

УДК 669.011/012:502.174

*А. П. ЛАСКОВНЁВ<sup>1</sup>, А. И ГАРОСТ<sup>2</sup>*

## СОЗДАНИЕ ЛИТЕЙНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

<sup>1</sup>*Физико-технический институт НАН Беларуси», Минск,*

<sup>2</sup>*Белорусский государственный технологический университет», Минск*

*(Поступила в редакцию 08.07.2015)*

**Введение.** Современный научно-технический прогресс неразрывно связан с созданием эффективных энерго- и ресурсосберегающих технологий, обеспечивающих комплексное использование сырья, материалов и снижение вредного воздействия на окружающую природную среду. Применение техногенных отходов и полупродуктов смежных производств как наиболее дешевых и доступных добавок может в значительной степени изменить технологию получения высококачественных железоуглеродистых сплавов на всех стадиях металлургического передела, в том числе на стадии доводки расплавов и термического упрочнения изделий [1–3].

В настоящее время наука располагает данными о практической возможности обеспечения требуемых характеристик литейных сплавов путем управления процессами формирования неметаллических включений с уточнением механизма образования тех или иных соединений как на стадии кристаллизации, так и при последующих переделах металла. В этом случае необходимо учитывать, что сплавы помимо специально вводимых присадок включают в себя более десяти контролируемых и неконтролируемых примесей. Регулирование макро- и микросостава сопровождается взаимодействием вводимых и специально не вводимых добавок с отдельными элементами кристаллизующегося вещества. Механизм данных процессов до сих пор не ясен. При этом для дальнейшего развития практики модифицирования и микролегирования важную информацию несет детальное изучение макро- и микросостава и природы неметаллических включений (в том числе состава и морфологии) и их роли и особенностей превращений на всех стадиях формирования элементов структуры.

Основная трудность в установлении общих закономерностей модифицирования, эффективности и характера влияния модифицирующих добавок состоит в том, что механизм их воздействия в значительной мере проявляется не непосредственно, а через образуемые этими элементами химические соединения и структурные формирования, кристаллоструктурные и физико-химические свойства которых кардинально отличаются от соответствующих характеристик образующих их элементов. В большинстве случаев состав и морфология образующихся химических ассоциаций (неметаллических включений и других «вторичных» фаз) глубоко не исследовались. В связи с этим отсутствует однозначное объяснение процессов при модифицировании и микролегировании.

Анализ существующих технологических процессов микролегирования и модифицирования указывает на отсутствие сведений об их механизме и кинетике при нетрадиционных подходах к доводке металлов, предусматривающих создание технологий, ориентированных на использование промышленных отходов и полупродуктов смежных с машиностроением производств, способствующих одновременно экономии материальных и энергетических ресурсов, снижению вредных выбросов и повышению качественных характеристик сплавов.

Источники научно-технической и патентной литературы, а также опыт промышленного производства позволяют рассматривать методы, наиболее перспективные с точки зрения комплексного

использования новых компонентов металлургического сырья, находящегося преимущественно в виде оксидов (окалина, ржавчина, шлифовочные шламы, отходы футеровочных материалов и т. д.). К таким отходам, представляющим интерес при модифицировании и микролегировании чугуна, также относятся отработанные катализаторы химической, нефтехимической, промышленности и промышленности по производству минеральных удобрений, в которых наряду с носителями типа  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$  присутствуют оксиды никеля, молибдена, кобальта, меди, хрома и вольфрама в количествах от 2–10 до 50%. Значительные объемы оксидов в качестве сырья используются в стекольной промышленности (оксиды титана, циркон и др.).

При использовании известных восстановителей (углерода, в виде коксовой и графитной пыли, порошкового древесного угля) не обеспечивается достаточная степень извлечения металлов. Требуется создание нетрадиционных методов обработки расплавов, обеспечивающих эффективную переработку материалов, содержащих элементы с более высоким средством к кислороду.

Идея реализации технологии легирования через шлаковую фазу при производстве железоуглеродистых сплавов [4] не получила широкого развития из-за отсутствия эффективных восстановителей и недостаточной реакционной способности углерода и кремния к ряду оксидов, к тому же уровень усвоения легирующих элементов из шлака контролируется реакцией легирующих элементов с оксидами железа.

Предложенные способы использования отходов в основном в промышленном масштабе не реализованы. Объясняется это тем, что в условиях реальной открытой по кислороду плавки чугуна в большинстве чугуноплавильных агрегатов столь полно реакции восстановления протекать не могут, и общий уровень усвоения контролируется реакцией легирующих элементов с оксидами железа, находящимися в шлаке. Следовательно, при вводе оксида легирующего элемента в шлак он восстанавливается в зависимости от температуры процесса и состава чугуна преимущественно кремнием либо углеродом до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие восстановленного легирующего элемента по реакции с оксидами железа.

В то же время анализ известных способов показал, что дальнейшее повышение качества сталей и чугунов ограничивается рамками возможностей существующих модификаторов и может быть достигнуто только применением неклассических методов обработки расплавов. В качестве материалов, способных обеспечить достижение максимального эффекта, могут быть непригодные к регенерации высокополимерные соединения, в которых углерод находится как в химически связанном, так и в структурно-свободном состоянии [1, 3]. Использование в качестве легирующих и модифицирующих присадок металлосодержащих химических соединений совместно с углеродсодержащими органическими высокомолекулярными полимерными материалами синтетического происхождения (в том числе биологически поврежденными и подвергнутыми старению и непригодными для переработки материалами из пластических масс, а также непригодными к регенерации эластомерами, которые при пиролизе образуют в расплаве атомарные водород и углерод) способствует эффективному восстановлению металлов. Техногенные отходы полимерных материалов в больших количествах накапливаются на свалках и наносят значительный экологический вред природе. Так, например, масса не переработанных автомобильных шин на свалках Республики Беларусь составляет 800 тыс. т, причем ежегодное прибавление – около 70 тыс. т.

Значительная часть изделий из углеродсодержащих органических высокомолекулярных полимерных материалов содержит текстильные или металлические армирующие материалы. В качестве примера можно привести современную автомобильную шину, в которой текстильные материалы (корд) составляют 15–35 мас. %.

Такие материалы при использовании их в качестве легирующих и модифицирующих присадок должны перерабатываться без предварительной подготовки, а именно без выделения отдельных составляющих (текстильных или металлических армирующих материалов).

Использование таких сильных восстановителей, как атомарные водород и углерод, может решить проблему по замене дорогостоящих лигатур при легировании и модифицировании железоуглеродистых сплавов путем реализации технологии прямого легирования на новом уровне. В этом случае плавление промышленных отходов и восстановление металлов, происходящие путем

синхронизации плавления исходных компонентов реакции (оксидов металлов, в том числе промышленной окалины и шлифовочных отходов) и самого процесса восстановления в объеме расплава продуктами пиролиза органических материалов, должны достигаться строгими технологическими приемами с использованием пакетированных (брикетированных) материалов заданной фракции.

Ввиду эффективного влияния титана на структуру и свойства чугунов [5] в работе особое внимание уделено титаносодержащим полупродуктам и отходам.

**Материалы и методы исследований.** Наиболее эффективно проявляется влияние титана на свойства чугуна при добавке относительно небольших его количеств (от 0,1 до 0,4% и меньше). Установлено, что в этих пределах содержания в чугуне титан оказывает графитизирующее действие. Однако присадка титана измельчает графит и способствует более равномерному его распределению. В этом отношении титан действует значительно сильнее, чем другие легирующие добавки. Графит получается в виде тонких пластинок или мелких завихрений псевдоэвтектического типа. Форма графита, получаемая в титанистых чугунах, объясняется раскисляющим действием титана. Образующиеся оксиды титана могут быть зародышами для образования графита. Естественно, что подобное действие титана способствует повышению стойкости чугуна при высокой температуре [5–7].

Наиболее эффективным вариантом введения титана в расплав является прямое легирование из оксидов. В присутствии эффективных восстановителей (атомарного водорода) при модифицировании и микролегировании может применяться комплексная добавка  $TiO_2$  – высокомолекулярный полимерный материал [3].

В соответствии с разработанной технологией пакетированию путем ручной трамбовки подвергались порошкообразные титаносодержащие отходы, отходы (фракцией 3–5 мм) эластомеров и в качестве связующего использовался цемент. Внешний осмотр указывает на достаточную плотность и прочность полученных пакетов. В соответствии с технологическими требованиями пакеты испытывались на прочность путем удара их о металлическую плиту с высоты 1,5 м. Пакеты выдерживали 2–3 удара без разрушения.

Плавки проводились в высокочастотной индукционной печи на кислой футеровке. На стадии доводки металла в расплав чугуна подавались легирующие и модифицирующие добавки в виде пакетов (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Технологические особенности восстановления титана из оксидов при прямом легировании чугуна

Массовая доля вводимой добавки $TiO_2$ , мас.%	Состав пакетов ( $TiO_2 + ВМС$ )	Соотношение $m_{окс}/m_{ВМС}$	Введено металлического Тi (из $TiO_2$ ), г	Введено водорода из ВМС, г	Введено углерода из ВМС, г	Усвоено металла из оксида (находится в составе чугуна), г	Усвоение металла, %	Количество металла, которое могло бы быть восстановлено водородом, г
2,72	600 г $TiO_2$ ; 160 г ВМС	3,75	360	28,32	С (атом.)-57,12 С (сажа)-60,32	7,92	2,2	679,68
5,45	1200 г $TiO_2$ ; 320 г ВМС	3,75	720	56,64	С (атом.)-114,24 С (сажа)-120,62	56,98	7,9	1359,36
8,18	1800 г $TiO_2$ ; 480 г ВМС	3,75	1080	84,96	С (атом.)-171,36 С (сажа)-180,94	56,32	5,2	2039,04

Структура исходного и модифицированного чугунов исследовалась в соответствии с ГОСТ 3443–87. При определении графита оцениваются форма, распределение, размеры и количество включений, при определении металлической основы – вид структуры, форма перлита, количество перлита и феррита, дисперсность перлита.

Исследование графита проводили на нетравленных шлифах, а металлической основы – на шлифах после травления (рис. 1–3).

Для определения структуры чугуна шлифы просматривали под микроскопом при следующих увеличениях:

общего представления о структуре – при увеличении от 10 до 200 раз;

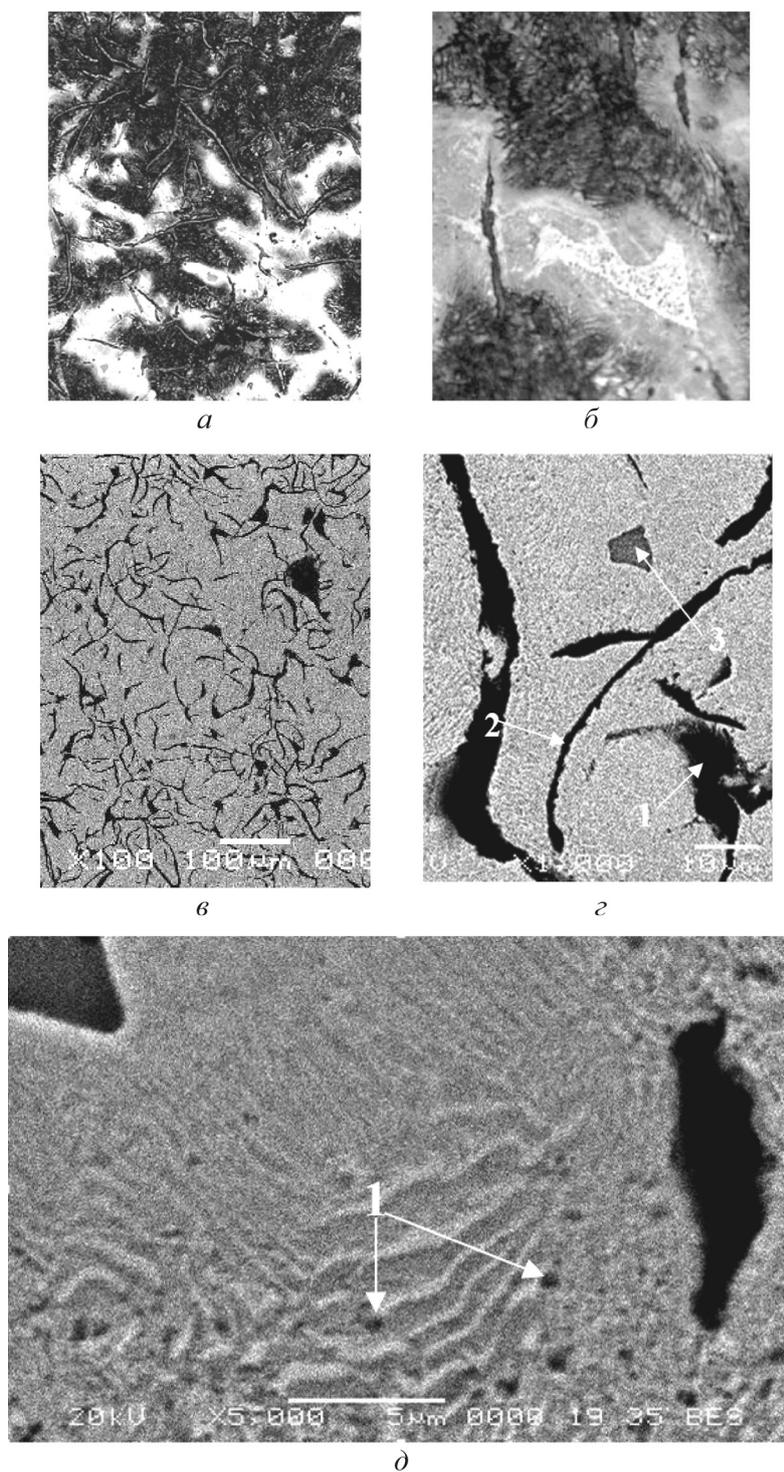


Рис. 1. Микроструктура исходного чугуна (образцы травлены): *а, б* – металлографические исследования; *в, г, д* – исследования методом сканирующей электронной микроскопии; *а* –  $\times 250$ ; *б, г* –  $\times 1000$ ; *в* –  $\times 100$ ; *д* –  $\times 5000$

формы, характера распределения, размеров включений и количества графита – при увеличении в 100 раз;

типа металлической основы – при увеличении в 500 раз;

количества перлита и феррита – при увеличении в 100 раз;

дисперсности пластинчатого перлита – при увеличении в 500 раз.

Оценка структуры чугуна в соответствии с ГОСТ 3443–87 производилась визуально сопоставлением структуры, видимой в микроскопе, со структурой соответствующей шкалы.

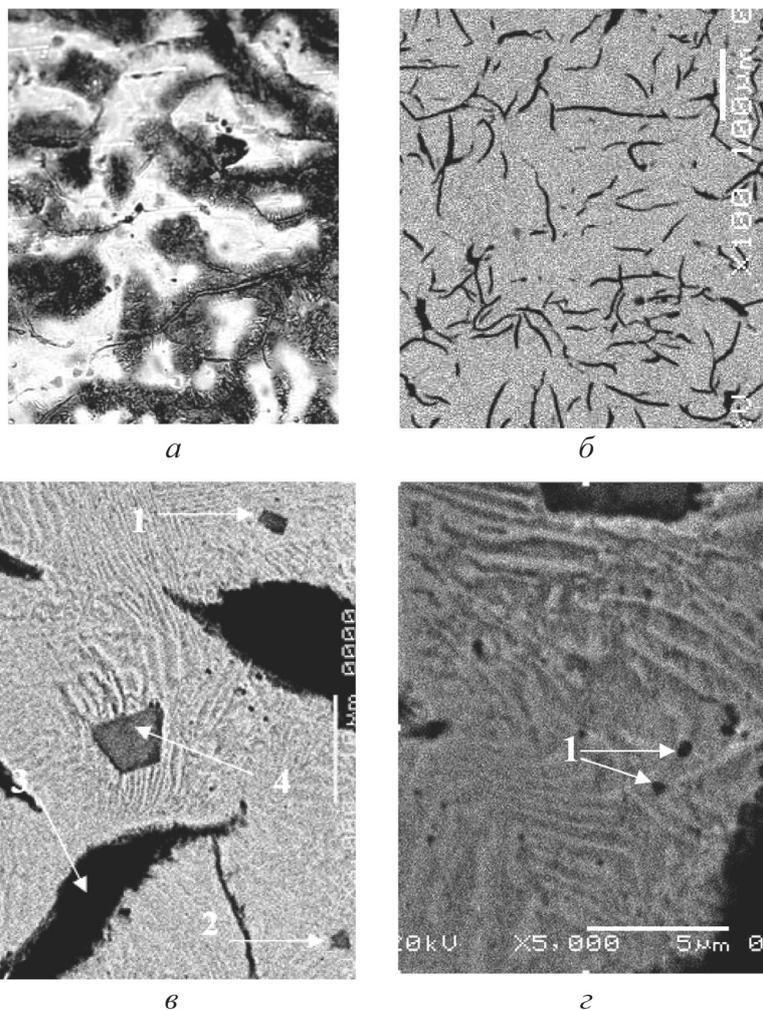


Рис. 2. Микроструктура чугуна с содержанием 0,070% Ti (введено 2,72% TiO<sub>2</sub>), (образцы травлены): *a* – металлографические исследования; *б, в, г* – исследования методом сканирующей электронной микроскопии; *a, б, в, г* –  $\times 250$ ; 100; 2000; 5000 соответственно

При обычных увеличениях (рис. 1–3) пластинчатая структура перлита металлической основы четко не дифференцируется, для этого потребовалось проведение исследований методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JSM-5610LV (фирма JEOL, Япония) с системой электронно-зондового энергодисперсионного рентгеновского анализа. Структуру сплавов фиксировали с использованием детектора вторичных электронов.

При исследовании микросостава исходного и модифицированного чугунов на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610LV методом электронно-зондового EDX-анализа на детекторе IED 2201 определяли химический состав пластинчатых включений графита, составляющих перлита, феррита, неметаллических включений.

**Результаты и их обсуждение.** Масса вводимой добавки TiO<sub>2</sub> в разных плавках изменялась в пределах 2,72–8,18%. Соотношение в брикете оксида титана и высокомолекулярного соединения (ВМС)  $m_{\text{окс}}/m_{\text{ВМС}}$  поддерживалось постоянным и составляло 3,75. Усвоение титана из оксида расплавом чугуна колеблется от 2,2 до 7,9%, при этом увеличение добавки TiO<sub>2</sub> выше 5,45 мас.% не способствует повышению концентрации титана в расплаве (табл. 2). Относительно невысокие показатели восстановления связаны не с низкой восстановительной способностью в первую очередь атомарного водорода, образующегося в процессе пиролиза каучуков в расплаве, а с повышенным угаром восстановленного титана. Это объясняется относительной длительностью плавления блоков (около 10 мин), содержащих оксиды титана и ВМС, на стадии доводки металла.

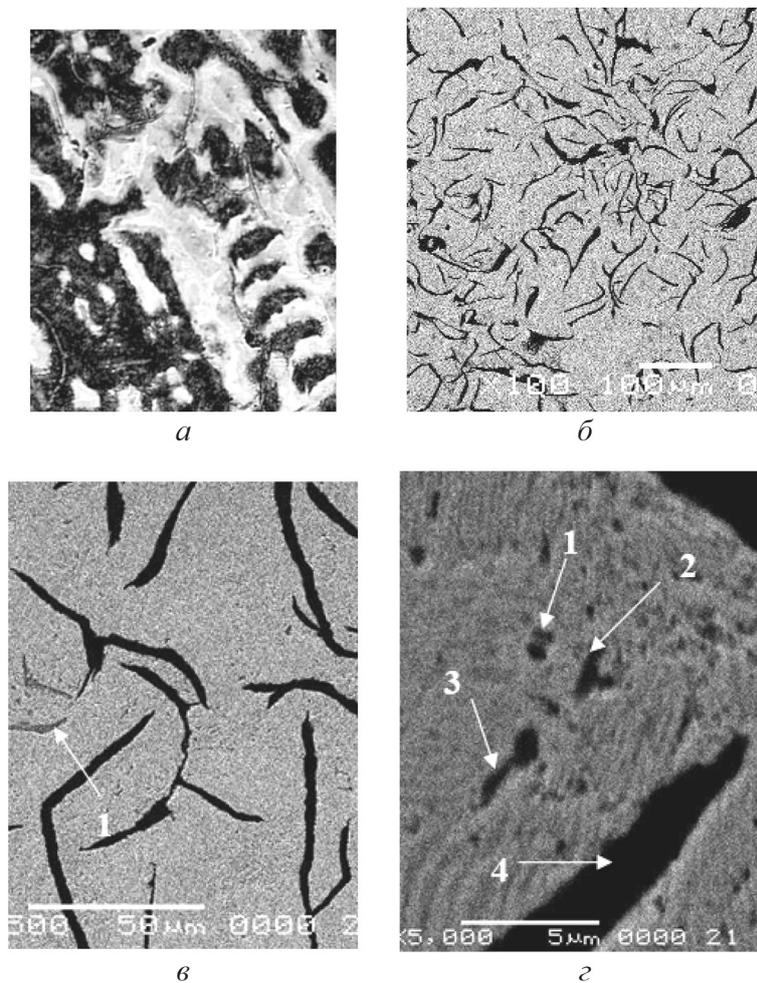


Рис. 3. Микроструктура чугуна с 0,293% Ti (введено 5,45% TiO<sub>2</sub>) (образцы травлены): а – металлографические исследования; б, в, г – исследования методом сканирующей электронной микроскопии; а, б, в, г – ×250; 100; 500; 5000 соответственно

Т а б л и ц а 2. Химический состав и механические характеристики чугуна, модифицированного титаном из оксидов

Массовая доля вводимой добавки TiO <sub>2</sub> , мас.%	Компонентный состав, мас.%													
	C	Si	Mn	P	S	Mg	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	Ti	V	Nb
Не вводилась	3,20	2,50	0,464	0,292	0,103	<0,001	0,075	0,043	<0,001	0,085	<0,001	0,034	0,015	0,001
2,72	3,19	2,35	0,430	0,278	0,102	<0,001	0,077	0,047	<0,001	0,085	<0,001	0,070	0,015	<0,001
5,45	3,20	1,97	0,369	0,306	0,123	<0,001	0,090	0,050	<0,001	0,087	<0,001	0,293	0,017	<0,001
8,18	3,20	1,72	0,299	0,321	0,125	<0,001	0,097	0,050	<0,001	0,089	<0,001	0,290	0,019	<0,001

Массовая доля вводимой добавки TiO <sub>2</sub> , мас.%	Компонентный состав, мас.%										Механические характеристики	
	W	Co	Zr	B	Ca	Sb	As	Sn	Pb	Zn	HB, МПа	σ <sub>B</sub> , МПа
Не вводилась	0,017	0,002	<0,001		<0,0001	0,095	0,007	0,002	<0,001	≈0,052	1970	149
2,72	0,019	0,003	<0,001		<0,0001	0,096	0,008	0,001	<0,001	0,048	2290	152
5,45	0,030	0,003	<0,001		<0,0001	0,113	0,009	0,005	<0,001	0,027	2550	178
8,18	0,032	0,003	<0,001	0,0102	<0,0001	0,110	0,008	0,005	<0,001	0,008	2850	196

Структура исходного чугуна и чугуна, модифицированного титаном из оксидов, исследовалась в соответствии с ГОСТ 3443–87 (рис. 1–3, табл. 3).

Сплав исходного состава с 0,034% Ti (табл. 2) имеет структуру (табл. 3) с ферритно-перлитной основой и пластинчатым графитом (рис. 1). Перлит как бы окружает пластинки графита. Остальная

**Т а б л и ц а 3. Результаты исследований структуры чугуна, в который добавлялись пакеты с оксидами титана и высокомолекулярными соединениями**

Массовая доля вводимой добавки TiO <sub>2</sub> , мас.%	Форма включений графита	Длина включений графита	Распределение включений графита	Количество включений графита	Тип структуры металлической основы	Дисперсность перлита	Количество перлита и феррита	Количество цементита
Не вводилась	Пласт. прямолинейная ПГф1	ПГд90	ПГр1	ПГ6	Пт1 Ф	Пд1.4	П45 (Fe55)	Ц10
2,72	Пласт. прямолинейная ПГф1	ПГд90	ПГр1	ПГ6	Пт1 Ф	Пд1.4	П45 (Fe55)	Ц10
5,45	Пласт. прямолинейная ПГф1	ПГд90	ПГр1	ПГ6	Пт1 Ф	Пд1.4	П45 (Fe55)	Ц10
8,18	Пласт. прямолинейная ПГф1	ПГд180	ПГр1	ПГ10	Пт1 Ф	Пд1.4 Пд0,3	П70 /(Fe30)	Ц4

часть основы составляет феррит, в центре которого образуется цементит. В структуре имеются также отдельные мелкие включения карбидов.

При исследовании исходного и модифицированного чугунов на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610LV определялись состав (табл. 4) и морфология образующихся неметаллических включений.

**Т а б л и ц а 4. Химический состав неметаллических включений чугуна, модифицированного титаном из оксидов**

Массовая доля вводимой добавки TiO <sub>2</sub> , мас.%	Позиция включения	Содержание элементов, мас.%											
		C	O	Si	Mn	S	Cr	W	V	Ti	Cu	N	Fe
Не вводилась	1 (рис. 1, з)	74,36	—	0,42	1,25	0,06							23,92
	2 (рис. 1, з)	25,20		1,82	4,20	0,55			0,12				68,02
	3 (рис. 1, з)				64,87	35,13							
	1 (рис. 1, д)	6,34		1,83	4,47	0,15			0,27		3,03		83,92
2,72	1 (рис. 2, в)	7,34						1,09	1,40	35,81		2,14	52,22
	2 (рис. 2, в)	10,15						2,06	3,97	35,08			48,75
	3 (рис. 2, в)	85,01							0,15				14,83
	4 (рис. 2, в)				65,19	34,49				0,32			
	1 (рис. 2, д)	4,26						1,59	0,19				93,96
5,45	1 (рис. 3, в)	15,73	0,85		46,83	27,59	2,73	0,23					6,04
	1 (рис. 3, з)	1,70		1,62		8,03				22,63	0,12		65,90
	2 (рис. 3, з)	19,45		1,04		7,19				20,13			52,19
	3 (рис. 3, з)	16,85		1,14		2,31				6,28	2,87		70,55
	4 (рис. 3, з)	92,01			0,73	0,18	0,29		0,09				6,69

Обнаруживаемые микроскопическим анализом карбидные включения (рис. 1, а, б) относятся (по результатам сканирующей электронной микроскопии) к карбидам железа (табл. 4) с растворенной медью (поз. 1, рис. 1, д).

В результате прямого восстановления оксидов получены сплавы (табл. 2) с содержанием 0,070% Ti (введено 2,72 % TiO<sub>2</sub>) и 0,293% Ti (введено 5,45% TiO<sub>2</sub>).

Металлографическими исследованиями (табл. 3) в сплаве с 0,070% Ti (табл. 2) обнаруживается аналогичная исходному сплаву структура (рис. 2, а, б). Электронно-микроскопическими исследованиями дифференцируются (табл. 4) карбиды и карбонитриды титана, содержащие вольфрам и ванадий (поз. 1 и 2, рис. 2, в).

С повышением содержания восстановленного титана до 0,290 и 0,293% (табл. 3) структура чугуна имеет тот же вид, но количество перлита увеличивается. Это ферритно-перлитный чугун, в котором растет количество специальных карбидов (TiC). Просматриваются они хуже, так как завуалированы перлитом. В центре ферритных зерен выделяется цементит.

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии чугуна (табл. 2) с 0,293% Ti (введено 5,45% TiO<sub>2</sub>) обнаруживают более значительное количество выделений карбидов титана (поз. 1, 2, 3, рис. 3, з).

Введение титана из оксидов обеспечивает рост твердости (табл. 2) чугуна от HB 1970 МПа (модифицирование не проводилось) до HB 2550 МПа (введено 0,293% Ti) и даже до HB 2850 МПа (введено 0,290% Ti). Одновременно повышаются и прочностные характеристики чугуна от  $\sigma_{\text{в}}$  149,0 МПа (не модифицированный чугун) до  $\sigma_{\text{в}}$  196,0 МПа (при вводе 0,290% Ti).

**Заключение.** Приведены результаты разработок по созданию литейных материалов из металлосодержащих промышленных отходов и полупродуктов смежных производств, методов их пакетирования. Исследованы технологические особенности восстановления металлов, в частности титана, из титаносодержащих порошкообразных материалов. Восстановление осуществляется атомарными водородом и углеродом, образующимися при пиролизе полимерных материалов. Модифицирующий эффект достигается за счет химического взаимодействия вводимых добавок с отдельными элементами кристаллизующегося вещества.

Получена новая научная информация об особенностях структурообразования и свойствах железоуглеродистых сплавов, в том числе характере распределения между фазами как основных, так и ряда других элементов-примесей, случайно или преднамеренно введенных в расплав в процессах раскисления, модифицирования или микролегирования, микросоставе и природе неметаллических включений.

Ввод титана в расплав по методу прямого легирования обеспечивает экономию дорогих и дефицитных ферросплавов.

В отличие от известных методов модифицирования чугуна из ферротитана, когда модифицирующий эффект объясняется раскисляющим действием титана, при прямом легировании и присутствии такого сильного восстановителя, как атомарный углерод, решающее модифицирующее действие оказывают карбидные включения.

## Литература

1. Гарост А. И. Железоуглеродистые сплавы: структурообразование и свойства. Мн., 2010.
2. Harast Aliaxandr Ivanavich. Chemical Baling of Oily Cast Iron Turnings and Use of Bales to Substitute Expensive and Scarce Scrapes. International Journal of Materials Science and Applications. 2013. Vol. 2, N 6. P. 194–203. doi: 10.11648/j.ijmsa.20130206.15.
3. Способ выплавки чугуна и способ выплавки стали: пат. 11641Респ. Беларусь: МПК(2006) С 21 С 1/00, С 21 С 5/00, F 23 G 5/027 / А. И. Гарост; заявитель УО «Бел. гос. технол. ун-т». – № а20050280; заявл. 24.03.2005; опубл. 30.12.2006 // Афіцыйны бюлетэнь / Нац. Цэнтр інтэлект. уласнасці. 2009 . № 1.
4. Лекаx С. Н., Слуцкий А. Г., Трибушевский В. Л. // Литейное производство. 1985. № 10. С. 10.
5. Бобро Ю. Г. Жаростойкие и ростоустойчивые чугуны. М.; К., 1960.
6. Гольдштейн Я. Е., Мизин В. Г. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. М., 1986.
7. Гарост А. И. // Литье и металлургия. 2012. № 3. С. 101–113.

*A. P. LASKOVNEV, A. I. HARAST*

## PRODUCTION OF FOUNDRY MATERIALS FROM INDUSTRIAL WASTES

### Summary

The developed results of production of foundry metal-containing materials from waste and semiprocessed products of related industries, the balling technology are presented. The technological characteristics of metals reduction, in particular, titanium from titanium-containing powdery materials are investigated. Titanium introduction into the melt with the direct alloying method provides saving of scarce and expensive ferroalloys. The modifying effect is achieved due to the chemical interaction of the additives with separate elements of the crystallizing substance. Unlike the familiar modification method of cast iron from ferrotitanium, when the modifying effect is due to deoxidizing action of titanium, in the course of direct alloying in the presence of such a strong reducing agent as atomic carbon, the carbide inclusions provide a decisive modifying effect.