



The mechanism of cast iron alloying through slag phase due to use of nickel and copper oxides is considered and the analysis of kinetics regularity of alloying in case of absence of fuse in the form of milled cast-iron chips in slag and at their presence in it is carried out.

О. С. КОМАРОВ, БНТУ, В. И. ВОЛОСАТИКОВ, ГП «Научно-технологический парк БНТУ «Политехник»,
И. Б. ПРОВОРОВА, Т. Д. КОМАРОВА, БНТУ

УДК 621.74; 699.131.7

АНАЛИЗ КИНЕТИКИ ЛЕГИРОВАНИЯ ЧУГУНА ЧЕРЕЗ ШЛАКОВУЮ ФАЗУ

С целью удовлетворения растущих требований к прочностным характеристикам и структуре чугуна в отливках все чаще литейщики прибегают к легированию чугуна медью и в отдельных случаях никелем. Для этого используют отходы меди или легированный никелем лом [1, 2]. Иногда используют вторичное сырье, в составе которого содержатся оксиды меди или никеля. К таким источникам легирующих элементов можно отнести отработанные катализаторы, шлаки, образующиеся при плавке бронз и латуней, лом никелевых аккумуляторов и др.

В работах [3–6] приведены исследования по влиянию температуры расплава чугуна, времени его выдержки под шлаком, состава шихты и наличия в шлаке затравок в виде молотой чугунной стружки на степень извлечения Ni (Cu) из шлака, содержащего оксиды никеля (меди). Показано, что введение в состав шлака затравок в виде молотой чугунной стружки существенно ускоряет переход Ni (Cu) из шлака в чугун и увеличивает степень его извлечения из отработанного катализатора.

В настоящей статье приводятся результаты по анализу закономерностей кинетики восстановления Ni (Cu) из оксидов и перехода этих металлов из шлака в расплав чугуна для двух вариантов состава шлаковой смеси: для случая отсутствия в ней затравок и для случая наличия затравки в виде молотой чугунной стружки.

На рис. 1, а схематически представлен механизм легирования чугуна Ni (Cu) через шлаковую фазу за счет использования в составе отходов, содержащих оксиды этих металлов, ваграночного шлака и восстановителя (С). Сразу после расплавления шлака концентрация оксидов в нем составляет C_0 . Восстановление легирующих металлов

может идти в шлаке, а может на границе шлак-расплав чугуна за счет взаимодействия с углеродом и кремнием чугуна. В обоих случаях для легирования чугуна необходим диффузионный перенос Ni (Cu) или их оксидов через слой шлака в чугун. Распределение концентрации легирующего элемента по высоте шлаковой фазы для различных моментов времени τ представлено на рис. 1, а ($\tau_1 > \tau_2$).

Если в состав шлаковой смеси ввести молотую чугунную стружку (рис. 1, б), то диффузия Ni (Cu) или NiO (CuO) происходит не столько к границе шлак – расплав, сколько к расплавленным каплям чугуна в шлаке. Расстояние диффузии резко сокращается. Чем больше капель чугуна в шлаке при одинаковом его содержании в шлаке, тем оно меньше. На рис. 1, б' показано распределение легирующего элемента в шлаке до встречи фронтов диффузии, а на рис. 1, б'' – после их встречи. Среднее расстояние R между каплями чугуна в шлаке зависит от их количества в единичном объеме шлака (N), $R = \frac{1}{2} \sqrt[3]{N}$. Радиус капель чугуна в шлаке определяется величиной добавки молотой чугунной стружки в шлак и числом N . Переход легирующего элемента из шлака в расплав чугуна происходит за счет седиментации капель чугуна, в которых он растворился, к границе шлак-ванна расплавленного чугуна.

Рассмотрим кинетику легирования чугуна в соответствии со схемой (рис. 1, а), в основе которого лежит диффузионный перенос Cu или CuO через расплавленный шлак, толщина которого h . Исходная масса CuO в шлаке (m) задается необходимым уровнем легирования чугуна.

Изменение массы во времени (τ) находится из первого уравнения Фика:

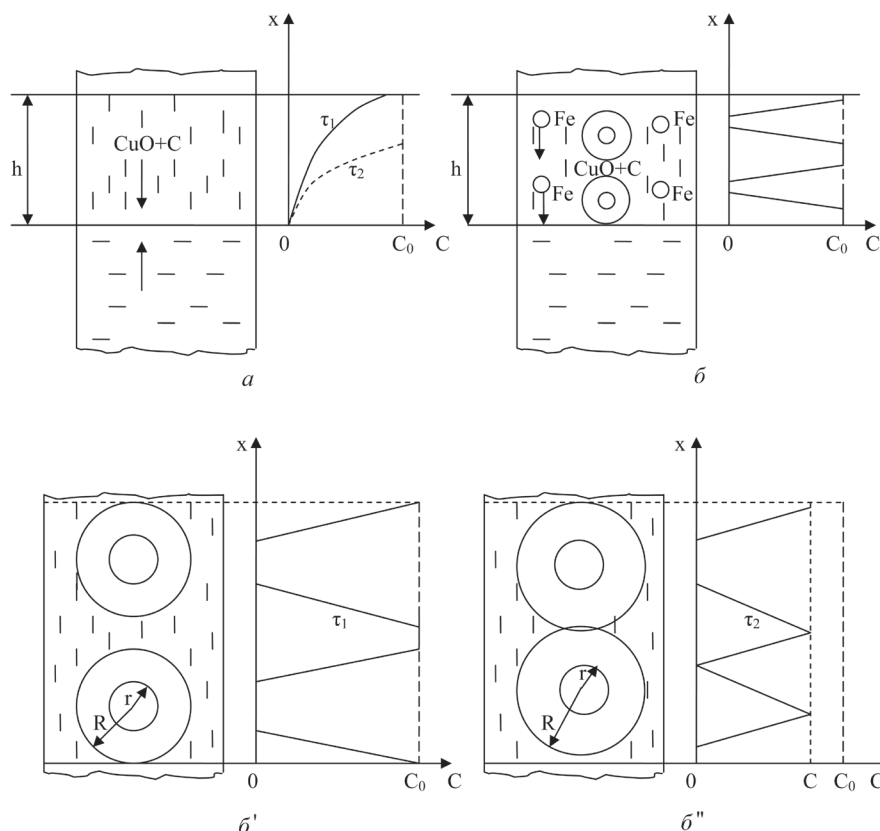


Рис. 1. Схема диффузионного легирования чугуна через шлаковую фазу: *а* – без затравок; *б* – с затравками; *б'* и *б''* – распределение CuO в шлаке в различные моменты времени

$$\frac{dm}{d\tau} = DS \frac{dc}{dx}, \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии, равный скорости диффузии $\left(\frac{dm}{d\tau}\right)$, через сечение (S) при градиенте концентрации $\left(\frac{dc}{dx}\right)$; S – площадь границы шлак-расплав; $\frac{dc}{dx}$ – изменение концентрации по высоте слоя шлака.

В соответствии с уравнением Стокса – Эйнштейна

$$D = \frac{RT}{6\pi\bar{R}\eta N_a}, \quad (2)$$

где R – газовая постоянная; T – температура; $\bar{R}$ – радиус сферы атома Cu или молекулы CuO; η – коэффициент динамической вязкости; N_a – число Авогадро.

Количество вещества (Cu или CuO), перешедшее из шлака в металл за время τ :

$$m = DS \frac{dc}{dx} \tau, \quad (3)$$

где $\frac{dc}{dx} = D\nabla c$ – изменение концентрации по высоте слоя шлака ($\nabla^2 c = \frac{d^2c}{dx^2}$ – оператор Лапласа, который находится из таблиц).

Так как целью настоящего исследования является оценка степени влияния различных технологических факторов на диффузионный износ Si (CuO) из шлака в расплав чугуна, можно использовать менее точную, но более простую зависимость Коттрелла [7]:

$$w = \frac{m}{\tau} = \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{C_0}{\sqrt{\tau}}, \quad (4)$$

где $m = C_0 V$; V – объем шлака; C_0 – начальная концентрация CuO в шлаке.

Преобразуя формулу (4) и учитывая, что $V = Sh$, для единичной площади контакта шлак-расплав получаем:

$$\tau = \frac{\pi h^2}{D}, \quad (5)$$

где τ – время перехода CuO из шлака в расплав; h – высота слоя шлака; D – коэффициент диффузии молекулы CuO, зависящий от коэффициента динамической вязкости (2).

Механизм перехода Cu (CuO) из шлака в расплав чугуна в случае наличия в шлаке затравок в виде мелких капель чугуна (рис. 1, б) отличается от приведенного выше. Процесс нестационарной диффузии к капле чугуна радиусом r из сферы шлака радиусом R в первом приближении может быть описан формулой [7]:

$$w = \frac{dm}{Sd\tau} \approx \frac{m}{S\tau} = \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{C_0}{\sqrt{\tau}} + \frac{DC_0}{R}, \quad (6)$$

где $m = C_0V$; V – объем сферы радиусом R .

Проводя преобразования, получаем

$$\frac{D\tau}{R} + \sqrt{\frac{D\tau}{\pi}} = R. \quad (7)$$

Откуда

$$\tau = \frac{R^2(3 \pm \sqrt{5})}{2D}. \quad (8)$$

Из формулы (8) следует, что время перехода Cu (CuO) в капли металла зависит от их числа в единичном объеме, которое определяет величину R , и коэффициента диффузии D , зависящего от вязкости шлака (т. е. его состава) и температуры (2).

Параллельно с процессом диффузии Cu из шлака в капли расплавленного чугуна идет седиментация капель на границу шлак – металлическая ванна. Если скорость седиментации превышает скорость диффузионного переноса Cu в капли чугуна в шлаке, то их наличие в нем не может дать желаемого результата по ускорению процесса легирования.

Время седиментации капель в соответствии с уравнением Стокса зависит от вязкости шлака:

$$\bar{r} = 6\pi r\eta, \quad (9)$$

где $\bar{r}$ – коэффициент сопротивления движению капли; r – радиус капли.

Преобразуя формулу (9), получаем уравнение:

$$v = \frac{2}{9} gr^2 \frac{\rho' - \rho}{\eta}, \quad (10)$$

где v – скорость перемещения капли; ρ' и ρ – плотность чугуна и шлака; g – ускорение свободного падения.

Задаваясь толщиной слоя шлака, можно рассчитать время перехода капель в расплав для капель различных размеров.

С целью проверки сходимости экспериментально полученных результатов времени перехода Ni (Cu) из шлака в расплав чугуна [4] с теоретически рассчитанными по формуле (5) значениями для легирования по схеме (рис. 1, а) проведена серия расчетов. Толщина слоя шлака составила 0,01 м, а коэффициент диффузии $D = 1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ [8]. Получены значения, которые на два порядка превышают экспериментальные результаты. Из этого следует, что схема, представленная на рис. 1, а, не соответствует реальному переходу ле-

гирующих элементов из шлака в расплав чугуна. В действительности, шлак не является неподвижной расплавленной массой. За счет наличия пузырьков CO , образующихся в результате восстановления углеродом железа и меди из оксидов, а также за счет конвективных потоков происходит перемешивание шлака и только в слое толщиной 0,01–0,1 мм на границе шлак – чугун происходит диффузионный перенос. Схема этого процесса показана на рис. 2. В этом случае математическое описание процесса переноса Cu из шлака в чугун может быть представлено следующим образом [7]:

$$W = \frac{\partial m}{\partial \tau} = \beta(C_0 - C_s), \quad (11)$$

где $\beta = \frac{D}{\delta}$ – коэффициент массопереноса (δ – эффективная толщина диффузионного слоя); C_0 и C_s – начальная концентрация Cu в шлаке и на поверхности шлак – расплав.

Преобразование формулы (11) дает выражение:

$$\ln \frac{m_\tau}{m_0} = -\beta'\tau, \quad (12)$$

где $\beta' = \frac{SD}{V\delta}$ (так как $\frac{S}{V} = h$, то $\beta' = \frac{D}{h\delta}$); m_0 и m_τ – количество CuO в шлаке в начальный момент времени и через время τ ; S – площадь поверхности раздела шлак – металл; V – объем шлака; δ – толщина эффективного диффузионного слоя ($\delta = 0,01$ – $0,1$ мм).

Расчеты, выполняемые по формуле (12) для $h = 1$ см; $\delta = 0,01$ мм, показали, что диффузионный переход Cu из шлака в расплав происходит за 35–40 мин, что сопоставимо с экспериментально полученным временем [4]. Время перехода Cu увеличивается по мере роста h в соответствии с логарифмической закономерностью (12).

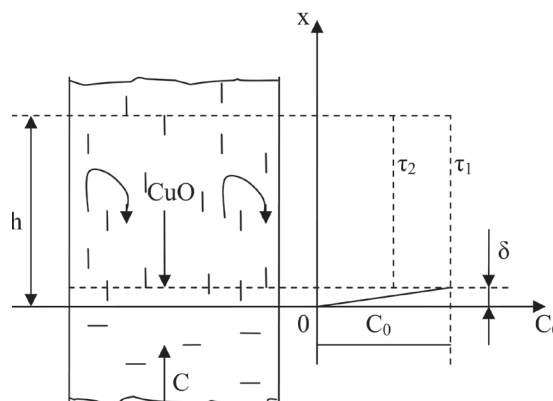


Рис. 2. Уточненная схема диффузионного легирования чугуна через шлаковую фазу

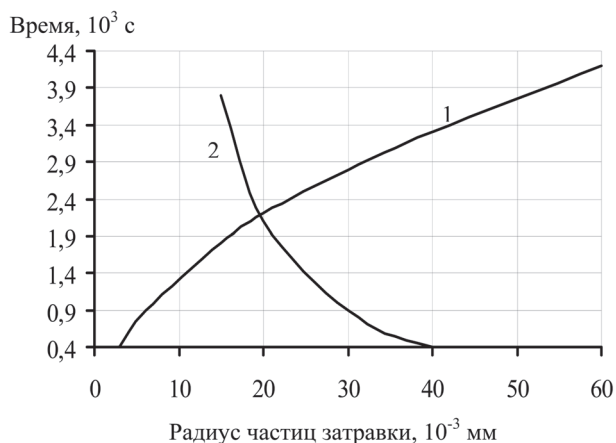


Рис. 3. Зависимость времени диффузии и седиментации от размера частиц в шлаке: 1 – диффузия; 2 – седиментация

В соответствии со схемой (см. рис. 1, б) легирование чугуна через шлаковую фазу происходит за счет диффузии CuO к капелькам чугуна в шлаке и их седиментации в ванну жидкого чугуна. В соответствии с формулами (8) и (10) время перехода Cu из шлака в чугун зависит от количества капель чугуна в расплаве шлака и их размеров.

Наиболее благоприятные условия легирования будут в том случае, когда время диффузии CuO

к каплям и время их седиментации сопоставимы. В расчетах принимали $\eta = 10$ пуаз, $\rho_{\text{чугуна}} = 7,7 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{шлака}} = 2,7 \text{ г/см}^3$, $D = 1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, исходная концентрация меди в шлаке $C_0 = 1 \text{ г/см}^3$.

Результаты расчетов приведены на рис. 3. Из рисунка следует, что чем больше размер капель чугуна, тем меньше время их седиментации (кривая 2), но больше время диффузии CuO к каплям чугуна в расплаве (кривая 1). Оптимальным следует считать $r = 2 \cdot 10^{-2} \text{ мм}$, так как при таком размере частиц чугуна в шлаке время седиментации и диффузии совпадает.

Сравнение расчетного времени легирования по схеме рис. 2 и по схеме рис. 1, б подтверждает экспериментальные данные об ускорении процесса легирования за счет введения в состав шлаковой смеси мелкоизмельченной чугунной стружки (затравки).

Таким образом, проведенный анализ закономерностей кинетики легирования чугуна через шлаковую фазу позволил уточнить физическую модель перехода легирующих элементов из шлака в расплав чугуна и разработать рекомендации по размерам частиц затравки в шлаке и их влиянию на механизм легирования.

Литература

1. С л у ц к и й А. Г., Т р у б и ц к и й Р. Э., С м е т к и н В. А. Исследование особенностей легирования гильзового чугуна медьсодержащими отходами // Литье и металлургия. 2005. № 2. С. 113–118.
2. С л у ц к и й А. Г., С м е т к и н В. А. и др. Исследование процесса восстановления легирующих элементов при выплавке железоуглеродистых сплавов // Металлургия. Минск: Высш. шк., 2005. Вып. 29. С. 72–78.
3. К о м а р о в О. С., П р о в о р о в а И. Б., У р б а н о в и ч Н. И., В о л о с а т и к о в В. И. Исследование параметров технологического процесса извлечения никеля из никельсодержащих отходов // Литье и металлургия. 2006. № 3. С. 81–83.
4. К о м а р о в О. С., П р о в о р о в а И. Б., У р б а н о в и ч Н. И., В о л о с а т и к о в В. И., К о м а р о в Д. О. Кинетика легирования чугуна через шлаковую фазу // Литье и металлургия. 2008. № 1. С. 112–115.
5. К о м а р о в О. С., П р о в о р о в а И. Б. и др. Ресурсосберегающая технология производства отливок из никельсодержащих чугунов // Литье и металлургия. 2008. № 2. С. 25–28.
6. К о м а р о в О. С., П р о в о р о в а И. Б. и др. Анализ и разработка методов рециклинга меди из отработанных медьсодержащих катализаторов // Литье и металлургия. 2009. № 4. С. 76–78.
7. С т р о м б е р г А. Г., С е м ч е н к о Д. П. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1988.
8. Е р ш о в Г. С., Б ы ч к о в Ю. Б. Свойства металлических расплавов и их взаимодействие в сталеплавильных процессах. М.: Металлургия, 1983.