



УДК 669.714

Поступила 28.04.2015

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛЕГИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ОТЛИВОК ОТВЕТСТВЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

PERSPECTIVES OF MOLIBDENUM CONTAINING MATERIALS APPLICATION FOR ALLOYING OF IRON-CARBON ALLOYS DURING MANUFACTURING OF CRUCIBLE CASTINGS

А. Г. СЛУЦКИЙ, А. С. КАЛИНИЧЕНКО, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь

Р. Э. ТРУБИЦКИЙ, ОАО «Лидский литейно-механический завод», г. Лиды, Беларусь,

В. А. ШЕЙНЕРТ, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь

A. G. SLUTSKY, A. S. KALINICHENKO, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus,

R. E. TRUBITSKY, JSC «Lida foundry-mechanical plant», Lida, Belarus,

V. A. SHEINERT, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus

Наиболее ответственным изделием автомобильной продукции является двигатель, в частности, детали цилиндрической группы. Увеличение ресурса и улучшение других показателей работы двигателя тесно связано с повышением физико-механических характеристик составляющих его деталей, прежде всего, гильзы цилиндра. Большинство применяемых ныне чугунов для изготовления гильз двигателей – это низколегированные чугуны с перлитной структурой. При этом в качестве легирующих элементов наряду с традиционными добавками хрома, никеля, меди, ванадия в сплавах используется и молибден.

Легирование сплавов позволяет существенно повысить потребительские свойства заготовок и изделий из них. Вместе с тем, несмотря на явные преимущества данного направления, расширение объемов производства молибденосодержащих железоуглеродистых сплавов сдерживается экономическими факторами. Значительно уменьшит затраты на легирующие присадки можно за счет использования в шихте дешевых вторичных материалов.

Поэтому целью настоящей работы являлось исследование особенностей легирования железоуглеродистых сплавов молибденом с использованием различных материалов.

Motor is one of most important part of automobile determine its economical effectiveness of usage. On the other hand, sleeves, pistons and rings are crucible parts as they determine the service life of a motor. These parts are producing in big scale – dozens of millions pieces. Increase of cylinder sleeves physical-mechanical properties results in prolongation of motor service life and improvement of motor's characteristics. Nowadays low alloyed cast irons with perlite structure are used to manufacture motor's sleeves. For alloying purposes such traditional elements as Cr, Ni, Cu, and V are applied. But it is interesting to use molybdenum for cast iron alloying.

It is known that alloying of alloys allows considerable increasing of consumption properties of castings. But in spite of advantages of alloys alloying the increase of molybdenum containing iron-carbon alloys production is restricted by economical reasons – high cost of alloying additions. Expenditures on alloying additions can be reduced by the application cheap secondary alloys in the charge.

So, the present paper is devoted to investigation of alloying peculiarities during the treatment of ferrous alloys with molybdenum applying different initial materials.

Ключевые слова. Молибденсодержащие материалы, восстановительные процессы, способы легирования, лабораторные и промышленные испытания технологий.

Keywords. Molybdenum containing materials, reduction processes, alloying methods, laboratory and industrial tests of technology.

В настоящее время остро стоит вопрос повышения конкурентоспособности продукции машиностроительного комплекса, в частности, автомобильной техники. Наиболее ответственным изделием автомо-

бильной техники является двигатель, в частности, детали цилиндропоршневой группы, включающие гильзы, поршни, пальцы и кольца. Они изготавливаются десятками миллионов штук. Увеличение ресурса и улучшение других показателей работы двигателя тесно связано с повышением физико-механических характеристик составляющих его деталей, прежде всего, гильзы цилиндра.

Большинство применяемых ныне чугунов для изготовления гильз двигателей – это низколегированные чугуны с перлитной структурой. При этом в качестве легирующих элементов наряду с традиционными добавками хрома, никеля, меди, ванадия в сплавах используется и молибден.

Согласно данным [1, 2], наличие в чугуне молибдена способствует измельчению и равномерности распределения графита, а также увеличению количества и дисперсности перлита в структуре чугуна. При этом повышаются его прочность (в 1,3–2,5 раза), ударная вязкость, теплостойкость, износостойкость и жаропрочность.

Известно, что при использовании для легирования чугуна только одного элемента не обеспечивается оптимальное сочетание технологических, прочностных и эксплуатационных характеристик, что особенно важно для отливок ответственного назначения (включая гильзы цилиндров и поршневые кольца ДВС). Лучшие результаты в повышении свойств отливок достигаются при комплексном легировании.

Наибольший практический интерес представляет использование комплексно-легированных чугунов при массовом производстве ответственных отливок. Это может быть обеспечено за счет использования в качестве носителей легирующих элементов дешевых и доступных материалов, в том числе и производственных отходов.

В настоящее время для легирования гильзового чугуна молибденом используются его ферросплавы, приобретаемые по импорту. Высокая стоимость этих ферросплавов приводит к существенному удорожанию литья, что является сдерживающим фактором расширения номенклатуры отливок. Анализ показывает, что в ряде смежных отраслей промышленности образуются отходы, содержащие в своем составе молибден.

Например, в электроламповой промышленности широко применяется технология спирального производства, включающая навивку вольфрамовой проволоки на молибденовый керн [3]. После обезжиривания и отжига спираль с керном подвергают травлению в смеси азотной и серной кислот с целью удаления керна. Образовавшийся после травления раствор ранее не утилизировался, но в последние годы на предприятиях Минэлектротехпрома реализована технология осаждения молибдена из растворов с помощью уротропина или аммиака молибденовых солей с последующей прокалкой осадка. В результате образуется концентрат молибденовый уротропиновый (КМУ), содержащий до 55% молибдена в виде оксида.

В химической и нефтехимической отраслях Республики Беларусь широко используются катализаторы – ускорители реакции, которые представляют собой многокомпонентные системы, в состав которых входят оксиды цветных металлов [4]. Состав катализаторов весьма разнообразен, например, молибденосодержащий катализатор содержит 12% оксида молибдена, 4% оксида кобальта, остальное оксид алюминия. Гранулометрический состав однороден, имеет форму цилиндров диаметром от 5 до 8 мм. В процессе эксплуатации активность катализатора снижается и в определенный срок он выгружается и отправляется на утилизацию.

Анализируя результаты ранее выполненных исследований по данному вопросу, необходимо отметить уже достигнутые успехи в практике экономного легирования чугуна и стали вторичными материалами и отходами, содержащими медь, никель, ванадий и другие элементы [4–6]. Например, применение медьсодержащих шлака и отработанных катализаторов взамен катодной меди позволило, не ухудшая качество сплава, существенно снизить его себестоимость. Аналогичные результаты были получены от использования никель- и хромсодержащих отходов при выплавке высокохромистых чугунов и жароупорной стали [4].

Как следует из представленного анализа, молибден в данных материалах находится в виде оксидов. Поэтому важное место в разрабатываемых технологиях легирования занимают реакции взаимодействия оксида молибдена с активными компонентами в процессе восстановительной плавки либо легирования через шлаковую фазу.

Одним из эффективных способов извлечения металлов из оксидной фазы является их восстановление в процессе получения ферросплавов и лигатур, а также непосредственно через шлаковую фазу в ходе совмещенного процесса плавки и легирования чугуна и стали.

Обобщенные результаты термодинамических расчетов, выполненных авторами, показали, что, например, для достижения полного восстановления молибдена косвенным методом необходимо обеспе-

чить в системе определенное количество газа CO. Установлено, что данным методом молибден восстановить проблематично, так как невозможно создать условия для получения равновесного состава газовой фазы, которая содержала бы 100% CO [7].

В металлургии широко используется процесс восстановления металлов твердым углеродом. С использованием методики, заимствованной в работе [6], проведены термодинамические расчеты процесса восстановления молибдена твердым углеродом. Установлено, что температура начала восстановления для данного металла достаточно высокая и составляет 1800 К, в то время как для никеля она намного ниже (700 К).

Одним из методов извлечения молибдена из соединения является металлотермическое восстановление. Расчеты показали, что термичность восстановительной смеси на основе оксида молибдена и алюминия достаточно высокая и составляет 4700 Дж/г. Поэтому при проведении данного процесса не требуется внешний подогрев смеси [8].

В ряде металлургических процессов имеет место взаимодействие между железоуглеродистым расплавом и жидким шлаком, содержащем в своем составе такие оксиды, как SiO_2 , CaO , FeO , MnO , Al_2O_3 , а также соединения легирующих элементов (Mo, Ti, Cr, Ni, Cu и др.). В процессе плавки чугуна и стали происходит восстановление легирующих элементов из шлаковой фазы за счет углерода, растворенного в жидком железе [4]. Выполненные термодинамические расчеты показали реальную возможность эффективного легирования железоуглеродистых сплавов железа молибденом из оксидной фазы и в зависимости от температуры процесса теоретическая степень восстановления данного элемента находится в пределах 80–97%.

Таким образом, рациональной технологией восстановления молибдена является внепечная алюминотермия при получении лигатур и легирование железоуглеродистых сплавов данным элементом через шлаковую фазу.

В лабораторных условиях по методике, описанной в работах [8, 9], проводили эксперименты по алюминотермическому восстановлению молибдена. В качестве основных компонентов смесей использовали отработанные катализаторы, молибденовый концентрат, а также порошки алюминия, железа и оксида кальция (рис. 1).

Расчетное количество компонентов загружали в ковш-реактор, который устанавливали под вентиляционным зонтом. Смесь поджигали специальным запалом и вели наблюдение за ходом процесса. После полного охлаждения тигель выбивали, а полученный слиток и шлак взвешивали.

Установлена взаимосвязь активности восстановительного процесса в зависимости от соотношения в составе смеси молибденсодержащих отходов. При этом добавка в состав восстановительной смеси отработанных молибденсодержащих катализаторов не превышала 20%. Наличие в данном материале значительного количества оксида алюминия приводило к снижению общей термичности смеси. Как результат, процесс восстановления протекал менее активно, а в отдельных случаях получить компактный слиток не представлялось возможным.

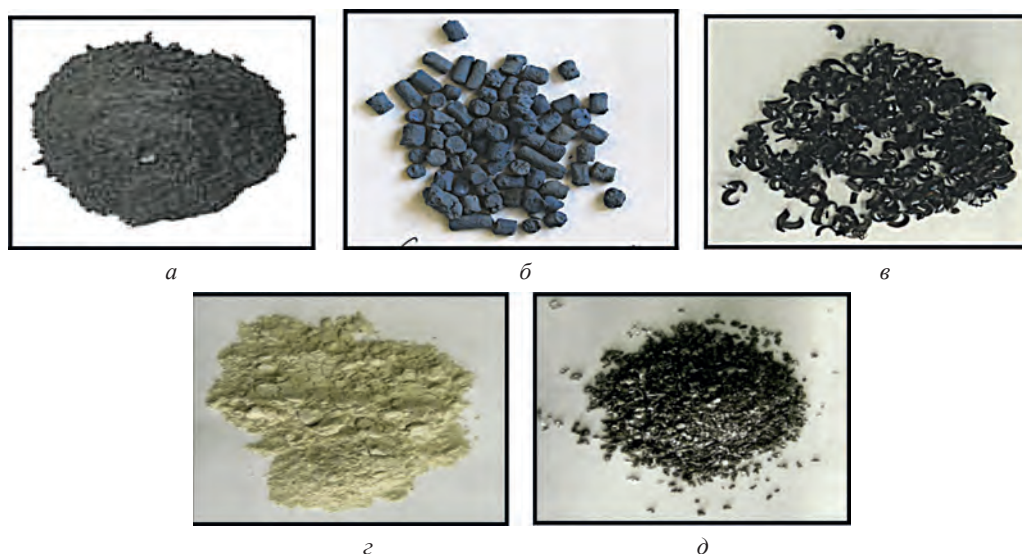


Рис. 1. Общий вид компонентов смеси: а – молибденовый концентрат; б – отработанные молибденсодержащие катализаторы; в – стальная стружка; г – оксид кальция; д – гранулированный алюминий



Рис. 2. Процесс восстановительной плавки: а – начало процесса; б – завершение процесса; в – слиток лигатуры

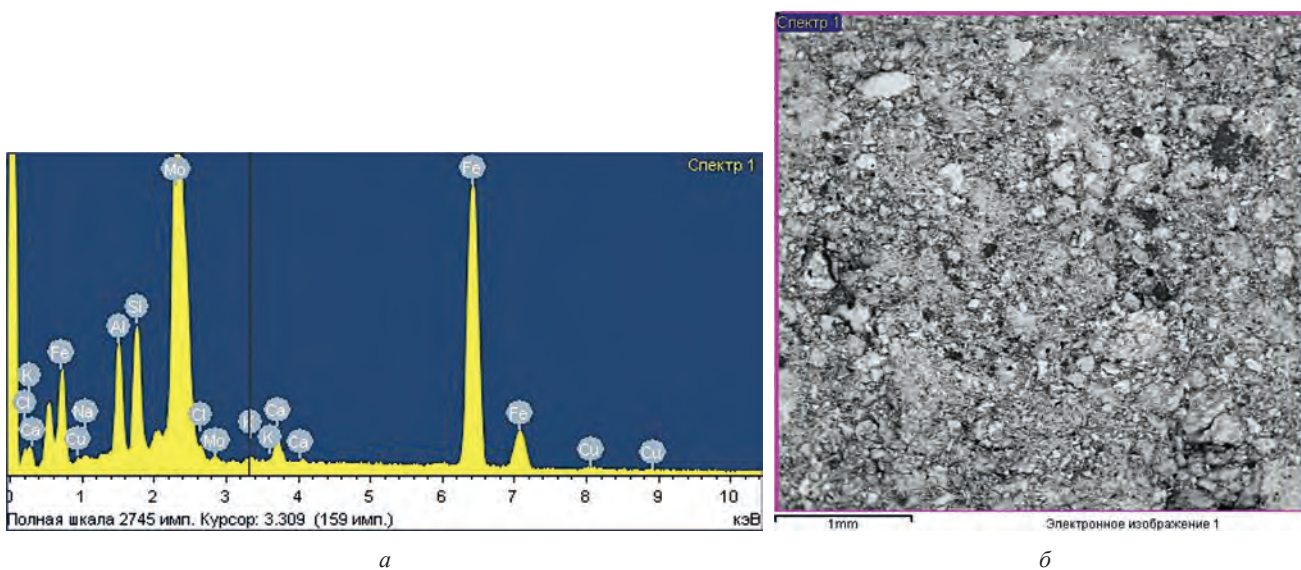


Рис. 3. Распределение элементов (а) в образце лигатуры (б)

При проведении дальнейших экспериментов в состав смеси вводили расчетное количество мелкой стальной стружки, молибденовый концентрат и небольшое количество катализаторов. С целью интенсификации процесса в смеси увеличили количество извести. В качестве восстановителя использовали гранулированный алюминий с размером фракций 1–3 мм. Наблюдения показали, что восстановительный процесс протекал активно без выбросов продуктов реакции за пределы ковша-реактора (рис. 2, а). При этом получен компактный слиток лигатуры с металлургическим выходом по молибдену 94% (рис. 2, в).

Проведены исследования химического состава образцов лигатуры и шлака, результаты которых представлены в табл. 1 и на рис. 3.

Таблица 1. Химический состав лигатуры

Спектр	Na	Al	Si	Cl	K	Ca	Fe	Cu	Mo	Итого
Спектр 1	0,33	4,91	4,75	0,38	0,22	1,22	40,95	0,84	46,40	100,00

Установлено, что концентрация молибдена в слитке лигатуры составляет порядка 46%, что соответствует расчетным значениям. Результаты химического анализа образца шлака от плавки лигатуры подтвердили высокую степень восстановления молибдена при использовании в составе смеси отходов в виде концентрата и катализаторов (рис. 4, табл. 2). При этом следует отметить достаточно низкую концентрацию молибдена в шлаке (0,1–0,5%), что свидетель-

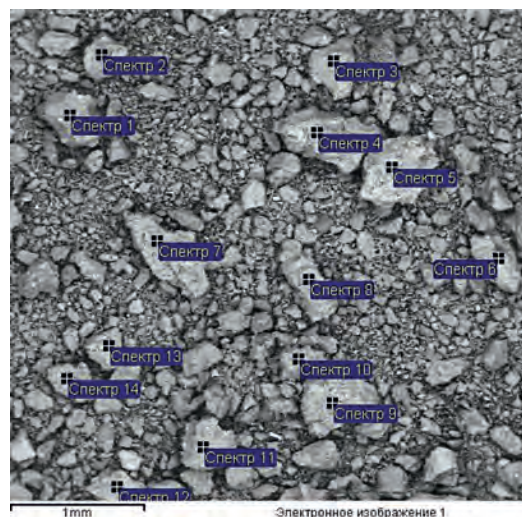


Рис. 4. Исследуемый образец шлака от плавки лигатуры

Таблица 2. Состав шлака в различных точках анализа

Название ...	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Cr	Fe	Cu	Zn	Mo
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 1	44.3	1.1	0.1	34.1	1.4	1.6	0.2	15.4		1.4			0.5
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 2	48.7	0.2		33.1	2.1	0.1	0.1	14.7		1.0			0.1
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 3	26.7	0.4	0.1	18.6	2.0	0.2	0.6	11.3		34.1		2.3	3.8
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 4	37.8	0.2	0.1	26.5	3.7	0.1	0.2	29.1		2.3			
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 5	38.6	0.2		28.6	4.3	0.1	0.1	26.4		1.7			
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 6	53.9	0.5	0.1	32.6	1.6	0.2	0.3	10.1		0.6			0.1
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 7	50.4	0.4	0.0	32.6	2.2	0.1		13.2		0.7			0.4
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 8	40.9	0.1	0.1	40.8	1.0	0.1		16.2		0.6			0.2
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 9	45.2	0.2	0.2	26.7	5.9	0.1	0.2	18.6	0.2	2.1	0.3		0.4
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 10	54.9	0.2	0.0	27.3	3.7	0.1	0.1	13.0		0.6			0.1
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 11	39.4	0.2	0.0	34.3	3.5	0.0	0.0	21.2		1.0			0.2
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 12	47.7	0.2	0.1	23.9	2.9	0.1	0.1	21.6		2.9			0.5
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 13	47.4	0.1	0.0	36.5	1.1	0.1		13.3		1.3			0.2
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 14	45.5	0.3	0.8	30.8	1.3	0.1	0.2	9.8		10.4	0.3		0.5

ствуется об эффективном отделении образующихся корольков лигатуры в процессе металлургического восстановления и формирования компактного легко отделяемого слитка.

С целью лабораторных и заводских испытаний изготовили опытные образцы молибденосодержащей лигатуры с 48–52% молибдена.

Испытание технологии легирования чугуна молибденом проводили в индукционной тигельной печи ИЧТ-2,5/1-С4. Расчетное количество лигатуры вводили в жидкий чугун после расплавления основной шихты. Химические и металлографические анализы показали, что полученные отливки гильз цилиндров соответствуют техническим требованиям по содержанию молибдена и структуре металлической основы легированного чугуна.

В табл. 3 приведены обобщенные результаты ранее проведенных экспериментальных исследований различных вариантов ввода КМУ при выплавке чугуна в электродуговых печах. Установлено, что максимальная степень восстановления молибдена обеспечивается при вводе концентрата в твердую металлозавалку. Ковшовое легирование также эффективно, но при этом степень восстановления молибдена несколько ниже.

Таблица 3. Варианты легирования чугуна молибденом

Вариант легирования	Количество КМУ, кг	Содержание молибдена в чугуне		Степень восстановления, %	Примечание
		расчетные	фактические		
Загрузка в ДСП вместе с шихтой	35	0,29	0,281	97	Поставщик КМУ
Загрузка на подину ДСП	35	0,29	0,275	95	Саранский ламповый завод
Загрузка на жидкую ванну ДСП	35	0,29	0,261	90	
Добавка в раздаточный ковш	35	0,29	0,243	84	
Добавка в разливочный ковш	1,5	0,25	0,166	66	

На Лидском литейно-механическом заводе проведены испытания технологии легирования молибденом за счет использования концентрата Брестского электролампового завода. Расчетное количество концентрата вводили на зеркало жидкого чугуна в индукционную печь ИЧТ-2,5/1-С4. Химический и металлографический анализы показали, что молибден восстановился на 65–70%. Отклонений по микроструктуре полученных отливок гильз цилиндров не наблюдалось.

Полученные результаты свидетельствуют, что по всем основным параметрам (химический состав, твердость, микроструктура) гильзы, полученные с использованием в шихте молибденосодержащего концентрата, не отличаются от гильз, изготовленных при использовании ферромолибдена.

Таким образом, проведенные теоретические и экспериментальные исследования показали реальную возможность получения методом внепечной металлургии молибденосодержащей лигатуры на основе вторичных материалов. Ее применение при выплавке легированных чугунов для отливок ответственного назначения позволяет не только отказаться от импорта ферросплавов, но и утилизировать отходы. Показана эффективность использования молибденового концентрата-отхода электролампового производства и отработанных катализаторов для различных вариантов легирования гильзового чугуна.

Литература

1. Волков А. Н. Влияние молибдена на свойства марганцовистого чугуна // Литейное производство. 1974. № 5. С. 46.
2. Ципин И. С., Черепов А. А., Фролов В. К. Повышение износостойкости деталей ЦПГ // Литейное производство. 1976. № 7. С. 40.
3. Денисов В. П. Производство электрических источников света. М.: Энергия, 1975. 488 с.
4. Лекакс С. Н., Мартынюк М. Н., Слуцкий А. Г. и др. Экономное легирование железоуглеродистых сплавов. Минск: Наука и техника, 1996. 173 с.
5. Трубицкий Р. Э., Слуцкий А. Г., Довнар Г. В. Экономное легирование гильзового чугуна медью // Литье и металлургия. 2010. № 4. С. 72–76.
6. Трубицкий Р. Э. Технология получения чугунных и алюминиевых отливок ДВС при использовании в шихте вторичного сырья. Автореф. ... дис. канд. техн. наук. Минск, 2014. 24 с.
7. Слуцкий А. Г., Калинин А. С., Шейнерт В. А., Шулга А. В. Особенности процесса восстановления молибдена при получении легирующих присадок // Металлургия: Республ. межвед. сб. науч. тр. В 2-х ч. Минск: БНТУ, 2013. Вып. 34. Ч. 1. С. 102–108.
8. Слуцкий А. Г., Калинин А. С., Шейнерт В. А. Исследование процесса получения молибденосодержащей лигатуры методом внепечной металлургии // Наука и техника. 2012. № 4. С. 13–17.
9. Слуцкий А. Г., Калинин А. С., Шейнерт В. А. Энергосберегающая технология получения лигатур на основе молибдена // Литье и металлургия. 2014. № 2. С. 91–94.

References

1. Volkov A. N. Vliyanie molibdena na svoystva margantsovistogo chuguna [Influence of molybdenum on properties of manganese cast iron]. *Liteinoe proizvodstvo – Foundry production*, 1974, no. 5, pp.46.
2. Tsipin I. S., Cherepov A. A., Frolov V. K. Povysheniye iznosostoykosti detalei CPG [Increase of wear resistance of CPG parts]. *Liteinoe proizvodstvo – Foundry production*, 1976, no. 7, pp. 40.
3. Denisov V. P. *Proizvodstvo elektricheskikh istochnikov sveta* [Production of light electro-technical sources]. Moscow, Energy Publ., 1975, 488 p.
4. Lekakh S. N., Martynjuk M. N., Slutsky A. G., etc. *Economnoje legirovaniye zhelezouglerodistykh splavov* [Economical alloying of ferrous alloys]. Minsk, Nauka i Technika Publ., 1996, 173 p.
5. Trubitsky R. E., Slutsky A. G., Dovernar G. V. Economnoje legirovaniye gil'zovogo chuguna med'ju [Economical alloying of sleeve cast iron with copper]. *Lit'e i metallurgiya – Foundry production and Metallurgy*, 2010, no. 4, pp. 72–76.
6. Trubitsky R. E. Tekhnologiya poluchenija chugunnykh i aljuminijevukh otlivok DVS pri ispol'zovanii v shikhte vtorichnogo syr'ja [Technology of production of EIC's cast iron and aluminium castings with usage of secondary materials in charge]. *Resume of Ph. D techn. sci. diss. (Ph. D)*, Minsk, 2014. 24 p.
7. Slutsky A. G., Kalinichenko A. S., Sheinert V. A., Shulga A. V. Osobennosti protsesssa vosstanovleniya molibdena pri poluchenii legirujushchihl prisadok [Peculiarities of molybdenum reduction process during manufacturing of alloying additions]. *Metallurgia – Metallurgy*, Minsk, BNTU Publ., 2013, no. 34, part 1, pp. 102–108.
8. Slutsky A. G., Kalinichenko A. S., Sheinert V. A. Issledovaniye protsesssa poluchenija molibdensoderzhashchei ligatury metodom vnepechnoi metallugii [Investigation of the process of molybdenum containing alloying alloy production by means of out-furnace metallurgy]. *Nauka i tekhnika – Science and Technique*, 2012, no. 4, pp. 13–17.
9. Slutsky A. G., Kalinichenko A. S., Sheinert V. A. Energosberegajushchaja tehnologiya poluchenija ligature na osnove molibdena [Energy saving technology for production of molybdenum based alloying alloys]. *Lit'e i metallurgiya – Foundry production and Metallurgy*, 2014, no. 2 pp. 91–94.

Сведения об авторах

Калининченко Александр Сергеевич, д-р техн. наук, e-mail: akalinichenko@bntu.by, Слуцкий Анатолий Григорьевич, канд. техн. наук, Шейнерт Виктор Александрович, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь, пр. Независимости, 65, 220013, Трубицкий Роман Эдуардович, канд. техн. наук, ОАО «Лидский литейно-механический завод», Беларусь, г. Лида, Гродненская обл., ул. Качана, 4.

Information about the authors

Kalinichenko Aleksandr, Doctor of Technical Sciences, e-mail: akalinichenko@bntu.by, Slutsky Anatoliy, Candidate of Technical Sciences, Sheinert Victor, Belarusian National Technical University, Nezavisimosti Ave., 65, 220013, Minsk, Belarus, Trubitsky Roman, Candidate of Technical Sciences, JSC «Lida Foundry-Mechanical Plant», Lida, Grodno region, Kachana Str., 4, Belarus.