металла и соответственно направлением роста кристаллов.

Полученные результаты положены в основу для проведения дальнейших экспериментов. Так, выплавлено под флюсом и в среде аргона ряд сплавов рассмотренной выше четверной системы

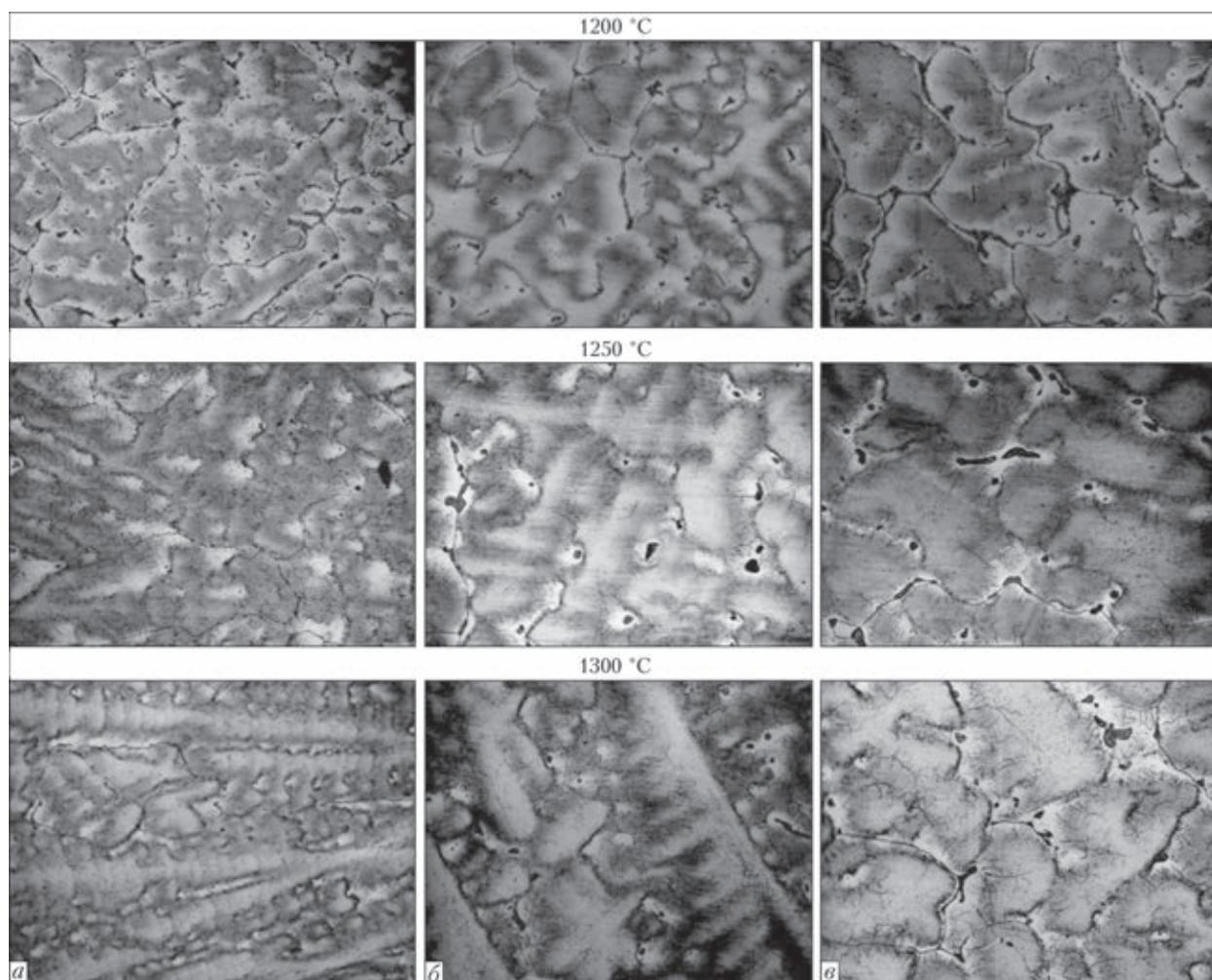


Рис. 6. Микроструктура ($\times 200$) сплавов системы Ni-Mn-Cu-Si-Cr-Mo, разлитых при различной температуре: а — край слитка; б — промежуточная часть; в — центральная часть слитка

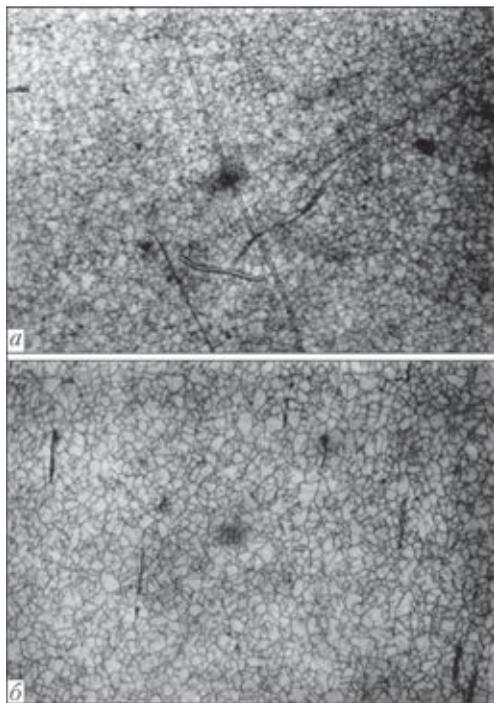


Рис. 7. Микроструктура ($\times 400$) сплава Ni–24,3Mn–22,5Cu–0,64Si, прокатанного в пруток со стороной 14 мм: *a* — структура по плоскости, перпендикулярной направлению прокатки; *б* — структура прутка вдоль направления прокатки

(и с некоторым дополнительным легированием) с содержанием марганца ниже 25 мас. %. Полученные слитки прокатывали в квадрат со стороной 25 или 14 мм, из которых вырезали образцы для металлографических исследований и брали пробы для химического анализа. Результаты экспериментов приведены в табл. 3.

Из данных таблицы вытекает, что потери марганца — элемента с высокой упругостью пара — при плавке в аргоне с предварительным вакуумированием укладываются в 1 мас. %, тогда как при плавке под флюсом наблюдается большой разброс, в отдельных случаях превышающий 5 мас. %.

Присадка небольших количеств алюминия, хрома, молибдена не отражается существенно на механических свойствах выплавляемого металла: получены пластичные, высокой прочности сплавы. Для большинства плавков прочность сплавов на разрыв превышала 90 МПа, а относительное удлинение составляло около 40 %. Структура сплавов — мелкодисперсный твердый раствор; текстура прокатки явно не выражается, однако

зерна поперек прокатки заметно меньше зерен вдоль прокатки.

У рассматриваемых сплавов приемлемый интервал плавления и они могут найти широкое применение в промышленности для пайки сталей различных классов, твердосплавных сплавов и других материалов.

Выводы

1. Плавка в среде аргона (с предварительным вакуумированием) сплавов системы Ni–Mn–Cu с высоким содержанием марганца позволяет получать более стабильные по составу слитки, однако отличие в качестве не столь радикальное, чтобы перекрыть высокую стоимость этого процесса по сравнению с плавкой под флюсом.

2. Никелевые сплавы с высоким содержанием марганца склонны к образованию пористости. Одним из способов борьбы с этим явлением является повышение температуры разливки.

3. При содержании марганца до 25 мас. % получают пластичные, высокой прочности сплавы, которые хорошо поддаются обработке давлением. При большем содержании марганца сплавы становятся твердыми и хрупкими и обработке давлением не поддаются.

4. Припои на базе рассматриваемых сплавов найдут широкое применение для пайки сталей различных классов, твердосплавных и других материалов, в том числе в разнородном сочетании.

1. Салли А. Марганец. — М.: Metallurgizdat, 1959. — 296 с.
2. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди / Н. Р. Бочвар, Л. С. Гузей, Е. В. Лысова и др. — М.: Наука, 1979. — 247 с.
3. Чжан-Бао-Чан. Изучение тройных сплавов Cu–Mn–Ni // Изв. вузов. Цвет. металлургия. — 1958. — № 5. — С. 107–115.
4. Баженов В. Е. Изучение кристаллизационных процессов тройных сплавов с целью оценки их склонности к неравновесной кристаллизации. — Автореф. дис. ... канд. техн. наук, 2013. — 25 с.
5. Справочник по пайке / Под ред. И. Е. Петрунина. — 3-е изд. — М.: Машиностроение, 2003. — 480 с.
6. Лашко С. В., Лашко Н. Ф. Пайка металлов. — 4-е изд. — М.: Машиностроение, 1988. — 376 с.
7. Хорунов В. Ф. Основы пайки тонкостенных конструкций из высоколегированных сталей. — Киев: Наук. думка, 2008. — 240 с.
8. Хорунов В. Ф., Дорошенко Л. К., Васильев В. Г. Диаграмма плавкости и структура сплавов системы никель–марганец–медь–кремний // Автомат. сварка. — 1988. — № 9. — С. 32–36.

Поступила в редакцию 14.01.2014