

*Петрищев А.С.,
д.т.н. Григорьев С.М.
(ЗНТУ, ЗНУ г. Запорожье, Украина, e-mail:
kafedrales@ukr.net)*

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ И СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ УГЛЕРОДОТЕРМИИ ОКАЛИНЫ БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ

Досліджено кінетичні закономірності, фазові і структурні перетворення при вуглецевотермічному відновленні окалини сталі марки Р18. Встановлено схему перетворень, яка підтверджує складний багатофазний вміст початкових, проміжних і кінцевих продуктів реакції і відсутність фаз і з'єднань, що володіють помітною схильністю до сублімації в області досліджуваних температур. Показано ступінь засвоєння тугоплавких легувальних елементів розплавом сталі при використанні металізованої окалини.

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

Исследованы кинетические закономерности, фазовые и структурные превращения при углеродотермическом восстановлении окалины стали марки Р18. 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, структура, углеродотермическое восстановление, окалина, тугоплавкие легирующие элементы.*

Общепринятая технология выплавки быстрорежущих сталей в открытых дуговых печах характеризуется относительно низким коэффициентом выхода годной продукции и практически исчерпала возможности в улучшении качества целевого продукта. Для производства быстрорежущих сталей методом порошковой металлургии характерны относительно высокий уровень использования сырьевых ресурсов и технологического оборудования и возможность повышения стойкости инструмента в 2-3 раза. При анализе технико-

экономических показателей установлено, что степень использования легирующих элементов не превышает 80%. Основную часть отходов составляют обрезь, окалина, пыль силового шлифования товарных заготовок, циклонная пыль и некондиционный порошок. Мелкодисперсные отходы при рециркуляции легирующих элементов используются крайне неэффективно: угар редких металлов достигает 40%. При производстве мелкосортных товарных заготовок потери достигают 12% объемов выплавляемой стали. Обычно в производствах металлопотоки открытой выплавки и порошковых быстрорежущих сталей перерабатываются на одном и том же оборудовании, что облегчает селекцию сбора отходов, образующиеся объемы которых представляют промышленный интерес [1].

Изменения в сырьевой базе и металлургии тугоплавких легирующих материалов в сторону повышения и нестабильности цен на них [2] послужили основанием для разработки более эффективных материалов, технологии переработки отходов и использования вторичных ресурсов, что является дополнительным источником восполнения дефицита тугоплавких элементов для потребления.

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 P18.

В качестве исходного материала для образцов использовали окалину быстрорежущей стали марки P18 с добавками графита в виде циклонной пыли (соотношение $O/C=1,75$).

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

Исследования кинетики восстановления выполнены по методике, предложенной в работе [3].

По заданному температурному режиму через определенные промежутки времени отбирали образцы продуктов с различной степенью восстановления для их дальнейшего рентгеноструктурного фазового анализа. На рис.1 на кинетической кривой точками обозначены степени восстановления образцов, которые подвергались рентгеноструктурным исследованиям. Отобранные пробы образцов после тепловой обработки имели следующие степени восстановления, %: 0; 36; 62; 77; 82; 84.

Таблица 1 – 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
1	P18 – окалина	0,75	0,24	0,22	3,75	0,20	1,05	16,70	0,12	0,20	0,09	0,007	0,025	26,0	Ост.
2	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	Ост.

Фазовый состав образцов исследовали на дифрактометре ДРОН-6 в излучении кобальтового катода с железным фильтром по методике и рекомендациям, описанным в работе [4]. Режим сканирования 40 кВ, 20 мА. Фазовый анализ проводили с использованием комплекса программ PDWin 2.0 и дополнительной справочной литературы [4].

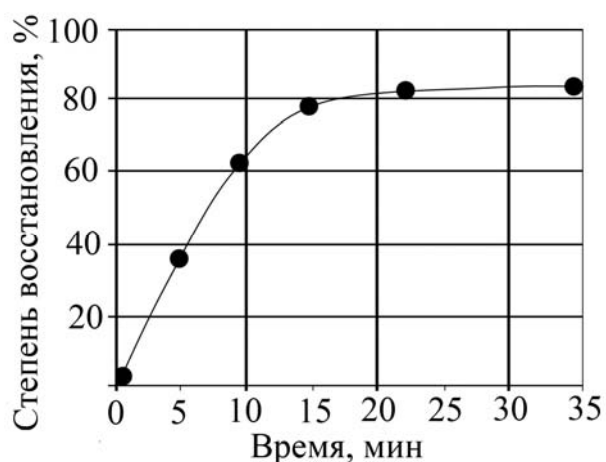


Рисунок 1 – Кинетика углеродотермического восстановления окалины быстрорежущей стали марки P18. Температура восстановления – 1443К

Микроструктуру образцов исследовали на растровом электронном микроскопе М-200 по описанной в работе [5] методике. Работу выполнили при ускоряющем напряжении 15 кВ и диаметре электронного зонда 4 нм.

Из рис. 2 видно, что после тепловой обработки при степени восстановления 36% фазовый состав образцов состоит в основном из оксидов железа Fe_3O_4 и FeO . Об активизации восстановительных процессов свидетельствует выявленное $\alpha\text{-Fe}$. Идентифицировано соединение FeWO_4 . Гораздо меньшую интенсивность, чем в случае вышеуказанных соединений, имеют карбиды $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$, W_2C , V_2C . С повышением степени восстановления до 62% наблюдается усиление интенсивности $\alpha\text{-Fe}$ и снижение - Fe_3O_4 и FeO . При этом снижение интенсивности FeO более резкое, чем Fe_3O_4 . Более слабое проявление FeWO_4 , чем при степени восстановления 36%, свидетельствует о снижении его концентрации в образце. Соединения $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$, W_2C , V_2C не были выявлены. Установлены карбиды $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ и Fe_2C . При повышении степени восстановления до 77% фазовый состав образцов представлен в основном $\alpha\text{-Fe}$ с недовосстановленным Fe_3O_4 . При этом очень четко проявляются карбиды железа Fe_2C и Fe_3C . Оксид FeO не был обнаружен. Повышение степени восстановления образцов до 82%, а после до 84%, сопровождается дальнейшим повышением интенсивности $\alpha\text{-Fe}$ и ослаблением - Fe_3O_4 , при том, что интенсивности карбидов Fe_3C и Fe_2C усиливаются и приобретают большую выразительность.

Результаты фазовых исследований начальных, промежуточных и конечных продуктов восстановления окаины быстрорежущей стали указывают на сосредоточение большей части легирующих элементов в виде атомов замещения в решетке оксидов и карбидов железа, его твердого раствора, а также в соединениях FeW_3C , FeWO_4 , $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$, W_2C и V_2C . Процесс углеродотермического восстановления протекает через образование 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 последствие, при охлаждении и переходе $\gamma\text{-Fe}$ в $\alpha\text{-Fe}$ 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 повышением длительности тепловой обработки и степени восстановления.

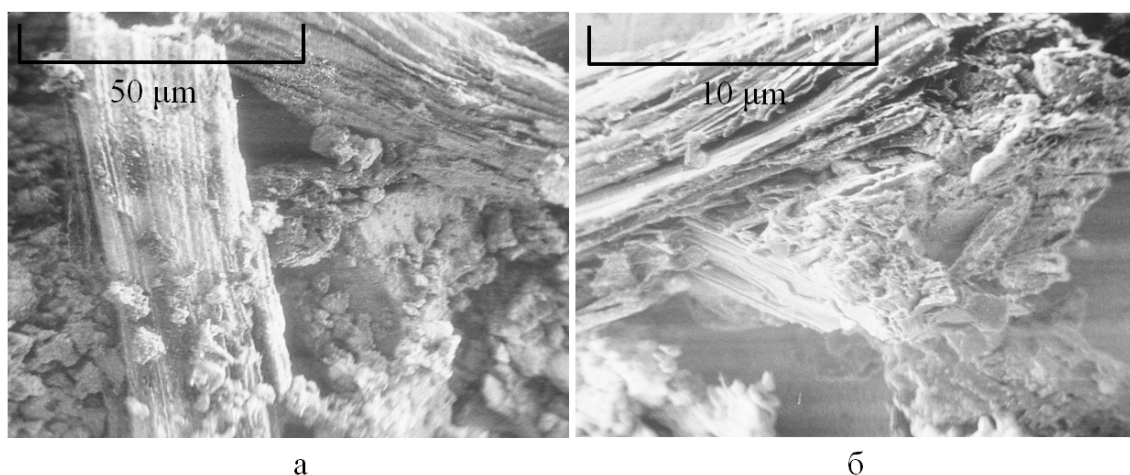


Рисунок 3 – Фрактограммы исследованных образцов окалины стали Р18 со степенью восстановления 36% при увеличении $\times 1000$ (а) и $\times 4000$ (б)

Из рис. 3 видно, что при степени восстановления 36% структура окалины состоит из разупорядчено расположенных частиц разного размера. Частицы имеют слоистое строение. Структура продуктов восстановления в данном случае практически не отличается от структуры исходной окалины быстрорежущей стали [6]. Вид излома на рис. 3 свидетельствует о повышенной хрупкости микрочастиц и значительной их структурной неоднородности.

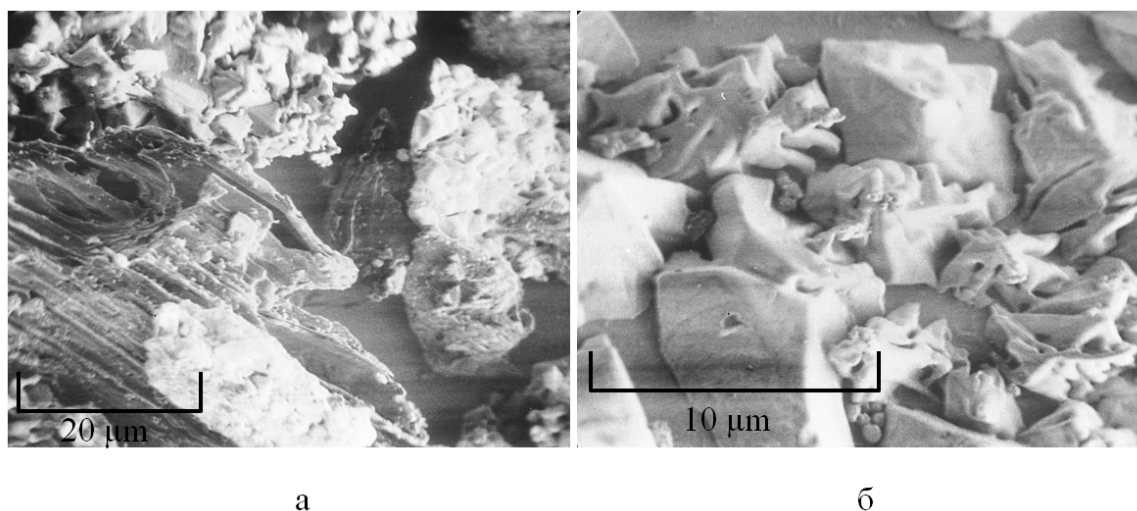


Рисунок 4 – Фрактограммы исследованных образцов окалины стали Р18 со степенью восстановления 62% при увеличении $\times 1500$ (а) и $\times 4000$ (б)

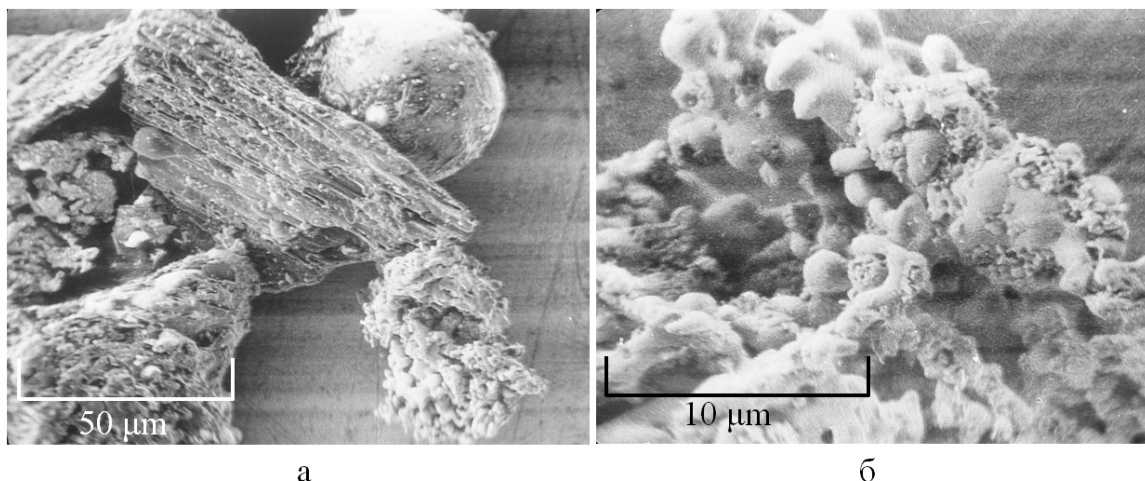


Рисунок 5 – Фрактограммы исследованных образцов окалины стали P18 со степенью восстановления 84% при увеличении $\times 700$ (а) и $\times 4000$ (б)

С повышением степени восстановления до 62% на микрочастицах исследуемого материала выявлены образования с размерами от 3 до 7 мкм (рис.4). Некоторые из частиц имели форму, близкую к пирамидальной, а некоторые – форму дендритных образований. Данная структура образца может быть объяснена развитием восстановительных и диффузионных процессов с образованием и ростом карбидных или металлических частиц. Близкая к правильной геометрическая форма обнаруженных микрочастиц может быть обусловлена условиями в данной части образца, которые были приближены к равновесным. При этом обеспечивается рост частичек восстановленных фаз согласно наиболее выгодным с точки зрения свободной энергии кристаллографическим направлениям.

Образцы со степенью восстановления 84% имеют участки с микропористой структурой (рис.5,б), состоящей из множества округлых “сросшихся” частиц. Некоторые участки представлены пластинчатыми частицами (рис.5,а). Также в структуре были обнаружены шаровидные относительно крупные частицы размерами до 50 мкм (рис. 5 а).

В работе [1] округлые образования схожие с этими принимались как карбиды с разной степенью коагуляции. Однако с учетом выше проведенных исследований с высокой вероятностью можно утверждать, что данные частицы являются результатом зарождения и роста микрочастиц жидкой фазы железа с растворенными углеродом и легирующими элементами. При том, что температура тепловой обработки 1443K и избыточная концентрация углеродистого восстановителя создают условия образования на начальном этапе зарождения участков по структуре и химическому составу близких к эвтектике Fe-Fe₃C с температурой плавления 1421K [7]. При этом из диаграмм состояния, представленных

в работе [7], 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% в двойной диаграмме состояния Fe-Fe₃C. Это, в данном случае, приводит к снижению минимально необходимой концентрации углерода, сопутствуя расширению интервала возможных концентраций в системе, для образования участков эвтектики Fe-Fe₃C 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 интервала их образования в данных условиях.

Следовательно, по результатам проведенных исследований углеродотермическое восстановление окалины быстрорежущей стали P18 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 микропористой структурой и округлыми относительно крупными образованиями. Эти округлые образования, предположительно, являются результатом зарождения и роста микрочастиц жидкой фазы железа с растворенными углеродом и легирующими элементами.

На основе проведенных исследований и накопленного опыта [1,6], а также с учетом физико-химических закономерностей, протекающих в результате углеродотермического восстановления, диффузионных и поверхностных процессов [3,8] можно выделить некоторые из факторов, приводящих к появлению пористой структуры окалины после углеродотермического восстановления:

- 1) Неоднородность структуры, фазового и химического состава исходной окалины.

- 2) Начало зарождения частиц восстановленной фазы одновременно во множестве точек.

- 3) Присутствие в структуре микрочастиц, которые по каким-либо причинам не могут перейти в восстановленную фазу.

4) Присутствие в структуре частиц, которые растворяясь или газифицируясь, оставляют на своем месте поры.

5) Образование каналов отвода газообразных продуктов вследствие реакций восстановления, таких как CO и 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 окалины вместе с металлической шихтой в тигле не вызвало 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 в случае с легированием стандартными ферросплавами. Процесс растворения лигатуры происходит в течение 15-20 минут. Также успешно опробован процесс легирования в ковше. Результатом является существенная экономия электроэнергии (17-21% относительно действующей на заводе «Днепроспецсталь» технологии производства быстрорежущих сталей). Остаточное содержание связанного в карбиды углерода от 4 до 6 % мас. гарантирует при выплавке стали сокращение или исключение использования науглероживателя при введении металлизированной губки от 100 до 175 кг/т стали [1,6].

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 инструкции. Повышенное, относительно завалки брикетов россыпью, усвоение легирующих элементов при введении их в капсулах связано со снижением окислительного потенциала в связи с понижением прямого контакта брикетов с окислительной средой печи [1,6].

Выводы.

Начальные стадии восстановления окалины стали P18 сопровождаются интенсивным уменьшением количества оксидов железа FeO , Fe_3O_4 , а также соединения FeWO_4 , с образованием простых и сложных карбидов, таких как $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$, W_2C , V_2C , $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$, а также твердого рас-

твора Fe. Дальнейшее восстановление получает развитие через стадию повышения интенсивности α -Fe и активного образования карбидов Fe_3C и Fe_2C . Интенсивность карбидов легирующих элементов снижается. Развитие восстановительных процессов приводит к увеличению количества и размеров восстановленных фаз с образованием на конечных этапах тепловой обработки участков со сплошной спеченной микропористой структурой и округлыми относительно крупными образованиями.

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

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

Библиографический список

1. Григорьев С.М. Механизм некоторых фазовых и вещественных превращений при углеродотермическом восстановлении окалины быстрорежущей стали / С.М. Григорьев. - *Сталь*, 1996. - № 3. - С. 65-69.

2. Х.Ю. Керкхофф. Взрыв цен на сырье – угроза экономическому подъему / Х.Ю. Керкхофф. - *Черные металлы*, 2010. - №10. - С. 61-66.

3. Григорьев С.М. 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.

4. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов/ Л. И. Миркин. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы. - 1961. – 863 с.

5. Практическая растровая электронная микроскопия: под. ред. Дж. Гоулдстейна, Х. Яковица. – М.: Мир. - 1978. – 656 с.

6. Григорьев С.М. Особенности фазовых и структурных превращений при металлизации окалины быстрорежущей стали / Григорьев С.М., Петрищев А.С. // *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. - 2011. - №1. - С. 31-35.

7. Геллер Ю.А. Инструментальные стали / Геллер Ю.А. – М.: Металлургия. - 1968. – 568 с.

8. Взаимодействие окислов металлов с углеродом / В.П. Елютин, Ю.А. Павлов, В.П. Поляков, Б.М. Шеболдаев. - М.: Металлургия. - 1976. – 360 с.

Рекомендована к печати д.т.н., проф. Новохатским А.М.

