

Г.А. Баглюк, А.А. Мамонова, Н.О. Уськова, О.В. Бездорожев

Особливості структуроутворення при термічному синтезі порошків карбідосталі на основі шламових відходів підшипникових сталей

*Інститут проблем матеріалознавства ім.І.М. Францевича НАН України
вул. Кржижановського 3, м. Київ, Україна*

Розглянуті особливості структури та фазовий склад матеріалу брикетів, отриманих термічним синтезом із шихти, що складалася з порошків шламу, отриманого при шліфування роликів та обойм підшипників, гідриду титану та графіту. Показано, що в результаті синтезу при температурах 1150÷1200 °С фазовий склад отриманого сплаву включає головним чином фази карбіду титану, цементит та α -Fe. При введенні в шихту додатково карбіду бору останній в процесі термічного синтезу дисоціює, в результаті чого поряд з карбідом титану в сплаві ідентифікуються помітний вміст боридних фаз – TiB, TiB₂, Ti₂B₃ та FeB.

Ключові слова: карбідосталь, термічний синтез, композиційний порошок, карбід титану, карбід бору, шлам, дифрактограма, фазовий склад.

Стаття постуила до редакції 10.10.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

Серед груп зносостійких матеріалів, що виготовляються з використанням методів порошкової металургії, в останні роки отримали широке поширення карбідосталі – композити, що складаються з карбідів з масовою долею останніх від 10 до 70%, та металевої зв'язки із, як правило, легованої сталі [1-5].

У якості металевої зв'язки карбідосталей найчастіше використовуються високолеговані інструментальні або нержавіючі сталі. У роботі [6] наводяться дані про використання в якості металевої складжової карбідосталі сталі Гадфільда аустенітного класу.

В той же час, значний інтерес викликає можливість одержання карбідосталей зі зв'язками із економнолегованих вуглецевих сталей, а також зв'язками на основі металвміщуючих відходів машинобудування (зокрема – підшипникових сталей [7]), що дозволило б суттєво скоротити витрату дорогих легуючих елементів таких як вольфрам, нікель, ванадій і молібден.

Для реалізації процесу синтезу композитного порошку карбідосталі в [8, 9] був запропонований новий технологічний підхід, який полягає в тому, що, на відміну від традиційно використовуваних методів отримання карбідосталей, карбідна фаза не вводиться у вихідну шихту у вигляді порошку карбіда титану

[1, 2], а формується в процесі сплавоутворення при термічному синтезі із порошкових сумішей, що складаються із порошків титану, залізвуглецевого сплаву та вуглецю. Внаслідок наявності в системі Fe–Ti низькотемпературної евтектичної зони з температурою плавлення близько 1085 °С [10], при взаємодії такого сплаву з вуглецем, що входить в склад шихти, та враховуючи високу спорідненість титану до вуглецю, при нагріванні до температур, що перевищують 1085 °С можна очікувати активної взаємодії компонентів шихти, що супроводжується виділенням в результаті реакції часток карбіду титану.

В той же час представляється достатньо перспективною можливість застосування в якості твердої фази в карбідосталі також і дибориду титану, що відзначається вищими значеннями твердості та модуля Юнга у порівнянні з карбідною фазою титану. В результаті цього можна очікувати підвищених значень твердості та зносостійкості таких композитів.

Враховуючи вищенаведене, метою даної роботи було вивчення можливості термічного синтезу композиційних порошків карбідосталей із шихти, що складається із шламових відходів підшипникової сталі ШХ15, титану і вуглецю та дослідження впливу карбіду бору на особливості структуроутворення сплавів в процесі синтезу.

I. Матеріали та методики експерименту

Для вивчення можливості синтезу композитних порошків карбідосталі із застосуванням сталі марки ШХ15 в якості основного вихідного компонента як металевої зв'язки композиту, в експерименті використовувався шлам, отриманий в процесі шліфування роликів та обойм підшипників. Шламова суміш включає металеву складову власне підшипникової сталі, мастильно-охолоджуючу рідину (МОР) на основі водно-органічної емульсії, та

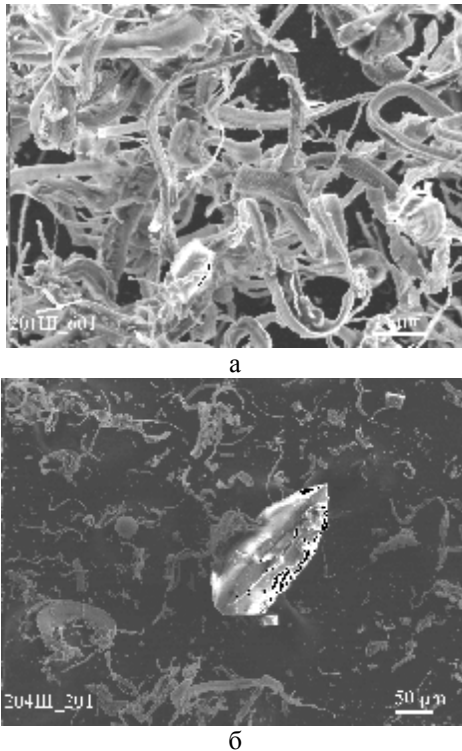


Рис. 1. Загальний вигляд порошку після шліфовки (а) та частинки абразиву в шламі (б).

включення порошків абразивного інструменту. На рис. 1, а представлена загальний вигляд частинок шліфувальних відходів підшипникової сталі, що представляють собою відносно короткі дискретні волоконподібні частинки різної об'ємної орієнтації.

Під час шліфування часточки абразиву із шліфувальних кругів залишаються в шламі. Хімічний аналіз показує, що масова доля нерозчинного залишку в продуктах шліфування роликів сягає 4÷8 % (мас.). Вигляд часточок абразиву (SiC , Al_2O_3), що залишається в шламі після шліфування показано на

рис. 1, б.

Вихідний шлам відпалювали при $950\text{ }^\circ\text{C}$ в середовищі протічного водню і після відпалювання він мав наступний хімічний склад: С - 0,4; Cr - 0,5; Mn - 0,6; Si - 1,1; O_2 - 0,6 % (мас.), Fe та домішки – інше. Отриманий після відпалу порошок подрібнювали у кульовому млині та використовували в якості основи для термічного синтезу порошків карбідосталі.

Для експериментального дослідження процесів синтезу композиційних порошків готували вихідну шихту, що складалася з порошків відпаленого шламу, гідриду титану та вуглецю (шихта № 1, табл. 1).

Вихідні порошки змішували в кульовому млині та із отриманих сумішей під тиском 600 МПа пресували брикети, які потім спікали при температурі $1150\text{ }^\circ\text{C}$ на протязі 1 години для проведення термічного синтезу.

Для оцінки впливу титанвміщуючої складової та карбиду бору на особливості структури та властивості композиційних порошків, отримані в результаті термічного синтезу брикети розмелювали, а отриманий порошок ділили на дві частини, першу з яких використовували для подальшої обробки без будь-яких добавок (шихта № 3, табл. 1), а до другої додавали 50 % (мас.) відпаленого шламу та 3 % порошку V_4C (шихта № 3). Із отриманої шихти двох компонентних складів під тиском 700 МПа пресували брикети, які потім спікали в печі Тамана при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ в середовищі аргону.

Дослідження особливостей мікроструктури вихідних порошків та отриманих спеків виконували на скануючому електронному мікроскопі JEOL Superprobe 733; рентгенофазовий аналіз зразків проводили на рентгеновському дифрактометрі ДРОН-3М в CoK_α випромінюванні методом покрокового сканування в діапазоні кутів $20\div 130$. Зразок під час аналізу обертався навколо своєї осі.

Розшифровку дифрактограм здійснювали за стандартною методикою з використанням картотеки ASTM. Вимірювання мікротвердості виконували на мікротвердометрі ПМТ-3 з алмазною пірамідкою при навантаженні 0,48 Н.

II. Результати експерименту та їх обговорення

В результаті здійснення термічного синтезу вихідних порошкових сумішей спостерігалася істотна зміна геометричні форми і розмірів вихідних

Таблиця 1

Номер шихти	Вміст компонентів, % (мас.)					Технологія обробки
	Шлам*	TiH_2	С	V_4C	Інше	
1	30	56	14	--	--	Термічний синтез (ТС)
2	30	56	14	--	--	ТС + спікання
3	47	--	--	3	50 % суміші № 2	ТС + спікання

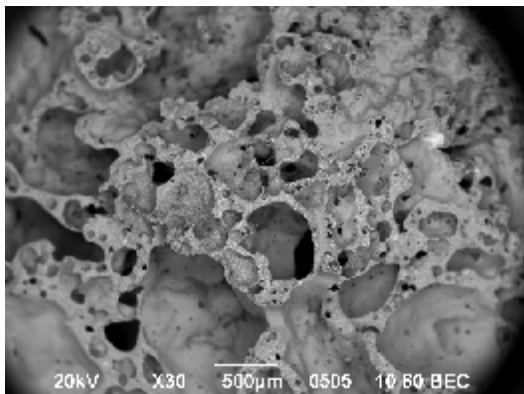
* Порошок, отриманий після відпалювання шламу від шліфування підшипникових сталей.



а



б



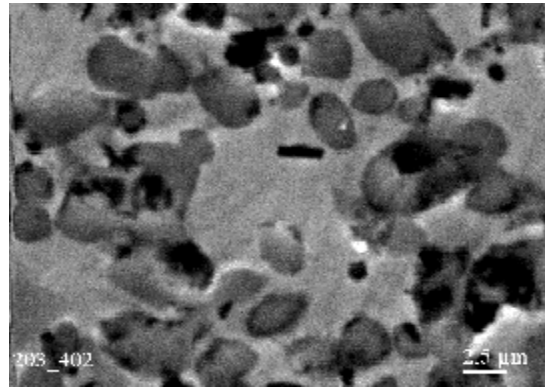
в

Рис. 2. Зовнішній вигляд (а) зразків до (ліворуч) та після (праворуч) реакційного термічного синтезу; макроструктура зразка після синтезу (б, в).

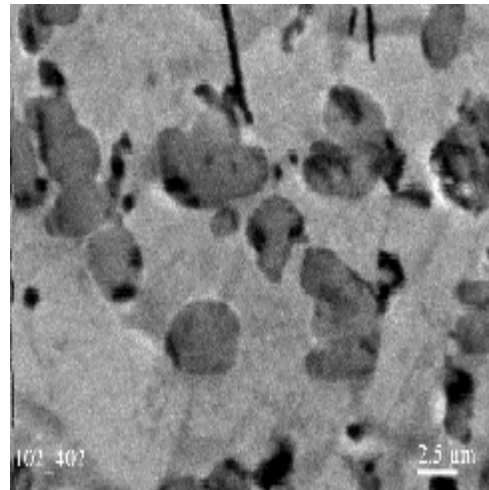
зразків, які після спікання являли собою досить міцні, але розділені на прошарки спеки, що нагадували за зовнішнім виглядом брикети одержувані при СВС (рис. 2, а). При цьому, після спікання спостерігається помітний об'ємний ріст пресовки, що супроводжується утворенням макропор та усадочних раковин (рис. 2, б, в).

Хімічний аналіз отриманих після синтезу спеків, показав, що загальний вміст вуглецю в останніх складає 13,2 % (мас.), а вільного вуглецю – 2,2 %. Середня мікротвердість зразків після термічного синтезу – 14÷17 ГПа.

Після спікання спресованих із отриманих порошків брикетів обох складів в печі Тамана їх мікроструктура характеризується відносно рівномірно розподіленими зернами твердої фази



а



б

Рис. 3. Мікроструктура зразків, спечених із шихти № 2 (а) та № 3.

розміром 0,5÷3,0 мкм, оточеними прошарками металевої зв'язки (рис. 3). Внаслідок суттєво більшого вмісту титанвміщуючої складової у шихті № 2, доля часток твердої фази у структурі брикетів, синтезованих з останньої (рис. 3, а), також помітно перевищує аналогічний показник для брикетів, спечених із шихти № 3 (рис. 3, б). Відзначається також наявність окремих включень вільного графіту розміром до 3 мкм.

Результати рентгенофазового аналізу показали, що на рентгеновському спектрі вихідних шламових відходів (до проведення відпалу) (рис. 4, а) фіксується істотне розширення комплексу рентгеновських відображень, що є результатом деформаційно-температурного впливу при обробці сталі шліфуванням. Дифракційна картина вихідних шламів представлена в основному структурами з ГЦК і ОЦК з істотно спотвореними кристалічними ґратками. Фіксуються також лінії вільного вуглецю. Розмиті рефлекси незначної інтенсивності можуть представляти накладення рефлексів ряду з'єднань легуючих елементів сталі. Параметр ґраток ОЦК по рефлексі (211) складає 0,2858 нм, а ґраток ГЦК по рефлексі (311) – 0,3591 нм.

Наступне відпалювання шламу при 950 °С призводить до зняття спотворення кристалічних ґраток елементів сталі та підвищує рівень

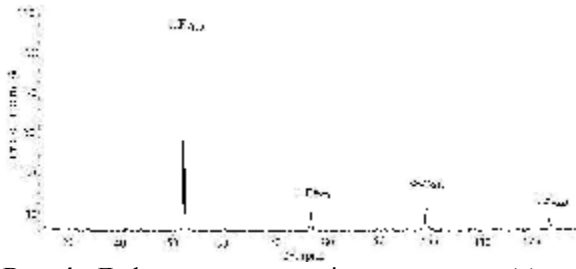


Рис. 4. Дифрактограми вихідного шламу (а) та порошку після його відпалювання (б).

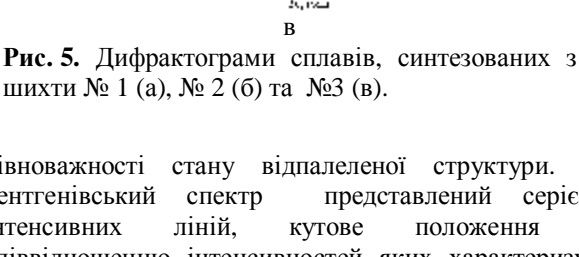
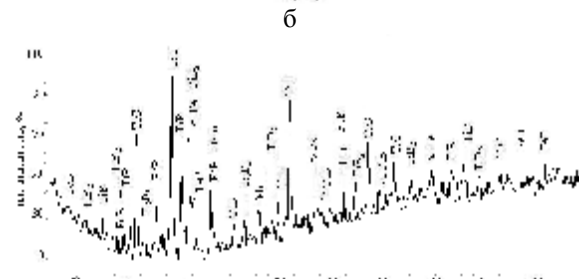
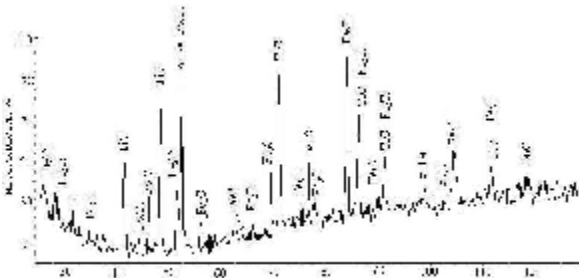
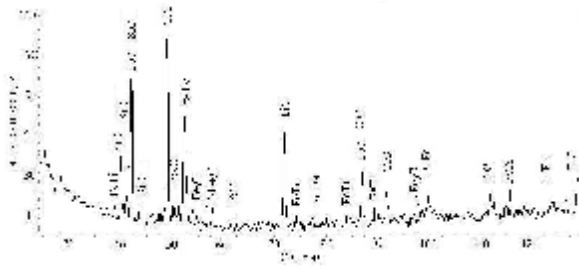
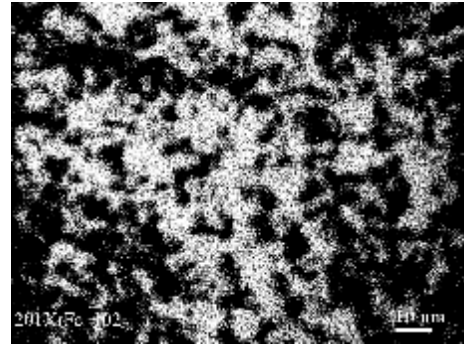


Рис. 5. Дифрактограми сплавів, синтезованих з шихти № 1 (а), № 2 (б) та №3 (в).

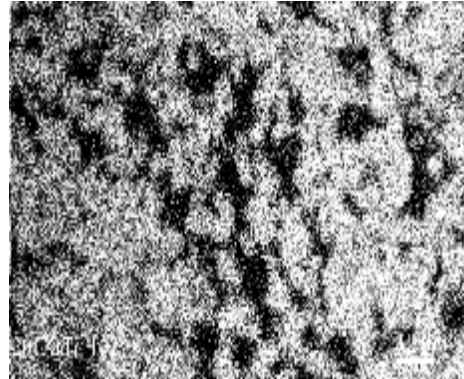
рівноважності стану відпаленої структури. Її рентгєнівський спектр представлений серією інтенсивних ліній, кутове положення і співвідношенню інтенсивностей яких характеризує ОЦК гратки α -Fe (рис. 4, б). Чіткий дублет лінії (220) феритної фази характеризує рівноважний стан системи.

Параметр кристалічних ґраток після відпалювання шламу збільшився до 0,2867 нм, що свідчить про розчинення в ґратках заліза легуючих елементів зі шламу. У невеликій кількості присутні вільний вуглець, карбіди Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , SiC та оксид Al_2O_3 .

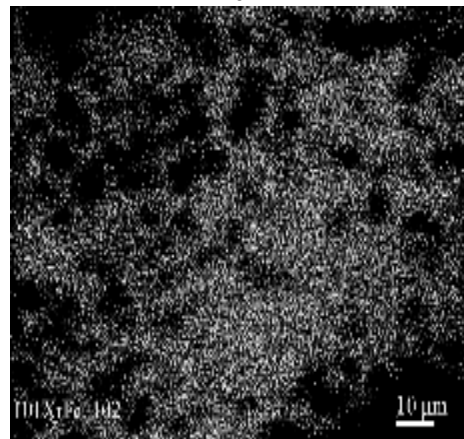
Результати рентгєноструктурного аналізу сплаву, отриманого після термічного синтезу із шихти № 1, свідчать про його багатофазний склад (рис. 5 а, б, в),



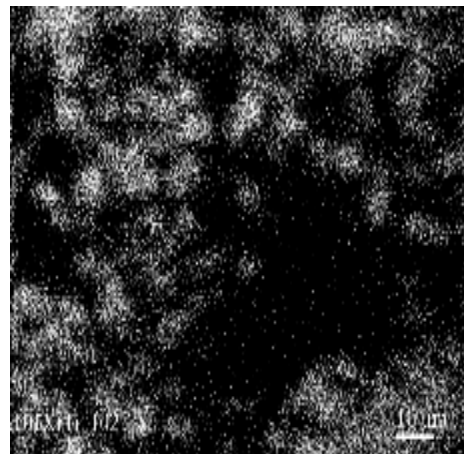
а



б



в



г

Рис. 6. Розподіл елементів в характеристичному рентгєнівському випромінюванні заліза (а, в) та титану (б, г) в композитах, виготовлених із шихти № 1 (а, б) та 3 (в, г).

Рентгенівський спектр сплаву представлений карбідними фазами TiC, SiC, Fe₃C, а також інтерметалідом FeTi. Переважною карбідною фазою є карбід титану TiC з періодом кристалічної ґратки $a = 0,4317$ нм. Феритна фаза α -Fe має період ґратки $a = 0,2865$ нм. Деяке зниження параметра ґратки α -Fe, що спостерігається в синтезованому сплаві, вочевидь пов'язано з розчиненням хрому в ґратках заліза, виходу кремнію з ґраток заліза і зв'язування його в карбід SiC. Розмита форма рефлексів α -Fe свідчить про наявність твердого розчину на основі фериту.

Після спікання отриманої шихти в печі Тамана фазовий склад сплаву дещо змінився (рис. 5, б). З карбідних фаз фіксуються TiC, як переважна фаза, з параметром ґратки $a = 0,4308$ нм, і цементитна фаза Fe₃C. Карбід SiC не виявлений, але ідентифікується вільний вуглець та інтерметалідна фаза Fe₂Ti. Параметр ґратки феритної фази $a = 0,2881$ нм вказує на утворення складного твердого розчину. Форма рефлексів α -Fe характеризує істотне спотворення кристалічних ґраток, характерне для напруженого стану матриці. Середня мікротвердість сплаву складала 16÷17 ГПа.

В разі введення в шихту карбіду бора (шихта № 3) дифрактограма отриманого сплаву (рис. 5, в) вказує на збільшення кількості зміцнюючих фаз. Поряд з карбідом титану TiC присутні бориди TiB, TiB₂, Ti₂B₅ та FeB. Переважна фаза – TiC з параметром ґратки $a = 0,431$ нм. Феритна матриця характеризується напруженим станом – лінії α -Fe розширені, а параметр ґратки $a = 0,2877$ вказує на наявність твердого розчину на основі α -Fe. Істотне збільшення параметру ґратки матриці очевидно пов'язано з розчиненням в останній кремнію з більшим атомним радіусом. Інтерметаліди в складі сплаву не виявлені.

Середня мікротвердість отриманого композиту складає 11-12 ГПа. Менші значення мікротвердості у порівнянні із сплавами, отриманими із шихт № 2 та 3, незважаючи на наявність більш твердих ніж TiC боридних фаз титану обумовлені суттєво меншим загальним вмістом твердих тугоплавких сполук.

Якісна оцінка розподілу елементів між матрицею і частками карбіду та дибориду титану шляхом мікрорентгеноспектрального сканування в характеристичному рентгенівському випромінюванні заліза та титану показала (рис. 6), що в карбідосталі, отриманій термічним синтезом із шихт № 1 та 3 має місце акомодация зерен твердої фази у місцях їхнього

зближення, хоча металевий прошарок між зернами значною мірою зберігається. Карбідні та боридні зерна рівномірно розподілені і відносно однорідні за розмірами.

Звертає на себе увагу, що середній розмір зерен твердої фази сплаву, отриманого із шихти № 3, дещо перевищує розмір відповідних зерен композитів, синтезованих з використанням шихт № 1 та 2 (рис. 3, б).

Після подрібнення отриманих в результаті термічного синтезу спеків були одержані композиційні порошки карбідосталей, які можуть бути ефективно застосовані як для нанесення високозносостійких покриттів наприклад – методами газотермічного наплення, так і виготовлення об'ємних деталей шляхом спікання або гарячого пресування чи штампування.

Висновки

1. Показана ефективність використання термічного синтезу при відносно невисоких температурах із шихти, що включає шламові відходи підшипникових сталей, гідрид титану та графіт, для отримання композиційних порошків карбідосталей, що можуть використовуватися як для нанесення високозносостійких покриттів, так і виготовлення об'ємних деталей методами порошкової металургії.
2. В разі використання виключно графіта, як вуглецьвміщуючої складової вихідної шихти, переважною фазою отриманого сплаву є карбід титану. При введенні в шихту додатково карбіду бору останній в процесі термічного синтезу дисоціює, в результаті чого поряд з карбідом титану в сплав ідентифікуються помітний вміст боридних фаз – TiB, TiB₂, Ti₂B₅ та FeB.

Баглюк Г.А. – заступник директора з наукової роботи, доктор технічних наук, старший науковий співробітник;

Мамонова А.А. – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник;

Уськова Н.О. – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник;

Бездорожжев О.В. – молодший науковий співробітник.

- [1] Gurevich Ju. G., Narva V. K., Frage N. R. Karbidostali. - M.: Metallurgija, 1988. – 144 s.
- [2] Kjubarsepp Ja. Tverdye splavy so stal'noj svjazkoj. – Tallin: Valgus – TGU, 1991. – 164 s.
- [3] Martins I. M., Oliveira M., Carvalhinhos H. Wear Resistant High Speed Steel Matrix Composites // Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials. - Princeton, N. J. – 1992. – Vol. 6. – P. 213÷218.
- [4] Deshpande M. V. et al. Toughness Cermeted Carbide Material With Iron-Rich Binder for Steel Turning // Int. J. Refractory Metals Hard Mater. – 1997. – Vol. 15, No. 1÷3. – P.157÷162.
- [5] Oliveira M., Bolton D. Effect of Ceramic Particles on the Mechanical Properties of M3/2 High Speed Steel // Int. J. of Powder Metallurgy. –1996. – Vol. 32, No.1. – P.37÷49.
- [6] Jabloková O. V., Kul'kov S. N., Panin V. E. Formirovanie mezhfaznoj granicy pri spekanii karbida titana so stal'ju Gadfil'da // Poroshkovaja metallurgija. – 1985. – № 7. – S.37÷39.

- [7] Bagljuk G. A., Kurovskij V. Ja. Iznosostojkij kompozit na osnove shlamovyh othodov podshipnikovogo proizvodstva // Oborudovanie i instrument dlja professionalov. – 2006. – № 2. – S. 2÷3.
- [8] Bagljuk G. A., Poznjak L. O., Tihomirov S. V. Pat. 47662 A (Ukraina). Sposib vigotvlennja virobiv iz poroshkovih kompozicijnih materialiv // – Bjul. № 7. 15.07.2002.
- [9] Baglyuk G. A., Pozniak L. A., Gumeniuk S. V. The Reseption of Wear-Resistant Steel Composites at the Expense of Carbide Phases Formation from Matrix Pseudo-Alloy: Proceedings of Conference Second International Conference “Materials and Coatings for Extreme Performances: Investigations, Applications, Ecologically Safe Technologies for Their Production and Utilization” (16-20 September, 2002. Katsiveli-town, Crimea, Ukraine) / IPMS NANU. – K. 2002. – P.96-97.
- [10] Massalski T. B. Binary Alloy Phase Diagrams ASM International / T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak. – 1996. – 852 p.

G.A. Bagliuk, A.A. Mamonova, N.O. Uskova, A.V. Bezdorozhev

Features of Structure Formation During the Thermal Synthesis of Powders Carbide-Steels from Waste Sludge of Bearing Steels

Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine, 3, Krzhyzhanovsky Str, Kyiv, Ukraine

The peculiarities of structure and phase composition of the briquettes material obtained by thermal fusion of the mixture consisting of a powder slurry obtained by grinding rollers and cone bearings, titanium hydride and graphite. It was shown that after synthesis at temperatures of 1150÷1200 °C phase composition of the obtained alloy includes mainly phases of titanium carbide, cementite and α -Fe. When boron carbide introduced into the mixture too, the last dissociates during thermal synthesis, resulting along with titanium carbide in the alloy significant content boride phases - TiB, TiB₂, Ti₂B₅ and FeB was identified.

Keywords: carbon, thermal fusion, composite powder, titanium carbide, boron carbide slurry, the diffraction pattern of the phase composition.