
УДК 669.14.018.252.3.004.8

Д-р техн. наук С. М. Григорьев¹, А. С. Петрищев²

¹Национальный университет, ²Национальный технический университет,
г. Запорожье

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ И СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ОКАЛИНЫ БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ

Исследованы фазовые превращения при углеродотермическом восстановлении окалины стали марки Р6М5. 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 окалины.

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

Введение

Ориентация на преимущественно экстенсивное использование природных ресурсов, экономически оправдана в недалеком прошлом, в современных условиях не только не целесообразна, но и не возможна. Доступность и сравнительная дешевизна природных ресурсов, которая имела место в период экстенсивного экономического роста, не стимулировала формирование прогрессивной со стороны современных позиций технологической структуры металлургии, комплексное использование сырья и материалов, которое привело к чрезмерной энерго- и материалоемкости конечного продукта. Эти тенденции особенно проявились в металлургии редких металлов и легирующих материалов на их основе. В настоящий период эта проблема усугубляется отсутствием сырьевых источников для производства тугоплавких легирующих материалов, а их дефицит восполняется импортными поставками [1, 2].

Ситуация, которая сложилась с образующимися отходами и их переработкой, которая последует, 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 окалины быстрорежущей стали и ее использование при выплавке стали, а конкретные задачи данного этапа работы заключались в исследовании структурных превращений при углеродотермическом восстановлении окалины стали марки Р6М5.

Методика исследований

В таблице 1 приведен химический состав металлооксидного и металлического исследуемых образцов быстрорежущей стали.

Водород как восстановитель в практике получения тугоплавких элементов широкого распространения 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 применяется 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 установление ценного оборудования, для чего в данный период практически отсутствуют источники финансирования.

Восстановление металлов, которые осуществляется благодаря углероду, принадлежит к группе важных металлургических процессов, и перспективы использования его возможностей далеко не исчерпаны [7]. С этой точки зрения углеродотермическое восстановление окалины быстрорежущей стали для организации промышленного производства наиболее приемлемо в условиях цеха порошковой металлургии завода «Днепрспецсталь», в котором есть в наличии некоторый резерв производственных мощностей нагревательных печей на переделе обработки металла давлением. Отсутствие жестких ограничений по углероду в составе быстрорежущих сталей подтверждает возможность использования углерода в качестве восстановителя.

Углеродотермическое восстановление окалины стали Р6М5 проводили при стехиометрическом соотношении кислорода и углерода в шихте ($C/O = 1,33$) и температурном интервале 1000–1200 °С. Опыты проведены в изотермическом режиме с вымыванием продуктов реакций аргоном технической чистоты. Углеродистым восстановителем служила циклонная пыль углеграфитного производства. Образцы продуктов с различной степенью восстановления отбирали через определенные промежутки времени. Данная методика подробно описана в работе [8].

Таблица 1 – Химический состав исследуемого образца окалины (1) и соответствующего ему образца исходной быстрорежущей стали (1а)

| № г. г. | Материал | Содержание элементов, % масс. | | | | | | |
|---------|----------------|-------------------------------|------|------|------|-------|-------|----------------|
| | | C | Si | Mn | Cr | Mo | V | |
| 1 | Р6М5 – окалина | 0,75 | 0,15 | 0,21 | 3,85 | 4,81 | 1,65 | |
| 1а | Р6М5 | 0,85 | 0,26 | 0,29 | 4,15 | 5,00 | 1,83 | |
| | | | | | | | | |
| | | W | Co | Ni | Cu | S | P | O ₂ |
| 1 | Р6М5 – окалина | 5,75 | 0,07 | 0,24 | 0,21 | 0,009 | 0,027 | 27,0 |
| 1а | Р6М5 | 6,46 | 0,07 | 0,40 | 0,17 | 0,009 | 0,027 | 0,0007 |

Степень восстановления определяли по формуле (1):

$$\eta = \frac{O_{2нач. \% (объемн.)} - O_{2кон. \% (объемн.)}}{O_{2нач. \% (объемн.)}} \cdot 100\% \quad (1)$$

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

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

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 исследуемой марки свидетельствует, что окалина представляет собой комплексный оксид.

Основная часть этих сложных фаз принадлежит сложным оксикарбидам и сложным оксидам типа $Fe(O,C)$, $FeWO_4$, $(Cr, Fe)_2O_3$, что в зависимости от марки стали, колеблется в пределах 60–80 % масс. Участки дифрактограмм и микрофотографии изломов образцов окалины стали Р6М5, которые иллюстрируют основную составляющую фаз, представлены на рисунке 1.

В окалине обнаружены соединения Fe_2O_3 , FeO и твердые растворы молибдена, вольфрама, ванадия и кобальта в α -Fe. Также выявлены карбиды W_2C , Mo_2C , V_2C , Fe_3C и некоторые другие, которые носят локальный характер и составляют 5–10 %.

Это подтверждает микрофотография излома образца окалины, в котором наблюдаются включения карбидов тугоплавких элементов; они имеют округленную форму (рис. 1).

На рис. 2 представлены дифрактограммы окалины стали Р6М5 с разной степенью восстановления.

При степени восстановления 44 % молибден соединен в карбид Mo_2C . Другие легирующие элементы присутствуют в форме твердых растворов в α -Fe. Основная составляющая образца – сложный оксикарбид типа $Fe(O,C)$. Достижение степени восстановления 77 % характеризуется разрушением карбида Mo_2C . Происходит увеличение интенсивности дифракционного максимума Fe. Выделяется карбид W_2C , а карбид V_2C и оксикарбид $Fe(O,C)$ еще остаются.

При повышении степени восстановления до 88 % содержание оксикарбида $Fe(O,C)$ резко снижается при увеличении содержания Fe_3C . Молибден переходит в твердый раствор в α -Fe. Концентрация оксида FeO значительно снижается, о чем свидетельствует спад интенсивности дифракционных линий. В результате взаимодействия между карбидами железа и вольфрама образуется карбид на основе железа и вольфрама Fe_3W_3C . Дальнейшее повышение степени восстановления протекает с увеличением содержания α -Fe.

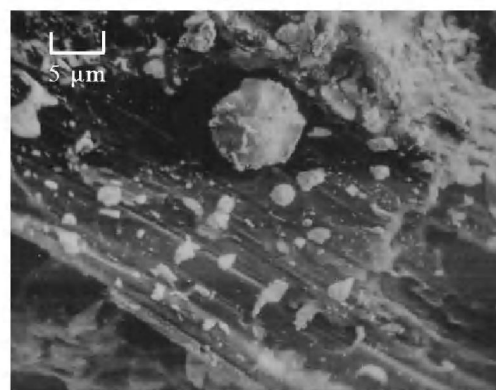
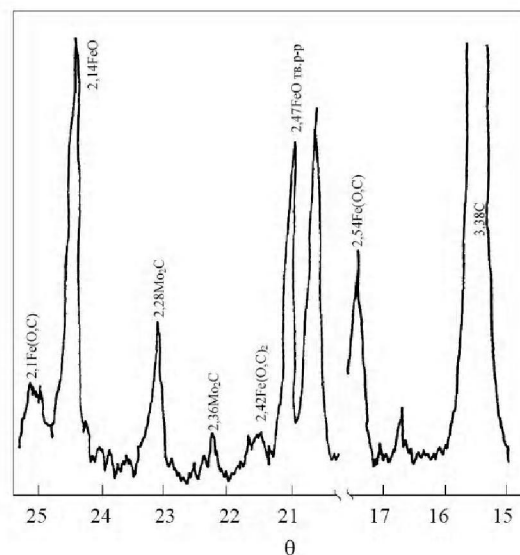
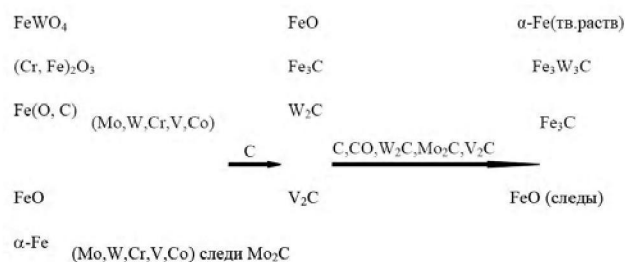


Рис. 1. Участок дифрактограммы и микрофотография излома образца окалины стали Р6М5 $\times 2000$

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:



На рис. 3 представлены микрофотографии изломов образцов с различной степенью восстановления окалины стали Р6М5, которые иллюстрируют основные стадии механизма фазовых превращений.

На рис. 3, (а) видны включения оксикарбида $Fe(O,C)$ шарообразной формы и более мелкие округ-

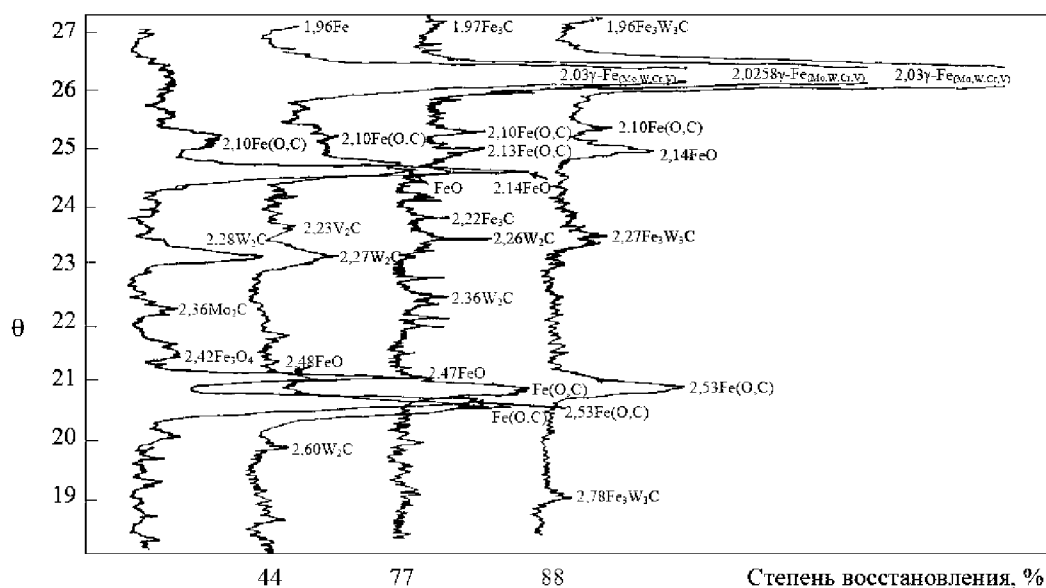


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм проб окалины стали P6M5 с разной степенью восстановления. Цифры возле кривых отвечают степени восстановления

ленной формы карбида Mo_2C и W_2C . Матрица представлена оксидами и твердыми растворами тугоплавких элементов в $\alpha\text{-Fe}$. При повышении степени восстановления образуются V_2C и Fe_3C , которые имеют округлую форму и изображены на микрофотографии (б). Конечный продукт представлен сложными карбидами типа $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ и твердыми растворами тугоплавких элементов в $\alpha\text{-Fe}$ (в), которые имеют округлую форму и образуют пористую структуру образца.

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 на одну тонну расплава. Важным недостатком такого способа утилизации легирующих элементов из мелкодисперсных отходов является высокий их угар при расплавлении благодаря повышенному окислительному потенциалу шихты. При этом происходит повышенное шлакообразование, которое ограничено в порошковом производстве быстрорежущих сталей 3 % от массы расплава металла в тигле.

Решались задачи использования наиболее технологичного и эффективного способа введения в сталь предварительно подготовленного вторичного сырья. Известны три варианта использования металлизированной окалины при выплавке быстрорежущей стали для получения порошка:

1. завалка металлизированных брикетов окалины на подину печи с последующими подвалками;
2. загрузка капсулы с металлизированной окалиной на подину печи;
3. введение капсулы уменьшенных размеров с металлизированной окалиной под твердую завалку.

Нагрев и расплавление металлизированной окалины вместе с металлической шихтой в тигле не вызвало

технологических трудностей. На начальных стадиях процесса наблюдались локальные места интенсивного нагрева и образование редкой фазы на границе «брикет-брикет», «брикет-тигель». Проплавление проходило равномерно по всему объему.

При завалке брикетов из металлизированной окалины россыпью в капсулах в количестве 150–320 кг/т усвоение легирующих элементов было (в среднем): хрома 95,3; вольфрама 97,9; молибдена 96,7 % масс. Наблюдалось некоторое повышенное шлакообразование для переплавного способа получения порошковой быстрорежущей стали, однако в пределах требований технологической инструкции. Повышенное относительно завалки брикетов россыпью усвоения легирующих элементов при введении их в капсулах связано со снижением окислительного потенциала в связи с понижением прямого контакта брикетов с окислительной средой печи.

Выводы

Результаты исследований свидетельствуют о сложном многофазном составе окалины быстрорежущей стали, который в основном представлен оксикарбидами $\text{Fe}(\text{O},\text{C})$, оксидами FeO , а также специальными карбидами.

Начальные стадии восстановления окалины сопровождаются интенсивным распадом оксикарбидов и сложных оксидов и образованием карбидов тугоплавких элементов типа Mo_2C , W_2C , V_2C , что понижает концентрацию FeO и повышает содержание $\alpha\text{-Fe}$. Дальнейшее восстановление получает развитие через стадию взаимодействия простых карбидов на основе тугоплавких элементов с оксидами и оксикарбидами с образованием нового карбида Fe_3C , сложных карбидов типа $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ и ростом концентрации $\alpha\text{-Fe}$. Установлено, что процесс восстановления быстрорежущей

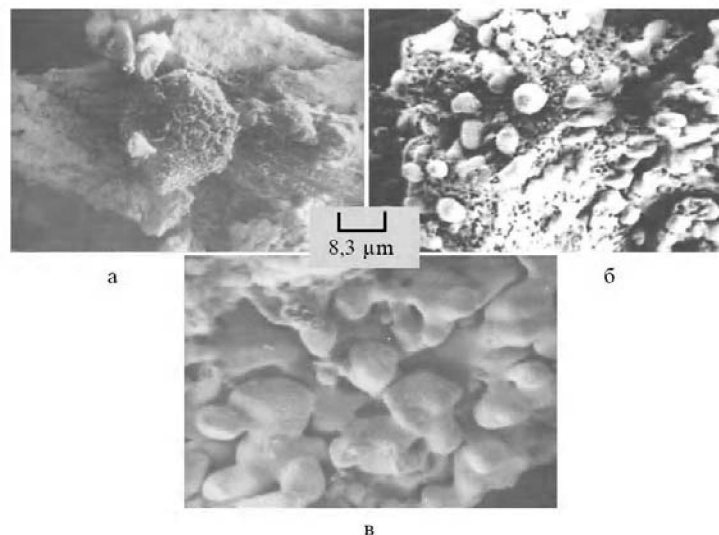


Рис. 3. Микрофотографии изломов образцов с различной степенью углеродотермического восстановления окалины стали Р6М5: а, б, в – степень восстановления соответственно 44, 77, 88 % $\times 1200$

стали протекает через стадии карбидообразования, и получить безуглеродистый продукт в условиях без образования жидких фаз является не возможным.

Предложенный способ утилизации легирующих элементов из окалины в собственном производстве порошковых быстрорежущих сталей обеспечивает степень сквозного извлечения (в среднем): хрома 95,3; вольфрама 97,9; молибдена 96,7 % масс., что существенно снижает затраты «свежих» ферросплавов и металлических легирующих материалов.

Перечень ссылок

1. Адно Ю. Л. Структурная перестройка экономики и проблемы развития черной металлургии / Ю. Л. Адно // Сталь. – 1994. – №12. – С. 1–6.
2. Синельников В. А. Отраслевая наука черной металлургии в условиях рынка / В. А. Синельников // Сталь. – 1994. – № 8. – С. 6–8.
3. Григорьев С. М. Экономическая стратегия и тактика ресурсо- и энергосбережения в металлургии тугоплавких материалов / С.М. Григорьев // Сб. «Металлургия». Выпуск 1. – Запорожье : ЗГИА. – 1998. – С. 17–23.
4. Дельман Б. Кинетика гетерогенных процессов / Б. Дельман. – М. : Мир, 1972. – 554 с.
5. Orenovsky G., Kactenski M. The kinetics of the Hydrogen Reduction of MoO_2 . Powder. Dept. of Materials Eng., Welkes Colledge, Wilkes-Barce, Pa., 18766, U.S.A., 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. Некоторые кинетические закономерности углеродотермического восстановления оксидов молибдена из молибденовых концентратов / С. М. Григорьев, В. Б. Акименко, Л. Н. Игнатов // Сталь. – 1986. – №7. – С. 88–90.

Одержано 19.10.2010

Григор'єв С.М., Петрищев А.С. Особливості фазових та структурних перетворень при металізації окалини швидкорізальної сталі

Досліджені фазові перетворення при вуглецевотермічному відновленні окалини сталі марки Р6М5. Установлена схема перетворень, яка підтверджує складний багатозфазний склад початкових, проміжних і кінцевих продуктів реакції та відсутність фаз і з'єднань, що мають помітну схильність до сублимації в зоні досліджуваних температур. Показаний ступінь засвоєння тугоплавких легувальних елементів розплавом сталі при використанні металізованої окалини.

Ключові слова: фазові перетворення, вуглецевотермічне відновлення, окалина, сублимація, тугоплавкі легувальні елементи.

Grygor'ev S., Petryshev A. Features of phase and structural transformations at metallization of the red-hard steel oxide scale

Phase transformations at carbothermic reduction of steel grades P6M5 oxide scale were investigated. The circuit of transformations which confirms complex multiphase composition initial, intermediate both end-products of reaction and absence of phases and the compounds having appreciable propensity to sublimation in the field of researched temperatures is established. The degree of high-melting alloying elements mastering is shown by a melt of steel using metallized scale.

Key words: phase transformations, carbothermic reduction, scale, sublimation, high-melting alloying elements.