

УДК: 672.721

Л.А. Сосновский, О.В. Власова, Г.А. Баглюк, М.И. Головкова*Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины***ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ УТИЛИЗАЦИИ ПОРОШКОВЫХ ОТХОДОВ СТАЛИ ШХ15 ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ДВУХСЛОЙНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОПИТКИ**

Одновременное прессование слоев на основе порошка железа и порошковых отходов ШХ15 позволяет после спекания получать слои с регулируемой пористостью, используя смеси не отожженных и отожженных отходов ШХ15. Установлено, что пропитка слоя ШХ15 медью при температуре 1200 °С позволяет изготавливать двухслойный композит из железной основы и слоя сплав меди – каркас стали ШХ15.

Ключевые слова: композит, прессование, спекание, отходы ШХ15, железо, медь, пропитка.

Табл. 3. Рис. 3. Лит. 10

Л.А. Сосновський, О.В. Власова, Г.А. Баглюк, М.І. Головкова**ДОСЛІДЖЕННЯ МОЖЛИВОСТІ УТИЛІЗАЦІЇ ПОРОШКОВИХ ВІДХОДІВ СТАЛІ ШХ15 ПРИ ВИГОТОВЛЕННІ ДВОШАРОВИХ МАТЕРІАЛІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ПРОСОЧУВАННЯ**

Однчасне пресування шарів на основі порошку заліза і порошкових відходів ШХ15 дозволяє після спікання отримувати шари з регульованою пористістю, використовуючи суміші не відпалених і відпалених відходів ШХ15. Встановлено, що просочення шару ШХ15 міддю при температурі 1200 °С дозволяє виготовляти двошаровий композит із залісної основи і шару сплав міді - каркас сталь ШХ15.

Ключові слова: композит, пресування, спікання, відходи ШХ15, залізо, мідь, просочення.

L.A. Sosnovsky, O.V. Vlasova, G.A. Baglyuk, M.I. Golovkova**INVESTIGATION OF ULTIMATE POWDER WASTE DISPOSAL OF STEEL ШХ15 MANUFACTURE BY THE METHOD OF IMPREGNATION TWO-LAYER MATERIALS**

Simultaneous pressing of layers on the basis of iron powder and powder waste ШХ15 allows after sintering to obtain layers with controlled porosity using mixtures of non-annealed and annealed waste ШХ15. It has been established that impregnation of the ШХ15 layer with copper at a temperature of 1200 °C makes it possible to fabricate a two-layer composite of an iron base and a layer of a copper alloy, the ШХ15 steel skeleton.

Key words: composite, pressing, sintering, waste ШХ15, iron, copper, impregnation.

Постановка проблемы и анализ исследований и публикаций.

При разработке способов утилизации порошковых отходов стали ШХ15 (ПО ШХ15) должен учитываться не только их химический состав, но и реологические свойства, сильно отличающие ПО ШХ15 от распыленного порошка железа [1]. Существенное отличие уплотняемости ПО ШХ15 и распыленного порошка железа марки ПЖР 3.200.28 принципиально позволяет при совместном прессовании их горизонтально расположенных слоев получать двухслойные прессовки со сравнительно низкой пористостью слоя порошка железа и с высокой – ПО ШХ15. Этот высокопористый слой может быть пропитан сплавом меди [2]. Утилизация ПО ШХ15 посредством использования их однослойного спеченного пористого каркаса для такой пропитки принципиально известна [3]. Однако возможность применения этого варианта утилизации сильно ограничена не только необходимостью использования при спекании газовых проточных защитных атмосфер, но главное, дефицитом меди в Украине. Поэтому необходимость снижения расхода дефицитной меди при производстве таких материалов является очевидной. В идеальном случае следует обходиться без использования проточных газовых защитных сред [4, 5], но главное, следует изготавливать пропиткой только рабочий слой детали, изнашиваемый в процессе ее эксплуатации. Такой метод также принципиально известен. Так, в [6] описан способ изготовления композиционного материала на основе чугуна, из поверхностной зоны которого избирательным окислением при температуре 800-850 °С удаляют графит. Обработанный таким образом материал погружают в расплавленные Cu, Al, Pb с температурой на ~ 50 °С выше температуры их плавления. Пропиткой при давлении инертного газа ~ 30 атм в течение 5 мин получают изделие с чугуновой основой и слоем композиционного медь (Al, Pb) содержащего материала. Этот способ, применим только к литым изделиям из серых чугунов, слишком сложен и поэтому, по-видимому, оказался невостребованным.

Цель статьи: исследование процесса изготовления двухслойных композитов, состоящих из железной основы и слоя порошковых отходов ШХ15, пропитанного сплавом меди по технологической схеме, которая исключает спекание в водород.

Изложение основного материала.

В работе использовали порошковые отходы ШХ15 дисперсностью менее 315 мкм Винницкого ГПЗ, не содержащие абразив. Этот порошок, а также смесь состава (мас. %): ПО ШХ15 – 96, графит – 4 прессовали при давлении 700 МПа в разъемной пресс-форме диаметром 10 мм. Полученные прессовки спекали на воздухе при температуре 1100 °С в течение 2 часов в графитовом тигле с крышкой в засыпке из графитовой крупки дисперсностью +0,25 – -0,5 мм. Тигель с образцами упаковывали аналогично как в работах [4, 5].

Полученные данные показали, что эффект активации спекания прессовок из ПО ШХ15 углеродом срабатывает не только при добавке графита в объем спекаемых ПО ШХ15; спекание активируется и углеродом, поступающим в спекаемый слой извне (из графитовой крупки).

Для оценки особенностей спекания двухслойных образцов, были приготовлены две смеси (мас. %):

1. а) Fe – 99,4, Zn стеар. – 0,6; б) ПО ШХ15 – 99,4, Zn стеар – 0,6;
2. а) Fe – 96,0, графит – 4,0; б) ПО ШХ15 – 96,0, графит – 4,0.

Двухслойные образцы получали совместным двухсторонним прессованием при давлении 700 МПа. Масса навески из смеси “а” составила 7 г, из смеси “б” – 1,5 г.

Диаметр и плотность каждого слоя в двухслойном образце определяли по образцам свидетелям, полученным по той же технологической схеме. Диаметр всех образцов после прессования составлял ~ 10,1мм. После спекания при температуре 1100 °С в течение 2 часов были получены следующие значения диаметров (мм) и плотности (г/см³) для образцов на основе порошка железа (а) и ПО ШХ15 (б):

1. а) 10,08; 6,72; б) 9,63, 4,89;
2. а) 10,10; 6,40, б) 8,68, 6,26.

Приведенные данные показали, что нижняя часть двухслойных прессовок (1а, 2а) полученная из порошка железа, спекается без усадки. Наоборот, верхняя часть образцов (1б, 2б) спекается с усадкой, зависящей от содержания в них графита, который существенно активизирует процесс спекания ПО ШХ15. Образцы, содержащие 4 мас. % графита (серия 2) имели четко отличающиеся уменьшенным диаметром и наличием впадины верхних частей полученных из смеси ПО ШХ15 – графит (плавным уменьшением толщины верхнего слоя от его периферии к центру), что показано на рис 1.

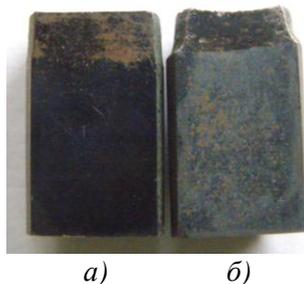


Рис. 1. Внешний вид спеченных двухслойных образцов (а - не содержащих графит и б - содержащих 4 мас. % графита)

Для реализации пропитки верхний слой двухслойных образцов зачищали. Было установлено, что при выравнивании верхней части образцов состава 2 было необходимо снимать много материала, что приводило к существенному утонению напеченного слоя. Верхние слои образцов серии 1 имели значительно меньшую усадку, соответственно, зачистка их верхних торцов практически не приводила к уменьшению толщины напрессованного слоя. Таким образом, состав 1 образцов был выбран как базовый для проведения экспериментов по пропитке не только из-за минимальной усадки, а также потому, что он не плавится при температурах выше эвтектической в системе железо-углерод.

При изготовлении двухслойных материалов было необходимо учитывать два противоречивых требования к пропитываемому двухслойному материалу. Основной слой, получаемый из порошка железа, всегда должен иметь как можно более низкую пористость.

Наоборот слой на основе ПО ШХ15 должен иметь высокую и вполне определенную пористость. Для выполнения этих двух требований следовало установить принципиальную возможность варьирования пористости слоя на основе ПО ШХ15 при одном и том же давлении совместного прессования двух слоев, т.е. оценить возможность управления пористостью пропитываемого слоя. С этой целью часть ПО ШХ15 отожгли в водороде при температуре 900 °С в течение 1 часа. В таблице 1 представлены: диаметр, плотность и пористость образцов после прессования при давлении 700 МПа и спекания при температуре 1100 °С, 2 часа прессовок разного состава.

Приведенные в табл. 1 данные свидетельствуют о том, что добавление к не отожженному (НО) порошку более пластичного отожженного порошка (ОТ) закономерно увеличивает плотность получаемых прессовок. Корректно оценить изменение их пористости не представлялось возможным из-за наличия в не отожженных ПО ШХ 15 значительного количества (13-16 мас. %) примесей, газифицирующихся при нагреве.

Плотность прессовок после спекания возрастает тем больше, чем меньше плотность сырых прессовок. Описанный эксперимент повторяли с тем отличием, что спекание прессовок проводили не в графитовой крупке, а в отожженном глиноземе (Al_2O_3), что дало практически идентичные результаты. Полученные данные свидетельствуют о возможности регулирования пористости слоя ПО ШХ15 в двухслойном образце в пределах 9 об. %.

Таблица 1.

Диаметр и плотность сырых и спеченных в графитовой крупке прессовок, полученных из не отожженных (НО) и отожженных (ОТ) ПО ШХ15

Состав прессовок (мас. %)					
НО-100	НО-80, ОТ-100	НО-60, ОТ-40	НО-40, ОТ-60	НО-20, ОТ-80	ОТ-100
Диаметр образцов после прессования, мм					
10,17	10,17	10,17	10,12	10,11	10,08
Плотность образцов после прессования, г/см ³					
4,22	4,37	4,66	5,03	5,36	5,46
Диаметр образцов после отжига, мм					
9,40	9,63	9,74	9,99	9,86	9,96
Плотность спеченных образцов, г/см ³					
4,84	4,97	5,17	5,31	5,56	5,56
Пористость спеченных образцов, %					
38,2	36,5	33,9	32,2	29,1	29,1

Для проведения пропитки напеченного слоя ПО ШХ-15 использовали следующие материалы:

- порошок латуни марки Л80 дисперсностью +100 – -160 мкм длительного хранения, имевший пластичность достаточную для его уплотнения прессованием;

- порошок бронзы марки Бр0Ф10-1 дисперсностью менее 125 мкм длительного хранения; порошок был получен распылением водой, имел сферическую форму частиц и не уплотнялся прессованием при давлении 700 МПа, вероятно, из-за высокой твердости, приобретенной в результате закалки и старения;

- сферический порошок наплавочного сплава ПГ-10-Н дисперсностью -100 мкм, содержащий (мас. %): В – 1,2-1,8, Si – 2,3-2,8, С – до 0,2, Fe – до 2,0, Ni – остальное, который был подвергнут планетарному помолу в течение 3 мин; порошок не уплотнялся прессованием при давлении 700 МПа;

- порошок силицида марганца ($MnSi_{1,77}$) марки "Ч", ТУ 6-09-03-417-76, дисперсностью менее 0,04 мм.

Для пропитки изготавливали двухслойные образцы состава 1 прессованием при давлении 700 МПа и спеканием на воздухе в графитовой крупке при температуре 1100°С 2 часа. Пропитку проводили с использованием следующей методики.

Верхний слой образца (ПО ШХ15) обрабатывали до блеска абразивной бумагой. Из пропитываемого материала прессовали таблетку, которую укладывали на обработанный торец двухслойного образца. Надежную фиксацию таблетки на образце осуществляли посредством оборачивания его образующей поверхности чертежной калькой. На дно стального

промежуточного тигля укладавали порошок прокаленого глинозема, в который домешивали крупку парафина и порошок TiH_2 . В эту смесь вертикально погружали образец-сборку (таблеткой вверх), который полностью засыпали прокаленным глиноземом. Тигель закрывали крышкой и далее упаковывали в стальной контейнер так, как это было описано [4. 5]. Пропитку проводили при температуре $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 0,5 час. Пропитываемый образец взвешивали до и после пропитки. В табл. 2 представлены состав, давление прессования и плотность пропитывающих материалов, и степень их усвоения спеченным слоем ПО ШХ15.

В процессе нагрева прессовок из порошка латуни может быть необходима их "самозащита" от окисления посредством их частичной газификации. Поэтому опробовали прессование при 400 МПа в неразъемной пресс-форме смеси состава (мас. %): латунь – 99,4, цинк стеар. – 0,6. Полученные таблетки имели плотность $6,99\text{ г/см}^3$ и достаточную технологическую прочность.

С целью придания уплотняемости порошку бронзы его отжигали при температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 часов. Было установлено, что через 2 час после отжига порошок прессуется до плотности $7,27\text{ г/см}^3$. Однако, через ~ 50 час отожженный порошок бронзы потерял способность к уплотнению, по-видимому, из-за вторичного твердения существенно снижающего его пластичность. Таким образом, изготовление прессованных таблеток из бронзы было возможным только сразу после ее отжига, что является не всегда удобным. Поэтому была проверена возможность изготовления прессовок-таблеток из смеси непластичного порошка бронзы и предварительно полученной пластичной смеси отдельных металлических порошков, плавящейся с образованием бронзы. Аналогичным образом, для придания уплотняемости порошку ПГ-10-Н его смешивали в массовом соотношении 50/50 с имеющей приемлемую уплотняемость предварительно приготовленной порошковой смесью состава (мас. %): Si – 7,6, $V_{\text{аморф}}$ – 1,8, Fe – 3,0, $Ni_{\text{карб}}$ – основа. Плотность этой бинарной смеси после прессования при давлении 700 МПа составила $5,38\text{ г/см}^3$.

Таблица 2.

Состав, давление прессования и плотность пропитывающего материала, вес таблетки пропитывающего материала и степень его усвоения

Номер и состав (мас. %) пропитывающего материала						
1	2	3	4	5	6	7
Латунь Л80-100	Латунь-50, бронза-50	Бронза-50, смесь-аналог -50	Бронза Br0Ф10-1-100	Латунь-95, $MnSi_{1,77-5}$	Латунь-90, $MnSi_{1,77-10}$	Латунь-50, ПГ-10-Н-50
Давление прессования, МПа						
400	700	400	700	700	700	700
Плотность, г/см^3						
6,97	7,81	7,07	7,27	7,26	6,88	4,36
Вес пропитывающей таблетки и количество усвоенного пропитывающего материала, г						
1/0,84 2/1,74	2/1,82 2/1,86	1/1,78 1/1,70	3/2,95	2/1,44 (0,36)	2/0,48 (1,59)	- -

Полученные данные свидетельствуют о достаточно высокой степени усвоения пропитываемым слоем пропитывающих материалов 1, 2, 3, 4. Смешивание порошка латуни с порошками более тугоплавких материалов приводит к возникновению следующего эффекта.

При пропитке составом 5 таблетка не растворилась полностью. Она частично сохранилась и свободно отделялась от пропитываемого образца (ее масса приведена в скобках). Остаток таблетки имел массу, составляющую ~ 18 мас. % от исходной при содержании $MnSi_{1,77} - 5$ мас. %. Это означает, что количество расплава, перешедшего в пропитываемый слой, было пониженным. Двукратное повышение содержания $MnSi_{1,77}$ в пропитываемом составе 6 сделало наблюдаемый эффект еще более выраженным: количество материала таблетки, перешедшего в пропитываемый слой стало существенно ниже, а остаточная масса таблетки (значение приведено в скобках) соответственно возросла. Механизм этого процесса, по-видимому, может быть описан следующим образом.

При нагреве имеет место взаимодействие расплавленной латуни с образованием неплавящегося при температуре $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ низшего сложного силицида марганца, легированного медью и цинком, объем и масса которого существенно больше, чем исходного $MnSi_{1,77}$.

Образовавшийся при взаимодействии расплав латуни (также легированный марганцем и кремнием) мигрирует в пористый слой ПО ШХ15. Таким образом, имеет место процесс диффузионного взаимодействия, приводящий к изменению состояния пропитывающей системы, в частности, к уменьшению содержания в ней расплава, переходящего в пропитываемый им пористый слой, и нерастворимого остатка. Сходный результат был получен и при использовании для пропитки состава 7, но в этом случае таблетка-остаток приваривалась к пропитываемому пористому слою. Таким образом, пропитка латунию, бронзой и их смесями протекала без каких-либо осложнений.

Далее было необходимым оценить, как при неизменной толщине пропитываемого слоя масса пропитывающего материала влияет на конечный результат пропитки. С этой целью массу пропитывающего материала (латуни) постепенно повышали четырехкратно (табл. 3).

Вид двухслойных образцов после пропитки возрастающим количеством материала (латуни), представлен на рис. 2.

Таблица 3.

Результаты пропитки слоев ШХ 15 при температуре 1200 °С, 0,5 час латунию, в зависимости от ее количества

Вес таблетки, г			
~ 1	~ 2	~ 3	~ 4
1,0162	1,9486	3,105	3,8472
Вес усвоенного пропитывающего материала, г			
0,9835	1,9094	3,0626	3,6338
Высота пропитанного образца, мм			
16,2	17,5	19,5	20,2
Высота (мм) остатка затвердевшей капли пропитывающего материал на пропитанном слое, мм			
0	~ 1,3	~ 3,3	~ 4,0



Рис. 2. Внешний вид (а) и вид вертикальных разрезов (б) образцов, пропитанных возрастающим количеством латуни (1 – 4 г)

Анализ шлифов показал, что имеет место изменение цвета пропитанного слоя по мере увеличения массы навески: от цвета полированной стали до цвета полированной латуни. Это вполне естественно поскольку в первом образце объем латуни ~ 38 об. %, т.е. большую часть составляет сталь, и далее объемная доля стали снижается, а латуни растет. По мере увеличения выше 1 г массы пропитывающего материала в пропитанном слое появляются макродефекты: раковины, трещины на границе основы и пропитываемого слоя, т.е. избыточное количество пропитывающего расплава оказывает расклинивающее (растягивающее) воздействие на пропитываемый каркас.

Было необходимо установить, мигрирует ли пропитывающий материал в сравнительно плотную железную основу. С этой целью проводили определение миграции меди в образцах 2 и 4 (табл. 3) методом микрорентгеноспектрального анализа на приборе Superprobe Jeol 737. Полученные картины распределения меди представлены на рис. 3.

Представленные на рис. 3 данные свидетельствуют о том, что пропитываемый пористый слой не удерживает полностью пропитывающий расплав. Часть латуни уходит в сравнительно плотную железную основу и достигает нижней плоскости образцов (рис. 3 г, д, е, ж). Таким

образом, имеют место потери латуни на необязательную пропитку железной основы. Безусловно, эти потери должны несколько снижаться по мере повышения плотности железной основы, однако, использование порошка ПЖР 3.200.28, имеющего в состоянии поставки недостаточную уплотняемость, не позволяет решить задачу таким образом. С другой стороны, многообразие полезных свойств материалов железо-медь, изготавливаемых пропиткой [2], свидетельствует о том, что в некоторых случаях сквозная пропитка обоих слоев может быть и полезной.

Проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что перспективными и сравнительно дешевыми могут оказаться бронзы с повышенным содержанием кремния и марганца. Их недостаточная пластичность, или даже хрупкость, могут не быть существенно-негативными свойствами в рамках композиционного покрытия, содержащего стальную матрицу.

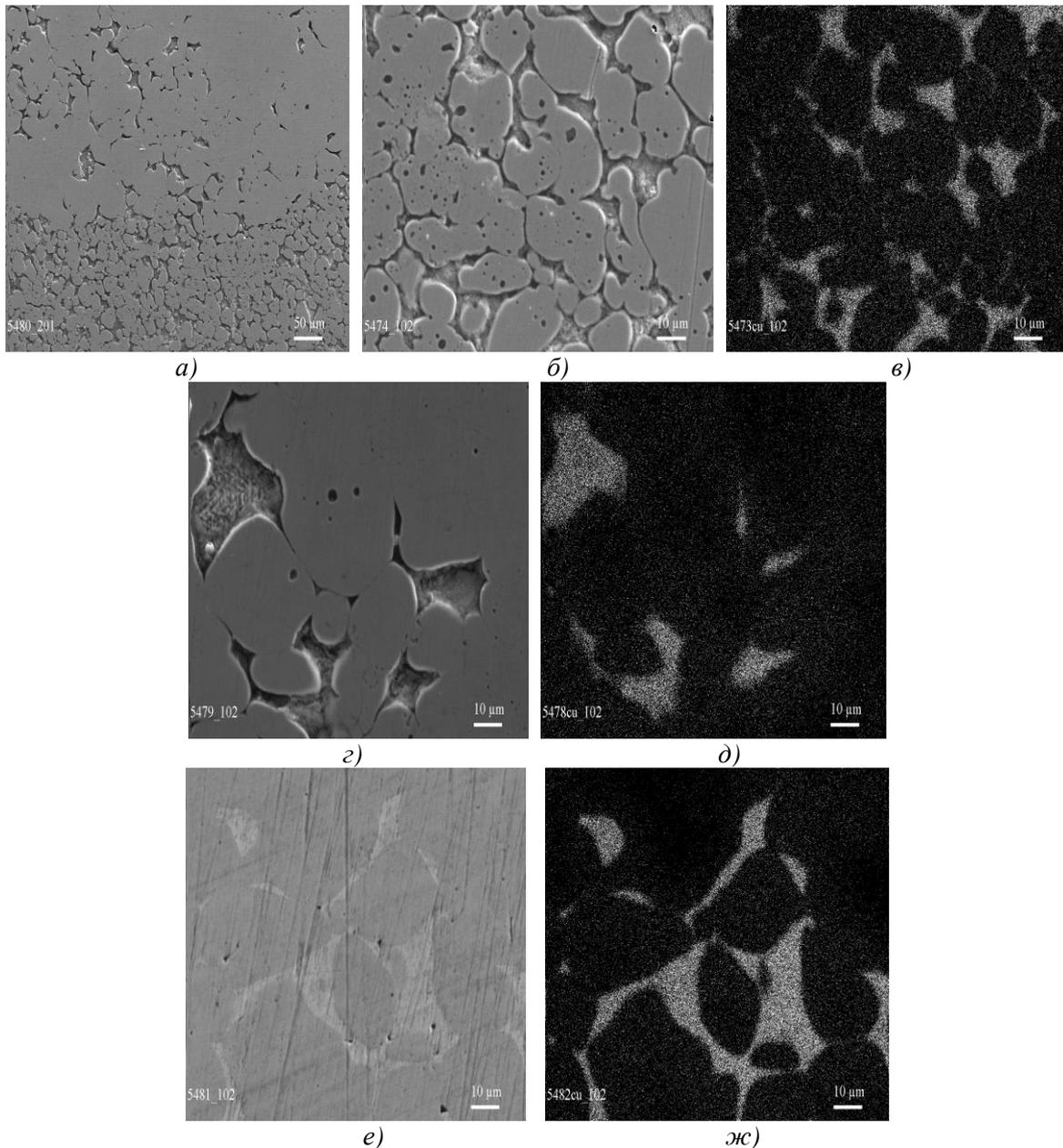


Рис. 3. Распределение меди между пропитываемым пористым слоем и более плотной железной основой (*а* – граница раздела Fe – ПО ШХ15; *б*, *в* – слой ШХ15 пропитанный Cu (навеска 2 гр.); *в* – Xr – Cu; *г*, *д* – основа Fe - пропитка Cu 2 г. (низ образца); *д* – Xr – Cu; *е*, *ж* – основа Fe - пропитка Cu 4 г. (низ образца), *ж* – Xr – Cu)

Анализ известных данных [7-10] позволяет достаточно надежно выбирать пропитывающие материалы, в том числе среди кремнисто-марганцовистых сплавов меди. При этом не исключена

возможность изготовления пропитывающих материалов из стружки – порошковых отходов меди и ее сплавов.

Приведенные на рис. 2 изображения свидетельствуют о появлении макродефектов в слоях, пропитанных большим количеством латуни. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что полученные данные позволяют констатировать, что отходы ПО ШХ15, действительно, являются порошковыми материалами с необычными свойствами полезными для получения пропитываемого каркаса, получаемого в рамках одностадийного прессования слоев порошковых смесей, имеющих разную уплотняемость. Варьирование пористости возможно, как показано в настоящей работе, сочетанием отожженных и не отожженных порошков одинаковой дисперсности. Однако, возможно использование для этой цели и традиционного приема – выделения рассевом более приемлемых (более крупных или более мелких) фракций ПО ШХ 15 и использование их смесей. Наконец, ПО ШХ15 могут использоваться как базовый неплавящийся каркасообразующий материал, в который можно ввести порошковые отходы других сталей, образующиеся, в частности, при шлифовании инструментальных сталей; эти добавки могут использоваться для регулирования, как состава, так и пористости пропитываемого каркаса.

Выводы.

1. Впервые показано, что совместное прессование горизонтально расположенных смесей на основе порошка железа и ПО ШХ15 позволяет изготавливать двухслойные сырые и спеченные прессовки, состоящие из основания - малопористого слоя на основе железа и высокопористого – из ШХ15, подвергаемого далее пропитке.

2. Установлена возможность варьирования пористости слоя ПО ШХ15, используя смеси не отожженного и отожженного ПО ШХ15, имеющих различную пластичность.

3. Исследована пропитка при температуре 1200 °С в течение 0,5 час пористой части спеченных двухслойных образцов пропитывающими материалами на основе меди, полученными прессованием из порошков.

4. Показано, что принципиально возможно изготовление двухслойных композитов без использования проточных защитных газовых сред, реализацией спекания на воздухе в не полностью герметичных контейнерах.

Литература

1. Падалко О.В., Левинский Ю.В. Получение порошков из отходов машиностроительных и металлургических производств //Итоги науки и техники. Порошковая металлургия. Т. 3. – Москва: ВИНТИ, 1989. – С. 3-66.
2. Гучинский Л.И. Композиционные материала, получаемые методом пропитки. М.: Металлургия, 1986. – 208 с.
3. Баглюк Г.А., Куровский В.Я. Износостойкий композит на основе шламовых отходов подшипникового производства// Оборудование и инструмент для профессионалов. – 2004. – № 2.
4. Сосновський Л.А., Власова О.В., Головкова М.Є. Дослідження процесів утилізації порошкових відходів сталі ШХ15// Металознавство та обробка металів. – 2014. – № 4. – С. 47-53.
5. Сосновський Л.А., Власова О.В., Головкова М.Є. Дослідження процесів утилізації порошкових відходів сталі ШХ-15. Отримання чавуну// Металознавство та обробка металів. – 2015.– № 1.– С. 55-59.
6. Кидзу Фумио. Композитные материал, полученный при удалении графита из чугуна и последующей обработкой его путем пропитки //Нихои кинадзоку гаккай койхо. – 1975. – 14, № 1 – С. 28.
7. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах.– К.: Наукова думка, 1972.– 196 с.
8. Найдич Ю.В., Перевербайло В.М., Лаврененко И.А., Колесниченко Г.Д., Журавлев В.С. Поверхностные свойства расплавов и твердых тел и их использование в материаловедение. – К.: Наукова думка,1991. – 280 с.
9. Петрунин И.Е., Маркова И.Д., Нкатова А.С. Металловедение пайки . – М.: Металлургия, 1976. – 264 с.
10. Гржимальский Л.Л., Губин А.И., Екатова А.С. и др. Справочник по пайке. Под.ред. Лецманова С.И., М.: Машиностроение, 1975. – 407 с.

Стаття надійшла до редакції 10.05.2017