

---

# ПОЛУЧЕНИЕ И ОБРАБОТКА РАСПЛАВОВ

УДК 669.187.28:669.162.275

**Е. А. Ясинская**

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ШЛАКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ЛИГАТУР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХРОМИСТЫХ ЧУГУНОВ

*Установлено, что, используя шлаковые материалы, можно получать хромистые чугуны без снижения качества, минуя операцию выплавки хромистой лигатуры.*

**Ключевые слова:** хром, сталеплавильный шлак, хромистая лигатура, чугун, легирование, дуговая печь.

*Встановлено, якщо використовувати шлакові матеріали, можна отримувати хромисті чавуни без зниження якості, виключаючи операцію виплавки хромистої лігатури.*

**Ключові слова:** хром, сталеплавильний шлак, хромиста лігатура, чавун, легування, дугова піч.

*It is established, that with using slag materials is possible to receive chromic alloys without reduction of quality, excepting operation of melt chromic ferroalloy.*

**Keywords:** chromium, steel-smelting, chromic ferroalloy, cast iron, alloying, arc furnace.

Одним из перспективных путей экономии легирующих элементов в процессе производства сталей и чугунов является использование шлаковых оксидосодержащих материалов (прямое легирование). В основу технологии прямого легирования сплавов отвальными шлаками положен принцип жидкофазного восстановления ведущего элемента или группы элементов из оксидных материалов. Применение в практике такого способа металлургического производства может существенно уменьшить потребность в дорогостоящих, традиционных ферросплавах, а, следовательно, снизить себестоимость металлопродукции.

В работе изучали возможность применения в качестве легирующего компонента шихты отвального сталеплавильного шлака, используя его непосредственно при жидкофазной восстановительной плавке, в сравнении с хромистой лигатурой, предварительно полученной из того же шлака. Для проведения исследований использовали отвальный электросталеплавильный шлак завода «Днепро-спецсталь» с высоким содержанием оксида хрома следующего состава, %мас.: 27,9 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 11,32 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 17,23 SiO<sub>2</sub>; 5,62 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1,43 MnO; 11,45 CaO; 9,6 MgO.

## Получение и обработка расплавов

Исследования проводили по двум вариантам. В первом варианте экспериментов осуществляли легирование базового чугуна следующего состава %мас.: 3,40 С; 1,45 Si; 3,0 Mn; 2,92 Cr; 0,077 Cu; 0,16 Al; 0,028 S; 0,062 P. При этом варьировали содержание вводимого в шихту отвального шлака от 22 до 43 % из расчета содержания хрома в выплавляемых сплавах 5-15 %.

При легировании базового чугуна из расплава отвального сталеплавильного шлака получены хромистые сплавы с содержанием хрома 9-13 % (табл. 1), причем извлечение хрома в металл из оксидосодержащего шлака составило 90-95 %.

**Таблица 1. Химический состав опытных сплавов**

Номер сплава	Содержание легирующего компонента в шихте, %	Содержание элементов, %мас.							Содержание газов в сплаве, %	
		C	Si	Mn	Cr	Ni	S	P	[O]	[N]
	шлак :									
1	22	3,37	0,76	2,98	8,75	0,01	0,034	0,019	0,024	0,004
2	35	3,84	0,73	3,24	12,31	0,01	0,034	0,019	0,027	0,005
3	43	4,63	0,37	3,40	13,28	0,45	0,030	0,014	0,028	0,008
	лигатура:									
4	10	4,16	0,17	0,65	4,99	0,16	0,008	0,040	0,010	0,002
5	20	4,40	0,14	0,77	9,86	0,32	0,009	0,041	0,013	0,003
6	30	4,51	0,11	0,91	14,72	0,48	0,009	0,046	0,015	0,004

Во втором варианте исследований в качестве легирующего компонента использовали высокохромистый сплав (лигатура), предварительно выплавленный из сталеплавильного шлака. Хромистая лигатура присаживалась к базовому чугуну (табл. 2) в количестве 10, 20 и 30 %, в результате чего были получены опытные сплавы 4-6, химический состав которых приведен в табл. 1. Легирование базового чугуна лигатурой производили из расчета получения хромистых сплавов с содержанием хрома 5-15 %, что соответствует сплавам 1-3.

**Таблица 2. Химический состав основных компонентов шихты**

Компонент шихты	Содержание элементов, %мас.							
	C	Si	Mn	Cr	Ni	S	P	Fe
Базовый чугун	4,42	0,22	0,61	0,05	–	0,009	0,032	остальное
Лигатура	7,80	0,16	2,10	48,70	1,50	0,017	0,073	41,30

Анализ данных химического состава опытных сплавов 1-6 свидетельствует о том, что содержание серы и фосфора в сплавах невысокое и находится на уровне аналогичных хромистых чугунов, легированных феррохромом. Следует отметить, что получены опытные сплавы с суммарным содержанием серы и фосфора не более 0,05 % без применения специальных средств внепечной рафинирующей обработки. Увеличение содержания шлака и лигатуры в шихте практически не вызвало повышения содержания кислорода в сплавах, однако наблюдалось незначительное увеличение содержания азота, но оно находится в допустимых пределах.

Металл опытных плавок исследовали на загрязненность неметаллическими включениями с оценкой по ГОСТу 1778-70, а для количественной оценки использовали компьютерную программу "Image pro". Исследования показали, что в опытных сплавах неметаллические включения присутствуют в виде сульфидов, оксидов,

## Получение и обработка расплавов

оксисульфидов и силикатов сложного состава. Качественный и количественный составы включений, их распределение и суммарная загрязненность очень близки в сплавах, выплавленных с использованием отвального шлака и лигатуры, а также соответствуют аналогичным сплавам, полученным обычным способом.

Металлографическое исследование и анализ данных показали, что повышение содержания в шихте количества хромистой лигатуры не вызывает загрязненности сплавов неметаллическими включениями, объемная доля включений в общем объеме находится в пределах 0,2-0,3 %. В сплавах, полученных с использованием отвального шлака, эти показатели на том же уровне и несколько выше (0,3-0,5 %). Распределение неметаллических включений по размерным группам в опытных сплавах 1-6 представлено на рис. 1.

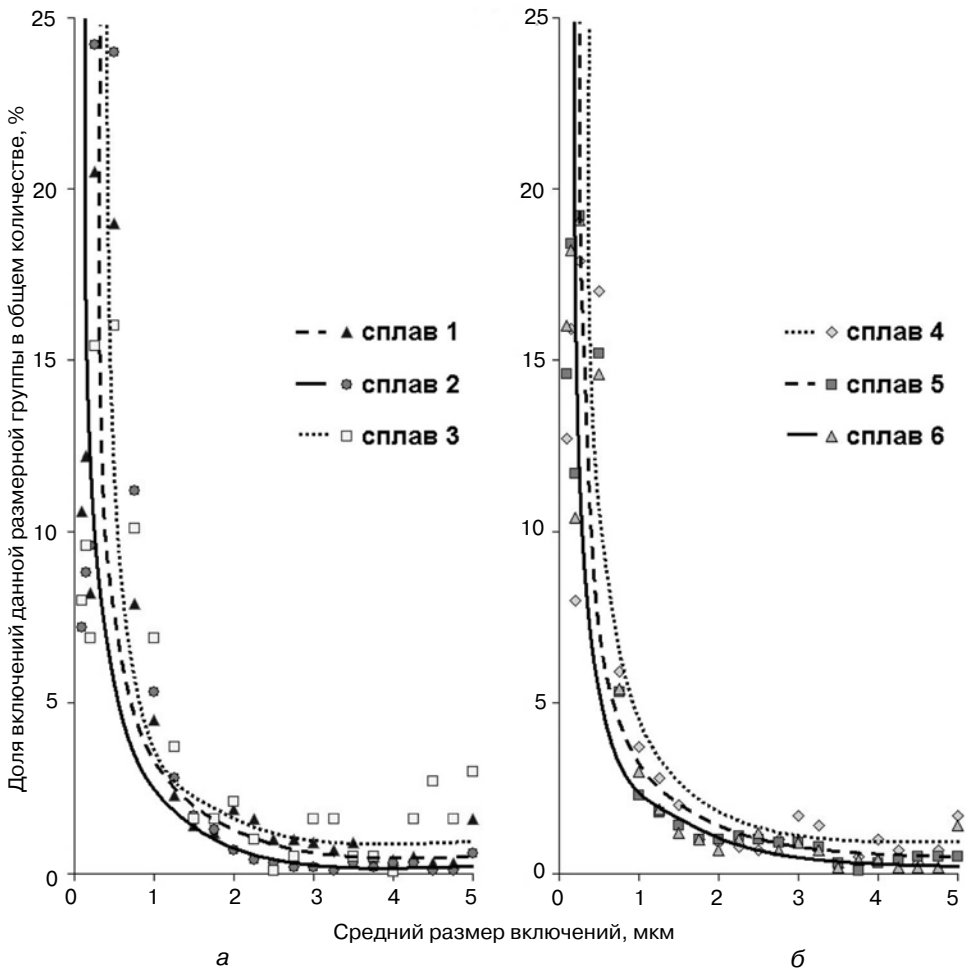


Рис. 1. Распределение неметаллических включений по размерным группам в сплавах, выплавленных с использованием: а – отвального сталеплавильного шлака; б – хромистой лигатуры

Из приведенных данных видно, что неметаллические включения в выплавленных сплавах в основном (80-90 % от их общего количества) имеют размер до 1 мкм, всего лишь 1-2 % – более 10 мкм, что не оказывает существенного влияния на качественные характеристики металла.

Очень важный показатель неметаллических включений – расположение их в металлической матрице. Исследования показали, что более равномерное распределение характерно для сплавов, полученных с использованием отвального шлака.

## Получение и обработка расплавов

В основном в сплавах присутствуют разрозненные включения округлой формы, строчечные и грубые скопления не наблюдаются (рис. 2, а).

Неметаллические включения в сплавах, выплавленных с использованием лигатуры, располагаются преимущественно равномерно, однако встречаются участки с междендритным расположением (рис. 2, б). Более благоприятный характер расположения неметаллических включений в сплавах, выплавленных с отвальным шлаком, обусловлен, очевидно, особенностями жидкофазной восстановительной плавки. В результате восстановительных процессов, протекающих в жидкой ванне, а также интенсивного перемешивания металла и шлака образуются мелкие неметаллические включения, равномерно распределенные в металлической матрице.

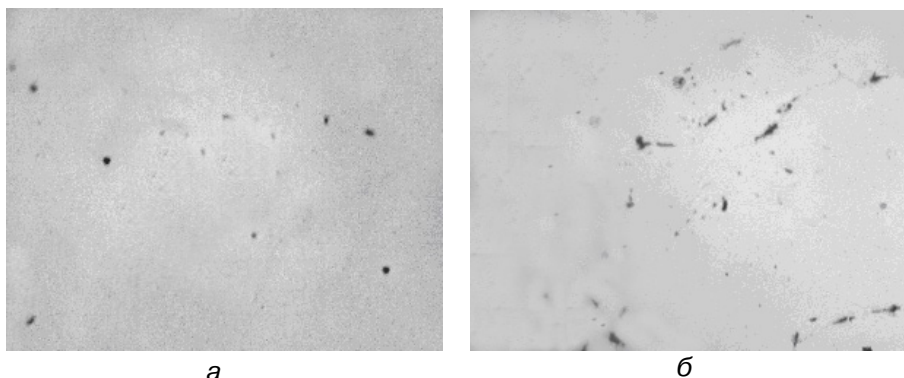


Рис. 2. Расположение неметаллических включений в опытных сплавах, выплавленных с использованием: а – отвального сталеплавильного шлака; б – хромистой лигатуры,  $\times 100$

Качественный анализ неметаллических включений опытных сплавов показал, что основных различий по составу и виду включений не наблюдается. Неметаллические включения, как отмечалось выше, присутствуют в сплавах в виде сульфидов, оксидов, оксисульфидов и силикатов сложного состава. Сульфиды и силикаты преимущественно содержат марганец (50-65 %), что обусловлено высоким содержанием марганца в сплавах (0,65-3,4 %) и малым отношением S:Mn, равным 0,009-0,013. В составе неметаллических включений присутствует также хром: в сульфидах – 2-6 %, а в силикатах – иногда более 15 % (табл. 3).

**Таблица 3. Состав неметаллических включений**

Вид включений	Содержание элементов, в весовых / атомных %				
	Mn	S	Si	Cr	P
Силикаты	<u>45,39-51,27</u> 33,25-39,32	–	<u>31,97-34,51</u> 46,77-49,33	<u>16,64-17,43</u> 12,97-13,82	–
Сульфиды	<u>58,93-64,52</u> 46,88-52,63	<u>32,42-35,94</u> 44,20-48,58	<u>0,48-1,47</u> 0,75-2,28	<u>2,35-6,12</u> 1,97-5,14	<u>2,35</u> 1,48

Исследование микроструктуры (рис. 3) опытных сплавов показало, что получены классические белые чугуны с расположенными в структуре карбидами, которые определяют свойства и качество сплавов и обеспечивают их износостойкость.

Опытные сплавы, легированные хромом из отвального шлака, имеют до- и эвтектический состав (рис. 3, а-в). Сплавы, выплавленные с использованием хромистой лигатуры, – до-, за- и эвтектический состав (рис. 3, г-е).

В опытных сплавах 1, 2, 4 углерод находится в форме цементита, который является матричной фазой в ледебуритной колонии, и имеет в основном пластинчатое

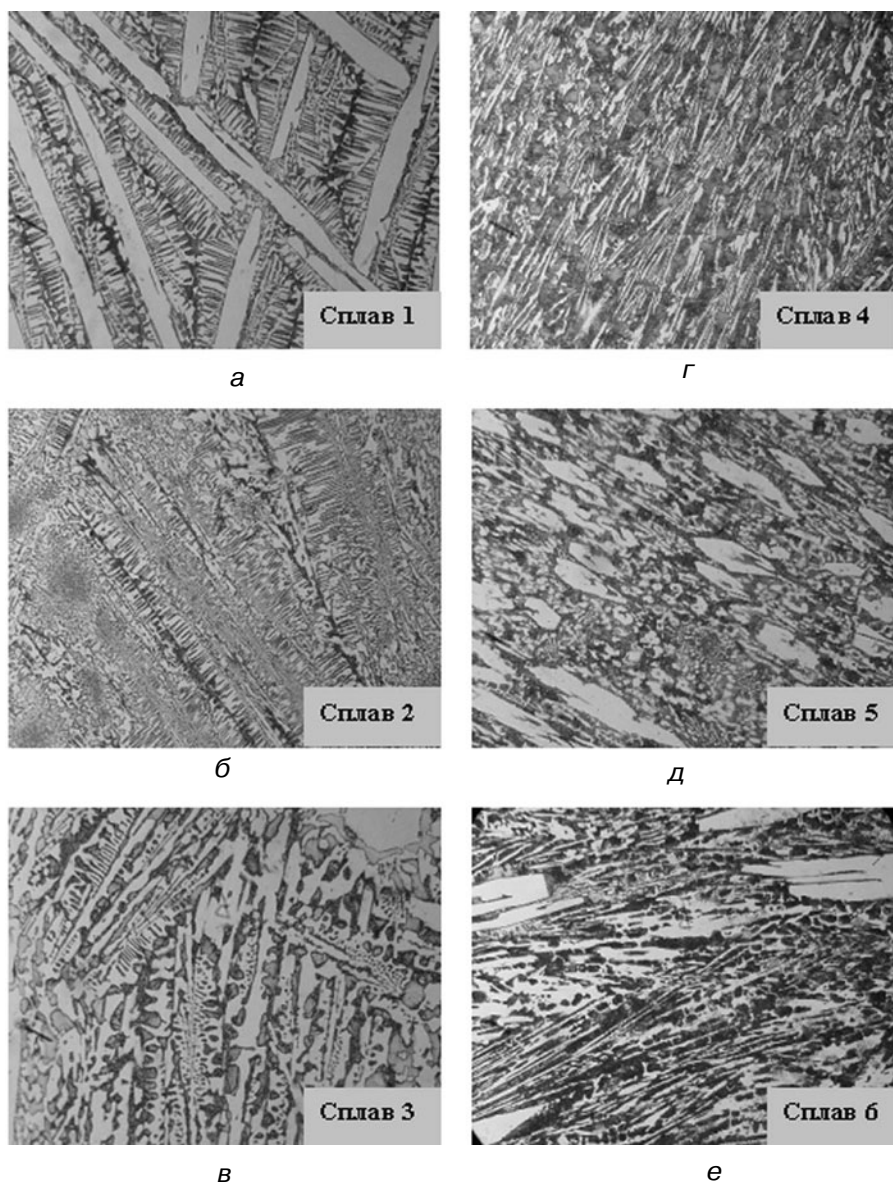


Рис. 3. Микроструктура опытных сплавов, легированных хромом из отвального сталеплавильного шлака (а-в), и выплавленных с использованием хромистой лигатуры (г-е),  $\times 400$

строение, обусловленное послойным нарастанием ведущей фазы цементита в процессе формирования структуры. Микроструктура сплава 5 состоит из ледебуритных колоний и имеет мелкодисперсное, игольчатое строение. Сплавы 3 и 6 имеют в структуре пластинчатый первичный цементит, размещенный в эвтектической матрице ледебурита. В структуре всех опытных сплавов наблюдались выделения карбидов хрома, этому способствовало повышенное содержание углерода и хрома.

В работе была установлена зависимость суммарного количества карбидов К (%) от содержания углерода и хрома с помощью линейного уравнения [1]

$$K = 12,33 \cdot (C) + 0,55 \cdot (Cr) - 15,2. \quad (1)$$

## Получение и обработка расплавов

Также определяли изменение содержания углерода в эвтектике вследствие влияния других химических элементов [2]

$$C_e = 4,3 - 0,3(Si + P) - 0,4 \cdot S + 0,3 \cdot Mn + 0,07 \cdot Ni + 0,05 \cdot Cr. \quad (2)$$

Расчетные данные приведены в таблице 4 еще раз подтвердили прямопропорциональную зависимость карбидной составляющей от суммарного содержания углерода и хрома, при этом одновременно изменяется и содержание углерода в эвтектике. Содержание углерода в эвтектике сплавов, легированных из расплава отвального шлакового, выше, чем в остальных сплавах, что объясняется повышенным содержанием марганца и влиянием других легирующих элементов. В сплаве 1 самое низкое суммарное количество карбидов (это связано с тем, что в сплаве самое низкое содержание карбидообразующих элементов повышение которых приводит к наивысшим показателям  $\Sigma K$ ). Так, например, в сплаве 3 самое высокое содержание углерода в эвтектике, вызванное еще и самым высоким содержанием марганца и никеля, и, как следствие, самое высокое суммарное количество карбидов.

**Таблица 4. Влияние состава сплава на количество карбидной фазы**

Номер сплава	Содержание элементов, %мас.							Содержание углерода в эвтектике, %	Суммарное количество карбидов, $\Sigma K$ (%)
	C	Si	Mn	Cr	Ni	S	P		
1	3,37	0,76	2,98	8,75	0,01	0,034	0,019	4,58	31,16
2	3,84	0,73	3,24	12,31	0,01	0,034	0,019	4,25	38,92
3	4,63	0,37	3,40	13,28	0,45	0,030	0,014	4,97	49,19
4	4,16	0,17	0,65	4,99	0,16	0,008	0,040	3,99	38,84
5	4,40	0,14	0,77	9,86	0,32	0,009	0,041	3,75	44,48
6	4,51	0,11	0,91	14,72	0,48	0,009	0,046	3,32	48,50

При металлографическом исследовании определяли микротвердость фаз опытных сплавов, а также интегральную микротвердость при нагрузке 1 кг (табл. 5). Наблюдали влияние содержания углерода и хрома на структурное строение карбидной фазы. При невысоком содержании хрома (до 7 %) присутствуют карбиды цементитного типа  $(Fe, Cr)_3C$  с низкой микротвердостью, следовательно, износостойкость сплавов минимальная. При повышении содержания хрома количество карбидов цементитного типа уменьшалось, образовывались разветвленные диспергированные карбиды  $(Fe, Cr)_7C_3$  с большей микротвердостью и обеспечивающие лучшую износостойкость сплавов.

**Таблица 5. Микротвердость опытных сплавов**

Номер сплава	Интегральная (при нагрузке 1 кг)	Микротвердость фаз, кгс/мм <sup>2</sup>		
		матрица	эвтектика	карбиды
1	643-916	389-467	547-551	958-1103
2	691-916	219-426	515-686	1219-1284
3	691-916	290-389	285-297	1051-1159
4	916-987	229-232	772-792	971-1103
5	916-987	248-251	636-772	989-1051
6	916-987	378-439	698-745	1159-1284

## Получение и обработка расплавов

Анализ проведенных исследований микротвердости показывает, что интегральная микротвердость и структурных составляющих опытных сплавов, полученных разными способами, отличаются незначительно. Сплавы, полученные с использованием отвального шлака, имеют более твердую матричную основу и менее твердые ледебуритные колонии, причем участки ледебурита с точечными включениями характеризуются наибольшей микротвердостью. Вытянутые пластины карбида хрома  $(Fe,Cr)_7C_3$  имеют более низкую микротвердость по сравнению с карбидами того же состава, но шестигранной формы. Также наблюдался некоторый разброс значений микротвердости карбидной фазы, вызванный анизотропией свойств в продольных и поперечных сечениях. Проведенные исследования подтвердили, что количество карбидной фазы зависит, прежде всего, от содержания углерода в металле, а структура карбидов определяется содержанием хрома.

Исследованные сплавы могут применяться в качестве износостойких материалов, причем в условиях абразивного изнашивания преимущество имеют сплавы 1, 4, 5, а в нейтральных и абразивно-коррозионных средах более устойчивы сплавы 2, 3, 6 (содержащие более 12 % Cr).

Таким образом, опробованная технология легирования хромом из шлаковых материалов позволяет получать хромистые чугуны без снижения качества, отвечающие требованиям ТУ и стандартов, исключая операцию выплавки хромистой лигатуры или применение дорогостоящих ферросплавов, способствуя тем самым улучшению технико-экономических показателей металлургического производства.



### Список литературы

1. Цыпин И. И. Белые износостойкие чугуны. Структура и свойства. – М.: Металлургия, 1983. – 176 с.
2. Гиршович Н. Г. Кристаллизация и свойства чугуна в отливках. – М.: Машиностроение, 1966. – 562 с.

Поступила 10.06.2014