



The variant of graphitizing modification of gray cast irons by means of application of non-classic methods of processing, when unusable for regeneration high-polymeric compounds are uses as additives.

There is noted the improvement of the cast iron structure: form of graphite impurities is varying from PGd 180 up to PGD 45, the character of graphite impurities from PGr up to PGr 3, perlitization of metallic base is observed.

А. И. ГАРОСТ, Белорусский государственный технологический университет

УДК [628.39:678]:621.745.55

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ СЕРЫХ ЧУГУНОВ ПУТЕМ ГРАФИТИЗИРУЮЩЕГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ОТХОДАМИ ВЫСОКОПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Современное машиностроение предъявляет все более высокие требования к литейным сплавам, среди которых особое место занимает чугун как самый распространенный и дешевый конструкционный материал. Интерес к чугуну как к конструкционному материалу значительно вырос в связи с развитием практики его модифицирования, в том числе графитизирующего, сфероидизирующего, деглубуляризирующего, стабилизирующего.

Общим для всего многообразия процесса модифицирования чугуна является то, что это явление заключается в изменении степени дисперсности и морфологии фазовых составляющих чугуна в результате введения в его расплав небольших количеств активных добавок. Соответственно фазовым и структурным превращениям существенно изменяются механические, технологические и служебные свойства материала. Нужно отметить, что характеристики чугуна во многом зависят также от микросостава сплава, связанного с особенностями его производства, условиями выплавки, раскисления, модифицирования и микролегирования [1].

При этом под микросоставом чугуна понимается не только содержание в нем серы и фосфора, но и ряда других элементов – примесей, случайно или преднамеренно введенных в расплав в процессе его раскисления, модифицирования или микролегирования, а также состав и морфология образованных ими химических ассоциаций (неметаллических включений и других “вторичных” фаз). Именно микросостав сплава определяет степень его чистоты, часто существенно влияя на характер кристаллизации, форму графита в чугуне, состав и строение границ зерен и приграничных зон, вид излома, обрабатываемость резанием, коррозионную стойкость, склонность к хрупкому разрушению.

Известно множество 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.

Дальнейшее повышение качества 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 стать непригодные к регенерации высокополимерные соединения, в которых углерод находится как в химически связанном, так и в структурно свободном состоянии.

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%.

Только в странах СНГ на 18 заводах выпускается около 70 млн. шт. 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 г. находилось около 400 тыс. т автомобильных шин, причем ежегодное прибавление составляет около 60 тыс. т.

Совсем не пригодны для изготовления регенерата резиновые изделия, подвергавшиеся сильному старению, особенно под действием солнечных лучей и атмосферных условий, т. е. затвердевшие, хрупкие. Нерационально подвергать регенерации также резиновые изделия, содержащие много текстиля и мало резины. Каждая покрышка – это 26% карбона, 12,5% металла и свыше 50% резины.

В то же время по своему химическому составу резина может стать перспективной добавкой при выплавке черных металлов (сталей и чугунов) и

явиться эффективным заменителем дорогостоящих легирующих и шлакообразующих добавок. 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 проводили 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.

Плавки проводили 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. Исходная масса загрузки составляла 31,25 кг, конечная несколько колебалась в зависимости от способа ввода модификатора. Для исключения влияния непостоянства состава исходного чугуна применяли порционную заливку образцов и соответствующее увеличение количества введенной присадки.

Таблица 1. Результаты исследований по вводу резиносодержащих отходов в серый чугун (масса расплавленного чугуна 31,25 кг)

Номер плавки	Исходный химический состав чугуна до ввода добавок высокополимерных соединений, мас. %	Масса введенной добавки высокополимерного соединения, г	Масса введенных элементов, г	Химический состав чугуна после ввода добавок высокополимерных соединений, мас. %
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 ₂ – 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 ₂ – 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

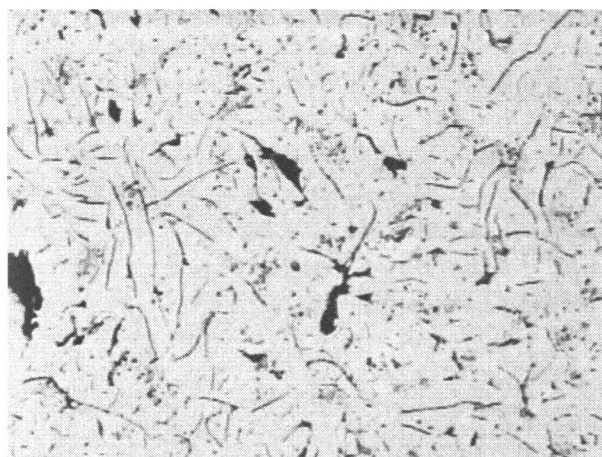
Структуру полученного чугуна исследовали в соответствии с ГОСТ 3443-87. При определении графита оценке подлежат форма, распределение, размеры и количество включений, при определении металлической основы – вид структуры, форма перлита, количество перлита и феррита, дисперсность перлита.

Исследование графита проводили на нетравленных шлифах, а металлической основы – на шлифах после травления (рис. 1–3). Для травления поверхности шлифа применяли реактив следующего состава: 4 мл HNO_3 (плотность 1,4 г/см³) и 96 мл этилового спирта.

Для определения структуры чугуна шлифы просматривали под микроскопом при следующих увеличениях: общего представления о структуре – от 10 до 200 раз; формы, характера распределения, размеров включений и количества графита – в 100 раз; типа металлической основы – в 500 раз; количества перлита и феррита – в 100 раз; дисперсности пластинчатого перлита – в 500 раз.

Оценку структуры чугуна в соответствии с ГОСТ 3443-87 производили визуально сопоставлением структуры, видимой в микроскопе, со структурой соответствующей шкалы.

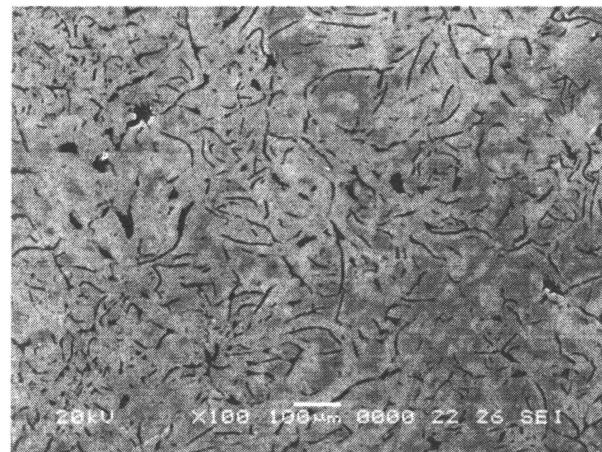
Результаты металлографического анализа (табл. 2) показывают, что отходы высокополимерных соединений являются эффективным модификатором чугуна. Так, форма включений графита изменяется от пластинчатой прямолинейной ПГФ1 (исходный чугун) до пластинчатой завихренной (плавка 4), длина графитных включений 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 от 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 от 70% (исходная плавка) до 85% (плавки 2, 4) после ввода отходов высокополимерных соединений, т.е. от П70 (Фе30) до П85 (Фе15).



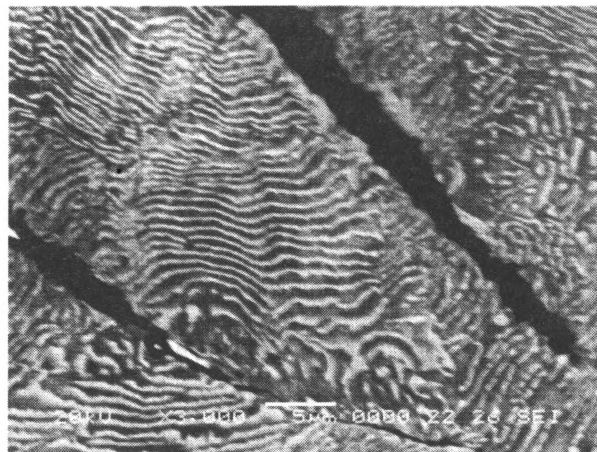
a



б



в



г

Рис. 1. Структура исходных чугунов: металлографические исследования (*a*, *б*); исследования методом сканирующей электронной микроскопии (*в*, *г*); *a* – нетравленный. $\times 100$; *б* – травленный. $\times 500$; *в* – травленный. $\times 100$; *г* – травленный. $\times 3000$

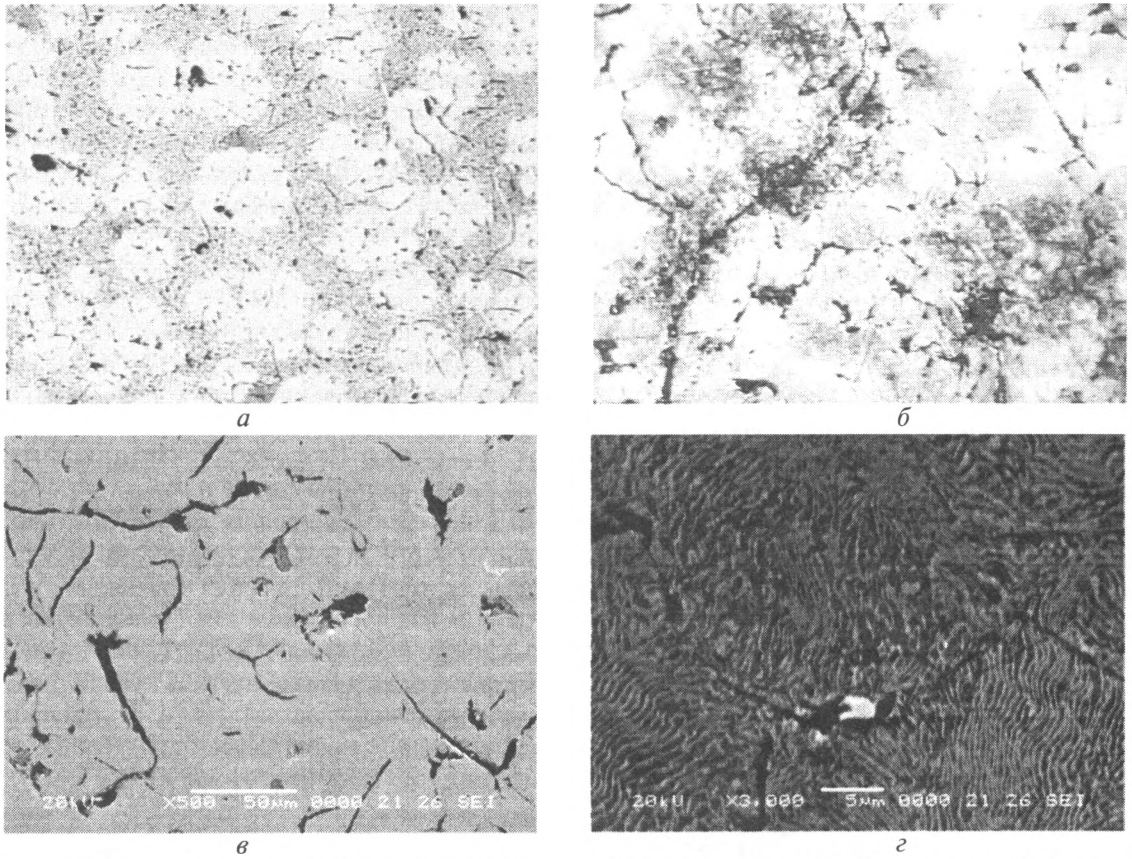


Рис. 2. Структура чугуна после ввода 920 г модификатора (плавка 2): металлографические исследования (*а*, *б*); исследования методом сканирующей электронной микроскопии (*в*, *г*); *а* – нетравленный. $\times 100$; *б* – травленный. $\times 500$; *в* – нетравленный. $\times 500$; *г* – травленный. $\times 3000$

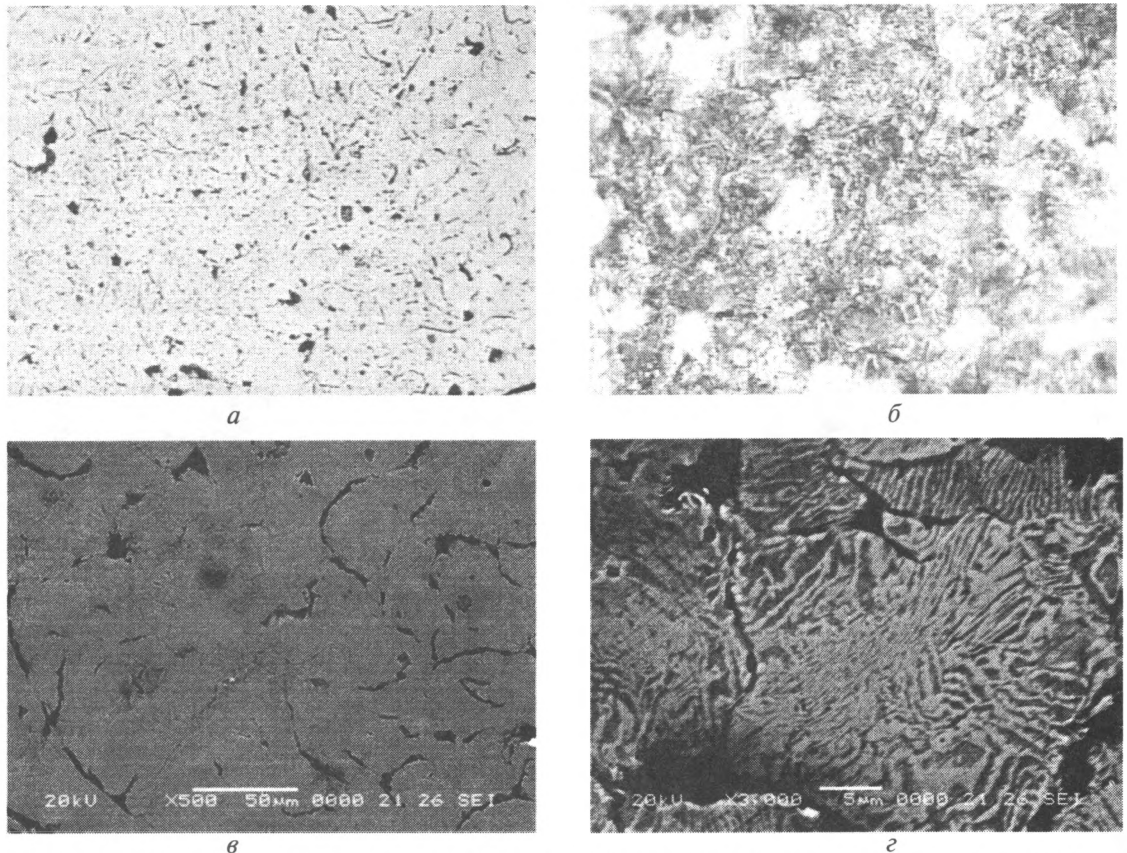


Рис. 3. Структура чугуна после ввода 1660 г модификатора (плавка 4): металлографические исследования (*а*, *б*); исследования методом сканирующей электронной микроскопии (*в*, *г*); *а* – нетравленный, $\times 100$; *б* – травленный, $\times 500$; *в* – нетравленный, $\times 500$; *г* – травленный, $\times 3000$

Таблица 2. Результаты исследований структуры чугуна, который модифицировали отходами резинотехнических изделий

Номер плавки	Форма включений графита	Длина включений графита	Распределение включений графита	Количество включений графита	Тип структуры металлической основы	Дисперсность перлита	Количество перлита и феррита
Исходный состав	Пластинчатая прямолинейная ПГф1	ПГд180 (есть места ПГд45)	ПГр1	ПГ10	Пт1 Ф	Пд0.5 Пд1.0	П70 (Фе30)
2	Ближе к пластинчатой завихренной ПГф2	ПГд90 ПГд45	ПГр3	ПГ6	Пт1 Ф	Пд0.5 Пд0,3	П85 (Фе15)
4	Пластинчатая завихренная ПГф2	ПГд45	ПГр2 ПГр3	ПГ4 ПГ6	Пт1 Ф	Пд0.5 Пд0,3	П85 (Фе15)

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 IEOL, Япония) с системой электронно-зондового энергодисперсионного рентгеновского анализа. Структуру сплавов фиксировали с помощью детектора вторичных электронов (рис. 1–3).

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, феррита, неметаллических сульфидных включений, а также более крупных графитоподобных включений темного цвета (рис. 4). Обобщенные результаты анализов приведены в табл. 3. Необходимо отметить, что результаты анализа могут быть в определенной степени искажены влиянием соседних фаз или недостаточной толщиной исследуемой фазы.

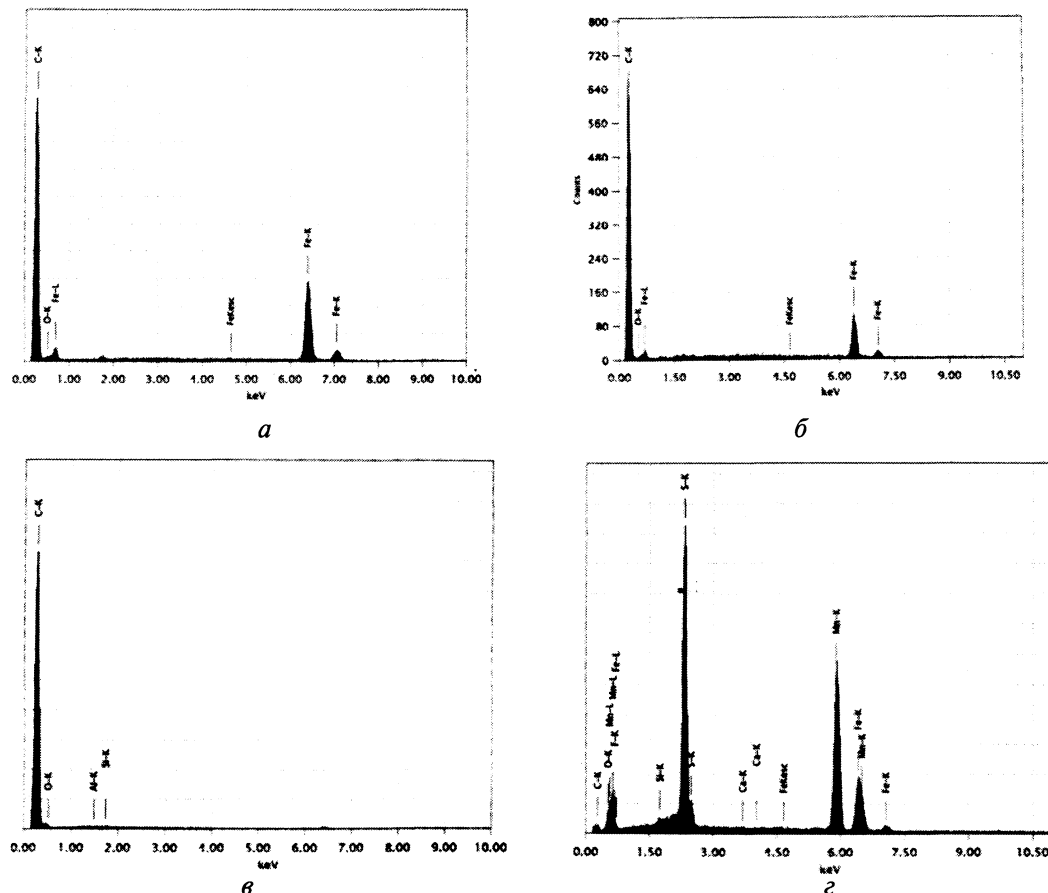
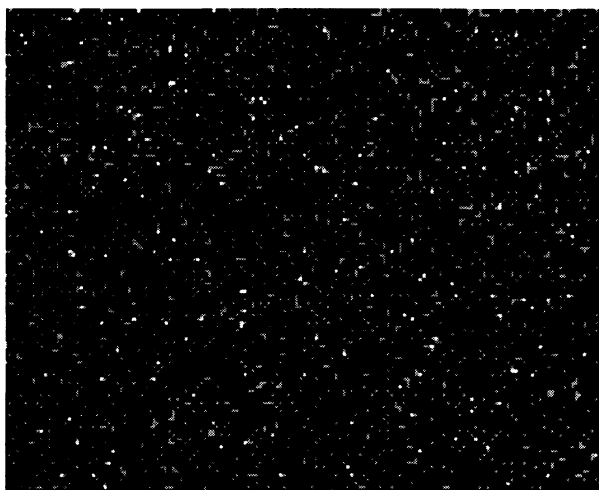


Рис. 4. Рентгенограммы микросостава фаз, полученные методом электронно-зондового EDX анализа на детекторе IED 2201: а – пластинок графита исходного чугуна; б – пластинок графита в чугуне плавки 4; в – крупных графитных включений исходного чугуна; z – сульфидных включений чугуна плавки 4

Исследовали также распределение элементов (картографирование) с использованием детектора IED 2201 (IEd). Так, если в исходном чугуна 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 (рис. 5). Более электроотрицательные металлы, чем железо (например Ca), замещают его в цементите, 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 о.ц.к. α -, δ -растворы и расправы 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. 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.

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



500µm Ca

Рис. 5. Распределение кальция в модифицированном чугуна плавки 4, полученное картографированием с использованием детектора IED 2201 (IEd)

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 указывают микросостав образующихся фаз (табл. 3), а также перлитизация металлической основы (см. табл. 2).

Проведенные исследования указывают на эффективность ввода отходов высокополимерных соединений (например, в виде изношенных авто-

Таблица 3. Микросостав феррита, неметаллических включений и вторичных фаз исследуемых чугунов

Номер плавки	Исследуемая фаза	Химический состав, мас. %							
		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

мобильных 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 позволяет успешно решать и другие металлургические задачи, обеспечивая получение высококачественных сплавов.

Литература

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.