



УДК 536.74

В.А. Сурков

Казанский филиал ФГБОУ ВО "Волжский государственный университет водного транспорта"
г. Казань, Российская Федерация
E-mail: Surkov-v@inbox.ru
Дата поступления 10.11.2019

ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОЛУЧЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВОЙ СИСТЕМЫ Fe - Al

Аннотация

Представлены результаты ВЧИ-плазменного воздействия на композиционные материалы на основе порошковых систем Fe-Al, характеризуемого получением интерметаллидов. Приведены технологические параметры ВЧ-разряда пониженного давления обработки порошка с элементным соотношением Fe:Al=70:30. Результаты рентгеноструктурного исследования показали, что с помощью данного метода можно получить интерметаллиды на основе порошкового предшественника, содержащего элементные альфа-железо и алюминий в определенном фиксированном соотношении.

Ключевые слова: плазма, порошковые материалы, алюминий, железо, кристаллическая модификация, интерметаллиды, рентгеновская дифракция.

Введение

Одним из актуальных направлений повышения эксплуатационных свойств изделий является создание новых композиционных материалов на основе интерметаллидов. В создании таких материалов порошковая металлургия, в сочетании с методами электрофизической обработки, приобретает ведущую роль вследствие неоспоримых преимуществ – возможности получения материалов с повышенными механическими и эксплуатационными свойствами, резкого сокращения расхода материалов, времени и электроэнергии, использования в качестве исходных материалов отходов металлургического и машиностроительного производств.

Несмотря на то, что система Fe – Al считается хорошо изученной, анализ большого массива литературных данных показывает, что эти данные зачастую разрознены и противоречивы. Согласно диаграмме состояния системы Fe – Al [1-3], алюминий с железом образует твердые растворы, интерметаллические соединения и эвтектику. Согласно [1-3], в системе Fe – Al существуют твердые фазы Fe₃Al (β₁), Fe Al

(β (разупорядоченная), β₂ (упорядоченная), Fe₂Al₃ (ε), Fe Al₂ (ξ), Fe Al₃ (θ), Fe₂Al₅ (η)). Преимуществом сплавов на основе Fe₃Al является высокая стойкость против окисления и сульфидной коррозии при потенциальной цене ниже многих нержавеющей сталей, недостатком - низкотемпературная хрупкость [4]. Причиной низкотемпературной хрупкости упорядоченных сплавов на основе Fe₃Al с содержанием алюминия более 25 % ат. является насыщение их водородом, образующимся при взаимодействии алюминия с парами воды из воздуха.

В работе [4] проведен анализ известных и расчет неизвестных термодинамических свойств для фаз системы Fe – Al в широком интервале температур и концентраций с использованием модели идеального раствора. При моделировании учитывались термодинамические функции следующих элементов и соединений: газообразных Al, Al₂, Fe и конденсированных Fe, Al, FeAl, FeAl₂, FeAl₃, Fe₂Al₅. Свойства конденсированных FeAl, FeAl₂, FeAl₃, Fe₂Al₅ рассчитаны по методикам, описанным в [5], с учетом литературных данных [6]. Для всех группировок [Fe_xAl_y] при изменении исход-

ного содержания железа в системе наблюдаются немонотонные зависимости с максимальными концентрациями ассоциатов при определенных атомных соотношениях Fe и Al. Для 1873 К максимальное содержание $N[\text{FeAl}]_{\text{max}}=0,368$ при исходном соотношении элементов 1:1; $N[\text{FeAl}_2]_{\text{max}}=0,0221$ при Fe:Al =1:2; $N[\text{FeAl}_3]_{\text{max}}=0,267$ при Fe:Al =1:3; $N[\text{Fe}_2\text{Al}_5]_{\text{max}}=0,00.053742$ при Fe:Al =2:5.

Анализ подвижности и перераспределения атомов внедрения, замещения и вакансий является важным элементом при объяснении аномального изменения механических свойств Fe – Al сплавов при нагреве. Исследованные в [7] Fe – Al сплавы условно разделены на три группы: сплавы с 11,7 – 16,3% Al, имеющие после закалки неупорядоченную A2-структуру ОЦК-твердых растворов и склонные к ближнему упорядочению по типу D0₃ при старении; сплавы с 19,6 – 22,5 % Al, имеющие при высоких температурах неупорядоченную A2-структуру, а при низких температурах – склонные к дальнему упорядочению по типу D0₃; сплавы с 28,4 – 40,0% Al, в которых формируются A2-, B2-, D0₃-структуры твердого раствора в зависимости от режима обработки.

Перспективными являются и методы синтеза интерметаллических композиций, основанные на использовании редокс-процессов, которые протекают в растворах, содержащих ионы целевого металла [8].

В этой связи целесообразно рассмотреть поведение такой композиции в условиях электрофизического газового разряда, создающего предпосылки фазовых переходов.

Одним из эффективных методов электрофизической обработки композиционных материалов является воздействие высокочастотной (ВЧ) плазмы пониженного давления, которая позволяет варьировать как температуру обработки, так и характеристики ионного потока, поступающего из плазмы на обрабатываемый материал [9], при рабочем давлении $P=1,33 - 133$ Па, частотой генератора $f= 1,76$ МГц, потребляемая мощность $N = 2 - 18$ кВт.

Целью настоящей работы является получение интерметаллидных композиционных материалов на основе порошковой системы Fe,Al с использованием электрофизической обработки порошкового предшественника, характеризуемого элементарным соотношением Fe:Al=70:30.

Методика исследования

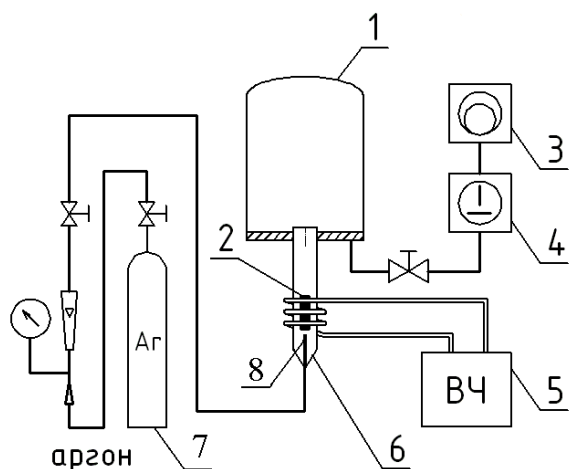
Исследование воздействия ВЧ-плазмы пониженного давления на композиционный порошковый материал (полученного электрохимическим методом, описанном в работе [8] с элементарным соотношением Fe:Al=70:30 проводилось путем его поочередного введения в плазменную струю в стакане из углеволокна марки “Урал 2-22р” и в кварцевой колбе. Критериями функциональности схем выбраны: время плазменного воздействия, плотность теплового потока и температура оснастки, неизбежно взаимодействующей с потоком плазмы.

При непрерывной подаче порошка, аргон из сосуда (7) подавался отдельными порциями. В этом случае частица порошка находилась непосредственно в плазменном потоке, сформированном от зоны индуктора. Увеличение времени плазменного воздействия определялось за счет кратности обработки. Диаметр потока ограничивался стенками плазматрона и составлял 25 мм, плазматрон выполнен из кварцевого стекла.

Диагностика теплового воздействия плазменного потока по его длине показала, что в выбранных режимах температура оснастки, установленной на выходе из плазматрона, не превышала 350⁰С.

Порошок подавался в зону индуктора в специально сконструированном стаканчике, что позволяло свободно регулировать время плазменного воздействия. Стенки стаканчика изготовлены из ткани на основе углеродного волокна. Материал выбирался с учетом максимального теплового воздействия, температура оснастки в зоне индуктора и по предварительным оценкам может достигать 2000⁰С. Диаметр стаканчика 10 мм, высота 50 мм. Структура углеродной

ткани при этом не препятствует прохождению газа и поддержанию разряда внутри стаканчика.



При этом порошок был дегазирован в вакууме при давлении $P=10$ Па. Схема экспериментальной установки и общий вид представлены на рисунке 1.



Рисунок 1. Схема и общий вид экспериментальной установки ВЧИ разряда для обработки порошкового материала в «углеволокнистом стаканчике» и «кварцевой колбе»:

- 1 – вакуумная камера; 2 – углеволокнистый стаканчик с порошком (кварцевая колба);
- 3 – пластинчато-роторный вакуумный насос; 4 – двухроторный вакуумный насос;
- 5 – ВЧ генератор; 6 – разрядная камера; 7 – баллон с аргоном; 8 – глухая трубка для установки углеродного стаканчика с боковым отверстием для подачи газа

На рисунке 1 представлена универсальная лабораторная вакуумная установка с объемом камеры 54л. Разрядная камера водоохлаждаемая кварцевая трубка с внутренним диаметром 30 мм. Для опытно-промышленной технологии установка будет другой конструкции. Количество обрабатываемого порошка составило в среднем 2,5500 г. (среднее арифметическое из результатов 7 опытов).

В качестве плазмообразующего газа использовался аргон. Технологические параметры высокочастотного индукционного (ВЧИ) разряда пониженного давления приведены в таблице 1.

Таблица 1

Технологические параметры (ВЧИ) разряда пониженного давления обработки порошка с элементарным соотношением Fe:Al=70:30

Р _{кам.} (Па)	G (г/с)	I _а (А)	U _а (кВ)	T _{обр.} (сек.)
20-30	0,004-0,005	0,8-1,2	7,8	5-10

где: Р_{кам.} – давление в вакуумной камере (Па), G – массовый расход Ar (г/с), I_а – ток анода (А), U_а – напряжение на аноде (кВ), T_{обр.} – время обработки порошка (сек.)

В ходе эксперимента выполнялись исследования полученных образцов методами рентгенографического фазового анализа и растровой электронной микроскопии (РЭМ) с энергодисперсионным анализатором химического состава (ЭДАР).

Рентгенографический анализ проводили на аппаратурно-программном комплексе на базе рентгеновского дифрактометра D8 Advance (Bruker Axs, Германия). В процессе анализа использовали монохроматизированное Cu-K α -излучение с длиной волны $\lambda=1,5406$ Å. Напряжение на рентгеновской трубке составляло 40 кВ, сила тока – 30 мА, шаг сканирования для обзорных рентгенограмм $0.05^\circ 2\theta$ (для уточнения - $0.01^\circ 2\theta$), экспозиция в точке 1 и 5 с соответственно, угловой интервал регистрации спектров $3 - 90^\circ 2\theta$. Рентгенографический анализ образцов порошка проводили в геометрии Брегга-Брентано на отражение.

Фазовая диагностика производилась путем сопоставления экспериментально полученных значений межплоскостных расстояний (d, Å) и относительных интенсив-

ностей ($J_{отн}$) рефлексов с эталонными рентгенографическими данными из международной картотеки порошковых данных PDF-2 [10].

Препараты для электронно-микроскопических исследований готовили посредством нанесения порошков на предметный столик и последующим напылением тончайшего слоя углерода на стекло в вакуумной установке ВУП-4, для создания проводящей поверхности порошкообразного материала.

Исследование фазового состава

Воздействие ВЧ-плазмы на исходный порошковый образец с элементным соотношением Fe:Al=70:30 при заданных режимах приводит к образованию интерметаллидов. Регистрация изменений фазового состава исследуемой системы в процессе обработки образца ВЧ-плазмой и идентификация вновь образованных соединений осуществлялась с помощью рентгеновского фазового анализа. При этом руководствовались следующими положениями [11]:

- регистрируемая дифракционная картина, т.е. совокупность угловых положений Θ и, соответственно, межплоскостных расстояний d_{hkl} , форма профиля и интенсивность $J(\Theta)$ рефлексов, характеризует данное кристаллическое вещество и является диагностической;

- дифрактограмма (рентгеновский спектр) конкретного вещества образуется независимо от присутствия в смеси других составляющих;

- смесь нескольких индивидуальных химических соединений дает рентгеновский профиль, являющийся суммой (наложением) дифракционных картин каждого индивидуального вещества.

Обзорные дифрактограммы изученных образцов представлены на рис. 2. По оси ординат отложена интенсивность рентгенографических отражений в импульсах в секунду, по оси абсцисс - угловой интервал сканирования в градусах 2Θ , дифрактограммы приведены со смещением по оси ординат для наглядности.

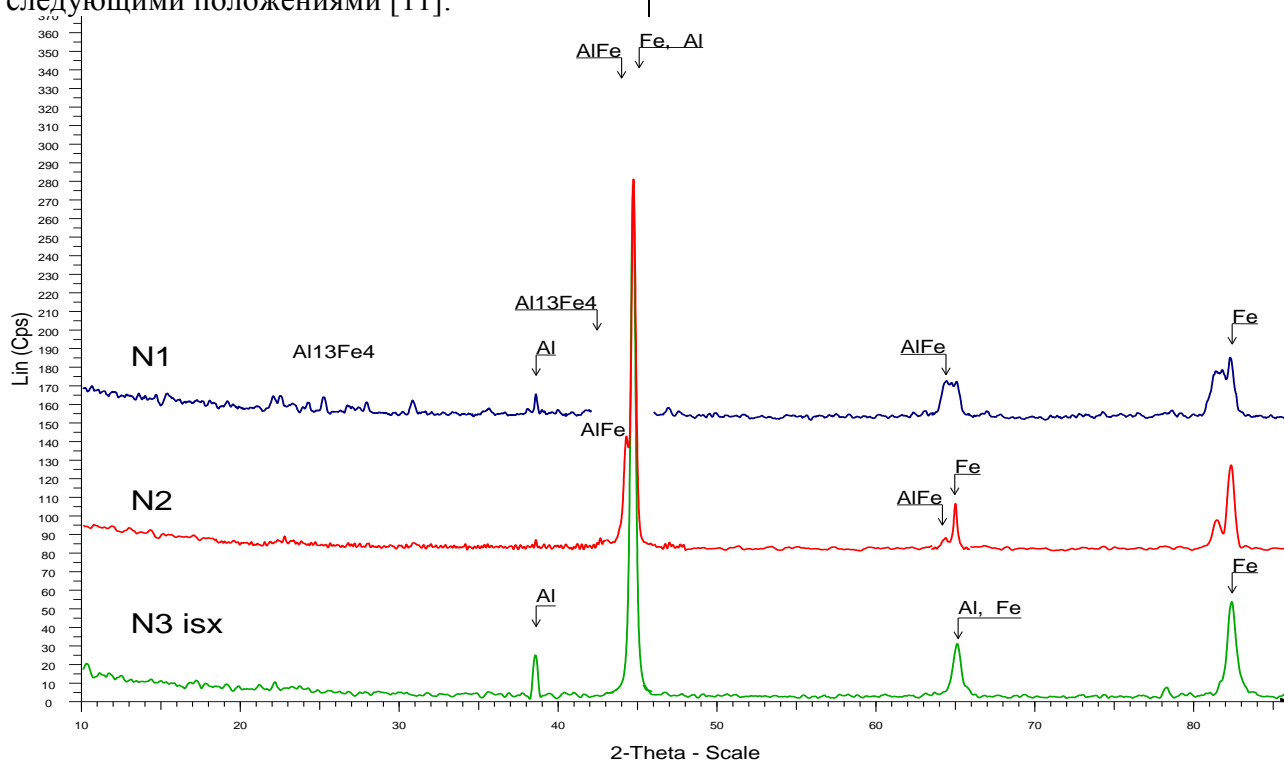


Рисунок 2. Дифрактограммы исходной смеси (N3 isx.) и продуктов синтеза (N1, N2) (приведены со смещением по оси ординат)

Обозначения образцов:

N1 – исходное соотношение Fe-Al = 70:30; получен в стакане из углеволокна;

N2 – исходное соотношение Fe-Al = 70:30; получен в вакууме в кварцевой колбе;

N3 isx – исходный образец фазового состава: α -Fe + Al

Дифрактограмма исходной смеси «Fe:Al = 70:30» представляет собой аддитивный профиль двухфазной системы (рис.2, N 3 isx.), на которой присутствуют отражения α -Fe и Al кубических модификаций.

Рентгенографический анализ образцов, подвергнутых обработке, показал наряду с исходными веществами (рис.2, дифрактограммы N2 и N1, рис.3, 4, 5) наличие таких вновь образованных фаз, как AlFe кубической модификации и моноклинный алюмоферрит $Al_{13}Fe_4$. Однако диагностика Al в данном случае затрудняется перекрытием его рентгенографических отражений рефлексами алюмоферритов и железа, за исключением одного рефлекса $d \sim 2,33 \text{ \AA}$, особенно в образце N2.

В образце с элементным соотношением Fe:Al = 70:30, полученном в кварцевой колбе в условиях вакуума, фиксируются фазы α -Fe и AlFe (Рис.2, N2 и рис.3). Диагностика $Al_{13}Fe_4$ вызывает определенные трудности, поскольку рефлексы отличаются очень низкой интенсивностью и фиксируются на уровне чувствительности рентгенографического метода, что может свидетельствовать о низкой концентрации данной фазы в системе и требует подтверждения независимыми методами анализа.

В образце с исходным соотношением элементов Fe:Al = 70:30, полученном в стакане из углеволокна, помимо рефлексов исходных алюминия и α -железа уверенно диагностируются интерметаллиды: моноклинный $Al_{13}Fe_4$, AlFe и $Al_{0,4}Fe_{0,6}$ кубической модификации (рисунок 2 N1).

Электронномикроскопические исследования

Внешне все три пробы состоят из глобулярных (шаровидных) частиц различного диаметра ~ от 1 до 200 мкм. Крупные частицы содержат множество - (сотни) составляющих их мелких частиц. Нередки отдельные скопления из нескольких «шариков», каждый из которых имеет размеры 10 ÷ 50 мкм. Проба образца N1, рисунок 1 (синтез проведен в стакане из углеволокна) отличается «шероховатой» поверхностью микроглобул, образованных выделяющимися скоплениями из мельчайших частичек, повышенным количеством дефектов текстуры и областями в виде оплавленных поверхностных слоев, по-видимому, образованных под действием плазмы

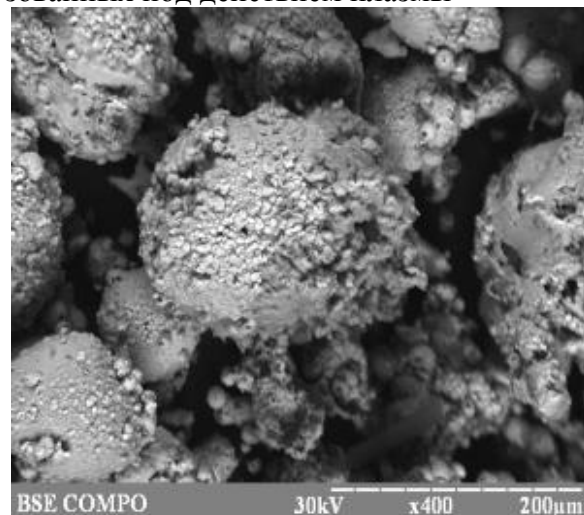


Рисунок 3. Образец N1 X 500

Микронзондовый элементный анализ представленных проб на содержание железа и алюминия проведен в двух режимах: определение общего содержания (усредненное по площади снимка) и локального - в выбранной точке изображения. Измерение осуществляли по интенсивностям $K\alpha$ -линий рентгеновского излучения на растровом электронном микроскопе, оснащенный приставкой ЭДАР.

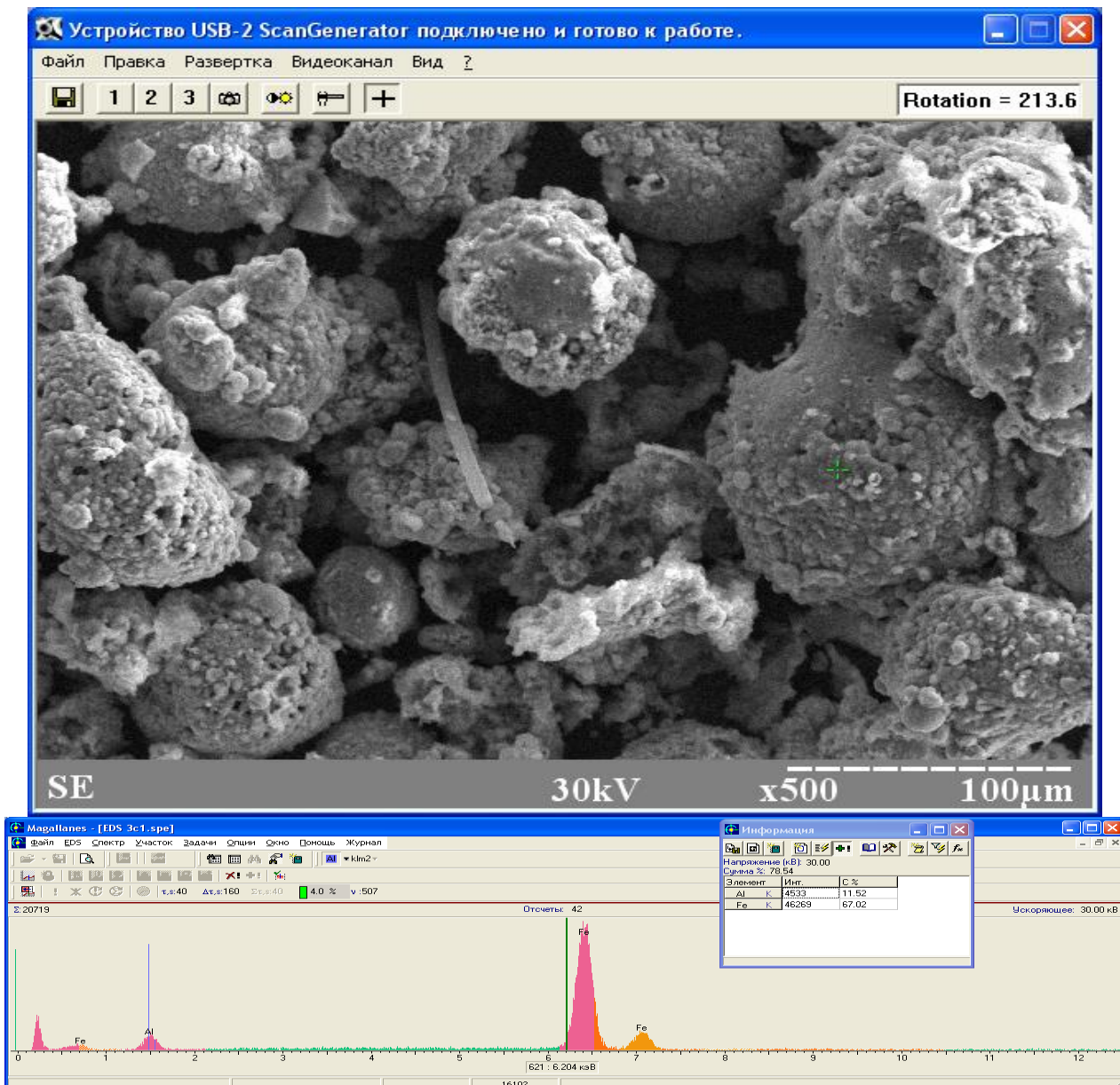


Рисунок 4. Образец N1, анализ в точке

Очевидно, что результаты электронной микроскопии с сопутствующим микроанализом указывают как на общие для исследуемых образцов, так и на особенные признаки. Так, например, видно, что в зависимости не только от исследуемого образца, но и от выбранного участка поверхности, соотношение анализируемых элементов меняется. Это указывает на стохастический характер распределения этих элементов, как в пределах поверхности, так и в объеме частиц (рисунок 4).

Выводы

Таким образом, по результатам исследований можно констатировать, что предлагаемый подход с использованием плазмы

ВЧИ-разряда позволяет получить интерметаллиды на основе порошкового предшественника, содержащего элементные альфа-железо и алюминий в определенном фиксированном соотношении.

Библиографический список

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т. Т.1 / под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение. 1996. С.144-148.
2. Sikka V.K., Viswanathan S., McKaamey C.G. // Struct. Intermetallics: Champion, Pa. Sept. 26 – 30. 1993. P.112
3. Besmann T.M., Gallois B.M. // MRS Symp. Proc., Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1990. P. 168.

4. Rees Jr. W.S. CVD of Nonmetals. VCH. Weinheim. 1996. 405 P.
5. Hirose S., Kano N., Hara K., Munekata H., Kukimoto H. // J. Cryst. Growth. 1997. V.172. №1. P. 13 -20
6. Karmann S., Schenk H.P.D., Kaiser U., Fissel A., Richter W. // Mater. Sci. Eng. 1997. B50. №2. P. 228-235
7. Dovidenko K., Oktyabrsky S., Narayan J., Razeghi M. // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. № 12. P. 2439-2450
8. Dresvyannikov A.F., Kolpakov M.E. // Materials Research Bulletin. 2002. V.37. №2. P. 291-296
9. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кудинов В.В. // Физ. и хим. обработки материалов. 2003. №4 С.45-51.
10. PDF-2, release 2000. Powder Diffraction File. International Centre for Diffraction Data. Search Manual Fink Method. Inorganic. USA Pennsylvania: ICPDS, 1977.
11. Industrial Applications of X-Ray Diffraction. Ed: F. Smith. Darien. Illinois. USA. 1999. 1024 p
12. Сурков В.А., Шарафеев Р.Ф., Сагбиев И.Р. Создание интерметаллидных материалов на основе порошковых систем Fe-Al в процессе электрофизической обработки IX Всероссийская (с международным участием) научно-техническая конференция с элементами научной школы для молодых ученых «Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий». Казань: Казанский (Приволжский) Федеральный Университет 5-8 ноября 2017 г.
13. Surkov V.A. Effect of Plasma from a High-Frequency Low-Pressure Induction Discharge on the Corrosion Resistance of a Composite Based on Iron Powder. – Russian engineering research Vol. 38 No. 11, 2018, С.846-847
14. Сурков В.А. Анализ методов получения интерметаллидов р,d- металлов// Вестник Казанского технологического университета – 2014 – Т.17 № 10. – С.27-33.
15. Сурков В.А. Анализ структуры и фаз интерметаллических соединений материалов на основе порошковых систем р, d– металлов // Вестник Казанского технологического университета – 2013 - № 6. – С.33-38.
16. Патент RU №2686194. Способ получения интерметаллидных ком-позиционных материалов на основе порошковых систем Fe-Al/ Сурков В.А., Абдуллин И.Ш., Ахатов М.Ф., Шарафеев Р.Ф., Сагбиев И.Р. Приоритет изобр. 09.01.2018г. Зарегестр. 24.04.2019 г. Срок действия 09.01.2038г.

Information about the paper in English

V.A. Surkov

Kazan branch of Volga State University of Water Transport
Kazan, the Russian Federation
E-mail: Surkov-v@inbox.ru
Received 10.11.2019

TECHNOLOGIES OF ELECTROPHYSICAL MACHINING TO PRODUCE INTERMETALLIC COMPOSITES
BASED ON FE-AL POWDERS

Abstract

The paper describes how HF induction plasma influences Fe-Al powder-based composites characterized by producing intermetallics. Process parameters of HF discharge are given for lower treatment pressure for powders with the ratio of elements Fe:Al = 70:30. The X-ray diffraction analysis showed that this method could be used to produce intermetallics based on powder preceding compounds containing element alpha iron and aluminum in a definite fixed ratio.

Keywords: plasma, powder materials, aluminum, iron, crystal modification, intermetallics, X-ray diffraction
