



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 206 448

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(11) (B 1)

(51) Int. Cl³ B 22 F 1/00

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlásené 18 12 79
(21) PV 8918-79

(40) Zverejnené 29 08 80
(45) Vydané 15 10 83

(75)

Autor vynálezu ŠALAK ANDREJ ing. CSc., KOŠICE

(54) Spôsob výroby difúzne predlegovaných práškov na báze železa

1

Vynález sa týka spôsobu výroby difúzne predlegovaného práškoveho železa alebo predlegovaných práškových ocelí ďalšími prvkami, ktoré sa po tomto spracovaní vyznačujú ešte vysokou lisovateľnosťou a zabezpečujú dosiahnutie vysokej chemickej i štruktúrnej homogenity z nich vyrobených spekaných materiálov a predmetov postupmi práškovej metalurgie.

Spekané legované ocele sa vyrábajú dvoma hlavnými spôsobmi a to na báze miešaných práškov a použitím predlegovaných práškov vyrábaných prevažne rozstrekovaním. Spôsob prípravy legovaných materiálov cestou miešaných práškov spočíva v tom, že k práškovému železu sa pridá v odpovedajúcom množstve príslušná legúra taktiež v práškovej forme a z takejto zmesi po dôkladnom premiešaní obvykle s prídavkom mazadla sa lisujú výlisky alebo valcujú pasy, ktoré sa potom spekajú. V týchto prípadoch k vlastnému nalegovaniu základnej železnej matrice, tvorenej práškovým železom, dochádza počas procesu spekania v ochranných plynných atmosférach alebo vo vákuu. Hlavou výhodou tohto spôsobu výroby legovaných výliskov v porovnaní s použitím predlegovaných práškov je, že je to lacnejší spôsob, že prášková zmes má lepšiu lisovateľnosť, čo má za následok aj nižšie opotrebovanie lisovacích nástrojov. Nevýhodou ale je, že vlastné nalegovanie jednotlivých častíc práškoveho železa vo výlisku zvolenými legujúcimi prvkami po spekaní je nerovnomerné, čo je vyvolané jednak náhodným rozdelením častíc legúry v objeme výlisku i po technicky optimálnom

premiešani, jednak tým, že nie každá častica legúry práškoveho železa musí sa dostať do styku s časticou legúry, čo znemožňuje difúziou v tuhom stave dosiahnuť úplnú chemickú a štruktúrnu homogenitu materiálu, ak by sa nebrali pritom rozdielne termodynamické vlastnosti komponentov sústavy. V snahe znížiť tento negatívny dôsledok miešaných legovaných práškov, často ako lagúra sa používajú prvky, ktoré pri spekaní pri určitej teplote vytvárajú kvapalnú fázu, ktorá zmáča povrchy jednotlivých častíc práškoveho železa vo výlisku, čo prispieva k zrovnomeneniu rozdelenia legujúceho prvku v objeme výlisku i k urýchleniu procesu spekania a legovania. Takýmto často používaným prvkom pre spekanie pri teplotách na 1085°C je meď. Ďalším známym spôsobom výroby legovaných materiálov cestou miešaných práškov je použitie difúzne čiastočne predlegovaného práškoveho železa prvkami, ako meď, nikel a molybdén. Tento spôsob difúzneho predlegovania spočíva v tom, že práškové železo s uvedenými práškovými legúrami sa žiha pri teplotách okolo 700°C v plynnej ochrannnej atmosfére. Výhodou takto predlegovaných práškov je veľmi dobrá lisovateľnosť daná lisovateľnosťou základného práškoveho železa, pričom sa vylučuje aj nebezpečie, že pri manipulácii s práškovou zmesou by došlo k výraznejšiemu odmietaniu legúr, a tým na jednej strane k nerovnomernému oohudobneniu a na druhej strane k obohateniu niektorých oblastí výlisku niektorou z legúr. Pri tomto spôsobe difúzneho predlegovania práškoveho železa pridávaná meď v hmotnostnom množstve obvykle 1,5 až 2 %, nikel v hmotnostnom množstve 1,5 až 4 % a molybdén v hmotnostnom množstve okolo 0,5 % patria k prvkom s nízkou afinitou ku kyslíku, ktorých kysličníky sa ľahko redukujú i pri nižších teplotách v bežne používaných redukčných atmosférach. Ďalej je známy spôsob výroby legovaných kovových práškov difúznym nasýtením z bodových zdrojov podľa autorského osvedčenia SU 466 066, ktorý spočíva v tom, že práškové železo sa zmieša s príslušnými legúrami v práškovej forme a potom sa uzavrie s prídavkom chloridov, jodidov alebo bromidov amonných do nádoby, v ktorej pri teplotách 1050 až 1120°C po dobu 2 až 8 h. prebieha difúzne nasycovanie práškoveho železa. Po takomto spracovaní sa obdržia obvykle úplne nalegované prášky obsahujúce legujúce prvky v hmotnostných množstvách prevyšujúcich najčastejšie 5 %. Pri tomto spôsobe sa ako legúry používajú aj prvky s vysokou afinitou ku kyslíku, ako mangán, chróm, kremík, vanád, titan a ďalšie. Týmto postupom je možné dolegovávať aj už predtým čiastočne alebo úplne legované prášky napr. niklom a inými prvkami.

Cieľom všetkých týchto spôsobov difúzneho čiastočného alebo úplného predlegovania práškoveho železa teda je snaha zabezpečiť čo najrovnomernejšie nalegovanie jeho častíc s cieľom dosiahnuť čo najrovnomernejšiu štruktúru pri výhodných vlastnostiach miešaných práškov.

Hlavným nedostatkom čiastočného difúzneho predlegovania práškoveho železa medou, niklom a molybdénom pri teplote okolo 700°C je, že v skutočnosti tu ide iba o prispievanie častíc legúr k časticiam práškoveho železa, a tým k zabezpečeniu ich stáleho rovnomernejšieho rozdelenia v objeme výlisku napriek rôznym manipuláciám s ním pri doprave i spracovaní. Použitie teploty tohto spracovania neumožňujú s ohľadom na koeficienty difúzie prvkov sústavy výraznejšie difúzne nalegovanie väčších oblastí práškov železa.

K vlastnému nalegovaniu základnej železnej matrice dochádza potom až pri spekaní výlis-
kov pri teplotách obvykle nad 1100 °C. Napriek tomu v stave spekanom je štruktúra mate-
riálov vyrobených z takto predlegovaných železných práškov značne heterogenná, čo potvrd-
zujú aj hodnoty mikrotvrdości jej štruktúrnych zložiek. Ďalšou nevýhodou tohto spôsobu
difúzneho čiastočného predlegovania práškoveho železa je, že nepoužíva ako legúru taký
prvok, ako je napr. mangán, ktorý sa vyznačuje vysokou afinitou ku kyslíku. Nedostatkom
difúzneho legovania práškoveho železa z bodových zdrojov je, že napriek tomu, že ako le-
gúru používa už aj prvky s vysokou afinitou ku kyslíku, že tento proces sa robí v uzavre-
tých nádobách pri zvýšených teplotách. Tým sa zvyšuje pracnosť i výrobné náklady tohto
procesu vrátane zvýšenej spotreby energie. Vylučuje sa takto aj uplatnenie kontinuálnych
spôsobov výroby, k čomu prispieva i značná doba trvania týchto procesov. Ďalšou nevýho-
dou je, že po rozomletí treba z nalegovaných práškov odstrániť zvyšky použitých chlori-
dov alebo iných prísad. Týmto spôsobom sa vyrobí v skutočnosti prevažne plne legované
práškové kovy, ktoré samé majú zhoršenú lisovateľnosť a pre dosiahnutie požadovaného che-
mického zloženia spekanej sústavy sa nevyhnutne opäť miešajú s čistým práškovým železom,
ktoré sa potom dolegováva pri spekaní výlisiekov. Pritom vlastnosti spekaných legovaných
výlisiekov vyrobených z takto difúzne nalegovaných práškov z bodových zdrojov neprevyšujú
vlastnosti dosahované v prevažnej použiteľnosti iba čisto miešaných práškov. Je z toho teda
tiež zrejmé, že tento spôsob difúzneho legovania práškov neumožňuje optimálne využitie
vlastností jednotlivých legujúcich prvkov pre zvýšenie vlastností z nich vyrobených pred-
metov, čoho príkladom je mangán.

Uvedené nedostatky doterajších známych spôsobov výroby difúzne čiastočne alebo úpl-
ne predlegovaných práškov na báze železa vyrábaných známymi postupmi a určených na vý-
robu spekaných predmetov postupmi práškovej metalurgie sú odstránené spôsobom podľa vy-
nálezu, ktorého podstatou je vytvorenie práškovej zmesi pozostávajúcej z práškoveho že-
leza alebo z práškovej predlegovanej ocele a práškovej legúry zvolenej zo skupiny prv-
kov zahrňujúcej mangán, meď, chróm, kremík, nikel, železo, kobalt, titan, vanád, niob,
molybdén a uhlík, ktorá sa žíha v plynnej ochrannej atmosfére, vo vakuu alebo v krabi-
ciach pod ochranným zásypom, potom sa ochladí a rozmelí.

Mangán sa s výhodou pridá k práškovému železu alebo k práškovej predlegovanej ocele
v hmotnostnom množstve 0,5 až 10 %. Výhodne sa mangán pridá v elementárnej kovovej forme
alebo vo forme predzliatiny obsahujúcej mangán v hmotnostnom množstve väčšom ako 10 % a
zvyšok železo. Mangán môže byť tiež výhodne pridaný vo forme predzliatiny obsahujúcej
mangán v hmotnostnom množstve väčšom ako 10 %, uhlík v množstve 1 až 10 % a jeden alebo
viacej prvkov zo skupiny prvkov, zahrňujúcej Cr, Si, Ni, Co, Ti, V, Nb, a Mo v množstve
0,5 až 20 % a zvyšok železo. Legúra sa pridá s výhodou s veľkosťou častíc menšou ako
40 µm a žíhanie práškovej zmesi sa robí pri teplotách 750 až 1240 °C po dobu 1 min. až
5 h.

Výhodou spôsobu podľa vynálezu je, že umožňuje difúzne nalegovávať jednotlivé časti-

ce práškoveho železa alebo aj inými prvkami predlegované prášky, ako predlegované rozstrekané prášky skoro rovnomerne po celom ich povrchu i v jadre v závislosti od charakteru ich vychodiskovej štruktúry predovšetkým mangánom i v kombinácii s inými uvedenými prvkami, a to iba voľne v zmesi v priebežných alebo v iných pre žihanie v práškovej metalurgii používaných peciach bez špeciálnych úprav. Je to spôsobené tým, že mangán pri teplotách podľa vynálezu 750 až 1240 °C, ako bolo nami zistené, v závislosti od teploty sublimuje a vznikajúce pary mangánu kondenzujú na povrchoch častíc práškov a na povrchoch ich otvorených pórov. Tým sa tieto povrchy skoro rovnomerne nalegávajú, odkiaľ legovanie ich jadra prebieha už objemovou difúziou a difúziou po hraniciach zŕn v tuhom stave. Tlak vznikajúcich pár mangánu, ak sa použije legúra podľa vynálezu, ktorá obsahuje mangán v hmotnostnom množstve obvykle 15 až 100 %, bráni jeho oxidácii v zmesi s práškovým kovom s nižšou afinitou ku kyslíku, ako je jeho a ako je to v prípade práškov na báze železa i pri použití plynnej atmosféry s rosným bodom okolo - 30 °C, v ktorej samotný mangán oxiduje pri uvedených teplotách. Spôsob podľa vynálezu umožňuje mangánom dolegovávať aj prášky predlegované níklom, meďou a molybdénom, čo vytvára možnosti pre výhodné materiálové sústavy. Ďalšou výhodou je, že takto difúzne predlegované prášky po rozomletí nepotrebnú žiadnu ďalšiu úpravu okrem praosiatia pred ich použitím na výrobu výliskov. Pritom so zvyšujúcou sa teplotou difúzneho predlegovania podľa vynálezu sa skracuje potrebná doba v rozsahu 5 h. až 1 min. Spôsob difúzneho predlegovania podľa vynálezu umožňuje využiť tiež v maximálnej miere výhodné vlastnosti mangánu ako legujúceho prvku aj v práškovej metalurgii pri zachovaní vysokej lisovateľnosti práškoveho železa. Výhodou takto difúzne predlegovaných práškov prevážne mangánom ako hlavným legujúcim prvkom je teda tiež, že cez plynnú fázu sú nalegované všetky častice a nielen tie, s ktorými boli v styku častice nositeľa legúry, ďalej, že napri zachovaní vysokej lisovateľnosti pri manipulácii s takýmto práškom nemôže dôjsť už k žiadnej segregácii legujúceho prvku a nakoniec takéto predlegovanie skracuje dobu spekania výliskov v porovnaní s prípadom použitia iba miešaných práškov rovnakého chemického zloženia, a to z 2 až 3 h. na 1,5 h. až 30 min.

Príklad 1

Cieľom tohto príkladu je, že za podmienok podľa vynálezu dôjde k čiastočnému difúznemu nalegovaniu častíc práškoveho železa mangánom, takže sa dosiahne v rozsahu jednotlivých častíc požadovaná heterogenná, ale v každej častici približne rovnaká štruktúra.

Rozstrekané práškové železo s veľkosťou častíc menšou ako 160 μm bolo zmiešané so 6 % uhlíkového feromangánu s veľkosťou častíc menšou ako 40 μm , ktorý obsahoval 75 % mangánu, 6,6 % uhlíka a zvyšok železo. Takto pripravená prášková zmes bola žihaná v otvorených plechových krabicach v priebežnej peci vo vodíku pri teplote 1100 °C po dobu 10 min. Po žihaní a po ochladení práškové železo bolo rozomleté a po úprave granulometrického zloženia bolo pripravené k použitiu na výrobu spekaných predmetov. Metalograficky bolo zistené, že po obvode všetkých častíc práškoveho železa sa vytvorila difúziou mangánom a uhlíkom rovnomerne nalegovaná vrstva.

Príklad 2

Prášková zmes ako v príklade 1 bola žiňaná pri teplote 875°C po dobu 2 h. vo vodíku. Po ochladení zmes bola rozomletá. Metalografickým rozborom bolo zistené, že došlo k čiastočnému nalegovaniu povrchových oblastí a povrchov otvorených pórov všetkých častíc práškoveho železa mangánom a uhlíkom ako v predchádzajúcom príklade.

Uvedené príklady preukázali, že spôsob podľa vynálezu zabezpečuje čiastočné a s predĺžením doby aj úplné predlegovanie práškoveho železa mangánom i v kombinácii s inými prvkami. Na rozdiel od difúzneho predlegovania doteraz známym postupom práškoveho železa niklom, meďou a molybdénom tu dochádza ku skutočnému nalegovaniu a nielen k prispekaniu častíc legúry. Na rozdiel od difúzneho nasycovania z bodových zdrojov je možné postup podľa vynálezu dobre regulovať pre dosiahnutie žiadaného stupňa nalegovania a pri teplotách 1050 až 1120°C prebieha tento proces veľmi rýchlo, ako sme ukázali v príkladoch. Spôsob podľa vynálezu je teda využiteľný v práškovej metalurgii na výrobu čiastočne až úplne difúzne predlegovaných práškov prevažne mangánom, alebo aj mangánom a inými uvedenými prvkami, alebo difúzne týmito prvkami dolegovávať už hotové predlegované prášky vyrábané prevažne rozstrekovaním alebo súčasnou redukciou kyslíčnikov železa a legúry, čo vylučuje problémy s vysokou afinitou mangánu ku kyslíku, ktorá je doteraz hlavnou prekážkou pre širšie uplatnenie tohto prvku v práškovej metalurgii. Takto spracované prášky sa použijú potom na výrobu legovaných predmetov postupmi práškovej metalurgie. Legovaním mangánom možno nahradiť v značnom rozsahu aj legovanie deficitnými a drahými prvkami, ako je meď a nikel.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby predlegovaných práškov na báze železa vyrábaných známymi postupmi a určených na výrobu spekaných predmetov postupmi práškovej metalurgie, vyznačujúci sa tým, že práškové železo alebo prášková predlegovaná oceľ sa zmieša s práškovou legúrou, zvolenou zo skupiny prvkov zahŕňajúcej mangán, meď, chróm, kremík, nikel, železo, kobalt, titan, vanád, niob, molybdén a uhlík, potom takáto prášková zmes sa žiňa v plynnej ochrannej atmosfére, vo vákuu alebo v krabiciach pod ochranným zásypom, potom sa ochladí a rozmelní.
2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že mangán sa pridá k práškovému železu alebo k práškovej predlegovanej oceli v hmotnostnom množstve $0,5$ až 10% .
3. Spôsob podľa bodu 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že mangán sa pridá v elementárnej kovovej forme.
4. Spôsob podľa bodu 1 a 2 vyznačujúci sa tým, že mangán sa pridá vo forme predzliatiny obsahujúcej mangán v hmotnostnom množstve väčšom ako 10% a zvyšok železo.
5. Spôsob podľa bodu 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že mangán sa pridá vo forme predzliatiny obsahujúcej mangán v hmotnostnom množstve väčšom ako 10% , uhlík v množstve 1 až 10% .

a jeden alebo viacej prvkov zo skupiny prvkov, zahrňujúcej Cr, Si, Ni, Co, Ti, V, Nb a Mo v množstve 0,5 až 20 % a zvyšok železo.

6. Spôsob podľa bodu 1 až 5, vyznačujúci sa tým, že prášková legúra sa pridá s výhodou s veľkosťou častíc menšou ako 40 μm .
7. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že žihanie práškovej zmesi sa robí pri teplotách 750 až 1240 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 1 min až 5 h.