

УДК 546.77

## **ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА РАСТВОРЕНИЯ ДИСИЛИЦИДА МОЛИБДЕНА В РАСПЛАВЕ ЖЕЛЕЗА**

**А.О. Овсепян**

*Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА*

Исследован процесс растворения дисилицида молибдена в расплаве железа. Растворение происходит в две стадии: 1) разрушение кристаллической решетки дисилицида молибдена и переход атомов молибдена в жидкий расплав; 2) массопередача растворенных атомов из граничного слоя в объем расплава и раскисление железа. Сравнительно быстрое растворение образцов из дисилицида молибдена обусловлено тем, что они структурно пористые, имеют меньшую прочность, а следовательно, большую склонность к разрушению. Кроме того, в связи с протеканием экзотермических реакций процессы растворения ускоряются. Выявлены кинетика и механизм растворения дисилицида молибдена в расплаве железа.

**Ключевые слова:** дисилицид молибдена, железо, растворение, кинетика, механизм.

**Введение.** В производстве молибденосодержащих сталей легирование обычно осуществляют путем присадки ферромолибдена в печь. Продолжительность корректировки химического состава по молибдену (растворение и определение молибдена) составляет около часа [1,2].

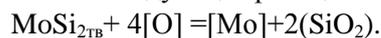
При анализе многих технологических процессов (раскисление, легирование сталей и др.) необходимо знать скорости растворения дисилицида молибдена в стали. Для управления этими процессами необходимо иметь сведения о кинетике их протекания и лимитирующем звене.

В [2,3] было предложено осуществлять процесс легирования и раскисления низколегированных сталей дисилицидом молибдена при выпуске стали в ковш. В этом случае сокращается продолжительность плавки, снижается содержание водорода и фосфора, повышается производительность сталеплавильных печей. Осуществление прогрессивной технологии раскисления и легирования стали в ковше возможно лишь при условии своевременного завершения процессов тепло- и массообмена. Применение для этой цели тугоплавких ферросплавов ограничивается относительно низкими скоростями их изотермического растворения, которое лимитируется транспортом частиц в жидкой фазе [4,5].

При попадании холодных кусков ферросплавов в жидкую сталь в начальный период наблюдается намораживание ее на их поверхности, что сказывается на длительности процесса растворения [4,5]. В связи с этим процесс растворения дисилицида молибдена следует разделить на два периода: намораживание стали на поверхности кусков дисилицида молибдена и последующее их расплавление. Между жидкой сталью и дисилицидом молибдена возникает массообмен и теплообмен, который осуществляется через ламинарный пограничный слой. На скорость растворения дисилицида молибдена в железе оказывают влияние следующие факторы:

а) размеры поверхности частиц; б) температура расплава; в) интенсивность перемешивания; г) гидродинамика процесса; д) концентрация примесей в железе (кислород и др.).

При легировании низкоуглеродистых сталей, когда содержание растворенного кислорода выше 0,01%, происходит раскисление кремнием дисилицида. При этом протекает следующая реакция:



**Методика эксперимента.** Исследования проводили в индукционной печи. Выбор индукционной печи был обусловлен возможностью легкого управления и достижения требуемого температурного режима. Важным фактором при выборе плавильного агрегата являлось обеспечение таких условий омыwania твердых частиц ферросплава (лигатуры  $\text{MoSi}_2$ ) жидкой сталью, которые были бы сопоставимы с эффектом интенсивного перемешивания, создаваемого подаваемой в ковш струей металла (во время выпуска). Образцы дисилицида молибдена получали методами порошковой металлургии путем обычного прессования и спекания при 1300 °С.

Для исследований использовали техническое железо следующего химического состава, %: С- 0,05, Р- 0,004, S- 0,005, Cr- 0,001, Ni- 0,04, Mn- 0,07, Cu- 0,01, Al- 0,02, N- 0,03.

Скорость растворения дисилицида молибдена в жидком железе определяли применительно к условиям выплавки низкоуглеродистой стали. Кинетику растворения изучали путем погружения на фиксируемое время образцов из дисилицида молибдена (стержни диаметром 8 и 12 мм, длиной 100 мм) в жидкое железо. Температура жидкого железа составляла 1873 К, высота погружения образцов не превышала 40 мм. Образцы до и после опыта взвешивали, затем их разрезали на части, изучали микроструктуру.

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** На рис. 1 показаны фотографии образцов дисилицида молибдена после выдержки их в жидком железе.



Рис. 1. Образцы дисилицида молибдена после выдержки их в жидком железе  
(а - 10 с, б - 50 с)

На рис. 2 показано изменение массы образцов  $\Phi 8$  и  $12$  мм в зависимости от времени пребывания их в жидком расплаве (при индукционном перемешивании). Как видно из опытных данных, первый период плавления (намораживание стали на поверхности образца) заканчивается для образцов диаметром 8 и 12 мм через 10 и 18 с, второй период (диффузионный) - через 35 и 42 с.

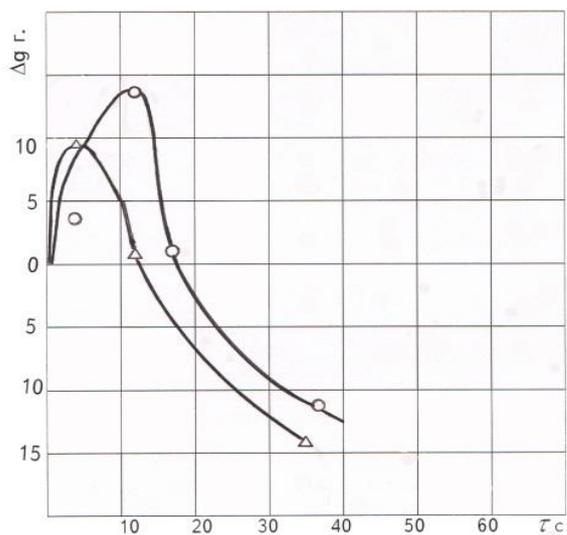


Рис. 2. Изменение массы образцов  $\Phi 8$  и  $\Phi 12$  мм в зависимости от времени пребывания их в жидком металле

Сравнительно быстрое растворение образцов из дисилицида молибдена обусловлено тем, что они структурно пористые, имеют меньшую прочность, а следовательно, большую склонность к разрушению. Кроме того, в связи с протеканием экзотермических реакций (раскисления) процессы растворения и усвоения дисилицида молибдена, по сравнению с ферромолибденом, ускоряются.

На рис. 3 представлена фотография разреза дисилицида молибдена после выдержки в жидком железе в течение 5 с.



*Рис. 3. Фотография разреза дисилицида молибдена после выдержки в жидком железе в течение 5 с*

Распределение элементов Fe, Mo, Si в диффузионном (переходном) слое определяли с помощью микрорентгеноспектрального микроанализатора MS-46 “Самеса” (Франция) в трех зонах согласно заданному направлению. Образец располагался под электронным зондом таким образом, чтобы при его перемещении электронный зонд пересекал границу раздела Fe-MoSi<sub>2</sub> по нормали. Участок прохождения зондом составлял 300 мкм: 150 по Fe и 150 по MoSi<sub>2</sub> (в зонах I и II). В зоне III участок прохождения зондом составлял 100 мкм: 50 по Fe и 50 по MoSi<sub>2</sub>.

Результаты анализа записывались в виде кривых концентрационного распределения, каждая из которых представляет собой распределение компонента по сечению исследуемого образца на определенном участке.

На рис. 4 представлена сканограмма первой зоны. В первой зоне до границы 45...50 мкм спад концентрации Fe составил 100→89,4%, повышение Mo - 0→3%; после границы Mo - от 3 до 12,1%, Fe - от 89,4 до 77,5%. Во второй зоне до границы 30...35 мкм спад Fe составил 100→88%, повышение Mo - 0→3%; после границы Mo - от 3 до 9%, Fe - от 88 до 77,5%. На рис. 5 приведена сканограмма второй зоны. В третьей зоне до границы 30...35 мкм спад Fe составил 100→84%, повышение Mo - 0→3%; после границы Mo - от 3 до 12%, Fe - от 84 до 77,5%.

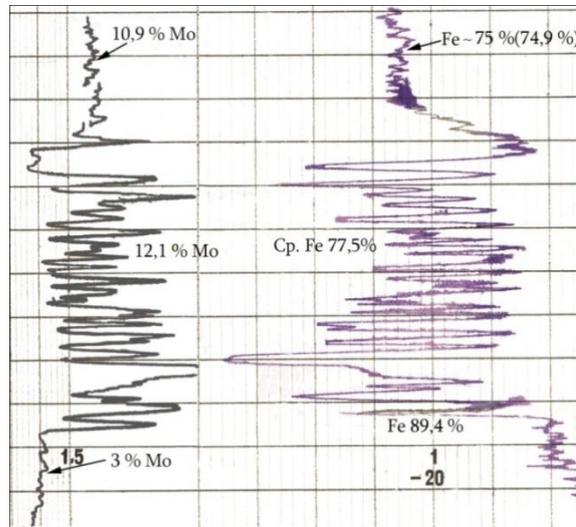


Рис. 4. Кривые концентрационного распределения Fe (а) и Mo (б) в переходной зоне (первая зона)

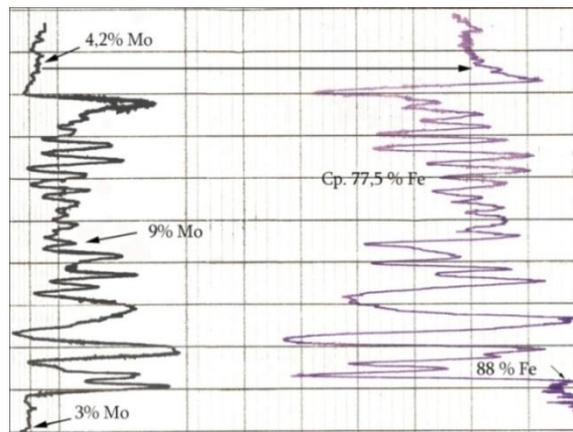


Рис. 5. Кривые концентрационного распределения Fe (а) и Mo (б) в переходной зоне (вторая зона)

Анализ неметаллических включений производился “в точке” и по “направлению” от края включения через его центр. На рис. 6 показаны сканограммы распределения Fe, Si и неметаллических включений в характеристическом рентгеновском излучении: размеры развернутого электронного зонда  $\times 1500$  (в пересчете на размер  $\bar{e}$  луча на осциллопической трубке):  $U=20$  кВ,  $I=150$  мА, диаметр зонда - 1 мкм, локальность -  $3/4$  мкм,

площадь сканирования - 50×50 мкм. Обнаружены неметаллические включения, в частности SiO<sub>2</sub>, и сложные силикатные соединения с железом.

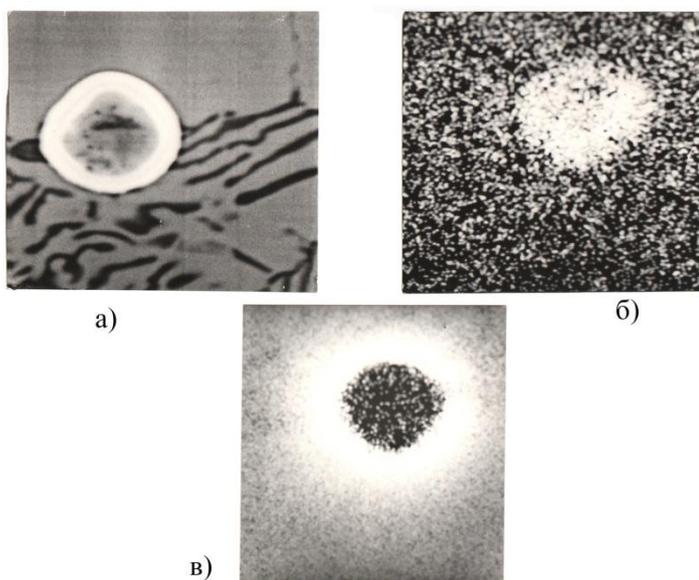


Рис.6. Сканограммы неметаллических включений, распределение элементов: общий вид (а); Si (б); Fe (в)

Анализ граничного слоя показал, что содержание молибдена в среднем составляет 36,2...37,5%, кремния - 6,7...7,9%, остальное - железо. Обнаружены силициды типа MoFe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> - структура принадлежит к ромбической сингонии (периоды:  $a=4,94\pm 0,005\text{Å}$ ,  $b=12,88\pm 0,05\text{Å}$ ,  $c=15,41\pm 0,05\text{Å}$ ), плавится инконгруэнтно при температуре 1440°C. Выявлены силициды FeSi и др.

**Выводы.** Таким образом, растворение дисилицида молибдена в расплаве (жидком железе) происходит в двух стадиях:

- разрушение кристаллической решетки и переход дисилицида молибдена в жидкое железо (кинетическая стадия). Встречная диффузия железа в дисилицид молибдена, а также кремния и молибдена из дисилицида молибдена в жидкое железо;

- массопередача растворенных атомов из граничного слоя в объем расплава (диффузионная стадия). Кроме того, в связи с протеканием экзотермических реакций (раскисления) процессы растворения и усвоения дисилицида молибдена, по сравнению с ферромолибденом, ускоряются.

## Լիտերատուրա

1. **Строганов А.И., Рысс М.А.** Производство стали и ферросплавов. - М.: Металлургия, 1979.- 504 с.
2. **Овсебян А.О., Кулиш В.П., Клиот С.А.** Использование молибденсодержащих отходов электронагревателей при выплавке стали // Сталь.- 1985.- № 2. - С. 30-32.
3. **Овсебян А.О.** Тепловые процессы, протекающие при легировании и раскислении стали дисилицидом молибдена // Изв. НАН РА и ГИУА. Сер. ТН.- 1998.- Т.51, № 1.- С. 40-44.
4. **Казачков И.П., Паримончик И.Б.** Кинетика плавления ферросплавов // Изв. ВУЗов. Черная металлургия.- 1973.- № 2.- С. 55-59.
5. **Жучков В.И., Носков А.С., Завьялов А.Л.** Растворение ферросплавов в жидком металле. - Свердловск: УНЦ АН СССР, 1990. - 134 с.

*Поступила в редакцию 07.05.2015.  
Принята к опубликованию 27.08.2015.*

## ԵՐԿԱԹԻ ՀԱԼՈՒՅԹՈՒՄ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԴԻՍԻԼԻՑԻԴԻ ԼՈՒԾՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

### Ա.Հ. Հովսեփյան

Հետազոտվել է երկաթի հալույթում մոլիբդենի դիսիլիցիդի լուծման գործընթացը: Լուծումը կատարվում է երկու փուլով. 1) մոլիբդենի երկսիլիցիդի բյուրեղավանդակի քայքայում և մոլիբդենի ատոմների անցում հեղուկ հալույթ. 2) լուծված ատոմների զանգվածափոխանցում սահմանային շերտից հալույթի ծավալ և երկաթի թթվածնազտում: Մոլիբդենի դիսիլիցիդի նմուշների համեմատաբար արագ լուծումը պայմանավորված է նրանով, որ դրանք կառուցվածքով ծակոտկեն են, հետևաբար՝ ունեն քայքայման մեծ հակվածություն: Բացի դրանից, կապված էկզոթերմիկ ռեակցիաներ ընթանալու հետ՝ լուծման գործընթացներն արագանում են: Բացահայտվել են երկաթի հալույթում մոլիբդենի երկսիլիցիդի լուծման կինետիկան և մեխանիզմը:

**Առանցքային բաներ.** մոլիբդենի դիսիլիցիդ, երկաթ, լուծում, կինետիկա, մեխանիզմ:

## INVESTIGATING THE KINETICS AND MECHANISM OF DISSOLUTION OF MOLYBDENUM DISILICIDE IN IRON MELT

**A.H. Hovsepyan**

The process of dissolution of molybdenum disilicide in iron melt is studied. The dissolution takes place in two stages: 1) destruction of the crystal lattice of molybdenum disilicide and transition of molybdenum atoms to the liquid melt, 2) mass-transfer of dissolved atoms from the boundary layer into the melt and deoxidization of iron. The relatively rapid dissolution of the samples of molybdenum disilicide is due to its porous structure, the smaller strength and therefore the high inclination to destruction. Besides, the processes of dissolution accelerate connected with the proceeding of exothermic reactions. The kinetics and the mechanism of dissolution of the molybdenum disilicide in the iron melt are revealed.

**Keywords:** molybdenum disilicide, iron, dissolution, kinetics, mechanism.