

Литейное материаловедение, специальные способы литья

The regularities of carbon diffusive impregnation with carbon, nitrogen and boron of micro-objects of tool steels waste are established.

А. В. СТЕФАНОВИЧ, БНТУ

УДК 621.791.92

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАПЛАВЛЕННЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ОТХОДОВ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ, ПОДВЕРГНУТЫХ ХТО

Введение. Нанесение защитных покрытий из легированных сплавов на поверхность деталей машин и инструмента является эффективным методом повышения их срока эксплуатации. Чаще всего защитные покрытия получают напылением порошков (газопламенным, плазменным) или электродуговой наплавкой из специальных электродов. Основное назначение защитных покрытий – повышение износостойкости деталей машин.

Наиболее распространенными и дешевыми наплавочными материалами являются сплавы на основе железа, легированные хромом, марганцем, ванадием, титаном, никелем, а также их сочетанием. В качестве упрочняющих элементов используются углерод и бор. Сплавы системы железо – легирующий элемент – бор обладают высокой износостойкостью и широко используются для повышения срока эксплуатации деталей, работающих без ударных нагрузок. Концепция синтеза наплавочных порошков с использованием химико-термической обработки, разработанная в работе [1], позволила получать дешевые самофлюсующиеся порошки системы железо – легирующий элемент – бор. Недостатком износостойких покрытий системы железо – легирующий элемент – бор является их низкая вязкость из-за хрупкости боридов и строения боридной эвтектики, имеющей пластинчатое строение.

В сплавах железо – легирующий элемент – углерод в качестве износостойкой фазы в структуре наплавленного материала присутствуют изолированные карбиды, находящиеся в металлической основе, которые обеспечивают износостойкость покрытия, а металлическая основа – вязкость, что позволяет их использовать в условиях абразивного изнашивания с ударными нагрузками. Низкая хрупкость данных покрытий обусловлена рацио-

нальным легированием и морфологией структуры. По данным [2], структура, обеспечивающая максимальную износостойкость при абразивном изнашивании в динамических условиях, должна иметь 20–40% твердой фазы, чаще всего это карбиды $M_{23}C_6$, M_7C_3 , MC , карбонитриды $M_{23}(C, N)_6$, $Cr_7(C, N)_3$, а также нитриды MN . Металлическая матрица должна состоять из мартенсита и аустенита. Количество остаточного аустенита должно составлять 40–50%, а при дополнительном легировании бором – 50–60%.

Разработанные сплавы по приведенной выше методике, такие, как 90X4M4Ф2БС [3], У12Х13В10Ф [4] в условиях работы ударно-абразивного изнашивания, имеют более высокую износостойкость в (1,5–6,0 раз), чем детали, наплавленные сплавом сормайт.

Авторами в работе [5] показана возможность получения дешевых наплавочных материалов системы железо – легирующий элемент – углерод на основе стружечных отходов инструментальных сталей с дополнительным легированием азотом и бором. Однако выполненные исследования являются недостаточными для разработки наплавленных покрытий с прогнозируемыми свойствами.

Цель работы – исследование влияния температурно-временных параметров ХТО, состава насыщающей смеси, способа насыщения на формирование структуры и изменение химического состава стружечных отходов легированных инструментальных сталей при насыщении углеродом, азотом и бором, на структурообразование и свойства наплавленных покрытий, полученных из стружечных отходов, подвергнутых предварительной ХТО.

Методика выполнения эксперимента и методы исследования. В качестве стружечных отходов использовали стружку сталей Х6ВФ и Р6М5

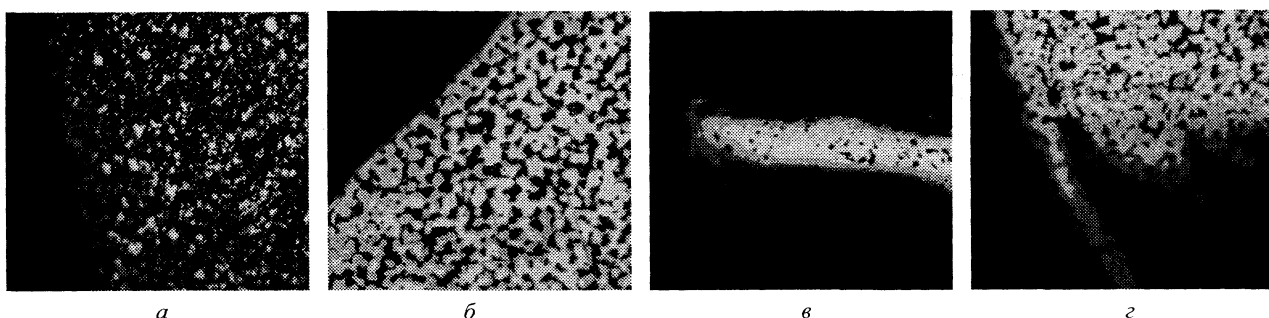


Рис. 1. Микроструктура ОБС: *а* – без ХТО; *б* – после насыщения углеродом 950 °С; *в, з* – 1050 °С. $\times 500$

толщиной 0,1–0,2 мм, шириной и длиной от 0,2 до 0,8 мм.

ХТО осуществляли в порошковых смесях двумя способами: в стационарном контейнере с плавким затвором и во вращающемся контейнере с частотой вращения 60 Гц. По данным работы [6], данная частота обеспечивает максимальное увеличение насыщающей способности смеси. Температура ХТО подбиралась таким образом, чтобы обеспечить преимущественное насыщение одним из элементов. При температуре ХТО 550 °С происходит преимущественное насыщение азотом; при 600, 700 °С – приблизительно равное насыщение азотом и углеродом; при 860 и особенно 950 и 1050 °С – преимущественное насыщение углеродом. Для насыщения азотом, углеродом и бором процесс проводили ступенчато: при 550 и 600 °С насыщение происходило азотом и углеродом, а при 900 °С – бором. Для насыщения азотом и углеродом в смесь вводили азотсодержащую соль, для насыщения бором дополнительно вводили B_4C . Время выдержки при ХТО варьировали от 1 до 4 ч.

Химический анализ проводили на атомно-эмиссионном спектрометре BARD (США). Рентгеноструктурный фазовый анализ выполняли на ДРОН-3 с медным излучением, при расшифровке рентгенограмм использовали каталог Power diffraction file Compiled by the JCPDS. Измерение твердости наплавленных покрытий осуществляли на приборе Роквелл, а микротвердости отдельных структурных составляющих – на ПМТ-3. Испытания на износостойкость проводили методом трения абразивного диска об испытуемый образец. Износ определяли как отношение потери массы контрольного образца к потере массы исследуемого образца. В качестве контрольного образца использовали покрытие на основе сплава сормайт 1. Наплавку осуществляли из трубчатых электродов аргонодуговой сваркой. Трубчатые электроды представляют собой стальную оболочку, в которую запрессовывали наплавляемый материал. С целью наименьшего разбавления химического состава наплавленного покрытия использовали

электроды диаметром 5 мм с толщиной оболочки 0,1 мм.

Результаты исследований. Микроструктуры отходов быстрорежущей стали (ОБС) после насыщения углеродом приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, ОБС после насыщения содержат повышенное количество карбидной фазы по всему сечению стружки и ее количество в структуре зависит от следующих параметров: 1) температуры и времени насыщения, чем выше температура насыщения и время выдержки, тем больше карбидов в структуре (рис. 1, *б, в, з*); 2) при одинаковых температурно-временных параметрах цементации больше карбидов содержится у стружки меньшей толщины (рис. 1, *в*), так как сквозное насыщение углеродом происходит раньше, чем стружки большей толщины; 3) от трещин в стружке, по которым происходит диффузия углерода и образуется сплошной слой карбидной фазы (рис. 1, *з*).

Химический анализ на содержание углерода показал, что в зависимости от температурно-временных параметров насыщения содержание углерода в ОБС колеблется в широких пределах (см. таблицу). Так, при насыщении при 950 °С и выдержке 1 ч в ОБС содержится 2,19% углерода, а при выдержке 4 ч – 2,72%. Повышение температуры до 1050 °С приводит к значительному увеличению углерода в ОБС от 4,61% при выдержке 1 ч до 5,16% при выдержке 4 ч.

Содержание углерода, %, в ОБС после насыщения углеродом

Температура, °С	Время выдержки, ч		
	1	2	4
950	2,19	2,38	2,72
1050	4,61	4,92	5,16

При насыщении азотом и углеродом при 550 °С в микрообъекте формируется типичный карбонитридный слой: на поверхности формируются ϵ -карбиды в виде тонкого белого слоя. Далее идет зона внутреннего карбоазотирования (рис. 2, *а*). С увеличением температуры насыщения нитроце-

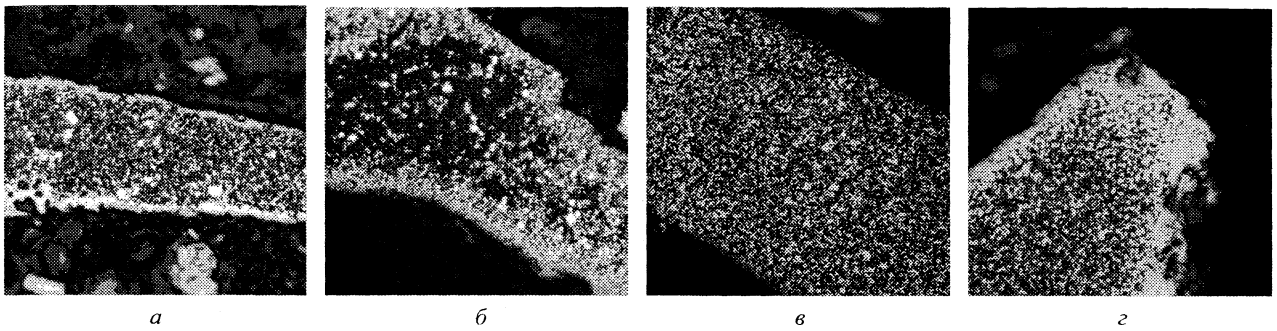


Рис. 2. Микроструктура ОБС после насыщения углеродом и азотом при 550 (а); 600 (б); 860 °С (в); углеродом, азотом при 600 °С и бором при 900 °С (з). $\times 500$

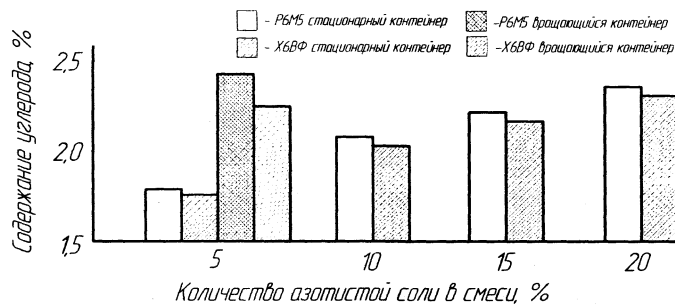


Рис. 3. Влияние состава смеси на содержание углерода в стружке при насыщении углеродом и азотом

ментации толщина ε -фазы увеличивается (рис. 2, б) и при $t = 860$ °С (рис. 2, в) ε -фаза не образуется, а происходит сквозное насыщение по всему объему стружки и в структуре увеличивается количество белых включений.

Влияние состава смеси на содержание углерода в стружечных отходах сталей Р6М5, Х6ВФ приведено на рис. 3. Как видно из рисунка, увеличение содержания азотистой соли в смеси от 5 до 20% повышает содержание углерода в стружечных отходах стали Р6М5 от 1,82 до 2,45% при насыщении $t = 600$ °С, $\tau = 1$ ч.

Аналогично увеличивается содержание углерода при насыщении углеродом и азотом стружечных отходов стали Х6ВФ. Так, при содержании в смеси для ХТО 5% азотоуглеродистой соли содержание углерода в стружке составляет 1,84%, а при содержании 20%—2,39%. Насыщение углеродом и азотом стружки во вращающемся контейнере при 600 °С в течение 1 ч обеспечило значительную интенсификацию процесса ХТО по сравнению с ХТО в неподвижном контейнере. После ХТО во вращающемся контейнере содержание углерода в стружке стали Р6М5 составляет 2,49%, Х6ВФ—2,39%, а после нитроцементации в неподвижном контейнере соответственно 1,82 и 1,84%. Механическое перемешивание смесей в процессе ХТО интенсифицирует процесс насыщения углеродом в 1,6–1,7 раза.

Влияние температуры нитроцементации на содержание углерода в стружке инструментальных

сталей приведено на рис. 4, а. ХТО при температуре 550 °С обеспечивает повышение концентрации углерода в стружке стали Р6М5 до 1,75%, Х6ВФ—1,69%. Дальнейшее увеличение температуры нитроцементации повышает содержание углерода в стружечных отходах и при температуре ХТО 860 °С в стружке стали Р6М5 содержание углерода составляет 3,14%.

Влияние температуры на содержание азота в структуре при насыщении углеродом и азотом показано на рис. 4, б. Как видно из рисунка, с повышением температуры содержание азота в стружке уменьшается. При температуре насыщения 550 °С в ОБС содержится 1,24%, а при 860 °С—0,43% азота.

Рентгенограммы микрообъектов показаны на рис. 5. В результате расшифровки рентгенограмм был установлен фазовый состав ОБС после различных видов ХТО. В микрообъектах, не подвергнутых химико-термической обработке, обнаружены фазы α -Fe и карбидов M_6C . После насыщения углеродом и азотом при 860 °С в течение 1 ч дополнительно к линиям α -Fe и M_6C появляются линии с низкой интенсивностью цементита Fe_3C , соответствующие углам $2\theta = 45,065^\circ; 45,872^\circ; 49,271^\circ$ (рис. 5). Увеличение времени насыщения до 4 ч при 860 °С приводит к появлению нитридной фазы $(Cr, Fe)_2N_{1-x}$ (линии, соответствующие углам $2\theta = 39,917^\circ; 42,885^\circ; 74,225^\circ$). Снижение температуры насыщения углеродом и азотом до 600 °С приводит к появлению линий фазы Fe_3N , соответствующих углам $2\theta = 37,673^\circ; 43,288^\circ; 57,007^\circ$. Наиболее

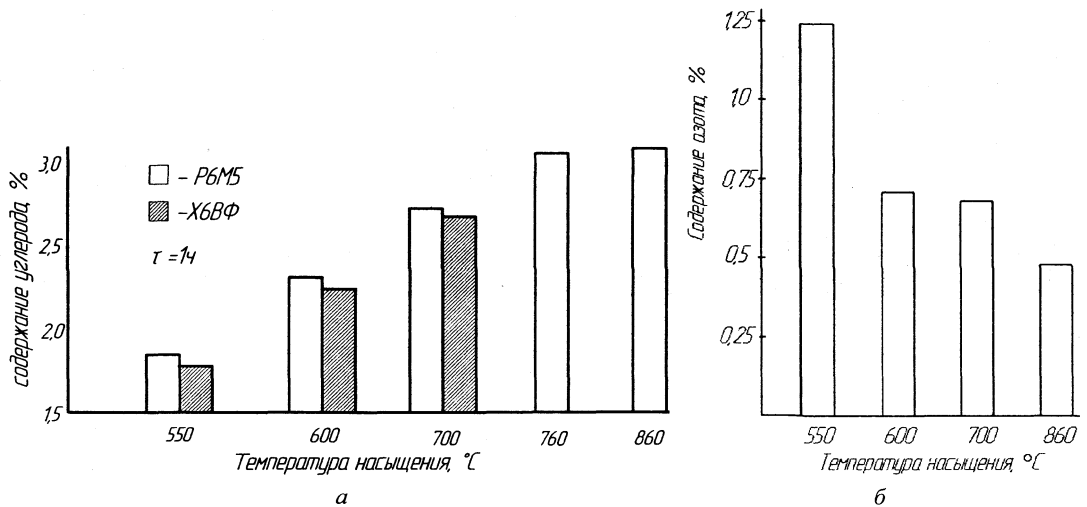


Рис. 4. Влияние температуры на содержание углерода и азота в отходах инструментальных сталей при нитроцементации: а – содержание углерода; б – содержание азота

значительно изменяется фазовый состав микрообъектов после насыщения азотом и углеродом при 550 °C в течение 1 ч. Интенсивность линий α -Fe и карбидов M_6C сильно снижается, а интенсивность линий Fe_3N , Fe_3C и $(Cr, Fe)_2N_{1-x}$ увеличивается. Фиксируются линии карбонитридных фаз $Cr_{0,63}C_{0,35}N_{0,03}$, $M_4(C, N)$.

При насыщении азотом, углеродом и бором по ступенчатому режиму структура микрообъектов из ОБС состоит из двух зон: на поверхности формируется зона боридов, а в сердцевине увеличивается количество карбидов и карбонитридов (см. рис. 2, з).

Микроструктуры наплавленных слоев из ОБС после различных видов ХТО показаны на рис. 6. Большая концентрация углерода в стружке после цементации ОБС формирует структуру наплавлен-

ного покрытия, характерную для доэвтектического белого чугуна (рис. 6, а, б).

Эвтектика состоит из смеси карбидов и продуктов распада аустенита, а дендриты – из мартенсита и аустенита остаточного (рис. 6, б). Количество карбидов в структуре составляет 60–70%, а аустенита остаточного незначительное количество, менее 10%. Микротвердость эвтектики составляет 9100–12 200 МПа, а междендритного пространства – 5500–5900 МПа.

Аналогичные структуры наплавленных покрытий, полученных из ОБС, предварительно подвергнутых нитроцементации. Дендриты представляют собой смесь аустенита с иглами мартенсита, по границам дендритов располагается карбидная эвтектика (рис. 6, в, г, д). По всему сечению структуры равномерно распределены мелкодисперсные включения розового цвета правильной формы, очевидно, это нитриды, размеры которых менее 1 мкм. Соотношение фаз в структуре зависит от температуры предварительной нитроцементации ОБС. Количество твердых частиц в структуре увеличивается с повышением температуры ХТО и при нитроцементации 860 °C их содержание достигает 40–50% (рис. 6, д). Увеличение карбидов в структуре связано с большим содержанием углерода в ОБС после ХТО при более высокой температуре насыщения (см. рис. 4). Содержание аустенита также определяется температурой ХТО. При температурах нитроцементации ОБС 550, 600, 700 °C происходит значительное насыщение ОБС азотом и в структуре наплавленного покрытия в дендритах количество аустенита может достигать 80% (рис. 6, в, г). Микротвердость эвтектики составляет 9100–12000 МПа, а междендритного пространства – 5200–7600 МПа в зависимости от количества аустенита в структуре.

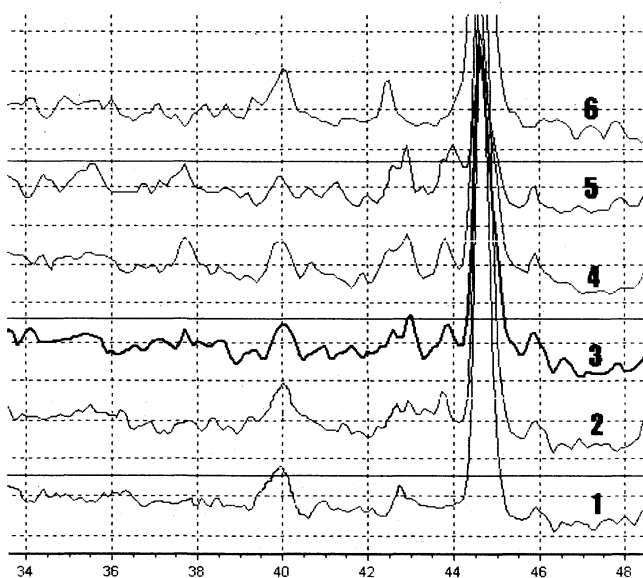


Рис. 5. Рентгенограммы микрообъектов после насыщения углеродом и азотом: 1 – $t = 860$ °C, 1 ч; 2 – 860 °C, 4 ч; 3 – 600 °C, 1 ч; 4 – 600 °C, 4 ч; 5 – 550 °C, 1 ч; 6 – без ХТО

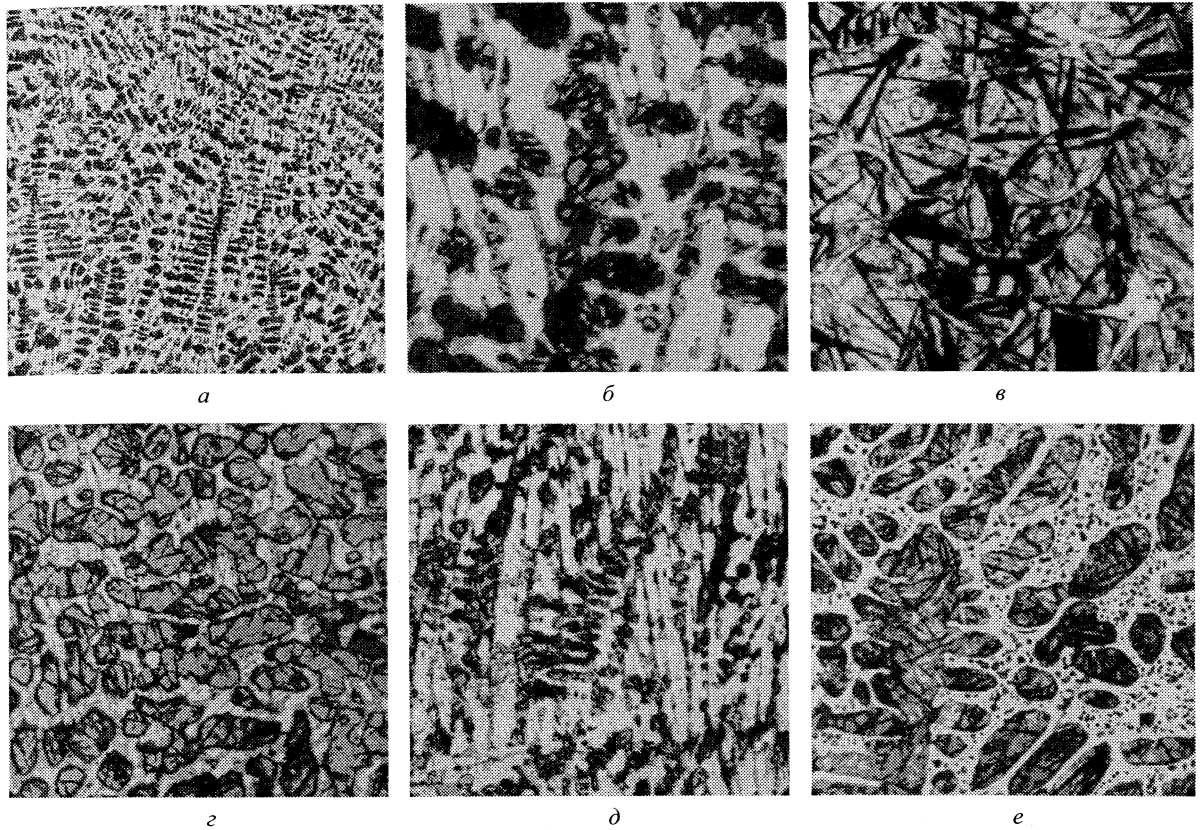


Рис. 6. Микроструктура наплавленных покрытий из ОБС после ХТО: цементации при 1050 °С (а, б); нитроцементации при 550 °С (в), 700 °С (г), 860 °С (д); нитроцементации при 600 °С с последующим борированием 900 °С. а – $\times 200$; б–е – $\times 1500$

При ступенчатом насыщении ОБС вначале азотом и углеродом, а затем бором формируется подобная структура наплавленного покрытия, как и при нитроцементации, но количество твердых частиц в структуре больше (рис. 6, е), чем в наплавленном покрытии, полученном из ОБС при нитроцементации 550–600 °С. При этом в карбоборидах (белого цвета) имеется большое количество включений розового цвета – нитридов. Твердость данных включений составляет 12 000–14 000 МПа. Дендриты состоят из аустенита с иглами мартенсита, микротвердость которых составляет 4500–5600 МПа. Увеличение в структуре наплавленного покрытия, полученного из ОБС, подвергнутого насыщению углеродом, азотом и бором, твердых частиц, появление нитридов и повышенного количества аустенита в дендритах связано с влиянием боридного слоя на микрочастицах, который в процессе наплавки способствует самофлюсованию частиц и препятствует выгоранию легирующих элементов и особенно азота, способствующего образованию нитридов и аустенита остаточного.

Влияние температуры ХТО ОБС на твердость наплавленного покрытия показано на рис. 7. Увеличение температуры ХТО ОБС приводит к повышению твердости наплавленных покрытий, что объясняется увеличением концентрации углерода

в ОБС, который повышает содержание твердых частиц в структуре, и уменьшением концентрации азота, способствующего увеличению аустенита в структуре. Твердость наплавленных покрытий, полученных из отходов стали Р6М5 после предварительной ХТО, изменяется от 52 до 66 HRC.

Результаты испытаний на износ (рис. 8) показывают взаимосвязь с твердостью покрытий (см. рис. 7). Увеличение твердости покрытия приводит к повышению износостойкости. Износостойкость наплавленных покрытий, полученных

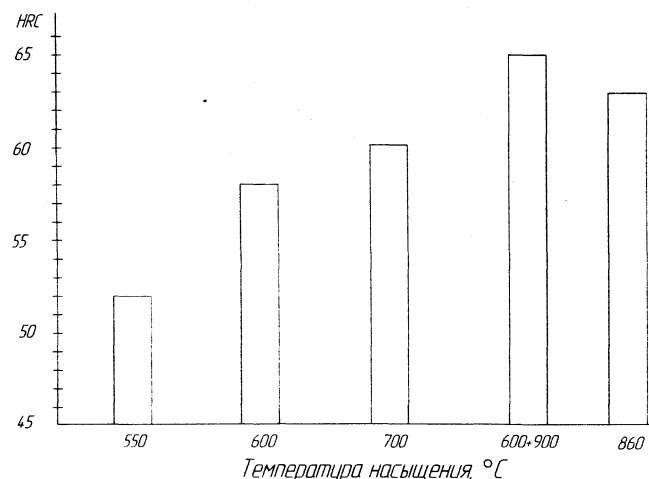


Рис. 7. Влияние температуры ХТО на твердость наплавленного слоя из ОБС после нитроцементации

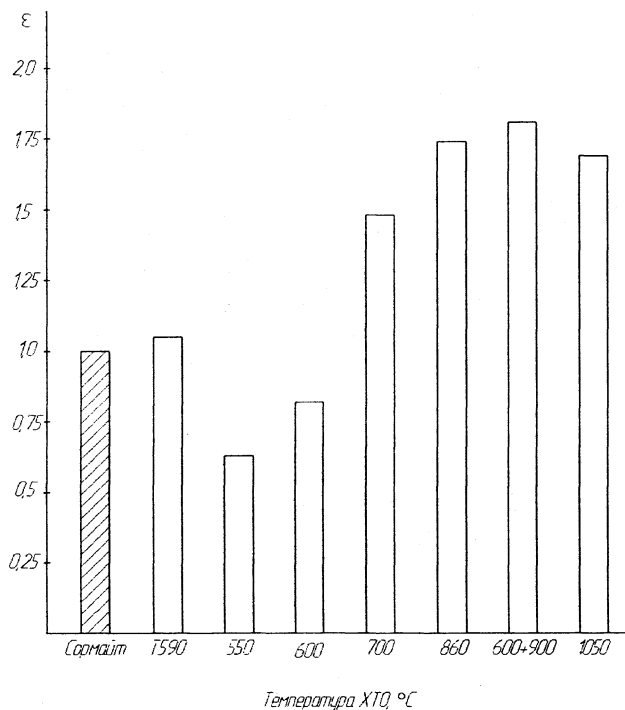


Рис. 8. Относительная износостойкость наплавленных покрытий из ОБС на основе P6M5

из ОБС, подвергнутых ХТО при температурах 700, 860, 1050 °C и комплексном насыщении углеродом, азотом и бором, в 1,48–1,69 раза выше износостойкости широко используемых наплавочных материалов сормаита 1 (твердость после наплавки 54–58 HRC) и Т590 (твердость после наплавки 59–62 HRC). Высокая износостойкость наплавленных покрытий из разработанных материалов объясняется морфо-

логией структуры: наличие повышенного количества твердых частиц и вязкой основы в виде аустенита остаточного уменьшает выкрашивание в процессе абразивного изнашивания. Дополнительно повышение износостойкости возможно за счет превращения аустенита в мартенсит при микропластической деформации в зоне воздействия абразивных частиц. При температуре 550 и 600 °C износостойкость имеет невысокие значения из-за вязкой основы и недостаточного количества твердых частиц.

Выводы

В результате исследований закономерностей диффузионного насыщения углеродом, азотом и бором микрообъектов из отходов быстрорежущей стали в стационарном и вращающемся контейнере установлено изменение содержания углерода и азота, фазового состава в зависимости от температуры и времени ХТО, состава насыщающей среды. Содержание углерода в микрообъектах после ХТО изменяется от 1,84 до 5,16%, азота – от 1,24 до 0,43%. Металлографический анализ наплавленных покрытий из ОБС, подвергнутых предварительной ХТО, показал, что количественное соотношение фаз в структуре (карбидов, нитридов, мартенсита и аустенита) изменяется в широких пределах, при этом твердость наплавленных покрытий составляет 52–66 HRC. Испытания на абразивный износ показали, что наплавленные покрытия из ОБС после ХТО имеют большую износостойкость (в 1,48–1,7 раз), чем наплавленные покрытия из сормаита 1 и электродов Т590.

Литература

1. Пантелеенко Ф. И. Самофлюсующиеся диффузионно-легированные порошки на железной основе и защитные покрытия из них. Мн., 2001.
2. Лишниц Л. С. Наплавочные материалы и технология наплавки для повышения износостойкости и восстановления деталей машин // Сварочное пр-во. 1991. №1. С. 15–17.
3. Мельников А. И. Исследование и разработка износостойкого сплава для наплавки деталей, подверженных ударно-абразивному изнашиванию: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Свердловск, 1977.
4. Мамеев П. И. Исследование и разработка наплавленных сплавов в условиях абразивного изнашивания и технология их наплавки: Автореф. дис. ... д-р техн. наук. М., 1982.
5. Исследование возможности получения наплавочных материалов из инструментальных сталей с заданной структурой с использованием ХТО / В. М. Константинов, А. В. Стефанович // Металлургия: Республ. межвед. сб. науч. тр. Мн.: БНТУ, 2008. Вып. 31. С. 316–324.
6. Штемпель О. П. Интенсификация диффузионного легирования металлических порошков для защитных покрытий в подвижных порошковых смесях: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Новополоцк, 2003.