

С. М. Григорьев, А. С. Петрищев*

Запорожский национальный университет, Запорожье

*Запорожский национальный технический университет, Запорожье

Особенности фазовых превращений в процессе восстановления окалина быстрорежущей стали

Исследованы фазовые превращения при углеродотермическом восстановлении окалина стали марки P18. Установлена схема превращений, которая подтверждает сложный многофазный состав исходных, промежуточных и конечных продуктов реакции и отсутствие фаз и соединений, обладающих заметной склонностью к сублимации в области исследуемых температур. Показана степень усвоения тугоплавких легирующих элементов расплавом стали при использовании металлизированной окалина.

Ключевые слова: фазовые превращения, углеродотермическое восстановление, окалина, сублимация, тугоплавкие легирующие элементы

Введение. В настоящий период актуальна проблема повышения эффективности использования легирующих материалов на основе тугоплавких элементов, которая усугубляется отсутствием сырьевых источников для их производства. При этом дефицит необходимых материалов восполняется импортными поставками [1, 2].

Ситуация, которая сложилась с образующимися отходами и их последующей переработкой, характеризуется низкой степенью использования ценных дефицитных редких и тугоплавких элементов, а также отсутствием на практике надежных технологий их утилизации из техногенных отходов. Это, в свою очередь, снижает эффективность производства металлопродукции [3].

Целью работы была разработка технологии получения металлизированной окалина быстрорежущей стали и ее использование при выплавке стали, а конкретные задачи данного этапа работы заключались в исследовании структурных превращений при углеродотермическом восстановлении окалина стали марки P18.

Методика исследований. В таблице приведен химический состав металлооксидного и металлического исследуемых образцов быстрорежущей стали.

Водород как восстановитель широкого распространения в практике добывания тугоплавких элементов не получил, так как, будучи в молекулярной форме, он имеет сравнительно невысокое сродство к кислороду, его производство дорогостоящее и нуждается в специальных дополнительных мерах с точки зрения техники безопасности. Водород применя-

ется лишь для восстановления оксидов при производстве порошковых молибдена и вольфрама [4,5].

В процессе комбинированного восстановления оксидов металлов принимают участие твердые и газообразные восстановители. Как правило, в качестве твердого восстановителя используют углерод, а газообразного – конвертированный природный газ [6]. Организация такого промышленного производства нуждается в высоком уровне специализации и установлении дорогостоящего оборудования, для чего в данный период практически отсутствуют источники финансирования.

Восстановление металлов, которое осуществляется благодаря углероду, принадлежит к группе важных металлургических процессов, и перспективы использования его возможностей далеко не исчерпаны [7]. С этой точки зрения углеродотермическое восстановление окалина быстрорежущей стали для организации промышленного производства наиболее приемлемое в условиях цеха порошковой металлургии завода «Днепропеталь», в котором есть некоторый резерв производственных мощностей нагревательных печей на переделе обработки металла давлением. Содержание углерода в пределах 0,8-0,10 %мас. в составе большинства марок быстрорежущих сталей подтверждает возможность использования водорода в качестве восстановителя.

Углеродотермическое восстановление окалина сталей P18 проводили при стехиометрическом соотношении кислорода и углерода в шихте (C/O = 1,33) и температурном интервале 1000-1200 °С. Опыты проведены в изотермическом режиме в атмосфере

Химический состав исследуемого образца окалина (1) и соответствующего ему образца исходной быстрорежущей стали (2)

Материал	Содержание элементов, %мас.												
	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	W	Co	Ni	Cu	S	P	O ₂
P18 – окалина	0,75	0,24	0,22	3,75	0,20	1,24	16,70	0,33	0,20	0,09	0,007	0,025	26,0
P18 – МП	0,80	0,24	0,24	4,11	0,27	1,20	18,12	0,18	0,27	0,12	0,030	0,018	0,0008

аргона технической чистоты. Углеродистым восстановителем служила пыль углеграфитного производства. Образцы продуктов с различной степенью восстановления отбирали через определенные промежутки времени. Данная методика подробно описана в работе [8].

Степень восстановления определяли по формуле

$$\eta = \frac{O_{2\text{нач.}}\%(\text{объемн.}) - O_{2\text{кон.}}\%(\text{объемн.})}{O_{2\text{нач.}}\%(\text{объемн.})} \cdot 100 \%,$$

где $O_{2\text{нач.}}\%(\text{объемн.})$ – объемная доля кислорода в исходных продуктах, %; $O_{2\text{кон.}}\%(\text{объемн.})$ – объемная доля кислорода в продуктах реакции, %.

Фазовый анализ образцов окалины и продуктов ее металлизации проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 по методике и рекомендациям, представленным в работе [9]. Режим сканирования – 30 кВ, 10 мА. Состав определяли, сравнивая экспериментальные значения $d_{\text{нкл}}$ с табличными данными [10].

Микрофотографии изломов окалины и продуктов ее металлизации получены на растровом электронном микроскопе М-200. Подготовка образцов и исследования проводились по методике, описанной в работе [11].

Теория и анализ полученных результатов. Для прогнозирования физико-химических свойств металлизированной окалины на первом этапе исследовали фазовый состав окалины. Дифракционный анализ исходной окалины быстрорежущей стали Р18 свидетельствует, что окалина представляет собой комплексный оксид.

Основная часть фаз представлена оксидами FeO и $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$, оксикарбидом Fe(O,C) и FeW_3C . Участки дифрактограмм и микрофотография излома образца окалины Р18 представлены на рис. 1.

Вид излома на рис. 1 свидетельствует о повышенной хрупкости окалины стали Р18 и значительной структурной неоднородности.

На рис. 2 представлены дифрактограммы окалины стали Р18 с разной степенью восстановления.

Вольфрам, присутствующий в виде сложного феррооксида FeWO_4 и карбидов $(\text{Fe,W})\text{C}$ и W_2C , и основа образца – сложный оксикарбид Fe(O,C) – образуют довольно разупорядоченную структуру (рис. 3, а – степень восстановления – 39 %). При степени восстановления 61 % карбид W_2C разрушается. Наблюдается наличие соединений Fe_3C и $(\text{Fe,W})\text{C}$ с увеличением интенсивности линий Fe, при этом структура становится более равновесной, включения имеют более округлую форму (рис. 3, б). На последних стадиях восстановления (рис. 3, в) фазовый состав образцов состоит из основы твердого раствора железа и включений Fe(W,C) , Fe_3C ; форма включений шарообразная (рис. 3, в).

С учетом сложного химического состава исследуемого материала, фазового анализа исходных, промежуточных и конечных продуктов реакций углеродотермии окалины быстрорежущей стали, общая схема превращений может быть представлена в следующем виде:

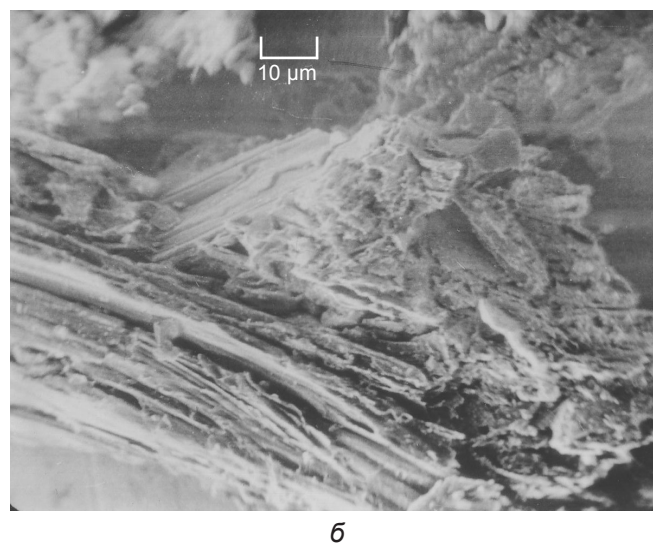
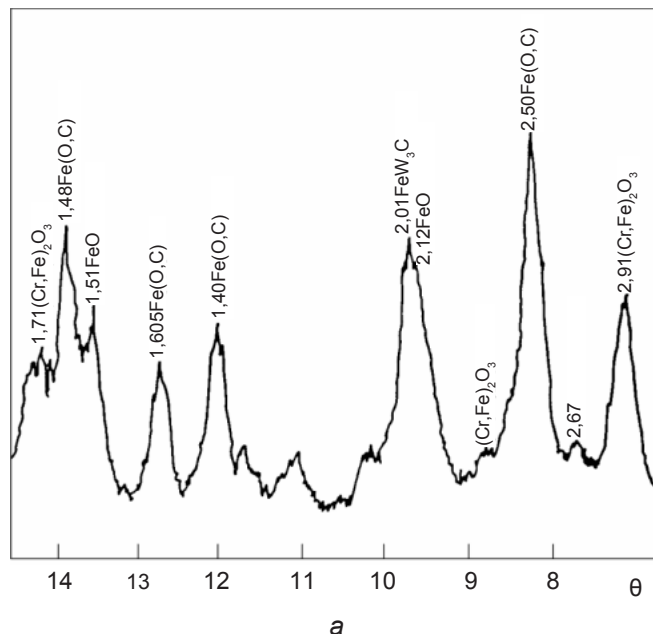
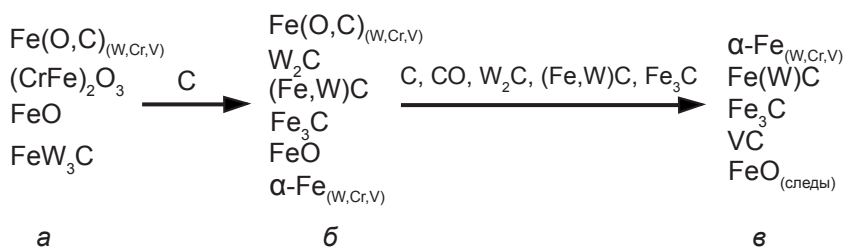


Рис. 1. Участок дифрактограммы (а) и микрофотография (б) излома образца окалины стали Р18, ×1000

Следовательно, процесс получения металлизированной окалины стали марки Р18 на начальной стадии (а, б) проходит через реакции взаимодействия оксидных соединений с углеродом, при которых образуются карбиды W_2C , $(\text{Fe,W})\text{C}$, Fe_3C и твердые растворы легирующих элементов в железе. Одним из продуктов реакций углеродотермического восстановления оксидов и газификации углерода является монооксид углерода. С развитием металлизации монооксид углерода вместе с карбидами выступают в качестве восстановителей (б, в). Присутствие газобразного восстановителя СО приводит к интенсификации процесса за счет увеличения реакционной поверхности оксидов с восстановителем, в то время

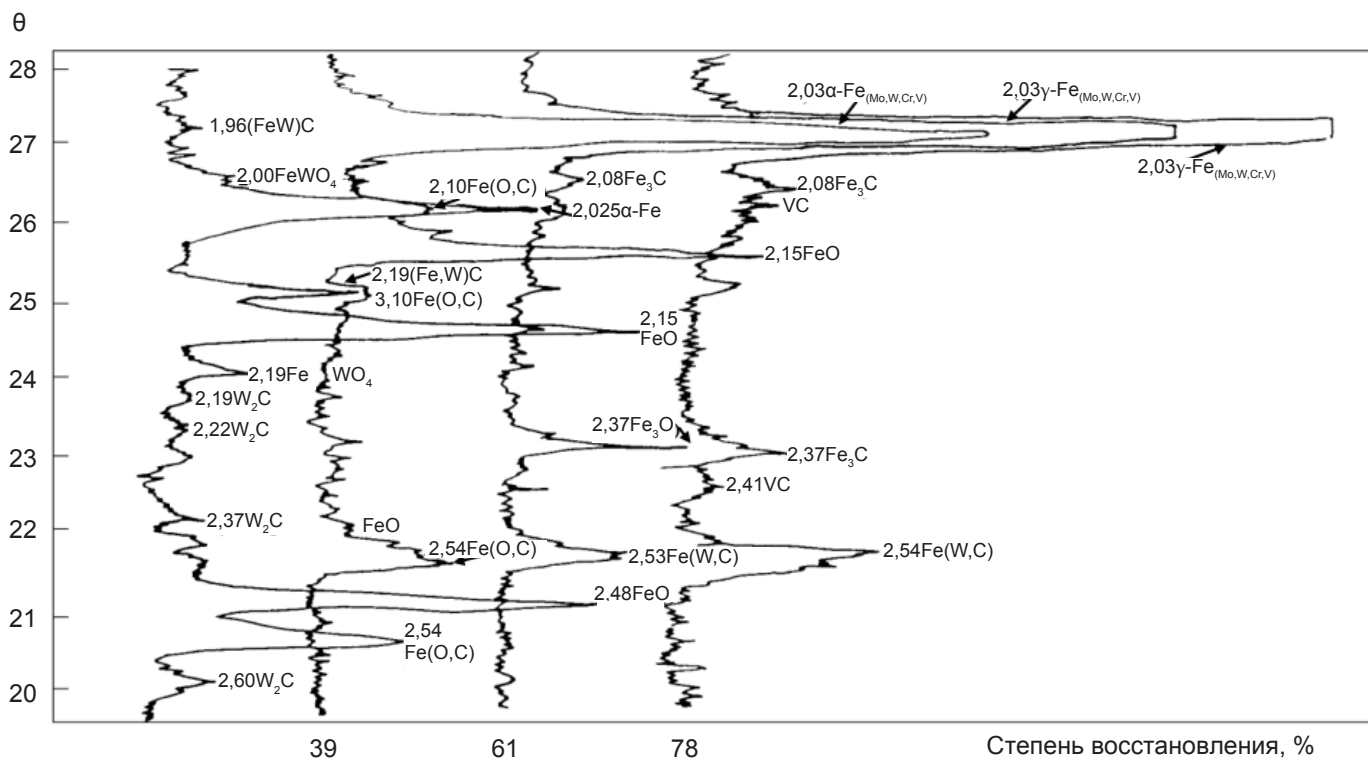


Рис. 2. Участок дифрактограмм исследуемых проб восстановления окалины стали марки P18 твердым углеродом. Цифры у кривых отвечают степени восстановления

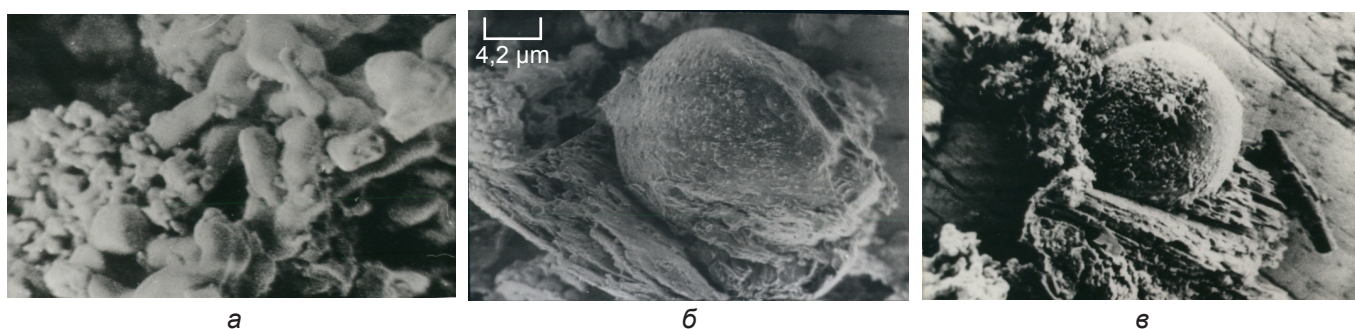


Рис. 3. Микрофотографии изломов образцов с разной степенью восстановления окалины P18 – степень восстановления, %: 39 (а), 61 (б), 78 (в), $\times 2400$

как реакции с твердым углеродом и карбидами лимитируются точками их контакта с оксидной составляющей. Конечный продукт (в) представлен твердым раствором легирующих элементов в железе и карбидами $\text{Fe}(\text{W},\text{C})$, Fe_3C , VC , а также небольшим остаточным количеством FeO .

При выплавке быстрорежущих сталей в индукционной печи емкостью тигля 4000 кг согласно действующей в ЦМП завода «Днепроспецсталь» ТИ ЦМП-1-87 предусмотрено введение в качестве добавки в шихту мелкодисперсных отходов собственного производства до 100 кг/т расплава. Существенным недостатком такого способа утилизации легирующих элементов из мелкодисперсных отходов является высокий их угар при расплавлении благодаря значительному окислительному потенциалу шихты. Последнее приводит к повышенному шлакообразованию при плавке, которое ограничено в порошковом производстве быстрорежущих сталей 3 % от массы расплава металла в тигле [12].

Решались задачи использования наиболее тех-

нологичного и эффективного способа введения в сталь предварительно подготовленного вторичного сырья. Известны три варианта использования металлизированной окалины при выплавке быстрорежущей стали для получения порошка: завалка металлизированных брикетов окалины на подину печи с последующими дополнительными завалками; загрузка стальной капсулы с металлизированной окалиной на подину печи; введение стальной капсулы с металлизированной окалиной под завалку.

В отличие от фазовых превращений при восстановлении молибденовых и вольфрамовых концентратов, которые протекают с участием легковозгоняемых оксидных соединений и требуют специальных условий защиты от потерь молибдена в виде возгонов [8, 13], восстановление окалины быстрорежущих сталей происходит через стадии фазовых превращений без образования соединений, обладающих высокой скоростью сублимации. Это позволило интенсифицировать разработанный режим тепловой обработки капсулы с шихтой [14]. Путем

увеличения температуры до 1250 °С продолжительность тепловой обработки уменьшили с 12 до 10 ч. Установлено, что при использовании сваренных стальных капсул одним лимитирующим звеном процесса восстановления является скорость газовой коррозии нагреваемой поверхности капсулы, которая обуславливает ее герметичность и прочность при транспортировке. Другим лимитирующим звеном необходимо считать теплопроводность шихты, определяющей градиент температур между поверхностной и при-осевой частями капсулы, что отражено оптимальными пределами степени восстановления целевого продукта (65-85 %), а остаточная массовая доля углерода (4-6 %) в металлизированной губке позволила повысить восстановительный потенциал металлошихты в плавильной ванне и способствовала практически исключению угара тугоплавких легирующих элементов в расплаве стали.

Нагрев и расплавление металлизированной окалины вместе с металлической шихтой в тигле не вызвали технологических трудностей. На начальных стадиях процесса наблюдались локальные места интенсивного нагрева и образование жидкой фазы на границе брикет-брикет, брикет-тигель. Расплавление проходило равномерно по всему объему.

При завалке брикетов из металлизированной окалины россыпью и в капсулах в количестве 150-320 кг/т усвоение легирующих элементов было (в среднем, %мас.): Cr 95,3; 96,1; W 97,9; 98,4; Mo 96,7; 98,1 соответственно. Наблюдалось некоторое повышенное шлакообразование для переплавного способа получения порошковой быстрорежущей стали, однако в пределах требований технологической инструк-

ции. Повышенное усвоение легирующих элементов при введении их в капсулах относительно завалки брикетов россыпью связано со снижением окислительного потенциала в связи с понижением прямого контакта брикетов с окислительной средой печи.

Выводы

Результаты исследований свидетельствуют о сложном многофазовом составе окалины быстрорежущей стали, который, в основном, представлен оксикарбидом Fe(O,C), оксидами типа (Fe,Cr)O₃.

Начальные стадии восстановления окалины сопровождаются интенсивным распадом оксикарбидов и оксидов с образованием таких карбидов тугоплавких элементов, как W₂C, с понижением концентрации FeO и повышением содержания α-Fe. Дальнейшее восстановление получает развитие через стадию взаимодействия простых карбидов на основе тугоплавких элементов с оксидами и оксикарбидами с образованием нового карбида Fe₃C, сложных карбидов типа (Fe,W)C и ростом концентрации α-Fe. Установлено, что процесс восстановления быстрорежущей стали протекает через стадии карбидообразования и получить безуглеродистый продукт в условиях без образования жидких фаз не представляется возможным.

Предложенный способ утилизации легирующих элементов из окалины в собственном производстве порошковых быстрорежущих сталей обеспечивает степень сквозного извлечения (в среднем, %): 94,1 Cr; 95,7 Mo; 96,3 W, что существенно снижает затраты «свежих» ферросплавов и металлических легирующих материалов.



ЛИТЕРАТУРА

1. Производство ферросплавов в мире и России / Л. И. Леонтьев, В. И. Жучков, Л. А. Смирнов и др. // Сталь. – 2007. – № 3. – С. 43-47.
2. *Лейтман М. С.* Тугоплавкие металлы: состояние рынка и перспективы применения в России // Там же. – 2008. – № 3. – С. 47-50.
3. *Ковалев А. М., Григорьев С. М.* Некоторые физико-химические закономерности восстановления окалины прецизионного сплава 79МН // Чер. металлы. – 2007. – № 10. – С. 8-10.
4. *Дельман Б.* Кинетика гетерогенных процессов. – М.: Мир, 1972. – 554 с.
5. *Orenovsky G., Kactenski M.* The kinetics of the Hydrogen Reduction of MoO₂. // Powder. Dept. of Materials Eng., Welles College, Wilkes – Barce, Pa. – USA: Rec. April 19, 1979.
6. Комбинированное восстановление железной окалины в вертикальных муфельных печах непрерывного действия / П. Н. Острик, С. А. Артеменко, А. Н. Попов, Н. Ф. Колесник // Порошковая металлургия. – 1966. – № 12. – С. 1-8.
7. Исследование взаимодействия окислов тугоплавких металлов с углеродом / В. П. Елютин, Ю. А. Павлов, В. П. Поляков и др. // Физическая химия окислов. – М.: Наука, 1971. – С. 66-76.
8. *Григорьев С. М., Акименко В. Б., Игнатов Л. Н.* Некоторые кинетические закономерности углетермического восстановления оксидов молибдена из молибденовых концентратов // Сталь. – 1986. – № 7. – С. 88-90.
9. *Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А.* Рентгенографический и электроннооптический анализ. – М.: Металлургия, 1970. – 366 с.
10. *Миркин Л. И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу. – М.: Металлургия, 1978. – 687 с.
11. *Брандон Д., Каплан У.* Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. Пер. с англ. – М.: Техносфера, 2004. – 384 с.
12. Сборник технологических инструкций по выплавке стали в основных дуговых электропечах. – Запорожье: Днепрспецсталь, 1983. – 421 с.

13. Григорьев С. М., Григорьев Д. С., Карпунина М. С. Термодинамические особенности восстановления вольфрама и математическая модель в системе W-O-C применительно к технологии получения губчатого ферровольфрама // Чер. металлы. – 2006. – № 2. – С. 49-55.
14. Предварительная подготовка и использование отходов в условиях производства быстрорежущих сталей / М. П. Ревун, С. М. Григорьев, Ю. Н. Каюков и др. // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 1991. – № 10. – С. 86-88.

Анотація

Григор'єв С. М., Петрищев А. С.

Особенности фазовых перетворень в процесі відновлення окалини швидкорізальної сталі

Досліджено фазові перетворення при вуглецевотермічному відновленні окалини сталі марки P18. Встановлено схему перетворень, яка підтверджує складний багатофазний вміст початкових, проміжних і кінцевих продуктів реакції та відсутність фаз і з'єднань, що мають помітну схильність до сублимації в межах досліджуваних температур. Показано міру засвоєння тугоплавких легувальних елементів розплавом сталі при використанні металізованої окалини.

Ключові слова

фазові перетворення, вуглецевотермічне відновлення, окалина, сублимація, тугоплавкі легувальні елементи

Summary

Grigoriev S., Petrishchev A.

Phase change features in the course of restoration of a scale of a rapid tool steel

Phase transformations at carbothermic reduction of an oxide scale of steel P18 were investigated. The transform circuit that confirms complex multiphase composition of initial, intermediate and end-products of reaction and confirms the absence of phases and the compounds with appreciable propensity to sublimation at the temperatures being investigated is established. The degree of assimilation of high-melting alloying elements with a melt of steel at use of mill scale is shown.

Keywords

phase transformations, carbothermic reduction, mill scale, sublimation, high-melting alloying elements

Поступила 12.04.11

УДК 621.74.04

А. А. Жегур, С. И. Репях*

ООО «Научно-техническое предприятие „Новые машины и технологии“», Днепропетровск

*Национальная металлургическая академия Украины, Днепропетровск

Расчет рациональной величины галтели в Т-образном термическом узле отливки

Получена эмпирическая формула расчета наиболее рационального размера галтели в результате экспериментальных и компьютерных исследований процесса затвердевания расплава в протяженном Т-образном термическом узле отливки

Ключевые слова: затвердевание, галтель, раковина, узел термический, отливка

Наиболее вероятными местами образования усачных дефектов (пористость, рыхлота, раковина, трещина, утяжина) в отливке являются ее термические узлы. Из числа известных типов тер-

мических узлов отливок в этом отношении наиболее «неблагополучными» являются L-, X- и Т-образные узлы, образованные сочленениями термически плоских стенок отливки одинаковой толщины и