

Верхотуров А. Д., Кузьмичев Е. Н., Коневцов Л. А.
A. D. Verkhoturov, E. N. Kuzmichev, L. A. Konevtsov

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ ВОЛЬФРАМОМ СПЛАВЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩЕГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

PROMISING TUNGSTEN HIGH ALLOYED STEELS PRODUCED FROM TUNGSTEN- CONTAINING MINERAL RAW

Верхотуров Анатолий Демьянович – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Института водных и экологических проблем ДВО РАН (Россия, Хабаровск); 680021, г. Хабаровск, ул. Ким Ю Чена, 40; 89098506891. E-mail: verhoturov36@mail.ru.

Mr. Anatoly D. Verkhoturov – D.Sc. of Engineering, Professor, Senior Researcher Fellow, Institute of Water and Environmental Problems, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences; 40, Kim Yu Cheng Str., Khabarovsk, 680021, Russia. E-mail: verhoturov36@mail.ru.

Кузьмичев Евгений Николаевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Локомотивы» Дальневосточного государственного университета путей сообщения (Россия, Хабаровск); 680021, г. Хабаровск, ул. Серышева, 47; 89622205080. E-mail: accord@festu.khv.ru.

Mr. Yevgeny N. Kuzmichev – PhD in Engineering, Associate Professor, Department of Locomotives, Far Eastern State Transport University; 47, Serysheva Str., Khabarovsk, 680021, Russia; telephone: +7 (962) 2205080. E-mail: accord@festu.khv.ru.

Коневцов Леонид Алексеевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН (Россия, Хабаровск); 680021, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153, 89241059746. E-mail: konevts@ya.ru

Mr. Leonid A. Konevtsov – PhD in Engineering, Senior Research Fellow, Institute of Materials Technology, Khabarovsk Research Centre, Far Eastern branch of the Russian Academy of Sciences; 153, Tikhookeanskaya Str., Khabarovsk, 680021, Russia; telephone: + 7 (924) 1059746. E-mail: konevts@narod.ru.

Аннотация. Способом электрошлакового переплава низкоуглеродистой стали с использованием керамических флюсов на основе шеелитового концентрата получены высоколегированные вольфрамом стали. Физико-механические свойства вольфрамосодержащих сталей приближаются к свойствам инструментальных сталей.

Summary. High-alloyed tungsten steels are obtained by electroslag remelting of carbon alloy welding wire using ceramic flux based on scheelite concentrates. The physical mechanical properties of such steels obtained by our technology correspond to those of instrumental steels.

Ключевые слова: шеелитовый концентрат, восстановление вольфрама, электрошлаковый переплав, высоколегированные сплавы, износостойкость, твердость.

Key words: high tungsten alloy, tungsten steel, electroslag remelting, ceramic flux, scheelite concentrated ore, technology, instrumental steel

УДК 621.791–03

Введение

Концепция устойчивого и безопасного развития Дальневосточного региона предполагает, прежде всего, доминирование в долгосрочной перспективе ресурсного сектора экономики, которое будет являться безальтернативным компонентом его экономической стратегии [10, 12], а высокая зависимость ресурсного сектора от международных рынков сырья “по-

тенциально создаёт ситуацию “ресурсного проклятия” – эффекта деиндустриализации”. При этом для ДВ-региона предлагается компромиссное решение:

1. Создание комплекса высокотехнологических производств по переработке регионального и транзитного сырья с экспортом и межрегиональным возвратом продукции переработки.

2. Формирование промышленных кластеров высокотехнологического характера (аэрокосмического, судостроительного, биотехнологического, нефте- и газохимического и т.д.).

Создаются авиасудостроительный и аэрокосмический кластеры, которые позволяют решить только часть задач по экономическому, а также промышленному росту и дальнейшему развитию региона.

Однако промышленные производства в рамках созданных кластеров не могут обойтись без современных высокотехнологичных материалов, которые должны производиться в регионе добычи минерального сырья.

В настоящее время основой промышленности ДВ региона являются добывающие, сырьевые производства с низкой долей добавленной стоимости. Большинство экономистов [8, 10, 12] сходятся во мнении, что “по крайней мере, в первой половине XXI века российская экономика сохранит сырьевую направленность, т.к. предприятия, входящие в состав минерально-сырьевого комплекса, обеспечивают более 50 % ВВП и до 70 % экспортных поступлений”.

Следовательно, сырьевая экономика для ресурсодобывающих регионов требует нового подхода, основанного на использовании последних достижений промышленности, применения высокотехнологических процессов – “новой индустриализации” [12].

Основой решения проблемы получения новых материалов в рамках концепции устойчивого развития может стать циклический круговорот вещества и материалов (ЦКВМ). Впервые подобный подход был предложен в рамках концепции устойчивого развития в 1978 г. [1] “радикальное улучшение всего спектра взаимодействия общества с окружающей средой возможно только на пути перехода к принципиально новой технологии, которая позволила бы обществу вписаться в “замкнутый круг” естественных процессов на планете”. В Германии уже более 10 лет изучается, так называемый, “цикл материалов” [13]. При этом отмечается значительное влияние нового подхода на формирование новой обобщающей науки о материалах – “интегрального материаловедения”, то есть прослеживается “жизнь материалов” всех групп при их использовании в виде средств человеческой деятельности от “зарождения до смерти” и повторного использования в виде других средств деятельности.

Такой подход с учетом экологической безопасности приобретает большое значение в будущем. Анализ движения на начальном участке вещества и материалов (геология – горное дело – металлургия – материаловедение) (см. рис.1) показывает, что эффективность процесса получения материалов повышается, если расстояние между циклами L_i и время каждого цикла t_i будут минимальными.

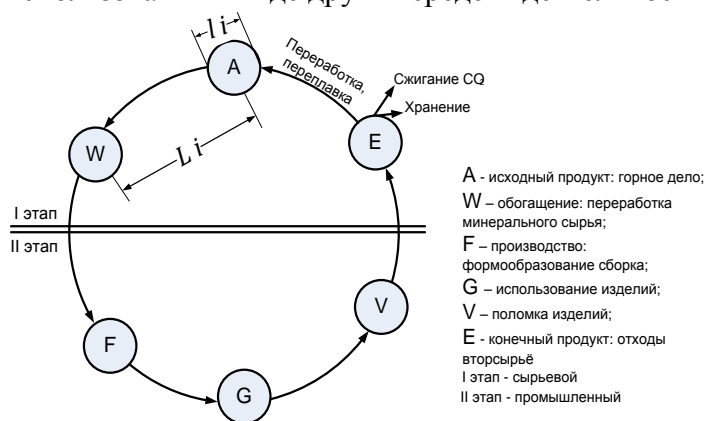


Рис. 1. Циклический круговорот вещества в природе

В связи с этим для устойчивого развития региона необходимо организовать переработку минерального сырья в регионе добычи при использовании высоких технологий, обеспечивающих обработку сырья и материалов в экологически приемлемых условиях [11], что способствует минимальному повышению энтропии как внутри цикла, так и между циклами.

В ряде работ [2 - 4] отмечается перспективность использования концентрированных потоков энергии для получения материалов и изделий из минерального сырья в регионе его добычи. Исследования основаны на комплексном использовании минерального сырья при

воздействии на него концентрированными потоками энергии, с целью извлечения легирующих элементов и оксидов, что соответствует предлагаемой теории уменьшения энтропии при получении конечного материала, минуя стадию первичного обогащения и переработки. Сокращение периода производства материала происходит за счет использования современных технологий, исключающих применение экологически опасных пиро-, гидрометаллургических процессов. Использование таких технологий позволит обеспечить не только комплексную и рациональную переработку, но и выполнение экологических требований, превращение ресурсодобывающих – в развитые регионы, в поставщиков материалов, изделий, продуктов.

В данной работе для получения новых легированных вольфрамом сплавов на основе минерального сырья используется технология электрошлакового переплава (ЭШП), обладающая рядом таких преимуществ, как высокая производительность (по скорости плавления электрода вне конкуренции с другими способами), хорошая защита шлаковой ванны, возможность формирования швов практически неограниченных размеров, сокращение объема последующей механической обработки и ряд других [9]. В связи с этим в работе поставлена задача по повышению эффективности ЭШП за счет использования различных восстановителей.

Оборудование и материалы

Для решения задач получения легированного металла авторами использовался динамический подход, в рамках которого предполагалось за счет задания начальных условий (формирование шихты флюса) и факторов, влияющих на поведение шлаковой ванны (ток, напряжение, диаметр переплавляемой стали и др.) иметь представление о всех последующих состояниях системы.

В качестве легирующего минерального сырья был принят шеелитовый концентрат, производимый Лермонтовским горнообогатительным комбинатом Приморского края, масс. %: WO_3 - 59,5; CaO - 26,8; MgO - 1,65; SiO_2 - 2,9; TiO_2 - 0,2; Fe_3O_4 - 1,84; Fe_2O_3 - 3,78; FeO - 0,61; Na_2O - 0,24; K_2O - 0,15; S - 0,2; P - 0,31; прочие - 1,86. Кроме того, использовались известняк, флюорит и гранит месторождений Хабаровского края.

Флюсы изготавливались по стандартной технологии. В качестве присадочного материала принята низкоуглеродистая сварочная проволока Св-08 диаметром 3 мм.

Эксперименты осуществлялись по двум направлениям:

- 1) исследование и выбор наиболее рационального восстановителя в составе флюса для обеспечения максимального перехода легирующего элемента в переплавляемый присадочный материал;
- 2) выбор начальных условий факторов, влияющих на поведение сварочной ванны, с целью получения сплавов с высоким содержанием вольфрама и свойствами, близкими к распространенным инструментальным сталям.

Для проведения исследований использовалось как типовое, так и оригинальное оборудование. Электрошлаковая наплавка и переплав выполнялись на спроектированной и изготовленной авторами установке на режимах: $I = 350 \dots 1000$ А, $U = 20 \dots 90$ В. Образцы для анализа формировались в водоохлаждаемом медном кристаллизаторе.

Металлографический анализ сплавов проводился с помощью микроскопов Лабомет-2 и агрегатного ЕС МЕТАМ РВ-21 при увеличениях до 1000 \times . Микротвердость определялась на приборе ПМТ-3М. Дифференциально-термический анализ осуществлялся на дериватографе Q-1000. Фазовый состав полученных материалов изучался на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-7». Исследование элементного состава полученных сплавов проводилось на рентгеновском флуоресцентном кристалл-дифракционном сканирующем спектрометре «Спектроскан МАКС-JV» и растровом электронно-зондовом микроскопе ISM-35C (JEOL, Япония) с приставкой электронно-зондового микроанализатора – рентгеновского спектрометра 35-SDS с волновой дисперсией.

Для анализа физико-механических и эксплуатационных свойств сплавов использовались следующие приборы: для измерения твердости – ТШ-2М, ТК-14, ТП-2; для исследова-

ния износостойкости – машина ИИ-5018 в условиях трения без смазки при нагрузке 50 кгс и контртелом из сталей У10, Р6М5, Р9.

Результаты и обсуждения

В результате проведенных исследований установлено, что для повышения текучести шлака и улучшения его отделимости в состав флюса помимо шеелитового концентрата необходимо вводить флюорит, широко применяемый для обозначенных целей в металлургии [7]. При введении в состав флюса 20 % флюорита Ярославского месторождения Приморского края в слитке полностью исчезают поры и раковины. Шлак становится менее вязким, что приводит к выравниванию температуры в различных областях ванны, лучшей ее дегазации, более низкой скорости кристаллизации жидкого металла, исключая возникновение закалочных фаз.

Кроме того, указывается на неспособность флюорита обеспечить условия для полного перехода вольфрама из шеелитового концентрата в металл и делается вывод о необходимости дополнительного введения восстановителя, который бы повысил степень восстановления и еще более активизировал микрометаллургические процессы [9].

В качестве восстановителей вольфрама из оксида WO_3 необходимо использовать элементы, имеющие большее сродство к кислороду, чем вольфрам. Химическая активность элементов (по мере её уменьшения), используемых самостоятельно либо входящих в состав наплавочных материалов, при реакции с кислородом следующая: $Al \rightarrow Zr \rightarrow Ti \rightarrow Si \rightarrow B \rightarrow V \rightarrow Mn \rightarrow Nb \rightarrow Cr \rightarrow Mo \rightarrow W \rightarrow Fe \rightarrow Co \rightarrow Ni \rightarrow Cu$ [7].

Известно, что элементы, стоящие в ряду сродства к кислороду левее железа, в той или иной степени окисляются, поэтому степень восстановления легирующего элемента из оксидов тем ниже, чем левее находится элемент от железа. Вольфрам в этом ряду располагается рядом с железом, что создает хорошие предпосылки для восстановления последнего из оксида. Для восстановления вольфрама могут использоваться элементы, находящиеся левее его в ряду активности.

В качестве восстановителей вольфрама были приняты широко используемые в настоящее время при производстве сварочно-наплавочных материалов ферросплавы (ферромарганец и ферросилиций), а также высокоактивные по отношению к кислороду элементы – углерод в виде порошка графита и алюминий в виде пудры.

Шихта флюсов формировалась на основе шеелитового концентрата с введением 20 масс. % флюорита и 4 - 16 масс. % восстановителя, содержание которого увеличивалось за счет уменьшения основы.

В ходе проведенных исследований (см. рис. 2), установлено, что наибольший переход вольфрама в переплавляемый металл наблюдается при содержании восстановителя в шихте флюсов в пределах 8 - 10 масс. %.

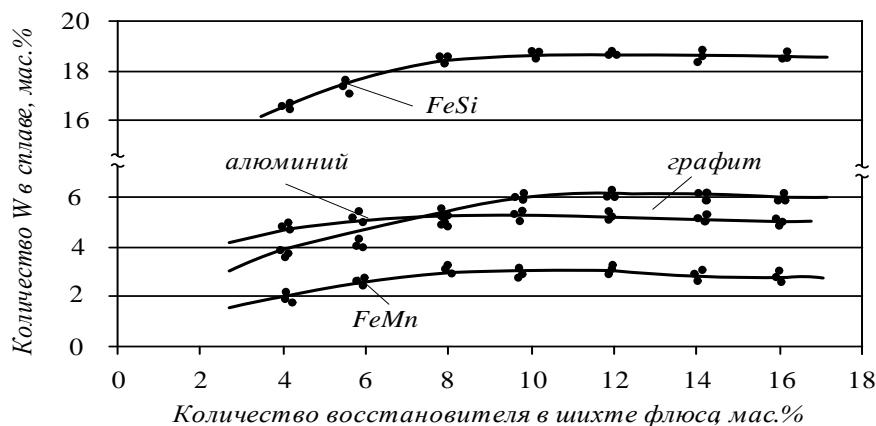


Рис. 2. Зависимость содержания вольфрама в сплаве от количества восстановителя в шихте флюса

Как видно из полученных зависимостей, дальнейшее увеличение содержания восстановителя не приводит к увеличению перехода вольфрама в наплавляемый металл, а в некоторых случаях даже снижает его.

Электрошлаковый процесс при использовании разработанных флюсов идет стабильно, шлак распределяется по всей поверхности наплавленного металла равномерно, хорошо формирует поверхность слитка и защищает расплавленный металл от доступа воздуха.

В результате спектрального анализа сплавов, полученных с использованием разработанных флюсов, установлено, что все исследуемые восстановители раскисляют вольфрам из шеелитового концентрата с различной степенью эффективности.

Применение в качестве восстановителя ферромарганца позволило получить в сплаве 2,87 % вольфрама, что незначительно превышает результаты, полученные при использовании флюса, не содержащего в своем составе традиционных восстановителей (0,05 % W) и в 6,5 раз ниже, чем при флюсе с ферросилицием. На наш взгляд, это вызвано тем, что в ряду активности к кислороду марганец располагается близко к вольфраму и по отношению к нему не имеет достаточных восстановительных способностей.

Проведенные исследования дали возможность установить, что наиболее эффективными восстановителями вольфрама из шеелитового концентрата являются алюминий, ферросилиций и графит.

Особый интерес представляют алюминий и графит, которые являются наиболее активными восстановителями. Однако при их использовании в разработанных флюсах переход вольфрама в переплавляемую сталь оказался меньше, чем при использовании ферросилиция. В связи с этим было выдвинуто предположение, что такое явление вызвано технологическими факторами – восстановители вводились в опытные флюсы в виде порошков очень мелкой фракции и малым удельным весом. В результате в процессе переплава они всплывали на поверхность шлаковой ванны, не растворяясь и частично окисляясь кислородом воздуха.

Для проверки данной гипотезы были созданы экспериментальные флюсы, в которых при сохранении состава была увеличена фракция восстановителей. Для этого использовались соответственно алюминиевая стружка с размером зерна 0,2 - 0,4 мм и крупка графита с фракцией 0,4 - 0,5 мм. Результаты исследования химического состава и физико-механических свойств сплавов, полученных с использованием различных флюсов, приведены в табл. 1.

В результате исследования химического состава полученных слитков установлено, что за счет увеличения фракции алюминия количество восстановленного вольфрама возросло в 3,5 раза, а графита в 2 раза и составило соответственно 20,6 и 11,4 масс. %.

Таблица 1

Физико-механические и эксплуатационные свойства сплавов

Номер плавки	Восстановитель	Содержание вольфрама в сплаве	Твердость, НВ	Износостойкость относительно сталей		
				У10	Р6М5	Р9
1	FeMn	2,5 – 2,8	158-174	0,192	0,12	0,0187
2	FeSi	17,8 - 18,6	370-390	2,48	1,73	0,812
3	Al	18,7 – 20,6	156-172	1,43	0,647	0,431
4	С (графит)	10,6 – 11,4	280-300	3,62	2,08	0,842
5	нет	0,03 – 0,05	102-106	0,087	0,0029	0,0052

Оставшиеся после переплавов шлаки, содержали: при использовании алюминия – 1,53 % вольфрама, а с применением графита – 8,38 %, что подтвердило состоятельность выдвинутой гипотезы. В то же время использование алюминия и графита в качестве восстановителей вольфрама затруднено в связи с их высокой электропроводностью, что отрицательно сказывается на технологических свойствах флюсов и технологии электрошлакового переплава, так как увеличивается вероятность возникновения дуги на границе между проволокой и флюсом.

В качестве основного восстановителя вольфрама из шеелитового концентрата в керамических флюсах для электрошлакового переплава рекомендуется использование FeSi.

Как показал рентгенофазовый анализ (см. рис. 3) основными фазами в сплавах являются легированный вольфрамом феррит и интерметаллиды Fe₂W.

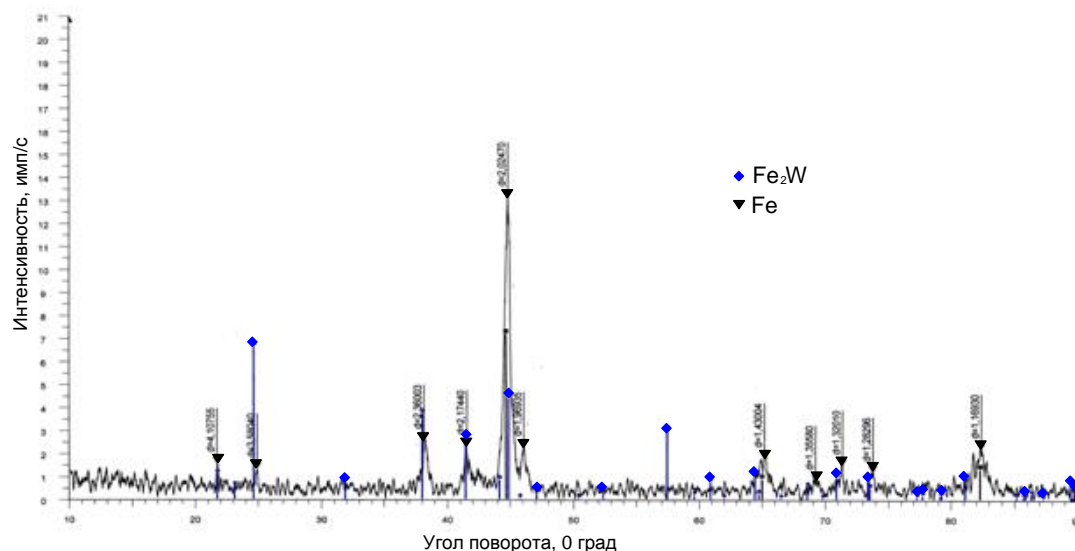


Рис. 3. Рентгендифракционный спектр сплава Сп.2

Полученные сплавы исследовались на твердость и износостойкость относительно инструментальных сталей У10, Р6М5 и Р9 (см. табл. 1). В результате исследований было установлено, что наибольшей твердостью обладают сплавы, полученные при переплаве с флюсом, содержащим в качестве восстановителя FeSi. Что, на наш взгляд, объясняется дополнительным легированием низкоуглеродистого присадочного материала кремнием за счет взаимодействия жидкого металла со шлаковой ванной. Таким образом, можно говорить, что использование FeSi в качестве восстановителя вольфрама позволяет дополнительно осуществлять комплексное легирование переплавляемой низкоуглеродистой стали.

Износостойкость опытных сплавов относительно инструментальных сталей достаточно высокая и в некоторых случаях, при использовании в качестве восстановителя FeSi и графита, превышает износостойкость инструментальной стали типа У12 и быстрорежущей стали типа Р6М5 и приближается к износостойкости быстрорежущей стали типа Р9.

В результате проведенных исследований можно говорить о возможности получения электрошлаковым переплавом с использованием флюсов на основе шеелита комплексно легированных сплавов, близких по химическому составу и физико-механическим свойствам к быстрорежущим инструментальным сталям.

Выводы

1. Экспериментально обоснована теория уменьшения энтропии получения материалов непосредственно из минерального сырья в регионе его добычи, отличительной особенностью которой является отказ от использования экологически опасных пиро-, гидрометаллургических процессов.

2. Разработан и апробирован ряд керамических флюсов на основе шеелитового концентрата, позволяющих при электрошлаковом переплаве низкоуглеродистой стали получать вольфрамовые инструментальные стали.

3. Установлено, что варьированием различных восстановителей имеется возможность комплексного легирования низкоуглеродистой стали через шлаковую систему.

4. Электрошлаковым переплавом низкоуглеродистой стали получены сплавы с содержанием вольфрама до 20 масс. %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анучин, В. А. Основы природопользования. Теоретический аспект / В. А. Анучин. – М.: Мысль, 1978. – 293 с.
2. Бабенко, Э. Г. Разработка новых сварочных материалов на основе минерального сырья Дальневосточного региона: моногр. / Э. Г. Бабенко, А. Д. Верхотуров. – Хабаровск: Изд-во ДВГУПС; Владивосток: ДВО РАН, 2000. – 144 с.
3. Бабенко, Э. Г. Основные аспекты транспортного минералогического материаловедения / Э. Г. Бабенко, А. Д. Верхотуров, В. Г. Григоренко. – Владивосток: Дальнаука, 2004. – 224 с.
4. Бабенко, Э. Г. Разработка и исследование легированных сталей, полученных электрошлаковым переплавом низкоуглеродистой стали с использованием минеральных ассоциаций / Э. Г. Бабенко, А. Д. Верхотуров, Е. Н. Кузьмичев // Перспективные материалы. – № 1. – 2003. – С. 67-72.
5. Верхотуров, А. Д. Основы материаловедения. Т. 1 / А. Д. Верхотуров, А. М. Шпилев, А. И. Евстигнеев. – Владивосток: Дальнаука, 2012. – 654 с.
6. Верхотуров, А. Д. Основы материаловедения Т. 2 / А. Д. Верхотуров, А. М. Шпилев, А. И. Евстигнеев. – Владивосток: Дальнаука, 2012. – 270 с.
7. Дакуорт, Д. Электрошлаковый переплав / Д. Дакуорт, Д. Хойл. – М.: Metallurgy, 1973. – 283 с.
8. Касимов, Н. С. Концепция устойчивого развития: восприятие в России / Н. С. Касимов, Ю. Л. Мазуров, В. С. Тикунов // Вестник РАН. – 2004. – Т. 74. – № 1. – С. 28–36.
9. Кусков, Ю. М. Электрошлаковая наплавка / Ю. М. Кусков; под ред. А. Ф. Пименова. – М.: ООО "Наука и технологии". – 2001. – 180 с.
10. Минакир, П. А. Региональная экономическая динамика / П. А. Минакир, О. М. Прокопенко. – РАН, ДВО, Ин-т экономич. исслед. – Хабаровск: ДВО РАН, 2010. – 304 с.
11. Пегов, С. А. Устойчивое развитие в условиях глобальных изменений природной среды / С. А. Пегов // Вестник РАН. – 2004. – Т. 84. – № 12. – С. 1082–1089.
12. Синтез научно-технических и экономических прогнозов: Тихоокеанская Россия – 2050 / ред. П. А. Минакир, В. И. Сергиенко. – РАН, ДВО, Ин-т экономич. исслед.; Владивосток: Дальнаука, 2011. – 912 с.
13. Hornbogen, E. Werkstoffe / E. Hornbogen, G. Eggeler, E. Werner. Springer-varlag Berlin Heidelberg. – 2012. – 486 с.