

УДК 621.793

М.С. Вдовиченко, с.н.с.*Національний технічний університет України "КПІ"***М.П. Данильчук, с.н.с.***Житомирський інженерно-технологічний інститут***А.М. Степанчук, проф.***Національний технічний університет України "КПІ"*

ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ ОДЕРЖАННЯ САМОФЛЮСІВНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА З ВИКОРИСТАННЯМ Fe–Ni ЛІГАТУРИ

На основі досліджень розроблені нові самофлюсівні сплави на основі заліза для газотермічних покриттів замість нікелевих з використанням як базової нікельвміщуючої сировини відходів виробництва. Вивчені умови відновлення оксиду сплаву Fe–Ni під впливом ряду факторів з метою покращення його технологічності. Встановлена перспективність використання водню та вуглецю як відновника складного залізо-нікелевого оксиду.

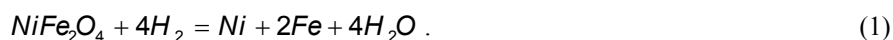
Результати комплексних досліджень свідчать про доцільність використання недифіцитної нікельвміщуючої сировини при виготовленні якісних і недорогих самофлюсівних сплавів на основі заліза для газотермічних покриттів.

У різних галузях промисловості та сільського господарства досить широкого використання набули прогресивні методи зміцнення та відновлення деталей машин та механізмів, які ґрунтуються на газотермічних методах нанесення покриттів. До цього часу для напilenня покриттів в основному використовувались самофлюсівні та інші сплави на основі нікелю, які вміщують як легуючі елементи хром, молібден, кремній, бор та інші [1]. Але дефіцитність нікелю та інших легуючих елементів у чистому вигляді, які необхідні для виготовлення самофлюсівних сплавів на нікелевій основі, а останнім часом – повна їх відсутність, значно скорочують можливості нанесення зносостійких покриттів.

У зв'язку з цим є доцільною розробка для цих цілей самофлюсівних сплавів на залізній основі, для виготовлення яких можливе використання феросплавів. Слід також взяти до уваги, що Україна має достатньо ресурсів вищезгаданих матеріалів у вигляді відходів нікелевого виробництва, відходів високолегованих сталей металургійного та машинобудівного виробництв у вигляді скрапу, стружки та ін.

Беручи до уваги викладене вище, в даний час актуальним є розробка нових самофлюсівних сплавів на основі заліза, замість нікелевих, а також вихідних матеріалів для їх виготовлення з недефіцитної сировини та відходів виробництва. Виходячи з того, що одною з можливих складових самофлюсівних сплавів на основі заліза є нікель (20...30 мас. %), в роботі були проведені дослідження можливості використання як вихідної нікельвміщуючої сировини відходів виробництва нікелю – пилу з розміром частинок 1...5 мкм, який вміщує (мас. %): заліза – 46,1...48,4; нікелю – 24,3...28,0; кисню – 26,2...28,4 і може бути індексований як складний оксид $NiO \cdot Fe_2O_3 \cdot (NiFe_2O_4)$. З метою одержання з цього оксиду сплаву Fe–Ni, який у подальшому використовували як джерело нікелю для виплавки самофлюсівних сплавів на залізній основі, вивчались умови відновлення оксиду з використанням як відновника водню та вуглецю.

При відновленні воднем виходили з того, що в основі процесу лежить реакція:



Вивчено вплив температури, часу ізотермічної витримки та ступені ущільнення на ступінь відновлення, хімічний та фазовий склад продукту відновлення. Вихідний оксид ущільнювався під тиском 40 та 80 кН/см² для покращення його технологічності. Відновлення проводили у муфельній печі з режимами, вказаними в табл. 1.

Аналіз одержаних результатів (табл. 1) показує, що при відновленні воднем ступінь відновлення збільшується з температурою та часом відновлення. Це дає можливість зробити висновок, що в основі відновлення лежать кінетичні закономірності масопереносу у твердій фазі. При цьому, при температурах відновлення 700 °С та більше досягається майже повне відновлення оксиду, а склад одержаного продукту відповідає складу технічних марок порошків, одержаних відновленням оксиду.

© М.С. Вдовиченко, М.П. Данильчук, А.М. Степанчук, 2002

Таблиця 1

Результати дослідження відновлення оксиду $NiFe_2O_4$ воднем

Індекс позиції	Тиск ущільнення, КН/см ²	Температура відновлення, °С	Час відновлення, хвилин	Ступінь відновлення, %
1	40	500	15	72,3
2	40		30	89,4
3	40		45	92,1
4	80		15	83,1
5	80		30	88,8
6	80		45	91,2
7	40	700	15	85,4
8	40		30	92,9
9	40		45	96,6
10	80		15	84,9
11	80		30	89,6
12	80		45	94,2
13	40	880	15	98,4
14	40		30	98,9
15	40		45	99,9
16	80		15	94,0
17	80		30	97,4
18	80		45	98,4

На ступінь відновлення певною мірою впливає тиск ущільнення вихідної шихти. Зі збільшенням тиску при пресуванні ступінь відновлення зменшується. Це можна пояснити наступним. Відомо [2], що при відновленні порошкової шихти газовими відновниками важливе значення має її газопроникність, яка, у свою чергу, залежить від пористості та зменшується з її зменшенням за рахунок виникнення кнудсеновського режиму дифузії газу в шихті. Отже можна припустити, що тиск ущільнювання 80 кН/см² призводить до цього явища.

Рентгенофазовий аналіз показує, що продукти відновлення оксиду при температурі 700 °С протягом 45 хвилин та 88 °С протягом 15...45 хвилин в основному складаються з нікелю та заліза, і тільки при температурі 500 °С присутня фаза вюститу. Ці дані вступають в різке протиріччя з даними [3], де є такий склад при відновленні за більш високих температур. Це протиріччя можна пояснити тим, що у нашому випадку використовувались оксиди з меншим розміром частинок. Останнє, як відомо [2, 3], призводить до збільшення швидкостей та ступеня відновлення.

При дослідженні умов відновлення оксиду $NiFe_2O_4$ вуглецем у різних середовищах виходили з того, що в основі процесу лежить реакція:



Згідно з цим рівнянням визначали склад вихідної шихти, яка складалась з порошку та сажі, які взяті у стехіометричних відношеннях. Після змішування компонентів шихта ущільнюється для поліпшення її технологічності та збільшення контакту між частинками оксиду та сажі, що призводить до прискорення процесу відновлення [2, 3]. Відновлення проводили у муфельній печі в середовищі повітря, інертного газу та водню з режимами, наведеними в табл. 2.

Таблиця 2

Результати досліджень відновлення оксиду $NiFe_2O_4$

Індекс позиції	Тиск ущільнення, кН/см ²	Температура відновлення, °С	Час відновлення, хв.	Середовище	Ступінь відновлення, %
1	40,0	900	30	інертний газ	92,0
2	60,0	900	30		92,6
3	80,0	900	30		93,4
4	60,0	500	15	повітря	24,4
5	60,0	500	30		39,1
6	60,0	500	45		49,1
7	60,0	700	15		49,1
8	60,0	700	30		52,1
9	60,0	700	45		64,3
10	60,0	900	15		56,1
11	60,0	900	30		68,1
12	60,0	900	45		72,6
13	60,0	500	15		інертний газ
14	60,0	500	30	42,2	
15	60,0	500	45	53,4	
16	60,0	700	15	38,2	
17	60,0	700	30	50,1	
18	60,0	700	45	54,3	
19	60,0	900	15	89,4	
20	60,0	900	30	92,6	
21	60,0	900	45	93,1	
22	60,0	500	15	водень	84,1
23	60,0	500	30		92,2
24	60,0	500	45		94,6
25	60,0	700	15		91,4
26	60,0	700	30		96,8
27	60,0	700	45		98,8
28	60,0	900	15		98,1
29	60,0	900	30		99,8
30	60,0	900	45		100,0

Аналіз результатів дослідження (табл. 2) показав, що на ступінь відновлення впливають усі перераховані вище фактори.

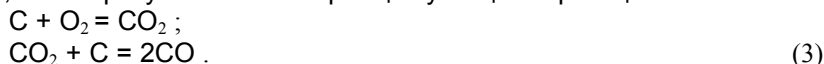
Вивчення впливу тиску показало, що ступінь відновлення зі збільшенням щільності шихти збільшується, але несуттєво. Збільшення ступеня відновлення у цьому випадку, очевидно, слід зв'язувати зі збільшенням контактної поверхні між компонентами шихти. Крім того, у випадку відновлення вуглецем, наявність його у шихті не призводить до зменшення газопроникності шихти. Це обумовлено тим, що проходить його газифікація і газопроникність збільшується. Виходячи з цього, у подальших дослідженнях процесу відновлення вуглецем проводили на шихті, яка була ущільнена при тиску 60 кН/см².

При вивченні впливу температури та часу витримки на ступінь відновлення у всіх газових середовищах було встановлено, що ступінь відновлення збільшується зі збільшенням цих характеристик. За цих умов, у випадку відновлення у середовищі повітря та інертного газу при температурах 700 °С та нижче, ступінь відновлення не перевищує 50 %, а при температурі 900 °С він лежить у межах 60...88 %.

При відновленні вуглецем у середовищі водню ступінь відновлення найвищий і змінюється від 84,1 % у випадку відновлення при температурі 500 °С та витримці 15 хвилин до 98 % та

більше у випадку відновлення при температурі 700 °С, 45 хвилин і температурі 900 °С та витримках 15, 30, 45 хвилин.

Одержані результати можна пояснити так. Як відомо [2, 3], при відновленні вуглецем у реакції відновлення бере участь безпосередньо твердий вуглець та вуглець у складі оксиду вуглецю (СО). При цьому у другому випадку реакція значно прискорюється за рахунок збільшення реакційної поверхні та зменшення енергії активації процесу. Переважний механізм відновлення залежить від властивостей відновлювального оксиду та температури. Так, наприклад, для реакції відновлення вюститу (FeO) вуглецем граничною є температура 640 °С. Нижче цієї температури відновлення проходить за рахунок твердого вуглецю, а вище – за рахунок СО, який є результатом газифікації вуглецю за реакціями:



Таким чином, для нашого випадку низький рівень відновлення при температурах нижче 700 °С слід пов'язувати з переважною дією механізму відновлення за рахунок твердого вуглецю внаслідок низької швидкості його газифікації. У цьому випадку в продуктах відновлення, що одержувались, завжди присутній вільний вуглець.

Різний ступінь відновлення при температурах, вище 700 °С для різних середовищ можна пояснити тим, що у випадку відновлення в середовищі інертного газу має місце дифузія СО у навколишнє середовище і зменшення його концентрації у прошарку шихти. Високий рівень відновлення при використанні середовища водню, очевидно, обумовлюється тим, що у цьому випадку реалізується механізм комбінованого відновлення [2], при дії якого має місце додаткова генерація газів-відновлювачів за рахунок проходження супутніх реакцій безпосередньо у прошарку шихти:



Це призводить до більш повної газифікації вуглецю, що підтверджується результатами хімічного аналізу продуктів відновлення на вміст вільного вуглецю та результатами рентгенофазового аналізу.

Результати гентгенофазового аналізу показують, що при відновленні вуглецем також має місце послідовне відновлення складного оксиду NiFe₂O₄. Нікель же майже повністю відновлюється при загальному ступені відновлення 45...50 %.

Отже, перспективними матеріалами для виготовлення самофлюсівних сплавів на залізній основі можуть бути продукти відновлення воднем та вуглецем у середовищі водню при температурах 700 °С і вище. Враховуючи те, що нікель при відновленні складного оксиду майже весь переходить у металеву фазу при ступені відновлення 45...50 %, заслуговують на увагу також продукти з таким ступенем відновлення.

Одержані в роботі Fe–Ni сплави були використані як лігатура як джерело нікелю для виплавки самофлюсівних сплавів. Як джерела інших складових сплаву були використані феросплави, чавун та мідно-форсофрний сплав зі складом згідно з державним стандартом. При цьому виходили з необхідності одержання сплаву з вмістом складових (мас. %): нікель – 22,0; хром – 10; бор – 2,4; кремній – 2,3; вуглець – 0,9; мідь – 4,0; фосфор – 0,4. Склад використаних Fe–Ni сплавів наведений у табл. 3.

Таблиця 3

Склад Fe–Ni сплавів

Індекс сплаву	Позначення	Вміст елементів, % мас.			
		Залізо	Нікель	вуглець	кисень
1	НВ	65,6	34,1	менше 0,03	0,1
2	НВ	62,0	32,15	менше 0,03	5,9
3	НГрА	52,5	27,4	4,6	15,3
4	НГрА	63,6	33,5	0,7	2,2
5	НГрВ	63,9	33,7	0,5	1,7
6	НГрВ	65,1	34,65	менше 0,1	менше 0,1

Примітки: 1,2–1,2–НВ – сплави, одержані відновленням водню;
 3,4–НГрА – сплави, одержані відновленням вуглецю у середовищі аргону;
 5,6–НГрВ – сплави, одержані відновленням вуглецю в середовищі водню.

Сплав виплавляли в печі опору з графітовим нагрівачем при температурі 1600 °С у середовищі аргону. Після виливання зразків у металевий кокіль та їх охолодження проводився рентгенофазовий та металографічний аналіз сплавів, визначався їх хімічний склад та вимірювались твердість та зносостійкість. Результати вимірювань наведені у таблицях 4 та 5.

Результати хімічного аналізу одержаних сплавів показують, що їх склад залежить від складу нікелевміщуючої сировини. Наявність у вихідній сировині кисню у вигляді оксидів призводить до зменшення у сплаві вмісту хрому, бору та кремнію. Останнє можна пояснити тим, що бор, кремній, та, деякою мірою, хром виступають як розкислювачі. Тому, взаємодіючи з оксидом заліза, вони відновлюють його і у вигляді оксидів утворюють боросилікатний шлак. Останній дуже активно розчиняє у собі оксиди металів. Боросилікатний шлак також може утворюватись за рахунок взаємодії бору та кремнію з киснем повітря. Про це свідчить те, що зменшення вмісту бору та кремнію у сплаві, у порівнянні з розрахунковим вмістом, має місце при відсутності у вихідній шихті оксидів заліза.

Таблиця 4

Хімічний склад сплавів, одержаних з використанням нікелевміщуючої сировини

Індекс плаву	Хімічний склад, % мас.							
	нікель	хром	бор	кремній	вуглець	мідь	фосфор	залізо
1	22,20	9,80	2,30	2,25	0,85	4,10	0,30	залишок
2	22,60	9,50	2,05	2,00	0,80	4,15	0,30	залишок
3	21,40	9,00	1,80	1,90	0,80	4,20	0,30	залишок
4	22,15	9,85	2,24	2,30	0,80	4,10	0,25	залишок
5	22,10	9,80	2,25	2,20	0,80	4,00	0,30	залишок
6	22,10	9,90	2,20	2,20	0,85	4,10	0,30	залишок

Примітка: Номер сплаву відповідає номеру залізо-нікелевого сплаву згідно з табл. 3.

Металографічний аналіз одержаних сплавів показав, що сплави мають евтектичну структуру або близьку до неї. Сплави 2, 3 (табл. 4) також мають елементи доевтектичної структури. Евтектика сплавів складається з аустеніту та карбоборидів $Me_2(B, C)$. Аустеніт легований нікелем, хромом, бором та кремнієм. При цьому останній майже повністю входить до його складу. Розрахунки показали, що карбоборина фаза має такий склад (% ат.): залізо – 49,6; нікель – 9,75; хром – 7,6; кремній – 0,52; вуглець – 4,9; бор – 28,9. Це можна описати формулою $(Fe, Ni, Cr, Si)_2(B, C)$. Такий склад обумовлює виникнення евтектики у вигляді карбоборидної матриці, пронизаної твердим розчином.

Мікротвердість карбоборидних фаз лежить у межах 12500...14000 Мпа.

Твердість та зносостійкість сплавів лежать у межах, характерних для самофлюсівних сплавів на залізній основі, і тільки у сплаві 2 та 3 вони дещо нижчі.

Таблиця 5

Твердість та зносостійкість самофлюсівних сплавів

Індекс сплаву	Твердість, HRC	Відносна зносостійкість
1	54...56	0,95
2	43...48	0,80
3	41...43	0,75
4	51...54	1,00
5	51...54	0,98
6	53...55	1,00
ПГ КПІ-1 [3]	55...56	1,00

Висновки

- Для відновлення складного залізо-нікелевого оксиду як відновника можна використовувати водень та вуглець. З технологічної та технічної точки зору більш вигідно використовувати вуглець. При цьому температура відновлення ним у середовищі водню може бути у межах 700–800 °С, що дає ступінь відновлення більше 98 % внаслідок високої дисперсності вихідної порошкової шихти.
- Вивчено умови одержання самофлюсівних сплавів з використанням залізо-нікелевих сплавів різного складу. Показано, що вміст кисню в цих сплавах призводить до зниження

вмісту в смаофлюсівних сплавах бору, кремнію та хрому, що треба враховувати при складанні вихідної шихти.

3. Вивчення властивостей самофлюсівних сплавів з використанням недифіцитної сировини свідчить про те, що вони відповідають властивостям відомих самофлюсівних сплавів, але одержаних з використанням дорогої вихідної сировини (нікель, сплав АН-9).

ЛІТЕРАТУРА:

1. Газотермические покрытия из порошковых материалов: Справочник / Ю.С. Борисов, Ю.А. Харламов, С.Л. Сидоренко, Е.Н. Ардатовская. – Киев: Наукова думка, 1987. – 544 с.
2. Степанчук А.Н. Физико-химические закономерности получения порошков металлов и сплавов. – Киев: УМК ВО, 1989. – 184 с.
3. Бондаренко Б.И. Восстановление окислов металлов в сложных газовых системах. – Киев: Наукова думка, 1980. – 383 с.
4. Нечипоренко А.А., Степанчук А.Н., Лобода П.И. Самофлюсующиеся сплавы на основе железа // Адгезия расплавов и пайка материалов. – Киев. – 1992. – Вип. 27. С. 94–97

ВДОВИЧЕНКО Микола Степанович – старший науковий співробітник НТУУ «Київський політехнічний інститут».

Наукові інтереси:

– зносостійкі газотермічні покриття з використанням композиційних порошкових матеріалів, дослідження їх властивостей.

ДАНИЛЬЧУК Микола Петрович – науковий керівник, старший науковий співробітник, викладач Житомирського інженерно-технологічного інституту.

Наукові інтереси:

– зносостійкі газотермічні покриття з використанням композиційних матеріалів з оцінкою їх триботехнічних та інших властивостей.

СТЕПАНЧУК Анатолій Миколайович – професор, завідувач кафедри високо температур-них композиційних матеріалів НТУУ «Київський політехнічний інститут».

Наукові інтереси:

– порошкові композиційні матеріали, їх властивості та використання, у тому числі при напиленні зносостійких покриттів.

Подано 10.10.2002

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ САМОФЛЮСУЮЩИХСЯ СПЛАВОВ
НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Fe - Ni ЛИГАТУРИ
Н.С. Вдовиченко, Н.П. Данильчук, А.М. Степанчук

На основании исследований разработаны новые самофлюсующиеся сплавы на основе железа для газотермических покрытий вместо никелевых с использованием в качестве базовой – никельсодержащего сырья отходов производства. Изучены условия восстановления оксида сплава Fe – Ni под воздействием ряда факторов с целью улучшения его технологичности. Установлена перспективность использования водню и углерода в качестве восстановителя сложного железо-никелевого оксида.

Результаты комплексных исследований свидетельствуют о целесообразности использования недефицитного никельсодержащего сырья при изготовлении качественных и недорогих самофлюсующихся сплавов на основе железа для газотермических покрытий.

RESEARCH OF RECEIPT CONDITIONS OF IRON BASED
SELF - FLUXING ALLOYS WITH USE OF Fe - Ni LIGATURE
M.S. Vdovichenco, M.P. Danylchuk, A.M. Stepanchyk

The receipt conditions of iron - nickel ligature via deoxidation of complex oxide $NiFe_2O_4$ - which is nickel production waste product was studied. It was shown an perspectives of such materials for receipt iron based self - fluxing alloys.

We got self - fluxing alloys with use of the developed ligature. Properties of the alloys conform to properties of reputed nickel based self - fluxing alloys but more cheap.