

Свойства порошков железо-фосфор после механического измельчения

Г. Г. Залазинский, Т. Л. Щенникова, Г. Г. Залазинский (мл.)

Рассмотрена возможность использования различных аппаратов для получения тонкодисперсных порошков железо-фосфор механическим измельчением феррофосфора доменного.

Ключевые слова: порошок, железо-фосфор, свойства, цинкнаполненные покрытия, измельчение, мельница шаровая, дробилка щековая

In the given work the opportunity of use of various devices for reception thindisperse powders iron - phosphorus by mechanical crushing ferrophosphorus domain is considered.

Keywords: powder, iron-phosphorus, properties, zincfilled coverings, degradation, ball mill, jaw crusher.

Введение

Ранее было показано [1, 2], что тонкодисперсные порошки железо-фосфор могут заменять до 40 % цинка в цинкнаполненных покрытиях.

Порошки железо-фосфор получают измельчением чушкового или кускового феррофосфора. Измельчение проводят последовательно в щековой и молотковой дробилках и шаровой мельнице до фракции менее 0,16 мм.

Представляло интерес сопоставить физико-технологические свойства порошков, полученных измельчением кускового феррофосфора в аппаратах различного типа.

Цель работы — исследование состава, структуры и свойств порошков железо-фосфор, полученных механическим измельчением кускового феррофосфора.

Методы исследования

Измельчение порошков на первом этапе проводили в лабораторной шаровой мельнице КМ-1. Степень измельчения определяли по формуле

$$\alpha = \frac{G_{\text{исх}} - G_{\tau}}{G_{\text{исх}}}, \quad (1)$$

где $G_{\text{исх}}$ — исходная масса навески фракции от 315 до 400 мкм, G_{τ} — масса навески после измельчения и отсева фракции менее 50 мкм.

Пробы порошка различного фракционного состава анализировали на содержание Fe, Si, Mn, P и S атомно-адсорбционным методом. Рассев порошков на фракции проводили методом ситового анализа на виброгрохоте “Analyzet” в соответствии с ГОСТ 18318-73.

Фазовый состав порошка определяли на дифрактометре “ДРОН-7” в CoK_{α} -излучении. Исследование морфологии проводили на электронном микроскопе РЭМ-200. Микроструктуру образцов изучали на металлографических шлифах после травления их 4-% раствором азотной кислоты в этиловом спирте на металлографическом микроскопе “Неофот-21”. Шлифы готовили по следующей методике: из лабораторной пробы, прошедшей ситовый анализ, с контрольного сита отбирают пробу порошка, заливают их пластмассой (например, эпоксидная смола 10 частей и отвердитель 1 часть) и выдерживают при комнатной температуре в течение 10–12 ч до полной полимеризации. Образец стачивают до половины диаметра дробины и полируют до шероховатости поверхности $R_z \leq 0,05$ мкм по ГОСТ 2789–73.

Измерение удельной поверхности и среднего размера частиц проведено методом газопроницаемости с использованием прибора Товарова [3].

Исследование свойств и обсуждение результатов

Показано, что в измельченном механическим путем феррофосфоре во фракциях до 200 мкм доля фосфора составляет от 17,2 до 17,9 масс.%, при среднем его содержании в порошке 16,0–16,4 масс.%.

Исследование состава более 20 проб порошков железо-фосфор от разных партий с массовой долей от 12 до 19 масс.% фосфора методом рентгенофазового анализа показало, что порошки содержат обычно фосфиды Fe_2P и Fe_3P и α -фазу, соответствующую твердому раствору фосфора в α -железе. Вероятность определения (выявляемость) α -фазы рентгенографическим методом в смеси с фосфидами очень низкая, так как самая сильная линия ее расположена между столь же сильными и почти совпадающими линиями фосфидов. Поэтому ее наличие устанавливается достоверно методом химического анализа по массовой доле железа металлического.

Исследование фазового состава порошков разных фракций после механического измельчения показало, что доля фазы Fe_2P в порошковой фракции выше, чем в крупной и мелкой.

Это обусловлено тем, что хрупкость фазы Fe_2P достаточно высока, но при измельчении до размера толшины дендритной составляющей склонность к измельчению уменьшается, и в тонкой фракции порошка растет доля Fe_3P за счет выкрашивания этой фазы. В крупной фракции соотношение фаз Fe_3P и Fe_2P соответствует среднему значению для феррофосфора доменного данного состава.

Микроструктура частиц представлена двумя фазами: более светлая Fe_3P и темная Fe_2P .

Для оценки влияния химического состава феррофосфора доменного на степень измельчения проведены эксперименты в шаровой лабораторной мельнице с отделением в продукт фракций менее 160 мкм и менее 50 мкм. Исходный феррофосфор брали фракции от 315 до 400 мкм.

Результаты представлены на рисунке. Видно, что степень измельчения феррофосфора увеличивается с ростом содержания фосфора, особенно это заметно для фракции менее 50 мкм. Кривая 4 на графике соответствует частицам типа “игл”, которые образовались при охлаждении большой плиты феррофосфора за счет вытекания не успевшего закристаллизоваться расплава. Химический анализ “игл” показал, что среднее содержание фосфора во фракции от 315 до 400 мкм составляет 17,4 масс.%. Степень измельчения до фракции менее 160 мкм для “игл” составила 0,9. Следует отметить, что скорость измельчения для “игл” в начале процесса значительно

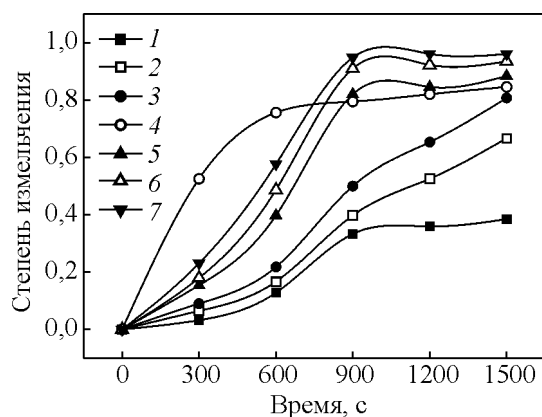


Рисунок. Влияние состава феррофосфора на степень его измельчения: 1–3 — до фракции менее 50 мкм; 4–7 — до фракции менее 160 мкм. Содержание фосфора в пробах, масс. %: 1, 5 — 15; 2, 4, 6 — 17; 3, 7 — 19, проба 4 — “иглы”.

выше, чем для кускового феррофосфора. Это связано с различной конфигурацией частиц. Частицы типа “игл” в длину больше, чем в ширину и ломаются при ударе сразу на частицы близкого размера к размеру отверстия в сетке 160 мкм. Частицы типа “кусков” ломаются по микротрещинам, при этом образуются сначала кусочки больше заданного размера (период запаздывания). Когда размер таких частиц приближается к заданному, скорость их измельчения становится максимальной и далее снижается за счет уменьшения количества не измельченного материала.

С целью выбора наименее энергоемкого аппарата для получения тонкодисперсного порошка железо-фосфор проведено измельчение в мельницах различных конструкций.

Феррофосфор ФФ-17 измельчали в центробежно-планетарной мельнице МПП-М в течение 1,5 часов в режимах сухого помола и в керосине. Показано, что в результате помола порошка в керосине содержание фосфора и железа, по данным химического анализа, несколько снижаются, что обусловлено повышением содержания углерода в нем с 0,6 до 5,4 масс.%, что свидетельствует об абсорбции углеводородов на поверхности частиц. Измерение удельной поверхности частиц показало, что в случае сухого помола она более развита и составляет 2120 cm^2/g , а в случае измельчения в керосине — 1500 cm^2/g . Исследование морфологии частиц показало, что в действительности порошок после измельчения в керосине состоит из конгломератов более мелких частиц, чем частицы порошка после сухого помола. Оценку среднего размера частиц проводили по формуле:

$$d_{cp} = \frac{6 \cdot 10^4}{\gamma S_{уд}}, \quad (2)$$

Таблица 1

Гранулометрический состав порошка железо-фосфор

Интервал сеток, мкм	Менее 50	от 50 до 63	от 63 до 100	от 100 до 160	от 160 до 200	от 200 до 315	от 315 до 400	Более 400
Содержание, масс.%	30,38	0,20	19,32	13,98	10,96	13,71	6,34	0,1

Таблица 2

Свойства мелкодисперсных порошков железо-фосфор

Аппарат для измельчения порошка	Время измельчения, ч	Плотность после утряски, г/см ²	Удельная поверхность, см ² /г	Средний размер частиц, мкм
Шаровая мельница	48	3,55	600	14
Электромассоклассификатор:				
1 проход (крупн.)	0,25	3,97	377	25
2 проход (мелк.)	0,50	2,71	1930	4,5
2 проход (очень мелк.)	0,50	1,90	5260	2
Планетарная мельница:				
сухой помол	1,5	2,41	2120	4
помол в керосине	1,5	2,44	1500	5
Роторно-центробежная мельница:				
1 проход (исходная фракция от 420 до 1600 мкм)	0,25		753,4	12
1 проход (исходная фракция до 420 мкм)	0,25		991,3	9
2 проход	0,50		1146,6	8
3 проход	0,75		1397,5	6,5

где γ — пикнометрическая плотность порошка (для порошка железо-фосфор $\gamma = 6,87$ г/см³); $S_{уд}$ — удельная поверхность порошка, см²/г.

Средний размер частиц для порошка сухого помола — 4 мкм, для частиц конгломератов после помола в керосине — около 5 мкм.

С целью снижения времени измельчения опробовали метод измельчения за счет свободного удара частиц. Суть работы электромассоклассификатора (ЭМК) заключается в накапливании на мелких частицах отрицательного статического заряда по сравнению с крупными частицами и выводе их из зоны соударения за счет электромагнитного взаимодействия. Исходный порошок фракции менее 200 мкм, полученный измельчением в молотковой мельнице, с содержанием фосфора 17 масс.%, обрабатывали на аппарате ЭМК в течение 15 мин. Аппарат был настроен на измельчение сырья крупностью до 160 мкм.

Исходный порошок после обработки в ЭМК разделен на мелкую и крупную фракции, после вторичной обработки в ЭМК мелкой фракции снова получены два порошка мелкий и очень мелкий. Таким образом, за два прохода через классификатор получены порошки:

1 — крупная фракция первичной обработки исходного порошка τ — 15 мин;

2 — мелкий порошок второго прохода τ — 30 мин;

3 — тонкий порошок второго прохода τ — 30 мин.

Выход порошков по фракциям составил: 1 — от 55 до 60 %; 2 — от 30 до 35 %; 3 — от 5 до 15 %. Средний размер частиц, мкм: 45; 4,5 и 2, соответственно.

На роторно-каскадной мельнице разработки УГГА (г. Екатеринбург) для измельчения твердых материалов проведены исследования по измельчению феррофосфора доменного марки ФР I7 (ТУ 14-5-72-90) следующего гранулометрического состава (табл. 1).

В результате механического диспергирования получены порошки со средним размером частиц 6–14 мкм.

Сопоставление свойств порошков, полученных механическим доизмельчением феррофосфора доменного в различных аппаратах, можно провести по результатам исследований, сведенным в табл. 2. Форма частиц порошков различного состава и размера — осколочная.

Из табл. 2 видно, что измельчение порошков для применения в лакокрасочной промышленности для замены цинка в цинксиликатных покрытиях целесообразно проводить в ЭМК или роторно-центробежной мельнице, для порошковых материалов — достаточно шаровой мельницы.

Выводы

1. Показано, что при получении тонкодисперсного порошка железо-фосфор с размером частиц менее 160 мкм существенную роль играет содержание фосфора и конструкция аппарата для измельчения.

2. Показана различная склонность фаз Fe_2P и Fe_3P к измельчению. Установлен механизм измельчения — первоначальное выкрашивание более хрупкой фазы Fe_2P , а затем — измельчение Fe_3P .

3. Для получения порошков железо-фосфор тонкого помола рекомендованы электромассоклассификатор и роторно-каскадная мельница.

Литература

1. Залазинский Г.Г. (мл.), Клименко В.Л., Щенникова Т.Л. Стендовые испытания цинксиликатных покрытий с добавками феррофосфора в морской воде. Перспективные материалы, 2007, № 5, с. 85 – 92.
2. Залазинский Г.Г., Залазинский Г.Г. (мл.), Щенникова Т.Л., Рыбалко О.Ф. Исследование физико-технологических свойств композиционных порошков системы цинк-железо-фосфор. Перспективные материалы, 2009, № 1, с. 70 – 73.
3. Акименко В.В., Буланов В.Я., Гуляев И.А., Залазинский Г.Г. и др. Состав, структура и свойства железных и легированных порошков. Екатеринбург: УИФ “Наука”, 1996, 352 с.

***Залазинский Георгий Георгиевич** — Институт металлургии УрО РАН (г. Екатеринбург), доктор технических наук, главный научный сотрудник. Специалист в области порошковой металлургии и композиционных материалов. E-mail: tatileon@mail.ru.*

***Щенникова Татьяна Леонидовна** — Институт металлургии УрО РАН (г. Екатеринбург), кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области порошковой металлургии и композиционных материалов. E-mail: tatileon@mail.ru.*

***Залазинский Георгий Георгиевич (мл.)** — Институт металлургии УрО РАН (г. Екатеринбург), младший научный сотрудник. Специалист в области порошковой металлургии и композиционных материалов. E-mail: georgij73@mail.ru.*