

УДК 621.762

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩЕГО ПОРОШКА ЖЕЛЕЗА И СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2013 г. **Г. Г. Залазинский, Т. Л. Щенникова, А. Г. Залазинский, А. П. Поляков**

Институт металлургии (ИМЕТ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Институт машиноведения (ИМАШ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Г. Г. Залазинский – докт. техн. наук, гл. науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН (620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101).

Тел.: (343) 267-89-06. E-mail: zalaz45@mail.ru.

Т. Л. Щенникова – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН. E-mail: tatleon@mail.ru.**А. Г. Залазинский** – докт. техн. наук, зав. лабораторией ИМАШ УрО РАН (620219, г. Екатеринбург, ГСП-207, ул. Комсомольская, 34).

Тел.: (343) 374-50-51. E-mail: zal@imach.uran.ru.

А. П. Поляков – докт. техн. наук, доцент, вед. науч. сотр. ИМАШ УрО РАН. Тел.: (343) 374-50-51. E-mail: pap@imach.uran.ru.

Рассмотрены физико-химические особенности взаимодействия железуглеродистого расплава, содержащего ванадий, с энергоносителем методом термодинамического моделирования, а также восстановления и обезуглероживания порошка-сырца в среде водорода. Приведены структура и свойства прутков, полученных из железного ванадийсодержащего порошка. Для сравнения представлены характеристики прутков, изготовленных на основе железного порошка из углеродистого полупродукта и чистого по примесям порошка, полученного карбонильным методом. Сделан вывод о целесообразности получения прутковых материалов непосредственно из порошка, минуя стадии прессования и спекания.

Ключевые слова: порошок железный, термодинамическое моделирование, диспергирование, восстановление, прутки, свойства.

Physical and chemical features of interaction of vanadium containing iron-carbon melt with the energy carrier by the thermodynamic modeling method as well as reduction and decarbonizing of green compacts in the hydrogen atmosphere have been considered. The structure and properties of bars produced from vanadium-containing iron powder are given. The characteristics of the bars manufactured on the basis of carbonaceous semi-product iron powder and pure uncontaminated powder produced by the carbonyl technique are presented for comparison. A conclusion is drawn on the expediency of bar material preparation directly from powder while omitting the compaction and sintering stages.

Key words: iron powder, thermodynamic modeling, grinding, reduction, bar, properties.

Особенность порошковой металлургии состоит в многоступенчатости и многовариантности технологических операций. В зависимости от требований конечного продукта меняются параметры процессов и способы их реализации.

Диспергирование расплавов – один из наиболее часто применяемых методов получения порошков. К основным его операциям относятся: подготовка сырья к плавке; плавление металла и доводка его по химическому составу до заданного; собственно диспергирование металла [1].

Широкое использование процесса распыления расплавов потоком энергоносителя обусловлено возможностью регулирования среднего размера частиц от 50 до 3000 мкм и варьирования их формы от сферической до губчатой, а также получения таких свойств порошков, как насыпная плотность, текучесть, уплотняемость, в широких пределах значений. При этом важными экономическими составляющими являются высокая производительность и сравнительно небольшие энергетические затраты на процесс диспергирования. Заклю-

чительный этап получения порошка состоит в восстановлении порошка-сырца в водороде.

Эксперименты по диспергированию проводили на установке, включающей индукционную печь, форсуночный узел, металлоприемник, камеру распыления, узел разгрузки порошка [2]. Камера распыления (заполняется водой для охлаждения порошка) имеет цилиндрическую и конусную части, рукав для отвода образующихся газов, соединенный с циклоном, и двухходовой кран в донной части для выпуска распыленного порошка-сырца. Слив металла из печи в металлоприемник осуществляли без промежуточного желоба для снижения потерь металла и тепла. При распылении расплавов воздухом использовали узел со щелевыми форсунками в виде сопел Лавала.

В области диспергирования расплава кроме физико-механического взаимодействия струи металла с энергоносителем, приводящего к образованию капель различных размеров, имеют место и сложные физико-химические превращения, сопровождающиеся изменением состава поверхностного слоя капель,

что приводит к изменению их тепловых и физических характеристик. Прямое изучение этих процессов затруднено по техническим причинам. Обычно в таких случаях исследуются исходный расплав и закристаллизовавшиеся в результате его распыления частицы. В работе [3] была показана возможность качественной оценки протекающих при диспергировании реакций методом термодинамического моделирования (ТМ). Установлено, что выбранные допущения позволяют прогнозировать состав поверхностного слоя частиц и его ядра.

Представляло интерес оценить влияние введения в систему Fe–C ванадия в количестве 0,1, 0,45 и 1,0 мас.%. Установлено, что при распылении расплавов воздухом в воду в системе состава, мас. %: 34,83 Fe, 15,09 O₂, 49,69 N₂, 0,35 C, 0,036 V (0,1 мас. % в исходном сырье) – при температуре выше 1500 К ванадий может переходить в газовую фазу в виде своих оксидов, при $T \leq 1500$ К устойчивым соединением в конденсированной фазе является V₂O₄. С увеличением содержания ванадия в металле до 0,45 и 1,0 мас. % повышается вероятность его обнаружения в поверхностном слое частиц, распыленных при $T = 1600$ К. В газовой фазе ванадий может находиться преимущественно в виде оксидов VO₂ и V₄O₈, причем относительная доля V₄O₈ уменьшается с понижением доли ванадия в расплаве.

При повышенном содержании углерода в расплаве (4,5 %) введение в систему ванадия (0,1 мас. %) увеличивает вероятность его нахождения в оболочке частиц до более высокой температуры (1700 К по сравнению с 1500 К для 1 % C) за счет образования V₂O₃ в конденсированной фазе при этой и более низких температурах.

В закристаллизовавшихся частицах, сформированных диспергированием ванадиевого чугуна воздухом при среднем содержании ванадия в порошке 0,45 мас. %, его доля во фракции менее 50 мкм, полученной измельчением оксидной оболочки порошка-сырца и отсевом, находится на уровне 0,8–1,1 мас. %.

При описании физико-химических превращений в процессе восстановления порошка-сырца состава, мас. %: 2,8–3,0 C, 0,1–0,3 Si, 0,3–0,5 Mn, 0,6–0,62 V, $\geq 0,03$ P, $\geq 0,02$ S, 0,06–0,08 Cr, 6,0–6,5 O₂, ост. Fe – рассматривали систему в целом, а не окисленный поверхностный слой [2]. Это связано с тем, что время выдержки металла при $T = 1000\div 1300$ К составляет не менее 2 ч и термодинамическое равновесие, или близкое к нему состояние, между металлом и газом должно установиться.

Расчеты проведены для порошка-сырца, полученного диспергированием воздухом в воду железистоуглеродистого расплава, содержащего ванадий,

хром, марганец, кремний. Состав рабочего тела рассчитан из химического состава порошка-сырца и условия, что содержание водорода соответствует 8-кратному от стехиометрии реакции взаимодействия кислорода в порошке-сырце с водородом-восстановителем.

Результаты ТМ восстановления в водороде показывают, что равновесное содержание H₂ в газовой фазе увеличивается, а CO – уменьшается с учетом образовавшихся твердых растворов (парциальное давление CO₂ составляет 10⁻⁶–10⁻⁷ МПа). Оксид ванадия в окисленной оболочке частицы в процессе восстановления порошка-сырца в водороде не восстанавливается в изучаемом интервале температур, при обезуглероживании ядра частицы ванадий образует твердый раствор с железом.

Исследования кинетики обезуглероживания и восстановления проведены в интервале температур 1070–1300 К. Показано (рис. 1) изменение содержания оксида углерода и влаги во времени при отжиге в водороде. Содержание диоксида углерода в концентрациях менее 0,1 г/м³ наблюдается в течение 1–3 мин отжига, метан в составе отходящих газов не обнаружен. Видно (см. рис. 1, а), что повышение температуры отжига сдвигает максимум на кривых

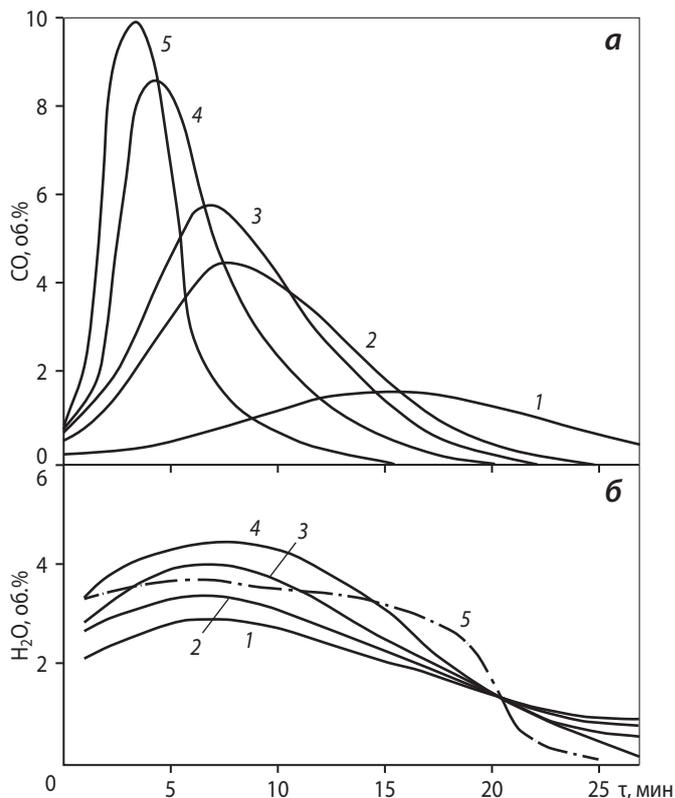


Рис. 1. Изменение содержания оксида углерода (а) и влаги (б) при отжиге порошка-сырца в водороде T, K : 1 – 1070, 2 – 1150, 3 – 1200, 4 – 1250, 5 – 1300

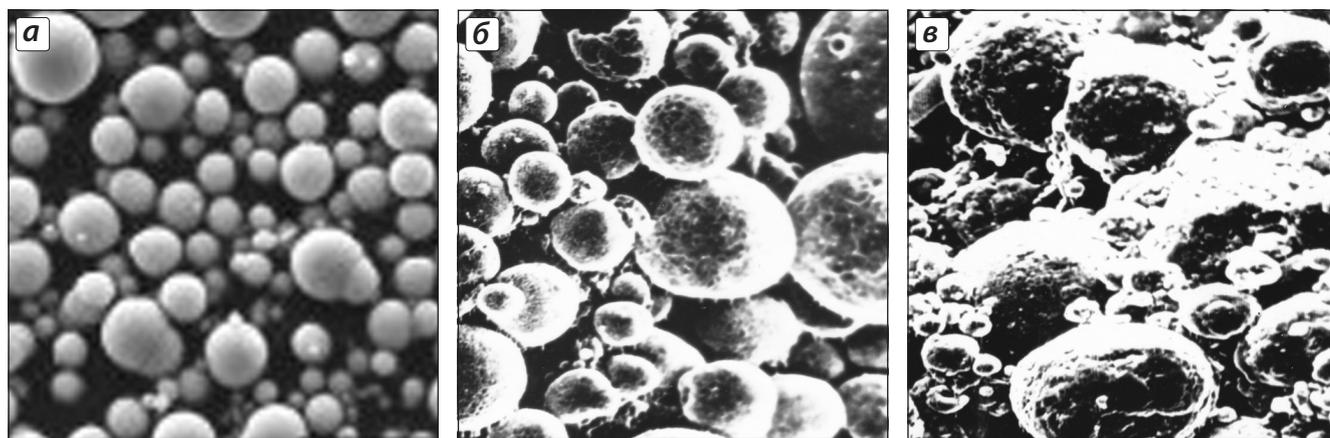


Рис. 2. Морфология порошков железа – карбонильного (а), распыленных воздухом ПЖР (б) и ПРЖФ (в)

Увеличение – 150[×] (а) и 250[×] (б, в)

выделения СО. Это свидетельствует о более быстром прогреве порошка до температуры, соответствующей началу обезуглероживания. Максимум на кривых влагосодержания (см. рис. 1, б) практически не сдвигается во времени, но количество удаленного кислорода в газовую фазу в виде H₂O в этом случае растет в интервале $T = 1070 \div 1250$ К. При $T = 1300$ К максимум снижается и более растянут во времени – это объясняется спеканием восстановленного порошка, замедлением подвода водорода к зоне реакции и отвода от нее паров воды. Сдвиг максимума на кривых СО обусловлен относительной независимостью процессов восстановления и обезуглероживания и свидетельствует об их пространственной разделенности. Процесс обезуглероживания протекает на границе «ядро–оболочка», а процесс восстановления железа из оксидов – на границе «оболочка–газ».

При изготовлении порошковых материалов существенную роль играют характер и последовательность операций термомеханической обработки, что во многом определяет структуру и свойства готовой продукции. Рассмотрим следующую достаточно типичную схему: порошок–прессовка–спечен-

ное порошковое изделие–термообработка–деталь. Очевидно, что каждая последующая операция формирует структуру и свойства с учетом влияния изменений, внесенных на предшествующих этапах. Значимость каждого этапа различна, и, следовательно, оценка степени влияния каждого фактора (операции) позволяет оптимизировать параметры технологического процесса в целом.

Известно также, что свойства исходных материалов в существенной мере определяются химическим составом и ресурсом пластичности составляющих компонентов. Каждый природный материал несет в себе определенную долю примесей, избавиться от которых практически невозможно и не всегда целесообразно. При этом существенным является как количество примесей, так и их качественный состав.

Были исследованы три типа порошков, близких по фракционному составу и форме частиц, но различающихся по наличию примесей и малых добавок легирующих элементов (рис. 2). В качестве наиболее чистого по примесям железного порошка выбран порошок, полученный карбонильным методом. Исходные свойства порошков (усредненные значения по каждой группе) приведены в табл. 1.

Таблица 1. Свойства исходных порошков

Образец	Порошок железа (марка)	Метод получения порошка	Примеси, мас.%					Насыпная плотность, г/см ³	Текучность, с/50 г	Размер фракций, мкм
			C	V	Mn	Si	O ₂			
1	Карбонильный	Разложение карбониллов	≥ 0,03	–	≥ 0,035	≥ 0,05	≥ 0,3	2,76	40,4	+200–400
2	Полученный из углеродистого полупродукта (ПЖР)	Распыление воздухом, восстановление в H ₂	0,01	0,08	0,40	0,15	0,5	2,79	33,9	+200–400
3			0,01	0,6	0,40	0,25	0,5	2,91	23,3	–200
4	Ванадийсодержащий (ПРЖФ)	То же	0,01	0,6	0,40	0,25	0,5	3,12	20,1	–200

Была выполнена оценка влияния условий термомеханической обработки на формирование структуры и свойств проволочных заготовок (прутков).

На первом этапе проводили исследования на порошке из карбонильного железа без примесных добавок. Исходный порошок брикетировали односторонним прессованием в твердосплавной пресс-форме на размер $10 \times 8 \times 55$ мм при комнатной температуре и давлении 700 МПа. Часть полученных брикетов (прессовок) спекали в вакууме при $T = 1470$ К в течение 2 ч. Затем заготовки-брикеты выдавливали на пруток $\varnothing 3,2$ мм при следующих условиях: заготовку перед выдавливанием нагревали в муфельной печи до $T = 870 \div 920$ К; пресс-оснастку нагревали до $T = 620 \div 670$ К. Указанные температуры выбраны с учетом возможности нагрева заготовок в печах без защитной атмосферы с минимальным поглощением газов из атмосферы. В качестве смазки использовали стеарат алюминия. Структуру прутков изучали как непосредственно после экструзии, так и после дополнительного отжига в вакууме в течение 1 ч при $T = 970$ К.

Анализируя структуру прутков, можно отметить следующее:

- спеченные и неспеченные прессовки состоят из частиц, формой и размерами мало отличающихся от исходных;

- прутки до отжига состоят из частиц, сравнимых по размерам, хотя форма их после спекания немного меняется, но после отжига видны уже зерна гораздо меньшего размера, особенно для прутка из неспеченного материала.

Структуры прутков из неспеченного материала более благоприятны с точки зрения прочностных свойств заготовки, чем те, что получены на прутке из спеченной прессовки. Очевидно, что образовавшиеся при спекании дополнительные межзеренные связи недостаточно сильные, чтобы сохранить структуру после отжига, тем не менее они затрудняют процесс декогезии межчастич-

ных границ при выдавливании. Поэтому нельзя однозначно утверждать, что в данном случае спекание прессовок перед выдавливанием на пруток является необходимым элементом технологической цепочки.

Дальнейшие исследования были выполнены на порошках, полученных из углеродистого полупродукта (ПЖР). Как видно из табл. 1, две партии этого порошка отличались размером исходных частиц и насыпной плотностью. Прутки изготавливали при тех же условиях, что и ранее.

На порошке, полученном из ванадийсодержащего чугуна (ПРЖФ), дополнительно опробовали способ создания проволочной заготовки непосредственно из порошка, минуя стадии прессования и спекания. Такие эксперименты были выполнены по следующим соображениям. Необходимость брикетирования обусловлена в основном практическими аспектами процессов спекания и выдавливания порошковой заготовки. Однако ранее показано, что при спекании исходная форма частиц меняется мало, так же как и их размеры [4]. Структура прутков определяется в основном только на последних этапах: при выдавливании – за счет большой степени редукации – и при последующем отжиге, когда термомеханические условия процесса таковы, что легко разрушают межчастичные (межзеренные) связи, образовавшиеся после брикетирования и спекания.

На полученных прутках определяли предел прочности ($\sigma_{изг}$) – испытания на изгиб выполнялись на стандартном оборудовании, состоящем из гибочного пуансона и опорной плиты с расстоянием между опорами 40 мм, скорость движения пуансона не превышала 1 мм/мин. Наиболее интересные результаты приведены в табл. 2, где ρ_0 – плотность прессовки, ρ – плотность выдавленного прутка.

Прутки, изготовленные из ванадийсодержащего порошка, свойства которых даны в табл. 2, были получены непосредственно выдавливанием из порошка: образец 4 взят из передней части прутка, обра-

Таблица 2. Свойства порошковых материалов

Исходный порошок железа (марка)	Образец	Спекание	ρ_0 , г/см ³	ρ , г/см ³	$\sigma_{изг}$ МПа
Карбонильный	1	–	6,81	7,77	–
	1'	+	6,83	7,75	–
Из углеродистого полупродукта (ПЖР)	2	–	6,74	7,85	1098
	2'	–	6,91	7,76	1138
	3	+	6,90	7,68	1228
Ванадийсодержащий (ПРЖФ)	4	–	–	7,72	1442
	4'	–	–	7,72	1468

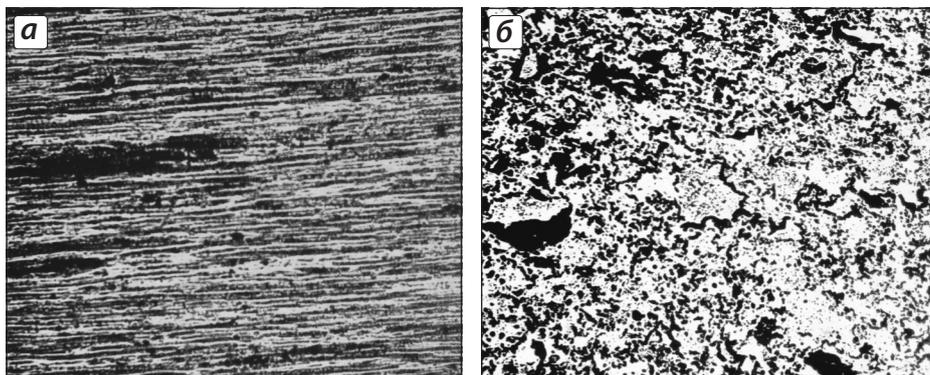


Рис. 3. Микроструктура прутков из порошка ПРЖФ (×500)

а – продольное сечение
б – поперечное

зец 4' – из области контакта (стыка) пресс-оснастки и очередной порции порошка, образующих при выдавливании твердофазное металлическое соединение. Для этих прутков (из порошка ПРЖФ) можно отметить: в продольном направлении – вытянутую текстуру с мелкими зернами без границ и включениями, а в поперечном сечении – мелкие сильнодеформированные зерна без границ и включений (рис. 3). При этом структуры поперечных сечений из средней части прутка и из стыковой практически идентичны. Иначе говоря, существенного нарушения структуры прутков на стыке пресс-оснастки и очередной засыпки порошка в процессе непрерывного выдавливания не происходит, что подтверждают и данные по величине $\sigma_{изг}$ в табл. 2. В целом именно для порошка из ванадийсодержащего чугуна получена наиболее благоприятная, с точки зрения прочности проволоочной заготовки, структура (см. табл. 2).

ВЫВОДЫ

1. В результате ТМ процесса диспергирования железоуглеродистого расплава с добавками ванадия проведена оценка его поведения при взаимодействии с воздухом.

2. При описании физико-химических взаимодействий процесса восстановительно-обезуглероживающего отжига порошка-сырца показано, что процесс обезуглероживания протекает на границе «ядро–оболочка», а восстановления из оксидов – на границе «оболочка–газ».

3. В результате исследований свойств прутков, полученных из порошка, прессовки и спеченного материала, установлено, что наиболее благоприятная структура и высокие свойства формируются на материале из порошка.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Урал-М» в рамках междисциплинарного проекта УрО РАН № 12-М-13-2028.

ЛИТЕРАТУРА

1. Акименко В. Б., Буланов В. Я., Залазинский Г. Г. и др. Состав, структура и свойства железных и легированных порошков. Екатеринбург: УИФ Наука, 1996.
2. Залазинский Г. Г., Щенникова Т. Л. Теоретические основы металлургии железных порошков. Екатеринбург: УрО РАН, 2004.
3. Залазинский Г. Г., Щенникова Т. Л., Моисеев Г. К. // Расплавы. 2001. № 2. С. 75.
4. Залазинский А. Г., Новоженев В. И., Поляков А. П. // Металлы. 2005. № 1. С. 104.