

УДК 669.169.6

С. М. ГРИГОР'ЄВ (д-р техн. наук, проф.), А. С. ПЕТРИЩЕВ
Запорізький національний технічний університет

ДЕЯКІ ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПРИ ОДЕРЖАННІ СПЛАВУ ДЛЯ ЛЕГУВАННЯ ТА РОЗКИСЛЕННЯ ШВИДКОРІЗАЛЬНИХ СТАЛЕЙ

Досліджені фазові перетворення при отриманні сплаву для легування та розкислення швидкоріжучих сталей з високим вмістом розкислювача. Встановлено, що процес виплавки сплаву протікає через стадії активного утворення простих та складних силіцидів та карбосиліцидів тугоплавких елементів. Такий фазовий склад цільового сплаву забезпечує утилізацію тугоплавких елементів та підвищення ступеня використання з легованих відходів.

сплав, швидкорізальні сталі, легування, розкислення, виплавка

У випадку використання забруднених супутніми шкідливими домішками відходів, як правило здійснюється рафінуюча плавка, як, наприклад, отримання сплаву "Derby" ("Дербі" з вмістом 0,85% С; 4,2% Cr; 10,85% W; 2,35% V) [1].

Основним способом отримання та використання забрудненої вторинної сировини з відходів є рафінуючи плавка в системі рідкофазних реакцій з застосуванням шлакоутворювачів, інертних газів, вакууму та їх поєднання. Однак, такі способи утилізації легуючих елементів не забезпечують очікуваної на практиці ефективності, що обумовило вирішення проблем підвищення ефективності ресурсо- та енергозбереження з техногенних відходів та підвищення їх якості [2].

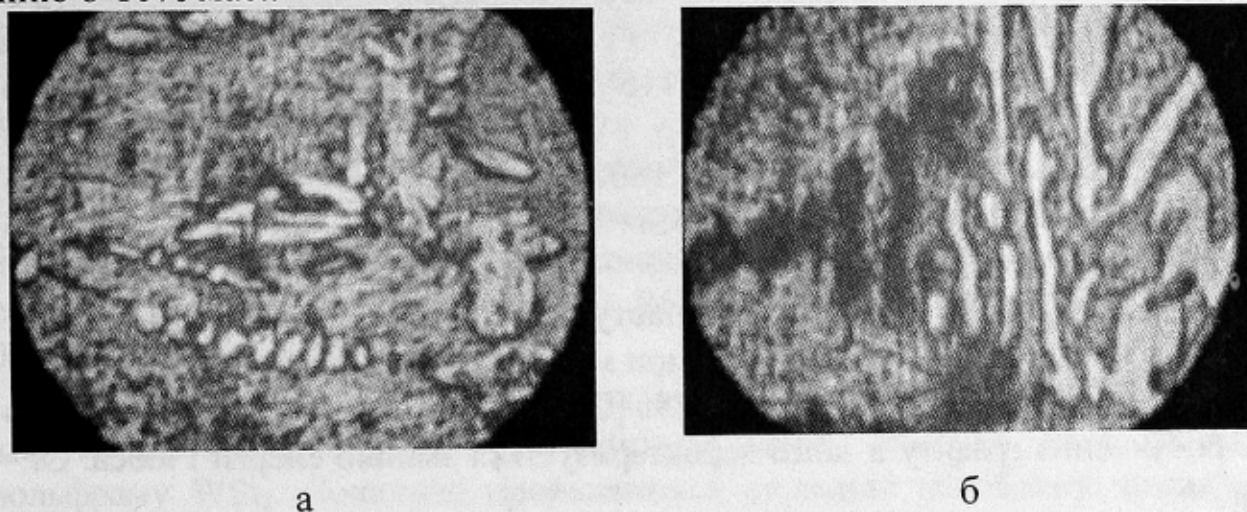
Метою даних досліджень була розробка способу утилізації легуючих елементів з дрібнодисперсних забруднених металооксидних відходів виробництва товарних заготівель швидкоріжучих сталей, а конкретне завдання полягало у вивченні фазових і речовинних перетворень при одержанні сплаву для легування та розкислення швидкоріжучих сталей.

Зразки для досліджень виплавляли в печі непрямого нагрівання із графітовим тиглем в інтервалі температур 1773-1823К. Як вихідний матеріал використовували окалину швидкоріжучої сталі. У першій серії плавок відновлення проводили добавками в шихту вуглецю, циклонного пилу вуглеграфітного виробництва в кількості 15 %. Розкислення сплаву й збільшення залишкового вмісту кремнію в ньому досягали введенням 45 %-ого феросиліцію. Залишкова масова частка кремнію й вуглецю в сплаві

перебувала в межах 0,08-8,19 і 0,073-2,47 % відповідно. У другій серії експерименту сплав виплавляли з більшим надлишком відновника. Залишкова масова частка кремнію змінювалася в межах 9,31-34,75 %. Вуглець в цих плавках не використовували. Масова частка легуючих елементів в сплаві вихідних компонентів шихти з надлишковим вмістом відновника перебувала в межах, % мас.: 1,01-4,92 W; 1,08-4,18 Mo; 1,22-3,44 Cr; 0,57-3,65 V.

Фазові дослідження виконано на дифрактометрі ДРОН-1 у мідному K_{α} випромінюванні з монохроматизацією дифракційних променів. Природу фаз визначали, порівнюючи експериментальні значення $d_{HKL} = \frac{d_{HKL}}{n}$ із табличними даними [3,4].

Дослідження мікроструктури сплавів проводилися на мікроскопі МІМ-8М, що обладнаний цифровою фотокамерою, при збільшенні 420 разів. Зразки травили в реактивах "Марблі" (100 мл HCl, 20 г CuSO₄, 100 мл H₂O) та "Мураками" (10 г NaOH, 10 г K₃[Fe(SN)₆], 100 мл H₂O) протягом 5-8 секунд у кожному розчині. На рис.1 представлена дифрактограма для зразка одержаного сплаву із вмістом кремнію 8-10% мас. з наведеними міжплщинними відстанями та можливими фазами, що можуть існувати в даному сплаві. На рис.2 представлені мікрофотографії сплаву із вмістом кремнію 8-10% мас..



x420

Рисунок 2 - Мікрофотографії сплаву "SiR" із вмістом кремнію 8-10% мас. (протравлений шліф)

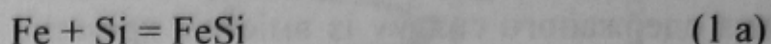
З рис. 1 видно, що сплав із вмістом кремнію 8-10% мас. має за основу α -Fe. Також в даному сплаві присутня велика кількість силіцидів та деяка частка карбідів таких як Fe₃C, FeSi, FeSi₂, Fe₃W₃C, MoSi₂, VSi₂, W₅Si₃, присутні оксидкарбід заліза Fe(O,C) та оксид заліза FeO, що залишились в дуже малій кількості в фазах, що не повністю відновились. На відміну від

попереднього сплаву в сплаві з високим вмістом вуглецю основна частина включень не карбіди, а силіциди, які в свою чергу як і карбіди мають підвищену твердість та крихкість.

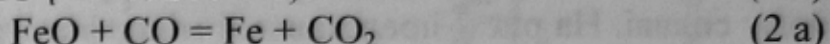
З рис.2 а,б витікає, що в сплаві присутні включення фаз неправильної форми та різних розмірів. Це силіциди або карбосиліциди заліза та легуючих елементів. Виділення частинок неправильної форми даних фаз у великій кількості сприяє створенню внутрішніх напружень та крихкості сплаву.

При аналізі термодинамічних закономірностей відновлення металів з оксидів окалини, що спостерігаються в початковий період в гетерогенній системі, а потім у рідкій фазі завдяки вуглецю й кремнію при значному їхньому надлишку відносно стехіометричного співвідношення, можлива безліч реакцій.

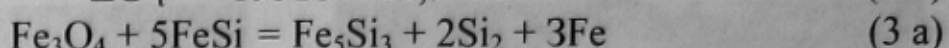
Дослідження вихідних проміжних і кінцевих продуктів реакцій свідчать, що найбільш імовірні з них наступні, Дж:



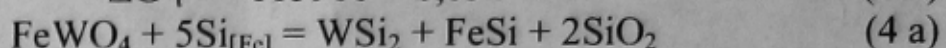
$$\Delta G_t^0 = -19200 + 1,01T \quad (1 \text{ б})$$



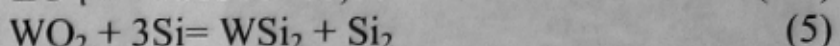
$$\Delta G_t^0 = -19518 + 23,365T \quad (2 \text{ б})$$



$$\Delta G_t^0 = -115900 + 6,63T \quad (3 \text{ б})$$



$$\Delta G_t^0 = -180300 + 10,6T \quad (4 \text{ б})$$

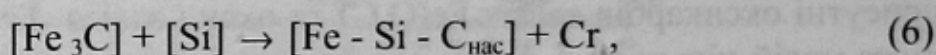


В системі Fe-C відбуваються наступні структурні перетворення:

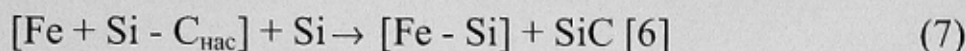
1) $\delta\text{-Fe}$ (ОЦК) \rightarrow $\gamma\text{-Fe}$ (ГЦК), при масовій частці 0,5 % C [C];

2) $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \epsilon\text{-Fe}$ (ГПУ) при 4,0 % [C] з утворенням $\epsilon\text{-Fe}_3\text{C}$ заліза. Процес розчинення графіту в залізі характеризується зміною енергії Гіббса: $C_T = [C]_{\text{Fe}}$

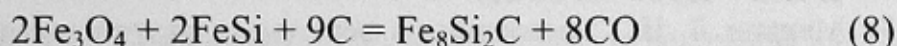
Додавання кремнію в насичений залізовуглецевий розчин зменшує розчинність у ньому вуглецю. В інтервалі концентрацій кремнію 0-23,18 % залежність $[C]=f[\text{Si}]$ близька до прямолінійної. Сплав з 0-23,18 % Si перебуває в рівновазі із чистим графітом, а з більш високим вмістом кремнію – з карбідом кремнію. В зв'язку із цим для першого інтервалу концентрації кремнію в сплаві процес зменшення розчинності вуглецю може бути представлений схемою:



а для сплавів із $\text{Si} \geq 23,18\%$:



При одержанні сплаву на основі оксидних відходів зі зниженням залишкового кремнію й вуглецю речовинні перетворення відбуваються через утворення карбосиліциду $\text{Fe}_8\text{Si}_2\text{C}$ (з різними параметрами ґраток), сумарна реакція одержання якого може бути представлена схемою:



Одержання низьковуглецевого сплаву з високим вмістом кремнію відбувається через стадію утворення силіцидів заліза Fe_5Si_3 , Fe_2Si і силіцидів вольфраму, молібдену, ванадію й хрому.

В досліджуваній партії сплаву для виплавки швидкоріжучої сталі з його використанням в індуктивній печі ємністю тигля 4000 кг, де фактичний вміст кремнію коливався в межах 8-10 % мас., введення його у склад шихти обмежено верхньою межею вмісту кремнію в сталі. Встановлені можливі джерела забруднення сплаву домішками сірки та фосфору. Найбільш достовірним з яких є феросиліцій ФС45 і ФС25 Запорізького заводу феросплавів, де вміст шкідливих домішок на практиці не контролюється. Використання феросиліцію Стахановського заводу феросплавів виключило введення додаткової кількості забруднюючих елементів.

При введенні сплаву "SiR1" (ТУ14-146-87-90) із вмістом кремнію 8-10% мас. відмічена тенденція підвищення ступеня використання ведучих легуючих елементів з легованих відходів та феросплавів. Так спільний коефіцієнт засвоєння хрому на сталі Р6М5Ф3-МП підвищився з 0,777 до 0,847, вольфраму з 0,822 до 0,849.

Плавка низьковуглецевого сплаву з високим вмістом кремнію проходить через стадію утворення силіцидів заліза Fe_5Si_3 , Fe_2Si та силіциду вольфраму WSi_2 . Локально проявляються силіциди молібдену, ванадію і хрому зі змінними параметрами ґраток. Зміна параметрів ґраток утворених з'єднань пов'язана зі значною концентрацією силіцидоутворюючих елементів і різною схильністю структурних перетворень утворення силіцидів.

Використання низьковуглецевого сплаву із вмістом кремнію 8-10% мас. для легування та розкислення швидкоріжучих сталей забезпечує утилізацію тугоплавких елементів зі сплаву та підвищення ступеня використання їх з легованих відходів та феросплавів.

Список літератури

1. Использование вторичного сырья с высоким содержанием легирующих элементов для выплавки и внепечной обработки стали // Производство стали и ферросплавов, огнеупорное производство и подготовка лома черных металлов. - М.: Черметинформ., 1987. - Вып. 29. - 11с.
2. Григорьев. С. М. Экономическая стратегия и тактика ресурсо- и энергосбережения в металлургии тугоплавких материалов// Сб. "Металлургия". Выпуск 1. - Запорожье: ЗГИА. - 1998. - С. 17-23.
3. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу. - М. Металлургия, 1978. - 687 с.
4. Кристаллическая структура неметаллических включений в стали Нарита К. - М.: Металлургия, 1969. - 90-166 с.
5. Григорьев С. М. Получение и использование сплава для легирования и раскисления быстрорежущей стали // Сталь. - 1994. - №5. - С.45-48.
6. Гасик М. И., Лякишев Н. П., Емпин Б. И. Теория и технология производства ферросплавов: учебник для вузов. - М.: Металлургия, 1988. - 784с.

Надійшла до редколегії 22.09.2009.

С. М. ГРИГОРЬЕВ, А. С. ПЕТРИЩЕВ
Запорожский национальный технический
университет

S. M. GRIGORYEV, A. S. PETRISCHEV
Zaporozhsky National Technical University

Некоторые фазовые превращения при получении сплава для легирования и раскисления быстрорежущих сталей. Исследованы фазовые превращения при получении сплава для легирования и раскисления быстрорежущих сталей с большим содержанием раскислителя.

Some phases transformation by receiving alloy for rapid steel alloying and deoxidating. The phases transformation by receiving alloy for rapid steel alloying and deoxidating are investigated.

сплав, быстрорежущие стали, легирование, раскисление, выплавка

alloy, rapid steels, alloying, deoxidating, melting

© С. М. Григорьев, А. С. Петрищев, 2009