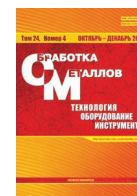




Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты)







Сайт журнала: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Особенности формирования структуры спеченных порошковых материалов с использованием отходов металлообработки стальных заготовок

Елена Коростелева ^{a, *}, Иван Николаев ^b, Виктория Коржова ^c

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, пр. Академический, 2/4, г. Томск, 634055, Россия

^a  <https://orcid.org/0000-0002-4363-3604>,  elenak@ispms.ru, ^b  <https://orcid.org/0000-0003-4529-6477>,  rmkast97@gmail.com,
^c  <https://orcid.org/0000-0003-0835-9264>,  vicvic5@mail.ru

ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 621.762.5

История статьи:

Поступила: 15 сентября 2022
 Рецензирование: 04 октября 2022
 Принята к печати: 20 октября 2022
 Доступно онлайн: 15 декабря 2022

Ключевые слова:

Отходы металлообработки
 Металломатричные композиты
 Стальная стружка
 Порошковая смесь
 Оксиды
 Спекание
 Структура

Финансирование:

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда и субсидии администрации Томской области, грант № 22-13-20031, <https://rscf.ru/project/22-13-20031/>.

Благодарности:

Исследования частично выполнены на оборудовании ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» (соглашение с Минобрнаукой № 13.ЦКП.21.0034).

АННОТАЦИЯ

Введение. Обрабатывающие производственные процессы в той или иной степени связаны с получением отходов металлообработки в виде металлической стружки. Развитие технологий утилизации и переработки отходов машиностроительного производства является востребованным решением как в целях ресурсосбережения, так и с экологической точки зрения. Среди множества традиционных подходов к проблеме вторичного использования металлической стружки наиболее интересным может быть способ использования стружки как одного из компонентов в порошковом материале. **Целью работы** является анализ возможности использования отходов металлообработки стальных заготовок из стали 45 (металлическая стружка) в порошковых композициях на основе титана и алюминия не только как источник железа, но и как возможный источник оксида Fe_2O_3 . Внимание к оксиду было уделено с точки зрения инициирования в порошковой смеси на основе титана и алюминия реакций восстановления с образованием оксидной фазы Al_2O_3 для получения металломатричного композита. **Методы исследования:** для использования в порошковых композициях с титановым и алюминиевым порошками стальная стружка от обработки заготовок из стали 45 была дополнительно окислена в воде и измельчена в вибромельнице до средних размеров частиц 300 мкм. Измельченную и окисленную стружку смешивали с порошками титана и алюминия в различных пропорциях, чтобы изучить ее взаимодействие с этими порошковыми компонентами. Полученные смеси прессовали в виде цилиндрических образцов и спекали в вакуумной печи при температуре 1000 °С. Фазовый состав и микроструктуру исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-6000 с CuK_{α} -излучением и оптического микроскопа AXIOVERT-200MAT. **Результаты и обсуждения.** Показано, что после фрезерной обработки без использования СОЖ стружка из стали 45 не аккумулировала заметный объем оксидов железа, что потребовало дополнительных окислительных процедур. Рассмотрено взаимодействие измельченной окисленной стружки с компонентами порошковых смесей, показано ее влияние на объемные изменения прессовок и структурообразование металломатричных композитов. Результаты оптической металлографии и рентгеноструктурного анализа (PCA) спеченных порошковых композиций с использованием окисленной измельченной стружки стали 45 позволили дать оценку протекающим процессам структурообразования в зависимости от сочетания взаимодействующих компонентов, их взаимному влиянию и перспективам получения композитов с дисперсной оксидной фазой.

Для цитирования: Коростелева Е.Н., Николаев И.О., Коржова В.В. Особенности формирования структуры спеченных порошковых материалов с использованием отходов металлообработки стальных заготовок // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2022. – Т. 24, № 4. – С. 192–205. – DOI: 10.17212/1994-6309-2022-24.4-192-205.

Введение

Производственные процессы машиностроительных предприятий связаны с формированием большого количества разнообразных отходов, среди которых может быть и ценное вторичное сырье. Среди проблем ресурсосбережения и снижения экологической нагрузки на окружающую среду широко востребованы решения,

*Адрес для переписки

Коростелева Елена Николаевна, к.т.н., доцент
 Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
 пр. Академический, 2/4,
 634055, г. Томск, Россия
 Тел.: 8 (382) 2-286-962, e-mail: elenak@ispms.ru

связанные с технологиями утилизации и переработки отходов машиностроительных производств, их включения в технологический цикл производства. Это актуально в условиях рационального использования природных ресурсов, особенно металлов и сплавов, широко используемых в машиностроении. Наибольший вклад в совокупный объем отходов производственных цепочек в машиностроении дает металлообработка на различных станках. Независимо от вида обработки, используемого инструмента при изготовлении любой детали всегда образуется металлическая стружка. Эффективная утилизация металлической стружки после механической обработки представляет для машиностроительных предприятий серьезную проблему, поскольку ее состояние сильно отличается от исходного состояния заготовки. Традиционно при любом виде металлообработки стружка загрязняется всевозможными примесями. Кроме смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ) может присутствовать масло, влага, частицы пескоструйной обработки, шлам, другой мусор. Все это затрудняет переработку и утилизацию непосредственно в цехах производства. Другой проблемой возвращения во вторичное использование стружки является ржавчина, которая интенсивно начинает образовываться сразу после обработки и продолжает нарастать со временем хранения отходов. Во избежание всех этих проблем чаще всего машиностроительные предприятия аккумулируют металлические отходы и передают их в металлургическое производство на переплавку [1–5]. В этой связи при утилизации стружки в качестве приоритетной задачи рассматривают возможность уплотнения стружечных отходов для минимизации объема с целью облегчения транспортировки [3] для дальнейшей переплавки. В ряде работ [6–8] предлагают рассматривать отходы производства как самостоятельный ресурс в виде модифицированной шихты для дальнейшего использования в качестве полуфабрикатов.

Одним из наиболее распространенных материалов для машиностроения остаются различные марки стали, соответственно значительный объем отходов будет составлять стальная стружка. Вместе с тем стальную стружку можно рассматривать как ресурс не только для вторичной переплавки, но и как источник компонентов для

порошковых технологий. Во-первых, стружка независимо от сплава представляет собой материал с дефектной структурой, которая сформировалась в результате резания [2, 7], что может способствовать ее диспергированию и применению технологий горячего уплотнения уже порошкообразного продукта. Во-вторых, стружка представляет собой достаточно активированный материал, который можно подвергнуть дальнейшему измельчению и дополнительному окислению. В-третьих, большое значение имеет влияние среды обработки с применением охлаждающей жидкости, сопутствующие окислительные процессы и т. п. [5]. Это делает стальную стружку удобным сырьем для приготовления порошковых композиций с определенным сочетанием компонентов.

Стальная стружка также может быть интересна не только как источник железа, но и оксидсодержащий компонент для получения композиционных материалов с оксидными включениями. Использование оксидов в композиционном материаловедении развивается уже не одно десятилетие [9–15]. Комбинация «оксид – металлическая основа» зависит от назначения и условий эксплуатации изделий из этого композита. В данном случае можно рассматривать не только объемные материалы, но и модифицированные композиционными покрытиями поверхности [16].

В случае рассмотрения стальной стружки как потенциального источника оксидных включений не меньшую роль играет анализ металлических компонентов, которые можно использовать в композиции с измельченной окисленной стальной стружкой. Наиболее интересной группой металлических компонентов, которые можно рассмотреть в качестве матричного материала при использовании переработанной металлической стружки, являются порошковые материалы на основе титана и алюминия. В частности, хорошо известны исследования композиционных материалов на основе титана с различными тугоплавкими добавками из соединений карбидов, нитридов, боридов, силицидов и оксидов [9–10, 14]. Также представляют интерес композиты на основе алюминиевой матрицы с добавлением тугоплавких соединений [13, 17, 18]. Не теряет своей актуальности в исследованиях и группа композитов на основе системы Ti–Al, которую

можно рассматривать как матрицу композиционного материала [13, 19–22]. Для получения металлматричных композиционных материалов используют широкий ряд технологических процессов, связанных как с различными видами наплавки и модификаций поверхности [19], так и с процессами СВС, электроискрового спекания и другими видами консолидации порошковых компонентов [9–16, 18–23]. Вакуумное спекание с регулируемым нагревом среди этих способов представляется достаточно простым и удобным вариантом для изучения физико-химических процессов, которые могут протекать в сложных системах с взаимодействующими компонентами, в том числе с оксидными соединениями. Вакуумное спекание удобно использовать на начальном этапе исследования, поскольку сложно предугадать возможные диффузионно-реакционные процессы, которые могут происходить в исследуемой смеси с продуктами из отходов металлообработки при других технологических процессах получения порошковых композитов (СВС, электроискровое и лазерное спекание, тепловой взрыв и т. п.).

Прогнозирование поведения материалов на основе титана и алюминия с добавлением стальной стружки, которая, в свою очередь, представляет собой железо с добавлением других примесей в различных пропорциях, является чрезвычайно сложной задачей. При общем подходе приходится ориентироваться на известные данные базовых систем Ti–Al, Ti–Fe, Al–Fe, а с учетом окисленности стружки, то и на систему Ti–Al–Fe–O [20–22, 24–25]. В связи с этим актуально исследование продуктов взаимодействия матричных компонентов (Ti, Al) с обработанной стальной стружкой, синтезированных в условиях вакуумного спекания. Таким образом, целью настоящего исследования является анализ структурно-фазового состояния спеченных порошковых продуктов с различной комбинацией матричных компонентов при использовании измельченной стальной стружки. Оценка взаимодействия обработанной стальной стружки с титановыми и алюминиевыми порошковыми компонентами позволит определить возможные направления исследований для достижения приемлемых свойств с точки зрения управления составами, режимами обработки и условиями консолидации.

Методика экспериментального исследования

Для экспериментальных исследований были приготовлены порошковые смеси с использованием как промышленных порошков титана (ТПП-8 с дисперсностью <125...160 мкм), алюминия (ПА-4, <100 мкм), так и с использованием порошка из измельченной и отсеянной до 300 мкм, дополнительно окисленной стружки из стали 45. Исходное состояние стружки показано на рис. 1. Для исследования использовали отходы от фрезерной обработки заготовок из стали 45 без использования СОЖ. Предполагалось, что в результате этой технологической операции на стружке сформируется значительная часть оксидной пленки.

Результаты РСА стружки из стали 45 показали практически стандартный набор фаз, характерный для этого сорта стали, т. е. формирования заметного количества оксидов не произошло, который позволил бы зафиксировать не менее 10...15 об. % Fe_2O_3 (рис. 2, а). Очевидно, что повышенное содержание кислорода присутствует, но он распределен в виде локальных мелких (возможно, наноразмерного порядка) оксидных включений, что выходит за рамки чувствительности рентгеновского дифрактометра. В связи с этим было принято решение дополнительно окислить стружку наиболее простым и доступ-



Рис. 1. Внешний вид стружки после фрезерной обработки заготовки из стали 45

Fig. 1. Chip appearance after milling a steel 45 workpiece

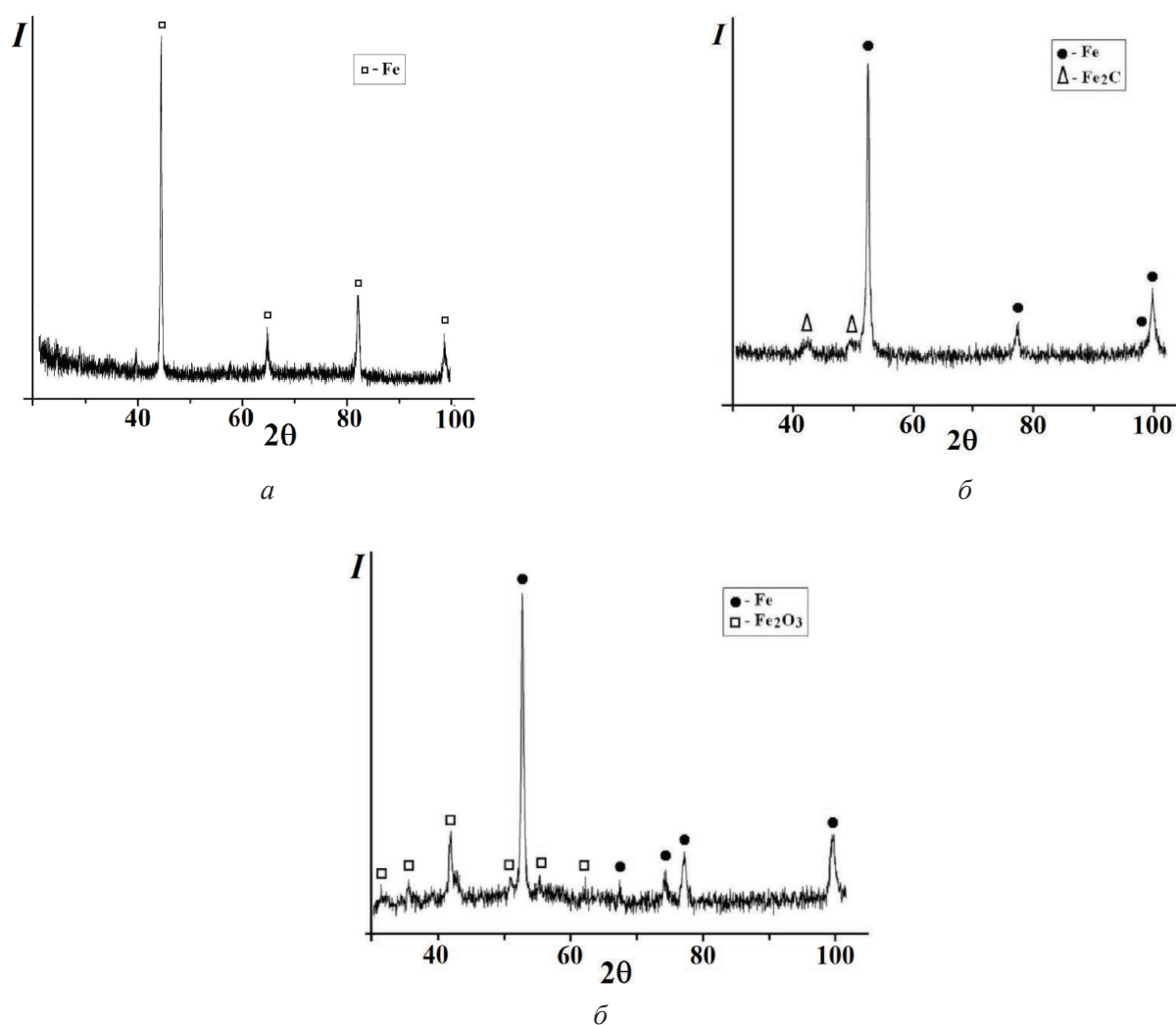


Рис. 2. Фазовый состав металлической стружки из стали 45:

a – исходное состояние; *б* – после отжига на воздухе в печи при 400 °С; *в* – после выдержки в воде в течение 48 часов и сушке при комнатной температуре

Fig. 2. Phase composition of metal chips from steel 45:

a – initial state; *б* – after annealing in a furnace at 400 °С in air; *в* – after holding in water for 48 hours and drying at room temperature

ным способом, выдержав в воде 48 часов. В качестве другого способа окисления использовали распространенный способ отжига на воздухе в муфельной печи (до 400 °С), но после такой термической обработки в стружке происходило выделение карбида Fe_2C (рис. 2, б), поэтому предпочтение было отдано окислению в воде, в результате чего смогли сформироваться оксиды Fe_2O_3 в достаточном объеме (рис. 2, в).

Измельчение нарезанной на мелкие фрагменты стружки осуществляли с использованием вибромельницы в присутствии стальных шаров при соотношении 20:1 (шары/стружка). Такая обработка давала возможность дополнительно стимулировать формирование оксидов железа.

В результате вибрационного помола стружка измельчалась на разные по размерам фракции, из которых были отсеяны частицы до 300 мкм. Более мелкие фракции не отсеивали, так как их выход составлял менее 10 % от переработанного объема стружки. Составы используемых смесей предусматривали несколько вариантов сочетания компонентов: Al+стружка(ст45); Ti+стружка(ст45) и Ti+Al+стружка(ст45). Соотношение компонентов в смесях определяли исходя из возможных реакций взаимодействия. В случае первого варианта (Al+стружка(ст45)) количество взаимодействующих компонентов должно быть достаточным для инициирования реакций восстановления железа из оксида

железа Fe_2O_3 , образованном в стальной стружке. Во втором варианте доля порошка из обработанной стальной стружки в титане соответствовала области, сопоставимой с предельной растворимостью железа в титане [25]. Третий вариант смеси соответствовал составу, в котором выбранное соотношение компонентов могло стимулировать как реакции восстановления (металлотермии), так и синтеза интерметаллидов. Используемые в экспериментах варианты порошковых смесей, представлены в табл. 1.

Смешивание порошков осуществляли в аксиальном смесителе в течение 4 часов. Полученные смеси прессовали с использованием цилиндрической пресс-формы с плавающим пуансоном высотой 10...15 мм и диаметром 10 мм. Исследуемые образцы с начальной пористостью 25...30 % спекали в вакуумной печи с выдержкой 60 мин при температуре 1000 °С при скорости нагрева в диапазоне 5...10 °/мин. Для определения пористости использовали стандартное выражение:

$$\theta = 100 \left(1 - \frac{\rho_{\text{обр}}}{\rho_{\text{теорет}}} \right), \quad (1)$$

где θ – пористость; %; $\rho_{\text{обр}}$ – реальная плотность образца; $\rho_{\text{теорет}}$ – теоретическая плотность порошковой смеси, рассчитанная аддитивным методом, где в расчете до спекания использовали данные исходных компонентов, а после спекания – качественные и количественные данные РСА. Дополнительным косвенным показателем структурно-фазовых изменений в спеченных порошковых материалах являются объемные изменения и трансформация поровой структуры. Поэтому были рассчитаны изменения объема

образцов тех составов порошковых композиций, которые сохраняли свою форму. Объемные изменения определяли как относительное изменение объема образцов до и после спекания:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \left(\frac{V_0 - V}{V_0} \right), \quad \%, \quad (2)$$

где V_0 – исходный объем образца; V – объем образца после спекания.

Структурные исследования были проведены с использованием оптической микроскопии, рентгеноструктурного анализа и энергодисперсионного микроанализа (оптический микроскоп AXIOVERT-200MAT, рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-6000, CuK_{α} -излучение, сканирующий электронный микроскоп TESCAN MIRA 3LMU). Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4 с использованием количественного определения фаз по методу Ритвельда.

Результаты и их обсуждение

Для понимания поведения обработанной стружки из стали 45 в процессе спекания были приготовлены контрольные прессовки из порошка измельченной окисленной стружки и спечены наряду с остальными образцами других исследуемых составов. Общий вид, морфологические особенности и зафиксированные фазы спеченной обработанной стружки представлены на рис. 3. Микроструктура спеченной стружки показывает характерную форму фрагментированных частиц из стали, где наблюдаются небольшие оксидные включения (рис. 3, б). РСА

Таблица 1

Table 1

Состав исследуемых порошковых композиций с переработанной стружкой стали 45

The composition of the studied powders with recycled steel 45 chips

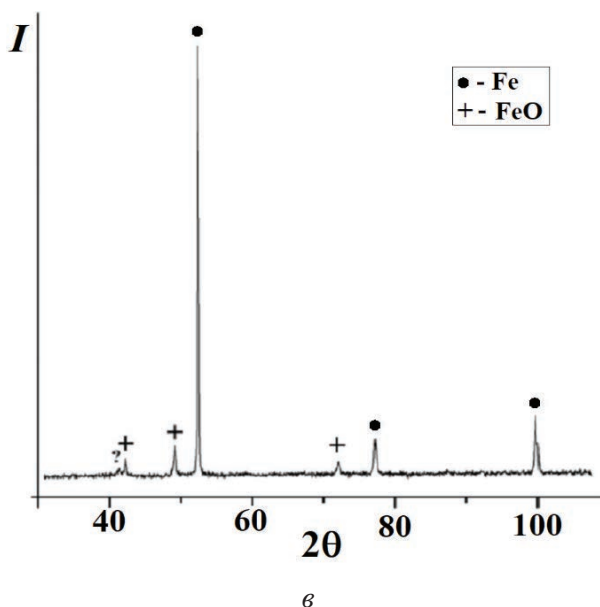
№ п/п	Состав / Composition	Компоненты, вес. % / Components, wt. %		
		Порошок из стружки стали 45 / Steel 45 chip powder	Al	Ti
1	Al + стружка (сталь 45) / Al + chips (steel 45)	75	25	–
2	Ti + стружка (сталь 45) / Ti + chips (steel 45)	25	–	75
3	Ti + Al + стружка (сталь 45) / Ti + Al + chips (steel 45)	23	8	69



a



б



в

Рис. 3. Общий вид (а) спеченной прессовки из обработанной стружки, ее микроструктура (б) и фазовый состав (в)

Fig. 3. General view (a) of a sintered compact made of processed chips, its microstructure (б) and phase composition (в)

спеченной обработанной стружки показал деградацию начального оксида Fe_2O_3 с переходом в монооксид FeO (рис. 3, в).

При добавлении к обработанной стружке стали 45 порошка алюминия исходили из того, что могут инициироваться несколько параллельно-последовательных реакций, так как с точки зрения элементного состава эта смесь представляла собой активно-взаимодействующую композицию Fe-Al-O . Как известно, согласно равновесной диаграмме состояний [25] в системе Fe-Al возможно образование нескольких интерметаллидов (Fe_3Al , FeAl , FeAl_2 , Fe_2Al_5 и FeAl_3). Если в обработанной стружке присутствует оксид железа Fe_2O_3 , то не исключена реакция восстановления: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$. Как образование интерметаллидов, так и алюмотермия являются экзотермическими реакциями, которые могут значительно повышать текущую температуру нагрева. В этом случае процесс спекания может перейти в тепловой взрыв. Результатом взаимодействия алюминия с измельченными частицами окисленной стружки из стали 45 будет не спеченный компактированный образец, а синтезированный порошкообразный продукт со сложным фазовым составом (рис. 4), который, в свою очередь, можно рассматривать как самостоятельный материал для использования в различных аддитивных технологиях или в виде прекурсора в других порошковых смесях.

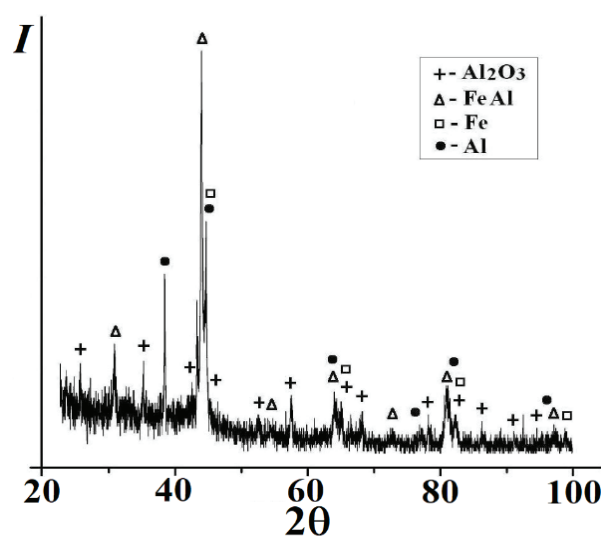


Рис. 4. Фазовый состав спеченного порошкового продукта из смеси Al +стружка (сталь 45)

Fig. 4. Phase composition of the sintered powder product from Al + chips (steel 45) mixture

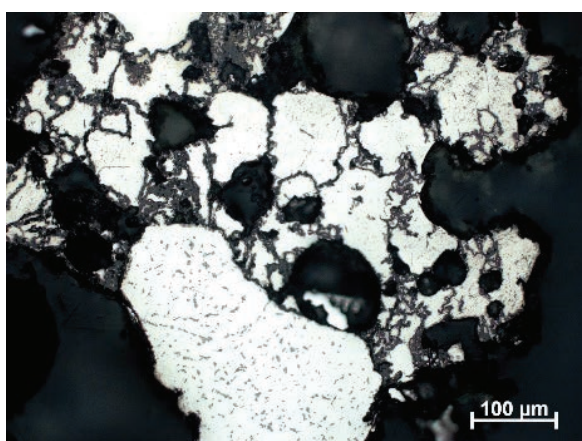
На первый взгляд можно предположить, что основа синтезированных частиц из смеси алюминия и обработанной стружки представляет собой металлическую матрицу с иглоподобными включениями алюминидов железа и вкраплениями оксидной фазы Al_2O_3 (рис. 5). Расчет соотношения фаз в синтезированном продукте показал, что заметная часть объема приходится на фазы $FeAl$ (до 30 об. %) и Al_2O_3 (до 17 об. %). РСА также фиксирует свободное железо (23 об. %) и алюминий (15 об. %). Согласно карте распределения основных химических элементов (рис. 6), железо и кислород распределены по объему синтезированных частиц, также там присутствует и алюминий, но в соединении с железом $FeAl$ или в виде оксида Al_2O_3 . Участки с преимущественным содержанием железа преобладают непосредственно в объеме частиц, тогда как свободный алюминий сконцентрирован на их периферии (рис. 6, в).

Взаимодействие обработанной стальной стружки с титаном было рассмотрено на примере состава Ti +стружка(ст45), где в отличие от предыдущей смеси основу составлял титан, а стружка являлась легирующей добавкой. В этом случае никаких экстремальных реакций не ожидалось, процесс проходил в условиях типичного твердофазного спекания. Выбранная температура спекания (1000 °С) для данного состава является невысокой, а возможная жидкая фаза (эв-

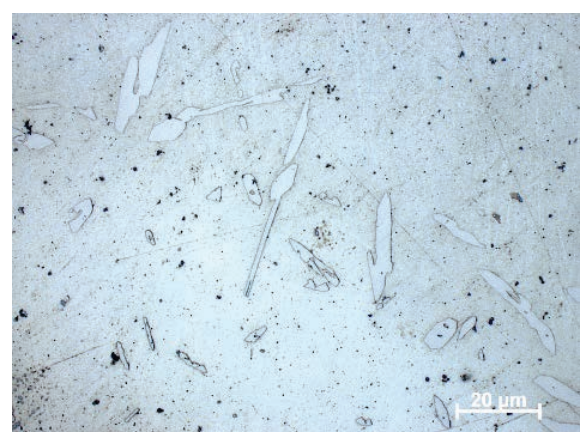
тектика) в системе Ti - Fe согласно равновесной диаграмме состояния образуется при 1085 °С. Поэтому в результате спекания прессовок из смеси Ti +стружка(ст45) преимущественно наблюдается титановая фаза с небольшим включением свободного железа (рис. 7). Общая картина микроструктуры спеченного материала соответствует конфигурации титановой матрицы с включениями остатков железа (рис. 7, б).

Присутствующий изначально на частицах обработанной стальной стружки кислород в оксидных включениях, вероятнее всего, мигрировал в титановую матрицу, куда возможно продиффундировала и часть железа. Наличие кислорода до 2,5 % в спеченных образцах подтверждается данными элементного анализа газовых примесей, выполненного с помощью анализатора LECO ONH-836. Результаты РСА спеченных образцов состава Ti +стружка(ст45) позволяют идентифицировать титановую основу как неравновесный твердый раствор на основе α - Ti , доля которого достигает 91 об. %. Оставшаяся часть приходится на свободное железо (9 об. %) в местах расположения фрагментов частиц стальной стружки.

Вариант, когда в процессе спекания порошкообразная окисленная стружка одновременно взаимодействует с титаном и алюминием, представлен на рис. 8. Соотношение компонентов допускает как инициирование перекрестного синтеза интерметаллидов, так и реакцию



а



б

Рис. 5. Микроструктура порошкового продукта, полученного при спекании смеси Al + стружка (сталь 45):

общая структура зерен порошковых частиц (а) и их внутренняя структура (б)

Fig. 5. Microstructure of the powder product obtained by sintering a mixture of Al + chips (steel 45): the general grain view of powder particles (a) and the internal structure (b)

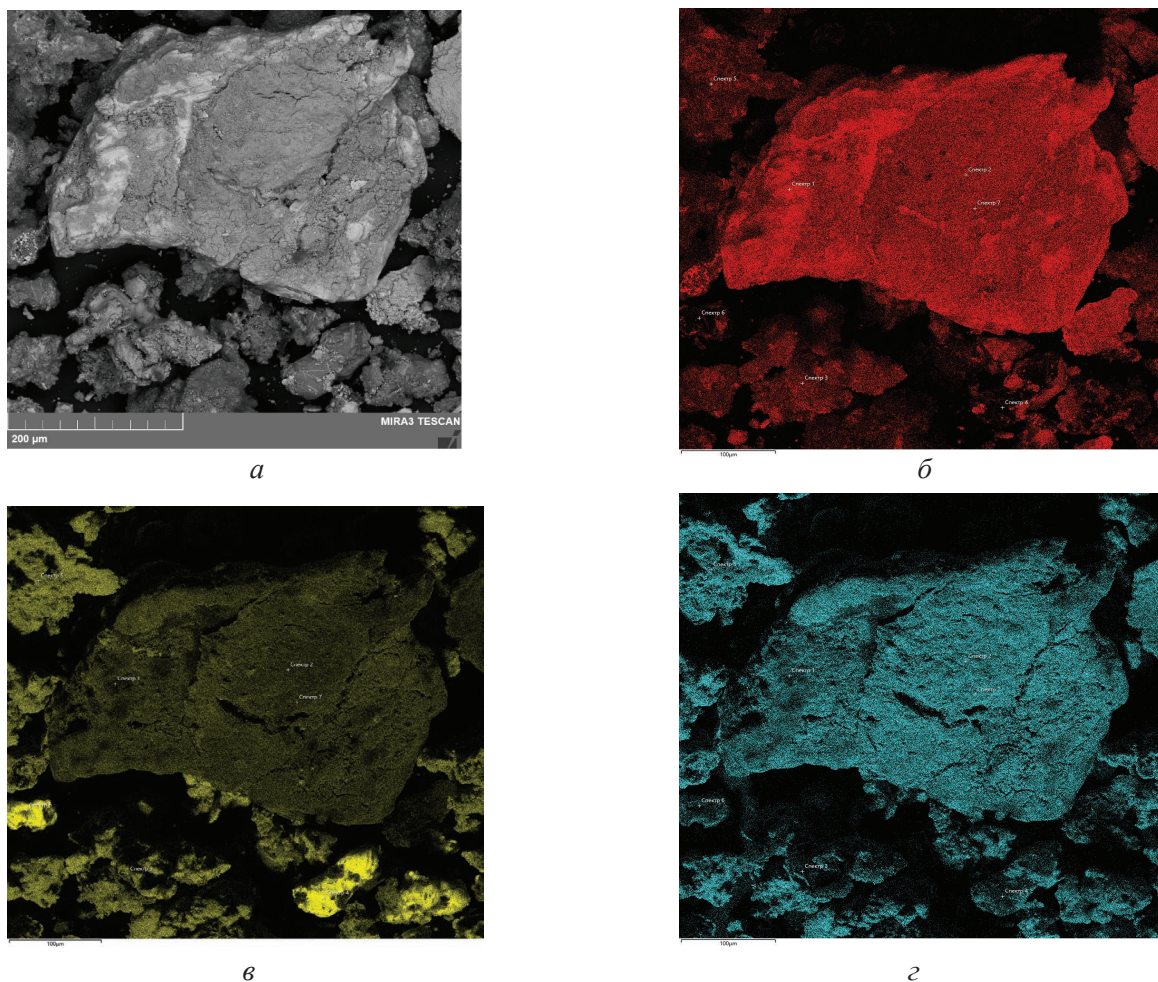


Рис. 6. Распределение химических элементов в спеченном порошковом продукте из смеси Al + стружка(сталь 45):

РЭМ-изображение во вторичных электронах (а); в характеристических излучениях Fe (б); Al (в) и O (г)

Fig. 6. Chemical elements distribution in the sintered powder product of the Al + chips (steel 45) mixture:

SEM secondary electron image (а); in the characteristic radiation Fe (б); Al (в) and O (г)

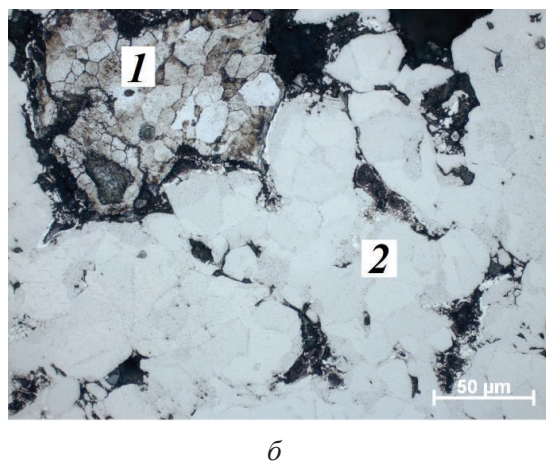
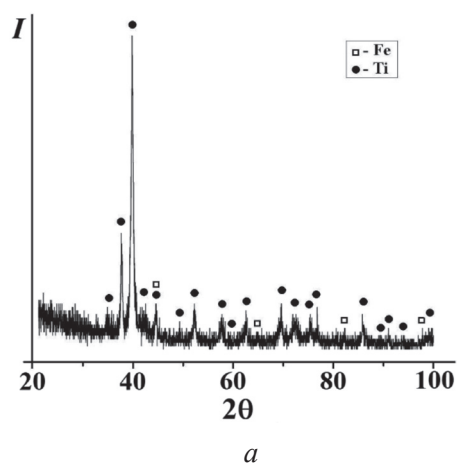


Рис. 7. Фазовый состав (а) и микроструктура (б) спеченной прессовки из смеси Ti + стружка (сталь 45); 1 – область, богатая свободным железом; 2 – область твердого раствора на основе α -Ti

Fig. 7. Phase composition (а) and microstructure (б) of sintered compacts from Ti + chips (steel 45) mixture; 1 – an area rich in free iron; 2 – solid solution area based on α -Ti

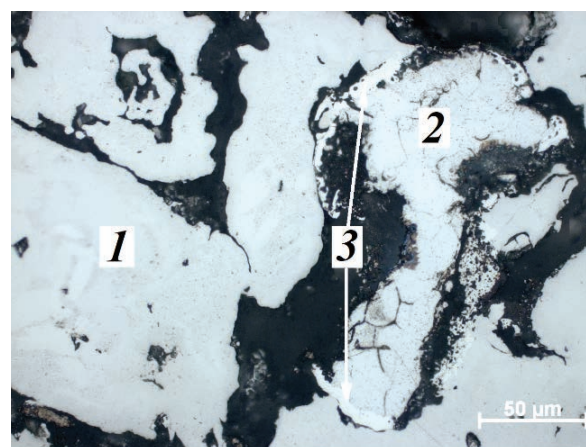
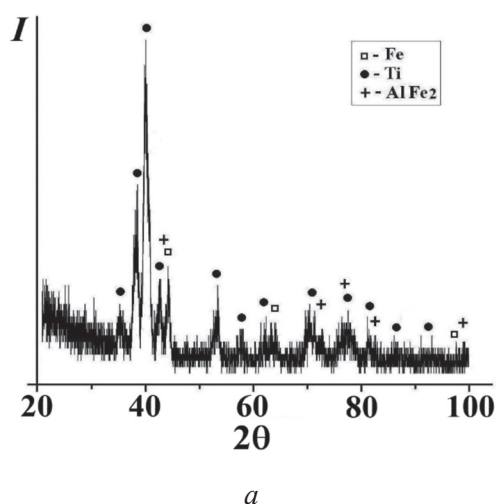


Рис. 8. Фазовый состав (а) и микроструктура (б) спеченных образцов из смеси Ti+Al+стружка (сталь 45); 1 – область твердого раствора на основе α -Ti; 2 – область, богатая свободным железом; 3 – область, соответствующая неравновесной фазе AlFe_2

Fig. 8. Phase composition (a) and microstructure (b) of sintered specimens from Ti + Al + chips (steel 45) mixture; 1 – solid solution area based on α -Ti; 2 – area rich in free iron; 3 – area corresponding to the nonequilibrium AlFe_2 phase

восстановления железа из оксидных включений на частицах стальной стружки. Реальный фазовый состав показывает (рис. 8, а), что в этом случае формируется большой объем (около 67 об. %) неравновесной фазы твердого раствора на основе α -Ti, куда может продиффундировать как часть алюминия, так и кислорода. На границе частиц стальной стружки при контакте с частицами алюминия может происходить образование до 12 об. % другой неравновесной фазы, стехиометрия которой близка к AlFe_2 (согласно картотеке базы данных PDF 4+). В спеченном образце из данной композиции рентгеноструктурный анализ определил также содержание железа до 21 об. %, возможно какая-то доля его является продуктом реакции восстановления из сформированных оксидных фаз на измельченной окисленной стальной стружке при взаимодействии с алюминием. Несмотря на присутствие кислорода, которое зафиксировано анализатором на уровне 1,8 %, в явном виде оксидные фазы не были определены с помощью PCA. Очевидно, что выбранное соотношение компонентов (Ti, Al и измельченная стружка ст.45) и степень окисленности стружки (не более 30 об. % Fe_2O_3) не обеспечили необходимого количества продуктов реакции восстановления $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$.

После рассмотрения представленных в работе вариантов композиций с использованием обработанной стальной стружки можно однознач-

но утверждать, что измельченная окисленная стружка является активным взаимодействующим компонентом в исследуемых составах. Присутствие оксидной фазы на фрагментированных частицах стружки не только не препятствует реакционно-диффузионному взаимодействию с другими компонентами, но и способствует реализации дополнительных реакционных процессов. В качестве косвенного подтверждения таких процессов можно использовать результаты анализа объемных изменений прессовок после спекания. В табл. 2 приведены значения изменения объемов спеченных прессовок за исключением смеси с алюминием (Al + стружка(ст45)), которая вследствие интенсивной экзотермической реакции потеряла свою начальную форму. Отрицательные значения показывают объемный рост прессовок за счет формирования новых фаз, миграции элементов из одной группы компонентов в другую, образования пор на месте расплавленного алюминия, который, в свою очередь, мигрировал в другие компоненты, увеличив объем их зерен, и т. п. Наиболее заметное увеличение объема прессовок после спекания наблюдается в последнем варианте смеси Ti + Al + стружка(ст45). Здесь проявляется сразу несколько диффузионных процессов, связанных с миграцией алюминия, которые позволяют увеличивать объем не только решетки титана, но и оказывают влияние на размерные параметры железа. Для сравнения

Таблица 2

Table 2

Объемные изменения спеченных прессовок с переработанной стружкой стали 45, %
Volumetric changes of the sintered compacts with recycled steel 45 chips, %

№ п/п	Состав / Composition	$\Delta V/V_0, \%$
1	Порошок из стружки стали 45 / Steel 45 chip powder	6,5
2	Ti + стружка (сталь 45) / Ti + chips (steel 45)	-2,7
3	Ti + Al + стружка (сталь 45) / Ti + Al + chips (steel 45)	-26,7

в табл. 2 приведены объемные изменения прессовок из обработанной стружки без добавления других компонентов (алюминия и титана) после спекания, которые демонстрируют стандартную для этого случая усадку.

Выводы

Отходы металлообработки заготовок из стали 45 могут быть использованы в порошковых технологиях не только в качестве источников железа, но и его оксидов после простых доступных дополнительных операций окисления и измельчения.

Путем применения несложного способа подготовки (обработки) стальной стружки можно получить приемлемый порошковый компонент-добавку для дальнейшего использования в многокомпонентных смесях для синтеза металломатричных композитов на основе титана и алюминия. Стальная стружка после дополнительного окисления в воде хорошо измельчается и активно взаимодействует с титановой и алюминиевой основой при вакуумном спекании при 1000 °С. В случае смеси с алюминием (Al + стружка(ст45)) спекание протекает фактически в режиме теплового взрыва, и результаты взаимодействия могут быть в виде многофазного порошкового продукта с синтезированной оксидной фазой Al_2O_3 . Взаимодействие с титаном при выбранном соотношении компонентов (Ti + стружка(ст45)) не приводит к изменению фазового состава, хотя есть потенциал за счет большего окисления стружки увеличить долю кислорода. При использовании титана и алюминия в качестве матричного материала с добавкой измельченной стружки (Ti + Al + стружка(ст45)) синтез in-situ фазы Al_2O_3 не исключен, если определить соотношение компонентов и уровень

окисленности используемой стальной стружки. В этом случае имеется перспектива разработки нового композиционного материала с мелкодисперсной оксидной фазой в металлической матрице.

Предварительные результаты анализа особенностей формирования структуры металломатричных композитов с участием стальной стружки в условиях вакуумного спекания показали, что отходы металлообработки могут после соответствующей технологической подготовки использоваться как взаимодействующий компонент порошковой смеси. Дальнейшие исследования позволят в перспективе определить рабочий диапазон концентраций компонентов, их оптимальное соотношение, которое сможет обеспечить формирование заданного структурно-фазового состояния, предопределяющего соответствующие свойства.

Список литературы

1. Дьяконов О.М. Комплексная переработка стружки и металлосодержащих шламов. – Минск: Технология, 2012. – 262 с.
2. Дьяконов О.М. Исследование физико-химических и механических свойств стальной и чугуновой стружки // Литье и металлургия. – 2009. – № 4 (53). – С. 161–173.
3. Дьяконов О.М. Получение металлургических брикетов на основе стружко-порошковых композиций горячим прессованием // Литье и металлургия. – 2011. – № 4 (63). – С. 129–137.
4. Переработка стружки черных металлов / С.Л. Ровин, Л.Е. Ровин, Т.М. Заяц, О.М. Валицкая // Литье и металлургия. – 2017. – № 4 (89). – С. 94–101.
5. Ровин С.Л., Калиниченко А.С., Ровин Л.Е. Возвращение дисперсных металлоотходов в производство // Литье и металлургия. – 2019. – № 1. – С. 45–48.
6. Ровин С.Л., Валицкая О.М. Тепловая обработка чугуновой стружки // Литье и металлургия. – 2007. – № 3. – С. 86–89.

7. Логинов Ю.Н., Загирова Н.Н., Иванов Е.В. Оценка уровня упрочнения стружки из алюминиевого сплава, предназначенной для последующей обработки давлением // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2021. – Т. 23, № 1. – С. 45–55. – DOI: 10.17212/1994-6309-2021-23.1-45-55.
8. Опыт утилизации металлической стружки / Д.М. Кукуй, И.В. Емельянович, В.П. Петровский, Л.Е. Ровин, С.Л. Ровин // Литье и металлургия. – 2009. – № 1. – С. 47–50.
9. Яценко И.В., Самборук А.Р., Кузнец Е.А. Получение композита $TiC+Al_2O_3+AlFe$ из гранулированной шихты методом СВС // Современные материалы, техника и технологии. – 2016. – № 3 (6). – С. 149–153.
10. Energy efficiency during conventional and novel sintering processes: the case of $Ti-Al_2O_3-TiC$ composites / С. Musa, R. Licheri, A.M. Locci, R. Orru, G. Cao, M.A. Rodriguez, L. Jaworska // Journal of Cleaner Production. – 2009. – Vol. 17. – P. 877–882.
11. Технология получения композиционного материала на основе многофункциональной оксидной керамики / В.А. Оковитый, Ф.И. Пантелеенко, Т.Л. Талако, А.Ф. Пантелеенко // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2015. – № 2 (67). – С. 39–45. – DOI: 10.17212/1994-6309-2015-2-39-45.
12. Dispersion characteristics, microstructural evolution and sintering behaviour of $Al_2O_3-Ti6Al4V$ composites fabricated by spark plasma sintering / O.A. Moses, C.T. Edmond, T.T. Precious, L.S. Siphon, O.S. Ranti, O.P. Apata // Materials Today: Proceedings. – 2019. – Vol. 18, pt. 7. – P. 3791–3797. – DOI: 10.1016/j.matpr.2019.07.317.
13. Spark plasma sintering of $Al-Ti-Al_2O_3$ composite / S.R. Oke, O.E. Falodun, B.G. Motsa, O.O. Ige, P.A. Olubambi // Materials Today: Proceedings. – 2019. – Vol. 18, pt. 7. – P. 3946–3951. – DOI: 10.1016/j.matpr.2019.07.335.
14. Temperature distribution at steady state under constant current discharge in spark sintering process of Ti and Al_2O_3 powders / K. Matsugi, H. Kuramoto, T. Hatayama, O. Yanagisawa // Journal of Materials Processing Technology. – 2004. – Vol. 146. – P. 274–281. – DOI: 10.1016/S0924-0136(02)01039-7.
15. Влияние химического состава матрицы на структуру и свойства монолитных СВС-композитов / Н.Б. Пугачева, Ю.В. Николин, Т.М. Быкова, Е.И. Сенаева // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2021. – Т. 23, № 3. – С. 124–138. – DOI: 10.17212/1994-6309-2021-23.3-124-138.
16. Sharifitabar M., Khaki J.V., Sabzevar M.H. Fabrication of $Fe-TiC-Al_2O_3$ composites on the surface of steel using a $TiO_2-Al-C-Fe$ combustion reaction induced by gas tungsten arc cladding // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. – 2016. – Vol. 23, N 2. – P. 193–204.
17. Bayraktar E., Katundi D. Development of a new aluminium matrix composite reinforced with iron oxide (Fe_3O_4) // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2010. – Vol. 38, N 1. – P. 7–14.
18. Dadbakhsh S., Hao L. In situ formation of particle reinforced Al matrix composite by selective laser melting of Al/Fe_2O_3 powder mixture // Advanced Engineering Materials. – 2012. – Vol. 14, N 1–2. – P. 45–48. – DOI: 10.1002/adem.201100151.
19. Поверхностное легирование титана алюминием с использованием метода вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых смесей / И.А. Батаев, Д.В. Лазуренко, М.Г. Голковский, И.С. Лаптев, И.К. Чакин, И.С. Иванчик // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2017. – № 1 (74). – С. 51–60.
20. Formation of phases in reactively sintered $TiAl_3$ alloy / A. Skolaková, P. Salvetr, J. Leitner, T. Lovasi, P. Novak // Molecules. – 2020. – Vol. 25. – P. 1912. – DOI: 10.3390/molecules25081912.
21. Филимонов В.Ю., Логинова М.В. Формирование фазового состава в системе $Ti-3Al$ на этапе вторичного структурообразования при синтезе в режиме теплового взрыва // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 311, № 2. – С. 116–119.
22. Kinetic and thermodynamic description of intermediary phases formation in $Ti-Al$ system during reactive sintering / A. Skolakova, J. Leitner, P. Salvetr, P. Novak, D. Deduytsche, J. Kopecek, C. Detavernier, D. Vojtech // Materials Chemistry and Physics. – 2019. – Vol. 230. – P. 122–130. – DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.03.062.
23. Дудина Д.В. Электроискровое спекание смесей металлических порошков и композитов с металлическими матрицами: особенности формирования структуры и свойства спеченных материалов // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2017. – № 2 (75). – С. 45–54. – DOI: 10.17212/1994-6309-2017-2-45-54.
24. Kostov A., Friedrich B., Živković D. Thermodynamic calculations in alloys $Ti-Al$, $Ti-Fe$, $Al-Fe$ and $Ti-Al-Fe$ // Journal of Mining and Metallurgy. – 2008. – Vol. 44 B. – P. 49–61. – DOI: 10.2298/jmmb0801049k.
25. Диаграммы состояния двойных металлических систем. В 3 т. Т. 1: справочник / под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2022 Авторы. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)



Obrabotka metallov -

Metal Working and Material Science







Journal homepage: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Features of the structure formation of sintered powder materials using waste metal processing of steel workpieces

Elena Korosteleva ^{a, *}, Ivan Nikolaev ^b, Victoria Korzhova ^c

Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, 2/4 Prospekt Akademicheskii, Tomsk, 634055, Russian Federation

^a  <https://orcid.org/0000-0002-4363-3604>,  elenak@ispms.ru, ^b  <https://orcid.org/0000-0003-4529-6477>,  rmkast97@gmail.com,
^c  <https://orcid.org/0000-0003-0835-9264>,  vicvic5@mail.ru

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 15 September 2022

Revised: 04 October 2022

Accepted: 20 October 2022

Available online: 15 December 2022

Keywords:

Metalworking waste
 Metal matrix composites
 Steel chip
 Powder mixture
 Oxides
 Sintering
 Structure

Funding

This research was supported by the Russian Science Foundation and funded by the Administration of the Tomsk Region; grant No. 22-13-20031, <https://rscf.ru/project/22-13-20031>.

Acknowledgements

Research were partially conducted at core facility "Structure, mechanical and physical properties of materials".

ABSTRACT

Introduction. Manufacturing processes, to one degree or another, are associated with the metal waste production in the form of metal chips. The development of technologies for recycling of waste from mechanical facilities is a popular solution both from the resource saving and from an environmental points of view. Among many traditional approaches to the problem of recycling metal chips, the most interesting may be the method of using chips as one of the components in a powder material. **The aim of this work** is to analyze the possibility of using metalworking wastes from steel 45 (metal chips) in powder compositions based on titanium and aluminum not only as a source of iron, but also as a possible source of Fe_2O_3 oxide. Attention to the oxide was paid in terms of initiating reduction reactions in the powder mixture based on titanium and aluminum with the formation of the Al_2O_3 oxide phase to obtain a metal matrix composite. **Research methods:** steel chips after processing workpieces from steel 45 were additionally oxidized in water and crushed in a vibrating mill to an average particle size of 300 μm for use in powder compositions with titanium and aluminum powders. Grinded and oxidized chips were mixed with titanium and aluminum powders in various proportions in order to study its interaction with these powder components. The obtained mixtures were pressed in the form of cylindrical samples and sintered in a vacuum furnace at a temperature of 1,000 °C. The phase composition and microstructure were studied using an XRD-6000 X-ray diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ – radiation and an AXIOVERT-200MAT optical microscope. **Results and discussions.** It is shown that after milling without coolant, steel 45 chips did not accumulate a noticeable amount of iron oxides, which required additional oxidizing procedures. The interaction of grinded oxidized chips with the components of powder mixtures is considered, and its effect on volumetric changes in compacts and structure formation of metal-matrix composites is shown. The results of optical metallography and X-ray diffraction analysis (XRD) of sintered powder compositions using oxidized ground chips of steel 45 made it possible to evaluate the ongoing processes of structure formation depending on the combination of interacting components, its mutual influence, and the prospects for obtaining composites with a dispersed oxide phase.

For citation: Korosteleva E.N., Nikolaev I.O., Korzhova V.V. Features of the structure formation of sintered powder materials using waste metal processing of steel workpieces. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2022, vol. 24, no. 4, pp. 192–205. DOI: 10.17212/1994-6309-2022-24.4-192-205. (In Russian).

References

1. D'yakonov O.M. Kompleksnaya pererabotka struzhki i metallosoderzhashchikh shlamov [Integrated processing of chips and metal-containing sludge]. Minsk, Tekhnologiya Publ., 2012. 262 p.
2. D'yakonov O.M. Issledovanie fiziko-khimicheskikh i mekhanicheskikh svoystv stal'noi i chugunnoi struzhki [Investigation of physicochemical and mechanical characteristics of steel and cast iron chips]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry Production and Metallurgy*, 2009, no. 4 (53), pp. 161–173.

* Corresponding author

Korosteleva Elena N., Ph.D. (Engineering), Associate Professor
 Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS,
 2/4 Prospekt Akademicheskii,
 634055, Tomsk, Russian Federation
Tel.: 8 (382) 2-286-962, **e-mail:** elenak@ispms.ru

3. D'yakonov O.M. Poluchenie metallurgicheskikh briketov na osnove struzhko-poroshkovykh kompozitsii goryachim pressovaniem [Production of metallurgical briquettes on the basis of chips-powder compositions by hot press molding]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry Production and Metallurgy*, 2011, no. 4 (63), pp. 129–137.
4. Rovin S.L., Rovin L.E., Zayac T.M., Valickaya O.M. Pererabotka struzhki chernykh metallov [Processing of ferrous metal shavings]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry Production and Metallurgy*, 2017, no. 4 (89), pp. 94–101.
5. Rovin S.L., Kalinichenko A.S., Rovin L.E. Vozvrashchenie dispersnykh metallootkhodov v proizvodstvo [The return of the dispersed metal waste into production]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry Production and Metallurgy*, 2019, no. 1, pp. 45–48.
6. Rovin S.L., Valitskaya O.M. Teplovaya obrabotka chugunnoi struzhki [Heat treatment of cast iron shavings]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry Production and Metallurgy*, 2007, no. 3, pp. 86–89.
7. Loginov Yu.N., Zagirov N.N., Ivanov E.V. Otsenka urovnya uprochneniya struzhki iz alyuminievogo splava, prednaznacheno dlya posleduyushchei obrabotki davleniem [Evaluation of the level of hardening of aluminum alloy chips intended for subsequent pressure treatment]. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2021, vol. 23, no. 1, pp. 45–55. DOI: 10.17212/1994-6309-2021-23.1-45-55.
8. Kukui D.M., Emel'yanovich I.V., Petrovskii V.P., Rovin L.E., Rovin S.L. Opyt utilizatsii metallicheskoi struzhki [Experience of utilization of metal chipping]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry Production and Metallurgy*, 2009, no. 1, pp. 47–50.
9. Yatsenko I.V., Samboruk A.R., Kuznets E.A. Poluchenie kompozita TiS + Al₂O₃ + AlFe iz granulirovannoi shikhty metodom SVS [Production of TiC + Al₂O₃ + AlFe composite from granulated batch by using SHS]. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii = Modern Materials, Equipment and Technologies*, 2016, no. 3 (6), pp. 149–153.
10. Musa C., Licheri R., Locci A.M., Orru R., Cao G., Rodriguez M.A., Jaworska L. Energy efficiency during conventional and novel sintering processes: the case of Ti–Al₂O₃–TiC composites. *Journal of Cleaner Production*, 2009, vol. 17, pp. 877–882.
11. Okovity V.A., Panteleenko F.I., Talako T.L., Panteleenko A.F. Tekhnologiya polucheniya kompozitsionnogo materiala na osnove mnogofunktsional'noi oksidnoi keramiki [The technology of producing a composite material based on a multifunctional oxide ceramics]. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2015, no. 2 (67), pp. 39–45. DOI: 10.17212/1994-6309-2015-2-39-45.
12. Moses O.A., Edmond C.T., Precious T.T., Sipho L.S., Ranti O.S., Apata O.P. Dispersion characteristics, microstructural evolution and sintering behaviour of Al₂O₃–Ti6Al4V composites fabricated by spark plasma sintering. *Materials Today: Proceedings*, 2019, vol. 18, pt. 7, pp. 3791–3797. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.07.317.
13. Oke S.R., Falodun O.E., Motsa B.G., Ige O.O., Olubambi P.A. Spark plasma sintering of Al–Ti–Al₂O₃ composite. *Materials Today: Proceedings*, 2019, vol. 18, pt. 7, pp. 3946–3951. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.07.335.
14. Matsugi K., Kuramoto H., Hatayama T., Yanagisawa O. Temperature distribution at steady state under constant current discharge in spark sintering process of Ti and Al₂O₃ powders. *Journal of Materials Processing Technology*, 2004, vol. 146, pp. 274–281. DOI: 10.1016/S0924-0136(02)01039-7.
15. Pugacheva N.B., Nikolin Yu.V., Bykova T.M., Senaeva E.I. Vliyanie khimicheskogo sostava matritsy na strukturu i svoystva monolitnykh SVS-kompozitov [Influence of the chemical composition of the matrix on the structure and properties of monolithic SHS composites]. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2021, vol. 23, no. 3, pp. 124–138. DOI: 10.17212/1994-6309-2021-23.3-124-138.
16. Sharifitabar M., Khaki J.V., Sabzevar M.H. Fabrication of Fe–TiC–Al₂O₃ composites on the surface of steel using a TiO₂–Al–C–Fe combustion reaction induced by gas tungsten arc cladding. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2016, vol. 23, no. 2, pp. 193–204.
17. Bayraktar E., Katundi D. Development of a new aluminium matrix composite reinforced with iron oxide (Fe₃O₄). *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2010, vol. 38, no. 1, pp. 7–14.
18. Dadbakhsh S., Hao L. In situ formation of particle reinforced Al matrix composite by selective laser melting of Al/Fe₂O₃ powder mixture. *Advanced Engineering Materials*, 2012, vol. 14, no. 1–2, pp. 45–48. DOI: 10.1002/adem.201100151.
19. Bataev I.A., Lazurenko D.V., Golkovski M.G., Laptev I.S., Chakin I.K., Ivanchik I.S. Poverkhnostnoe legirovanie titana alyuminiem s ispol'zovaniem metoda vnevakuumnoi elektronno-luchevoi naplavki poroshkovykh smesei [Surface alloying of titanium with aluminium by non-vacuum electron beam cladding of powder mixtures]. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2017, no. 1 (74), pp. 51–60.

20. Skolaková A., Salvetr P., Leitner J., Lovasi T., Novak P. Formation of phases in reactively sintered TiAl_3 alloy. *Molecules*, 2020, vol. 25, p. 1912. DOI: 10.3390/molecules25081912.

21. Filimonov V.Yu., Loginova M.V. Formirovanie fazovogo sostava v sisteme Ti-3Al na etape vtorichnogo strukturoobrazovaniya pri sinteze v rezhime teplovogo vzryva [Formation of phase structure in the system Ti-3Al at the stage of secondary structurization at synthesis in the mode of thermal explosion]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta = Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2007, vol. 311, no. 2, pp. 116–119. (In Russian).

22. Skolakova A., Leitner J., Salvetr P., Novak P., Deduytsche D., Kopecek J., Detavernier C., Vojtech D. Kinetic and thermodynamic description of intermediary phases formation in Ti-Al system during reactive sintering. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, vol. 230, pp. 122–130. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.03.062.

23. Dudina D.V. Elektroiskrovoe spekanie smesei metallicheskih poroshkov i kompozitov s metallicheskimy matritsami: osobennosti formirovaniya struktury i svoystva spechennykh materialov [Spark Plasma Sintering of the mixtures of metallic powders and metal matrix composites: peculiarities of the structure formation and properties of the sintered materials]. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2017, no. 2 (75), pp. 45–54. DOI: 10.17212/1994-6309-2017-2-45-54.

24. Kostov A., Friedrich B., Živković D. Thermodynamic calculations in alloys Ti-Al, Ti-Fe, Al-Fe and Ti-Al-Fe. *Journal of Mining and Metallurgy*, 2008, vol. 44 B, pp. 49–61. DOI: 10.2298/jmmb0801049k.

25. Lyakishev N.P., ed. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem*. V 3 t. T. 1 [State diagrams of binary metallic systems. In 3 vols. Vol. 1]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1996. 992 p.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2022 The Authors. Published by Novosibirsk State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).