

УДК 669.18.003:669.168

**В. Л. Найдек, В. Н. Костяков, О. И. Шинский, В. Б. Сидак,
Е. А. Ясинская**

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПРЯМОГО ЛЕГИРОВАНИЯ СПЛАВОВ ИЗ ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Изложены особенности технологии прямого легирования литейных сплавов. Показано, что введением определенного количества оксидных материалов или их смеси можно получить заданное количество легированных литейных сплавов.

Викладено особливості технології прямого легування ливарних сплавів. Показано, що введенням визначеної кількості оксидних матеріалів чи їх суміші можливо отримувати задану кількість легованих ливарних сплавів.

The features of technology of the direct alloying of casting alloys are expounded. It is shown, that by introduction of definite quantity of oxide materials or their mixture it is possible to get the set quantity of alloying casting alloys.

Ключевые слова: легирование, литейные сплавы, оксидные материалы, ресурсосберегающие технологии, металлопродукция.

Обычно производство литейных сплавов с высокими прочностными и эксплуатационными свойствами сдерживается высокой стоимостью ферросплавов. Причем, тенденция увеличения достаточно наглядно наблюдается в последние годы. Следует отметить, что в ближайшем будущем эта ситуация не изменится, поскольку в Украине отсутствует сырьевая база для производства большинства легирующих элементов.

Поэтому предприятия машиностроительного комплекса испытывают определенные трудности по увеличению объемов производства высококачественного литья.

Одним из путей решения этой проблемы является разработка ресурсосберегающих технологий, обеспечивающих экономию легирующих элементов и максимальное вовлечение в металлооборот вторичных материалов, содержащих упрочняющие добавки хрома, никеля, молибдена и ванадия. Это позволит предприятиям в определенной степени решить проблему обеспечения производства ферросплавами и эффективно влиять на себестоимость производимого литья.

Одним из перспективных способов получения легирующих элементов из оксидосодержащих материалов является жидкофазное восстановление металлов. Оно достаточно эффективно реализуется при дуговой плавке.

Исследования последних лет, выполненные в ФТИМС НАН Украины, показали перспективность и эффективность этой технологии. Данные исследований позволили более полно раскрыть механизм жидкофазного восстановления металлов и создать технологические основы получения сплавов из оксидных материалов.

Разработаны технологии получения сплавов из металлургических шлаков и шламов, отработанных катализаторов, гальваношламов, золы ТЭС, окалины и других [1-4]. Указанные технологии позволяют выплавлять сплавы и шихтовую заготовку для последующего передела при изготовлении металлопродукции.

Одним из направлений жидкофазного восстановления металлов является прямое легирование чугуна и стали из оксидных расплавов. Исследования последних лет показали эффективность этой технологии и позволили выявить направления для продолжения этих работ.

Следует отметить, что лабораторные и промышленные исследования не доведены до определения оптимальных технологических режимов и прежде всего с выбора оксидных материалов, их подготовки к плавке, способов введения их в сталь, а также до изменения температурного и шлакового режимов [5, 6].

На основании выполненных исследований был сделан вывод, что легирование оксидными материалами необходимо осуществлять не из оксидов руд или концентратов, а из легкоплавких смесей на их основе.

В работах [7, 8] показано, что оксидная смесь должна быть эвтектического типа с температурой ликвидуса ниже температуры жидкой стали на выпуске из печи. Причем, образующийся после расплавления гомогенный оксидный расплав должен иметь высокую концентрацию свободных анионов кислорода. Это обеспечивает высокую скорость восстановления металла без образования промежуточных фаз с низкой валентностью и высокое извлечение металла в сталь. При этом допускается применение смесей с небольшим интервалом температур плавления.

Состав легирующих смесей должен быть таким, чтобы образующийся шлак соответствовал составу рафинировочного шлака при выплавке стали. При одновременном восстановлении металлов и десульфуризирующей обработке стали образующимся шлаком чистота металла по неметаллическим включениям и его качество будут не хуже, чем при применении традиционных ферросплавов.

Авторами работы [9] **высказаны научные предпосылки, положенные в основу технологии прямого легирования стали из оксидных материалов.**

Наиболее низкая температура плавления в системе всегда соответствует компонентам с более низкой теплотой плавления. Так, например, в системах оксидов Fe_2O_3 , SiO_2 и оксидов других металлов разной валентности эвтектический состав всегда ближе к оксидам трех- и четырехвалентных металлов, имеющих меньшую теплоту плавления на моль кислорода по сравнению с оксидами кальция.

Температура плавления оксидов, зависящая от ионности, характеризует энергию связи $Me-O$ и активность оксидов по отношению к восстановителю. Изменение температуры начала, скорость восстановления металлов, степень полезного использования восстановителя и полнота извлечения металлов зависят от температуры плавления смеси. В случае, например, гетерогенности системы с большим интервалом $t_{ликв} - t_{сол}$ по мере восстановления металлов происходят изменение их валентного состояния, образование оксидов низшей валентности параллельно с взаимодействием с атмосферой и поверхностным окислением, то есть происходит рост химического потенциала кислорода шлака (O^2).

С учетом научных предпосылок, высказанных авторами работы [9], в данной работе проведены исследования прямого легирования стали и чугуна из оксидных расплавов различных оксидосодержащих материалов. В таблице приведены шихтовые материалы и химический состав выплавленных сплавов.

Из данных таблицы видно, что при выплавке чугуна и стали для их легирования использовали гальваношламы различных гальванических ванн, отработанные катализаторы, металлургический шлак и шлам, а также руду.

В качестве смесей для прямого легирования стали и чугуна из оксидных расплавов применяли окомкованную смесь, включающую оксидные материалы, восстановитель

Вид шихты и химический состав выплавленных сплавов

Вид шихты	Содержание элементов, %мас.								
	C	Si	Mn	Cr	Ni	V	Cu	S	P
Сталь, гальваношлам	1,5	1,6	0,5	5,0	4,7	-	0,8	-	1,2
Чугун, гальваношлам	2,16	0,87	0,2	-	7,8	-	0,3	2,0	1,6
Сталь, отработанные никелевые катализаторы	3,91	4,2	0,30	-	4,01	-	-	-	-
Чугун, металлургический шлам, гальваношлам	3,81	0,50	0,38	1,42	2,01	-	-	0,19	0,30
Чугун, отвальный электросталеплавильный шлак	4,48	0,61	1,11	7,06	-	-	-	0,01	0,036
Чугун, шлам ферросплавных печей	3,79	1,71	0,41	0,36	0,56	-	-	0,17	0,08
Чугун, хромовая руда	2,85	0,83	0,08	4,38	-	-	-	0,19	0,08
Чугун, никелевая руда	2,89	1,54	0,04	0,88	0,59	-	-	0,12	0,08
Чугун, отработанные ванадиевые катализаторы	2,93	0,61	0,33	-	-	3,0	-	0,02	-

и известь в определенных соотношениях. Это позволило получить сплавы с различным содержанием легирующих элементов хрома, никеля, ванадия и др.

Рассмотрение данных таблицы показывает, что при легировании стали из расплавов гальваношламов содержание никеля составляет 4,7 %, а хрома – 5,0 %. Использование отработанных никелевых и ванадиевых катализаторов позволяет получать в стали содержание никеля и ванадия 4,01 и 3,0 % соответственно.

Достаточно эффективно достигается легирование чугуна из расплава гальваношламов и отработанных никелевых катализаторов. При легировании чугуна из расплавов шлама ферросплавных печей, никелевой руды, смеси металлургического и гальванического шламов содержание хрома и никеля в металле находится в пределах 0,36-4,68 и 0,56-2,01 % соответственно.

Установлено, что при прямом легировании чугуна и стали из оксидных расплавов степень восстановления никеля, хрома и ванадия находится в пределах 100, 96 и 61-65 % соответственно.

Данные исследований [10] показывают, что в жидком металлическом расплаве восстановление металла из оксида можно осуществлять углеродом и кремнием, растворенными в чугуне или стали.

Следует также отметить, что заданную концентрацию легирующего элемента в сплаве можно получить изменением содержания основного компонента в смеси и комбинацией различных видов оксидосодержащих материалов.

Таким образом, эффективность технологии прямого легирования литейных сплавов из оксидных расплавов не вызывает никаких сомнений. Для ее реализации необходимо разработать ряд организационных мероприятий, которые обеспечат широкое внедрение разработанной технологии на предприятиях машиностроительного комплекса Украины.



Список литературы

1. Костяков В. Н., Найдек В. Л., Полетаев Е. Б. // Процессы литья. – 2003. – № 9. – С. 17-20.
2. Костяков В. Н., Найдек В. Л., Полетаев Е. Б. // Современная электрометаллургия. – 2004. – № 3. – С. 7-8.
3. Костяков В. Н., Полетаев Е. Б., Медведь С. Н. // Процессы литья. – 2007. – № 1-2. – С. 8-19.
4. Костяков В. Н., Найдек В. Л., Полетаев Е. Б. // Металлургия машиностроения. – 2002. – № 5(8). – С. 2-4.

5. Мизин В. Г., Булянда А. А., Наконечный А. Я. Рациональное использование марганца при выплавке стали // Сталь. – 1989. – № 8. – С. 20-22.
6. Мизин В. Г., Сатин А. Ф. Прямое легирование стали // Metallurgia марганца: Тезисы докладов V Всесоюзного совещания. – Никополь, 1991. – С. 133.
7. Бобкова О. С. Пути снижения энергоемкости производства легированной стали и ферросплавов // Чер. металлургия России и стран СНГ в XXI веке. – М.: Металлургия, 1994. – С. 183-186.
8. Мазуров Е. Ф., Бобкова О. С., Барсегян В. В. Использование рудных и шлаковых материалов для легирования электростали Mn и Cr в 100-т ковшах с основной футеровкой // Сталь. – 1994. – № 1. – С. 23-25.
9. Бобкова О. С., Барсегян В. В. Перспективы развития технологии прямого легирования стали из оксидных расплавов // Metallurg. - 2006. - № 9. – С. 43-46.
10. Костяков В. Н., Полетаев Е. Б., Медведь С. Н. // Электрометаллургия. – 2005. – № 11. – С. 28-32.

Поступила 5.11.2008

УДК 669.541

В. Ф. Сороченко, Д. Ф. Чернега, П. Д. Кудь

Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев

МОДИФИЦИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

На основе известной сольватно-структурной (квазикинетической) модели модифицирования литейных алюминиевых сплавов (ЛАС) оксидом скандия показана возможность оптимального количественного определения других анодно-модифицирующих флюсовых или лигатурных добавок, повышающих химическое сопротивление ЛАС в экстремальных условиях термодинамической неустойчивости оксидов алюминия.

На основі відомої сольватно-структурної (квазікінетичної) моделі модифікування литих алюмінієвих сплавів (ЛАС) оксидом скандію показана можливість оптимального кількісного визначення інших анодно-модифікованих флюсових або лігатурних добавок, які збільшують хімічний опір ЛАС в екстремальних умовах термодинамічної нестійкості оксидів алюмінія.

On development of news solvat-structured model for modifier by Sc_2O_3 of cast aluminium alloys to show opportunity for quantited determination of other anod-modifying abscessed or ligature addition. This permit to grow chemical resistance of cast aluminium alloys in exstreme conditions of termodinamic instability oxide aluminium.

Ключевые слова: сольватно-структурная модель, алюминиевые литейные сплавы, коррозионная стойкость, гетерогенность, ультрадисперсные частицы.

Как известно в работе [1], Дж. Ньюмен при рассмотрении теории электрохимических систем обратил внимание на необходимость четкого различия между теориями макроскопическими (термодинамикой) и микроскопическими (статической механикой и кинетической теорией газов и жидкостей). Предметом исследования этой публикации является так называемая электролитическая коррозия или гетерофазная на границе фаз металл-раствор электролита. Согласно Г. Кеше [2], раствор электролита вместе с электропроводящим металлом образует электропроводящую систему, которая оказывает определяющее влияние на реакции, протекающие на границе фаз. Иногда на границе этой поверхности могут возникать беспористые непроводящие покровные слои продукта коррозии, например, оксида алюминия, хорошо защищающие металл от дальнейшей коррозии. Известные методы коррозионных испытаний алюминия и его