



The peculiarities of annealed cast iron modifying by bismuth-molybdenic catalyst are shown.

Н. И. УРБАНОВИЧ, О. С. КОМАРОВ, И. Б. ПРОВОРОВА, БНТУ, В. М. ПРИЕМКО, ОАО «МЗОО»

УДК 621.74

ОСОБЕННОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ КОВКОГО ЧУГУНА ВИСМУТ–МОЛИБДЕНОВЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

Модифицирование ковкого чугуна имеет свои особенности, которые заключаются в том, что компоненты модификатора должны подавлять образование пластинчатого графита во время эвтектической кристаллизации белого чугуна и в то же время способствовать образованию центров кристаллизации графита во время отжига белого чугуна при его превращении в ковкий. Такой способностью целенаправленного воздействия на структуру и свойства ковкого чугуна могут обладать только комплексные модификаторы, которые содержат в своем составе как графитизирующие, так и препятствующие росту графита поверхностно-активные компоненты. В практике производства ковкого чугуна используется комплексный модификатор, состоящий из алюминия, бора и висмута [1].

Известно, что алюминий является химически активным элементом и продукты его взаимодействия с кислородом и азотом способствуют увеличению числа центров графитизации при отжиге белого чугуна, сокращая его продолжительность. Бор – карбидообразующий элемент, который образует карбиды и нитриды, служащие подложкой для зарождения графита. Висмут как поверхностно-активный элемент блокирует рост зародышей графита в процессе кристаллизации эвтектики, чем вызывает глубокое переохлаждение расплава и обеспечивает образование ледебурита.

Следует отметить, что на ОАО «Минский завод отопительного оборудования» для модифицирования ковкого чугуна используют только алюминий в количестве 0,015% от массы расплава, в результате чего в отливках часто наблюдается графит пластинчатой формы, образовавшийся в ходе первичной кристаллизации. Применение же висмута и бора в составе комплексного модификатора сдерживается их дороговизной и необходимостью вложения валютных средств для их покупки.

В то же время на предприятиях нефтехимической промышленности Республики Беларусь имеются отходы производств, в которых в виде оксидов находятся карбидообразующие и поверхностно-активные элементы. К таким отходам относится отработанный висмут-молибденовый катализатор Полоцкого предприятия «Полимир», содержащий около 16% оксида висмута (Bi_2O_3) и около 20% оксида молибдена (MoO_3). Носителем этих веществ является оксид кремния (SiO_2).

Для оценки возможности использования оксида молибдена и висмута в качестве модификатора для ковкого чугуна провели анализ зависимостей величин изменения свободной энергии Гиббса реакций этих оксидов с компонентами чугуна от температуры.

Изменение свободной энергии Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) определяли по формуле [2]

$$\Delta rG(T) = \Delta rH^{\circ} - T \Delta rS^{\circ},$$

где ΔrH° , ΔrS° – соответственно изменение энтальпии и энтропии реакции.

В результате получены зависимости, приведенные на рис. 1.

Сопоставление полученных зависимостей дает основание предположить, что оксиды висмута (Bi_2O_3) и молибдена (MoO_3) легко восстанавливаются присутствующими в расплаве чугуна кремнием и углеродом. При этом молибден частично восстанавливается и растворяется в железе, а частично вступает в реакцию с углеродом, образуя карбид молибдена (Mo_2C), который впоследствии может служить в качестве подложки для образования зародышей графита. Висмут, восстановленный из оксида, переходит в расплав и как поверхностно-активный элемент замедляет рост зароды-

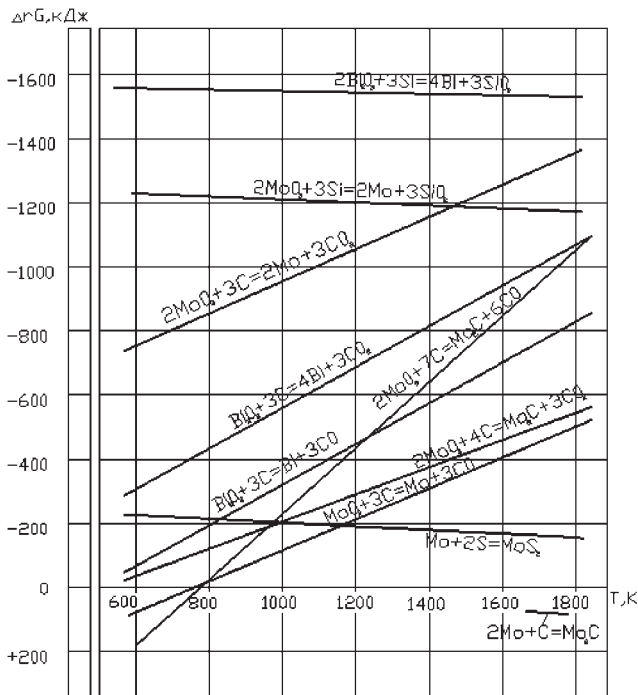


Рис. 1. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для процессов восстановления молибдена и висмута из оксидов и образования возможных соединений с Si, S, C

шей графита в процессе кристаллизации, чем вызывает глубокое переохлаждение расплава и обеспечивает образование ледебурита.

С целью проверки возможности использования отработанного висмут-молибденового катали-

затора в качестве модифицирующей добавки в составе комплексного модификатора проводили исследования в лабораторных условиях. Шихту массой 70 кг расплавили в индукционной печи ИСТ-01. В качестве шихты использовали литники из ваграночного чугуна ОАО «МЗОО». Для компенсации угара по углероду и кремнию в расплав вводили электродный бой и ферросилиций с целью получения чугуна состава: С – 3,3 мас.%; Si – 1,48, Mn – 0,5, S – 0,11 мас.%. При температуре 1400 °С расплав заливали в ковш емкостью 10 кг, предварительно поместив на его дно модифицирующую добавку. После 10-секундной выдержки расплава в ковше заливали формы клиновидных проб металлом: без добавки модификатора, с добавкой 0,015% Al, с добавкой 0,015% Al + 0,004% Bi + 0,003% В и с добавкой 0,015% Al + 0,042% Bi-Mo катализатора от массы расплава. На рис. 2 показаны макроструктуры изломов клиновидных проб. Из рисунка видно, что комплексный модификатор, состоящий из алюминия и отработанного висмут-молибденового катализатора (рис. 2, з), наиболее эффективно устраняет выделение графита при первичной кристаллизации.

С целью проверки модифицирующего действия разработанного комплексного модификатора в промышленных условиях была проведена опытная плавка на ОАО «МЗОО». Для сравнения модифицирующего эффекта с принятой на заводе тех-

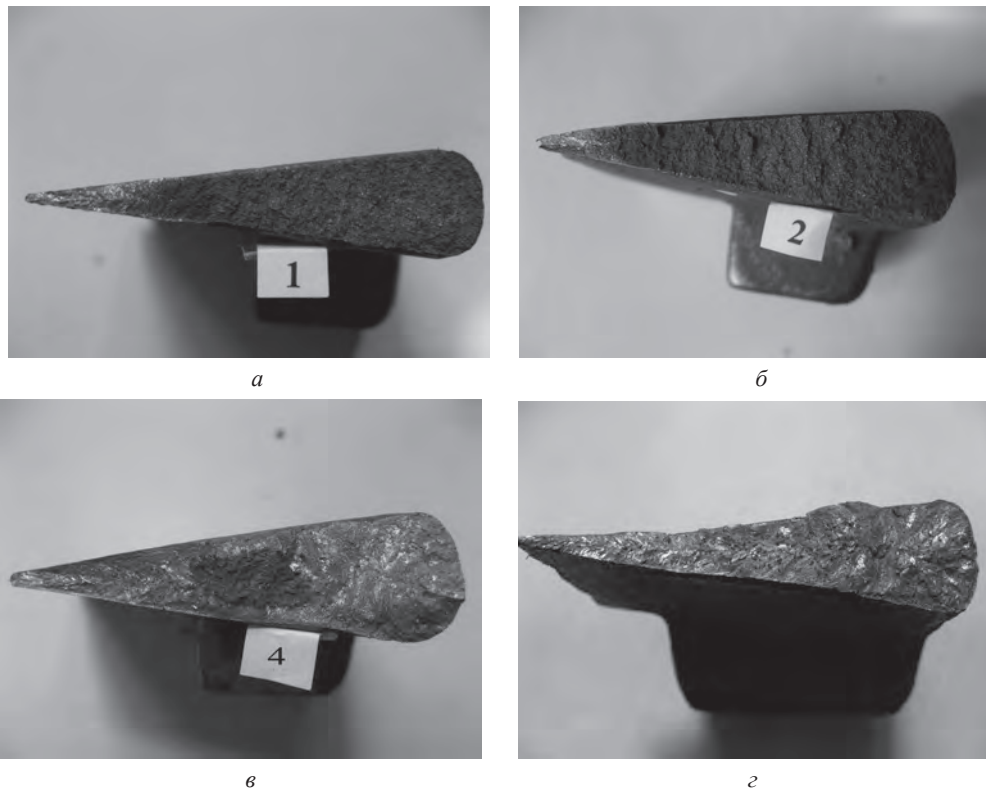


Рис. 2. Макроструктура излома клиновидной пробы из ковкого чугуна: а – без добавки; б – 0,015% Al; в – 0,015% Al + 0,004% Bi + 0,003% В; з – 0,015% Al+0,042% Bi-Mo отработанного катализатора

нологией модифицирования в один ковш вводили добавку алюминия в количестве 0,015% от массы расплава, в другой – комплексный модификатор, состоящий из алюминия (0,015%) и отработанного висмут-молибденового катализатора (0,042%). Из каждого ковша чугуном состава 3,1% С, 1,5% Si, 0,5% Mn, 0,1% Cr, 0,13% S заливали формы для получения клиновидных проб, анализ изломов которых подтвердил результаты лабораторных исследований [3, 4].

Таким образом, проведенный анализ зависимостей величин изменения свободной энергии

Гиббса реакций от температуры процессов взаимодействия компонентов отработанного висмут-молибденового катализатора с углеродом и кремнием чугуна, лабораторные и промышленные исследования дают основание полагать, что в качестве поверхностно-активной добавки можно использовать вещества, содержащие его оксиды, а вместо бора, который образует тугоплавкие карбиды и нитриды, – оксид молибдена, образующий тугоплавкие карбиды, служащие подложкой для зарождения графита в процессе отжига белого чугуна на ковкий.

Литература

1. Богачев И. Н., Давыдов Г. С., Рожкова С. Б. Графитизация и термическая обработка белого чугуна. М.: Машиностроение, 1964.
2. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справ. изд. В 4-х т. 3-е изд., перераб. и расшир. М.: Наука, 1982. Т. 4. Кн. 1.
3. Ресурсосберегающая технология модифицирования отливок из ковкого чугуна / Н. И. Урбанович, О. С. Комаров, В. И. Волосатиков и др. // Литье и металлургия. 2008. № 4. С. 92–95.
4. Удешевление комплексного модифицирования за счет использования вторичных ресурсов / О. С. Комаров, Н. И. Урбанович, В. И. Волосатиков и др. // Литейное производство. 2009. № 7. С. 2–4.