

9. Костюченко Е. Б. Кинетика самопроизвольной и принудительной коагуляции шлаковых включений при плавке металла. – Харьков: Изд-во Харьковского ун-та, 1957. – Вып. 1. – С. 53-57.
10. Ефимова В. Г. Разработка эффективных методов рафинирования стали в промежуточных ковшах МНЛЗ путем формирования гидродинамических потоков расплава: Дис. ... канд. техн. наук. – Киев, 2004. – 196 с.
11. ГОСТ 1778 -70. Сталь. Металлографические методы определения неметаллических включений. – М.: Изд-во стандартов, 1971. – 24 с.

Поступила 02.03. 2012

УДК 669.14.018.3.054.8

**А. С. Петрищев, С. М. Григорьев\***

Запорожский национальный технический университет, Запорожье

\*Запорожский национальный университет, Запорожье

### **ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ШИХТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВА С ЦЕЛЮ ЛЕГИРОВАНИЯ И РАСКИСЛЕНИЯ БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ**

*Исследованы фазовый состав и микроструктура сплава для легирования и раскисления быстрорежущих сталей, полученного на основе техногенных отходов при различном содержании углерода в исходной шихте с относительно низким содержанием кремния. Проведен анализ наиболее вероятных реакций и фазовых превращений, которые протекают на основных периодах рафинировочной плавки. Установлены физико-химические свойства сплава и некоторые закономерности, обеспечивающие снижение угара и повышение степени усвоения легирующих элементов расплавом стали.*

**Ключевые слова:** техногенные отходы, утилизация, рафинировочная плавка, угар, фазовый состав, микроструктура, легирование, степень усвоения.

*Досліджено фазовий склад і микроструктуру сплаву для легування та розкиснення швидко-різальних сталей, який отриман на основі техногенних відходів з різним вмістом вуглецю у вихідній шихті з відносно низьким вмістом кремнію. Проведено аналіз найбільш вірогідних реакцій і фазових перетворень, які протікають на основних періодах рафінувальної плавки. Встановлено фізико-хімічні властивості сплаву і деякі закономірності, що забезпечують зниження вигару і підвищення ступеню засвоєння легувальних елементів розплавом сталі.*

**Ключові слова:** техногенні відходи, утилізація, рафінувальна плавка, вигар, фазовий склад, микроструктура, легування, ступінь засвоєння.

*The phase composition and microstructure of an alloy for doping and the deoxidizing effect of red-hard steels received on the basis of a technogenic waste at a various carbon content in initial mix material with rather low contents of silicium are examined. The assaying of the most probable responses and phase transformations which leak on the basic periods of a refining fusion is carried out. Physico-chemical properties of an alloy and some regularities ensuring lowering of a burning loss and heightening of degree of mastering of alloying elements by a melt of a steel are fixed.*

**Keywords:** a technogenic waste, recycling, a refining fusion, a burning loss, phase composition, a microstructure, doping, mastering degree.

**В** практике обрабатывающих переделов подавляющие объемы металлопродукции производятся существующими способами, связанными с образованием ме-

таллоксидных отходов, а также внесением их в состав примесей серы, фосфора, карбида кремния и др. Рециркуляция легирующих элементов этих видов отходов в сталеплавильном производстве без восстановительной и рафинирующей обработки крайне не эффективна или экономически не целесообразна.

Известные способы переработки отходов путем рафинировочной плавки или после расплавления путем обработки расплава металла в ковше [1-3] представляют научный и практический интерес. В условиях порошкового производства быстрорежущей стали технологическим регламентом не предусмотрено использование шлакообразующих смесей для обработки расплава металла, так как процесс получения порошка основан на диспергировании жидкой стали, выплавленной в индукционной печи переплавленным способом [4]. Следовательно, все рафинировочные процессы обработки отходов должны быть вынесены из технологического цикла порошкового производства. Использование предварительно подготовленных отходов может быть эффективным в том случае, если материал удовлетворяет жестким требованиям сталеплавильного производства порошка по сопутствующим вредным примесям и по концентрации легирующих элементов и раскислителей [4].

На многих металлургических предприятиях остро стоит вопрос снижения потерь в результате угара легирующих элементов [5-7], что свидетельствует о необходимости повышения степени использования металлооксидных легированных отходов при сквозном извлечении редких и тугоплавких элементов путем снижения окислительного потенциала расплава стали.

*Целью данных исследований* было совершенствование способа утилизации легирующих элементов из мелкодисперсных загрязненных металлооксидных отходов производства товарных заготовок быстрорежущих сталей, а конкретная задача состояла в изучении фазовых превращений при получении сплава для легирования и раскисления быстрорежущих сталей с разным содержанием углеродистого восстановителя в шихте.

Образцы для исследований выплавливали в печи косвенного нагрева с графитовым нагревателем и алундовым тиглем в интервале температур 1773-1823 К. В качестве исходного материала использовали окалину быстрорежущей стали. Восстановление проводили добавками в шихту циклонной пыли углеграфитного производства с соотношением О/С в пределах 0,73-3,04.

Фазовый состав образцов сплава исследовали на дифрактометре ДРОН-6 в излучении медного катода с никелевым фильтром по методике и рекомендациям, описанных в работе [8]. Режим сканирования – 40 кВ, 20 мА. Фазовый анализ проводили с использованием комплекса программ PDWin 2.0 и дополнительной справочной литературы [9, 10].

Микроструктуру образцов полученного сплава исследовали на растровом электронном микроскопе РЭМ-106И с системой рентгеновского микроанализа по методике, описанной в работе [11]. Подготовленные шлифы протравливали в реактивах “Марбли” (100 мл HCl, 20 г CuSO<sub>4</sub>, 100 мл H<sub>2</sub>O) и “Мураками” (10 г NaOH, 10 г K<sub>3</sub>[Fe(SN)<sub>6</sub>], 100 мл H<sub>2</sub>O) на протяжении 5-8 с в каждом растворе. Ускоряющее напряжение составляло 20-25 кВ, ток электронного зонда – 58-86 мкА, рабочее расстояние до исследуемой поверхности – 9,6-11,0 мм, диаметр зоны рентгеновского возбуждения – порядка 1 мкм. Состав фаз определяли безэталонным методом расчета фундаментальных параметров: расчетом поправочных коэффициентов отражения электронов зонда, а также поглощения характеристического рентгеновского излучения и флуоресценции. Химический состав фаз определяли на участках, отмеченных соответствующими условными обозначениями.

Угар легирующих элементов при выплавке стали (как расходная статья) может осуществляться их переходом в шлак, окислением атмосферой печи, а также сублимацией соединений, имеющих высокую упругость паров. Настоящая работа направлена на углубление представлений о природе угара и разработке мероприятий, приводящих к его снижению, и, как следствие, повышению степени усвоения легирующих элементов и выхода годного.

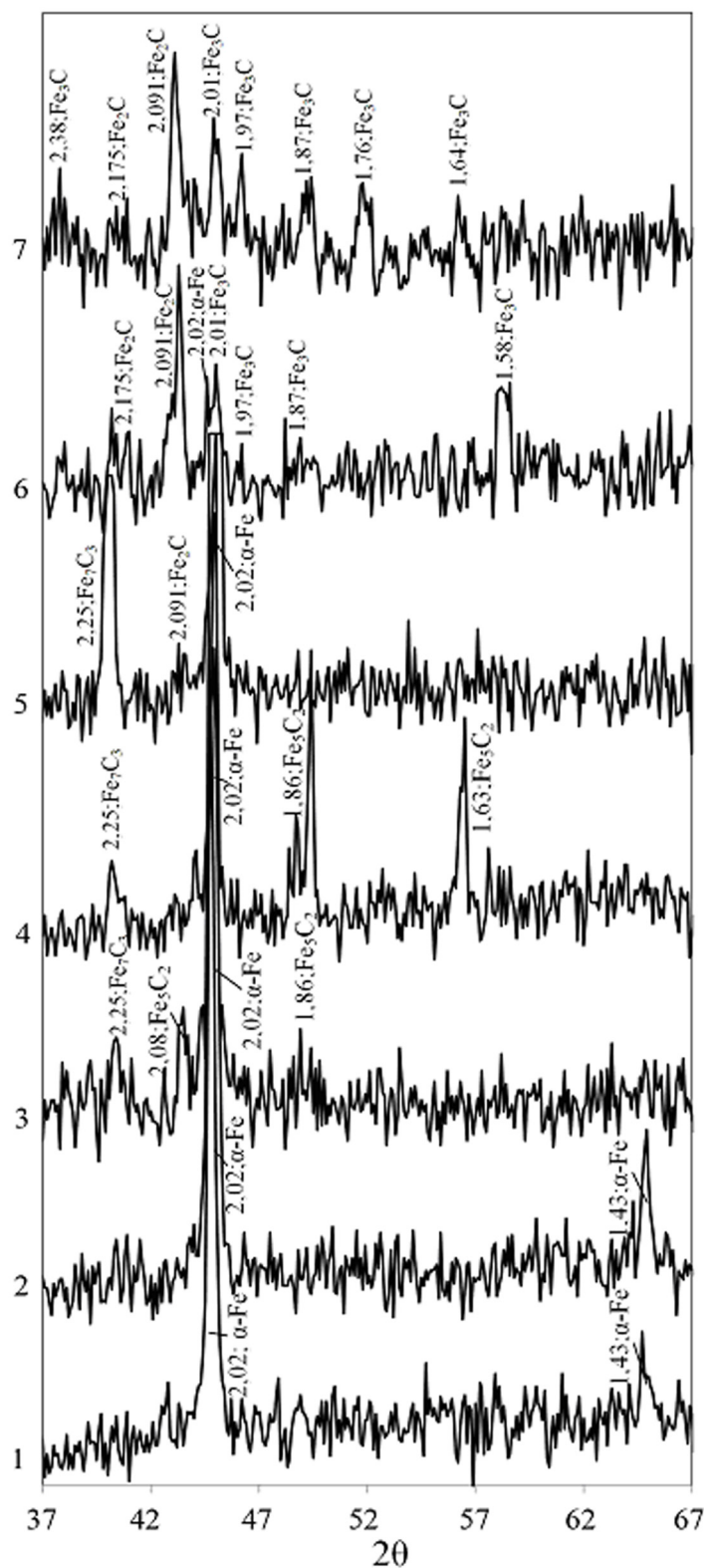


Рис. 1. Участки дифрактограмм сплава при соотношении O/C в исходной шихте: 1 – 3,04; 2 – 1,98; 3 – 1,39; 4 – 1,21; 5 – 1,07; 6 – 0,86; 7 – 0,73

## Получение и обработка расплавов

При соотношении O/C в шихте (рис. 1, дифрактограммы 1, 2), которое намного больше стехиометрического (1,33), фазовый состав образцов представлен в основном  $\alpha$ -Fe с растворенными в нем легирующими элементами. С уменьшением O/C до 1,39 (рис. 1, дифрактограмма 3) наблюдается снижение интенсивности проявления  $\alpha$ -Fe с идентификацией карбидов  $Fe_5C_2$  и  $Fe_7C_3$ . Дальнейшее понижение O/C в шихте до 1,21 привело к повышению интенсивности образования карбидов  $Fe_5C_2$  и  $Fe_7C_3$  по отношению к  $\alpha$ -Fe. С понижением O/C в шихте до 1,07 выявлено усиление процесса карбидообразования преимущественно в виде карбида  $Fe_7C_3$  и проявления карбида  $Fe_2C$ . Снижение O/C до 0,86 приводит к резкому падению интенсивности образования  $\alpha$ -Fe. Как преобладающие фазы выступают карбиды  $Fe_3C$  и  $Fe_2C$ . Соотношение O/C = 0,73 в шихте приводит к повышению интенсивности проявления  $Fe_3C$  и  $Fe_2C$  в образцах. При этом  $\alpha$ -Fe не обнаружено. Карбиды таких тугоплавких легирующих элементов, как молибден, вольфрам, хром и ванадий во всех образцах проявлялись фрагментарно и имели слабую интенсивность. Большая часть тугоплавких легирующих элементов представлена в виде твердого раствора в  $\alpha$ -Fe и карбидах с замещением отдельных атомов железа.

С учетом фазового анализа исходных, промежуточных и конечных продуктов реакции можно представить схему превращений в сплаве с изменением соотношения O/C в исходной шихте (табл. 1).

**Таблица 1. Схема фазовых превращений в сплаве с изменением соотношения O/C в исходной шихте**

O/C	3,04; 1,98	1,39; 1,21	1,07	0,86	0,73
Основные фазы в сплаве	$\alpha$ -Fe	$\alpha$ -Fe + $Fe_5C_2$ + + $Fe_7C_3$	$\alpha$ -Fe + $Fe_7C_3$ + + $Fe_2C$	$Fe_2C$ + $Fe_3C$ + + $\alpha$ -Fe	$Fe_3C$ + $Fe_2C$

Наиболее показательные фрактограммы, описывающие микроструктуру полученных образцов с применением рентгеновского микроанализа, представлены на рис. 2-5 и в табл. 2.

Фрактограммы (рис. 2) образцов с невысоким содержанием углерода в исходной шихте представляют относительно равномерную структуру. Полученные спектры подтверждают результаты фазового анализа и свидетельствуют о преобладании железной матрицы (интегральный анализ – nt, т. 1, 3) с растворенными в ней легирующими элементами. Карбидная фаза проявляется фрагментарными светлыми включениями (т. 2, 4), в которых наблюдается повышенное содержание углерода, молибдена и вольфрама (химический состав т. 4, аналогичный т. 2).

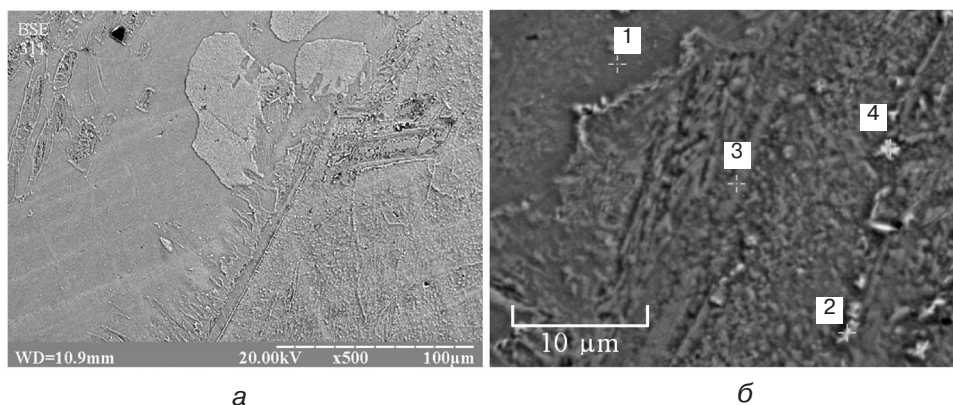
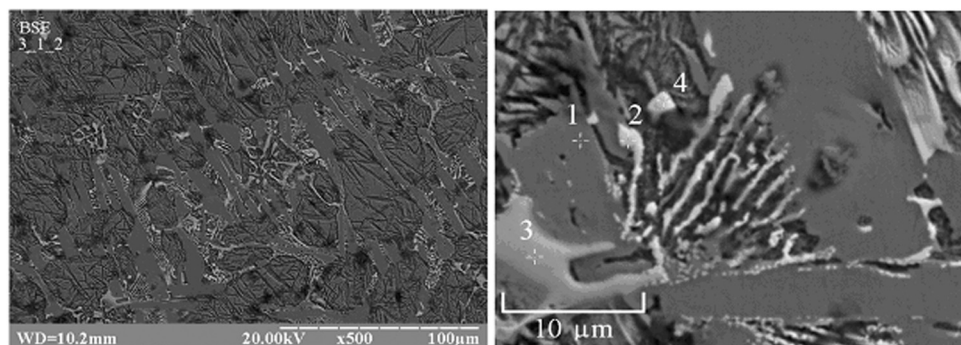


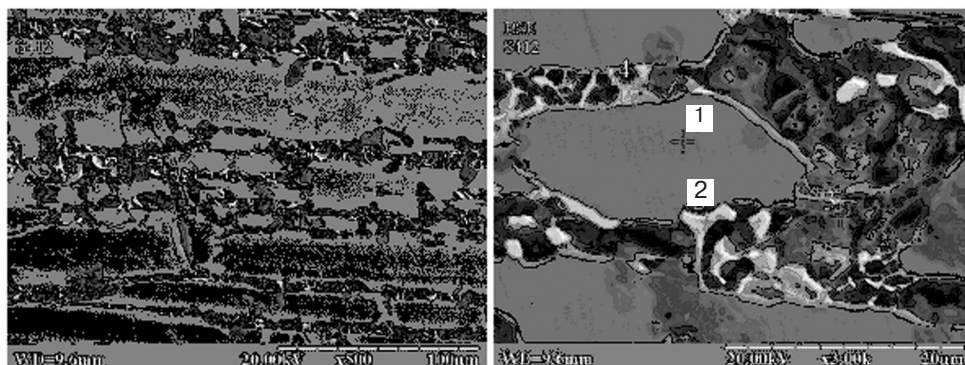
Рис. 2. Фрактограммы образцов сплава с соотношением O/C в шихте 1,98; а –  $\times 500$ , б –  $\times 3000$



*a*

*б*

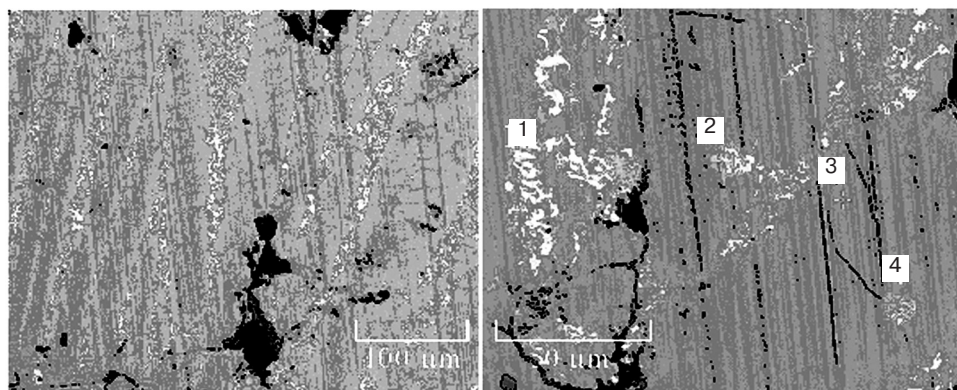
Рис. 3. Фрактограммы образцов сплава с соотношением О/С в шихте 1,39; *a* –  $\times 500$ , *б* –  $\times 3000$



*a*

*б*

Рис. 4. Фрактограммы образцов сплава с соотношением О/С в шихте 1,21; *a* –  $\times 500$ , *б* –  $\times 3000$



*a*

*б*

Рис. 5. Фрактограммы образцов полученного сплава с соотношением О/С в шихте 0,73; фрактограммы сняты с непротравленного образца; *a* –  $\times 500$ , *б* –  $\times 1000$

Образцы, характеризующиеся отношением О/С в пределах 1,21; 1,39 (рис. 3, 4), имеют отчетливо выраженную многофазную структуру. В образце с О/С в шихте 1,39 (рис. 3) фаза в т. 1 имеет повышенное содержание железа (76,40 %) и вероятнее всего принадлежит  $\alpha$ -Fe с растворенными в нем легирующими элементами. Ярко выражены участки эвтектического и эвтектоидного образований с пластинчатым строением. Спектры 2-4 вероятнее всего принадлежат карбидам или интерме-

## Получение и обработка расплавов

**Таблица 2. Результаты рентгеновского микроанализа образцов**

Спектр	Химический состав, %мас.										
	C*	O	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co	Mo	W	Итого
образец 2 (O/C = 1,98)											
Int	0	3,05	0,70	0,50	1,03	0	78,74	0	7,18	8,81	100
1	3,80	3,63	0,58	0,58	0,99	0	74,58	0	7,34	8,50	100
2	15,80	8,11	0,85	0,54	1,20	0	46,98	0	11,89	14,62	100
3	2,12	5,46	0,44	0,58	0,99	0	71,14	0	8,99	10,27	100
образец 3 (O/C = 1,39)											
Int	3,52	3,95	0	0,57	1,88	0,32	83,43	0,91	0,99	4,42	100
1	5,35	0	0	1,43	7,26	0	76,40	0	3,80	5,76	100
2	4,83	5,97	0	1,92	3,16	0	48,16	0	9,07	26,89	100
3	10,35	5,33	0	30,20	3,49	0	4,24	0	9,15	37,25	100
4	6,32	11,47	0	1,73	3,72	7,37	29,15	0,75	17,61	21,88	100
образец 4 (O/C = 1,21)											
1	8,10	0,79	0	1,98	3,35	0,50	79,03	0	2,88	3,37	100
2	0	0	0	3,49	2,33	0,46	9,13	0	41,08	43,52	100
3	9,82	6,03	0	1,01	1,33	0	74,18	0	3,06	4,59	100
4	0	0	0	3,68	2,84	0,50	15,12	0	36,82	41,04	100
образец 7 (O/C = 0,73)											
Int	14,05	4,62	0,79	1,71	2,80	0,65	63,78	1,41	4,28	5,92	100
1	6,93	2,38	0	6,51	0,99	0	16,31	0	24,87	42,01	100
2	13,23	8,76	0,83	28,14	6,27	0	4,41	0	11,09	27,27	100
3	4,93	0,36	0	1,84	4,62	0	80,87	1,17	2,66	3,55	100
4	8,93	7,70	0	32,16	4,76	0	2,82	0	11,12	32,51	100
5	8,64	3,76	1,00	4,01	0,93	0	15,48	1,02	26,45	38,71	100

\* данные по углероду приведены для сравнения; Int – интегральный анализ области поверхности образца

таллидам разного типа с высоким содержанием легирующих элементов. Спектры 2 и 4 характеризуются повышенным содержанием вольфрама и молибдена, а т. 3 – вольфрама, молибдена и ванадия. Хром в большей мере сосредоточен в  $\alpha$ -Fe (т. 1), чем в карбидах (т. 2-4).

Структура образца с O/C в исходной шихте, равная 1,21 (рис. 4), представлена твердым раствором легирующих элементов в железосодержащей фазе (т. 1), которая имеет преобладающее количество. Вместе с этим отчетливо видны анизотропно направленные скопления светлых образований. Спектры 2-4 свидетельствуют о совместном присутствии фаз с относительно высоким содержанием железа (т. 3) и фаз с повышенным содержанием молибдена и вольфрама (т. 2, 4). Содержание кислорода и углерода в т. 3 (6,03 и 9,82 %) соответственно указывает на карбидную или оксикарбидную природу данной фазы. В т. 2, 4 углерод и кислород не были выявлены, что подтверждает высокую вероятность сосредоточения в данных точках выделений интерметаллидов молибдена и вольфрама. Анизотропная структура наблюдается в образце с избытком углерода в исходной шихте (O/C = 0,73) на рис. 5. В структуре видны микропустоты, появление которых, по-видимому, вызвано образованием остаточного непрореагировавшего избыточного углерода внутри металла. Структура представ-

лена большей частью железосодержащей матрицей (спектр 3) с растворенными в ней легирующими элементами. При изучении более светлых включений (1, 2, 4, 5), выявлено повышенное содержание легирующих элементов молибдена, вольфрама и ванадия. Это могут быть карбидные или интерметаллидные соединения. Причем в т. 2 и 4 обнаружено 28,14 и 32,16 % V соответственно. Этот показатель выше, чем в т. 1 и 5, что свидетельствует о разной природе обнаруженных включений. Подтверждается закономерность сосредоточения хрома с более высоким процентным содержанием в твердом растворе железа (т. 3).

Исследования микроструктуры полученных образцов согласовываются с результатами фазового анализа, подтверждая и дополняя их. Определили преобладание в структуре сплава железа с растворенными в нем легирующими элементами. Подтвердили наличие в структуре карбидных соединений железа и легирующих элементов разного состава и формы, а также возможность присутствия в структуре сплава карбидов легирующих элементов и карбидов железа с замещением отдельных атомов железа легирующими элементами. Обнаружили частицы интерметаллидных соединений молибдена и вольфрама.

При выпуске промышленных партий сплава [12] остаточная массовая доля серы была на уровне или ниже ее доли в соответствующих марках быстрорежущей стали (практически 0,015-0,022), а степень десульфурации менялась в пределах от 1,35 до 3,73. При выплавке стали Р6М5К5-МП в результате присадки сплава в количестве 45-70 кг/т массовый расход хрома снизился (в %) на 2-3, молибдена – на 3-4, вольфрама – на 30-36, ванадия – на 7-8. Некоторое повышение расхода кобальта на плавках стали Р6М5К5-МП связано с использованием в этой серии промышленных исследований марки сплава, в которой содержание кобальта ограничено верхним пределом 0,60 %мас.

### Выводы

Построена схема фазовых и структурных превращений в сплаве для легирования и раскисления быстрорежущей стали при изменении количества углеродистого восстановителя в исходной шихте. Структура сплава состояла из  $\alpha$ -Fe с растворенными в нем легирующими элементами, карбидов железа и легирующих элементов с разным их соотношением при различном значении О/С. С высокой достоверностью обнаружено присутствие интерметаллидов легирующих элементов (рис. 4, б, т. 2, 4). В пределах соотношений О/С 3,04-0,73 не было выявлено легковозгоняемых соединений, что вместе с повышенным восстановительным потенциалом является условием снижения угара редких и тугоплавких элементов при выплавке стали с использованием сплава. При этом содержание углерода в сплаве является близким к его содержанию в выплавляемых марках.



### Список литературы

1. ZEWA – новый металлургический процесс для производства ценных материалов из промышленных отходов / А. Фляйшандерль, У. Женнари, Ж. Борле и др. // Чер. металлы. – 2005. – № 6. – С. 33-40.
2. Григорьев С. М. Комплексная утилизация легирующих элементов из отходов производства быстрорежущей стали // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 1996. – № 8. – С. 10-13.
3. Технология получения лигатур и сплавов из железорудного сырья и оксидсодержащих материалов / В. Л. Найдек, В. Н. Костяков, Е. Б. Полетаев и др. // Там же. – 2003. – № 3. – С. 84-85.
4. Сборник технологических инструкций по выплавке стали в основных дуговых электропечах. – Запорожье: Днепрспецсталь, 1990. – 588 с.
5. Шишимиров М. В., Сосонкин О. М. Угар металла при продувке ванны ДСП кислородом // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 2005. – № 3. – С. 16-18.
6. Сазонов А. В., Меркер Э. Э., Кочетов А. И. Исследование процесса угара и нагрева металла при плавке окатышей в дуговой печи // Там же. – 2008. – № 9. – С. 67-68.

7. Сосонкин О. М. Уменьшение угара металла при выплавке стали в высокоомощных дуговых печах // Сталь. – 2008. – № 8. – С. 40-42.
8. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронно-оптический анализы. – М.: Металлургия, 1970. – 366 с.
9. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, 1961. – 863 с.
10. Нарита. К. Кристаллическая структура неметаллических включений в стали. – М.: Металлургия, 1969. – 166 с.
11. Практическая растровая электронная микроскопия / Под ред. Дж. Гоулдстейна, Х. Яковица. – М.: Мир, 1978. – 656 с.
12. Григорьев С. М. Получение и использование сплава для легирования и раскисления быстрорежущей стали // Сталь. – 1994. – № 5. – С. 45-48.

Поступила 24.11.2011

УДК 669:532.516.13

**Н. И. Захаров, Е. В. Комиссарова**

Национальный технический университет, Донецк

### **ФИЗИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ПРИ ДВИЖЕНИИ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА В ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОМ ПОЛЕ И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЕ К ТЕХНОЛОГИИ ВНЕПЕЧНОЙ ДЕГАЗАЦИИ СТАЛИ**

*Предложен согласующийся с экспериментом механизм физического эффекта при движении жидкого металла в электростатическом поле умеренных напряженностей. Результаты компьютерного моделирования массообменных процессов при внепечной дегазации жидкой стали в электростатическом поле вскрывают резерв интенсификации технологии деазотации расплава с кинетическим звеном лимитирования массопереноса азота.*

**Ключевые слова:** массообмен, интенсификация, аргон, азот, дегазация, вакуумирование, диффузия, электростатическое поле, кинетическое звено.

*Запропоновано узгоджений з експериментом механізм фізичного ефекту при русі рідкого металу в електростатичному полі помірних напруженостей. Результати комп'ютерного моделювання масообмінних процесів при позапічній дегазації рідкої сталі в електростатичному полі розкривають резерв інтенсифікації технології деазотації розплаву з кінетичною ланкою лімітування масопереносу азоту.*

**Ключові слова:** масообмін, інтенсифікація, аргон, азот, дегазація, вакуумування, дифузація, електростатичне поле, кінетична ланка.

*We propose a mechanism physical effect in the motion of the liquid metal in the electrostatic field of moderate intensity consistent with experiment. The results of computer simulation of mass transfer processes for degassing of liquid steel in an electric field reveal reserve the intensification of technology deazotatsii a melt with a kinetic limiting mass transfer nitrogen.*

**Keywords:** mass transfer, intensification, argon, nitrogen, degassing, vacuum, diffusion, electrostatic field, kinetic melt.