



УДК 621.745.551

Поступила 07.10.2021

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ РАСПЛАВОВ

Ф. И. РУДНИЦКИЙ, Л. С. ШУМАНСКАЯ, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь, пр. Независимости, 65. E-mail: stl_minsk@tut.by, shumanskaya@bntu.by
С. А. КУЛИКОВ, В. А. ШУМИГАЙ, ОАО «Минский тракторный завод», г. Минск, Беларусь, ул. Долгобродская, 29. E-mail: cyberlis@mail.ru, starosta1711@yandex.ru

В статье рассмотрены теоретические предпосылки использования дисперсных материалов, содержащихся в отходах металлургического производства, для модифицирования расплавов. Приведены результаты практического использования различных по фракционному составу модификаторов от ультрадисперсных до крупнокусковых при модифицировании серого чугуна. Зафиксировано повышение прочности чугуна СЧ 20 до 25%. Установлен механизм влияния дисперсных добавок-модификаторов на структуру и прочностные свойства чугуна.

Ключевые слова. Серый чугун, модифицирование дисперсными добавками, структура, свойства.

THE USE OF DISPERSED METAL-CONTAINING WASTE FOR THE MODIFICATION OF MELTS

F. I. RUDNITSKII, L. S. SHUMANSKAYA, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosti ave. E-mail: stl_minsk@tut.by, shumanskaya@bntu.by
S. A. KULIKOV, V. A. SHUMIGAI, OSC "Minsk Tractor Works", Minsk, Belarus, 29, Dolgobrodskaya str.

The article discusses the theoretical prerequisites for the use of dispersed materials for the modification of melts. The results of practical experiments with the use of modifiers of different fractional composition, from ultradispersed to lumpy, are presented.

Keywords. Gray cast iron, modification with dispersed additives, structure, properties.

Твердые дисперсные вещества получили широкое распространение во многих сферах промышленности. Однако в литейном производстве дисперсные шихтовые материалы или порошкообразные модификаторы пока имеют ограниченное применение. Классическая термодинамика описывает любую систему с позиции равновесия. Стремление системы к равновесию определяет ее термодинамические свойства. Для вычисления энергии единичного макроскопического тела используется уравнение Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - \Delta TS, \quad (1)$$

где H – энтальпия; T – температура; S – энтропия.

Для дисперсных материалов использование уравнения (1) некорректно, так как с уменьшением размера частицы увеличивается удельная поверхность дисперсной системы, которую необходимо учитывать в расчетах. Внутренняя энергия системы определяется количеством теплоты, переданной системе (SdT) и суммой работ, которая состоит из работ против сил внешнего давления ($p dV$) и против сил поверхностного натяжения ($-\sigma ds$, знак минус показывает, что при увеличении площади поверхности энергия системы возрастает). Поэтому (1) преобразовывается:

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds, \quad (2)$$

где V – объем; p – давление; s – площадь поверхности; σ – поверхностное натяжение.

Сравнение (1) и (2) показывает, что при прочих равных условиях дисперсный материал по сравнению со своим аналогом в виде единичного фрагмента макроскопических размеров будет иметь избыток энергии, который равен σds . В свою очередь, данный избыток энергии определяет склонность дисперсных систем к высоким скоростям термодинамических процессов. Так, скорость химической реакции определяется уравнением [1]:

$$v_D = k C_a C_b, \quad (3)$$

где k – коэффициент скорости химических реакций, который зависит от природы вещества и других факторов, C_a и C_b – концентрации элементов А и В.

Для твердых тел коэффициент k принимается равным 1, так как растворение вещества ограничено диффузией через переходной слой на поверхности макроскопического тела. Использование дисперсного вещества, т.е. множества твердых тел, позволяет увеличить коэффициент скорости реакции. Последнее, в свою очередь, позволяет при уменьшении концентрации (массы вводимого вещества) обеспечить сопоставимую скорость реакции. Для эффективного использования дисперсных материалов необходимо учитывать наличие избытка поверхностной энергии. Компактирование путем брикетирования, выдавливания, формирования проволоки приводит к уменьшению поверхностной энергии дисперсных систем. Как показали наши исследования, этот подход не всегда эффективен и дисперсные материалы возможно и нужно применять в естественном, т.е. дисперсном виде.

Республика Беларусь имеет посредственную ресурсную базу в части обеспечения собственного литейного производства шихтой. Большинство позиций в шихтовке литейных цехов поставляется из стран СНГ, в частности из России, что не может не сказываться на себестоимости тонны годного литья. В то же время литейный цех, как и любое другое промышленное производство, является источником образования отходов. Некоторые из них подвергаются рециклингу, т.е. практически полностью возвращаются в цикл производства. Другие, наоборот, подлежат захоронению. На рис. 1 приведена схема образования металлосодержащих отходов на ОАО «МТЗ». Металлосодержащие отходы можно условно разделить на две основные группы: крупногабаритные и дисперсные.

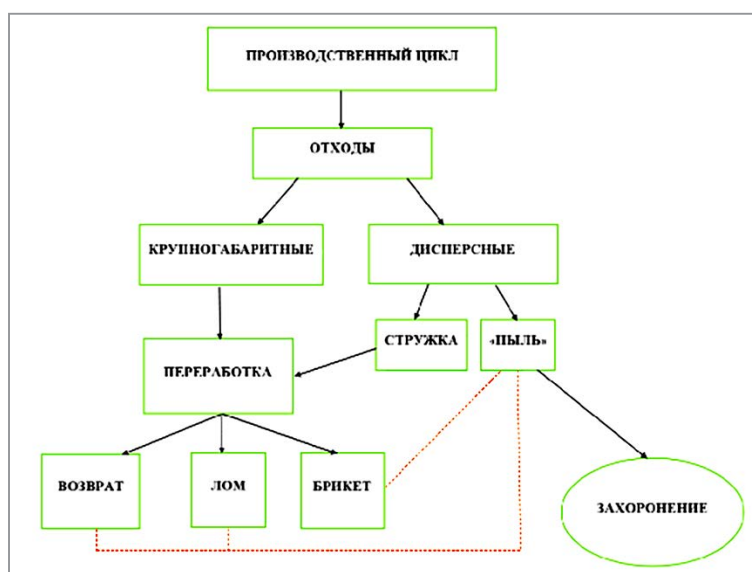


Рис. 1. Схема образования металлосодержащих отходов

Крупногабаритные отходы достаточно легко поддаются переработке. К примеру, возврат собственного производства и стружка поступают в цех заготовки шихты, где проходят очистку, компактирование или брикетирование. Гораздо сложнее ситуация складывается с дисперсными отходами. Это мелкодисперсная стружка, остатки скрапа и возврата, пыль аспирационных установок, металлоабразивные шламы. К этому типу отходов можно отнести также отходы, которые образуются при переработке самих отходов. Так, при брикетировании стружки образуется мелкодисперсный остаток (красная штриховая линия на рис. 1). Введение такой мелкодисперсной стружки в состав брикета снижает его механическую прочность. Пыль аспирационных установок и металлоабразивные шламы передают в организации, где она используется как наполнитель при захоронении жидких отходов, что нельзя отнести к действительно рациональному использованию.

Для более эффективного использования некоторые виды дисперсных отходов, образующиеся в литейном производстве ОАО «МТЗ», были исследованы на электронном сканирующем микроскопе VEGA TESCAN с приставкой для микроспектрального анализа (рис. 2).

Химический состав и виды частиц в составе шлама определяются несколькими факторами: технологией обработки, типом оборудования и типом сплава. Так, например, пыль дробеметных камер представляет собой смесь металлических частиц и осколков зерен песка, которые образуются при интенсивных

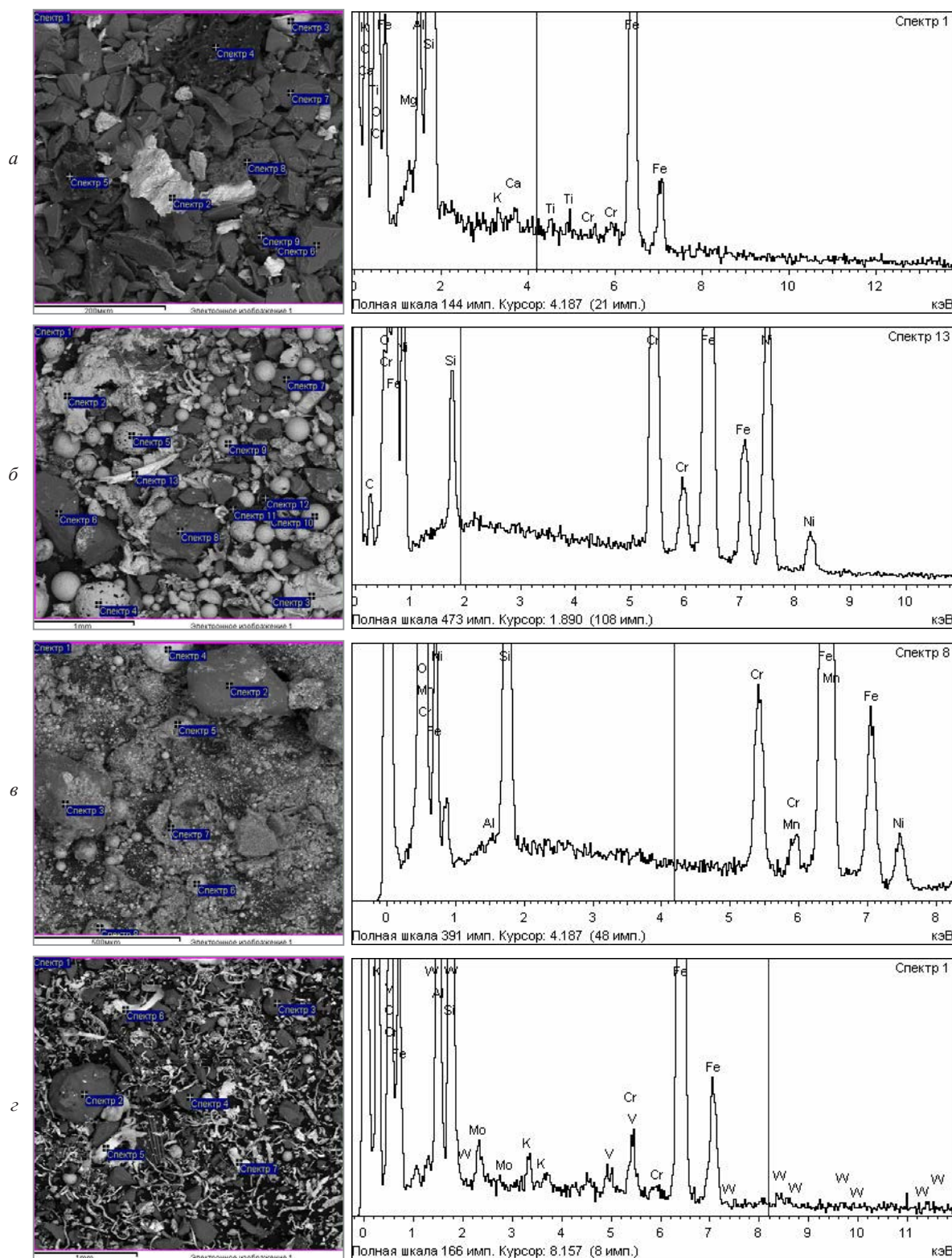


Рис. 2. Отходы литейных цехов ОАО «МТЗ», общий вид и результаты микроспектрального анализа:
 а – пыль дробетметных камер; б – шлак металлообразивный (участок крупного литья);
 в – шлак дуговой печи; г – шлак металлообразивный (участок специнструмента)

динамических нагрузках. Последние возникают вследствие соударения металлической дроби с телом неочищенной от пригоревшей смеси отливки. Поэтому в составе также присутствуют сложные по составу частицы, образовавшиеся при соударении различных частиц. В противовес этому, шлак электродуговой печи представляет собой различные оксиды металлов с преобладанием частиц сферической формы. Металлообразивные шламы, отобранные с различных участков, различаются как по составу, так и по форме частиц. Поэтому говорить о дисперсных отходах, как о каком-то общем типе материалов некорректно.

В общем случае дисперсные отходы представляют собой смесь как минимум из двух компонентов: металлических частиц и фрагментов песка или абразива. Для уточнения фракционного состава может применяться магнитная сепарация. Например, металлоабразивный шлам с участка специнструмента был подвергнут магнитной сепарации на установке БПУ-СМС-20ПМ1 с целью определения доли немагнитной и ферромагнитной фракции. Результаты исследования представлены на рис. 3.

Из рисунка видно, что наиболее эффективными являются первые операции сепарирования. Уже спустя пять операций количество отделяемого магнитного остатка исчисляется процентами. Следует понимать, что дисперсные отходы различных типов по-разному подвергаются сепарации ввиду больших отличий в форме частиц. Сферические частицы легко сепарируются, ленточные наоборот. Это связано с явлением самоорганизации дисперсных частиц, что проявляется в обособлении частиц различной формы и фракции. Например, под действием магнитного поля ленточные частицы могут увлекать за собой множество других частиц различной формы и фракции, что может ввести в заблуждение о количестве металла в данном типе отходов. Это также относится и к химическому анализу дисперсных масс. На рис. 2, б видны значительные пики хрома и никеля, однако при детальном анализе выясняется, что наличие пиков обусловлено наличием фрагмента отливки из хромоникелевого чугуна.

Также стоит предостеречь производственный персонал литейных цехов о малой эффективности исследования таких типов отходов простым прикладыванием магнита («магнитится-не магнитится»). Наши исследования показали, что в зависимости от точки отбора содержание металлической фракции в пыли дробебетных камер может колебаться в самых широких пределах: от 10 до 50%. При этом такие отходы всегда притягиваются магнитом из-за высоких магнитных свойств ультрадисперсных металлических частиц [2]. Поэтому исследование дисперсных масс целесообразно проводить комплексно, с применением различных технологий. Наиболее полную информацию дает электронная сканирующая микроскопия.

Литейный цех с программой 5000 т в месяц годного литья производит около 90–120 т пыли дробебетных камер за этот же период, что даже с учетом минимального содержания металлической фракции составляет около 9 т металла. В то же время многие типы дисперсных отходов содержат значительное количество дорогостоящих элементов: Cu, Cr, W, V, Mo и др. Поэтому, на наш взгляд, дисперсные материалы следует применять комплексно, совмещая рециклинг металлосодержащих отходов с модифицированием металлических расплавов. С этой целью на ОАО «МТЗ» были отобраны некоторые виды отходов. Материалы были условно разделены на несколько групп в зависимости от размера основной фракции: дисперсные – с размером частиц 0,5–2,0 мм; ультрадисперсные – с размером частиц менее 10^{-4} мм, кусковые – от 2 мм и более, сложные – с размером частиц от 10^{-4} до 2 мм. Использование для модифицирования многокомпонентных систем, таких, как шламы, требует уточнения роли каждой из фракций. С этих позиций некоторые материалы исследовали не только как отдельный модификатор, но и как аналог той или иной фракции шламов. Все материалы, используемые как модификаторы для расплавов в настоящем исследовании, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Дисперсные материалы, используемые как модификаторы для расплава

Материал	Размерный состав частиц	Критерий отбора
Стружка Р6М5	Дисперсный	Организация рециклинга
Шлам стали Р6М5	Сложный	Организация рециклинга
Магнитная фракция шлама Р6М5	Сложный	Организация рециклинга
Порошок 10Р6М5ПМ	Ультрадисперсный	Как аналог металлической фракции шламов
Бемит	Ультрадисперсный	Как аналог немагнитной фракции шламов
Смесь бемита и порошка 10Р6М5ПМ	Ультрадисперсный	Как аналог шламов
Пруток стали Р6М5	Кусковой	Как аналог дисперсных модификаторов

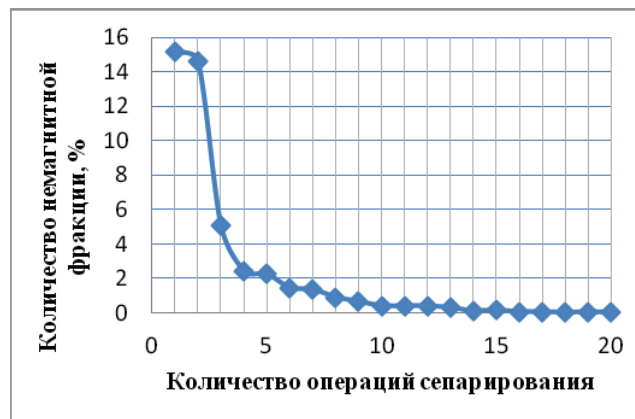


Рис. 3. Количество немагнитной фракции в шламе стали Р6М5 в зависимости от количества операций сепарации

Как видно из таблицы, исследовали материалы различной размерности: от ультрадисперсных до кусковых, а также их смеси. Результаты исследования отобранных материалов на электронном сканирующем микроскопе приведены на рис. 4.

Как видно из рисунка, магнитная фракция металлообразивного шлама отличается значительно меньшим содержанием абразива (см. рис. 2, в). Порошок стали Р6М5 схож по составу с магнитной фракцией шлама, а наноструктурированный бемит – с неметаллической фракцией шламов. Поэтому оправдано говорить о том, что указанные материалы являются аналогами той или иной фракции металлообразивных шламов.

Все эксперименты проводили в действующем производстве ОАО «МТЗ». В литейном цехе № 1 (ЛЦ-1) выплавляли ваграночный чугуны СЧ15 с последующей доводкой в индукционной печи ПИКС. В цехе точного стального литья (ЦТСЛ) чугуны марки СЧ20 плавил и доводил в индукционной печи с кислой футеровкой. Разливку металла осуществляли в ЛЦ-1 из барабанного поворотного ковша, в ЦТСЛ – из ковша чайникового типа. Вторичное модифицирование для предупреждения кромочно-го отбела проводили модификатором «Sibar», который подавали на дно ковша. Температуру расплава контролировали прибором «ДИСК-250М» с термопарой ПТПР-91, жидкотекучесть – по спирали Керри. Образцы-свидетели отливали в форму ХТС по 2 шт. в каждой форме, по итогу учитывали среднее арифметическое от результатов испытаний двух образцов.

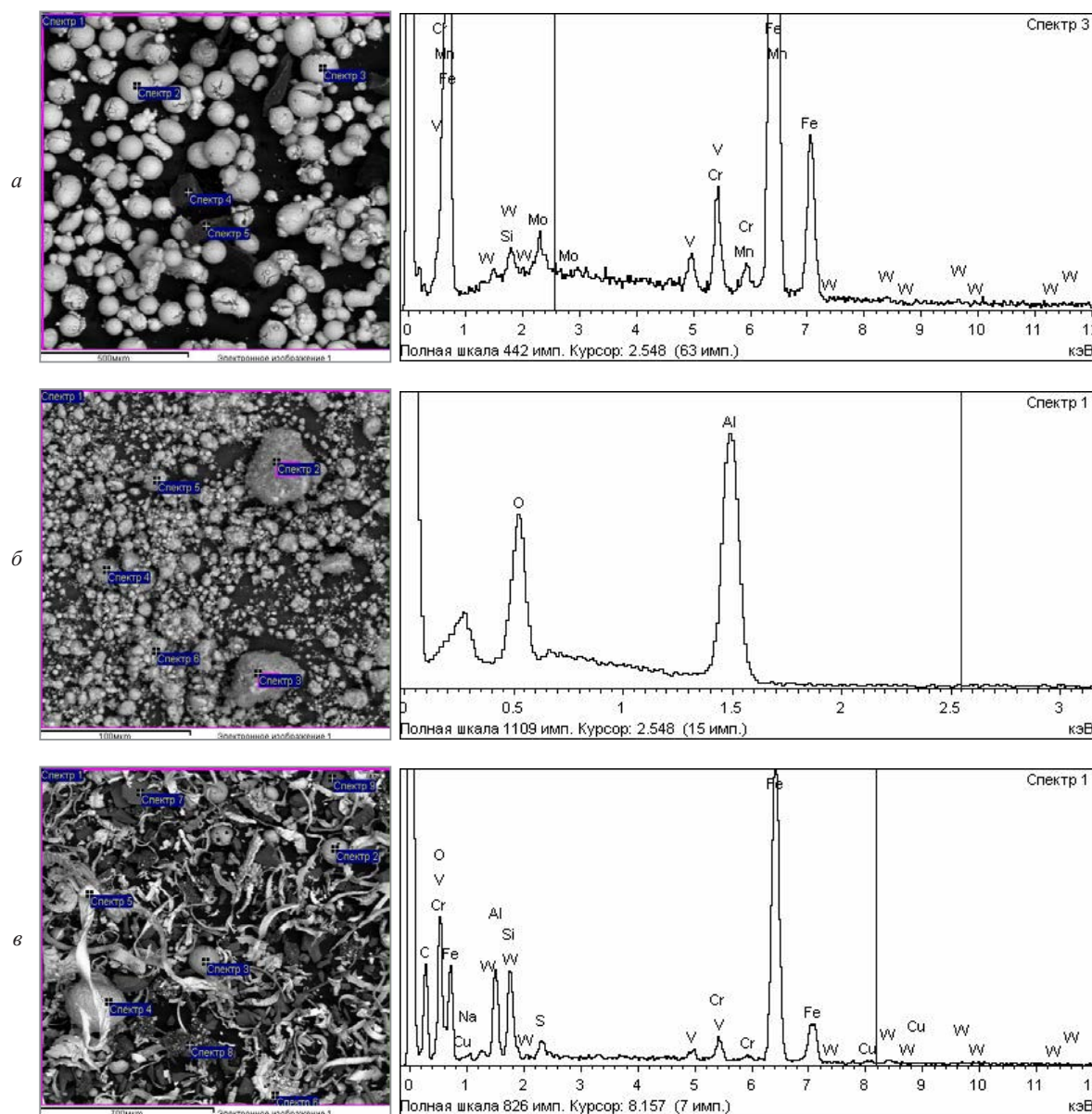
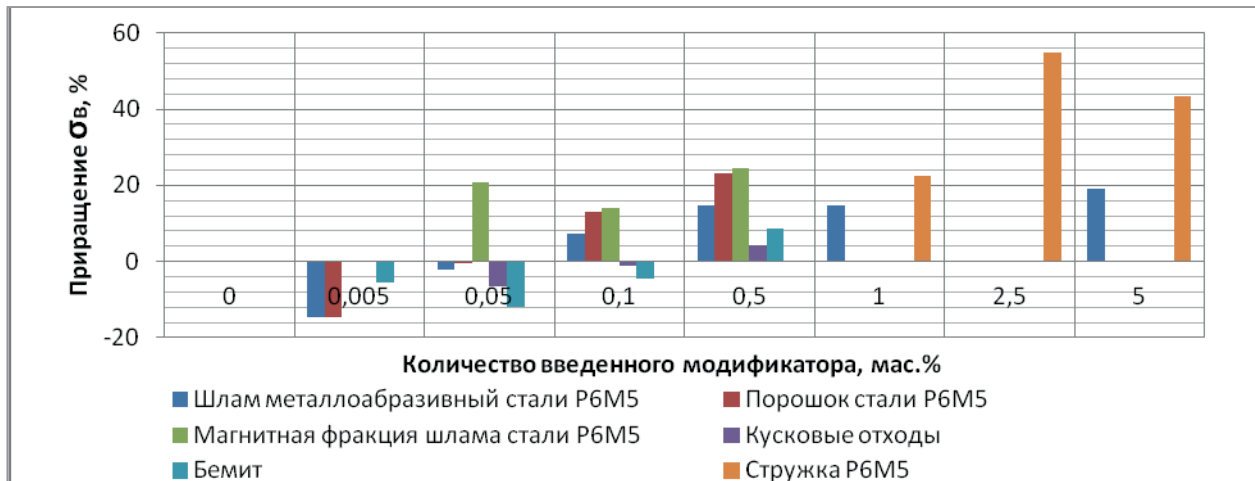


Рис. 4. Материалы, использованные как модификаторы для серого чугуна:

а – порошок стали Р6М5; б – наноструктурированный бемит; в – магнитная фракция металлообразивного шлама

Рис. 5. Изменение σ_b в ходе экспериментов

Анализ результатов экспериментов (рис. 5) свидетельствует о том, что дисперсные материалы, обладая избытком поверхностной энергии, позволяют получить сопоставимый модифицирующий эффект по сравнению с кусковыми материалами, но при значительно меньших введенных количествах. Также результаты экспериментов показали, что введение дисперсного материала в расплав имеет важное значение и чем тоньше основная фракция материала, тем более превалирует данный фактор. Так, для мелкодисперсной стружки стали Р6М5 упаковка в полиэтиленовые пакеты никак не сказалась на усвоении материала при использовании в количествах 1–5 % от массы расплава, а при применении металлоабразивного шлама, фракция которого имеет микронные и ультрадисперсные размеры, такой способ введения материала оказался малоэффективен. Для выбора способа ввода дисперсных материалов в расплав можно использовать дифференциальное уравнение энергии Гельмгольца [3]:

$$dF = -TdS + d(\sigma\Omega), \quad (4)$$

где Ω – величина раздела между фазами.

Выражения (1) и (4) показывают, что при повышении температуры кинетика процесса будет идти в сторону сброса избытка поверхностной энергии. Это можно регулировать поверхностным натяжением на границе частица-расплав либо изменением величины раздела между фазами. Без учета этого фактора введение дисперсных материалов может привести к образованию на поверхности модификатора плотной спеченной корки, которая будет препятствовать дальнейшему усвоению материала. Поэтому при использовании дисперсных модификаторов в количествах 0,005–0,5 мас. % мы брали конверты из пищевой алюминиевой фольги. По-видимому, важен именно первоначальный момент контакта расплава с дисперсным модификатором. Вследствие чего загрузка модификаторов такого рода на дно прогретого ковша недопустима, особенно при наличии болота на дне ковша. В своих экспериментах мы использовали ввод пакетов с модификатором на струю металла при заполнении его на 1/3. Это позволило распределять модификатор по всему объему металла.

Использование многокомпонентных систем, например, шламов и смесей из порошка стали Р6М5 и наноструктурированного бемита позволило установить, что при повышении в составе модификаторов неметаллической составляющей снижается эффективность металлической фракции. Об этом свидетельствует сравнение результатов применения металлоабразивного шлама стали Р6М5 и отдельно его ферромагнитной фракции.

Отметим, что введение ультрадисперсных материалов в количестве 0,005 мас. % привело к снижению механических свойств и для отдельных групп материалов не применялось. Использование мелкодисперсной стружки, напротив, в количествах 1–5 % было весьма эффективно, однако всегда сопровождалось эффектом легирования металлической матрицы, что для моторной группы литья не всегда применимо. Когда таких ограничений нет, например, для отливки 50–100 5141 «Корпус коренного подшипника», мелкодисперсная стружка стали Р6М5 может служить хорошим модификатором. Это обусловлено тем, что введение в расплав множества изоморфных частиц повышает инокулирующую способность, совмещенную с легированием металлической матрицы из-за особенностей химического состава стали Р6М5. Такой подход позволил выровнять твердость по сечению отливки без применения термической

обработки и снизить дефектность литья по «проседанию в тело блока цилиндров» на 4,9%. Применение кусковых материалов в пределах 0,005–0,5% оказалось неэффективным, так как у таких материалов незначительное значение поверхностной энергии по сравнению с дисперсными материалами.

Самыми эффективными в плане повышения σ_b показали себя порошок стали Р6М5 и ферромагнитная фракция металлоабразивного шлама стали Р6М5. Безусловно, постоянство фракции и форма частиц порошка стали Р6М5 обуславливают простоту работы с ним, особенно, учитывая его высокую насыпную плотность. В то же время надо учитывать, что это продукт порошковой металлургии с соответствующей стоимостью, а ферромагнитная фракция металлоабразивных шламов – это отходы, которые в большинстве случаев захоранивают в землю. Предварительный расчет показал, что в случае замены в шихтовке специальных чугунов FeMo и Cu модификатором на основе ферромагнитной фракции металлоабразивного шлама стали Р6М5 позволит экономить при годовой программе 4000 т до 400 тыс. долларов США в год. Такой экономический эффект позволяет провести модернизацию участка и прийти к окупаемости в кратчайшие сроки. Для облегчения внедрения данной технологии нами был разработан типовой технологический процесс модифицирования расплавов дисперсными смесями.

Отдельным вопросом в исследовании являлась причина изменения механических свойств. В случаях, когда вводимые количества модификаторов исчислялись процентами, причины изменения механических свойств легко определимы: изменяется химический состав чугуна, его твердость. При использовании дисперсных и ультрадисперсных модификаторов это оказалось значительно сложнее. Применяя дисперсные материалы в количествах 0,005–0,5%, как правило, не происходит значимого изменения химического состава чугуна, его твердости и структуры. Снижение механических свойств чугуна было обусловлено выпадением междендритного точечного графита, который выявляется на нетравленных шлифах. Определение причины повышения прочности чугуна потребовало применения более тщательных исследований. На рис. 6 показаны результаты исследования образцов контрольного и модифицированного ферромагнитной фракцией шлама стали Р6М5 (0,5 мас. %).

Как видно из рисунка, ни контрольный, ни модифицированный образец не имеют каких-либо значимых отличий.

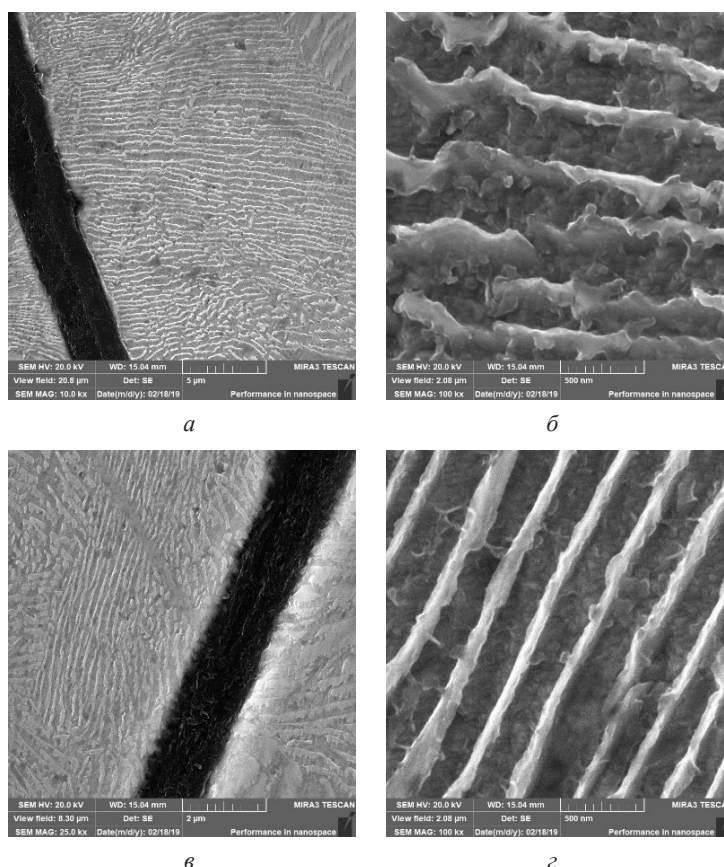


Рис. 6. Результаты исследования образцов на электронном сканирующем микроскопе: а, б – контрольный образец; в, г – модифицированный (0,5 мас. %) ферромагнитной фракцией шлама стали Р6М5

На рис. 7 показаны результаты микроспектрального анализа образцов. Данные изображения показывают, что причиной повышения механических свойств серого чугуна при модифицировании является микролегирование цементита в составе перлитных зерен.

Таким образом, применение дисперсных материалов для модифицирования расплава чугунов не только возможно, но и действительно эффективно. В наших исследованиях теоретически и практически показано, что правильное применение дисперсных модификаторов, в том числе на основе отходов собственного производства, позволяет получить соизмеримое с «классическими» кусковыми материалами повышение механических свойств. При этом количество необходимого модификатора значительно меньше. Особенностью этих типов модификаторов является то, что при повышении прочности не происходит значимого изменения твердости и химического состава. Во всяком случае, на макроуровне. Этот пример использования отходов собственного производства для модифицирования – еще один способ повышения экологичности и ресурсосбережения в литейных цехах.

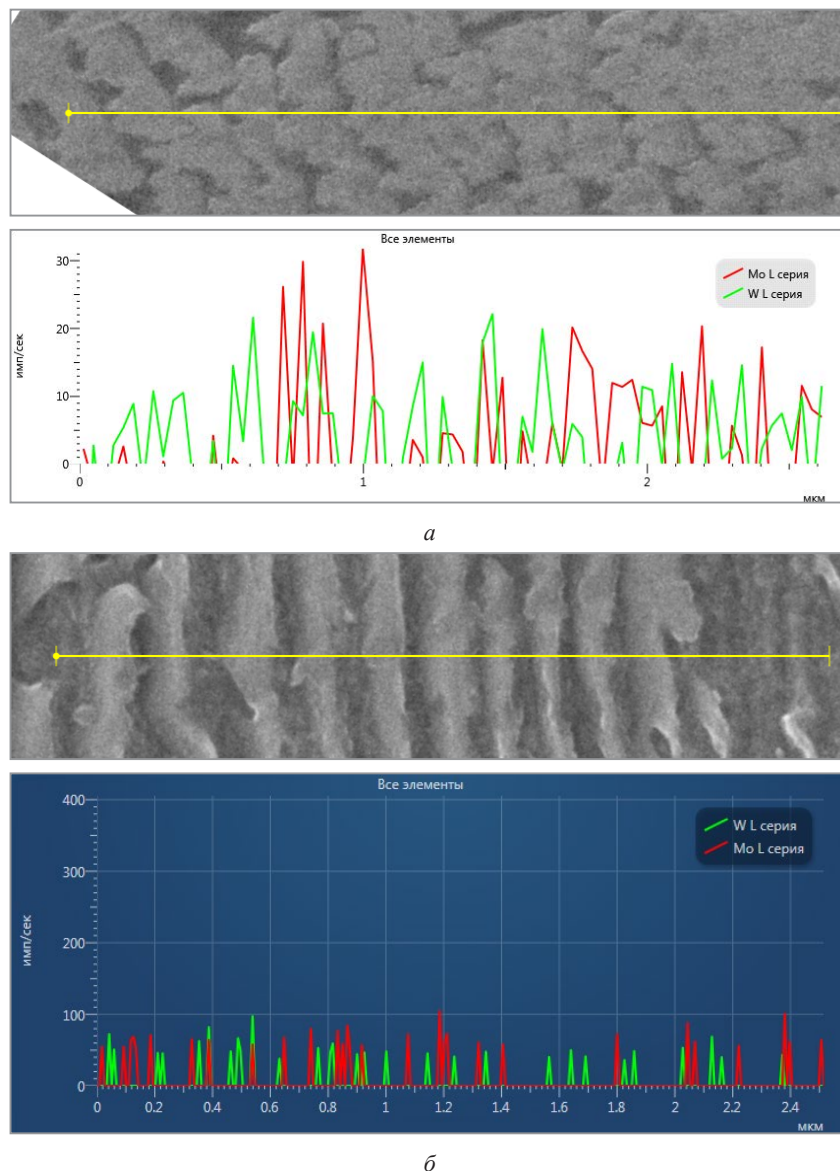


Рис. 7. Результаты исследования образцов на электронном сканирующем микроскопе:
а – контрольный образец; *б* – модифицированный 0,5 мас. %

ЛИТЕРАТУРА

1. Стукова Е. В., Барышникова С. В., Милинский А. Ю. Физика малых частиц и наноструктурных материалов: учеб. пособ. Благовещенск: Изд-во АмГУ, 2010. 152 с.
2. Черепанов В. А., Аксенова Т. В. Химическая кинетика: учеб. пособ. Екатеринбург: Урал. ун-т, 2016. 132 с.
3. Таланов В. М., Ерейская Г. П., Юзюк Ю. И. Введение в химию и физику наноструктур и наноструктурированных материалов. М.: Академия естествознания, 2008. 389 с.