

НЕМЕТАЛЕВІ ВКРАПЛЕННЯ ВАЖКО ТОПКОГО ВОЛЬФРАМ-НІКЕЛЬ-ЗАЛІЗНОГО БРУХТУ

Запорізький національний технічний університет

Проведен анализ неметаллических включений в тугоплавком ломе системы «вольфрам-никель-железо» после длительного отжига. Установлено природу и проанализировано состав включений. Предложены рекомендации к дальнейшему использованию лома.

Проведено аналіз неметалевих вкраплень у важко топкому брухті системи «вольфрам-нікель-залізо» після довготривалого відпалювання. Встановлено природу та проаналізовано склад вкраплень. Запропоновано рекомендації щодо подальшого використання брухту.

The analysis of nonmetallic inclusion is conducted in the refractory crow-bar of the system «tungsten-nickel-iron» after the protracted annealing. Nature is set and composition of including is analysed. Recommendations are offered to the further use of crow-bar.

Вступ. Пошук нових джерел постачання легувальних елементів є одним з основних завдань сьогодення. Проте історично склалося, що Україна не має значної кількості руд кольорових металів, а попит на спеціальні сталі та сплави суттєво зростає. Водночас на металургійних підприємствах накопичені металеві відходи, що містять значну кількість значно коштовних елементів та можуть бути використані під час повторного перероблення. Одним із зазначених матеріалів є важко топкий брухт системи «вольфрам-нікель-залізо», щорічна утилізація якого у середньому складає 100 тисяч т [1,2].

Але майже всі вторинні матеріали мають забруднення і не можуть, без переробки, бути використанні для виготовлення високоякісних спеціальних сталей та сплавів, адже в процесі деформування матеріалів неметалеві вкраплення відіграють роль псевдо-пор, які «поглинають» лінії ковзання та слугують потужними концентраторами напружень, що може призвести до крихкого руйнування.

Для легування сталей застосовують феровольфрам, у якому кількість вольфраму коливається від 50 до 70 %, а вартість становить 650 грн./кг (ціни наведені на початок 2012 р.). У сплави на нікелевій основі вводять чистий вольфрам, оскільки до них висуваються значно вищі вимоги щодо кількості домішок та механічних властивостей, а ціна вольфраму становить 1300 грн./кг. Порівнюючи вартість вищезазначених матеріалів з ціною на важко топкий брухт (75 грн./кг), можна очікувати на суттєвий економічний ефект під час його використання для високо вольфрамових сталей та сплавів.

Постановка задачі. Метою даної роботи було виявлення неметалевих вкраплень, визначення їх природи та якісна оцінка забруднення брухту, якого в подальшому можна використовувати для виплавляння спеціальних матеріалів.

Матеріал і методика дослідження. Хімічний склад важко топкого брухту відповідав ТУ 48-19-54-91 та ТУ 48-19-28-82. Брухт відноситься до псевдо-сплавів, які одержують порошковою металургією за допомогою рідиннофазового спікання порошків. При цьому фаза, що виступає зв'язкою, розтоплюється та змочує порошинки

вольфраму. Від поверхневого натягу рідкої фази залежить кількість пор у виробі та щільність одержаного матеріалу.

Перед проведенням дослідження зразки відпалювали за температури 1000 °С впродовж 100 год. з метою одержання максимально можливих сегрегацій.

Аналіз неметалевих вкраплень та мікроструктури виконували на растровому електронному мікроскопі «РЕМ-106І», що оснащений системою енергодисперсійного аналізу, за прискорювальної напруги 20 кВ у вторинних електронах. Кількісний рентгеноспектральний мікроаналіз виконано порівнянням одержаних спектрограм з еталонними, які записані у базу комп'ютера від еталонних матеріалів. Точність детектування елементів спектрометром знаходилася на рівні 0,1 %.

Зразки перед випробуванням механічно шліфували, полірували та травили в реактивах Марбл (100 мл HCl , 20 г $CuSO_4$, 100 мл H_2O) та Мураками (10 г $NaOH$, 10 г $K_3[Fe(SN)_6]$, 100 мл H_2O) впродовж 5...8 с.

Результати дослідження та їх обговорення. Дослідження неметалевих вкраплень зазвичай виконується на нетравлених шліфах за невеликих збільшень, проте таке дослідження не дає змогу виявити візуально області, які чітко класифікуються як домішки (рис. 1). Проте на поверхні шліфа чітко розрізняються області зі структурними складовими навіть без травлення, що свідчить про значний перепад між мікротвердостями фаз шліфа. Така мікроструктура є типовою для всіх полів зору та мало чим відрізняється від літературних даних [3-5].

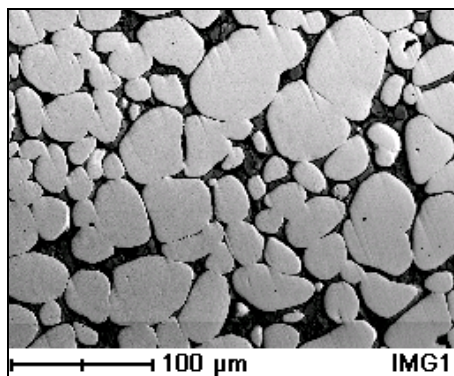


Рисунок 1 – Мікроструктура брухту до травлення

У відповідності до політермічних перерізів [4,6] фазовий склад брухту системи «вольфрам-нікель-залізо» може мати доволі велике різноманіття інтерметалідів і твердих розчинів, що пояснюється різною швидкістю охолодження та тривалістю витримки псевдо-сплаву. Проте у всіх перерізах зазначається присутність твердого розчину на основі вольфраму та твердого розчину на основі нікелю, змінювання відбувається лише у стехіометрії інтерметалідів, що пояснюється доволі високими ліквіційними явищами в порошкових сплавах.

Проведення аналізу дифрактограм, отриманих від важко топкого брухту, дало змогу стверджувати, що структурно-фазовий склад псевдо-сплаву складається з твердого розчину на основі вольфраму, твердого розчину на основі нікелю та інтерметалідів $(Fe,Ni)W$ і Ni_4W . Інтерметалід Ni_4W вперше виявлений в сплавах системи «вольфрам-нікель-залізо», він має гексагональну централізовану кристалічну решітку з параметром $a = 3,5864$ нм (рис. 2).

Таким чином, сферичні частинки на мікрофотографії (див. рис. 1) можливо кла-

сифікувати як твердий розчин на основі вольфраму, а фазу-зв'язку – як твердий розчин на основі нікелю з інтерметалідними вкрапленнями. Ймовірно інтерметаліди, збагачені на вольфрам, будуть знаходитися на межі між твердим розчином на основі вольфраму та твердим розчином на основі нікелю, а інтерметаліди, збагачені на нікель, у твердому розчині на основі нікелю.

Такий розподіл фазових складових призводить до виявлення мікроструктури вже після шліфування з поліруванням без травлення поверхні.

Отже за рахунок складного фазового складу та умов виготовлення важко топкого брухту необхідно детально та ретельно дослідити неметалеві вкраплення у вказаній системі, що можуть потрапити до неї на будь який момент виготовлення псевдосплаву.

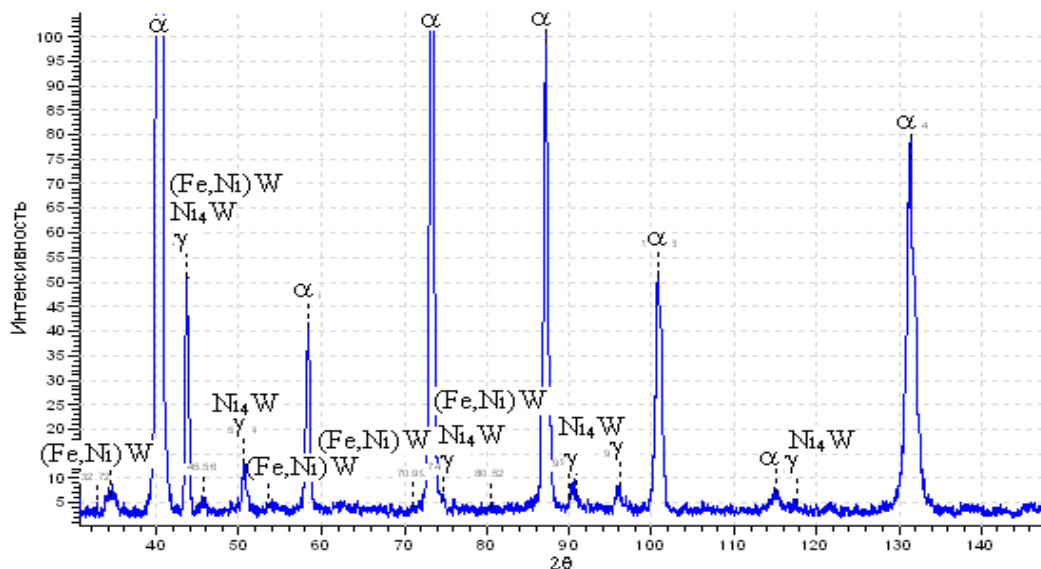


Рисунок 2 – Дифрактограма, отримана від зразка з важко топкого брухту

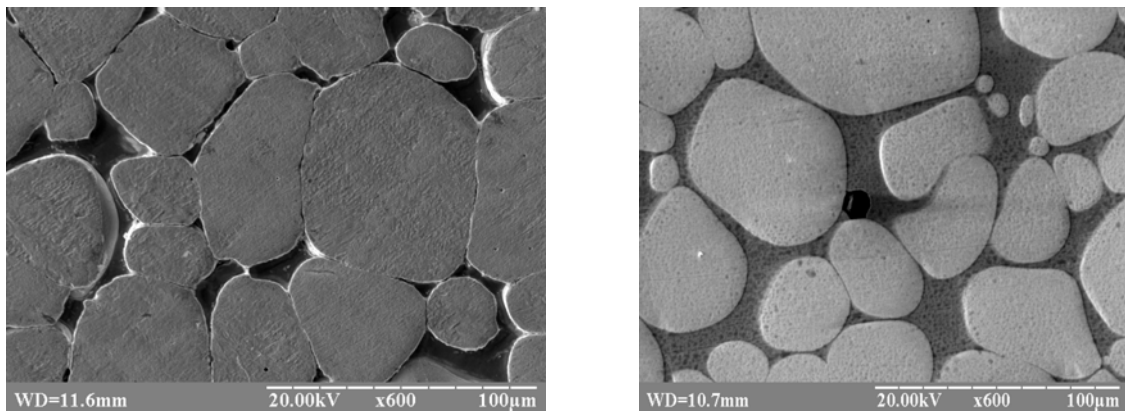
Такі елементи як сірка, фосфор, кремній, марганець та вуглець знаходяться поза зоною чутливості приладу. Поріг розпізнавання сірки та фосфору знаходиться за межею 0,05 %, кремнію та марганцю – 0,3 %, а вуглецю – 0,1 %. Визначення хімічного складу з поверхні шліфа розміром 2×2 мм не дає змогу виявити присутність домішок, оскільки ймовірно вони скопичуються на межах зерен у невеликій концентрації, тому було прийнято рішення провести довготривале відпалювання з метою утворення сегрегацій неметалевих вкраплень за рахунок проходження дифузійних процесів у повній мірі за температури 1000 °С впродовж 100 год. Лише довготривале відпалювання дає змогу виявити області, що збагачені на шкідливі елементи.

Структурні складові брухту після відпалювання набули значно більших розмірів (рис. 3) порівняно з вихідним матеріалом [7]. Площа, що займає матриця, та відстань між частинками значно збільшилася, а отже це свідчить про проходження явищ коагуляції та сфероїдації. Таким чином, можливо припустити, що такі ж самі процеси пройшли з неметалевими вкрапленнями та вони набули значних розмірів та форми. Окрім цього, з'явилися області з присутністю округлих вкраплень, які значно темніші від матриці матеріалу (це свідчить про значно менший порядковий номер елементів від яких було отримано випромінювання).

Кількість вкраплень є доволі незначною, оскільки в одному полі зору, при збільшенні в 100 разів, спостерігається не більше одного-двох вкраплень.

Аналіз хімічного складу вкраплень дав змогу стверджувати про їх ідентичність

за об'ємом шліфа та присутність однакових хімічних елементів (алюміній, кремній, кальцій, титан) у всіх випадках. Типова спектрограма, отримана від неметалевого вкраплення, приведена на рис. 4. Кількісний аналіз вкраплень має наступний характер і коливається у межах: алюмінію від 5,89 до 7,96; кремнію від 19,08 до 25,71; кальцію від 63,27 до 60,57; титану від 3,16 до 14,46 %. Така частка кальцію змушує віднести включення до неметалевих, а значно менша концентрація металів пояснюється розчиненням їх у матриці.



а

б

а - вихідний матеріал (до відпалу)

б - матеріал після довготривалого відпалу

Рисунок 3 – Структура відпаленого важко топкого брухту



Рисунок 4 – Типова спектрограма, отримана від неметалевих вкраплень

Алюміній є одним із основних легуючих елементів для жароміцних сплавів на нікелевій основі тому він не є перешкодою для подальшого використання в металургії жароміцних матеріалів, а для сталей може слугувати гарним розкислювачем, оскільки має значно вищу спорідненість до кисню.

Кремній негативно впливає на показники жароміцності нікелевих сплавів, але в невеликій концентрації, до 0,5 %, регламентується технічними умовами для деяких сплавів [1], у сталях він використовується доволі таки поширено, як розкислювач.

Кальцій у невеликих концентраціях (в межах 0,001...0,01 %) є поверхнево активною речовиною та очищує межі зерен у нікелевих сплавах, для сталей є шкідли-

вою домішкою та його рівень суворо регламентується технічною документацією.

Титан, як у жароміцних так і в спеціальних сталях, широко використовується для зміцнення матеріалів, оскільки він є гарним утворювачем карбіду та одним з головних компонентів інтерметаліду $Ni_3(Ti, Al)$ (γ' -фаза), який є основною фазою для жароміцних матеріалів на нікелевій основі [8].

Таким чином, використання важко топкого брукхту для виготовлення спеціальних матеріалів, що працюють у газотурбобудуванні, є можливим, навіть за наявності домішок. Така невелика концентрація та природа вкраплень не повинна призвести до погіршення механічних та експлуатаційних властивостей, а зниження коштовності легуючих елементів вплине на вартість готової продукції, що підвищить рентабельність основної номенклатури сталей та сплавів. Проте слід ретельно обирати марки, для чіткого попадання в розкид хімічного складу, та вимог до неметалевих вкраплень за технічною документацією на продукцію, що випускає підприємство.

Висновки. Розглянута природа неметалевих вкраплень важко топкого брукхту. Встановлено неможливість виявлення неметалевих вкраплень на необробленому зразку. Запропоновано проведення довготривалого відпалювання для проходження явищ коагуляції та сфероїдизації. Виявлено незначну кількість сферичних неметалевих частинок, що мають в своєму складі алюміній, кремній, кальцій та титан. Встановлено природу неметалевих вкраплень. Проаналізовано можливість використання брукхту для введення в спеціальні сталі та сплави, що працюють у газотурбобудуванні. Запропоновано рекомендації щодо використання брукхту для виготовлення спеціальних матеріалів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Глотка, О. А. Розробка та аналіз структурно-фазового стану Ni-W та Fe-W стопів на основі важко топкого W-Ni-Fe брукхту для легування спеціальних матеріалів у газотурбобудуванні [Текст] : дис. ... канд. тех. наук / О. А. Глотка. – Запоріжжя, 2011. – 166 с. – Бібліогр. : с. 142-166.
2. Глотка, О. А. Дослідження важко топкого брукхту, що містить вольфрам [Текст] / О. А. Глотка, А. Д. Коваль, Л. П. Степанова // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні – 2007. – № 1. – С. 17-20.
3. Исследование неоднородности структуры тяжелых сплавов [Текст] / К. Б. Поварова, Г. Б. Черняк, Э. Е. Дуняшенков и др. // Металлы. – 2005. – № 1. – С. 84-93.
4. Фазовый состав связки в тяжелых сплавах типа ВНЖ [Текст] / А. М. Захаров, А. В. Никольский, В. Г. Паршиков и др. // Цветные металлы. – 1990. – № 7. – С. 92-94.
5. Фазовые равновесия в вольфрамовом угле системы W-Ni-Fe при 800...575 °С [Текст] / А. В. Никольский, А. М. Захаров, В. Г. Паршиков и др. // Порошковая металлургия. – 1991. – № 8. – С. 61-67.
6. Примеси элементов замещения и их влияние на особенности разрушения W-Ni-Fe сплавов [Текст] / Р. В. Минакова, П. А. Верховодов, А. В. Толстунов и др. // Порошковая металлургия. – 1983. – № 11. – С. 72-77.
7. Глотка, О. А. Порівняльний аналіз структурно-фазового стану феровольфраму та брукхту системи W-Ni-Fe [Текст] / О. А. Глотка, А. Д. Коваль, В. Л. Грешта // Вісник Національного технічного університету «ХПІ» : збірник наукових праць. Тематичний випуск : Нові рішення в сучасних технологіях. – 2012. – № 18. – С. 95-97.
8. Глотка, О. А. Дослідження впливу легування на структуру і властивості жароміцного нікелевого сплаву [Текст] / О. А. Глотка, А. Д. Коваль, Ю. Н. Внуков // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2010. – № 1. – С. 45-51.

Стаття надійшла до редакції 23.10.2012 р.
Рецензент, проф. В.Ю. Ольшанецький