

ПОЛУЧЕНИЕ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТАЛЕЙ

Микропорошоктонгон металдын эритмелери аморфтук атомдык-аралашкан структура менен никелденген болотту трибутилфосфаттын ичинде электроучкун иштетүү менен пайда болошу белгилүү. Кристаллизациялык отжиг кылуу менен $(Fe-Ni)_3P$, $(Fe-Ni)_2P$ фазалар жана никел менен көмүртек темирде эриткен каттуу куймалар алынат.

Установлено, что при электроэрозионной обработке среднелегированной никелевой стали в трибутилфосфате происходит образование микропорошковых металлических сплавов с полностью аморфной атомно-разупорядоченной структурой. При кристаллизационном отжиге образуются фазы $(Fe-Ni)_3P$ и $(Fe-Ni)_2P$ и твердые растворы никеля и углерода в железе без образования эвтектики.

It was estimated, that micropowdered metallic alloys with amorphous completely atom-disordered structure are formed by electrospark machining of mid-alloyed nickel steel in tribytilphosphate. Under the crystallization heating there are obtained $(Fe-Ni)_3P$, $(Fe-Ni)_2P$ phases and solid solution of nickel and carbon in iron without eutectic formation.

Ранее нами в работах /1-2/ на примере железа и никеля было установлено, что при электроэрозионной обработке чистых металлов в среде трибутилфосфата происходит образование чистых безкислородных аморфных сплавов типа Me-P-C, которые при термической обработке кристаллизуются с образованием относительно легкоплавких эвтектик: тройной - стаедита $\alpha-Fe-Fe_3P-Fe_3C$ и двойной Ni-Ni₃P.

Поиск новых технологий переработки металлических отходов является актуальнейшей задачей в связи тем, что металлофонд разноразных отходов в среднем составляет 8 миллиардов тонн, которые для полноценной утилизации с производством качественной продукции требуют сортировки и различных технологических схем обработки.

Целью данной работы являлось рассмотреть возможность применения выше указанной электроэрозионной технологии для переработки отходов среднелегированных промышленных сталей с получением более ценных для практического применения продуктов и выяснение влияния примесей в исходной стали на свойства, структуру и чистоту получаемых сплавов.

Процесс электроэрозионной переработки стали производился на двухэлектродной установке лабораторного типа с генератором электрических импульсов на базе тиристора ТЧ-100 с частотой следования импульсов 50 Гц, ёмкости разрядного контура 4 мкФ, питающем напряжении 220 В и рабочем напряжении пробоя 100-180 В. В качестве исходных реагентов использовались: трибутилфосфат (ТБФ) марки "ч" и среднелегированная хладостойкая никельсодержащая сталь марки ОбН6 состава: С-0,06%, Si-0.20%, Mn-0.40%, Ni -5,0%, имеющую ферритно-мартенситную структуру. Порошки синтезированных сплавов отделялись от жидкой среды центрифугированием и промывались спиртом и окончательно четыреххлористым углеродом. Деление на фракции проводилось седиментационным методом.

Качественный и полуколичественный элементный состав фракций определялся с помощью спектрального анализа на спектрографе ДФС-8. Химический количественный анализ образцов сплавов осуществлялся согласно методикам /3-6/ : железо определялось

титрометрически сульфосалицилатным методом, никель – весовым диметилглиоксиматным методом, фосфор - весовым молибдатным методом, углерод - весовым способом по CO₂ "мокрым" окислением сплава хромовой смесью.

Исследование морфологии и микроструктуры частиц и шлифов частиц проводилось с металлографического микроскопа МИМ-7В.

Рентгенофазовый анализ по методу порошка проводился на рентгеновском аппарате ДРОН-3 (CoK α излучение). Для визуализации и обработки спектров отсканированных дифрактометрических диаграммных лент использовалась программа SciDAVis 0.2.4. Идентификация кристаллических фаз осуществлялась с помощью кристаллографических баз данных PDF-2 (1997), COD Inorganics (2013) и работы [7]. Кристаллизационный отжиг образцов полученных порошкообразных сплавов проводился в свободно-насыпной форме в корундовых кюветах в токе сухого аргона термообработкой по схеме: медленный нагрев в течение часа до температуры 850-900°C, выдержка при данной температуре 2 часа и быстрое охлаждение до комнатной температуры снятием нагрева примерно за 20-30 минут. Такой режим термообработки был выбран во избежание процессов гомогенизации и рекристаллизации сплавов.

Получены следующие результаты: Тонкодисперсная фракция частиц, формируемая преимущественно за счет конденсационного механизма в результате испарения металла в плазменном канале в основной фазе протекания искрового разряда, представлена сферическими частицами с разбросом дисперсности от 0,4 мкм до 3 мкм образующие аморфные конгломераты со значительным преобладанием частиц субмикронных и микронных в среднем порядка 0,6-1 мкм (Рис.1а). Спектральный и химический анализы не выявили изменения соотношения элементов: Fe, Mn, Si в данной фракции порошка в сравнении с исходной сталью. Это свидетельствует о том, что плавление микроучастков и испарение материалов электродов в послепробойной стадии протекания искрового разряда происходит равномерно. Степень фосфидизации составила 15,5%, а степень науглероживания не более 1,5 %.

Крупнодисперсная фракция частиц, формируемая преимущественно за счет диспергационного механизма в результате распыления расплава металла из электроэрозионных лунок на поверхности контактирующих электродов под действием пондемоторных сил и кавитации за счет схлопывания газового пузыря в заключительной фазе протекания искрового разряда, представлена сферическими частицами. Максимальный размер частиц крупной фракции составляет 35 мкм, в основном – 3-10 мкм (Рис.1б). Степень фосфидизации крупнодисперсной фракции составляет 2,8%. Таким образом, никелевая сталь более устойчива к фосфидизации по сравнению с чистым железом и никелем.

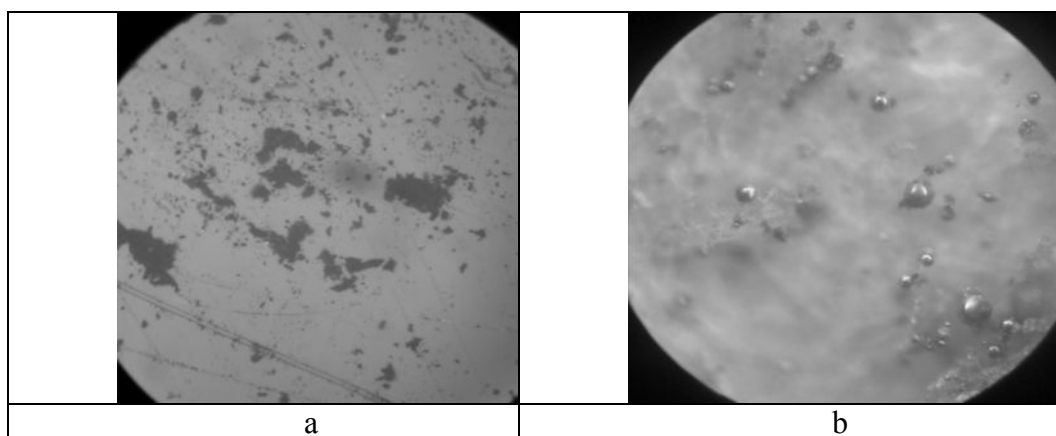


Рис.1 Микрофотографии мелкодисперсной (а) и крупной фракций (b)

Полученный микропорошковый сплав полностью аморфен согласно рентгенструктурному анализу - дифрактограмма характеризуется отсутствием дифракционных пиков, даже диффузных, что свидетельствует о полностью атомно разупорядоченной структуре полученного сплава железа (Рис.2).

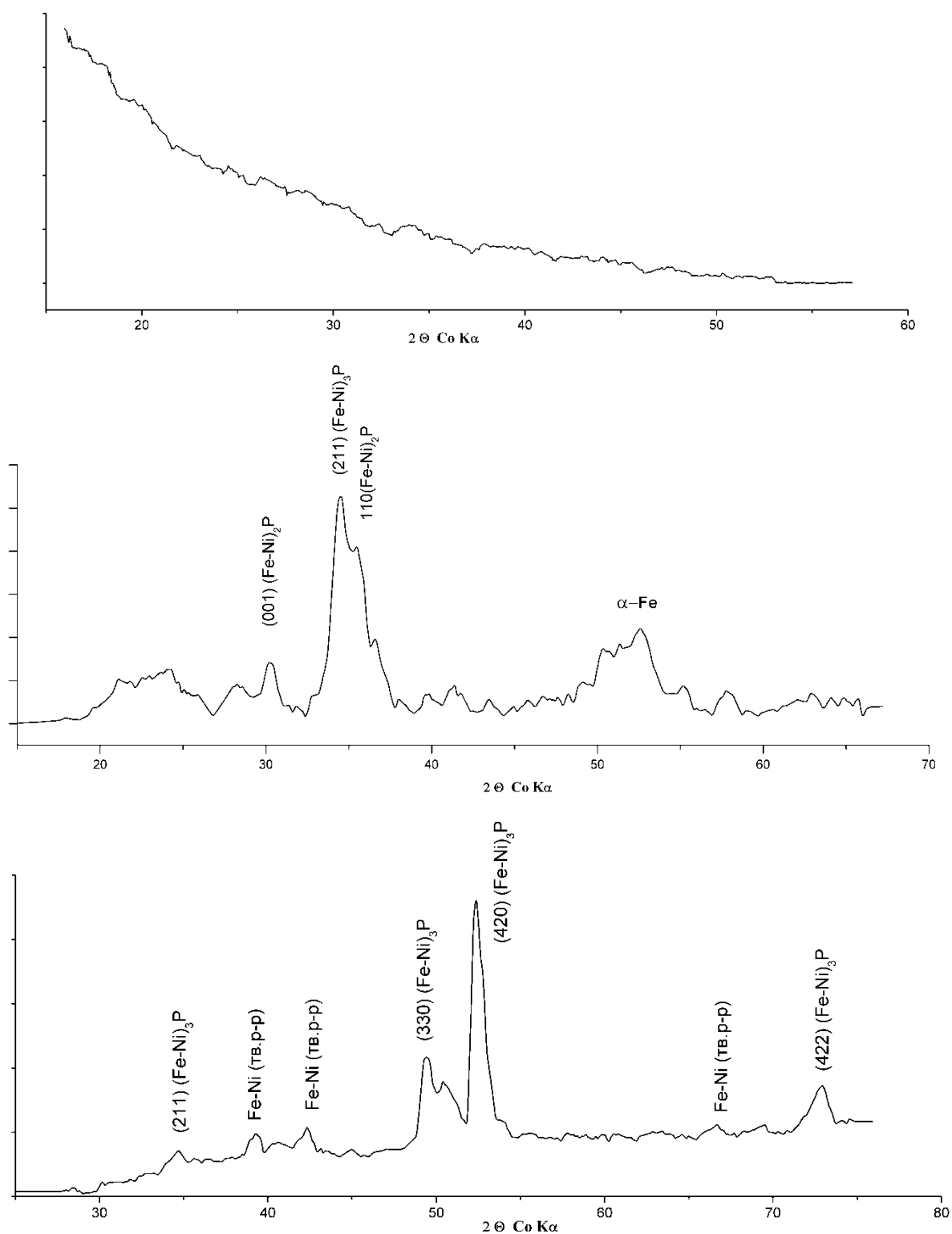


Рис.2 Дифрактограммы порошков- сверху вниз: общая, термообработанных мелкой и крупной фракций частиц.

Обнаружено, что конденсационная мелкая фракция Fe-Ni-P-C сплава практически сохраняет аморфизированную структуру при отжиге при довольно высоких температурах

отжига 850-900°C, на что указывают широкие диффузные пики на спектре. Сплав получается трехфазным и состоит из твердых растворов никеля и углерода в α -Fe, и фосфидных фаз $(\text{Fe-Ni})_3\text{P}$ и $(\text{Fe-Ni})_2\text{P}$. Никель изоморфно замещает часть железа в фосфидах. Это отличает его от аморфного Fe-P-C сплава полученного в работе /1/ из чистого железа ферритной структуры, который кристаллизуется с образованием только Fe_3P фазы и α -Fe. Полученный сплав не плавится до температуры 1250°C, что свидетельствует об отсутствии эвтектики.

Крупная фракция кристаллизуется с образованием фаз Fe-Ni твердого раствора и фосфида $(\text{Fe-Ni})_3\text{P}$ и тоже не проявляет образование легкоплавкой эвтектики.

Полученные при термообработке кристаллические фазы несколько отличаются по параметрам кристаллических решеток от классических фосфидных фаз Fe_3P и Fe_2P , а также метеоритных фосфидов - шрейберзита $(\text{Fe}_{0,64}\text{Ni}_{0,36})_3\text{P}$, рабдита $(\text{Fe}_{0,52}\text{Ni}_{0,48})_3\text{P}$; и барринжерита $(\text{Fe,Ni})_2\text{P}$ /8/.

Все фракции частиц не подвергаются сплавлению при термической обработке вплоть до 1250°C, что обусловлено нарушением эвтектики за счет образования смешанных твердых растворов никеля и углерода в феррите и фосфидах железа с частичным замещением никелем, а также, возможно, примесями марганца и кремния которые затрудняют тепловую диффузию атомов для образования упорядоченной структуры дальнего порядка за счет образования более плотной упаковки ввиду различного размера атомов.

Выше изложенные экспериментальные данные представляют научный и практический интерес в перспективе получения объемно-аморфизируемых сплавов /9/ на основе электроэрозионных микропорошковых сплавов железа путем электровзрывного компактирования или методом сдвиговой деформации под давлением.

Список литературы

1. Дильдаев Н.С. Исследование химических свойств аморфных Fe-P-C сплавов, полученных электроэрозионным способом//Известия НАН КР.-2005.- №4.-с. 49-53
2. Патент №760 (KG) Способ получения фосфористых сплавов никеля //Дильдаев Н.С., Виноградов В.В.; Опубликовано 31.01.2005.- Бюл.№3.- 10 с.
3. И.П.Алимарин, Б.И.Фрид Количественный микрохимический анализ минералов и руд.-М., Госхимиздат, 1961.-399 С.
4. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии.-М.: Химия, 1984.-432 С.
5. Э.Аликеева, В.А.Ершова, Э.С.Иодова и др. Методы анализа при контроле производства фосфора и фосфорной кислоты.-Л.,Наука, 1968.-126 С.
6. П.Я.Яковлев, Е.Ф.Яковлева, А.И.Оржеховская Определение углерода в металлах.-М.: Металлургия, 1972.-288 С.
7. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов.-М.: Гос.изд. физ-мат. лит., 1961.- сс.
8. Ларионов М.Ю. Мессбауэровская спектроскопия с высоким скоростным разрешением кристаллов фосфидов $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$ из метеорита Сихотэ-Алинь// Диссерт. канд. физ-мат.наук.- Екатеринбург, 2012.- 117 с.
9. Ковнеристый Ю. К. Объемно-аморфизирующиеся металлические сплавы.- М.:Наука, 1999.-80с.