



*The composition of copper-containing additive for economical alloying of slug cast iron is worked out as a result of experimental investigations at OAO "Lidskij LMZ".*

А. Г. СЛУЦКИЙ, БНТУ, Р. Э. ТРУБИЦКИЙ, ОАО «Лидский ЛМЗ»,  
В. А. СМЕТКИН, БНТУ

УДК 621.745.669.13

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЛЕГИРОВАНИЯ ГИЛЬЗОВОГО ЧУГУНА МЕДЬСОДЕРЖАЩИМИ ОТХОДАМИ

Чугун для гильз цилиндров автомобильных и тракторных двигателей содержит в своем составе, как правило, целый комплекс таких легирующих элементов, как медь, никель, ванадий, титан, хром, бор, фосфор и др. Это обеспечивает получение требуемой микроструктуры в отливках, обладающей высокой износостойкостью, антифрикционными свойствами пары гильза–поршневое кольцо и другими служебными характеристиками, позволяющими увеличить срок службы двигателя.

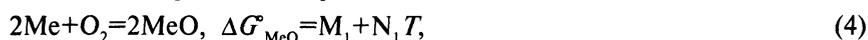
Известно, что для достижения наибольшего эффекта по стабильности технологии плавки таких ответственных сплавов необходимо соблюдать последовательность и технологичность операций легирования. Например, на стадии ковшевого легирования элементами с высокой температурой плавления имеет место неоднородность структуры в отливках. Кроме того, использование ферросплавов и лигатур, вводимых в жидкий металл при получении требуемого состава, приводит к значительному расходу материала за счет более высокого угара. Практический интерес представляет исследование процесса плавки гильзового чугуна с одновременным легированием сплава за счет вторичных материалов.

Ввиду того что в отходах легирующие элементы содержатся как в свободном, так и в связанном состояниях, возникла необходимость проведения термодинамических исследований процесса их восстановления. В качестве восстановителей металлов наиболее широко используются газы, обладающие высоким химическим сродством к кислороду ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ), металлы, образующие прочные оксиды ( $\text{Al}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ca}$ ), а также твердый углерод. Восстановление оксидов металлов твердым углеродом протекает через газовую фазу по следующим реакциям:



Поскольку для каждой реакции (1) и (2) газовая фаза состоит из одних и тех же компонентов ( $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ ), то условием равновесия реакции (3) является одинаковый состав газовой смеси  $\text{CO}_2$ – $\text{CO}$  в данной системе. Для случая, когда металл, оксид и углерод являются твердой конденсированной фазой, то равновесие реакции (1) характеризуется одной степенью свободы ( $C=3-4+2=1$ ) и зависит от температуры либо давления. Metallurgical процессы в большинстве случаев протекают при постоянном давлении и рассматриваемая система в этом случае является безвариантной. Температура, при которой реакция (3) находится в равновесии, имеет строго определенное значение. Ее называют температурой начала восстановления ( $T_{\text{нв}}$ ) металла из оксида твердым углеродом. В металлургических расчетах используют два метода.

По первому методу определяют зависимость равновесного состава газовой смеси ( $\text{CO}_2$ – $\text{CO}$ ) для реакций (1), (2) как функцию температуры. Этот метод расчета является громоздким. В данной работе использовали второй метод расчета, основанный на том, что температура начала восстановления ( $T_{\text{нв}}$ ) металла твердым углеродом соответствует температуре, при которой химическое сродство восстанавливаемого металла к кислороду и химическое сродство углерода к кислороду одинаково [1]. При условии, когда активности металла и оксида равны единице, химическое сродство металла и углерода к кислороду оценивается величиной  $\Delta G^\circ$  для реакций образования  $\text{MeO}$  и  $\text{CO}$ :





На рис. 1 приведена зависимость  $\Delta G_{MeO}^{\circ}$  и  $\Delta G_{C/Co}^{\circ}$  от температуры и схема определения температуры начала восстановления металла углеродом ( $T_{нв}$ ). Как следует из рисунка, линии пересекаются при определенной температуре, которая соответствует равенству  $\Delta G_{MeO}^{\circ} = \Delta G_{C/Co}^{\circ}$ .

Значения  $T_{нв}$  могут быть найдены и аналитическим методом по следующей формуле [1]:

$$T_{нв} = \frac{M_2 - M_1}{N_1 - N_2 + 38,31 \left( \frac{2}{y} \lg \alpha_{(Me_x O_y)} - \frac{x}{y} \lg \alpha_{[Me]} - \lg P \right)}, \quad (6)$$

где  $M_1, M_2, N_1, N_2$  – коэффициенты, которые берутся из таблиц температурной зависимости  $\Delta G^{\circ}$  для соответствующих реакций;  $\alpha_{(Me_x O_y)}$  – актив-

ность оксида металла  $Me_x O_y$ ;  $\alpha_{[Me]}$  – активность восстановленного металла;  $P$  – давление в системе.

При условии когда  $P = \text{const}$ ,  $\alpha_{(Me_x O_y)} = 1$ ,

$\alpha_{[Me]} = 1$ , формула (6) упрощается:

$$T_{нв} = M_2 - M_1 / N_1 - N_2. \quad (7)$$

Результаты расчетов температуры начала восстановления ряда легирующих элементов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Расчетные значения  $T_{нв}$

$T_{нв}, K$	Восстанавливаемый металл				
	медь	никель	ванадий	хром	титан
Графический метод	360	750	1540	1510	1980
Аналитический метод	363	748	1535	1505	1973

С целью проверки получаемых расчетных данных в лабораторных условиях проведены исследования процесса восстановления ряда оксидов цветных металлов твердым углеродом.

Установка для проведения опытов состояла из электрической цепи, реакционной трубки, манометра, термопары и потенциометра. В лодочку засыпали смесь оксида исследуемого металла и углерода (с избытком). Поддерживая равномерный нагрев печи (10–15°С/мин), через определенное время фиксировали показания манометра. Начало восстановления металла сопровождалось резким выделением газа CO. Установлено, что температура начала восстановления таких металлов, как медь, никель оказалась близкой к расчетной и составила соответственно 350, 760 °С. Анализ теоретических и экспериментальных исследований показал, что для никеля и особенно для меди температура начала восстановления твер-

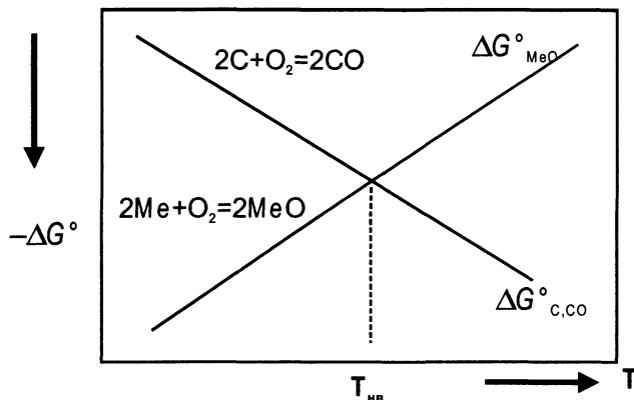


Рис. 1. Метод определения температуры начала восстановления ( $T_{нв}$ ) металлов твердым углеродом

дым углеродом невысокая, значит, эти легирующие элементы можно легко восстанавливать в процессе нагрева шихты в плавильной печи.

Полученные результаты были использованы при разработке технологии экономного легирования гильзового чугуна медью, выплавляемого в индукционных печах ОАО «Лидский литейно-механический завод». Для обеспечения требуемой микроструктуры и свойств отливок использовали комплексное легирование расплава медью, ванадием, хромом, никелем, титаном, фосфором и др. На заводе совместно со специалистами БНТУ проводили исследования по разработке технологии экономного легирования никелем, ванадием. В настоящее время руководством предприятия поставлена задача найти замену дорогостоящей катодной меди. Анализ местных сырьевых ресурсов и смежных технологий позволил выявить возможные источники меди в республике (табл. 2).

Таблица 2. Источники и состав медьсодержащих отходов

Отходы	Источник образования	Содержание компонентов, %		
		медь	оксиды меди	остальное
Отработанные катализаторы	Химическая промышленность	–	58–62	MgO
Шламы	Гальваническое производство	–	70–75	2,5SiO <sub>2</sub> ; 1,5NiO ост. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Медьсодержащие сплавы	Литейное производство сплавов на основе меди	24–26	12–14	11SiO <sub>2</sub> ; 5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 1,9SnO; 9,5ZnO; 5,6PbO

В представленных в таблице отходах содержится достаточно большое количество меди, причем часть ее находится в химически связанном состоянии, например в шлаках. В гальванических шлаках и отработанных катализаторах медь полностью присутствует в виде оксидов. Для проведения лабораторных и заводских испытаний были изготовлены легирующие присадки, содержащие в своем составе медьсодержащие отходы, углерод и флюсующие добавки. Расчеты распределения меди между шлаком и металлом по реакциям восстановления кремнием и углеродом жидкого чугуна свидетельствуют о том, что при всех температурах плавки с точки зрения термодинамики следует ожидать полного (близкого к 100%) усвоения меди из оксидов [2]. Значения констант реакций оксида меди с углеродом и кремнием для жидкого чугуна можно рассчитать по формулам:

$$\lg K_C = \lg \frac{\alpha_{[Cu]} P_{CO}}{\alpha_{[C]} \alpha_{(CuO)}} = -8492/T + 11,84,$$

$$\lg K_{Si} = \lg \frac{\alpha_{[Cu]} [\alpha_{(SiO_2)}]^{1/2}}{[\alpha_{(Si)}]^{1/2} \alpha_{(CuO)}} = 5954/T + 37. \quad (8)$$

При низких температурах более активно происходит восстановление за счет кремния, при высоких — благодаря углероду. Область перехода

Таблица 3. Влияние способа ввода отходов на эффективность легирования медью при плавке чугуна в печи сопротивления (величина добавки 1%, температура 1400°С)

Способ ввода медьсодержащих отходов	Содержание элементов, %				Усвоение, %
	C	Si	медь		
			фактическое	расчетное	
Исходный чугун	3,31	1,92	0,1	—	—
На зеркало жидкого металла	3,26	1,87	0,26	0,5	50
В металлозавалку	3,22	1,83	0,4	0,5	82
В металлозавалку в виде смеси отходов с углеродом	3,32	1,90	0,46	0,5	92

Плавка в печи сопротивления включала в себя перегрев расплава до заданной температуры, введение в него расчетного количества медьсодержащей присадки, активное перемешивание в течение 5 мин и ускоренное охлаждение на воздухе. Из полученных результатов следует, что степень восстановления меди при введении отработанных катализаторов в зависимости от способа ввода колеблется в пределах 50–90%. Максимальный эффект получен при использовании легирующей присадки в виде смеси катализаторов и порошкообразного углерода. При этом содержание в чугуне кремния и углерода практически не изменилось. При добавках в твердую шихту только отработанных катализаторов усвоение меди достаточно высокое, но ниже расчетного состава. При этом концентрация углерода и кремния снижается, так как эти элементы расходуются на процесс восстановления меди.

При плавке гильзового чугуна в индукционной печи ИСТ-006 с “холодными” шлаками испытывали два варианта технологии. В первом

соответствует температуре равновесия тигельной реакции и зависит от соотношения углерода и кремния в чугуне и составляет 1380–1400°С [2]:



В реальных условиях плавки и легирования чугуна в индукционных тигельных печах полное восстановление меди из оксидов невозможно вследствие кинетического торможения процесса. Известно, что усвоение легирующих элементов во многом зависит от реологических свойств шлаковой фазы. Максимальной жидкотекучестью обладают хорошо перегретые шлаки при электродуговой плавке. Это обеспечивает достаточно высокое извлечение из оксидов даже такой трудновосстановимый элемент как ванадий [3]. Шлаки при индукционном переплаве вследствие низкой электропроводности имеют низкую температуру и высокую вязкость, что существенно затрудняет протекание окислительно-восстановительных реакций между металлической и оксидной жидкими фазами.

В лабораторных условиях проведены исследования процессов легирования чугуна медью с использованием отходов. Эксперименты проводили в печи сопротивления, когда в расплав массой 500 г при температуре 1400°С вводили одинаковое количество медьсодержащих материалов. Результаты приведены в табл. 3.

случае медьсодержащие отходы вводили в чистом виде как в твердую завалку, так и на зеркало жидкого чугуна. Во втором — в виде смеси отходов с углеродом. При добавках присадок на зеркало металла предварительно скачивали первичный шлак. Результаты плавки приведены в табл. 4.

Наиболее предпочтительной является технология плавки, когда медьсодержащие отходы загружаются непосредственно в шихту в виде смеси с углеродом. При этом способе усвоение меди достигает 86%.

Лучшие результаты получены при использовании в составе легирующей смеси медьсодержащих шлаков. Высокая (95%) степень усвоения элемента обусловлена тем, что в этих отходах только 30% от общего содержания меди находится в виде оксидов.

Проведенные исследования позволили предложить ОАО “Лидский ЛМЗ” состав шихты для выплавки экономолегированного медью гильзо-

Таблица 4. Влияние состава и способа загрузки отходов на усвоение меди при плавке чугуна в индукционной печи

Способ загрузки	Медьсодержащие материалы	Добавка, %	Содержание меди, %		Усвоение меди, %
			фактическое	расчетное	
На зеркало расплава	Отработанные катализаторы	1,2	0,15	0,6	25
На зеркало расплава	Смесь отработанных катализаторов и углерода	1,2	0,21	0,6	34
В твердую завалку	Отработанные катализаторы	1,2	0,39	0,6	65
В твердую завалку	Смесь отработанных катализаторов и углерода	1,2	0,52	0,6	86

вого чугуна. Она отличается от традиционной тем, что дорогостоящая катодная медь заменена на легирующую присадку. В качестве исходных материалов использовали предварительно измельченные шлак от выплавки бронзы и древесный уголь в соотношении 50:1.

В настоящее время на ОАО «Лидский ЛМЗ» освоено новый состав гильзового чугуна, содержащий 3,0–3,7%С; 2,0–2,6%Si; 0,5–0,8%Mn; 0,20–0,45%P; 0,02–0,12%(V+B); 0,05–0,15%Ti; 0,1–0,3%Ni; 0,5–0,7%Cu.

Твердость чугуна в отливках должна быть 217–250НВ. Микроструктура – основа – перлит (ФО), графит ПГр1–ПГр2; ПГр1–ПГр3; ПГд45 – ПГд180. Фосфидная эвтектика – ФЭ3–ФЭ5; ФЭр1–ФЭр2. Опытные плавки гильзового чугуна осуществляли в промышленной индукционной печи ИЧТ-1. Испытывали вариант загрузки легирующей смеси в составе металлозавалки. Для получения требуемой концентрации в чугуне меди (0,5–0,7%) величина добавки легирующей присадки составляла 1,5% от массы шихты. Контролировали в ходе плавки химический состав металла, твердость отливок и их микроструктуру.

Анализ результатов показал, что по содержанию меди отливки соответствовали техническим требованиям. При этом твердость чугуна составляла 223–241 НВ. Микроструктура металлической основы, форма, распределение и количество графита, фосфидной эвтектики также соответствовали техническим требованиям.

Таким образом, в результате теоретических и экспериментальных исследований разработан состав медьсодержащей присадки для экономного легирования гильзового чугуна ОАО «Лидский ЛМЗ». Это позволило заменить в составе металлошихты дорогостоящую катодную медь, снизить затраты на легирование чугуна и утилизировать отходы.

#### Литература

1. Казачков Е.Л. Расчеты по теории металлургических процессов. М.: Металлургия, 1988.
2. Леках С.Н., Слуцкий А.Г. и др. Экономное легирование железо-углеродистых сплавов. Мн.: Наука и техника, 1986.
3. Худокормов Д.Н., Слуцкий А.Г., Василенко В.П. и др. Плавка серых чугунов с ванадийсодержащей шлакометаллической фракцией // Литейное производство. 1982. №9. С. 4–5.