



The thermodynamic calculations of the temperature of the disoxidation onset of a raw of alloying element by solid carbon are carried out. It is determined that using of additives on the basis of wastes allows to reduce the cost of castings due to replacement of expensive raw materials.

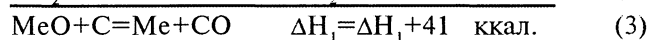
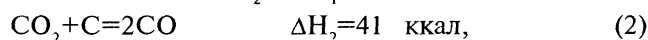
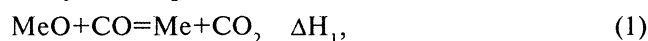
А. Г. СЛУЦКИЙ, В. А. СМЕТКИН, О. А. СЛУЦКАЯ, БНТУ,
Р. Э. ТРУБИЦКИЙ, ОАО «Лидский литейно-механический завод»

УДК 621.745.669.13

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЛЕГИРОВАННЫХ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ

Для производства ответственных отливок используются комплексные чугуны, что позволяет получать требуемую микроструктуру, обеспечивающую высокую износостойкость материала.

Перспективным направлением является разработка технологии экономного легирования за счет вторичных материалов. Проведенные на протяжении ряда лет исследования позволили выявить источники легирующих элементов. Причем в значительной части отходов они находятся в виде соединений. В качестве восстановителей металлов используются газы, обладающие высоким химическим сродством к кислороду (CO, H₂), металлы, образующие прочные оксиды (Al, Mg, Ca), а также твердый углерод. Процесс восстановления металлов углеродом протекает через газовую фазу по следующим реакциям:



Поскольку для каждой реакции (1) и (2) газовая фаза состоит из одних и тех же компонентов (CO₂ и CO), то условием равновесия реакции (3) является одинаковый состав газовой смеси CO₂ – CO в данной системе. Если оксид и углерод являются твердой конденсированной

фазой, то равновесие реакции (1) характеризуется одной степенью свободы и зависит от температуры либо давления. Температура, при которой реакция (3) находится в равновесии, имеет строго определенное значение. Ее называют температурой начала восстановления ($T_{\text{нв}}$) металла из оксида твердым углеродом. Значения $T_{\text{нв}}$ могут быть определены аналитическим путем [1]:

$$T_{\text{нв}} = \frac{M_2 - M_1}{N_1 - N_2 + 38,3 \left(\frac{2}{y} \lg a_{(\text{Me}_x\text{O}_y)} - \frac{x}{y} \lg a_{[\text{Me}]} - \lg P \right)}, \quad (4)$$

где M_1, M_2, N_1, N_2 – коэффициенты, которые берутся из таблиц температурной зависимости ΔG° для соответствующих реакций; $a_{(\text{Me}_x\text{O}_y)}$ – активность оксида металла Me_xO_y ; $a_{[\text{Me}]}$ – активность восстановленного металла; P – давление в системе.

При условии, когда $P = \text{const}$, $a_{(\text{Me}_x\text{O}_y)} = 1$, $a_{[\text{Me}]} = 1$, формула (4) упрощается. Тогда

$$T_{\text{нв}} = M_2 - M_1 / N_1 - N_2. \quad (5)$$

В табл. 1 приведены значения температуры начала восстановления ряда легирующих элементов.

Таблица 1. Расчетные значения $T_{\text{нв}}$

$T_{\text{нв}}, \text{K}$	Восстанавливаемый металл				
	медь	никель	хром	ванадий	титан
Аналитический метод	363	748	1535	1505	1973

С целью проверки полученных расчетов в лабораторных условиях проведены исследования процесса восстановления меди и никеля твердым углеродом. Установлено, что температура начала восстановления этих металлов оказалась близкой

к расчетной. Таким образом, теоретически и экспериментально показана возможность эффективного восстановления меди и никеля в процессе нагрева шихты в плавильной печи. Полученные результаты были использованы при разработке

технологий экономного легирования гильзового чугуна, выплавленного в индукционных печах ОАО «Лидский литейно-механический завод».

Анализ местных сырьевых ресурсов и смежных технологий позволил выявить источники меди и никеля (табл. 2).

Таблица 2. Источники и состав медь- и никельсодержащих отходов

Отходы	Источник образования	Содержание компонентов, мас. %
Отработанные катализаторы	Химическая промышленность	58–62 CuO, ост. MgO ост. Al ₂ O ₃
Отработанные железо-никелевые аккумуляторные батареи	Железнодорожный транспорт	12 NiO, ост. Fe
Шламы	Гальваническое производство	70–75 CuO, ост. SiO ₂ , Al ₂ O ₃
Медьсодержащие шлаки	Производство сплавов на основе меди	24–26 Cu, 12–15 CuO, ост. SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , SnO, ZnO, PbO

Из таблицы видно, что в отходах содержится достаточно большое количество легирующих элементов как в свободном состоянии, так и в виде оксидов. Для проведения лабораторных и заводских испытаний были изготовлены опытные партии легирующих присадок, содержащих в своем составе отходы и восстановитель.

В реальных условиях плавки в индукционных тигельных печах полное восстановление легирующих элементов из оксидов невозможно вследствие кинетического торможения процесса. Известно, что усвоение легирующих компонентов во многом зависит от состава и свойств шлаковой фазы. Максимальной жидкотекучестью обладают хорошо перегретые шлаки при плавке металла в электродуговых печах. Это обеспечивает достаточно полное извлечение из

оксидной фазы даже такого трудновосстановимого элемента как ванадий [2].

Шлаки индукционной плавки вследствие невысокой электропроводности являются «холодными» и имеют высокую вязкость, что существенно затрудняет протекание окислительно-восстановительных реакций между металлической и оксидной жидкими фазами. При плавке гильзового чугуна в лабораторной индукционной печи ИСТ-006 испытывали два варианта технологии. В первом случае медь- и никельсодержащие отходы вводили в чистом виде как в твердую металлозавалку, так и на зеркало жидкого чугуна, во втором – в виде смеси отходов с углеродом. При добавках присадок на зеркало жидкого металла скачивали первичный шлак. Полученные результаты экспериментов приведены в табл. 3.

Таблица 3. Влияние способа загрузки отходов на усвоение меди и никеля при плавке чугуна в индукционной печи

Способ загрузки	Медь- и никельсодержащие отходы	Величина добавки, %	Содержание меди, %		Усвоение меди	Содержание никеля, %		Усвоение никеля, %
			расчетное	фактическое		расчетное	фактическое	
На зеркало расплава	Отработанные катализаторы	1,2	0,6	0,15	25	0,3	0,06	20
На зеркало расплава	Смесь отработанных катализаторов и углерода	1,2	0,6	0,21	34	0,3	0,09	30
В твердую металлозавалку	Отработанные катализаторы	1,2	0,6	0,39	65	0,3	0,19	63
В твердую металлозавалку	Смесь отработанных катализаторов и углерода	1,2	0,6	0,52	86	0,3	0,24	81

Установлено, что наиболее предпочтительной является технология легирования, когда медь- и никельсодержащая присадка загружается в твердую металлозавалку в смеси с твердым углеродом, при этом обеспечивается максимальное восстановление легирующих элементов. Лучшие результаты были получены при использовании в составе легирующей присадки медьсодержащих шлаков литейного производства и оксидов никеля от переработки железо-никелевых аккумуляторных батарей.

Проведенные комплексные исследования позволили предложить ОАО «Лидский литейно-механический завод» состав шихты для выплавки экономнолегированного гильзового чугуна. Она отличается от традиционной тем, что дорогостоящая катодная медь заменена на легирующую присадку на основе шлака и углерода.

Опытно-промышленные плавки гильзового чугуна осуществляли в индукционных печах емкостью 2,5 т. Для получения требуемой концентрации меди в чугуне (0,3–0,5%) в шихту добав-

ляли в среднем 1% легирующей присадки. Контролировали в ходе плавки химический состав

металла, микроструктуру и твердость чугуна в отливках (табл. 4, 5).

Таблица 4. Химический состав и твердость чугуна в опытных гильзах

Номер плавки	Содержание элементов, %							Твердость НВ
	C	Si	Mn	Cr	Cu	P	Mo	
1	3,45	2,21	0,65	0,24	0,46	0,35	0,31	241
2	3,51	2,35	0,71	0,31	0,43	0,31	0,36	255
3	3,48	2,28	0,74	0,36	0,48	0,38	0,38	262
4	3,55	2,41	0,62	0,38	0,41	0,30	0,32	262

Таблица 5. Микроструктура чугуна в опытных гильзах

Номер плавки	Основа сплава	Графит			Фосфидная эвтектика	
		распределение	форма	размер	форма	распределение
1	П96	ПГр1-ПГр2	ПГф1-ПГф2	ПГр45	ФЭ3-ФЭ4	Фэр1
2	П100	ПГр2-ПГр3	ПГр1	ПГд90	ФЭ2-ФЭ3	Фэр2
Требования чертежа	П96(Ф4)	ПГр1-ПГр3	ПГф1-ПГф2	ПГд24-ПГд90	ФЭ3-ФЭ5	Фэр1-Фэр2

Испытания технологии показали, что применение медьсодержащей присадки позволяет осуществлять эффективное легирование гильзового чугуна. Полученные отливки по химическому составу и твердости соответствуют техническим требованиям АО «КАМАЗ». Освоение на ОАО «Лидский литейно-механический завод» нового состава гильзового чугуна и технологии экономного легирования медью позволили сократить затраты на ферросплавы, отказаться от импорта катодной меди, расширить объемы производства, стабилизировать качество литых заготовок. В настоящее время завершены испытания нетермообработанных гильз цилиндров, изготовленных из отливок Лидского ЛМЗ. Согласно заключению АО «КАМАЗ», технология литья позволяет получать стабильную структуру чугуна, оптимальную твердость с точки зрения износостойкости и обрабатываемости.

Выводы

1. Проведены термодинамические расчеты температуры начала восстановления ряда легирующих элементов твердым углеродом.
2. Теоретически и экспериментально подтверждена возможность эффективного восстановления меди и никеля твердым углеродом в процессе нагрева шихты в индукционной печи.
3. Проведены лабораторные и заводские испытания технологии легирования чугуна медью и никелем. Установлено, что использование присадок на основе отходов позволяет за счет замены дорогостоящих первичных материалов сократить себестоимость отливок.

Литература

1. Казачков Е.Л. Расчеты в теории металлургических процессов. М.: Металлургия, 1988.
2. Леках С.Н., Мартынюк М.Н., Слущкий А.Г. и др. Экономное легирование железоуглеродистых сплавов. Мн.: Наука і техника, 1996.