

Internationales Symposium «Werkstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen». – 1/2.9.1999, Erfurt.

6. Шаповалов В.М. Исследование влияния комбинированных микродобавок на физико-механические и технологические свойства древеснонаполненных термопластов // *Материал, Технология, Инструмент*. – 1998. – № 3. – С. 11–18.

<sup>1</sup>А.И.Гарост, <sup>2</sup>Г.П.Горецкий

<sup>1</sup> Белорусский государственный технологический университет, Минск;

<sup>2</sup>Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск

### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ВЫСОКОПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ВЫПЛАВКЕ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ**

Наиболее распространенным видом полимерных материалов в настоящее время являются каучуки, которые совместно с химическими добавками (ингредиентами) образуют резину. Большинство резинотехнических изделий изготавливается не из одной резины, а содержит текстильные или металлические армирующие материалы. В качестве примера можно привести современную автомобильную шину, в которой текстильные материалы (корд) составляют 15–35% массы.

Только в странах СНГ на 18 заводах выпускается около 70 млн штук шин в год. В Республике Беларусь зарегистрировано около 2,5 млн транспортных средств. Известно, что срок эксплуатации автомобильных шин небольшой. Процесс утилизации шин и других резинотехнических изделий связан с большими экологическими проблемами и в значительной степени не решен.

Изношенные резинотехнические изделия можно рассматривать как вторичное сырье. При их переработке появляется возможность сэкономить большое количество дорогих и дефицитных материалов, что имеет важное народнохозяйственное значение.

Основным и наиболее важным направлением переработки старых резинотехнических изделий, и в первую очередь массивных и резиноемких (пневматических шин), является получение регенерата. Регенерат представляет собой пластичный материал, способный подвергаться технологической обработке, вулканизоваться при введении в него вулканизирующих веществ. Регенерат применяют для частичной замены каучука при производстве резинотехнических изделий.

В производстве резинотехнических изделий ответственного назначения регенерат применяют в ограниченном количестве, так как он ухудшает физико-механические показатели материалов, понижает предел прочности при растяжении и сопротивление к действию многократных

деформаций. В отечественном производстве шин потребление регенерата по отношению к потреблению каучука составляет 8–10%.

Таким образом, значительные объемы отработанной резины не перерабатываются и попадают на свалки, что приводит к огромным экологическим проблемам. На свалках в Республике Беларусь в 2004 году находилось около 400 тыс. т. автомобильных шин, причем ежегодное приращение составляет около 60 тыс. т.

Совсем не пригодны для изготовления регенерата резинотехнические изделия, подвергавшиеся сильному старению, особенно под действием солнечных лучей и атмосферных условий, т. е. затвердевшие, хрупкие.

Нерационально подвергать регенерации также резинотехнические изделия, содержащие много текстиля и мало резины. Каждая покрышка – это 26% карбона, 12,5% металла и свыше 50% резины.

В то же время резинотехнические изделия, в которых углерод находится как в химически связанном состоянии, так и в структурно свободном состоянии, могут стать перспективной добавкой при выплавке черных металлов (сталей и чугунов) и явиться эффективным заменителем дорогостоящих легирующих и шлакообразующих добавок [1]. Раскрытие механизма массообменных процессов при термическом разложении (пиролизе) высокополимерных соединений в металлических расплавах послужит теоретической основой для оптимизации существующих методов плавки на стадиях доводки металла (таких как модифицирование, науглероживание, раскисление) и одновременно позволит решить важнейшую народнохозяйственную проблему по утилизации отходов высокополимерных соединений.

Исследование модифицирующего воздействия добавок резинотехнических изделий на характеристики черных сплавов (сталей и чугунов), а также отработка способов ввода отходов высокополимерных соединений в металлические расплавы проводились с использованием шин для грузовых автомобилей. Изучение рецептуры и химического состава каждого из компонентов шин показало, что в резиновой составляющей содержится около 35,7% химически связанного углерода, 30,7% структурно свободного углерода в виде сажи, 17,2% водорода, 1,5% серы, 1,6% цинка, а также включения меди, титана, алюминия, кобальта, свинца, железа и других металлов.

Известно много факторов и механизмов графитизирующего модифицирования [2–4]. Так, влияние добавок может быть прямым (случай модифицирования графитом) или сложным, реализуемым за счет формирования соединений различной степени устойчивости, способных самостоятельно или в результате последующего своего распада играть роль зародышей фазы.

Плавки проводились в высокочастотной индукционной печи на кислой футеровке (емкость тигля – 50 кг). Изменение химического состава

сплава и особенности поведения конкретных элементов модифицирующей добавки приведены в табл. 1.

Таблица 1

*Результаты исследований по вводу резиносодержащих отходов в серый чугун (масса расплавленного чугуна 31,25 кг)*

№	Исходный химический состав чугуна до ввода добавок высокополимерных соединений, масс. %	Масса введен. добавки высокополимерного соединения, г	Масса введенных элементов, г	Химический состав чугуна после ввода добавок высокополимерных соединений, масс. %
2	C – 1,88; Si – 1,99; Mn – 0,42; P – 0,079; S – 0,190; Cr – 0,0386; Cu – 0,0851; Ti – 0,0148	920	C (в химич. связ. сост.) – 328,44; C (в виде сажи) – 283,09; C (суммарный ввод) – 611,53; H <sub>2</sub> – 158,01; S – 13,80; Zn – 14,62; Cu, Ti, Al, Co, Fe, Pb – остальное.	C – 2,10; Si – 1,67; Mn – 0,447; P – 0,123; S – 0,183; Cr – 0,0588; Cu – 0,115; Ti – 0,0204
4	C – 1,98; Si – 1,67; Mn – 0,447; P – 0,123; S – 0,182; Cr – 0,0588; Cu – 0,115; Ti – 0,0204	740	C (в химич. связ. сост.) – 264,18; C (в виде сажи) – 227,70; C (суммарный ввод) – 491,88; H <sub>2</sub> – 127,10; S – 11,10; Zn – 11,76; Cu, Ti, Al, Co, Fe, Pb – остальное.	C – 2,00; Si – 1,61; Mn – 0,473; P – 0,111; S – 0,248; Cr – 0,0700; Cu – 0,114; Ti – 0,0140

Структура полученного чугуна исследовалась в соответствии с ГОСТ 3443-87. Исследование графита проводили на нетравленных шлифах, а металлической основы – на шлифах после травления (рисунки 1–3).

Результаты металлографического анализа (табл. 2) показывают, что отходы высокополимерных соединений являются эффективным модификатором чугуна. Так, форма включений графита изменяется от пластинчатой прямолинейной ПГФ1 (исходный чугун) до пластинчатой завихренной (плавка 4), длина графитных включений уменьшается от ПГд180 (исходный чугун) до ПГд90 – ПГд45 (плавка 2) и при вводе больших количеств отходов резины до ПГд45 (плавка 4), характер распределения включений графита изменяется от ПГр1 (исходная плавка) до ПГр3 (плавка 2), количество включений графита в структуре чугуна

уменьшается с 10% (исходная плавка) до 4–6% (плавки 2–4), т.е. от ПГ10 до ПГ4, тип структуры металлической основы в рассматриваемых чугунах феррито-перлитный (Ф, Пт1), дисперсность перлита в структуре чугуна увеличивается с Пд1,0–Пд0,5 (исходная плавка) до Пд0,5–Пд0,3 (плавки 2–4), количество перлита в феррито-перлитной металлической основе рассматриваемых серых чугунов увеличивается с 70% (исходная плавка) до 85% (плавки 2, 4) после ввода отходов высокополимерных соединений, т.е. с П70 (Фе30) до П85 (Фе15).

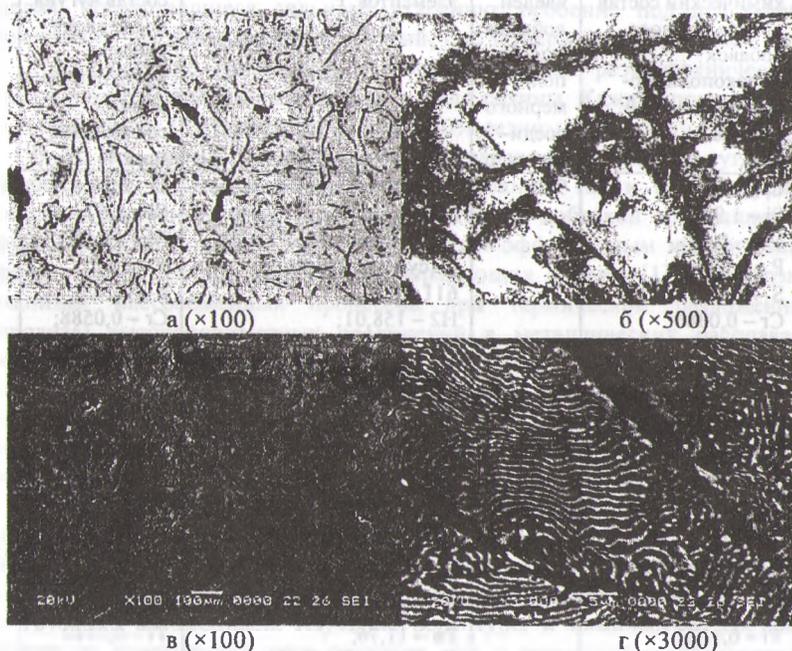


Рис. 1. Структура исходных чугунов: металлографические исследования (а, б); исследования методом сканирующей электронной микроскопии (в, г), а, в – нетравленные; б г – травленные образцы

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 ISM-5610LV (фирма JEOL, Япония) с системой электронно-зондового энергодисперсионного рентгеновского анализа. Структуру сплавов фиксировали с использованием детектора вторичных электронов (рис. 1–3).

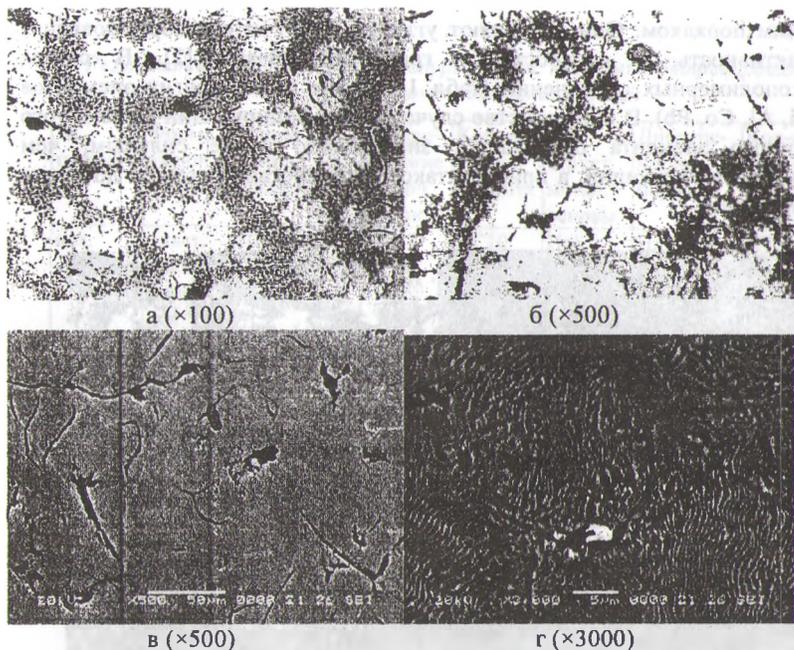


Рис. 2. Структура чугуна после ввода 920 г модификатора (плавка 2): металлографические исследования (а, б); исследования методом сканирующей электронной микроскопии (в, г), а, в – нетравленные; б, г – травленные образцы

При исследовании микросостава исходного и модифицированного чугунов на сканирующем электронном микроскопе ISM-5610LV методом электронно-зондового EDX анализа на детекторе IED 2201 определялся химический состав пластинчатых включений графита, феррита, неметаллических сульфидных включений, а также более крупных графитоподобных включений темного цвета. Обобщенные результаты анализов приведены в табл. 3. Нужно отметить, что результаты анализа могут быть в определенной степени искажены влиянием соседних фаз или недостаточной толщиной исследуемой.

Исследовалось также распределение элементов (картографирование) с использованием детектора IED 2201 (IEd). Так, если в исходном чугуне кальций не обнаруживался ни одним из методов, то уже при введении 920 г добавки высокополимерного соединения его следы есть как в относительно более крупных графитных включениях (табл. 3), так и во всем объеме. Более электроотрицательные металлы, чем железо (например, Ca), замещают его в цементите, понижают устойчивость карбида и способствуют графитизации. Такие элементы, как Al, Si, P в некоторой степени S, растворяясь в железе в виде ионов  $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $S^{6+}$  с внешними  $P\sigma$  – оболочками, стабилизируют о.ц.к.  $\alpha$ -,  $\delta$ -растворы и расплавы с тем же

ближним порядком. Они вытесняют углерод ( $C_4^+$ ) из раствора, повышая его активность, и способствуют графитообразованию [2]. В состав высокополимерных соединений (табл. 1) входит и ряд других элементов ( $Cu, Ti, Al, Co, Pb$ ). В большинстве случаев модифицирующий эффект того или иного элемента оказывается значительно более сильным, чем собственно легирующий, а природа такого воздействия остается до конца невыясненной.

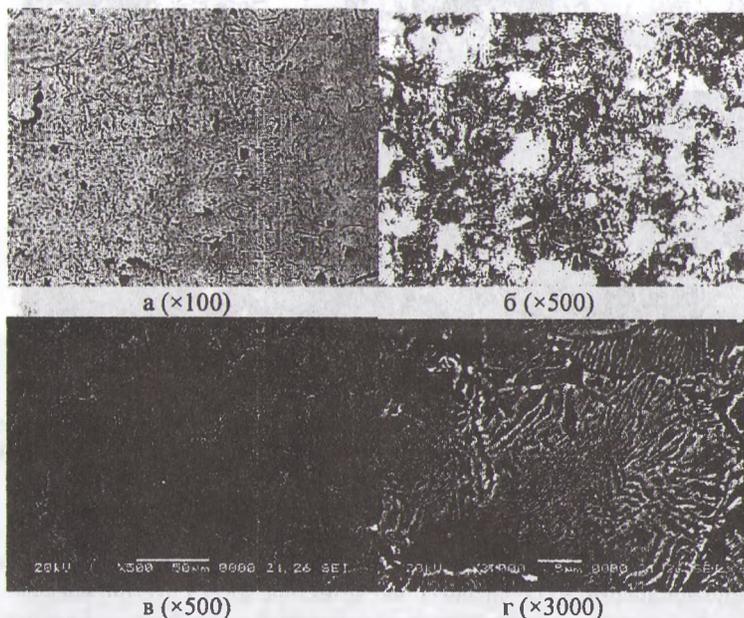


Рис. 3. Структура чугуна после ввода 1660 г модификатора (плавка 4): металлографические исследования (а, б); исследования методом сканирующей электронной микроскопии (в, г), а, в – нетравленные; б, г – травленные образцы

Высокополимерные соединения, вводимые в расплав, обеспечивают модифицирующий эффект по двум направлениям. На первом этапе в процессе пиролиза каучуков углерод, который находился в химически связанном состоянии, мгновенно получает высокую реакционную способность и, образуя ионы  $C^{4+}$ , обеспечивает графитизацию. На втором этапе по мере активации структурно свободного углерода, находящегося в виде сажи, и других элементов присадки ( $Cu, Ti, Al, Co, Pb$ ) усиливается эффективность графитизирующего модифицирования, при этом одновременно присутствует и легирующий эффект, на что указывает микросостав образующихся фаз (табл. 3), а также перлитизация металлической основы (табл. 2).

Таблица 2

Результаты исследований структуры чугуна, который модифицировался отходами резинотехнических изделий

№ плавки	Форма включ. графита	Длина включ. графита	Распределение включ. графита	Кол-во включ. графита	Тип структ. метал. основы	Дисперсность перлита	Кол-во перлита и феррита
исх. состав	пласт. прямолнейная ПГф1	ПГ д180 (есть места ПГ д45)	ПГр1	ПГ10	Пг1 Ф	Пд0,5 Пд1,0	П70 (Fe30)
2	пласт. завихр. ПГф2	ПГ д90 ПГ д45	ПГр3	ПГ6	Пг1 Ф	Пд0,5 Пд0,3	П85 (Fe15)
4	пласт. завихр. ПГф2	ПГ д45	ПГр2 ПГр3	ПГ4 ПГ6	Пг1 Ф	Пд0,5 Пд0,3	П85 (Fe15)

Таблица 3

Микростав феррита, неметаллических включений и вторичных фаз исследуемых чугунов

№ плавки	Исследуемая фаза	Химический состав, 5 масс.							
		C	Si	Mn	S	P	Ca	O	Fe
Исходная	графит	78,87						2,47	18,66
	феррит	22,60	0,89			0,21			76,29
	крупные графитные включения	95,26	0,07					4,67	
2	графит	93,72							6,28
	сульфидные включения			62,84	37,16				
4	графит	86,14						0,73	13,14
	феррит	13,43						0,84	85,73
	сульфидные включения	6,42	0,35	49,33	29,49		0,21	0,43	13,77

Проведенные исследования указывают на эффективность ввода отходов высокополимерных соединений (например, в виде изношенных автомобильных шин) в чугуны. В результате успешно решаются задачи как утилизации отходов резинотехнических изделий, так и значительного повышения качества чугунов.

Разработанная технология позволила получить также положительные результаты при науглероживании стали. В отличие от метода разбавления химический состав по другим элементам не изменяется. Предлагаемая

технология позволит успешно решать и другие металлургические задачи, обеспечивая получение высококачественных сплавов.

#### *Список литературы*

1. Гарост А.И. Оптимизация составов и технологии выплавки износостойких чугунов // Литье и металлургия. – 2004. – № 2. – С. 25–31.
2. Гольдштейн Я.Е., Мизин В.Г. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. – М.: Металлургия, 1986.
3. Соболев В.Ф., Андрианов Н.В., Чичко А.А. Расчет процессов растворения порошка углерода в железоуглеродистых расплавах // Литье и металлургия. – 2004. – № 4. – С. 72–75.
4. Чичко А.Н., Андрианов Н.В., Терлецкий С.В. Моделирование процесса растворения порошковых углеродсодержащих материалов различного фракционного состава в расплаве под действием аргона // Литье и металлургия. – 2004. – № 4. – С. 67–71.

**И.А.Левицкий, Ю.Г.Павлюкевич, Ю.А.Климош**

### **Белорусский государственный технологический университет, Минск К ВОПРОСУ О ПЕРСПЕКТИВАХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ «ХВОСТОВ» ОБОГАЩЕНИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

Приведены результаты комплексного исследования отходов обогащения железных руд, установлена перспективность их использования для получения стеновых керамических материалов, плиток для внутренней облицовки стен, плотносспекшихся изделий хозяйственного назначения.

Анализ литературных данных, как отечественных, так и зарубежных, позволяет отметить, что одним из приоритетных путей развития керамической промышленности при получении изделий различного назначения является переход на нетрадиционные сырьевые материалы, а также вовлечение в производство различных промышленных отходов. В настоящее время в Республике Беларусь этот вопрос является весьма актуальным в связи с острой необходимостью рационального использования природных и топливно-энергетических ресурсов, а также невысокой степенью утилизации отходов и постоянно растущим их накоплением. Кроме того, в Беларуси многие виды традиционного минерального сырья промышленности строительных материалов имеют ограниченные запасы или же представлены низкосортными полезными ископаемыми. Возможность использования в составе керамических масс различных отходов промышленности и нетрадиционного сырья исследовалась неоднократно, и в ряде случаев получены положительные результаты при рациональном сочетании компонентов керамических масс и правильно подобранных технологических режимах синтеза.