

---

## ПОЛУЧЕНИЕ И ОБРАБОТКА РАСПЛАВОВ

УДК 669.14.018.252.3.004.8

**А. С. Петрищев, С. М. Григорьев\***

Запорожский национальный технический университет, Запорожье

\*Запорожский национальный университет, Запорожье

### ОСОБЕННОСТИ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ОКАЛИНЫ БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ

*Исследованы кинетические закономерности, фазовые и структурные превращения при углеводотермическом восстановлении окалины стали марки P12M3K5Ф2. Установлена схема превращений, которая подтверждает сложный многофазный состав исходных, промежуточных и конечных продуктов реакции, а также отсутствие фаз и соединений, обладающих заметной склонностью к сублимации в области исследуемых температур. Показана степень усвоения тугоплавких легирующих элементов расплавом стали при использовании металлизированной окалины.*

**Ключевые слова:** фазовые превращения, структура, углеводотермическое восстановление, окалина, тугоплавкие легирующие элементы.

*Досліджено кінетичні закономірності, фазові та структурні перетворення при вуглеводотермічному відновленні окалини сталі марки P12M3K5Ф2. Встановлено схему перетворень, яка підтверджує складний багатофазний вміст початкових, проміжних і кінцевих продуктів реакції, а також відсутність фаз і з'єднань, що володіють помітною схильністю до сублимації в області досліджуваних температур. Показано ступінь засвоєння тугоплавких легувальних елементів розплавом сталі при використанні металізованої окалини.*

**Ключові слова:** фазові перетворення, структура, вуглеводотермічне відновлення, окалина, тугоплавкі легувальні елементи.

*Kinetic regularities, phase and structural transformations are examined at carbothermic restoration of oxide scale of a steel of mark P12M3K5Ф2. The circuit of transformations which confirms difficult multiphase composition initial, intermediate both finite products of response and absence of phases and the joints possessing appreciable propensity to sublimation in the field of examined temperatures is fixed. Degree of mastering of high-melting alloying elements is displayed by a steel melt at use metallized oxide scales.*

**Keywords:** phase transformations, structure, carbothermic restoration, oxide scale, high-melting alloying elements.

Ограниченность природных запасов рудного сырья [1], резкое повышение цен на тугоплавкие легирующие материалы на мировом рынке и их нестабильность

Химический состав исследуемого образца окалины (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	Fe
P12M3K5Ф2 – окалина	0,65	0,20	0,25	2,80	2,40	1,94	11,93	5,25	0,16	0,14	0,008	0,020	26,0	остальное
P12M3K5Ф2 – МП	1,12	0,20	0,25	3,75	2,75	2,10	12,00	5,25	0,17	0,13	0,026	0,026	0,0004	остальное

[2, 3], а также существенные потери вольфрама, молибдена, ванадия, хрома, кобальта и других элементов в сталеплавильных переделах и с отходами операций металлообработки [4], определяют актуальность разработок более эффективных ресурсосберегающих технологий производства и использования этих металлов.

В условиях специализированного производства и обработки легированной металлопродукции экономически более выгодна металлизация металлооксидных отходов [5], чем их жидкофазное рафинирование в сплав [6]. В связи с этим исследования механизма фазовых превращений необходимы для оптимизации технологических параметров углеродотермического восстановления окалины быстрорежущей стали и регулирования свойств целевого продукта.

Целью работы была разработка технологии получения металлизированной окалины быстрорежущей стали и ее использование при выплавке стали, а конкретные задачи данного этапа работы заключались в исследовании кинетических закономерностей, фазовых и структурных превращений при углеродотермическом восстановлении окалины стали марки P12M3K5Ф2.

В качестве исходного материала для образцов использовали окалину быстрорежущей стали марки P12M3K5Ф2 с добавками графита в виде циклонной пыли (соотношение O/C = 1,75).

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

Исследования кинетики восстановления выполнены по методике, предложенной в работе [7].

По заданному температурному режиму через определенные промежутки времени отбирали образцы продуктов с различной степенью восстановления для их дальнейшего рентгеноструктурного фазового анализа. На кинетической кривой (рис. 1) точками обозначены степени восстановле-

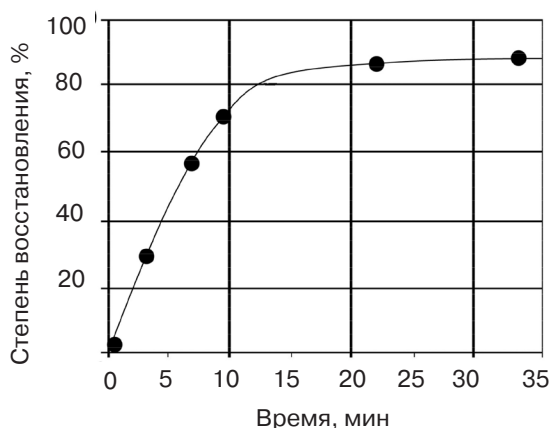


Рис. 1. Кинетика углеродотермического восстановления окалины быстрорежущей стали марки P12M3K5Ф2; температура восстановления – 1443 К

ния образцов, которые подвергались рентгеноструктурным исследованиям. Отобранные пробы образцов после тепловой обработки имели следующие степени восстановления, %: 0; 30; 57; 70; 82; 87.

Фазовый состав образцов исследовали на дифрактометре ДРОН-6 в излучении кобальтового катода с железным фильтром по методике и рекомендациям, описанным 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 исследовали на растровом электронном микроскопе М-200 по методике, описанной в работе [11]. Работу выполняли при ускоряющем напряжении 15 кВ и диаметре электронного зонда 4 нм.

Из рис. 2 видно, что после тепловой обработки при степени восстановления 30 % фазовый состав образцов состоит в основном из оксидов железа  $Fe_3O_4$  и FeO. Об активизации восстановительных процессов свидетельствует относительно небольшая интенсивность  $\alpha$ -Fe. Также выявлены сложные оксидные и карбидные соединения –  $FeWO_4$ ;  $(Fe,Cr)_2O_4$ ;  $FeW_3C$ ;  $W_2C$ . С повышением степени восстановления до 57 % наблюдается усиление интенсивности формирования  $\alpha$ -Fe и снижение –  $Fe_3O_4$  и FeO. При этом снижение интенсивности соединения FeO более резкое, чем  $Fe_3O_4$ . Более слабое проявление карбида  $FeW_3C$ , чем при степени восстановления 30 %, свидетельствует о снижении его концентрации в образце. Соединение  $FeWO_4$  не было выявлено.

При повышении степени восстановления до 70 % фазовый состав образцов представлен в основном  $\alpha$ -Fe с недовосстановленным  $Fe_3O_4$ . Оксид FeO не был идентифицирован. Выявлены карбиды  $Fe_2C$ ;  $Fe_3C$  и  $W_2C$ . Повышение степени восстановления образцов до 82 %, а после до 87 %, сопровождалось дальнейшим повышением интенсивности образования  $\alpha$ -Fe и ослаблением –  $Fe_3O_4$ . На фоне относительно слабых концентраций карбидов  $W_2C$  и  $V_2C$  большую выразительность приобретают проявления карбидов железа  $Fe_2C$  и  $Fe_3C$ .

Результаты фазовых исследований начальных, промежуточных и конечных продуктов восстановления окалина быстрорежущей стали указывают на сосредоточение большей части легирующих элементов в виде атомов замещения в решетке оксидов и карбидов железа, твердого раствора железа, а также в соединениях  $FeW_3C$ ;  $FeWO_4$ ,  $(Fe,Cr)_2O_4$ ;  $W_2C$  и  $V_2C$ .

Процесс углеродотермического восстановления сопровождается образованием твердого раствора железа и переходом в него легирующих элементов. Это объясняет большее проявление карбидов легирующих элементов на начальных стадиях восстановления. На более поздних стадиях, по-видимому, происходит растворение большей части данных карбидов с переходом тугоплавких элементов в твердый раствор железа. Избыточный углерод в дальнейшем, при охлаждении и переходе  $\gamma$ -Fe в  $\alpha$ -Fe, выделяется в виде карбидов железа, что подтверждается проведенным фазовым анализом. Из рис. 2 видно, что интенсивность  $Fe_3C$  и  $Fe_2C$  в образцах повышается с увеличением длительности тепловой обработки и степени восстановления.

Результаты исследований изменений микроструктуры образцов окалина стали P12M3K5Ф2 после тепловой обработки с разной степенью восстановления представлены на рис. 3-5.

Из рис. 3 видно, что структура окалина P12M3K5Ф2 со степенью восстановления 30 % после тепловой обработки слабоспеченная, состоящая из разупорядоченно расположенных частиц разной формы и размеров. В целом, при  $\times 500$  структура мало отличается от структуры исходной окалина [5]. Однако при более высоких значениях увеличения на слоистой поверхности некоторых частиц выявлены светлые микрочастицы округлой и вытянутой форм по направлению слоев частицы размерами от 0,5 до 5,0 мкм, которые, скорее всего, являются карбидными или металлическими фазами, которые образовались на начальных стадиях восстановительных процессов.

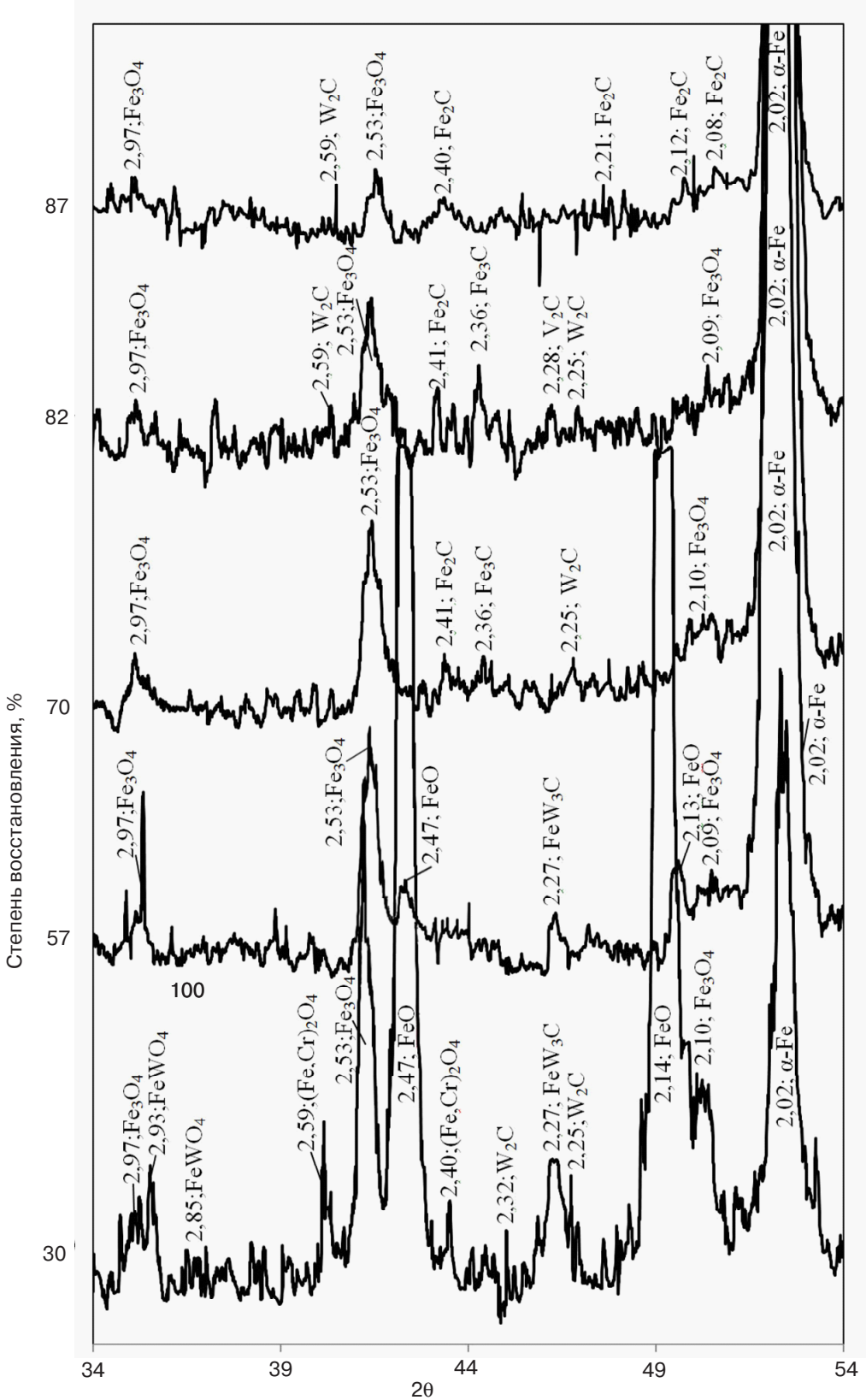


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм образцов окалины стали Р12М3К5Ф2 с различной степенью восстановления

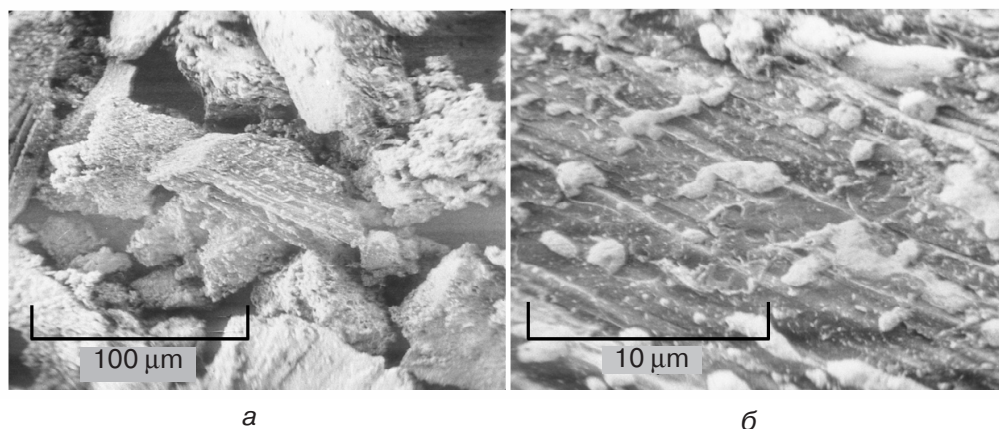


Рис. 3. Фрактограммы исследованных образцов окалины стали P12M3K5Ф2 со степенью восстановления 30 % при  $\times 500$  (а) и  $\times 4000$  (б)

В структуре образцов со степенью восстановления 57 % (рис. 4) на микрочастицах образцов выявлены образования с размерами от 1 до 6 мкм, форма которых напоминает пирамидальную с несколько закругленными ребрами и углами. В местах более плотного сосредоточения данных частиц выявлены зоны их спекания. Данную структуру образца можно объяснить развитием восстановительных и диффузионных процессов с образованием и ростом карбидных или металлических частиц. Геометрическая форма обнаруженных микрочастиц, близкая к правильной, может быть обусловлена условиями в данной части образца, которые были приближены к равновесным, обеспечивая рост частичек восстановленных фаз согласно наиболее выгодным с точки зрения свободной энергии кристаллографическим направлениям. Несколько закругленные ребра и углы некоторых частиц, скорее всего, обусловлены не совсем равновесными условиями, характеризующимися повышенной диффузионной активностью. Исходя из этого, последующее развитие восстановительных процессов должно привести к дальнейшему округлению, увеличению в размерах и спеканию частиц восстановленной фазы.

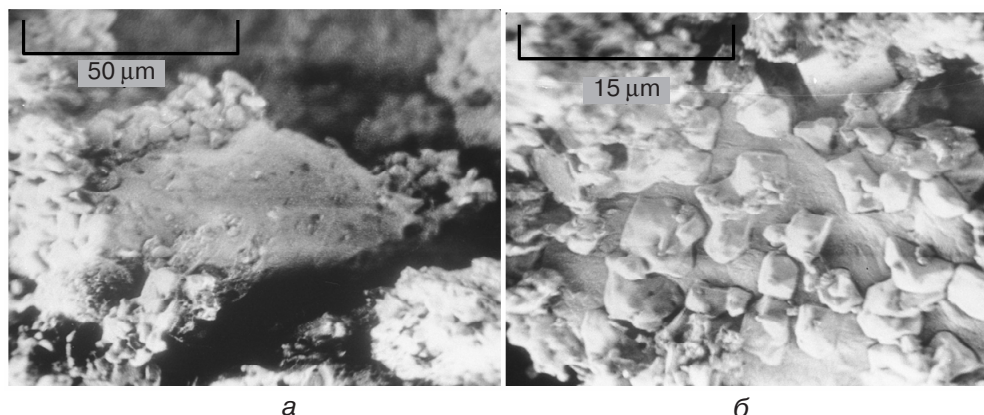


Рис. 4. Фрактограммы исследованных образцов окалины стали P12M3K5Ф2 со степенью восстановления 57 % при  $\times 1000$  (а) и  $\times 3500$  (б)

В образцах со степенью восстановления 87 % ярко выражена губчатая (пористая) спеченная структура (рис. 5, а). Образование ее можно объяснить дальнейшим развитием восстановительных процессов с увеличением количества и размеров образованных частиц восстановленной фазы, начало зарождения и рост которых видны на



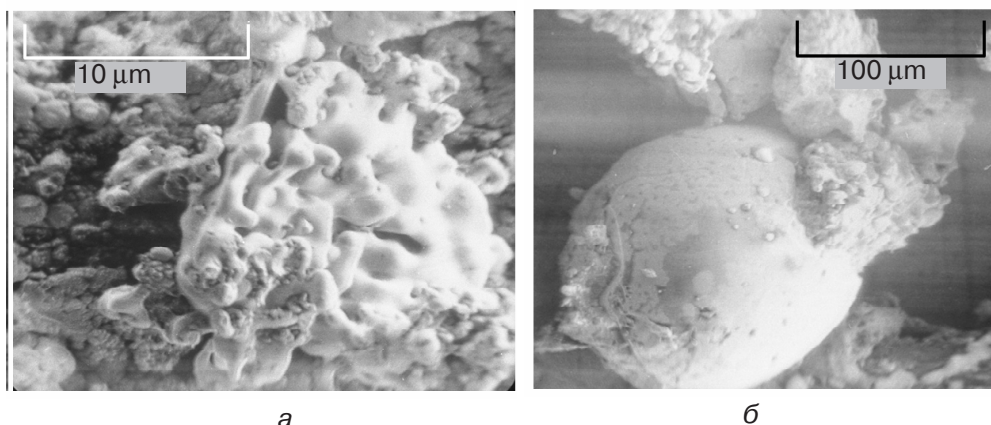


Рис. 5. Фрактограммы исследованных образцов окалины стали P12M3K5Ф2 со степенью восстановления 87 % при  $\times 4000$  (а), 500 (б)

рис. 3, 4. В процессе роста частицы восстановленной фазы, контактируя, спекаются, образуя структуру с развитой поверхностью (рис. 5, а), рост которой после этого не прекращается. При этом микрочастицы (например, примесей), которые не могут соединиться с данной структурой, участвуют в образовании пор, оставляя вокруг себя как бы незаполненное пространство. В структуре также были обнаружены округлые относительно крупные частицы размерами до 180 мкм (рис. 5, б).

В работах [12, 13] округлые образования, схожие с этими, принимались как карбиды с разной степенью коагуляции. Однако с учетом вышеприведенных исследований с высокой вероятностью можно утверждать, что данные частицы являются результатом зарождения и роста микрочастиц жидкой фазы железа с растворенными углеродом и легирующими элементами. Температура тепловой обработки 1443 К и избыточная концентрация углеродистого восстановителя создают условия образования на начальном этапе зарождения участков, которые по структуре и химическому составу близки к эвтектике Fe-Fe<sub>3</sub>C с температурой плавления 1421 К [14]. При этом из диаграмм состояния, представленных в работах [15, 16], вытекает, что тугоплавкие легирующие элементы, присутствующие в металлизированной окалине быстрорежущей стали в твердом растворе железа и в виде карбидов, не приводят к существенным изменениям температуры появления жидкой фазы при плавлении эвтектики в интервале концентраций углерода от 0 до 2 %. Однако, стоит обратить внимание на смещение начальной точки интервала плавления эвтектики по концентрации углерода приблизительно до 1,5 % (по сравнению со значением 2,14 %), согласно двойной диаграмме состояния Fe-Fe<sub>3</sub>C. В данном случае это приводит к снижению минимально необходимой концентрации углерода, сопутствуя расширению интервала возможных концентраций в системе, для образования участков эвтектики Fe-Fe<sub>3</sub>C и их оплавления при температуре тепловой обработки. После зарождения частиц жидкой фазы их дальнейший рост может осуществляться за счет растворения в них контактирующих карбидных, оксидных или металлических фаз. Фрагментарное присутствие данных округлых частиц в исследуемых образцах определено рамками температурного и концентрационного интервалов их образования в данных условиях.

Следовательно, по результатам проведенных исследований углеродотермическое восстановление окалины быстрорежущей стали P12M3K5Ф2 проходит через стадии снижения количества оксидных частиц и зарождения частиц карбидных соединений железа и легирующих элементов, а также твердого раствора железа. С развитием восстановительных процессов происходит увеличение количества и размеров включений восстановленных фаз с образованием на конечных этапах

тепловой обработки участков со сплошной спеченной восстановленной микропористой структурой и округлыми относительно крупными образованиями. Эти округлые образования с высокой вероятностью являются результатом зарождения и роста микрочастиц жидкой фазы железа с растворенными углеродом и легирующими элементами.

На основе проведенных исследований и накопленного опыта [5, 12, 13], а также с учетом физико-химических закономерностей, протекающих в результате углеродотермического восстановления, диффузионных и поверхностных процессов [17-19], можно выделить некоторые факторы, приводящие к появлению пористой структуры окалина после углеродотермического восстановления:

- неоднородность структуры, фазового и химического составов исходной окарины;
- начало зарождения частиц восстановленной фазы одновременно во множестве точек;
- присутствие в структуре микрочастиц, которые по каким-либо причинам не могут перейти в восстановленную фазу;
- присутствие в структуре частиц, которые, растворяясь или газифицируясь, оставляют на своем месте поры;
- образование каналов отвода газообразных продуктов вследствие восстановления таких реакций, как  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , то есть выделяющиеся газы в процессе восстановления под своим давлением участвуют в образовании сквозных микропор и противодействуют процессам спекания частиц, при этом монооксид углерода выступает и как продукт реакции, и как восстановитель.

Нагрев и расплавление металлизированной окарины вместе с металлической шихтой в тигле не вызывали 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.

Энергосбережение обеспечивается губчатым (пористым) строением целевого продукта, что позволяет ускорить его растворение в расплаве стали и существенно сократить время плавки. При этом нет необходимости многочасовой выдержки печей с поддержанием температуры (как и при легировании стандартными ферросплавами). Процесс растворения лигатуры происходит в течение 15-20 минут. Успешно опробовали процесс легирования в ковше. Результатом является существенная экономия электроэнергии (17-21% относительно действующей на заводе «Днепро-спецсталь» технологии производства быстрорежущих сталей [22]).

При завалке брикетов из металлизированной окарины россыпью и в капсулах в количестве 150-320 кг/т усвоение легирующих элементов в среднем следующее, %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 инструкции. Повышенное усвоение легирующих элементов (относительно завалки брикетов россыпью) при введении их в капсулах связано с уменьшением окислительного потенциала в связи с понижением прямого контакта брикетов с окислительной атмосферой печи [5, 12, 13].

### Выводы

Начальные стадии восстановления окарины стали P12M3K5Ф2 сопровождаются интенсивным уменьшением количества оксидов железа  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а также соединений  $\text{FeWO}_4$ ,  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$  с образованием таких простых и сложных карбидов, как  $\text{FeW}_3\text{C}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\text{V}_2\text{C}$ , и повышением содержания  $\alpha\text{-Fe}$ . Дальнейшее восстановление получает развитие через стадию роста интенсивности  $\alpha\text{-Fe}$  и активного образования карбидов железа  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_2\text{C}$ . Интенсивность карбидов легирующих элементов

снижается. С развитием восстановительных процессов происходит увеличение количества и размеров включений восстановленных фаз с образованием на конечных этапах тепловой обработки участков со сплошной спеченной восстановленной микропористой структурой и округлыми относительно крупными образованиями.

Отмечено, что процесс восстановления быстрорежущей стали протекает через стадии карбидообразования и получить безуглеродный продукт в условиях углеродотермического восстановления не представляется возможным.

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



### Список литературы

1. *Лейтман М. С.* Тугоплавкие металлы: состояние рынка и перспективы применения в России // *Сталь*. – 2008. – № 3. – С. 47-50.
2. *Керкхофф Х. Ю.* Взрыв цен на сырье – угроза экономическому подъему // *Чер. металлы*. – 2010. – № 10. – С. 61-66.
3. *Грищенко С. Г.* Мировой финансово-экономический кризис и металлургия // *Сталь*. – 2009. – № 2. – С. 68-71.
4. *Дорошев И. А.* Внутренний и глобальный рециклинг отходов производства – путь к малоотходным технологиям // *Там же*. – 2002. – № 7. – С. 85-87.
5. *Григорьев С. М.*, Особенности фазовых и структурных превращений при металлизации окалины быстрорежущей стали // *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. – 2011. – № 1. – С. 31-35.
6. *Григорьев С. М., Петрищев А. С.* Оптимизация технологических параметров получения и использования сплавов для легирования и раскисления быстрорежущих сталей // *Там же*. – 2008. – № 1. – С. 61-66.
7. *Григорьев С. М., Акименко В. Б., Игнатов Л. Н.* Некоторые кинетические закономерности углеродотермического восстановления оксидов молибдена из молибденовых концентратов // *Сталь*. – 1986. – № 7. – С. 88-90.
8. *Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – 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.* Механизм некоторых фазовых и вещественных превращений при углеродотермическом восстановлении окалины быстрорежущей стали. – *Сталь*. – 1996. – № 3. – С. 65-69.
13. *Григорьев С. М., Карпунина М. С.* Структурные превращения при углеродотермическом восстановлении окалины стали P18 и P12M3K5Ф2. // *Там же*. – 1997. – № 1. – С. 69-72.
14. *Гуляев А. П.* Металловедение. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.
15. *Гольдштейн М. И., Грачев С. В., Векслер Ю. Г.* Специальные стали. – М.: Металлургия, 1985. – 408 с.
16. *Геллер Ю. А.* Инструментальные стали. – М.: Металлургия, 1968. – 568 с.
17. *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.



18. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962. – Ч. 1. – 416 с.
19. Пожидаев Ю. И., Гуревич Ю. Г. О разбухании брикетов окислы при их комбинированном восстановлении // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 1980. – № 2. – С. 20-24.
20. Сборник технологических инструкций по выплавке стали в основных дуговых электропечах. – Запорожье: Днепрспецсталь, 1990. – 588 с.

Поступила 21.11.2011

УДК 669.2/8-034

**В. А. Шаломеев, Э. И. Цивирко, В. Е. Самойлов,  
Ю. В. Самойлов, В. И. Гонтаренко**

Запорожский национальный технический университет, Запорожье

### **РАФИНИРОВАНИЕ МАГНИЕВОГО РАСПЛАВА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМИ ФИЛЬТРАМИ**

*Исследованы структура и свойства литья из магниевого сплава МЛ5 при фильтрации его через углеродсодержащие материалы. Показано, что применение графита, магнезита и известняка для фильтрации магниевого расплава позволяет не только рафинировать его, но и эффективно модифицировать.*

**Ключевые слова:** магнєвий сплав, фільтрація, модифікування, рафінування, мікрозерно, механічні властивості.

*Досліджено структура та властивості лиття з магнієвого сплаву МЛ5 при фільтрації його через матеріали, що містять вуглець. Показано, що застосування графіту, магнезиту та вапняку для фільтрації магнієвого розплаву дозволяє не тільки рафінувати його, а й ефективно модифікувати.*

**Ключові слова:** магнієвий сплав, фільтрація, модифікування, рафінування, мікрозерно, механічні властивості.

*The structure and properties of cast magnesium alloy ML5 by filtering it through a carbon-containing materials. It is shown that the use of graphite, magnesit and limestone for magnesium melt filtration allows us not only to refine it, but also effectively modified.*

**Keywords:** magnesium alloy, filtering, modifying, refining, micrograin, the mechanical properties.

**Н**аиболее распространенная технология плавки магниевых сплавов предусматривает рафинирование расплава флюсами. При этом возникает опасность загрязнения металла продуктами рафинирования и остатками флюса, что приводит к снижению физико-механических свойств сплава, увеличению брака отливок и снижению выхода годного литья [1, 2]. Наиболее простым и дешевым способом дополнительного рафинирования расплава является его фильтрация через кусковые огнеупорные материалы, способные адсорбировать остатки флюса и неметаллические включения [3].