

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Комсомольский-на-Амуре государственный университет»

На правах рукописи

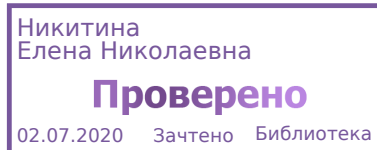
Носкова Елена Вадимовна

**Состав, структура и свойства отливок, полученных
из термитных смесей на основе применения
шеелитового концентрата**

Направление подготовки
22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»

**АВТОРЕФЕРАТ
МАГИСТЕРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ**

2020



Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре
государственный университет»

Научный руководитель

Белова Инна Валерьевна
кандидат технических наук, доцент
кафедры «Материаловедение и техноло-
гия новых материалов»

Рецензент

Штанов Олег Викторович
кандидат технических наук, заместитель
директора по научной работе ОП ООО
«Информационные технологии»

Защита состоится « 30 » июня 2020 года в 09 часов 00 мин на засе-
дании государственной экзаменационной комиссии по направлению подго-
товки 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов» в Комсомоль-
ском-на-Амуре государственном университете по адресу: 681013, г. Комсо-
мольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27, ауд. 202/2.

Автореферат разослан 23 июня 2020 г.

Секретарь ГЭК

И.В. Белова

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Накопление техногенных отходов металлургического и машиностроительного комплекса России, в частности города Комсомольска-на-Амуре, определяет актуальность разработки и внедрения технологий переработки окалины, стружки черных и цветных металлов.

Термитные технологии, предназначенные для получения литья, основываются на использовании окислительно-восстановительной реакции, протекающей в термитных смесях или шихтах.

Основой такой шихты является железоалюминиевый термит, состоящий из оксидов и восстановителя. В качестве восстановителя используется стружка алюминиевых сплавов - отход механообрабатывающих цехов. Комплекс оксидов железа содержится в металлургической окалине - отходе прокатного производства. Для регулирования температурных параметров процесса, скорости и химического состава получаемого металла в состав термита вводят различные ферросплавы, карбонизаторы, наполнители, формирующие свойства термитной шихты. Результатом протекания экзотермической реакции является образование жидких фаз металла, используемого для заливки форм и получения отливок, шлака, а также наличие газовой фазы.

В общем, сокращению себестоимости литой продукции может способствовать более широкое применение термитных смесей в производстве для получения отливок, с одновременным повышением качества последних, увеличением эффективности процесса с позиций производительности и выхода восстановленного металла.

Таким образом, наиболее перспективным методом получения стальных отливок с точки зрения экономичности и ресурсосбережения являются технологии, основанные на применении термитных материалов. Однако отсутствие научных изысканий в отдельных направлениях данной тематики сдерживает ее более широкое распространение на производстве. Это обстоятельство послужило основанием для выбора темы работы.

Цель диссертационной работы:

исследование возможности управления свойствами железоуглеродистых сплавов, полученных алюмотермией, и литых заготовок из них, путем введения в состав термита шеелитового концентрата; исследование влияния введения шеелитового концентрата в состав термита на структуру, химический состав и физико-механические свойства сплавов и литых заготовок, полученных алюмотермией.

Для достижения поставленной цели, необходимо решить ряд задач:

- серией направленных экспериментов определить возможность получения железоуглеродистых сплавов с содержанием вольфрама, путем введения в термит шеелитового концентрата;

- выявить зависимость изменения химического состава, структуры и физико-механических свойств, получаемых экспериментальных сплавов, а также их выход в зависимости от содержания концентрата в исходном термите;

- определить круг сплавов, содержащих вольфрам, которые возможно получать экспериментальным способом;

- на основе расчетов и предварительных экспериментов определить композиции для получения определенной марки вольфрамовой стали и получить образцы;

- провести исследование химического состава сплавов, структуры и физико-механических свойств, а также сравнить их с требованиями ГОСТ.

Научная новизна работы:

- определены зависимости изменения содержания основных химических элементов, таких как C, Mn, Si, Al, W в экспериментальных сплавах, получаемых при варьировании концентрацией восстановителя (20-25 %) и шеелитового концентрата (0-20 %) в термитных смесях, получаемых при температуре шихты и формы 350 °С и применяемой углеродной оснастке;

- установлено влияние диапазонов содержания на формирование литых структур заготовок, полученных в результате окислительно-восстановительной реакции, протекающей в термитных смесях при начальных температурах шихты и формы 350 °С и применяемой углеродной оснастке;

- определены зависимости физико-механических свойств отливок, полученных экспериментальным методом при изменении содержания восстановителя и шеелитового концентрата при начальных температурах шихты и формы 350 °С и использовании углеродной оснастки.

Практическая значимость:

- определена возможность получения железоуглеродистых сплавов и заготовок с различным содержанием вольфрама применяя термитные композиции с введением в них шеелитового концентрата;

- разработаны составы и установлены режимы получения вольфрамсодержащих железоуглеродистых сплавов с высокими показателями комплекса физико-механических свойств;

- результаты работы внедрены и успешно используются в научно-исследовательских работах ИМиМ ДВО РАН для получения отливок различного назначения, в частности элементов для получения мелющих шаров для шаровой мельницы.

Степень достоверности. Достоверность и обоснованность результатов научных исследований обеспечены применением комплекса известных современных методик, аттестованных измерительных приборов и установок, современных методов обработки экспериментальных данных, а также их большим объемом и соответствием результатам исследований других авторов. Выводы, сделанные в диссертации, не противоречат современным научным представлениям и опираются на передовые достижения и классические постулаты химии, физической химии, теплотехники, механики, термодинамики, металлургии, материаловедения.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы и отдельные ее положения изложены в докладе «Формирование механических свойств сплавов, полученных алюмотермией при введении в состав исходных композиций шеелитового концентрата» на XIV Международной конференции

«Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций» (18-22 мая 2020 года).

Публикации.

Носкова, Е.В. Особенности получения заготовок из железоуглеродистых вольфрамовых сплавов с применением метода алюмотермии / Е.В. Носкова, С.Г. Жилин, О.Н. Комаров, В.В. Предеин, А.В. Попов // *Металлург.* – 2020. – в печати;

Noskova, E.V. Properties of tungsten-containing alloys and castings obtained by aluminothermy method / E.V. Noskova, S.G. Zhilin, O.N. Komarov, V.V. Predein, A.V. Popov // *Journal of alloys and compounds.* – 2020. – в печати/

Личный вклад автора в работу. Непосредственно при участии автора, совместно с руководителем, осуществлена постановка проблемы, определен круг задач экспериментальных и теоретических исследований, а также разработана общая концепция работы. Автор лично принимал участие в оформлении печатных работ и подготовке докладов на мероприятиях различного уровня, внося значительный вклад в апробацию работы. Представленные результаты исследований с последующим их обобщением, анализом, обработкой и интерпретацией выполнены автором самостоятельно, а также в соавторстве с сотрудниками ИМиМ ДВО РАН.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, общих выводов по работе, списка использованной литературы, приложений. Диссертация изложена на 105 страницах машинописного текста, содержит 25 рисунков, 15 таблиц, список использованной литературы из 73 наименований, 3 приложений.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, поставлена цель и задачи исследований, сформулирована научная новизна, достоверность и обоснованность результатов научных исследований и практическая значимость работы.

В первой главе рассмотрено состояние вопроса развития технологий получения сплавов на основе системы Fe-W, приведен опыт работы, связанный с управлением структурой и свойствами металлов, в том числе и экзотермическими процессами и составами, с применением шеелитового концентрата, проведен патентный поиск по теме исследования. Приведен анализ диаграммы состояния Fe-W. На примере стали Р18 приведены механизмы получения характерных свойств сплавов системы Fe-W и области их применения.

Рассмотрен процесс получения сплавов металлотермией, в частности алюмотермией. Металлотермия или восстановительная плавка – это процесс восстановления металлов из их соединений более активными металлами, сопровождающийся выделением тепла. Металлотермия возникла на стыке слияния химии и металлургических процессов и в ее основе лежат окислительно-восстановительные реакции.

Во второй главе поэтапно спланирован эксперимент, спрогнозирован результат. В результате экзотермической реакции, протекающей в термитной

композиции с содержанием шеелитового концентрата, образуются сложные фазы, содержащие вольфрам, в том числе карбид вольфрама, который обеспечивает формирование особой структуры и свойств отливок из экспериментальных сплавов, позволяющим им обладать высокой твердостью, что определяет их применимость для работы в сложных условиях, в том числе с присутствием абразива.

Приведены особенности получения сплавов металлотермией и особенности управления свойствами литых заготовок, получаемых с применением термитных композиций. Введение в состав термитных смесей шеелитового концентрата, состоящего из $WO_3 = 50-53 \%$, $P = 1,7-2,0 \%$, $Mo = 0,021 \%$, $S = 0,25-0,3 \%$, $As \leq 0,005 \%$, $SiO = 2-4,6 \%$, $CaO = 29 \%$, позволяет получать сплавы с высоким содержанием вольфрама. В результате экзотермической реакции, протекающей в термитной композиции с шеелитовым концентратом, в экспериментальных сплавах образуются сложные фазы, содержащие вольфрам, в том числе карбид вольфрама. Такие фазы обеспечивают формирование особой структуры и свойств отливок из экспериментальных сплавов, позволяющих им обладать высокой твердостью, пределом упругости и временным сопротивлением. Отмеченные свойства определяют применимость таких сплавов для работы в сложных условиях, в том числе при наличии абразивного износа.

Рассмотрены методики определения физико-механических свойств (предел прочности на разрыв, относительное удлинение, твердость), микроструктуры и химического анализа металла отливок, полученного алюмотермитным переплавом.

В третьей главе приведены результаты проведенного эксперимента, исследовано влияние содержаний восстановителя и шеелитового концентрата на следующие свойства полученных сплавов:

- выход металлической фазы;
- химический состав;
- твердость;
- прочность;
- относительное удлинение образцов;
- характер разрушения образцов.

Выход металлической фазы определяется как отношение массы полученного металла к массе прореагировавших компонентов. Согласно полученным данным, построена зависимость выхода металлической фазы от количества шеелита и восстановителя в исходных смесях, представленная на рисунке 1. Согласно полученной зависимости следует, что минимальный выход металлической фазы 36,4 % наблюдается при содержании восстановителя и шеелитового концентрата в термитной композиции 20 %. Максимальный выход 53,9 % характеризует смесь, содержащую 25 % восстановителя без введения наполнителя.

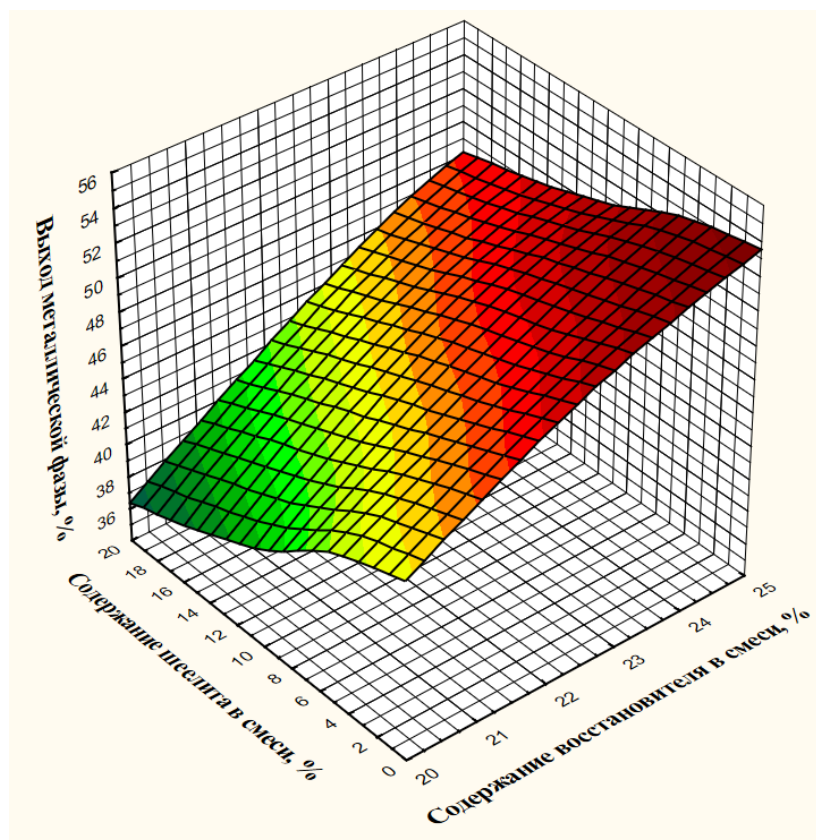


Рисунок 1 – Выход металлической фазы в зависимости от содержания в термитных композициях восстановителя и шеелитового концентрата при начальных температурах шихты и формы 350 °С

Химический состав получаемых сплавов зависит от концентрации примесных элементов в исходных термитных материалах в частности металлургической окалине (комплекс оксидов железа), восстановителе и шеелитовом концентрате. В результате прохождения экзотермической реакции в термитных смесях элементы в зависимости от их состояния окисляются, восстанавливаются, испаряются и переходят в шлаковую, металлическую и газовую фазы. В работе приведено содержание в полученных сплавах следующих элементов:

- углерод;
- марганец;
- кремний;
- алюминий;
- вольфрам.

Помимо того, что при выплавке экспериментальных сплавов необходим учет их химического состава, выхода металлической фазы, дополнительно требуется контролировать качество получаемых образцов. Таблица 1 характеризует образцы по качеству металла в сечении образцов, оценённого визуальным осмотром.

Таблица 1 – Качество металла в сечении в зависимости от количества восстановителя и наполнителя в смесях при начальных температурах шихты и формы 350°С

Содержание основных компонентов	Содержание наполнителей, % (сверх 100 %)				
	0	5	10	15	20
20 % восстановителя 80 % окалины	Неуд	Неуд	Неуд	Неуд	Неуд
21 % восстановителя 79 % окалины	Удовл	Удовл	Неуд	Удовл	Удовл
22 % восстановителя 78 % окалины	Удовл	Удовл	Удовл	Неуд	Неуд
23 % восстановителя 77 % окалины	Удовл	Удовл	Удовл	Удовл	Удовл
24 % восстановителя 76 % окалины	Неуд	Неуд	Неуд	Неуд	Удовл
25 % восстановителя 75 % окалины	Удовл	Неуд	Удовл	Удовл	Неуд

На рисунке 2 в качестве примера приведены продольные сечения образцов, из которых видно, что при использовании в составе смесей восстановителя в количестве 23 % газовая и усадочная пористость в объеме образца отсутствуют. Нехватка восстановителя, выражающаяся в наличии в образце ярко выраженной сосредоточенной и рассеянной пористости, характеризует используемые составы с содержанием восстановителя в количестве 20 %.

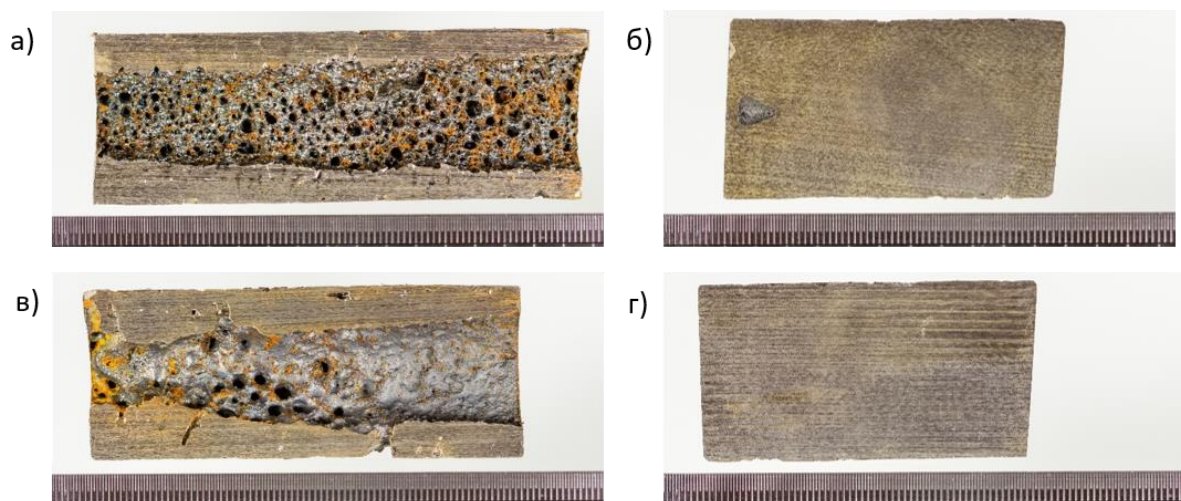


Рисунок 2 – Продольные сечения образцов типа «Цилиндр», полученных из термитных смесей с содержанием:

а – 20 % восстановителя и 0 % шеелитового концентрата; б – 23 % восстановителя и 0 % шеелитового концентрата; в – 20 % восстановителя и 5 % шеелитового концентрата; г – 23 % восстановителя и 5 % шеелитового концентрата

Анализом экспериментальных данных установлено, что твердость получаемых экспериментальных сплавов при обеспечении рассматриваемых начальных температурных условий повышается в зависимости от увеличения содержания вводимого наполнителя в виде шеелитового концентрата. Рост значений твердости определяется увеличением содержания вольфрама в исследуемых сплавах и соответственно вольфрамсодержащих фаз. Максимальный прирост твердости при увеличении количества вводимого шеелита наблюдается у составов, содержащих 20 и 22 % восстановителя, до 162 и 151 %, соответственно. Однако при использовании составов с содержанием восстановителя в количестве 23 %, введение шеелитового концентрата в рассматриваемом диапазоне не просто не увеличивает твердость сплавов, но даже несколько сокращает, до 7 %. На рисунке 3 приведена совмещенная диаграмма, визуализирующая изменение твердости получаемых экспериментальных образцов в зависимости от содержания в исходных термитных композициях восстановителя и шеелитового концентрата.

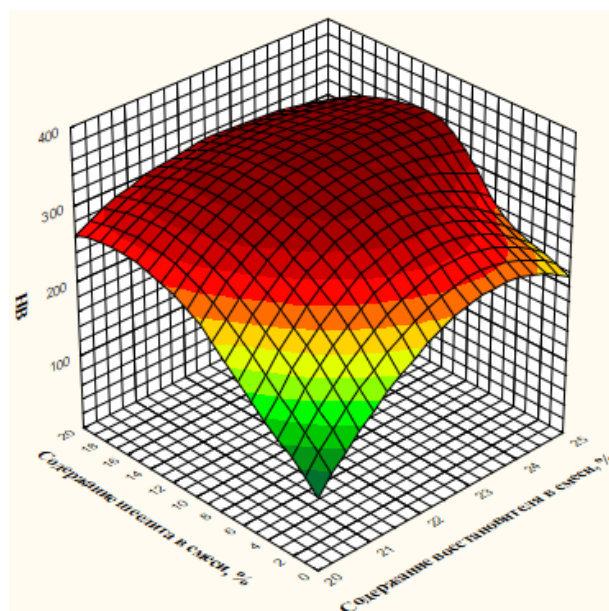


Рисунок 3 – Твердость получаемых экспериментальных сплавов в зависимости от содержания в исходных термитных композициях восстановителя и шеелитового концентрата при начальных температурах шихты и формы 350 °С

При использовании определенных смесей наблюдаются достаточно высокие показатели прочности исследуемых образцов, по сравнению со сплавами, полученными по традиционной технологии с соответствующим содержанием углерода. Зависимость прочности от рассматриваемых факторов приведена на рисунке 4. Небольшое относительное удлинение образцов при растяжении говорит предположительно о высоком температурном градиенте при заливке формы, способствующем получению структур (в том числе дендритных) с высокими внутренними напряжениями. Рисунок 5 характеризует изме-

нение относительного удлинения образцов в зависимости от содержания в используемых смесях восстановителя и шеелитового концентрата. Повышение данного показателя возможно применением специальных видов термической обработки обеспечивающих гомогенизацию и перекристаллизацию металла.

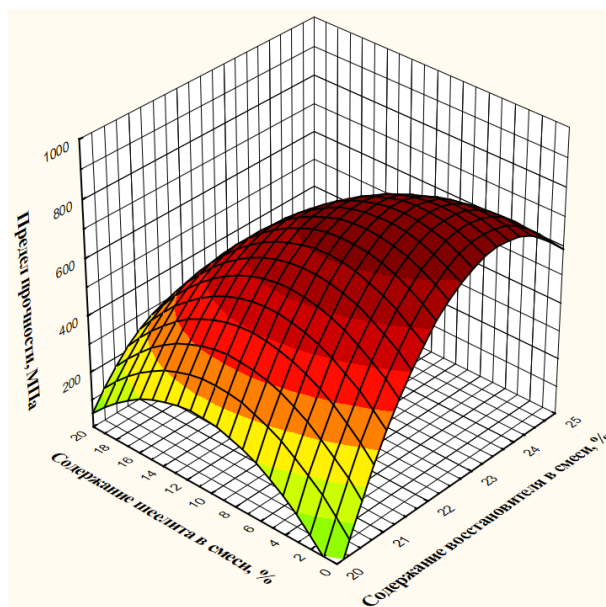


Рисунок 4 – Предел прочности при растяжении получаемых экспериментальных сплавов в зависимости от содержания в исходных термитных композициях восстановителя и шеелитового концентрата при начальных температурах шихты и формы 350 °С

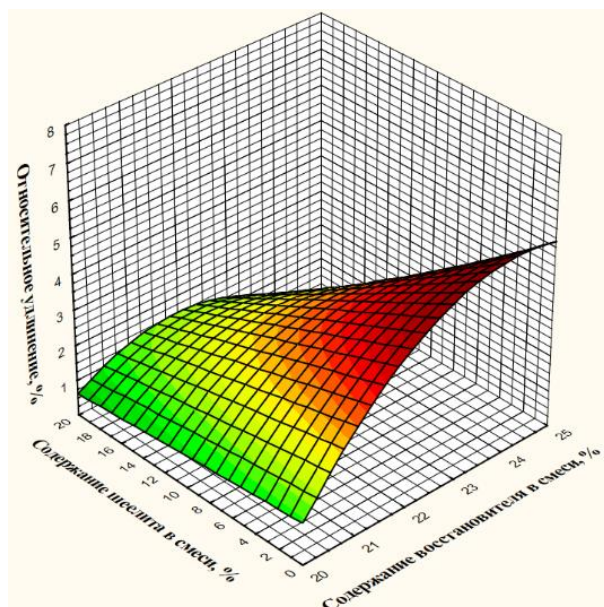


Рисунок 5 – Относительное удлинение при растяжении получаемых экспериментальных сплавов в зависимости от содержания в исходных термитных композициях восстановителя и шеелитового концентрата при начальных температурах шихты и формы 350 °С

Анализ диаграмм исследований, проводимых на прочность при растяжении, позволяет говорить о том, что разрушение образцов имеет хрупкий характер. На диаграммах отсутствует ярко выраженная площадка текучести. Чем выше содержание шеелита в смесях, тем выше содержание в сплаве вольфрама и тем более хрупкий характер приобретает излом. На рисунке 6 представлены диаграммы растяжения сплавов, полученных с различным содержанием шеелита.

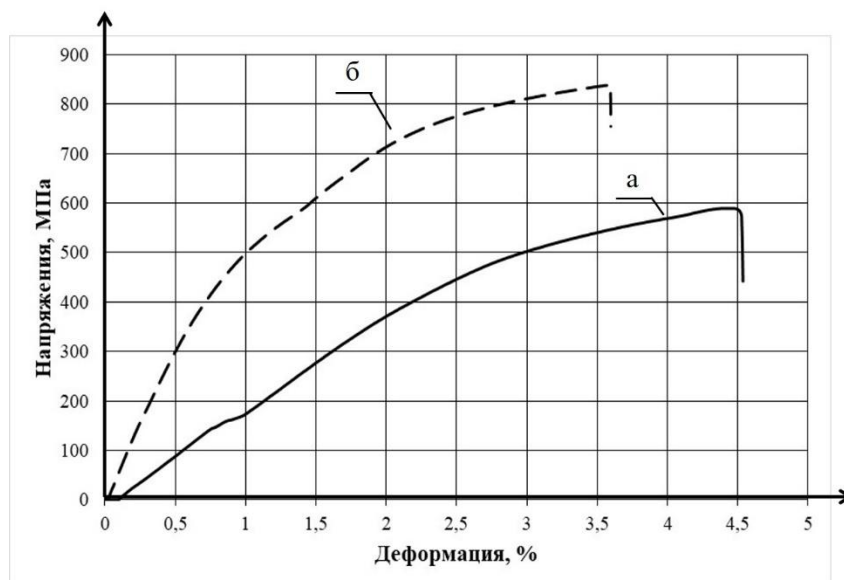


Рисунок 6 – Диаграммы, показывающие характер разрушения при растяжении экспериментальных образцов полученных с применением составов с 22 % восстановителя:

а – 5 % шеелитового концентрата; б – 10 % шеелитового концентрата

Согласно представленному рисунку, сплавы имеют значительное расхождение по характеру излома, а также по показателям прочности и относительного удлинения. Увеличение содержания наполнителя повышает прочность образца, при этом снижается относительное удлинение, свидетельствующее о повышении хрупкости материала.

Основные выводы

1. Экспериментально установлена возможность получения вольфрамсодержащих сплавов и качественных литых образцов с применением метода алюмотермии и введением в состав композиций шеелитового концентрата. При этом массовый выход металлической фазы с увеличением содержания в смесях шеелитового концентрата снижается. Выход сплавов находится в интервале 36,4 – 52,1 %.

2. Содержание основных примесных элементов в большей степени зависит от содержания восстановителя в термитных композициях, при этом содержание вольфрама зависит от количества вводимого шеелита. Установлено хорошее усвоение вольфрама экспериментальными сплавами, носящее практи-

чески линейный характер. Концентрация основных элементов в сплавах находятся в следующих интервалах: C = 0,21 - 0,8 %; Mn = 0,02 - 0,82 %; Si = 0,04 - 0,51 %; Al = 0,002 - 2,85 %; W = 0,041 - 21,151 %.

3. Получаемые микроструктуры образцов соответствуют литому состоянию. С увеличением содержания шеелитового концентрата в смесях в интервале 10 – 20 % увеличивается содержание карбидных фаз в экспериментальных сплавах.

4. Определено, что разрушение образцов в основном носит хрупкий и смешанный характер разрушения, обуславливаемый высоким температурным градиентом при заливке форм металлом. Исключение хрупкого характера разрушения и снятия напряжений возможно дальнейшим проведением термической обработки.

5. Механические свойства, в частности предел прочности, при растяжении образцов находится в интервале 43 - 877 МПа и не имеет ярко выраженной закономерности, при этом показатели твердости с увеличением шеелитового концентрата в смесях возрастают и изменяются в интервале 99,2 - 359,2 НВ.

Носкова Елена Вадимовна

**СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОТЛИВОК,
ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ТЕРМИТНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ
ПРИМЕНЕНИЯ ШЕЕЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА**

Автореферат магистерской диссертации