

**А.И. Гарост**

**СОЗДАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ЛЕГИРОВАНИЯ,  
МОДИФИЦИРОВАНИЯ И УПРОЧНЕНИЯ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ  
ПРОМЫШЛЕННЫМИ ОТХОДАМИ И ПОЛУПРОДУКТАМИ СМЕЖНЫХ  
ПРОИЗВОДСТВ**

*Важным направлением в экономии металлов, используемых в составе легирующих и модифицирующих присадок, при выплавке легированных сплавов является извлечение их из отходов и полупродуктов смежных производств. При реализации технологии в качестве восстановителей используются нетрадиционные для металлургического передела материалы, а именно: углеродсодержащие органические высокомолекулярные полимерные материалы (ВМС) синтетического происхождения, в том числе биологически поврежденные, и подвергнутые старению и непригодные для переработки материалы из пластических масс, а также непригодных к регенерации эластомеры.*

*Ключевые слова: металлы, присадки, сплавы, отходы, полупроводники.*

*Табл. 3. Літ. 2.*

**А.І. Гарост**

**СТВОРЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ОСНОВ ТЕХНОЛОГІЇ ЛЕГУВАННЯ,  
МОДИФІКУВАННЯ І ЗМІЦНЕННЯ ЗАЛІЗОВУГЛЕЦЕВИХ СПЛАВІВ ПРОМИСЛОВИХ  
ВІДХОДІВ І НАПІВПРОДУКТУ СУМІЖНИХ ВИРОБНИЦТВ**

*Важливим напрямком в економії металів, що використовуються в складі легуючих і модифікуючих присадок, при виплавці легуваних сплавів є витяг їх з відходів та напівпродуктів суміжних виробництв. При реалізації технології як відновників використовуються нетрадиційні для металургійного переделу матеріали, а саме: вуглецеві органічні високомолекулярні полімерні матеріали (ВМС) синтетичного походження, в тому числі біологічно пошкоджені і піддані старінню та непридатні для переробки матеріали з пластичних мас, а також непридатних до регенерації еластомери.*

*Ключові слова: метали, присадки, сплави, відходи, напівпровідники.*

**A.I. Garost**

**CREATING PHYSICOCHEMICAL BASES DOPING TECHNOLOGY, MODIFICATION  
AND STRENGTHENING IRON ALLOYS AND SEMI-INDUSTRIAL WASTE RELATED  
INDUSTRIES**

*An important direction in the economy of metals, which are used in the composition of alloying and modified additives, in the smelting of doped alloys is the extraction them from waste and semiproducts of related industries. Non-traditional for metallurgical conversion materials, such as carbon-containing organic high molecular polymers synthetic origin (HMS), including biologically damaged, subjected to age and unsuitable plastic materials for recycling, and also unsuitable elastomers for regeneration, are used as reducing agents for technology implementing.*

*Keywords: metals, additives, alloys, waste semiconductors.*

**Постановка задачі.** Современный научно-технический прогресс неразрывно связан с созданием эффективных энерго- и ресурсосберегающих технологий, обеспечивающих комплексное использование сырья, материалов и снижение вредного воздействия на окружающую природную среду. Применение техногенных отходов и полупродуктов смежных производств как наиболее дешевых и доступных добавок может в значительной степени изменить технологию получения высококачественных железоуглеродистых сплавов на всех стадиях металлургического передела, в том числе на стадии доводки расплавов и термического упрочнения изделий.

В настоящее время наука располагает данными о практической возможности обеспечения требуемых характеристик литейных сплавов путем управления процессами формирования неметаллических включений с уточнением механизма образования тех или иных соединений, как на стадии кристаллизации, так и при последующих переделах металла. В этом случае необходимо учитывать, что сплавы помимо, специально вводимых присадок, включают более десяти контролируемых и неконтролируемых примесей. Регулирование макро- и микросостава сопровождается взаимодействием вводимых и специально не вводимых добавок с отдельными элементами кристаллизующегося вещества. Механизм данных процессов до сих пор не ясен, при этом для дальнейшего развития практики модифицирования и микролегирования важную информацию принесет детальное изучение макро- и микросостава и природы неметаллических включений, в том числе состава и морфологии, и их роли и особенностей превращений на всех стадиях формирования элементов структуры.

Основная трудность в установлении общих закономерностей модифицирования, эффективности и характера влияния модифицирующих добавок состоит в том, что механизм их воздействия в значительной мере проявляется не непосредственно, а через образуемые этими элементами химические соединения и структурные формирования, кристаллоструктурные и физико-химические свойства которых кардинально отличаются от соответствующих характеристик образующих их элементов. В большинстве случаев состав и морфология образующихся химических ассоциаций (неметаллических включений и других "вторичных" фаз) глубоко не исследовались. В связи с этим отсутствует однозначное объяснение процессов при модифицировании и микролегировании.

Анализ существующих технологических процессов микролегирования и модифицирования указывает на отсутствие сведений об их механизме и кинетике при нетрадиционных подходах к доводке металлов, предусматривающих создание технологий ориентированных на использование промышленных отходов и полупродуктов смежных с машиностроением производств, способствующих одновременно экономии материальных и энергетических ресурсов, снижению вредных выбросов и повышению качественных характеристик сплавов.

Источники научно-технической и патентной литературы, а также опыт промышленного производства позволяет рассматривать методы наиболее перспективные с точки зрения комплексного использования новых компонентов металлургического сырья, находящегося преимущественно в виде оксидов (окалина, ржавчина, шлифовочные отходы, отходы футеровочных материалов и т.д.). Одновременно к таким отходам, представляющим интерес при модифицировании и микролегировании чугуна, относятся отработанные катализаторы химической, нефтехимической, промышленности по производству минеральных удобрений, в которых наряду с носителями типа  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$  присутствуют оксиды никеля, молибдена, кобальта, меди, хрома и вольфрама в количествах от 2–10% до 50%. Значительные объемы оксидов в качестве сырья используются в стекольной промышленности (оксиды титана, циркон и др.).

При использовании известных восстановителей (углерода, в виде коксовой и графитной пыли, порошкового древесного угля) не обеспечивается достаточная степень извлечения металлов. Требуется создание нетрадиционных методов обработки расплавов, обеспечивающих эффективную переработку материалов, содержащих элементы с более высоким сродством к кислороду.

Идея реализации технологии легирования через шлаковую фазу при производстве железоуглеродистых сплавов не получила широкого развития из-за отсутствия эффективных восстановителей и недостаточной реакционной способности углерода и кремния к ряду оксидов, к тому же уровень усвоения легирующих элементов из шлака контролируется реакцией легирующих элементов с оксидами железа.

Предложенные способы использования отходов в большинстве своем в промышленном масштабе не реализованы. Объясняется это тем, что в условиях реальной открытой по кислороду плавки чугуна в большинстве чугуноплавильных агрегатов столь полно реакции восстановления протекать не могут, и общий уровень усвоения контролируется реакцией легирующих элементов с оксидами железа, находящимися в шлаке. Следовательно, при вводе оксида легирующего элемента в шлак он восстанавливается в зависимости от температуры процесса и состава чугуна преимущественно кремнием, либо углеродом до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие восстановленного легирующего элемента по реакции с оксидами железа.

В то же время анализ известных способов показал, что дальнейшее повышение качества сталей и 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 [1, 2]. Использование в качестве легирующих и модифицирующих присадок металлосодержащих химических соединений совместно с углеродсодержащими органическими высокомолекулярными полимерными материалами синтетического происхождения, в том числе биологически поврежденными и подвергнутыми старению и непригодными для переработки материалами из пластических масс, а также непригодными к регенерации эластомерами, которые при пиролизе образуют в расплаве атомарные водород и углерод ( $H^+$ ,  $C^{4+}$ ), способствует эффективному восстановлению металлов. Техногенные отходы полимерных материалов в огромных количествах накапливаются на свалках

и наносят значительный экологический вред природе. Так, например, масса не переработанных автомобильных шин на свалках Республики Беларусь составляет 600 тыс. т, причем ежегодное прибавление составляет около 60 тыс. т.

Значительная часть изделий из углеродсодержащих органических высокомолекулярных полимерных материалов содержит текстильные или металлические армирующие материалы. В качестве примера можно привести современную автомобильную шину, в которой текстильные материалы (корд) составляют 15–35% массы.

Такие материалы при использовании их в качестве легирующих и модифицирующих присадок должны перерабатываться без предварительной подготовки, а именно без выделения отдельных составляющих (текстильных или металлических армирующих материалов).

Использование таких сильных восстановителей, как атомарный водород и углерод ( $H^+$ ,  $C^{4+}$ ) может решить проблему по замене дорогостоящих лигатур при легировании и модифицировании железоуглеродистых сплавов путем реализации технологии прямого легирования на новом уровне. В этом случае плавление промышленных отходов и восстановление металлов, происходящих путем синхронизации плавления исходных компонентов реакции (оксидов металлов, в т. ч. промышленной окалины и шлифовочных отходов) и самого процесса восстановления в объеме расплава продуктами пиролиза органических материалов, должно достигаться строгими технологическими приемами с использованием пакетированных (брикетированных) материалов заданной фракции.

**Использование отходов и полупродуктов смежных производств в качестве модифицирующих и легирующих добавок.** Выполнены широкие экспериментальные исследования механизмов структурообразования на стадиях кристаллизации и при последующих переделах железоуглеродистых сплавов при реализации новых технологических процессов, предусматривающих прямое легирование металлическими элементами из оксидов. При реализации технологии в качестве восстановителей используются нетрадиционные для металлургического передела материалы, а именно: углеродсодержащие органические высокомолекулярные полимерные материалы синтетического происхождения, в том числе биологически поврежденные и подвергнутые старению и непригодные для переработки материалы из пластических масс, а также непригодных к регенерации эластомеры. В частности, изношенные резинотехнические изделия можно рассматривать как вторичное сырье. При их переработке появляется возможность сэкономить большое количество дорогих и дефицитных материалов (автомобильная покрышка – это 26 процентов карбона, 12,5 процента металла и свыше 50 процентов резины), что имеет важное народнохозяйственное значение.

Ввиду значительных ресурсов и эффективного влияния на структуру и свойства чугунов особого внимания заслуживают магний-, титан- и ванадийсодержащие полупродукты и отходы.

*Обессеривание чугуна магнием восстановленным из магнезита.* Магний эффективно восстанавливается из магнезита продуктами пиролиза высокомолекулярных соединений (ВМС) и вступает во взаимодействие с элементами расплава. Введение добавки обеспечивает эффективную десульфурацию чугуна (ввод 12% магнезита и 4,3% не подлежащего регенерации высокополимерного соединения снижает концентрацию серы в чугуне с 0,107% до 0,057%) без значительных выбросов в атмосферу, которые присутствуют при реализации известных методов десульфурации.

При исследовании микросостава, модифицированного магнезитом и ВМС чугуна обнаружено присутствие глобуляризатора (растворенного магния) в графите, что подтверждает положение, по которому для стабильного получения включений шаровидного графита требуется не только глубокое рафинирование расплава, но и внедрение атомов глобуляризатора в графит для увеличения сил связи между его слоями. Кристаллы сульфида марганца расположены внутри эвтектических зерен.

Кроме того, ввод добавок приводит к образованию магнийсодержащих титанованадиевых карбидов, формирующихся в расплаве за счет химического взаимодействия модифицирующих и микролегирующих добавок с отдельными элементами кристаллизующегося вещества. Такие тугоплавкие соединения, относящиеся к инокуляторам, выполняют роль готовых кристаллов затвердевающей фазы. Одновременно на магнийсодержащих титанованадиевых карбидах могут кристаллизоваться сульфиды марганца.

Отмечено высокое содержание углерода в шлаке (39,81%), что связано с низкой реакционной способностью структурно свободного углерода, находящегося в резинотехнических изделиях в виде сажи.

*Прямое легирование чугуна титаном.* Перспективным является использование в чугунном литье титана. Наиболее эффективно проявляется влияние титана на свойства чугуна при добавке относительно небольших его количеств (от 0,1 до 0,4% и даже меньше). Установлено, что в этих пределах содержания в чугуне титан оказывает графитизирующее действие. Однако присадка титана измельчает графит и способствует более равномерному его распределению. В этом отношении титан действует значительно сильнее, чем другие легирующие добавки. Графит получается в виде тонких пластинок или в виде мелких завихрений псевдоэвтектического типа. Форма графита, получаемая в титанистых чугунах, объясняется раскисляющим действием титана. Образующиеся оксиды титана могут быть зародышами для образования графита. Естественно, что подобное действие титана на чугун способствует повышению его стойкости при высокой температуре.

К наиболее эффективным вариантам введения титана в расплав можно отнести способ прямого легирования из оксидов. В присутствии эффективных восстановителей при модифицировании и микролегировании может применяться комплексная добавка  $TiO_2$  – высокомолекулярный полимерный материал.

Масса вводимой добавки  $TiO_2$  в разных плавках изменялась в пределах 2,72 – 8,18% (таблица 1). Соотношение в брикете оксида титана и высокомолекулярного соединения  $m_{окс}/m_{ВМС}$  поддерживалось постоянным и составляло 3,75. Усвоение титана из оксида расплавом чугуна колеблется от 2,2% до 7,9%, при этом увеличение добавки  $TiO_2$  выше 5,45 % мас. не способствует повышению концентрации титана в расплаве. Относительно невысокие показатели восстановления связаны не с низкой восстановительной способностью в первую очередь атомарного водорода, образующегося в процессе пиролиза каучуков в расплаве, а с повышенным угаром восстановленного титана. Это объясняется относительной длительностью плавления блоков (около 10 мин), содержащих оксиды титана и высокомолекулярные соединения.

Сплав исходного состава с 0,034% Ti имеет структуру с феррито-перлитной основой и пластинчатым графитом. Перлит как бы окружает пластинки графита. Остальная часть основы составляет феррит, в центре которого образуется цементит. В структуре имеются также отдельные мелкие включения карбидов. Обнаруживаемые микроскопическим анализом карбидные включения относятся (по результатам сканирующей электронной микроскопии) к карбидам железа с растворенной медью.

В результате прямого восстановления оксидов получены сплавы (таблица 1) с содержанием 0,070% Ti (введено 2,72 %  $TiO_2$ ), и 0,293% Ti (введено 5,45%  $TiO_2$ ).

**Таблица 1. Технологические особенности восстановления титана из оксидов при прямом легировании чугуна**

Массовая доля вводимой добавки $TiO_2$ , % масс.	Состав блока ( $TiO_2$ + высокомолекулярное соединение (ВМС))	Соотношение $m_{окс}/m_{ВМС}$	Введено металлического Ti (из $TiO_2$ ), г	Введено водорода из ВМС, г	Введено углерода из ВМС, г	Усвоено металла из оксида (находится в составе чугуна), г	Усвоено металла, %	Количество металла, которое могло бы быть восстановлено водородом, г
2,72	600 г $TiO_2$ ; 160г ВМС	3,75	360	28,32	С (атом.)- 57,12; С (сажа)- 60,32	7,92	2,2	679,68
5,45	1200 г $TiO_2$ ; 320г ВМС	3,75	720	56,64	С (атом.)- 114,24; С (сажа)- 120,62	56,98	7,9	1359,36
8,18	1800 г $TiO_2$ ; 480г ВМС	3,75	1080	84,96	С (атом.)- 171,36; С (сажа)- 180,94	56,32	5,2	2039,04

С повышением содержания восстановленного титана до 0,293% структура чугуна имеет тот же вид, но количество перлита увеличивается. Это феррито-перлитный чугун, в котором увеличивается количество специальных карбидов (TiC). Просматриваются они хуже, т.к. завуалированы перлитом. В центре ферритных зерен выделяется цементит. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии чугуна с 0,293% Ti (введено 5,45% TiO<sub>2</sub>) обнаруживают более значительное количество выделений карбидов титана.

Ведение титана из оксидов обеспечивает рост как твердости чугуна с НВ 1970 МПа (модифицирование не проводилось) до НВ 2550 МПа (введено 0,293% Ti). Одновременно повышаются и прочностные характеристики чугуна с  $\sigma_B$  149,0 МПа (не модифицированный чугун) до  $\sigma_B$  178,0 МПа (введено 0,293% Ti).

В отличие от известных методов модифицирования чугуна титаном из ферротитана, когда модифицирующий эффект объясняется раскисляющим действием титана, при прямом легировании и присутствии такого сильного восстановителя как атомарный углерод решающее модифицирующее действие оказывают карбидные включения.

*Прямое легирование чугуна ванадием.* Известно, что ванадиевые чугуны обладают исключительно высокой стойкостью в условиях трения. Износостойкость их в 2 – 7 раз выше стали ШХ15, закаленной и отпущенной на HRC 61, и практически равна стойкости быстрорежущей стали P18 с твердостью HRC 66. Из-за дефицитности и дороговизны феррованадия необходимо разрабатывать методы выплавки ванадиевых чугунов с использованием ванадийсодержащих отходов, в том числе оксидов ванадия.

Один из вариантов ввода ванадия в расплав может быть прямое легирование, при котором в качестве восстановителя используется атомарный водород, являющийся продуктом пиролиза высокополимерных соединений в расплаве. В данном случае для легирования чугуна ванадием используется комплексная добавка (в виде брикетов) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – высокомолекулярный полимерный материал (таблица 2). Исследования химического состава полученных чугунов (таблица 3) указывают на эффективность технологии прямого легирования расплава. Усвоение ванадия из оксида расплавом чугуна колеблется от 15,10% до 22,25%.

Структура сплава с 0,326% V аналогична предыдущему исходному сплаву – феррито-перлитная матрица с пластинчатым графитом. В матрице выделяются специальные карбиды. В больших ферритных зернах образуется цементит. Таких включений больше, чем в исходном сплаве.

Таблица 2. Технологические особенности восстановления ванадия из оксидов при прямом легировании чугуна

Массовая доля вводимой добавки V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , % масс.	Состав блока (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + высокомолекулярное соединение (ВМС))	Соотношение $m_{\text{окс}}/m_{\text{ВМС}}$	Введено металл. V (с оксидом V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), г	Введено водород из ВМС, г	Введено углерода из ВМС, г	Усвоено металла (находится в составе чугуна), г	Усвоение металла, %	Количество V, которое могло бы быть восстановлено водородом, г
3,60	800 г V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; 250 г ВМС	3,200	448,35	44,25	С (атом.)- 89,25; С (сажа)- 76,93	67,76	15,10	451,350
6,36	1400 г V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; 477 г ВМС	2,935	784,56	84,42	С (атом.)- 170,29; С (сажа)- 146,77	170,28	21,70	861,084
9,09	2000 г V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; 677 г ВМС	2,954	1208	119,83	С (атом.)- 241,69; С (сажа)- 208,31	268,84	22,25	1222,266

Таблиця 3. Хімічний склад і механічні характеристики чугуна легированного ванадієм із оксидів

Масова доля вводи- мо й добавки V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , % мас.	Компонентний склад, % мас.												Механіч- ес- кі характерсти- ки	
	C	Si	Mn	P	S	Ti	Cr	Ni	Mo	Cu	V	W	НВ, МПа	σ <sub>В</sub> , МПа
Не вводи- ла сь	3,1 5	1,7 3	0,28 9	0,32 8	0,11 4	0,28 4	0,09 5	0,05 2	<0,00 1	0,08 8	0,01 8	0,03 2	2690	1160
3,60	3,2 0	2,3 2	0,40 5	0,27 2	0,10 9	0,05 4	0,08 3	0,08 3	<0,00 1	0,09 9	0,32 6	0,03 1	2690	1880
6,36	2,9 0	1,8 2	0,31 5	0,31 5	0,09 5	0,03 8	0,09 7	0,09 2	0,003	0,21 4	0,79 2	0,04 8		
9,09	3,2 7	1,4 0	0,24 3	0,14 0	0,06 4	0,02 0	0,08 2	0,08 0	0,003	0,20 0	1,24 0	0,04 5	5550	

Метод скануючої електронної мікроскопії дозволяє виявити мелкі (розмером до 0,2 мкм) ванадійвольфрамові карбіди з підвищеним вмістом міді.

Такі частично графітізовані ванадієві чугуни мають структуру, відповідну принципу Шарлі, в якій значительна частина вуглецю присутня у вигляді пластинчатого графіту, а частина зв'язана в ванадійвольфрамових карбідах.

Структура чугуна з 1,24% V ледебуритна, в проміжках між цементитом – перлітоферритною матрицею. Весь ванадій знаходиться в складі цементиту, т.к. мелкі карбіди ванадію відсутні. Такі висновки підтверджуються як металлографічними, так і дослідженнями методом скануючої електронної мікроскопії.

**Прямое поверхнесте легирование железуглеродистых сплавов.** Износостойкий поверхностный слой может быть сформирован при прямом поверхностном легировании и модифицировании отливки в форме путем покрытия поверхности форм и стержней специальными композициями включающими недорогие металлсодержащие промышленные отходы или продукты смежных производств, сверхсильные восстановители (атомарные водород и углерод) генерируемые в композиции при пиролизе ее составляющих и связующие компоненты (жидкое стекло). Изучение возможностей метода проверяли на серых чугунах при заливке в сухие песчаные формы, при этом поверхность формы покрывается обмазкой, содержащей оксиды ванадия, для прямого поверхностного легирования отливок. Обеспечивается получение отбеленного поверхностного слоя.

При прямом поверхностном легировании чугуна ванадием в поверхностном слое образуются эвтектические колонии  $\gamma + VC$ . Они состоят из карбидного скелета, иголки которого равномерно расходятся во все стороны из центра колонии, и сплошной аустенитной матрицы, окружающей карбидные включения. Структура сердцевин: феррито-перлитный серый чугун.

**Выводы.** Впервые выявлено, что получаемые в результате пиролиза полимеров в металлических расплавах сверх сильные восстановители (атомарные водород и углерод ( $H^+$ ,  $C^{4+}$ )) решают проблему на новом уровне по замене дорогостоящих лигатур, используемых при легировании и модифицировании железуглеродистых сплавов, за счет реализации технологии прямого легирования. В этом случае плавление промышленных отходов и восстановление металлов, происходящих путем синхронизации плавления исходных компонентов реакции (оксидов металлов, в т. ч. промышленной окалины и шлифовочных отходов) и самого процесса восстановления в объеме расплава продуктами пиролиза органических материалов, достигается строгими технологическими приемами с использованием пакетированных (брикетированных) материалов заданной фракции.

1. Гарост, А.И. Железуглеродистые сплавы: структурообразование и свойства / А. И. Гарост. – Минск: Беларус. наука, 2010. – 252 с.
2. Гарост А.И. Способ выплавки чугуна и способ выплавки стали. Патент Республики Беларусь на изобретение №11641 от 26.11.2008 г. по заявке а20050280 от 24.03.2005 г. (МПК(2006) C21C1/00, C21C5/00, F23G5/027)).

Стаття надійшла до редакції 24.05.2013.