

Из рисунка видно, что положительное влияние FeO имеет неясно выраженный экстремум. Его наличие связано с тем, что при слишком низкой концентрации шлак не обладает достаточной окислительной способностью, а при слишком высоких происходит разбавление CaO, образующего более прочные соединения, особенно при повышении температуры металла от начала к концу плавки.

Таким образом, разработанный алгоритм программы «ПроДСП» позволяет проводить прогноз состояния шлака в заданный момент времени и оптимизировать шлаковый режим плавки. Возможности системы позволяют количественно изучать влияние на процесс дефосфорации основности шлака, температуры, содержания оксида железа, кальция, магния.



ПРИКЛАДНЫЕ НАУЧНЫЕ РАЗРАБОТКИ

УДК 620.22; 669.017

СИНТЕЗ ТЕРМИТНЫХ ХРОМОКРЕМНИСТЫХ СТАЛЕЙ

Жигуц Юрий Юрійович, доктор технічних наук, професор кафедри Кафедра технології машинобудування, ДВНЗ «Ужгородський національний університет», вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, Україна, 88000
Контактний тел.: +38 (0312) 67-17-00
E-mail: yuzhiguts@gmail.com

У результаті проведених теоретичних та експериментальних робіт встановлено можливість синтезу хромокремнистих сталей металотермією. Виявлено вплив металотермічного методу синтезу на мікроструктуру і фазовий склад термітних сталей. Встановлені для синтезованих термітних аналогів промислових марок хромокремнистих сталей 4X10C2H та 3X13H7C2 механічні, технологічні та службові властивості. Встановлено для термітних силхромів залежність механічних властивостей від температури в діапазоні 20—800 °С.

Ключові слова: металотермія, терміт, синтез, властивості мікроструктура, хромокремністі сталі.

В результате проведенных теоретических и экспериментальных работ установлено возможность синтеза хромокремниевых сталей металлотермией. Выявлено влияние металлотермического метода синтеза на микроструктуру и фазовый состав термитных сталей. Установлены для синтезированных термитных аналогов промышленных марок хромокремниевых сталей 4X10C2H и 3X13H7C2 механические, технологические и служебные свойства. Установлены для термитных силхромов зависимость механических свойств от температуры в диапазоне 20—800 °С.

Ключевые слова: металлотермия, термит, синтез, свойства, микроструктура, хромокремниевые стали.

1. Вступ

Відомо, що промислові хромокремнієві сталі, так звані силхроми, найчастіше використовують для виготовлення клапанів поршневих двигунів, дизелів, а також як жароміцний матеріал теплообмінників для підігріву повітря, рекуператорів, колосникових решіток та ін. [1].

Одночасно, останнім часом все частіше починають застосовуватися металотермічні методи синтезу матеріалів у зв'язку із суттєвими їх перевагами. Це, насамперед, автономність технологіч-

ного процесу, його незалежність від складного ливарного обладнання і потужних джерел електроенергії, висока продуктивність процесу і малий час, необхідний для синтезу, короткий період на впровадження технологій синтезу у виробництво та ін. [2–8].

2. Мета роботи

Встановити можливість синтезу силхромів металотермічним способом та дослідити властивості синтезованих термітних силхромів.

3. Вихідні матеріали і методика приготування екзотермічної суміші

Для компонування металотермічної шихти були використані матеріали: порошок алюмінію марок ПА-3-ПА-4 ГОСТ 6058-73 (або просіяне мливо алюмінієвої стружки), хром металевий ГОСТ 5905-79; ферохром ФХ65-7А ГОСТ 47570-79; силікокальцій С40Л10 ГОСТ 4762-71; силіко-марганець СМн26 ГОСТ 4756-77; феросиліцій ФС65Ал3,5 ГОСТ 1415-78; феромарганець ФМн70 ГОСТ 4761-80; сажа ацетиленова (технічний вуглець ТУ 14-7-24-80); порошок титановий хімічний ПТХ-1, ПТХ-2 ТУ 48-10-78-83; порошок хрому ПХ-1, ПХ-2 ТУ 14-1-14-77-75; залізна окалина (ковальського і прокатного виробництв) з середнім хімічним складом (% за масою): 0,05 С; 0,10–0,35 Si; 0,10–0,35 Mn; 0,01–0,03 S; 0,01–0,03 P; 40–50 Fe₂O₃; 50–60 FeO.

Порошкова шихта просувалася при температурі 150–180 °С, змішувалася, а після цього розміщувалася і ущільнювалася у металотермічному реакторі діаметром 80 мм [9] з різним процентним співвідношенням компонентів у суміші. Для визначення маси металевого зливка і виходу сплаву з шихти були проведені мікроплавлення. Ініціювання процесу горіння виконувалося спеціальним титановим запалом виготовленим з титанового порошку.

Для покращення шлаковідділення у шихту при отриманні залізобуглецевих сплавів додавався польовий шпат (СаF₂).

Для проведення досліджень використовувалися порошоків інгредієнти металотермічних шихт, частка з яких виготовлялася з відходів ливарного, ковальського та металорізального виробництв (залізна окалина, просіяне мливо графітових електродів, мливо алюмінієвої стружки та ін.). Шихта попередньо розраховувалася за стехіометричним співвідношенням компонентів реакції [10], а у подальшому враховувалося засвоєння окремих компонентів реакції за допомогою відповідних коефіцієнтів.

Після процесу синтезу відділяли сплав від шлаку, оцінюючи структуру шлаку, і проводили контрольне зважування та встановлення величини виходу металу з шихти, досліджувався синтезований зливочок.

4. Теоретичні основи синтезу

Після встановлення складу шихти за стехіометричними коефіцієнтами хімічної реакції та корекції її коефіцієнтами засвоєння компонентів шихти проводили розрахунок адіабатичної температури горіння металотермічної реакції (T_a) та теплового ефекту реакції (Q_p) [10]. При проведенні розрахунків з встановлення адіабатичної

температури горіння шихти за існуючими методиками не враховували сублімацію алюмінію, що дає незначну похибку встановлення T_a та Q_p . Температури реагування суміші повинні бути із врахуванням тепловідводу достатні для плавлення складових реакції і її продуктів ($T_{пл(FeO)} = 1640$ K; $T_{пл(Fe_3O_4)} = 1810$ K; $T_{(Al)} = 830$ K; $T_{пл(Fe)} = 1800$ K; $T_{(Al_2O_3)} = 2320$ K).

Розрахунок T_a зрозуміло не враховує тепловтрати у процесі горіння, а також повноту перетворення реагентів у продукти реакції.

Враховуючи умову розрахунку, що все тепло витрачається на нагрівання шихти, тобто ентальпії вихідних і кінцевих продуктів однакові, знаходимо:

$$\sum_{i=1}^m (H(T_a) - H(T_0))_i = Q, \quad (1)$$

де T_0 – початкова температура шихти; Q – тепловий ефект реакції; $H(T_a)$ та $H(T_0)$ – ентальпії при температурах T_a і T_0 ; m – кількість продуктів реакції.

У складніших рівняннях при утворенні більше ніж трьох продуктів реакції T_a встановлюється за формулою:

$$T_a = \frac{Q - \sum H_i(T_{пл_i}) - \sum L_i + \sum C_{i p} \cdot T_{пл_i}}{\sum C_{i рідк}}, \quad (2)$$

де C_i та L_i – теплоємність і теплоти плавлення продуктів реакції відповідно.

Зрозуміло, що, з причин відсутності повної таблиці даних залежностей C від T при високих температурах [2, 10], проводилася екстраполяція значень у відповідності із запропонованими висновками та залежністю:

$$C_{ТВ(T_{пл})} = 7n \cdot k \text{ (Дж/моль} \cdot \text{град)}, \quad (3)$$

де k – перехідний коефіцієнт від кал до Дж; $C_{ТВ(T_{пл})}$ – теплоємність продукту при температурі плавлення; n – число атомів у молекулі утвореного продукту.

Зазначимо, що у змодельованій задачі термодинамічна модель втрати тепла враховує макрокінетичною теорією горіння при якій

$$T_a = T_{пл} + \frac{Q - L - \Delta H(T_{пл})}{C_{рідк}}, \quad (4)$$

де Q та L – відповідно теплота утворення і теплота продукту; Q – тепловий ефект реакції; $\Delta H(T_{пл})$ – різниця ентальпій вихідних і кінцевих продуктів; $C_{рідк}$ – теплоємність рідкого продукту незалежно від температури.

Помилку, пов'язану із екстраполяцією, оцінюють в сто градусів.

5. Експериментальні роботи

У термітних сильхромів значний вміст кремнію призводить до збільшення області фериту та зменшення аустеніту на діаграмі стану. Це сприяє тому, що навіть для середньовуглецевих сталей вже при вмісті понад 6 % хрому утворюються напівферитні сталі, а із збільшенням вмісту кремнію – феритні сталі. Нажаль, феритні термітні сталі дуже схильні до зростання зерен при високих температурах, що на пряму пов'язано з їх високою крихкістю і, як наслідок, непридатністю їх до обробки тиском.

Мікроструктурне дослідження однієї з синтезованих термітних сталей, а саме, аналога промислової марки 4X9C2, виявило мартенситну структуру. Відомо, що при металотермічному синтезу матеріалів виникають високі швидкості охолодження, що і призводить до утворення мартенситної структури. Дослідження встановило для термітних сильхромів критичні точки A_3 і $A_{ст}$, які знаходяться на рівні 1000 °С.

При використанні для футерування реактору магнезиту та зменшення тепловідводу і уповільнення швидкості охолодження сплаву за рахунок цього в інтервалі температур 450–600 °С починають інтенсивно виділяти комплексні карбіди типу цементиту $(Fe, Mn)_3C$ та ін., а це надає сплаву значної крихкості і суттєво зменшує ударну в'язкість.

Одне із завдань дослідження було встановлення механічних властивостей термітних сильхромів та їх залежності від температури. Результати дослідження показано на рис. 1, 2.

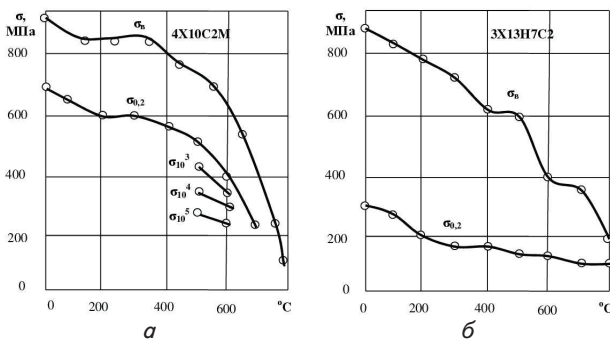


Рис. 1. Залежність границі міцності на розтяг (σ_b), умовної границі текучості при допуску на пластичну деформацію 0,2 % ($\sigma_{0,2}$) та границі повзучості (σ_{10}^3 , σ_{10}^4 та σ_{10}^5) термітних сильхромів від температури: а — для термітного аналога сталі 4X10C2M; б — для термітного аналога сталі 3X13H7C2

Характерною особливістю термітних сильхромів, аналогів промислових сталей 4X10C2H та 3X13H7C2, є те, що ці сталі з підвищенням температури швидко втрачають міцність (σ_b), умовну границю текучості при допуску на пластичну деформацію 0,2 % ($\sigma_{0,2}$), границю витривалої міц-

ності (σ_{10}^3 , σ_{10}^4 та σ_{10}^5) та відносне видовження (δ), а відносне звуження (ψ), ударна в'язкість (a_n) виявляють при підвищенні температури складну залежність, показану на рис. 2.

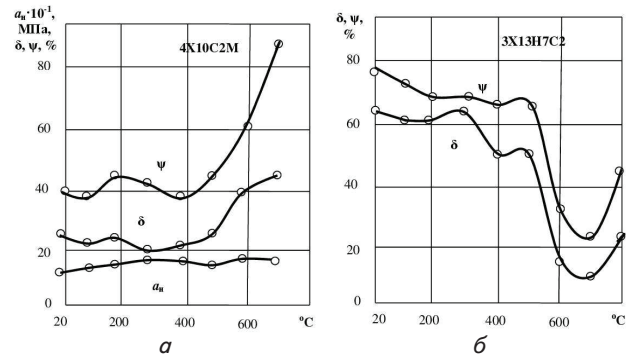


Рис. 2. Залежність відносних пластичності (δ) і звуження (ψ) та ударної в'язкості (a_n) термітних сильхромів від температури: а — для термітного аналога сталі 4X10C2M; б — для термітного аналога сталі 3X13H7C2

У продовження дослідження термітних сильхромів встановлена залежність границі витривалої міцності σ_{10}^2 при зростанні температури. Так σ_{10}^2 для термітного аналога сталі 4X10C2M при 900 °С складає 32 МПа (рис. 3).

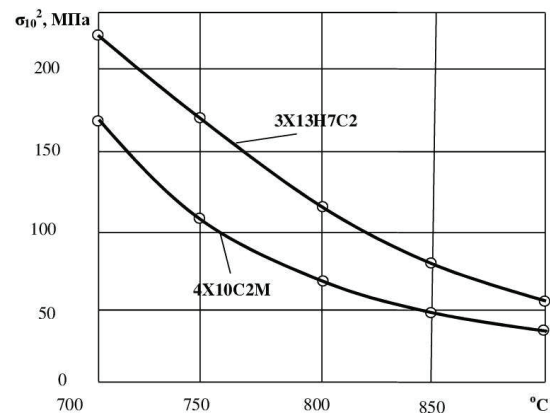


Рис. 3. Зміна витривалої міцності (σ_{10}^2) при зростанні температури

Обидві марки термітних сильхромів після гартування мають твердість у межах 50–55 HRC.

Аналіз отриманих експериментальних даних підтверджує, що високий вміст хрому в термітній сталі, аналогу промислової марки 3X13H7C2, має більшу стійкість проти окислення при високих температурах, а при збільшенні вуглецю і нікелю у своєму складі – вищу жаростійкість порівняно з промисловою сталлю 4X9C2 та все ж гіршу ніж у аустенітних сталей.

У процесі охолодження термітні сильхроми виявляють лінійну усадку 51–58 мкм на кожні 25 мм довжини, або 2,0–2,3 %. За коефіцієнтом лінійного розширення ці сталі займають проміжкові

положення між аустенітними і мартенситними сталями.

Таким чином можна обґрунтовано стверджувати, що синтезовані термітні силхромі не гірші від промислових силхромів за основними властивостями ($\sigma_{\text{в}}$, $\sigma_{0,2}$, σ_{10}^3 , σ_{10}^4 та σ_{10}^5 , $a_{\text{н}}$, δ , ψ).

6. Висновки

В запропонованій роботі:

1. Встановлена можливість синтезувати металотермією термітні силхромі.
2. Досліджена структура та основні фазові складові синтезованих термітних силхромів, анало-

гів промислових марок 4X10C2M та 13X13H7C2. Особливістю досліджених термітних сплавів була наявність мартенситної структури та комплексних карбідів типу $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{C}_3$.

3. Встановлено для термітних силхромів механічні властивості та їх залежність від температури в діапазоні 20–800 °С.

4. Виявлені основні залежності службових властивостей термітних силхромів від температури, а також встановлені дані з стійкості їх проти окислення при високих температурах порівняно з промисловими сталями інших класів. Виявлено вплив легуючих елементів на жароміцність термітних силхромів.

Література

1. Солнцев, Ю. П. Материаловедение [Текст] / Ю. П. Солнцев, Е. И. Пряхин. — М. : Химиздат, 2007. — 784 с.
2. Жигуц, Ю. Ю. Сплавы, синтезованные металлотермией и СВС-процессами [Текст] / Ю. Ю. Жигуц. — Ужгород : Гражда, 2008. — 276 с.
3. Лякишева, Н. П. Алуминотермия [Текст] / Н. П. Лякишева; под ред. Н. П. Лякишева. — М. : Металлургия, 1987. — 422 с.
4. Дударчик, Г. Т. Применение прибылей с высоким температурным градиентом при производстве стальных оливок [Текст] / Г. Т. Дударчик, В. В. Тарасов, В. А. Новохацкий // Литейное производство. — 1987. — № 4. — С. 32–33.
5. Вольпе, Б. М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез дисперсных алюминиев, никеля и защитные покрытия на их основе [Текст] / Б. М. Вольпе, В. В. Евстигнеев // Физика и химия обработки материалов. — 1996. — № 1. — С. 50–54.
6. Жуков, А. А. Новые расчетные методы анализа систем Fe-C-Cr и Fe-C-Mn в эвтектическом диапазоне [Текст] / А. А. Жуков, Е. П. Шилина, Т. Ф. Архипова. — CALPHAD, 1989. — Т. 1. — С. 23.
7. Лазаренко, В. В. Перспективы металлотермии в получении тугоплавких металлов и их соединений (магний, титан, редкие металлы, полупроводники) [Текст] / В. В. Лазаренко, А. П. Паршин, В. В. Шаталов // Цветные металлы. — 1999. — № 5. — С. 81–84.
8. Серб, В. И. Новые возможности внепечной металлотермии [Текст] / В. И. Серб, Б. М. Фрейдин, Ю. В. Кузьмич, И. Г. Колесникова // Техника машиностроения. — 2003. — № 1. — С. 30–43.
9. Металлотермічний реактор [Текст] : пат. 20045 Україна: МПК В22С9/00 / Жигуц Ю. Ю., Скиба Ю. Ю., Крайній І. І.; заявник і патентовласник Ужгородський національний університет. — № u200606530. Заяв. 13.06.06; опубл. 15.01.07, Бюл. № 1. — 6 с.
10. Жигуц, Ю. Ю. Методика розрахунку складу екзотермічних шихт на основі термохімічного аналізу [Текст] / Ю. Жигуц, В. Широков // Машинознавство. — 2005. — № 4. — С. 48–50.

Abstract. The present paper shows the basic solutions of the problem of obtaining chrome-silicon steels examines the use of thermite steels, the benefits of combining thermite steels with metallothermic methods of getting materials. The advantages of metallothermic synthesis methods include: autonomy of processes, independence of energy sources and simplicity of equipment, high-performance process and easy transition from experimental research to industrial production. The need to develop the technology of synthesis thermite chrome-silicon steels, as a result of aluminothermic reactions and establishment of technological features of synthesis to it led. At the first phase of the study of chemical composition of the synthesized chrome-silicon steels is determined. In continuation of studies of microstructure, mechanical and technological tests were performed. Technological features of the synthesis process and the impact of components exothermic reaction were revealed. The result of comprehensive research was the development of fusion technology thermite chrome-silicon steel «3X13H7C2» and «4X9C2», setting of the charge for the synthesis of the specified steels, revealing the microstructure and mechanical properties of thermite steels, the research of service properties of steel and effects on the steels of individual alloying elements are investigated. In addition, the author has set the limits and boundaries of creep for thermite steels and their dependence on temperature.

Keywords: metallothermy, thermite, synthesis, properties, microstructure, chrome-silicon steels.