

УДК 621.762, 621.793

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ ДИФФУЗИОННОГО БОРИРОВАНИЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА СТАЛЬНОЙ И ЧУГУННОЙ ДРОБИ

Инж. ПАНТЕЛЕЕНКО Е. Ф.

Белорусский национальный технический университет

Метод диффузионного легирования как способ получения самофлюсующихся порошков на основе железных сплавов впервые был предложен в 70-е гг. XX в. авторами [1–3]. Порошок,

диффузионно насыщенный бором, обладает свойством самофлюсуемости, не нуждается в применении защитных атмосфер в процессе нанесения и позволяет получать функциональ-

ные преимущественно износостойкие покрытия. В связи со значительным подорожанием порошков для нанесения покрытий на сегодняшний день особую актуальность приобретают вопросы снижения их стоимости, и одним из путей решения данной проблемы является получение порошков методом диффузионного борирования различных дисперсных металлических отходов (железной пыли, шлама, окалина, стружки, обрезки производства метизов и обработки проката, опилок, крошки, отходов литейного производства, проволоки и др.). Известны работы, посвященные созданию порошков из стружки, шлифовочного шлама, абразивной крошки, опилок, окалины металлургического производства и оксидов железа [4, 5]. Разработок же, посвященных созданию порошков из отходов производства дробы, нет, хотя этот вид вторичного сырья является одним из наиболее перспективных в данной области, поскольку представляет собой почти готовый порошок.

Так как ранее процессы борирования изучали с помощью готовых порошков железа, стали и чугуна различной степени легированности, а отходы производства дробы имеют характерные особенности морфологии и строения, на которые влияет технология их получения, механизм диффузионных процессов в такого рода порошках представляет особый интерес для исследования.

Целью данной работы было изучение особенностей процессов структурообразования, протекающих в частицах отходов стальной (стали 40Л) и чугунной (ДЧЛ 545) дробы при их химико-термической обработке.

Методика исследований. Изучение гранулометрического состава проводили ситовым методом по ГОСТ 18318–73. Текучесть порошков оценивали в соответствии с ГОСТ 20899–98, насыпную плотность – по ГОСТ 19440 с использованием лабораторных электронных весов OHAUS SCOUT PRO–200x0,01g. Морфологию порошков изучали с помощью оптического металлографического микроскопа Neophot-21 и спектрального электронного микроскопа Vega II LMU. Определение степени сферичности частиц проводили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Mira фирмы Tescan (Чехия) с помощью программного комплекса обработки и анализа изо-

бражений Autoscan, разработанного в НИИ ПФП им. А. Н. Севченко, г. Минск. Шлифы частиц и покрытий готовили в соответствии с требованиями ГОСТ 9.302–88. Образцы заливали в обойме эпоксидной смолой, шлифовали и полировали пастой ГОИ. Для травления использовали 1–5%-й раствор азотной кислоты в этиловом спирте. Изучение микроструктуры материалов проводили с помощью металлографических микроскопов Neophot-21, Альтами MET-1, AXIOVERT 40MAT фирмы Метсо, спектрального электронного микроскопа Vega II LMU и растрового электронного микроскопа LEO1455VP. Микродюретрические исследования проводили на приборах ПМТ-3 и METCON 3/6 по ГОСТ 9450–76 при нагрузках 0,981; 1,962; 4,9 Н.

Результаты и их обсуждение. Изучение гранулометрического состава отходов производства литой стальной и чугунной дробы размерами от 0,05 до 1 мм, а также систематизация всего объема исследованных отходов в соответствии с рекомендациями применения этих материалов в различных технологиях упрочнения и восстановления деталей позволили предложить максимальный по содержанию диапазон фракций (от 200 до 630 мкм) для применения в процессах индукционной, плазменно-порошковой и электромагнитной (магнитно-электрического упрочнения) наплавки. Указанный диапазон составляет 97 и 64 % для дробы из стали 40Л и чугуна ДЧЛ 545 соответственно.

Частицы стальной дробы имеют преимущественно круглую форму и степень сферичности от 66 до 86 %, возрастающую с увеличением размера частиц, в то время как частицы чугуна характеризуются более развитой поверхностью, а степень сферичности варьируется в пределах 56–62 % и не зависит от фракции. Поверхность частиц обоих материалов гладкая, без трещин. В порошке чугуна встречаются частицы осколочной формы, образовавшиеся, по-видимому, вследствие раскалывания частиц более крупной фракции из-за больших внутренних напряжений в процессе рассеивания и транспортировки дробы. На поверхности некоторых частиц видны углубления («кратеры»). Возможно, это следы попадания охлаждающей жидкости на поверхность частиц, не достигших стадии полной кристаллизации, а также их (частиц) взаимного столкновения.

Анализ зависимости технологических свойств от фракции порошка показал, что с увеличением размера частиц происходит возрастание показателей насыпной плотности и текучести частиц. В частности, для порошка дробы ДЧЛ 545 значение насыпной плотности увеличивается с $3,1 \text{ г/см}^3$ для фракции 100–160 мкм до $4,2 \text{ г/см}^3$ для фракции 400–630 мкм. Параметры текучести для соответствующих фракций составляют 1 и $1,4 \text{ г/с}$.

Для порошка из стали 40Л, характеризующегося большей степенью сферичности, показатель текучести выше, чем для чугуна (в частности, для фракции 400–630 мкм текучесть составляет $1,9 \text{ г/с}$).

Вследствие особенностей технологии производства дробы как стальные, так и чугунные частицы обладают неравновесной структурой: мелкоигльчатого мартенсита (3–15 мкм) и белого доэвтектического чугуна с перлитными включениями различной дисперсности для стали и чугуна соответственно. Также порошок характеризуется наличием большого количества дефектов, которые можно подразделить на несколько групп. Первая группа дефектов – поры, расположенные и в периферийной области частиц, и в их центре; вторая группа дефектов – различные трещины (на поверхности, в центре частиц и сквозные). Для частиц ДЧЛ 545 можно выделить такой вид дефектов, как пустоты. Количество частиц порошка, обладающих дефектами, для обоих материалов относительно невелико и составляет от 5 до 10 %.

На поверхности чугунных (~20 %) и стальных (~30 %) частиц присутствует оксидная оболочка толщиной от 7 до 67 мкм и от 3 до 26 мкм соответственно. В структуре частиц присутствуют следующие фазы: α -железо, цементит, оксид железа FeO и силикооксид железа Fe_2SiO_4 . Порошки стали и чугуна отличаются лишь количественным содержанием этих фаз, кроме того, в чугуне наблюдается присутствие остаточного аустенита – γ -железа. Выявлено, что оксидный слой состоит из зерен оксидов железа, распределенных в материале матрицы – Fe_2SiO_4 , причем структура оболочек на частицах стали и чугуна одинакова.

Диффузионное легирование бором порошка из отходов дробы ДЧЛ 545 проводили в порош-

ковой среде карбида бора (79 % B_4C + 20 % порошка ДЧЛ 545 + 1 % AlF_3) при температуре $900 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1–5 ч.

В процессе химико-термической обработки частиц порошка происходит увеличение массы и размеров частиц, причем это изменение зависит от времени и температуры борирования, т. е. от толщины диффузионного слоя. С увеличением количества бора, проникшего в частицы порошка, возрастают названные выше параметры. В ходе исследований установлено, что на поверхности борированных частиц наблюдается наличие образований призматической формы в виде наростов размером 2–5 мкм. Очевидно, в результате взаимной диффузии бора и железа происходит рост боридных образований не только в глубь частицы, но и наружу, что приводит к снижению текучести на 10–15 % и насыпной плотности – на 12–30 %.

В результате проведения серии экспериментов были получены зависимости толщины диффузионного боридного слоя от времени ХТО (рис. 1) и выявлена их трехстадийность. Графики состоят из стадий начальной, умеренной и интенсивной диффузий. Сравнительный анализ графиков роста толщины боридного слоя показывает, что процессы диффузионного насыщения в стальном порошке отличаются большей интенсивностью диффузии и превышают таковую для чугуна на 19–33 %.

Также установлено, что на интенсивность роста боридной оболочки влияют размер фракции порошка и соответственно площадь боридного фронта и скорость возрастания концентрации углерода в центре частицы.

Подробное изучение структуры и свойств диффузионно легированных бором порошков стали и чугуна позволило впервые подробно описать процессы структурообразования, протекающие при химико-термической обработке.

При нагреве частицы стальной дробы до температуры борирования ($900 \text{ }^\circ\text{C}$) начинается ускоренная диффузия бора в поверхностные слои. Выявленная неравновесность структуры (мелкоигльчатый мартенсит) и, как следствие, большое количество границ зерен с повышенной концентрацией дефектов кристаллической решетки, наличие поверхностных дефектов (пор и трещин), а также оксидной оболочки на

частицах являются факторами, увеличивающими интенсивность диффузии атомов бора. Поскольку нагрев осуществляется до температур выше точки $A_{с3}$, происходит превращение мартенсита в аустенит. При охлаждении в нормальных условиях частица будет состоять из боридного однофазного слоя (Fe_2B) и ферритно-перлитного ядра (рис. 2а). С увеличением продолжительности ХТО и ростом боридного слоя факторы, ускоряющие интенсивность диффузии бора, исчезают, происходит отеснение углерода в глубь частицы, что приводит к уменьшению скорости диффузии, о чем свидетельствует более пологий участок графика зависимости толщины боридного слоя от времени ХТО (рис. 1а). В подборидном слое, а затем

и в полном объеме ядра формируется зона пересыщенного углеродом аустенита. При охлаждении частицы на данной стадии она обладает двухфазной ($Fe_2B + FeB$) боридной оболочкой и перлитным ядром, к иглам боридов примыкают «перистые» выделения карбоборидной фазы,

а также в виде фрагментов по границам перлитных (бывших аустенитных) зерен (рис. 2б).

Можно предположить, что предварительное введение в частицу стали элементов, способствующих графитизации при соответствующих температурно-временных условиях, могло бы вызвать протекание таковой и представило бы возможность получения частиц графитизированной стали [6].

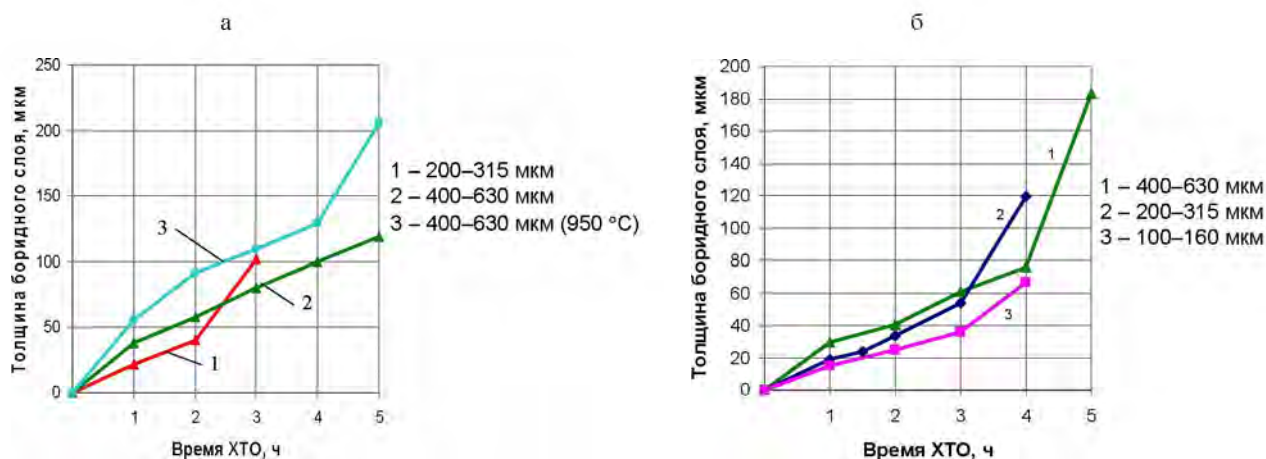


Рис. 1. Зависимости толщины боридного слоя от времени ХТО: а – для дробы из стали 40Л; б – то же ДЧЛ 545

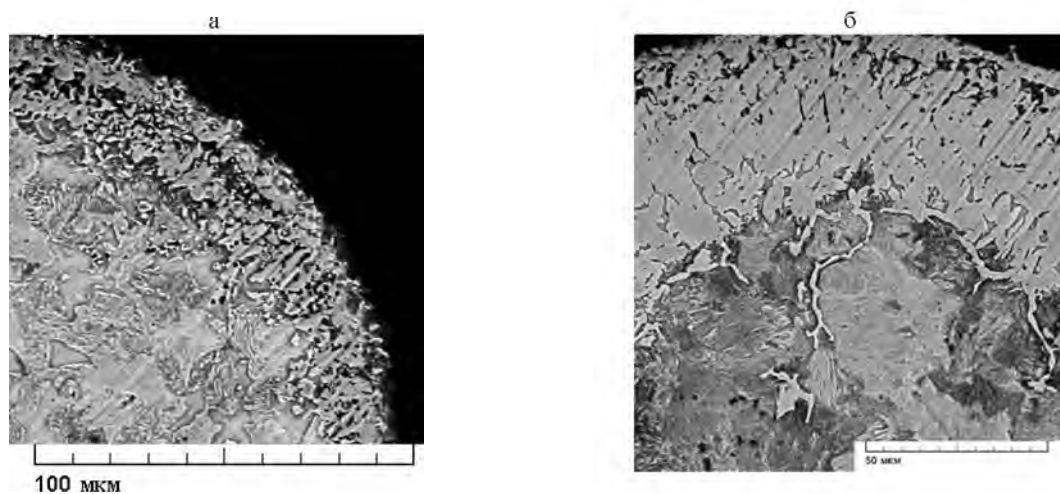


Рис. 2. Микроструктура борированных частиц стали 40Л

В случае диффузионного легирования порошка чугуна, содержащего 2,7–3 % С и ~1 % Si, происходят процессы, несколько отличающиеся от таковых в стали и обусловленные в первую очередь повышенным количеством углерода. При температуре 900 °С, как и в стали, начинается ускоренная диффузия бора в глубь частицы, которой способствуют высокая дисперсность зерна структуры и соответственно большое количество дефектов, сконцентрированных на границах зерен, наличие поверхностных дефектов и оксидных оболочек. В течение промежутка времени ХТО, соответствующего первой, начальной, стадии диффузии, на поверхности частиц чугуна образуется однофазный (Fe_2B) боридный слой (рис. 3а). Наряду с этим происходят коагуляция и сфероидизация избыточного цементита (рис. 3б, в) с одновременным зарождением графитных включений (рис. 3в). Поскольку механизм диффузии бора носит вакансионный характер, и в процессе борирования осуществляются диффузия бора, а также отеснение углерода в глубь частицы, то в подборидном слое, пересыщенном вакансиями, происходит объединение последних в поры (рис. 3 а), что соответствует эффекту Френкеля (Киркендалла) и на борированных микрокомпозитах выявлено впервые.

Увеличение продолжительности борирования (2–4 ч) приводит к образованию на поверхности частиц более толстого двухфазного ($Fe_2B + FeB$) боридного слоя (рис. 3г), а в подборидной зоне наблюдается повышенная концентрация углеродсодержащей фазы (цементита). Причем о повышении количества цементита в указанной зоне свидетельствует повышение ее (подборидной зоны) микротвердости с 3200 до 8500 МПа, соответствующей микротвердости чистого цементита. В присутствии элементов, способствующих графитизации (В, Si), начинается и протекает процесс выделения чистого углерода в виде графитных включений по реакции $Fe_3C \rightarrow 3Fe_{\gamma} \text{ (аустенит)} + C_{\text{(графит)}}$, причем этому способствует наличие микропор, служащих центрами (зародышами) графитизации [6]. Постепенно количество высокоуглеродистой фазы (цементита) вследствие перехода углерода в графит уменьшается, структура ядра частицы, содержащего графит,

после ХТО становится перлитной, а затем и феррито-перлитной (рис. 3д, е), количество связанного углерода снижается до 0,35–0,45 %, и таким образом структура ядра частицы чугуна становится близкой к структуре и фазовому составу частицы стали. Причем зерна феррита, наиболее обедненные углеродом, находятся в областях, примыкающих к графитным включениям (рис. 3е). Происходит постепенное снижение микротвердости ядер частиц от значений 5000 до 1680 МПа. Необходимо отметить, что форма графитных включений преимущественно хлопьевидная.

После перехода большей части связанного углерода в графит начинается третья стадия аномальной (интенсивной) диффузии, причем значения скорости роста боридного слоя на данном этапе для частиц стали и чугуна близки, о чем свидетельствует почти одинаковый угол наклона графиков зависимостей к осям (рис. 1). Также интенсификации диффузионных процессов на последней стадии диффузии способствует так называемый «краевой эффект», когда поток диффундирующего бора в единице площади боридного фронта значительно возрастает по сравнению с исходными значениями. С увеличением продолжительности борирования и соответственно толщины диффузионного слоя уже образовавшиеся графитные включения постепенно поглощаются слоем боридов (рис. 3г).

Нанесение новых композиционных самофлюсующихся порошков из отходов дробы методом магнитно-электрического упрочнения позволяет получать гетерогенные покрытия, обладающие высокой износостойкостью. В частности, порошки из отходов стальной дробы использовали для упрочнения партии из 50 деталей «Фланец зажимной» для РУП «Белорусский металлургический завод» (экономический эффект – 152,88 тыс. руб. на одну деталь по ценам 2006 г.) и комплекта ножей кормозаготовительных машин (ОАО «Бобруйскагромаш»), порошки из отходов чугунной дробы применяли при восстановлении деталей – зубьев борона и лемехов плуга для ОАО «Райагросервис» (Гомель). Износостойкость восстановленных или упрочненных деталей возрастает 3,5–4,5 раза, что подтверждено промышленными испытаниями.

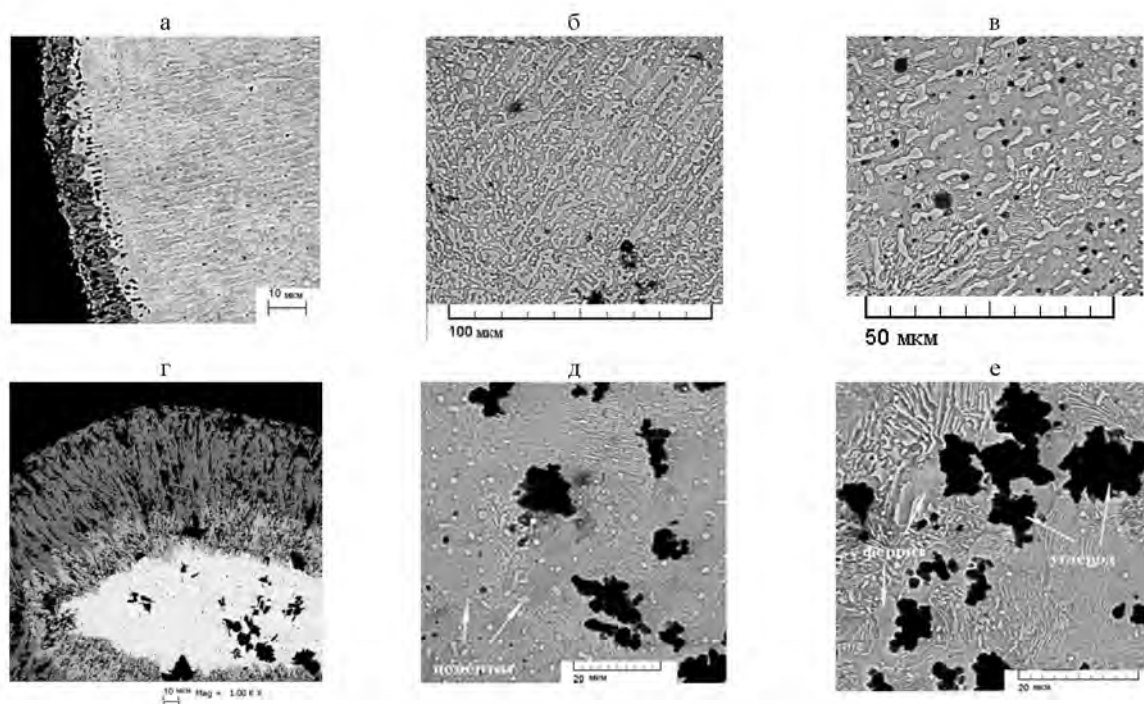


Рис. 3. Микроструктура борированных частиц чугуна

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования характеристик исходных порошков-отходов производства литой дроби (технологических свойств, гранулометрического состава, морфологии и структуры) позволяют рекомендовать 97 % отходов стальной и 64 % отходов чугунной дроби размерами от 200 до 630 мкм для нанесения покрытий методами индукционной, плазменно-порошковой наплавки и магнитно-электрического упрочнения. Анализ особенностей зависимостей роста толщины боридного слоя частиц различных фракций и структуры диффузионно-легированных частиц показывает, что интенсивность диффузии бора меняется в процессе ХТО и можно выделить три стадии роста боридного слоя: начальную, умеренную и интенсивную диффузии. Также установлено, что на интенсивность диффузионных процессов кроме содержания углерода оказывает влияние и размер фракции порошка. Основываясь на изучении особенностей структуры борированных микрокомпозитов, впервые предложено подробное описание механизма структурообразования при диффузионном легировании стальных и чугунных частиц. Промышленные испытания деталей, восстановленных с помощью исследованных порошков методом магнитно-электрического упрочнения, позволяют рекомендовать новые композиционные порошки из

отходов производства дроби для создания функциональных износостойких покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Пантелеенко, Ф. И.** СДПП на железной основе и защитные покрытия из них / Ф. И. Пантелеенко. – Минск: УП «Технопринт», 2001. – 300 с.
2. **Любецкий, С. Н.** Разработка технологии диффузионного легирования железных порошков и получение наплавленных износостойких покрытий: автореф. ... канд. техн. наук: 05.16.01 / С. Н. Любецкий; БПИ. – Минск, 1991. – 20 с.
3. **Константинов, В. М.** Разработка самофлосующихся наплавочных материалов на железной основе и защитных покрытий из них специализированного назначения с использованием металлоотходов: автореф. ... канд. техн. наук: 05.16.01 / В. М. Константинов; БГПА. – Минск, 1992. – 20 с.
4. **Проходцев, М. М.** Технология получения металлического порошка из отходов подшипникового производства и свойства порошковых компактных материалов / М. М. Проходцев, Е. Я. Зайцева, Л. Д. Лучкина // Совершенствование процессов термической обработки деталей подшипников: тр. ин-та № 1 (III) ВНИИПИИ / Специализир. информцентр подшипниковой пром-сти. – М., 1982. – С. 92–99.
5. **Получение** антифрикционных и фрикционных материалов из отходов металлообработки / А. В. Колубаев [и др.] // Трение и износ. – 2003. – Т. 24, № 5. – С. 558–563.
6. **Жураковский, В. М.** Организация трансформируемой структуры и обеспечение заданных свойств графитсодержащей стали: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.02.01 / В. М. Жураковский. – Минск, 1985.
7. **Криштал, М. А.** Механизм диффузии в железных сплавах / М. А. Криштал. – М.: Металлургия, 1972. – 400 с.

Поступила 20.01.2009