



УДК 621.762.4

DOI 10.17073/0368-0797-2023-2-148-153

Оригинальная статья  
Original article

## МИКРОСТРУКТУРА И ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Б. Б. Мусурзаева

Азербайджанский технический университет (Азербайджан, AZ1073, Баку, пр. Г. Джавида, 25)

musurzayeva71@mail.ru

**Аннотация.** Изучена кинетика структурообразования композиционного материала типа железо-бронза, содержащего твердые смазочные материалы. В зависимости от давления прессования и температуры спекания в структуре железо-бронзы обнаруживаются бинарные и сложные фазы. Наличие твердых смазочных веществ в составе композиционного материала значительно снижает взаимодействие жидкой (бронза) и твердой (железо) фаз при спекании. В качестве твердых смазок используются тальк и графит, которые являются термостойкими при температуре спекания 850 – 1150 °С. Присутствие талька, который располагается на поверхности спрессованных частиц железа, меди, олова и графита, значительно снижает эффект их взаимодействия: микрочастицы талька обволакивают их, а за счет термической стойкости сохраняется такое состояние до высоких температур (примерно 900 °С). Показано, что в микроструктуре железо-бронзы, спеченной при температуре 850 °С, перлит отсутствует. Это объясняется адсорбирующей способностью талька на поверхности частиц железа, что препятствует диффузии углерода в его кристаллическую решетку. Повышение температуры спекания до 1000 °С приводит к образованию в структуре железо-бронзы перлита, при этом количество перлита преобладает над количеством феррита. Это свидетельствует о частичном выгорании талька с поверхности частиц железа и об открытии путей диффузии углероду. При температуре спекания 1150 °С в микроструктуре образцов железо-бронзы образуется перлит и сетка светлых включений. По результатам микрорентгеноспектрального анализа светлые включения являются твердыми растворами переменных составов типа Fe–Cu–Sn, Cu–Fe–Sn, Cu–Sn–Fe. Для подтверждения этих предположений был проведен фазовый рентгеноструктурный анализ. Дифрактограммы образцов представлены рефлексами кристаллов железа и меди. Отсутствие дифракционных эффектов, характерных для кристаллов олова, связано с его растворимостью в решетке меди. Это объясняется низкой температурой плавления олова (232 °С) и его ионным радиусом, который позволяет изоморфно замещать ионы меди и железа ионами олова (их разность составляет менее 15 %).

**Ключевые слова:** железо-бронза, термическая обработка, структура, фаза, порошковая композиция, жидкость, спекание, неметаллические фазы, перлит, твердые частицы

**Для цитирования:** Мусурзаева Б.Б. Микроструктура и элементный анализ порошковых композиционных материалов на основе железа. *Известия вузов. Черная металлургия.* 2023;66(2):148–153. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-2-148-153>

## MICROSTRUCTURE AND ELEMENTAL ANALYSIS OF IRON-BASED POWDER COMPOSITE MATERIALS

B. B. Musurzaeva

Azerbaijan Technical University (25 H. Javid Ave., Baku AZ1073, Azerbaijan)

musurzayeva71@mail.ru

**Abstract.** This paper studies the kinetics of structure formation of an iron-bronze composite containing solid lubricants. Depending on the compacting pressure and sintering temperature, binary and complex phases are detected in the iron-bronze structure. The presence of solid lubricants in the composition of the composite material significantly reduces interaction of the liquid (bronze) and solid (iron) phases during sintering. Talc and graphite, which are heat-resistant at a sintering temperature of 850 – 1150 °C, were used as solid lubricants. The presence of talc, located on the surface of compressed particles of iron, copper, tin and graphite, significantly reduces the effect of their interaction. At the same time, the micro-talc particles envelop them, and its thermal stability retains this state up to high temperatures (approximately 900 °C). It was established that there is no perlite in the microstructure of iron-bronze sintered at a temperature of 850 °C. This can be explained by the talc adsorbing ability on the surface of iron particles which prevents diffusion of carbon into the iron crystal lattice. An increase in the sintering temperature up to 1000 °C leads to the formation of perlite in the iron-bronze structure, while the amount of perlite predominates over ferrite. This indicates the partial burnout of talc from the surface of iron particles and the opening of diffusion paths to carbon. At a sintering temperature of 1150 °C, perlite and a grid of light inclusions are formed in the microstructure of the iron-bronze samples. According to the results of electron microprobe analysis, the light inclusions are solid solutions of variable

compositions such as Fe–Cu–Sn, Cu–Fe–Sn, Cu–Sn–Fe. In order to confirm these assumptions, a phase X-ray diffraction analysis was performed. Diffraction patterns of these samples are represented by reflections of iron and copper crystals. The absence of diffraction effects (characteristic of tin crystals) is conditioned by tin solubility in the copper lattice. This is due to the low melting point of tin (232 °C) and its ionic radius, which allows isomorphically replacing of copper and iron ions with tin ions (their difference is less than 15 %).

**Keywords:** iron-bronze, heat treatment, structure, phase, powder composition, liquid, sintering, non-metallic phases, perlite, solid particles

**For citation:** Musurzaeva B.B. Microstructure and elemental analysis of iron-based powder composite materials. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2023;66(2):148–153. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-2-148-153>

## ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–3] исследована кинетика структурообразования в процессе спекания композиционного материала, содержащего 3,0 % Cu, 1,5 % Sn, остальное железо. Было установлено, что при температуре выше 232 °C за счет плавления олова в системе образуется жидкая фаза, однако из-за наличия оксидных слоев на мелких частицах железа и меди смачивания их оловом не происходит [4; 5]. При повышении температуры спекания до 850 °C происходит активное восстановление всех частиц твердой фазы и их растворение в жидкой фазе [6–9].

Проведенные исследования показывают, что взаимодействие жидкой фазы олова с частицами железа при температуре спекания 850 °C в течение 1 ч и последующее охлаждение приводят к образованию мелкозернистой многофазной гетерогенной структуры. Рентгенографические исследования показали, что в структуре спеченных образцов присутствуют двойные химические фазы (Cu<sub>3</sub>Sn, CuSn, FeSn<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, FeSn), а также сложные по составу фазы.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Химический состав смесей исследуемых железо-бронзовых композиционных материалов, содержащих твердые смазочные материалы, приведены в табл. 1. В составе смесей также присутствуют твердые смазки (графит и тальк совместно с медью и железом).

Смешивание компонентов проводили в Y-образном смесителе в течение 1 ч. Прессование шихт осуществляли на гидравлическом прессе Mannesmann под давлением 400, 700 и 1000 МПа. Спекание проводили в конвейерной печи Koyo Lindberg при температурах 850, 1000 и 1150 °C в среде эндотермического газа.

Микроструктуры опытных образцов были изучены на металлографическом микроскопе Neofot-21, а элементный анализ в некоторых точках – на микроанализаторе Camsan.

## ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Металлографический анализ всех исследованных образцов показывает, что в их структуре при температуре 850 °C почти нет перлита (рис. 1). Это, прежде всего, связано с тем, что тальк адсорбируется на поверхности металлических частиц с высокой адгезионной способностью, что препятствует диффузии углерода через поверхность железа [10; 11]. Кроме того установлено, что температура спекания 850 °C является недостаточной в рассматриваемых термодинамических условиях для диффузии углерода [8; 12; 13].

Тальк и графит при 850 °C имеют термическую устойчивость и экранируют поверхность частиц меди и железа, тем самым помогают поддерживать их отдельно. Предположительно по этой же причине не происходит смачивания частиц железа и меди жидкой фазой олова.

При повышении температуры спекания до 1000 °C в структуре сплава состава А перлитная структура преобладает над ферритной с твердыми смазками, визуализируются отдельно выделенные светлые включения (рис. 2).

Повышение температуры спекания до 1150 °C приводит к образованию цементита в структуре сплава состава А в виде сетки вокруг пор и на границах частиц.

В структуре этих образцов отдельно выделенные светлые включения не встречаются, частицы твердых смазочных присадок едва заметны (рис. 3).

Микроструктура сплава состава Б состоит из мелких частиц светлых включений и цементита в большом

Т а б л и ц а 1

### Химический состав шихты

Table 1. Chemical composition of the charge

Сплав	Количество порошков в шихте, %					
	Медь	Олово	Графит	Тальк	Стеарат цинка	Железо
А	9,0	1,0	2,0	3,5	–	остальное
Б	9,0	1,0	2,5	3,5	0,5	остальное
В	18,0	2,0	1,5	2,0	–	остальное

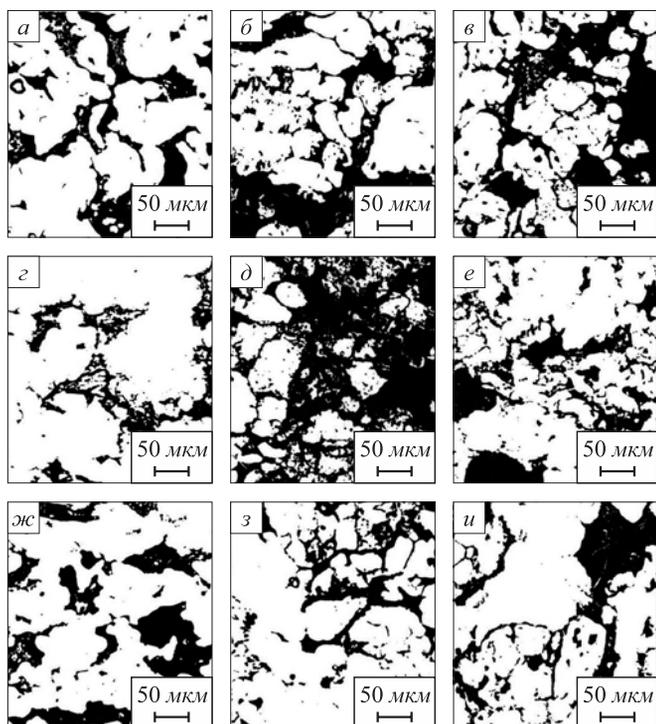


Рис. 1. Микроструктура спеченной при 850 °С железо-бронзы:  
а, б, в – состав А; з, д, е – состав В; ж, з, и – состав В;  
давление прессования 400 (а, з, ж), 700 (б, д, з), 1000 (в, е, и) МПа

Fig. 1. Microstructure of sintered iron-bronze  
at a temperature of 850 °C:

а, б, в – composition А; з, д, е – composition В;  
ж, з, и – composition В;  
pressing pressure 400 (а, з, ж), 700 (б, д, з), 1000 (в, е, и) МПа

количестве. В некоторых местах эти частицы, окружая перлитную матрицу, образуют сплошную решетку. Матрица сплавов состоит из мелкодисперсного перлита, характерного для медистых составов на основе железа [8; 14 – 16].

Для изучения химического состава частиц в микро-рентгеноспектральном анализаторе Samsan был проведен анализ микроструктур в отдельных выбранных точках сплава составов В и В (рис. 4). Химические составы (табл. 2) в разных точках резко отличаются друг от друга. Например, сплав состава В состоит из твердого раствора Fe–Cu–Sn при высоких концентрациях железа в точках 1, 2 и 6 (97,88, 98,76 и 94,38 % (здесь и далее по массе)). Количество элементов на отдельных частицах приведено в табл. 2.

Преобладающим элементом в точках 3 и 4 является медь. На границах этих точек располагаются твердые растворы Fe–Cu–Sn с повышенным (34,22 %) содержанием меди. Количество неметаллических включений очень мало [17; 18], что указывает на разрушение структуры талька при температуре нагрева 1500 °С и полное исчезновение свободного графита [19 – 21].

Было установлено, что в изученных точках сплава состава В имеются твердые растворы Fe–Cu–Sn на основе железа и меди. Однако из-за высокого содержа-

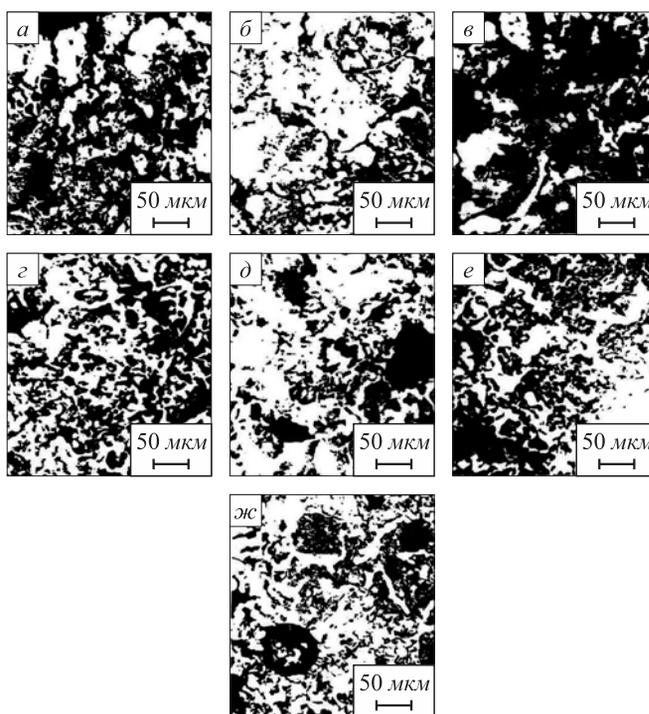


Рис. 2. Микроструктура спеченного при температуре 1000 °С порошка железо-бронзы:  
а, б, в – состав А; з, д, е – состав В; ж, з, и – состав В

Fig. 2. Microstructure of sintered iron-bronze powder  
at a temperature of 1000 °C:

а, б, в – composition А; з, д, е – composition В; ж, з, и – composition В

Т а б л и ц а 2

Химический состав железо-бронзы в микрообъеме

Table 2. Chemical composition of the iron-bronze  
in micro-volume

Сплав	Номера точек микро-анализа	Содержание элементов, % (по массе)			
		Fe	Cu	Sn	Неметаллические включения
<i>P</i> = 700 МПа; <i>T</i> = 1150 °С					
В	1	97,883	1,640	0,358	0,119
	2	98,460	1,242	0,225	0,073
	3	3,150	92,033	4,804	–
	4	3,807	89,964	6,120	0,106
	5	63,644	34,227	2,133	–
	6	94,380	4,050	1,065	0,008
<i>P</i> = 700 МПа; <i>T</i> = 1000 °С					
В	1	74,467	20,619	1,895	0,024
	2	13,289	80,392	5,806	0,066
	3	52,619	42,013	3,692	1,679
	4	69,052	27,818	2,200	0,936
	5	74,371	23,697	1,937	–
	6	69,535	28,184	2,160	0,126

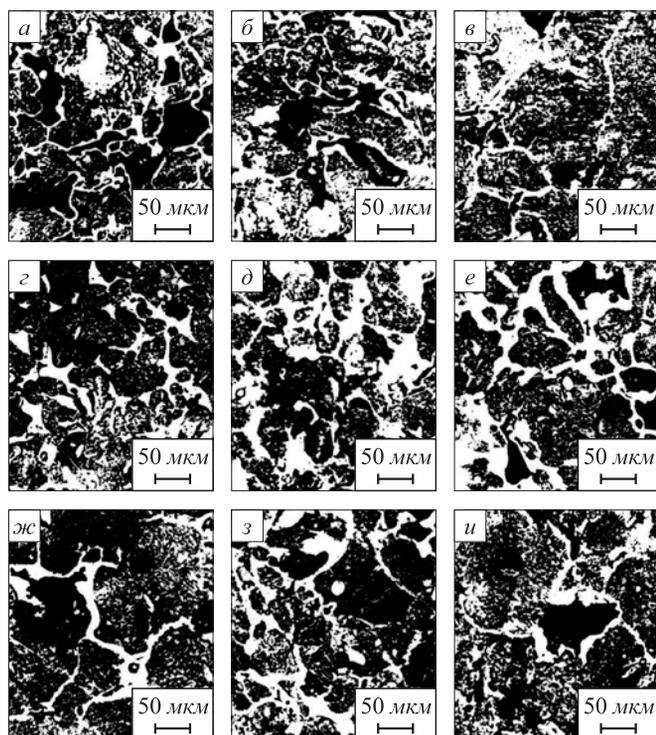


Рис. 3. Микроструктура композита на основе железо-бронзы, спеченного при температуре 1150 °С:

*a, б, в* – состав *A*; *г, д, е, ж, з, и* – состав *B*;

*a, б, в, д, ж, и* – сердцевина; *г, е, з* – поверхность;

давление прессования 400 (*a, г, ж*), 700 (*б, д, з*), 1000 (*в, е, и*) МПа

Fig. 3. Microstructure of a sintered iron-bronze composite at a temperature of 1150 °C:

*a, б, в* – composition *A*; *г, д, е, ж, з, и* – composition *B*;

*a, б, в, д, ж, и* – core; *г, е, з* – surface;

pressing pressure 400 (*a, г, ж*), 700 (*б, д, з*), 1000 (*в, е, и*) МПа

ния меди и олова в сплаве химический состав в точках значительно отличается от соответствующих точек сплава состава *B*, то есть они богаты медью и оловом. В точках *3* и *4* замечено значительное количество неметаллических включений (графита и талька), что подтверждает термическую устойчивость талька при температуре 1000 °С.

Присутствие талька, который находится вдоль пор и между частицами, значительно уменьшает взаимодействие между жидкостью и твердой фазой.

В результате спекания образцов из порошков железа, меди и олова формируется новая композиционная структура типа железо-бронза. Микроструктура этих композиций состоит из твердых растворов переменного состава типа Fe–Cu–Sn на основе железа. Это указывает на гетерогенность структуры спеченного композита.

Для подтверждения этого был проведен фазовый рентгеноструктурный анализ железо-бронзового композиционного порошкового материала. Дифрактометрические кривые были построены на установке ДРОН-2,0 на отфильтрованных железных лучах. На дифрактограммах (рис. 5) исследованных образцов

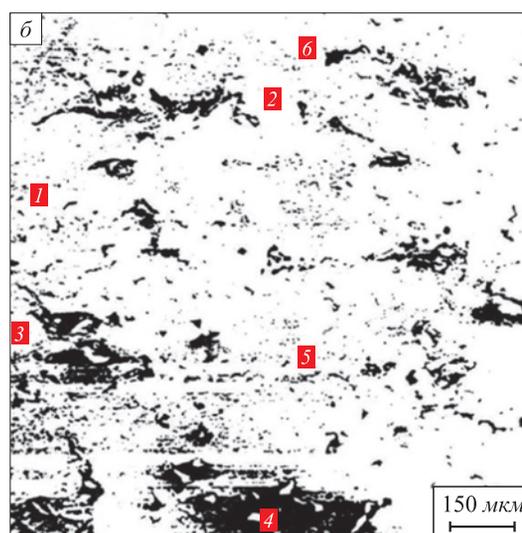
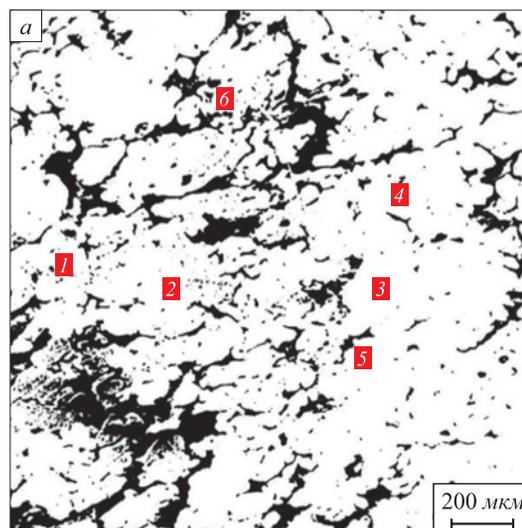


Рис. 4. Расположение точек, определяющих химический состав порошка железо-бронзы: *a* – проба 4; *б* – проба 8

Fig. 4. Location of the points determining chemical composition of the iron-bronze powder: *a* – sample 4; *б* – sample 8

в основном выявляются рефлексы, специфичные для железа и меди.

Например, в рефлексах кристаллов, отраженных от кристаллографических плоскостей (110), (200), (211), (220), длина волн составляет 0,2024 нм. В рефлексах медных кристаллов, отраженных от кристаллографических плоскостей (111), (200), (220), (311), (222), длина волн составляет 0,2083; 0,1803; 0,1272; 0,1086 и 0,1040 нм.

Отсутствие дифракционных эффектов, характерных для олова и цинка, связано, с одной стороны, с их растворимостью в решетках железа и меди из-за низкой температуры плавления олова (232 °С) и цинка (420 °С), с другой – с их ионными радиусами, которые позволяют изоморфно замещать ионы меди и железа ионами олова и цинка (их разность составляет менее 15 %).

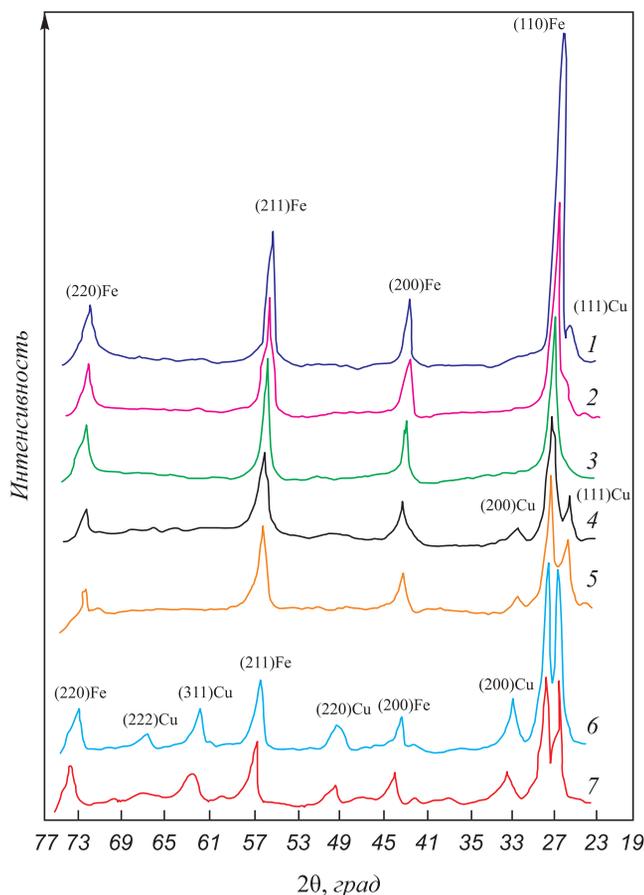


Рис. 5. Дифрактометрические кривые железо-бронзовых образцов при температуре спекания 800 (1), 1000 (2, 5), 1150 (3, 6), 850 (4, 7) °С и давления прессования 700 (1–3), 1000 (4, 5, 7), 400 (6) МПа: 1–3 – состав А; 4–6 – состав Б; 7 – состав В

Fig. 5. Diffractometric curves of the iron-bronze samples at sintering temperature of 800 (1), 1000 (2, 5), 1150 (3, 6), 850 (4, 7) °C and compacting pressure of 700 (1–3), 1000 (4, 5, 7), 400 (6) MPa: 1–3 – composition A; 4–6 – composition B; 7 – composition B

Стабильность решеток меди и железа немного отличается от стабильности чистых меди и железа:

$$a = d(nkl)\sqrt{h^2 + k^2 + l^2},$$

где  $d, n, k, l, h$  – коэффициенты.

Сравнение дифракционных эффектов железа и меди показывает, что в образце сплава состава А при температуре 800 °С содержится небольшое количество меди, поэтому дифрактограмма в основном представлена железом.

Образец 3 с повышением температуры спекания до 1000 °С имеет только следы меди. Это подтверждает вышеупомянутое утверждение о том, что частицы меди при температуре 800 °С изолированы жидкой фазой олова, медь при этой температуре нерастворима в железе.

В точках 4 и 5 сплава состава Б, спеченного при температурах 850 и 1000 °С, количество меди или Cu–Sn почти в два раза больше, чем в сплаве состава А. Наи-

большее количество меди и Cu–Sn зафиксировано в точке 6 сплава состава В, спеченного при температуре 1150 °С.

## Выводы

Микроструктура спеченного железа с твердыми смазками является многофазной. С помощью рентгеновских исследований и точечного химического анализа были изучены составы сложных фаз. Установлено, что это сложные по составу твердые растворы типа Fe–Cu, Sn–C на основе железа и Cu–Fe–Sn–C на основе меди. Определено, что количество этих твердых растворов значительно уменьшается при повышении температуры спекания с 850 до 1000 °С. Тем не менее, чем выше содержание графита и температура спекания образцов, тем больше вероятность образования свободного цемента в структуре, несмотря на присутствие в составе композиции термостойкого талька.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. А.с. 1563841 (СССР). Мамедов А.Т., Аббасов А.К., Алиярлы А.М. *Шихта для получения спеченного материала*. Оpubл. 15.05.90. № 18.  
Mamedov A.T., Abbasov A.K., Aliyarly A.M. *Charge for Sintered Material*. Certificate of authorship USSR 1563841. Publ. 15.05.90. (In Russ.).
2. Kilmiter G.T. The use of porous materials in externally pressurized gas bearings. *Powder Metallurgy*. 1969;12(24): 400–409. <https://doi.org/10.1179/pom.1969.12.24.009>
3. Дьячкова Л.Н., Керженцева Л.Ф., Фрайман Л.И. Интенсификация процессов диффузии при спекании легированных материалов на железной основе. *Порошковая металлургия*. 1991;(2):44–49.  
D'yachkova L.N., Kerzhentseva L.F., Fraiman L.I. Intensification of diffusion during sintering of alloyed iron-based materials. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1991;(2):44–49. (In Russ.).
4. Мамедов А.Т. *Конструкционные и антифрикционные порошковые материалы*. Баку: Элм; 2005:458.  
Mamedov A.T. *Structural and Antifriction Powder Materials*. Baku: Elm; 2005:458. (In Russ.).
5. Геллер Ю.А., Рахштадт А.Г. *Материаловедение*. Москва: Металлургия; 1980;383.  
Geller Yu.A., Rakhshadt A.G. *Materials Science*. Moscow: Metallurgiya; 1980:383. (In Russ.).
6. Мамедов А.Т., Мамедов В.А. Феноменологический подход к пластической деформации металлических порошков в закрытом объеме. В кн.: *Материалы 29-ой Международной конференции и семинара «Композиционные материалы в промышленности»*. Киев; 2009:413–416.  
Mamedov A.T., Mamedov V.A. Phenomenological approach to plastic deformation of metal powders in a closed volume. In: *Proceedings of the 29th Int. Conf. and Seminar "Composite Materials in Industry"*. Kiev; 2009: 413–416. (In Russ.).

7. Mamedov A.T., Mamedov V.A. Microstructure, mechanical properties and tribological behaviour of PM Fe–Cu–Zn alloys containing solid lubricants. *Powder Metallurgy*. 2002;46(4): 311–318. <https://doi.org/10.1179/003258903225008517>
8. Mamedov A.T., Mamedov V.A. New technological approach to fabrication of high density PM parts by cold pressing sintering. *Powder Metallurgy*. 2004;47(3):278–283. <https://doi.org/10.1179/003258904225020738>
9. Мамедов А.Т., Алиев Н.А., Румянцев В.В. Особенности технологии изготовления пористых подшипников скольжения из железного порошка. *Порошковая металлургия*. 1986;(7):96–100.  
Mamedov A.T., Aliev N.A., Romyantsev V.V. Features of the manufacturing technology of porous sliding bearings made of iron powder. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1986;(7): 96–100. (In Russ.).
10. Мамедов А.Т., Келбиев Ф.М. Расчет и оптимизация структурных параметров микрогетерогенных композиционных материалов. *Ученые записки АзТУ*. 2005;(3):35–37.  
Mamedov A.T., Kelbiev F.M. Calculation and optimization of structural parameters of microheterogenic composite materials. *Uchenye zapiski AzTU*. 2005;(3):35–37. (In Russ.).
11. Danninger H., Zangin Z.O., Drozda M. High pressure compaction of ferrous PM parts. *Metal Powder Report*. 2006; 41(11):833–835.
12. Clogh G., Crooks G.S. Further developments in metal-graphite bearing materials. *Powder Metallurgy*. 1969;12(24): 386–409. <https://doi.org/10.1179/pom.1969.12.24.008>
13. Babayev Y., Karadeniz S., Mamedov A. Fe–Cu karışımı tozmalremesinin tribolocik özelliklerinin injelenmesi. In: *III Makina Tasarın vә İmalat Tecnolocileri Kongresi. 16–17 Eylülç 2005ç Konya (Turkiye)*: 127–129. (In Turk.).
14. Мамедов А.Т., Мамедов В.А., Алиев А.Т. Последние разработки в области прессования порошковых материалов. *Материалы, технология, инструменты*. 2002; 7(1):98–101.  
Mamedov A.T., Mamedov V.A., Aliev A.T. Recent developments in the field of pressing powder materials. *Materialy, tekhnologiya, instrumenty*. 2002;7(1):98–101. (In Russ.).
15. Hausner H.H. *Handbook of Powder Metallurgy*. New York: Chom publication Co.; 2003:482.
16. Mamedov A.T., Mamedov V.A. Peculiarities of powder materials with utilization of cast iron shavings. In: *The 3<sup>rd</sup> Int. Powder Metallurgy Conf. 2002, Ankara, Turkey*. 2002: 418–430.
17. Мамедов А.Т., Мусурзаева Б.Б. Состав, структура и свойства антифрикционной порошковой композиции. *Вестник машиностроения*. 2016;(1):69–79.  
Mamedov A.T., Musurzaeva B.B. Composition, structure and properties of antifriction powder composition. *Vestnik mashinostroeniya*. 2016;(1):69–79. (In Russ.).
18. Мамедов А.Т. Гасанова С.М. Исследование пространственного перераспределения частиц мягкой и твердой фаз при их совместном пластическом деформировании. В кн.: *Материалы 2-ой Международной научно-практической конференции. 14–17 апреля 2009 г. «Ресурсосберегающим технологии ремонта, оборудования, инструмента и технологической оснастки от нано до макроуровня»*. Ч. 2. Санкт-Петербург; 2009:187–190.  
Mamedov A.T. Gasanova S.M. Investigation of spatial redistribution of particles of soft and solid phases during their joint plastic deformation. In: *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> Int. Sci. and Pract. Conf. April 14–17, 2009 “Resource-Saving Technologies of Repair, Equipment, Tools and Technological Equipment from Nano- to Macrolevel”*. Part 2. St. Petersburg; 2009:187–190. (In Russ.).
19. Domsa A. Effect of copper additions on the bearing properties of sintered iron – graphite. In: *Perspectives in Powder Metallurgy Fundamentals, Methods, and Applications*. 1970: 273–281. [https://doi.org/10.1007/978-1-4684-3015-8\\_20](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-3015-8_20)
20. Mamedov A.T., Mamedov V.A. Properties of highly-dense iron-base powder metallurgy materials pressed without zinc stearate. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2003; 42(5):245–248. <https://doi.org/10.1023/A:1025759326877>
21. Mamedov A.T., Mamedov V.A. Mamedov A.T., Mamedov V.A. Reduction annealing for cast iron powder and its effect on sintered antifriction material properties. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2003;42(3):209–216. <https://doi.org/10.1023/A:1024774218853>

## Сведения об авторе

## Information about the Author

**Батура Бейбала кызы Мусурзаева**, диссертант кафедры «Технология материалов», Азербайджанский технический университет

ORCID: 0000-0001-7971-6471

E-mail: musurzayeva71@mail.ru

**Batura B. Musurzaeva**, Dissertation Student of the Chair of Materials Technology, Azerbaijan Technical University

ORCID: 0000-0001-7971-6471

E-mail: musurzayeva71@mail.ru

Поступила в редакцию 06.03.2020

После доработки 11.06.2022

Принята к публикации 26.12.2022

Received 06.03.2020

Revised 11.06.2022

Accepted 26.12.2022