



УДК 621.74

Поступила 18.03.2015

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ (ИЗНОСОСТОЙКИЕ И АНТИФРИКЦИОННЫЕ) ПОКРЫТИЯ НА ИЗДЕЛИЯХ ИЗ ЧУГУНА MULTIPURPOSE (WEARPROOF AND ANTIFRICTIONAL) COVERINGS ON PRODUCTS FROM CAST IRON

А. П. ЛАСКОВНЕВ, Президиум НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь,

А. И. ГАРОСТ, Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь,

А. И. ПОКРОВСКИЙ, Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

A. P. LASKOVNEV, Presidium of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,

A. I. GAROST, Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus,

A. POKROVSKY, Physical and Technical Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

Рассмотрены основные элементы новых комплексных технологий, обеспечивающих эффективное получение материалов с новым уровнем свойств. Отмечена перспективность создания новых систем легирования конструкционных материалов для машиностроения с управлением их первичной кристаллической структурой, механизмами упрочнения, сопротивлением хрупкому разрушению. Разработан ресурсосберегающий метод прямого (из оксидов) поверхностного легирования и модифицирования металлическими элементами деталей машин, при котором в качестве легирующих и модифицирующих добавок используются промышленные отходы и полупродукты смежных производств. Восстановление металлов производится атомарным водородом и углеродом из специальных покрытий литейной формы и стержней, содержащих высокополимерные соединения.

The basic elements of the new complex technologies providing effective receiving of the materials with the new level of properties are considered. Prospects of creation of new systems for alloying of constructional materials for mechanical engineering with management of their primary crystal structure, hardening mechanisms and resistance to fragile destruction are noted. The resource-saving method of direct surface alloying and modifying (using oxides) is developed. Industrial wastes and semi-products of adjacent processes are used as modifying additives. The metals reduction is made by atomic hydrogen and carbon from the special coverings of a casting mold and cores containing high-polymeric connections.

Ключевые слова. *Технологические и материаловедческие принципы, комплексные технологии, поверхностное легирование, железоуглеродистые сплавы, чугуны, литейная форма, диффузионная металлизация, базовые отрасли промышленности, перспективные направления исследований.*

Keywords. *Technological and material sciences research principles, complex technologies, surface alloying, iron-carbon alloys, cast irons, casting mold, diffusive metallization, key branches of the industry, perspective directions of researches.*

Введение

Современные требования по надежности требуют использования новых технологических материаловедческих принципов. Связь «микро-мезо-макро» параметров структуры материалов закладывается при переходе из жидкого состояния в твердое, т. е. от самого начала технологического процесса, требует применения новых научных и технологических подходов для создания высокоэффективных технологий.

Важнейшим этапом формирования, исследования и управления свойствами металлоизделий является процесс затвердевания. Он складывается из ряда физических и химико-физических процессов, ключевым в которых служит этап кристаллизации, т. е. непосредственно фазовый переход первого рода: жидкость (расплав) – твердое тело (кристаллы).

Поскольку все реальные металлические системы, используемые для изготовления изделий, многокомпонентные, очень важно понять, какую степень возмущения в регулярность кристаллического строения основы сплава (в нашем случае железо) вносит каждый участник композиции.

Влияние добавок на характеристики материала реализуется как посредством их рафинирующего воздействия, так и путем воздействия на состав и строение жидкой и твердой фаз, состав и морфологию неметаллических включений, интерметаллидов, боридов, нитридов, условия кристаллизации, размер первичных и вторичных зерен, состояние их границ.

Именно микросостав сплава определяет степень его чистоты, часто существенно влияя на характер кристаллизации, форму графита в чугунах и неметаллических включений в стали, состав и строение границ зерен и приграничных зон, вид излома, прокаливаемость, обрабатываемость резанием, способность к горячей пластической деформации, свариваемость, коррозионную стойкость, склонность к хрупкому разрушению, т. е. на целую гамму технологических и служебных свойств. При этом под микросоставом сплава понимается не только содержание в нем основных элементов, но и ряда других элементов – примесей, случайно или преднамеренно введенных в расплав в процессе его раскисления, модифицирования или микролегирования, а также состав и морфология образованных ими химических ассоциаций (неметаллических включений и других «вторичных» фаз).

Одним из дальнейших направлений повышения потребительских качеств материалов являются разрабатываемые в БГТУ и ФТИ НАН Беларуси нанотехнологии и наноматериалы, а также использование инжиниринга поверхности. Разработаны технологии испарительной конденсации (магнетронное, ионно-плазменное и атомно-ионное распыление) с управляемым потоком плазмы, сверхзвуковое «холодное» газодинамическое и микроплазменное напыление, электролитическое модифицирование наноструктурированной поверхности, лазерное прототипирование наноконпозиционных порошков, контролируемая кристаллизация из аморфного состояния [1]. Дальнейшее развитие данных направлений будет происходить за счет синергетического эффекта на основе новых научных знаний физики прочности, пластичности, материаловедения, физико-химических процессов сварки и нанотехнологий.

Модифицирование при химическом взаимодействии вводимых добавок с отдельными элементами кристаллизующегося вещества по существу является частным случаем модифицирования готовыми центрами, которые не вносятся, а формируются в расплаве в результате химических реакций [2–4].

Выбирая между неустойчивой технологией введения порошков тугоплавких частиц в ковш или изложницу и формированием их в расплаве [5–9], в результате физико-химических реакций, протекающих в процессе кристаллизации, предпочтение следует отдать последнему способу.

Анализ существующих технологических процессов микролегирования и модифицирования указывает на отсутствие сведений о их механизме и кинетике при нетрадиционных подходах к доводке металлов, предусматривающих создание технологий, ориентированных на использование промышленных отходов и полупродуктов смежных с машиностроением производств, способствующих одновременно экономии материальных и энергетических ресурсов, снижению вредных выбросов и повышению качественных характеристик сплавов.

Формирование многофункциональных поверхностных слоев на отливках и деформированных заготовках с использованием промышленных отходов и полупродуктов смежных с машиностроением производств

Износостойкий поверхностный слой может быть сформирован при прямом поверхностном легировании и модифицировании отливки в форме путем покрытия поверхности форм и стержней специальными композициями, включающими недорогие металлосодержащие промышленные отходы или продукты смежных производств, сверхсильные восстановители (атомарный водород и углерод), генерируемые в композиции при пиролизе ее составляющих и связующие компоненты [5, 6].

В качестве перспективного металлургического сырья, содержащего металлы преимущественно в виде оксидов, предполагается использовать отработанные катализаторы химической, нефтехимической, промышленности по производству минеральных удобрений. Такие техногенные отходы содержат в химически связанном состоянии никель, молибден, кобальт, медь, хром и вольфрам в количествах от 2–10 до 50%.

Применяемые восстановители (углерод, в виде коксовой и графитной пыли, порошкового древесного угля) не обеспечивают достаточную степень извлечения металлов. Эффективные восстановители должны содержать элементы с более высоким сродством к кислороду. В качестве материала, способного обеспечить достижение максимального эффекта, рекомендуется применять непригодные к регенерации полимерные материалы синтетического происхождения, в том числе биологически поврежденные и подвергнутые старению материалы из пластических масс (углерод находится химически связанном состоянии), и эластомеры (углерод находится как в химически связанном, так и в структурно свободном состо-



Рис. 1. Вид отливки и формы с нанесенным покрытием

янии). Такие материалы при пиролизе образуют в расплаве атомарные водород и углерод (H^+ , C^{4+}), эффективно восстанавливающие металл из оксидов.

Повышение износостойкости и долговечности литых изделий из железоуглеродистых сплавов обеспечивается за счет увеличения в структуре легированного слоя карбидной фазы, а также за счет измельчения первичной дендритной структуры матричного металла легированного слоя. Технологические подходы при реализации поставленных целей не предусматривают использование в составе легирующих и модифицирующих композиций дорогих и дефицитных химических соединений (нитридов, карбидов и др.), последние должны формироваться путем химического взаимодействия составляющих обмазки с основными компонентами сплава на определенных стадиях процесса кристаллизации.

Изучение возможностей метода проверяли на серых чугунах при заливке в сухие песчаные формы (рис. 1), при этом поверхность формы покрывается обмазкой, содержащей оксиды ванадия, для прямого поверхностного легирования отливок. В процессе пиролиза полимерных материалов образуются атомарные водород и углерод, которые обеспечивают восстановление металлов из оксидов.

Структурообразование при химическом взаимодействии вводимых добавок с отдельными элементами кристаллизующегося вещества

Исследования структуры (рис. 2) чугуна методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JSM-5610LV с использованием электронно-зондового EDX-анализа на детекторе IED 2201 позволили определить форму, размеры и микросостав структурных составляющих (см. таблицу) как в поверхностном слое, так и в сердцевине отливки.

Химический состав неметаллических включений серого чугуна после поверхностного легирования ванадием

	Позиция включения	Содержание элементов, мас. %											
		C	O	Si	Mn	S	P	Al	V	Cr	Cu	Zn	Fe
Поверхность	1 (рис. 2, в)	0,67	0,44	2,03	3,23	0,08	0,04	0,10	—	—	0,07	—	93,36
	2 (рис. 2, в)	—	—	0,38	22,59	11,04	0,14	0,34	—	0,37	0,05	0,04	65,05
	3 (рис. 2, в)	47,41	—	0,56	1,50	0,04	0,01	—	—	—	0,06	—	50,01
	4 (рис. 2, в)	19,17	0,12	1,21	2,46	—	—	0,12	3,17	—	0,54	0,16	74,50
	5 (рис. 2, в)	1,29	1,44	1,62	2,84	0,10	0,37	0,22	—	0,22	0,78	—	91,17
	6 (рис. 2, в)	0,88	—	1,85	2,84	0,02	0,15	—	—	—	0,93	—	93,13
Сердцевина	1 (рис. 2, д)	82,51	—	0,26	0,24	—	—	—	0,34	0,28	0,25	—	16,12
	2 (рис. 2, д)	0,62	0,55	1,81	2,70	0,13	0,15	0,35	—	—	0,16	0,18	93,36
	3 (рис. 2, д)	10,15	—	—	2,74	0,12	—	—	—	—	0,88	—	83,94
	4 (рис. 2, д)	61,08	—	0,14	1,13	0,14	—	0,01	—	—	0,72	0,17	36,61
	1 (рис. 2, е)	—	0,19	1,53	3,04	—	0,01	0,25	0,33	—	0,13	—	94,52

Технология прямого поверхностного легирования чугуна ванадием обеспечивает получение отбеленного поверхностного слоя (рис. 2, а) отливки на глубину до 3 мм. В поверхностном слое образуются эвтектические колонии $\gamma + VC$ (рис. 2, б, в). Они состоят из карбидного скелета (см. таблицу), иглолки которого равномерно расходятся во все стороны из центра колонии, и сплошной аустенитной матрицы (поз. 1, б, рис. 2, в), окружающей карбидные включения (поз. 4, рис. 2, в). В матрице (см. таблицу) присутствуют сульфидные включения (поз. 2, рис. 2, в), а также отдельные компактные включения графита (поз. 3, рис. 2, в).

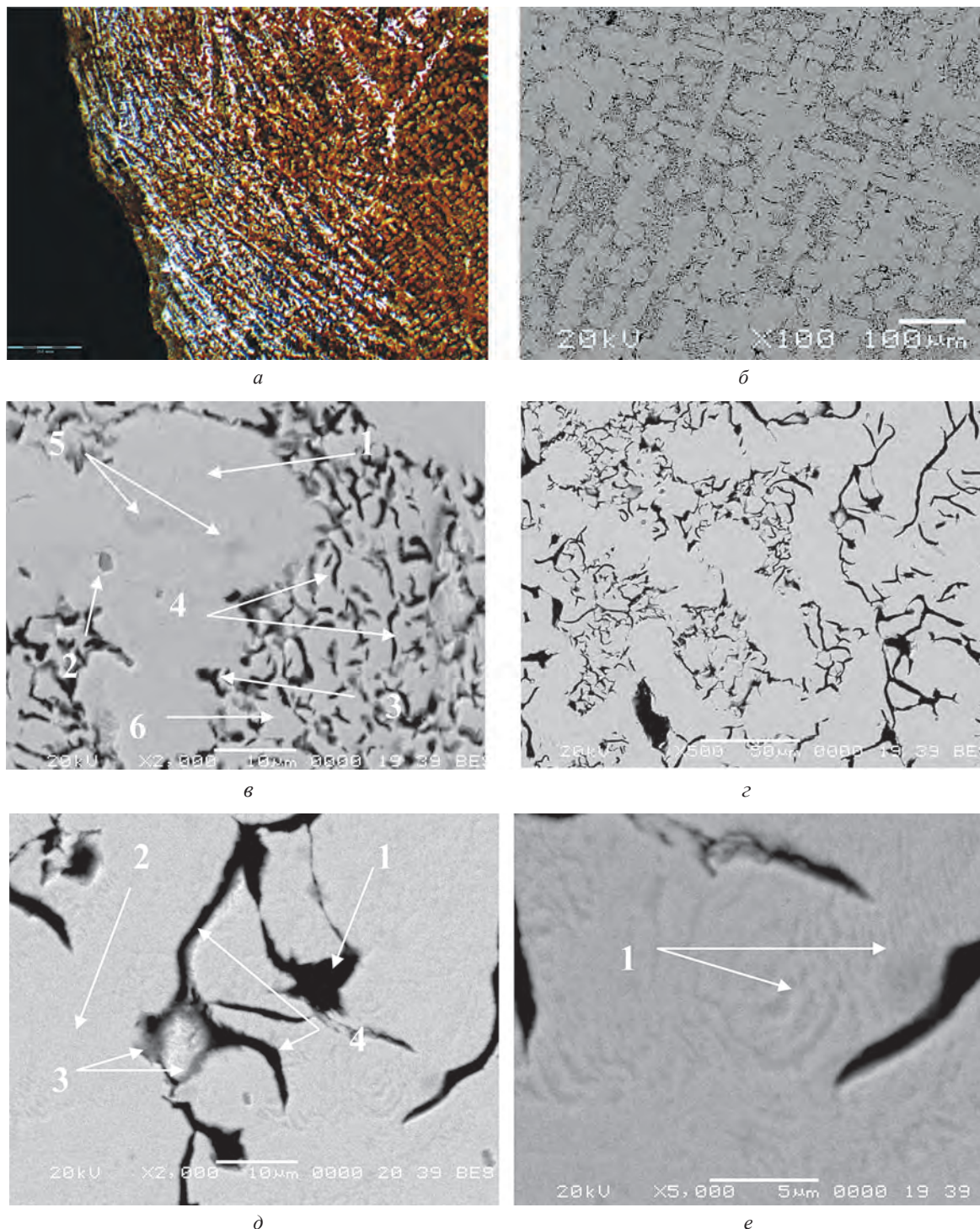


Рис. 2. Структура поверхности (а, б, в) и сердцевины чугуна (г, д, е), подвергнутого прямому поверхностному легированию ванадием: а – металлографические исследования; б–е – исследования методом сканирующей электронной микроскопии. а – $\times 65$; б – $\times 100$; в – $\times 2000$; г – $\times 500$; д – $\times 2000$; е – $\times 5000$

Структура сердцевины: феррито-перлитный серый чугун (рис. 2, г, д, е). Перлитные участки металлической основы идентифицируются только при больших увеличениях ($\times 5000$). К графитным включениям (поз. 1, 4, рис. 2, д) прилегают карбиды цементитного типа (поз. 3, рис. 2, д).

Разработан ресурсосберегающий метод прямого (из оксидов) поверхностного легирования и модифицирования металлическими элементами (ванадием, титаном, вольфрамом, лантаном и др.) деталей машин, при котором в качестве легирующих и модифицирующих добавок используются промышленные отходы и полупродукты смежных производств. Восстановление металлов производится атомарным водородом и углеродом из специальных покрытий литейной формы и стержней, содержащих высокополимерные соединения.

Определен состав композиции, обеспечивающей формирование наиболее глубокого и качественного легированного слоя, исключая присутствие не расплавившихся включений и не прореагировавших между собой частиц легирующего наполнителя, а в объеме отливок – внутренних раковин.

Еще одним из новых способов увеличения физико-механических и эксплуатационных свойств чугуна является его горячая пластическая деформация с преобразованием заготовки в изделие с минимальными припусками на механическую обработку [10].

При этом в объеме изделия при деформации формируется структура, обеспечивающая возрастание сопротивления разрушению, пластических характеристик, затуханию колебаний, в том числе и акустических [11, 12]. В то же время наиболее значительные изменения структуры материала происходят на поверхности изделия, в очаге максимальной деформации. Изменение формы и распределения графитных включений в поверхностном слое может привести к потере антифрикционных свойств деталей из чугуна. Наиболее полно преимущества, получаемые при использовании малоотходной деформационной обработки чугуна, реализуются в высоконагруженных изделиях, примером которых из области автомобильной техники могут служить уплотнительные кольца трансмиссии (рис. 3).



Рис. 3. Примеры уплотнительных колес трансмиссии тягача МЗКТ диаметром 82 мм, изготовленных из горячедеформированных заготовок высокопрочного чугуна

Вариантом формирования многофункциональных слоев на поверхностях такого рода изделий (износостойких или антифрикционных, обеспечивающих прирабатываемость) может быть вакуумное ионно-плазменное напыление графитосодержащих покрытий магнетронным способом. Достижимые толщины покрытий относительно небольшие 2–5 мкм, но испытания уплотнительных колец с покрытием показали, что именно такой толщины слоя достаточно на стадии приработки. Она происходит в первые 2–5 часов работы и во время нее выходит из строя 10–20% изделий. После прохождения этапа приработки наблюдается длительная практически безыносная эксплуатация деталей до 5000 моточасов. Испытания уплотнительных колец с покрытием показали, что их коэффициент трения в паре со сталью снижается в 2,5 раза.

Выводы

Разработан механизм формирования износостойких поверхностных слоев толщиной до 3 мм на отливках из железоуглеродистых сплавов, заключающийся в покрытии поверхности форм и стержней специальными композициями, включающими недорогие металлосодержащие промышленные отходы или продукты смежных производств, полимерные материалы, генерирующие в процессе заливки при их пиролизе сверхсильные восстановители (атомарные водород и углерод), и связующие компоненты (жидкое стекло), а также механизм структурообразования в поверхностном слое эвтектических колоний $\gamma + VC$ при поверхностном легировании ванадием, состоящих из карбидного скелета, иголки которого равномерно расходятся во все стороны из центра колонии, и сплошной аустенитной матрицы, окружающей карбидные включения.

Рассмотрены характерные признаки, особенности, сходства и различия процессов формирования неметаллических включений различной природы, в том числе состава и морфологии образованных ими химических ассоциаций. Особое внимание уделено вопросам химической активности микродобавок по отношению к металлоидам и некоторым другим элементам железоуглеродистых расплавов, влияния микродобавок и их соединений на характеристику матрицы, раскрытия особенностей фазовых превращений, протекающих под воздействием микродобавок в процессе кристаллизации.

Литература

1. Горынин И. В. Инновационные технологии в области конструкционных сталей и их сварки // Автоматическая сварка. 2013. № 10–11. С 48–50.
2. Крушенко Г. Г., Москвичев В. В., Буров А. Е. Применение нанопорошков химических соединений при производстве металлоизделий // Тяжелое машиностроение. 2006. № 9. С. 22–25.
3. Гольдштейн Я. Е., Мизин В. Г. Модифицирование и микролегирование чугуна. М.: Металлургия, 1986. 272 с.
4. Крещановский Н. С., Сидоренко М. Ф. Модифицирование стали. М.: Металлургия, 1970. 296 с.
5. Гарост А. И. Железоуглеродистые сплавы: структурообразование и свойства / А. И. Гарост. Минск: Беларуская навука, 2010. 252 с.

6. Способ выплавки чугуна и способ выплавки стали: пат. 11641 Респ. Беларусь, МПК(2006) C 21 C 1/00, C 21 C 5/00, F 23 G 5027 / А. И. Гарост; заявитель УО «Бел. гос. технол. ун-т». – № а20050280; заявл. 24.03.2005; опубл. 30.12.2006 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2009. № 1.

7. Способ выплавки чугуна: пат. 14183 Респ. Беларусь, МПК(2006) C21C1/00, C21C5/00, F23G5027 / А. И. Гарост; заявитель УО «Бел. гос. технол. ун-т». – № а20091272; заявл. 31.08.2009; опубл. 30.04.2011 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2010. № 1.

8. Harast A. I. Chemical Baling of Oily Cast Iron Turnings and Use of Bales to Substitute Expensive and Scarce Scrapes // International Journal of Materials Science and Applications. 2013. Vol. 2, No. 6, P. 194–203. doi: 10.11648/j. ijmsa.20130206.15.

9. Harast A. I. Modification and Microalloying of Iron Carbon Alloys Using Industrial Polymer Scrapes // Journal of Current Advances in Materials Sciences Research. (CAMSR). 2014. Vol. 1, Issue 3 Dec. P. 66–74. www.vkingpub.com/journal/camsr/© American V-King Scientific Publishing.

10. Горячая пластическая деформация чугуна: структура, свойства, технологические основы / А. И. Покровский. Минск: Беларуская навука. 2010. 256 с.

11. Effect of the shape of graphite inclusions on acoustic characteristics of articles from cast and deformed iron / A. I. Pokrovskii, A. S. Chaus, E. B. Kunovskii // Metal Science and Heat Treatment. 2011. Vol. 53. No. 7–8, July–August, 2011. P. 311–317. SpringerScience+Business Media, Ink. 2011.

12. Влияние горячей пластической деформации на изменения микроструктуры чугуна с шаровидным графитом / А. С. Чаус, Я. Сойка, А. И. Покровский // Физика металлов и металловедение. 2013. Т. 114. № 1. С. 94–104.

References

1. Gorunin I. V. Innovacionnyye tehnologii v oblasti konstrukcionnyh stalej i ih svarki [Innovative technologies in the field of structural steels and their welding]. *Avtomaticheskaja svarka – Automatic welding*, 2013, no. 10–11, pp. 48–50.

2. Krushenko G. G., Moskvichev V. V., Buron A. E. Primenenie nanoporoshkov himicheskikh soedinenij pri proizvodstve metalloizdelij [Application of nanopowders of chemical compounds in the manufacture of metal goods]. *Tjazheloe mainostroenie – Heavy engineering*, 2006, no. 9, pp. 22–25.

3. Goldstein Y. E., Mizin V. G. *Modificirovanie i mikrolegirovanie chuguna* [Modification and microalloying of cast iron]. Moscow: Metallurgija Publ., 1986. 272 p.

4. Kreshanovskij N. S., Sidorenko M. F. *Modificirovanie stali* [Modification of steel]. Moscow, Metallurgija Publ., 1970. 296 p.

5. Harast A. I. Zhelezouglerodistyje splavy: strukturoobrazovanie i svojstva [Structure formation and properties of iron-carbon alloys]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2010. 252 p.

6. Sposob vyplavki chuguna i sposob vyplavki stali. *Patent 11641* Belarus: MPK(2006) C 21 C 1/00, C 21 C 5/00, F 23 G 5027 / [Method of smelting cast iron and steel production] A. I. Harast, applicant EI «Belarussian State Technological University». no. a 20050280; Appl. 24.03.2005; publ. 30.12.2006.

7. Sposob vyplavki chuguna. *Patent 14183* Belarus: MPK (2006) C21C1/00, C21C5/00, F23G5027 [Method of smelting cast iron] A. I. Harast, applicant EI «Belarussian State Technological University». no. a 20091272; Appl. 31.08.2009; publ. 30.04.2011.

8. Harast A. I. Chemical Baling of Oily Cast Iron Turnings and Use of Bales to Substitute Expensive and Scarce Scrapes. *International Journal of Materials Science and Applications*. 2013. Vol. 2, no. 6, pp. 194–203. doi: 10.11648/j. ijmsa.20130206.15.

9. Harast A. I. Modification and Microalloying of Iron Carbon Alloys Using Industrial Polymer Scrapes. *Journal of Current Advances in Materials Sciences Research* (CAMSR). 2014. Vol. 1, Issue 3 Dec. pp. 66–74. www.vkingpub.com/journal/camsr/© American V-King Scientific Publishing.

10. Pokrovskij A. I. *Gorjachaja plasticheskaja deformacija chuguna: struktura, svojstva, tehnologicheskie osnovy* [Hot plastic deformation of cast iron, its structure, properties and technological bases]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2010. 256 p.

11. Effect of the shape of graphite inclusions on acoustic characteristics of articles from cast and deformed iron / A. I. Pokrovskii, A. S. Chaus, E. B. Kunovskii. *Metal Science and Heat Treatment*. 2011. Vol. 53, no. 7–8, July – August, 2011, pp. 311–317. SpringerScience+Business Media, Ink. 2011.

12. Chaus A. S., Sojka Ja., Pokrovskij A. I. Vlijanie gorjachej plasticheskoy deformacii na izmenenija mikrostruktury chuguna s sharovidnym grafitom [The influence of hot plastic deformation on the changes of the microstructure of cast iron with nodular graphite]. *Fizika metallov i metallovedenie – Physics of metals and metallography*. 2013, Vol. 114, no. 1, pp. 94–104.

Сведения об авторах

Ласковнев Александр Петрович, академик НАН Беларуси, д-р техн. наук, проф., Президиум НАН Беларуси, пр. Независимости, 66, г. Минск, Беларусь.

Гарост Александр Иванович, канд. техн. наук, Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, г. Минск, Беларусь.

Покровский Артур Игоревич, канд. техн. наук, Физико-технический институт НАН Беларуси, ул. Купревича, 10, г. Минск, Беларусь. E-mail: arturu@tut.by, pakrouski@mail.ru.

Information about the authors

Laskovnev Alexandr, Academician of the National Academy of Sciences, Member of the Presidium of NAS, Belarus, Doctor of Engineering, Professor, 66 Nezavisimosti ave., Minsk, Belarus.

Garost Alexandr, Ph. D in Engineering, Belarusian State Technological University, 13a Sverdlova Str., Minsk, Belarus.

Pokrovskiy Artur, Ph. D in Engineering, Physical and Technical Institute of National Academy of Sciences, 10 Kuprevicha Str., Minsk, Belarus. E-mail: arturu@tut.by, pakrouski@mail.ru.