



The results of investigations on improvement of composition, structure and mechanical characteristics of cast iron at realization of resource-saving technology of melting and graphitizing modification of melts using non-traditional approaches at finishing of metals, coinciding possibilities of high-polymeric combinations to receive high reactivity at their high-temperature utilization and to provide the effect of modification and microalloying, are given.

А. И. ГАРОСТ,
Белорусский государственный технологический университет

УДК [628.39: 678]: 621.745.55

УЛУЧШЕНИЕ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЧУГУНА ПРИ ГРАФИТИЗИРУЮЩЕМ МОДИФИЦИРОВАНИИ

Введение

Дальнейшее повышение качества сталей и чугунов ограничивается рамками возможностей существующих модификаторов и может быть достигнуто только применением неклассических методов обработки расплавов.

По своему химическому составу высокополимерные соединения могут являться перспективной добавкой при выплавке черных металлов и быть эффективным заменителем дорогостоящих легирующих и шлакообразующих добавок. Введение в расплав таких соединений обеспечивает 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.

Раскрытие механизма массообменных процессов при термическом разложении высокополи-

мерных соединений в металлических расплавах послужит теоретической основой для оптимизации существующих методов плавки на стадиях доводки металла (таких, как науглероживание, модифицирование, раскисление) и одновременно позволит решить важнейшую народнохозяйственную проблему утилизации отходов высокополимерных соединений.

Целью данной работы является создание ресурсосберегающей технологии выплавки высококачественных сплавов путем использования нетрадиционных подходов при доводке металлов, совмещающих возможности высокополимерных соединений получать высокую реакционную способность при их высокотемпературной утилизации и обеспечивать эффект модифицирования и микролегирования.

Технологические особенности выплавки и модифицирования чугуна

В индукционной печи ИСТ-04 проведены плавки серого чугуна. В качестве шихты использовали чушковый чугун, стружку чугунную и чугунный лом (табл. 1). Жидкий чугун подвергали модифицированию с дальнейшей порционной заливкой образцов на испытания.

Таблица 1. Состав шихты и способ модифицирования чугуна опытной промышленной плавки

Состав шихты		Способ модифицирования	Номер образцов чугуна
Чушки чугуна	7кгх16 шт.=112 кг	Исходный состав, модифицирование не проводилось	1.1
Стружка чугунная	12 кг		
Лом чугунный	~276 кг	Введено 0,570 кг модификатора	1.2
		Введено 1,710 кг модификатора	1.3
Всего	~400 кг		

Химический состав чугуна определяли на установке «Спектролаб-5М» (табл. 2). Особенности поведения модифицирующей добавки (отходов

резины) приведены в табл. 3. Степень усвоения углерода из модификатора колеблется в пределах 25–32%.

Таблица 2. Химический состав образцов чугуна промышленной плавки

Номер образца	Компонентный состав, мас. %										
	C	Si	Mn	P	S	Mg	Cr	Ni	Mo	Cu	Al
1.1	3,32	2,00	0,543	0,081	0,06	<0,001	0,11	0,055	0,003	0,11	<0,001
1.2	3,35	1,95	0,546	0,081	0,059	<0,001	0,11	0,055	0,003	0,11	<0,001
1.3	3,40	1,95	0,546	0,075	0,065	<0,001	0,11	0,054	0,002	0,11	<0,001

Изучение степени усвоения углерода из при-
садки (табл. 3) указывает на эффективность
применения непригодных к регенерации изделий
из высокополимерных соединений (например,

вышедших из эксплуатации автомобильных по-
крышек) в качестве науглероживающих и моди-
фицирующих добавок при выплавке сплавов из
черных металлов.

Таблица 3. Состав модифицирующей добавки (отходов высокополимерного соединения, не под-
лежащего регенерации) и степень усвоения углерода

Номер образца	Примерный химический состав модификатора, мас. %	Масса введенного модификатора, кг	Масса углерода в составе модификатора, кг	Степень усвоения углерода из модификатора, %
1.1	C (в химич. связ. сост.) – 35,70; C (в виде сажи) – 30,77; C (суммарный ввод) – 66,47;	–	–	–
1.2	H ₂ – 17,17; S – 1,50; Zn – 1,59;	0,570	0,38	31,6
1.3	Cu, Ti, Al, Fe, Ni – незна- чительное содержание	1,710	1,14	28,1

**Структура и механические характеристики
выплавленных чугунов**

Результаты исследований механических ха-
рактеристик (табл. 4) указывают на эффектив-
ность модифицирования чугуна высокополи-
мерными соединениями. Временное сопротивле-
ние разрыву возрастает от 177 МПа (исходный
чугун) до 192 МПа (при введении 1,71 кг
модификатора).

Структуру полученного чугуна исследовали в
соответствии с ГОСТ 3443-87. При определении
графита оценке подлежат форма, распределение,
размеры и количество включений, при определе-
нии металлической основы – вид структуры,
форма перлита, количество перлита и феррита,
дисперсность перлита.

Исследование графита проводили на нетравле-
ных шлифах, а металлической основы – на
шлифах после травления (рис. 1–4).

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

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

формы, характера распределения, размеров
включений и количества графита – при увеличе-
нии в 100 раз;

типа металлической основы – при увеличении
в 500 раз;

количества перлита и феррита – при увели-
чении в 100 раз;

дисперсности пластинчатого перлита – при
увеличении в 500 раз.

Таблица 4. Механические характеристики образцов чугуна промышленной плавки

Номер образца	Временное сопротивление, МПа	Твердость HB
1.1	177	179
1.3	192	197

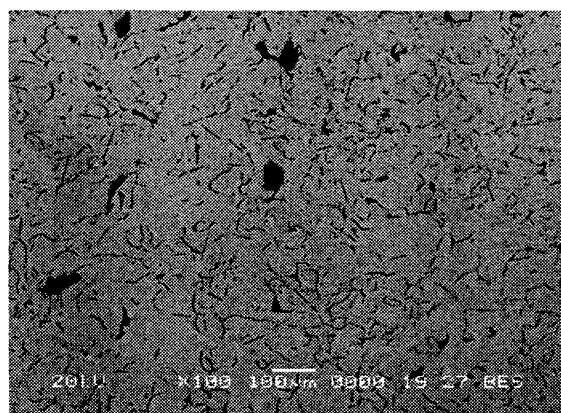
Оценку структуры чугуна в соответствии с ГОСТ 3443-87 проводили визуально сопоставлением структуры, видимой в микроскопе, со структурой соответствующей шкалы (табл. 5).

Микроструктура исходного чугуна (образец 1.1) отличается неравномерностью (см. рис. 1, *a*). Наблюдается значительное количество междендритного точечного графита достаточно крупных размеров, но имеются и выделения пластинчатого графита преимущественно завихренной формы. Перлит тонкопластинчатый и сорбитообразный. В местах скопления включений графита присутствуют выделения феррита. По границам зерен местами выявляются включения фосфидной эвтектики.

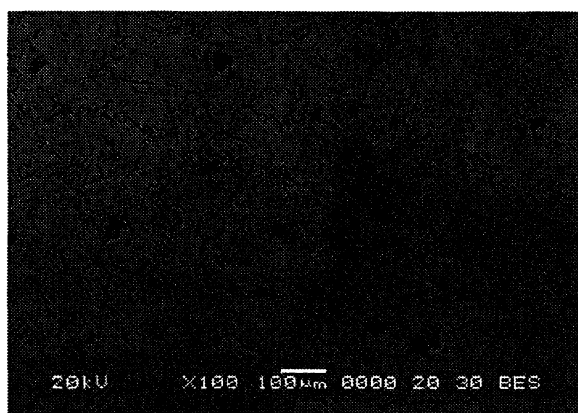
Модифицирование чугуна высокополимерными соединениями (отходами резины) способствует улучшению структуры чугуна:

- уменьшается размер крупных выделений графита, а при увеличении вводимой модифицирующей добавки резины до 1,71 кг (образец 1.3) такие включения практически отсутствуют (см. рис. 1, *в*).

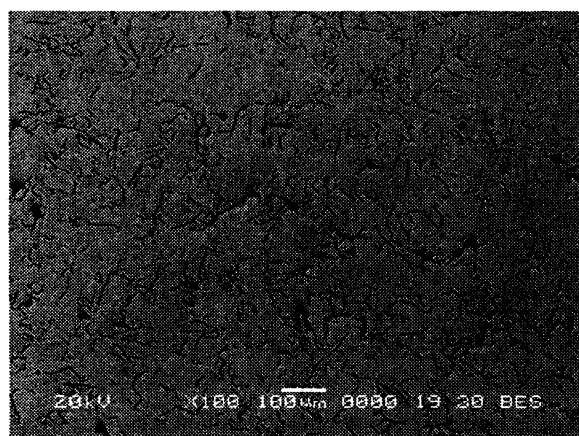
- количество перлитной составляющей в феррито-перлитной металлической основе рассматриваемых серых чугунов увеличивается от 85% (исходная плавка, образец 1.1) до 92–96% (образцы 1.2 и 1.3) после ввода отходов высокополимерных соединений, т.е. от П85 (Фе15) до П96 (Фе4).



a



б



в

Рис. 1. Микроструктура чугуна опытно-промышленной плавки (исследования методом сканирующей электронной микроскопии): *a* – исходный металл; *б* – расплав модифицирован 0,57 кг высокополимерного соединения; *в* – расплав модифицирован 1,71 кг высокополимерного соединения. $\times 100$

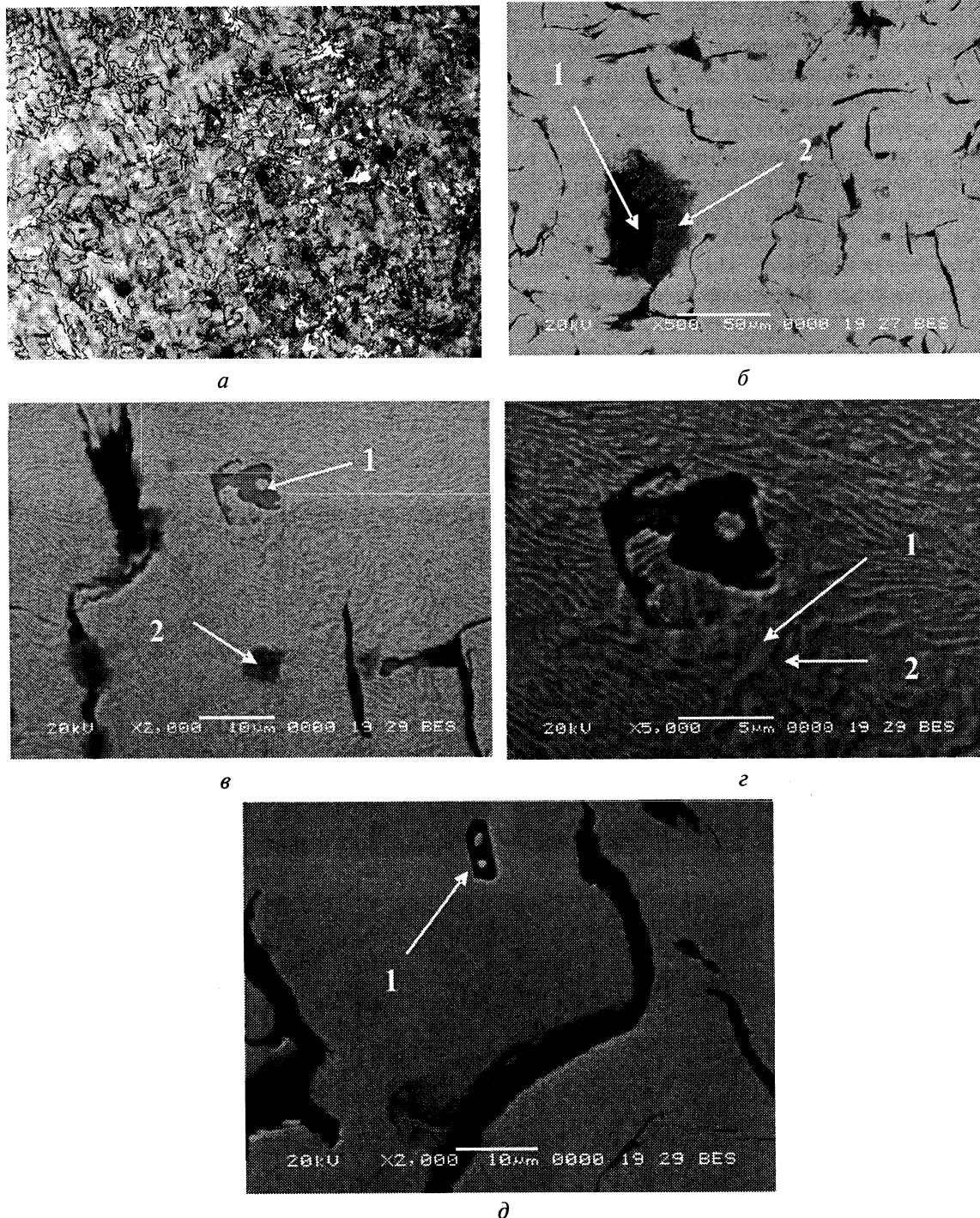
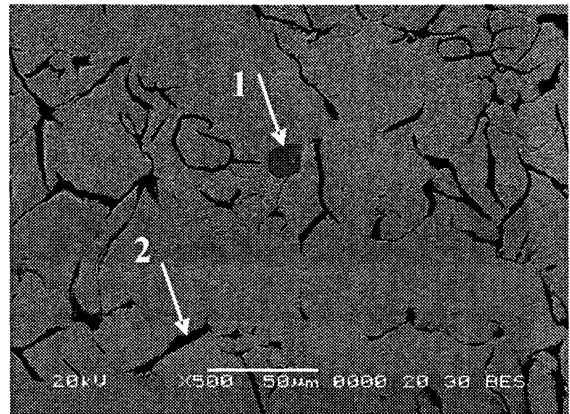


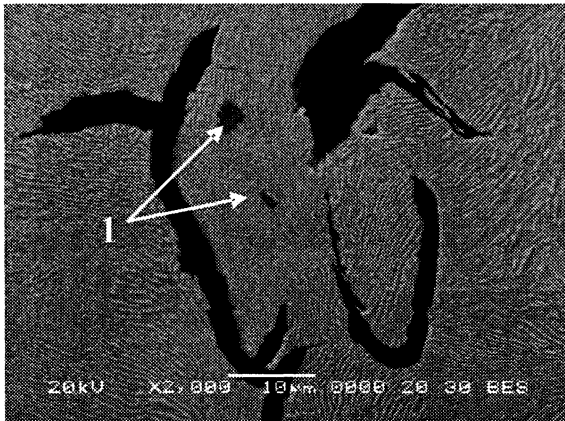
Рис. 2. Микроструктура чугуна (образцы травлены) опытно-промышленной плавки (исходный металл): *a* – металлографические исследования; *б–д* – исследования методом сканирующей электронной микроскопии. *a* – $\times 125$; *б* – $\times 500$; *в, д* – $\times 2000$; *е* – $\times 5000$



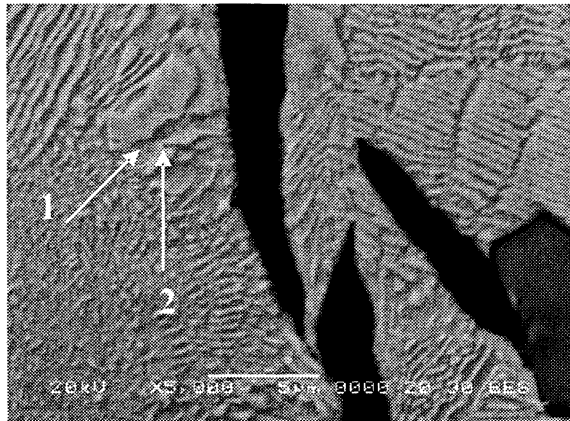
a



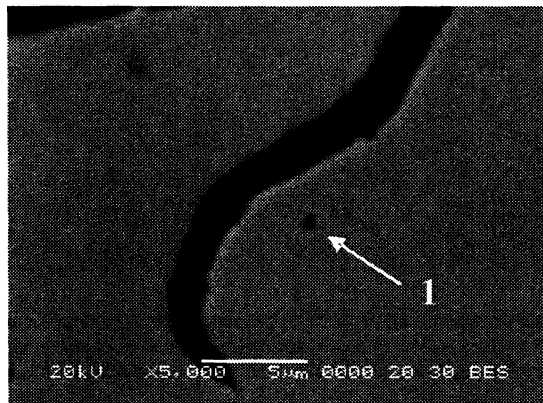
б



в



г



д

Рис. 3. Микроструктура чугуна (образцы травлены) опытно-промышленной плавки (расплав модифицирован 0,57 кг резины): *a* – металлографические исследования; *б–д* – исследования методом сканирующей электронной микроскопии. *a* – $\times 125$; *б* – $\times 500$; *в* – $\times 2000$; *г* – $\times 5000$; *д* – $\times 125$

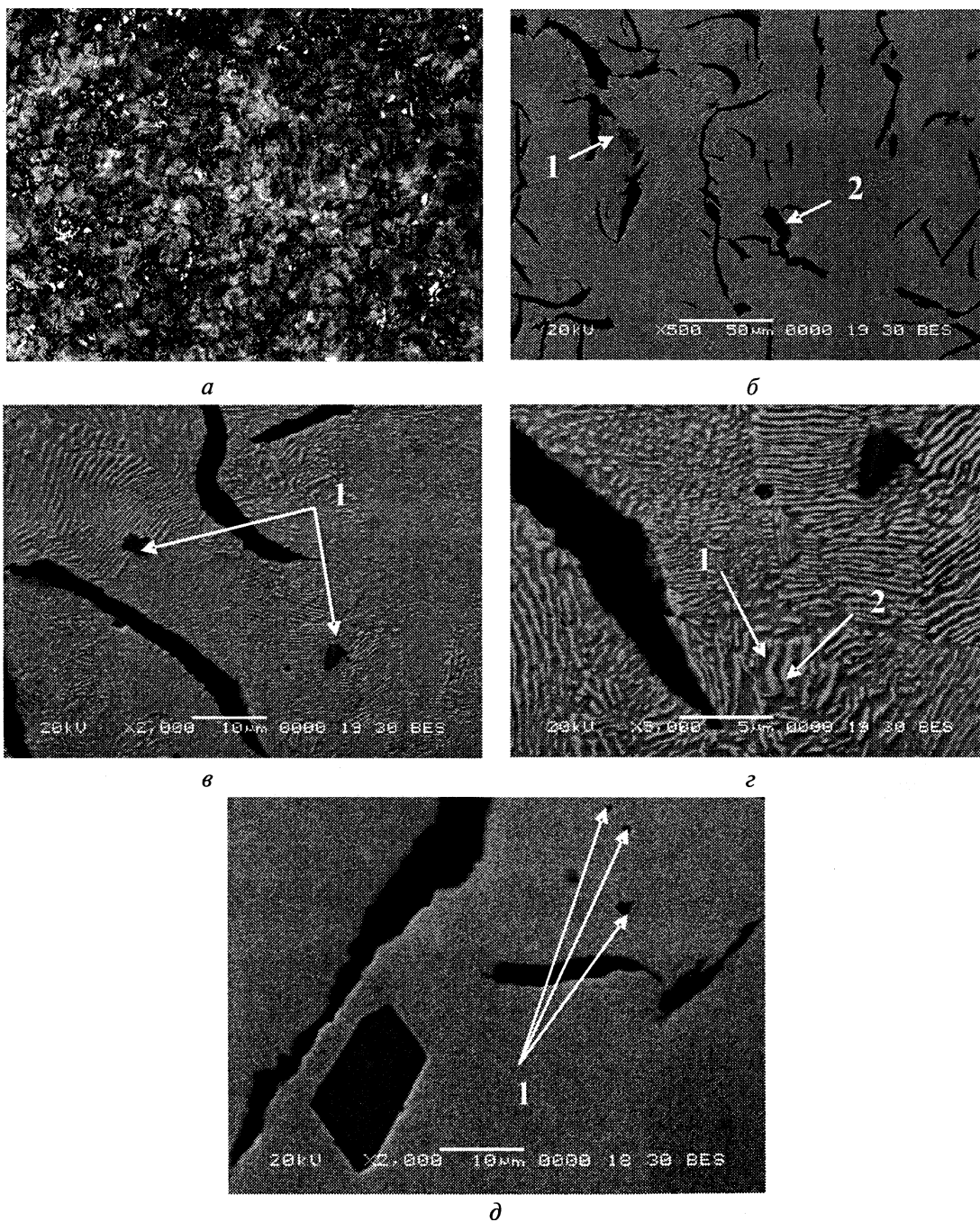


Рис. 4. Микроструктура чугуна (образцы травлены) опытно-промышленной плавки (расплав модифицирован 1,71 кг резины): *a* – металлографические исследования; *б–д* – исследования методом сканирующей электронной микроскопии. *a* – $\times 125$; *б* – $\times 500$; *в, д* – $\times 2000$; *з* – $\times 5000$

Таблица 5. Характеристика компонентов структуры в соответствии с ГОСТ 3443-87

Номер образца	Структурная составляющая	Оцениваемый параметр	Условное обозначение
1.1	Графит ПГ	Форма включений Размер включений Распределение включений Количество включений	ПГф2 ПГд45 (30–60 мкм) ПГр1, ПГр6 ПГ10 – ПГ6
	Перлит Пт1	Дисперсность Содержание	ПД 0,3 – ПД 0,5 П85
	Фосфидная эвтектика	Строение включений Площадь включений	Тройная мелкозернистая Ф3 Тройная игольчатая Ф4 Фп <2000
1.2	Графит ПГ	Форма включений Размер включений Распределение включений Количество включений	ПГф2 ПГд25 – ПГд45 (15–60 мкм) ПГр1, ПГр6 ПГ6 – ПГ4
	Перлит Пт1	Дисперсность Содержание	ПД 0,5 – ПД 1 П92 – П96
	Фосфидная эвтектика	Строение включений Площадь включений	Тройная мелкозернистая Ф3 Фп <2000
1.3	Графит ПГ	Форма включений Размер включений Распределение включений Количество включений	ПГф2 ПГд45 (30–60 мкм) ПГр1, ПГр6 ПГ6
	Перлит Пт1	Дисперсность Содержание	ПД 0,5 – ПД 1 П96
	Фосфидная эвтектика	Строение включений Площадь включений	Тройная мелкозернистая Ф3 Фп <2000

Электронно-микроскопические исследования полученных сплавов

При обычных увеличениях (см. рис. 1–4) пластинчатая структура перлита металлической основы четко не дифференцируется, для этого потребовалось проведение исследований методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе ISM-5610LV (фирма IEOL, Япония) с системой электронно-зондового энергодисперсионного рентгеновского анализа. Структуру спла-

вов фиксировали с использованием детектора вторичных электронов (см. рис. 2–4).

При исследовании микросостава исходного и модифицированного чугунов на сканирующем электронном микроскопе ISM-5610LV методом электронно-зондового EDX анализа на детекторе IED 2201 определяли химический состав пластинчатых включений графита, составляющих перлита, феррита, неметаллических включений, а также более крупных графитоподобных включений тем-

Таблица 6. Химический состав неметаллических включений чугуна опытных плавок

Номер образца	Позиция включения	Содержание элементов, мас.%													
		C	O	Si	P	S	Al	Mn	Cr	Ni	Ti	Cu	Ca	N	Fe
1.1	1(рис. 2,б)	100,0	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	2(рис. 2,б)	23,14	28,70	0,93	0,05	1,18	0,36	0,18	12,48	0,06	0,08	–	0,66	–	32,18
	1(рис. 2,в)	11,35	–	0,33	–	30,77	–	45,92	0,32	–	–	–	0,22	–	11,09
	2(рис. 2,в)	6,99	6,24	0,11	0,24	0,07	–	0,59	2,47	–	51,68	0,44	–	14,87	16,31
	1(рис. 2,г)	11,72	–	1,86	–	–	–	1,21	0,21	0,24	–	0,22	–	–	84,55
	2(рис. 2,г)	9,20	–	2,18	0,12	0,02	0,25	0,61	0,08	0,48	–	0,09	0,14	–	86,82
	1(рис. 2,д)	29,74	1,72	0,08	–	20,19	–	42,12	0,14	–	–	0,21	0,02	–	5,79
1.2	1(рис. 3,б)	18,35	0,39	0,05	–	27,38	–	51,71	0,25	–	–	–	0,03	–	0,20
	2(рис. 3,б)	73,96	14,07	0,18	0,03	–	0,03	0,14	–	–	0,07	–	0,04	–	11,46
	1(рис. 3,в)	13,50	1,08	0,51	–	3,23	–	5,01	2,10	0,04	48,59	0,36	–	6,24	19,33
	1(рис. 3,г)	12,81	–	1,06	–	–	–	0,50	0,24	–	0,16	–	0,16	–	85,06
	2(рис. 3,г)	5,83	0,79	1,12	–	–	–	0,82	0,22	1,14	0,17	0,01	0,25	–	89,65
	1(рис. 3,д)	7,37	2,23	0,82	–	0,21	–	0,78	0,54	0,21	12,65	0,15	–	6,77	68,26
1.3	1(рис. 4,б)	8,83	3,29	0,33	–	29,73	–	55,77	0,02	–	0,29	–	0,35	–	1,39
	2(рис. 4,б)	38,23	25,88	0,80	–	0,11	–	0,47	0,31	–	0,17	–	0,12	–	33,91
	1(рис. 4,в)	8,97	–	0,74	–	0,56	–	–	3,39	0,46	72,52	0,09	–	–	13,27
	1(рис. 4,г)	12,25	–	1,78	–	0,09	0,11	–	0,31	0,55	0,17	0,42	–	–	84,34
	2(рис. 4,г)	16,00	–	1,43	0,10	0,02	–	0,52	0,26	0,44	0,01	0,10	0,02	–	81,11
	1(рис. 4,д)	8,93	0,20	0,46	0,02	2,19	–	3,76	2,35	–	32,50	–	–	5,79	43,79

ного цвета (см. рис. 2–4). Обобщенные результаты анализов приведены в табл. 6. Принципиальное отличие различных образцов состоит в том, что в модифицированных чугунах присутствует значительно большее количество мелкодисперсных включений карбидов и нитридов титана, которые являются упрочняющей фазой металлической основы чугуна. Кроме того, в модифицированных чугунах отсутствуют грубые графитные выделения, окруженные оксидами железа.

Входящие в состав высокополимерных соединений более электроотрицательные, чем железо (например Са), металлы замещают углерод в цементе, понижают устойчивость карбида и способствуют графитизации. Такие элементы, как Al, Si, P и в некоторой степени S, растворяясь в железе в виде ионов Al^{3+} , Si^{4+} , P^{5+} , S^{6+} с внешними *P*-оболочками, стабилизируют ОЦК α -, δ -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 (см. табл. 3) входит и ряд других элементов (Cu, Ti, Al, Ni). В большинстве случаев модифицирующий эффект того или иного элемента оказывается значительно более сильным, чем собственно легирующий, а природа такого воздействия остается до конца невыясненной.

Выводы

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.

Дальнейшие углубленные исследования возможностей разрабатываемой технологии позволяют обосновать физико-химические процессы в металлической ванне при пиролизе в ней отходов высокополимерных соединений, в том числе автомобильных покрышек, разработать высокоэффективный способ графитизирующего модифицирования чугуна, микролегирования титаном и другими добавками (Al, Co, Ca), а также насыщения расплавов черных металлов углеродом взамен традиционного метода разбавления, создать способ переработки оксидов металлов, обеспечивающий восстановление дорогих и дефицитных металлов и эффективное легирование расплавов, разработать технологию переработки промышленной окалины и шлифовочных отходов, проводить десульфурацию чугунов и получать высокопрочный чугун, обеспечить решение важнейшей экологической проблемы по утилизации и полезной переработке техногенных отходов.

Литература

1. Гарост А.И. Разработка технологии получения высококачественных серых чугунов путем графитизирующего модифицирования отходами высокополимерных соединений // Литье и металлургия. 2005. № 2. Ч. 1. С. 93–38.
2. Гольдштейн Я.Е., Мизин В.Г. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. М.: Металлургия, 1986.