

УДК 669.011/012:502.174

А. П. ЛАСКОВНЁВ¹, А. И ГАРОСТ²**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ
С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЗАГРЯЗНИТЕЛЯМИ В КАЧЕСТВЕ ШИХТЫ
ПРИ ВЫПЛАВКЕ СЕРЫХ ЧУГУНОВ**¹Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск, Беларусь,²Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь,

e-mail: garost-51@tut.by; garost51@mail.ru

Приведены новые научные данные о процессах химического твердения металлосодержащих отходов с органическим загрязнителем (замавленная чугунная стружка, окалина и шлифовочные шламы с содержанием масла до 10 мас. %) при одновременном окислении масел и переводе его составляющих в экологически более чистое состояние путем пакетирования (без применения высоких давлений), сопровождающегося образованием основных солей типа $(\text{MgOH})_3\text{PO}_4$ либо $(\text{MgOHAIO}_2 + (\text{MgOH})_2\text{SiO}_3)$ при совместном смешивании избыточных количеств глины (щелочная среда), недостатке магнезита и наличии кислой среды. При контакте железа с кислотой происходит не только разрушение рыхлой оксидной пленки, но и образование более плотной фосфатной пленки (фосфатирование), способствующей хорошей адгезии и обеспечению требуемой прочности пакетов. Ввод в завалку при выплавке чугуна по разработанной технологии до 30 мас.% пакетов из железосодержащего материала с органическим загрязнителем обеспечивает увеличение до 70% количества перлита в металлической основе чугуна при одновременном повышении его дисперсности до Пд 1,4 – Пд 0,3, а также образование значительного количества мелкодисперсных упрочняющих фаз.

Ключевые слова: железоуглеродистые сплавы, чугун, металлосодержащие отходы с органическим загрязнителем, техногенные отходы изделий из полимерных материалов, структурообразование, микросостав и морфология неметаллических включений.

A. P. LASKOVNEV¹, A. I. HARAST²**APPLICATION OF IRON-CONTAINING MATERIALS
AND ORGANIC CONTAMINANTS AS CHARGE AT GREY IRON MELTING**¹Physical Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,²Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus,

e-mail: garost-51@tut.by; garost51@mail.ru

New scientific data are presented considering chemical hardening of metal-containing wastes with organic contaminants (oily cast iron turnings, scale, and polishing sludge with oil content up to 10 mass%). If oils are oxidized and their components are simultaneously transformed into cleaner condition by baling (without high pressure), it is accompanied by formation of basic salts such as $(\text{MgOH})_3\text{PO}_4$ or $(\text{MgOHAIO}_2 + (\text{MgOH})_2\text{SiO}_3)$ at co-mixing of excessive amounts of clay (alkaline), lack of magnesite and the acidic medium. When iron contacts the acid, light acid film is decomposed, and a denser phosphate film is formed (phosphate), it promotes good adhesion and provides the required strength of bales. Introducing up to 30% of bales with metal-containing wastes with organic contaminants into charge of furnace according to the developed technology provides an increase up to 70% of the amount of pearlite in the metal base of iron while its dispersion is improving up to 1.4Pd – 0.3Pd, and a significant amount of fine hardening phases is formed.

Keywords: iron-carbon alloys, cast iron, metal-containing wastes with organic contaminants, industrial waste products from polymer materials, structure formation, microcomposition and morphology of non-metallic inclusions.

Введение. Современный научно-технический прогресс неразрывно связан с созданием эффективных энергосберегающих технологий, обеспечивающих комплексное использование сырья, материалов и снижение вредного воздействия на окружающую природную среду [1–4].

Технология переработки железосодержащих материалов с органическими загрязнителями (в частности, замасленная чугунная стружка, замасленная окалина термических ванн, шлифовочные шламы) с получением высококачественного серого чугуна позволяет решить задачу выплавки дешевых изделий и важнейшую экологическую проблему.

Проблема переработки таких материалов, имеющих мелкие размеры, практически не решена. Например, чугунную стружку, содержащую до 10 мас.% органических загрязнителей, опасно заваливать непосредственно в металлургические агрегаты. Во-первых, при высокой концентрации масел и других загрязнителей возможны выбросы жидкого металла. Во-вторых, даже при отсутствии указанных выше нарушений режимов плавки возникают экологически недопустимые выбросы токсичных газов, сажи и пыли.

В настоящее время известно несколько способов удаления смазочных масел и эмульсий со стружки [5]. Обезжиривание в центрифуге не обеспечивает остаточной замасленности ниже 1,5–2,0 мас.%. Отмывка стружки кислотами, щелочами, горячей водой, острым паром и другими методами обеспечивает хорошую степень очистки, но является дорогостоящей и трудоемкой операцией. Удаление масла и эмульсий со стружки методом обжига в окислительной атмосфере приводит к угару металла и загрязнению воздушного бассейна продуктами сгорания. Электрохимический способ обезжиривания стружки имеет низкие производительность и степень удаления масла при больших затратах. Следовательно, существующие способы обезжиривания стружки являются малоэффективными, сопряжены с большими капитальными затратами и определенными техническими трудностями.

Используемые методы брикетирования загрязненной маслами и эмульсией чугунной стружки без очистки путем прессования (с применением высоких давлений) не могут быть эффективными, так как жидкости (в данном случае масла) несжимаемы и не позволяют получать качественные брикеты с высокой механической прочностью и неразрушаемостью при транспортировке.

По разработанному методу [1, 6–8] железосодержащий материал и углеродсодержащие вещества вводятся в расплав в составе прочных не разрушаемых при транспортировке пакетов, которые формируются без применения высоких давлений. Используются недорогие и доступные связующие, способные обеспечивать формирование пакетов за счет химического твердения и окислять органические загрязнители до уровня экологически менее вредных соединений и при плавке рафинировать расплав от вредных примесей. Масла и эмульсии, значительно окисленные в процессе химического твердения, находясь в объеме прочных пакетов в изолированном от атмосферы состоянии, подвергаются пиролизу в процессе нагрева при плавке, что обеспечит минимизацию вредных выбросов в атмосферу. Составляющие пакетов должны способствовать восстановлению железа из его оксидных соединений.

Цель данной статьи – разработка модели взаимного влияния компонентов при создании нового метода окучковывания (без применения высоких давлений) металлосодержащих отходов с органическим загрязнителем (без предварительного удаления смазочных масел и эмульсий), в том числе замасленной чугунной стружки и шлифовочных шламов, путем химического пакетирования. Оно основано на образовании основных солей типа $(MgOH)_3PO_4$ либо $(MgOH)AlO_2 + (MgOH)_2SiO_3$ при совместном смешивании избыточных количеств глины (щелочная среда), недостатке магнезита и наличии кислой среды в виде H_3PO_4 . Проведены экспериментальные исследования влияния пакетированных железосодержащих материалов с органическим загрязнителем в завалке на процессы структурообразования и качественные характеристики литых изделий.

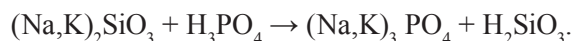
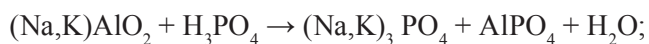
Анализ физико-химических процессов при реализации технологии химического твердения пакетов железосодержащих материалов с органическим загрязнителем. В соответствии с разработанной технологией [6, 7] в процессе химического твердения участвуют следующие компоненты: чугунная стружка с органическим загрязнителем, глина, магнезит, раствор фосфорной кислоты. Требуемый результат достигается при соотношении компонентов: 6,3 кг замасленной чугунной стружки, 1,0 кг молотой глины с добавкой в качестве связующего магнезита, 0,37 кг реагента.

Рассмотрим характер физико-химического взаимодействия составляющих пакетов в процессе химического твердения.

Действие H_3PO_4 на магнезит (обычно содержит примерно 90 мас.% MgO и примерно 10 мас.% $(MgOH)_2CO_3$):



Взаимодействие H_3PO_4 с глиной:



Главную функцию при затвердевании выполняет магнезит. Образуются основные соли типа $(MgOH)_3PO_4$ либо $(MgOHAIO_2 + (MgOH)_2SiO_3)$ при совместном смешивании избытка глины (щелочная среда), недостатке магнезита и действия H_3PO_4 (кислая среда).

Присутствие H_3PO_4 не только способствует образованию основных солей Mg, но и взаимодействию присадок индустриальных масел, содержащих амины, с кислотой:



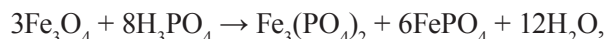
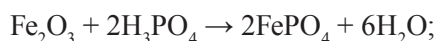
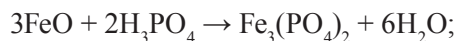
где R – углеводородный остаток (бензил ненасыщенный, алкил насыщенный).

При избытке O_2 возможно обратное окисление фосфора по реакции



Это в свою очередь способствует окислению масел, поверхность металла (стружки) становится менее гидрофобной, лучше идет процесс адгезии структурных составляющих магнезита и глины к поверхности стружки.

При контакте железа с кислотой возможно не только разрушение рыхлой оксидной пленки по реакциям:



но и образование более плотной фосфатной пленки (фосфатирование) по сравнению с пленкой исходных оксидов. Это способствует адгезии и прочности образованной структуры.

Физико-химические характеристики металлосодержащих пакетов. Состав и структура (рис. 1) пакетов с замасленной чугуной стружкой исследовались методами сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JSM-5610LV (фирма JEOL, Япония) с системой электронно-зондового энергодисперсионного рентгеновского анализа. Структуру материалов фиксировали с использованием детектора вторичных электронов. Состав и морфология включений глины и магнезита изучались методом электронно-зондового EDX-анализа на детекторе IED 2201.

Изучение состава (табл. 1) показывает, что среднее содержание металлического железа составляет 23,38 мас.% в сырых и 21,83 мас.% в прокаленных при 700 °C пакетах (рис. 1). В то же время в металлических составляющих пакета содержится соответственно 61,63 мас.% (рис. 1, б, позиция 1; рис. 1, в, позиция 3) и 66,39 % железа (рис. 1, д, позиция 3).

Видно, что в результате прокаливания в пакетах возникают микротрещины, которые не нарушают их сплошность и прочность.

Полученные пакеты обладают достаточной плотностью и прочностью. В соответствии с заводскими требованиями они испытывались на прочность путем удара о металлическую плиту с высоты 1,5 м. Они выдерживали 2-3 удара без разрушения. Результаты проведенных исследований показали, что предложенные методы пакетирования обеспечивают получение качественных пакетов с достаточной механической прочностью.

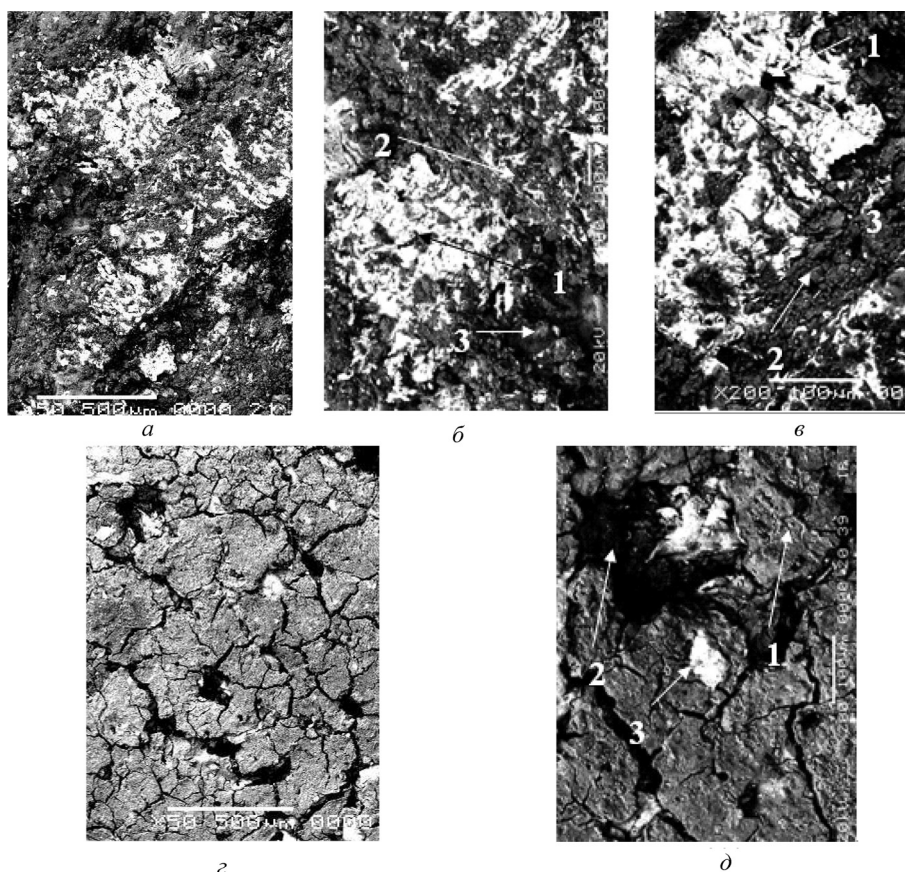


Рис. 1. Микроструктура пакетов из замасленной чугунной стружки (исследования методом сканирующей электронной микроскопии): а, б, в – структура сырого пакета; г, д – структура прокаленного при 700 °С пакета

Исследование металлургической ценности пакетов из замасленной чугунной стружки.

В индукционной печи проведены плавки чугуна с вводом блоков из замасленной чугунной стружки.

На стадии доводки металла в расплав чугуна по разработанной технологии [6, 7] подавались пакеты с замасленной чугунной стружкой (табл. 2).

Морфология графитовых включений изучалась на нетравленных шлифах, а морфология металлической основы – на шлифах после травления. Для травления поверхности шлифа применяли реактив следующего состава: 4 мл HNO_3 (плотность $1,4 \text{ г/см}^3$) и 96 мл этилового спирта.

Для определения структуры чугуна шлифы просматривали под микроскопом при следующих увеличениях:

общее представление о структуре – при увеличении от 10 до 200 раз;

форма, характер распределения, размеры включений и количество графита – при увеличении в 100 раз;

тип металлической основы – при увеличении в 500 раз;

количество перлита и феррита – при увеличении в 100 раз;

дисперсность пластинчатого перлита – при увеличении в 500 раз.

Оценка структуры чугуна в соответствии с ГОСТ 3443–87 производилась визуально сопоставлением структуры, видимой в микроскопе, со структурой соответствующей шкалы.

При определении графита оцениваются форма, распределение, размеры и количество его включений, при определении металлической основы – вид структуры, форма перлита, количество перлита и феррита, дисперсность перлита.

Структуры исходного чугуна и чугуна после ввода блоков (пакетов) из замасленной чугунной стружки (рис. 2–5) исследовали в соответствии с ГОСТ 3443–87 (табл. 3).

Т а б л и ц а 3. Результаты исследований структуры чугуна, в который добавлялись пакеты из замасленной чугунной стружки

| Состав и масса добавки | Форма включений графита | Длина включений графита | Распределение включений графита | Количество включений графита | Тип структуры металлической основы | Дисперсность перлита | Количество перлита и феррита (Фе55) | Количество цемента |
|---|---------------------------------------|-------------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|--------------------|
| Добавки не вводились | Пластинчатая прямолинейная ПГф1 | ПГд180 | ПГр1 | ПГ10 | ПГ1 Ф | Пд1,4 | П45 (Фе55) | Ц10 |
| Замасл. (8 мас.% масла) чуг. стружка – 7,14 мас.%, глина – 0,92 мас.%, магnezит – 0,22 мас.% | Пластинчатая прямолинейная ПГф1 | ПГд350 | ПГр1 | ПГ10 | ПГ1 Ф | Пд1,4 | П45 (Фе55) | Ц10 |
| Замасл. (8 мас.% масла) чуг. стружка – 14,86 мас.%, глина – 1,84 мас.%, магnezит – 0,44 мас.%; высокомолекулярное соединение – 0,23 мас.% | Пластинчатая прямолинейная ПГф1 | ПГд180 | ПГр1 | ПГ10 | ПГ1 Ф | Пд1,4 | П45 (Фе55) | Ц10 |
| Замасл. (8 мас.% масла) чуг. стружка – 29,18 мас.%; глина – 3,70 мас.%; магnezит – 0,87 мас.%; высокомолекулярное соединение – 0,68 мас.% | Пластинчатая прямолинейная ПГф1 | ПГд180 | ПГр1 | ПГ10 | ПГ1 Ф | Пд1,4 Пд0,3 | П70 (Фе30) | Ц25 |

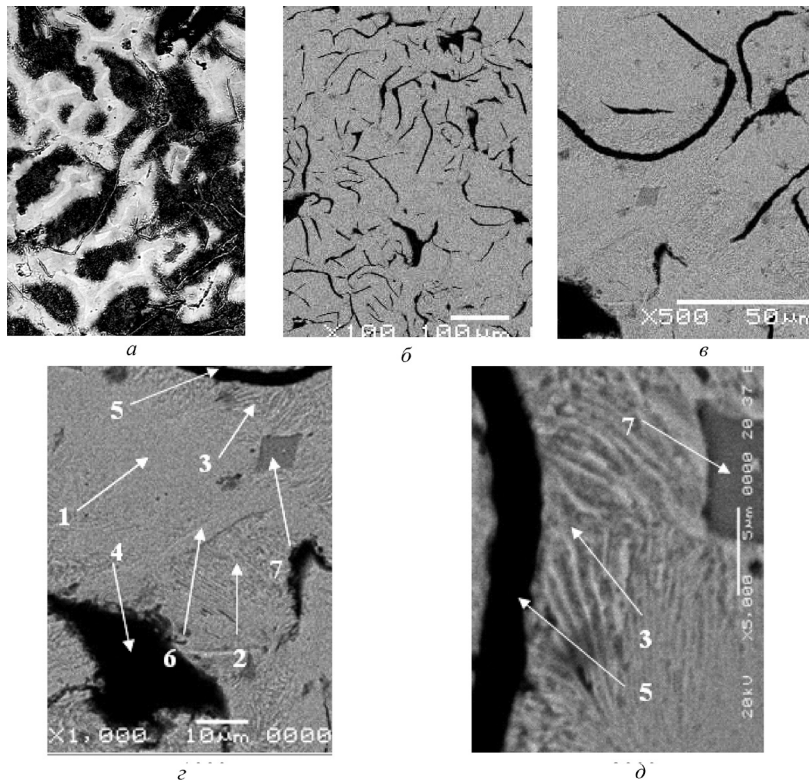


Рис. 2. Микроструктура исходного чугуна (образцы травлены); *а* – металлографические исследования; *б, в, г, д* – исследования методом сканирующей электронной микроскопии; *а* – $\times 250$, *б* – $\times 100$, *в* – $\times 500$, *г* – $\times 1000$, *д* – $\times 5000$

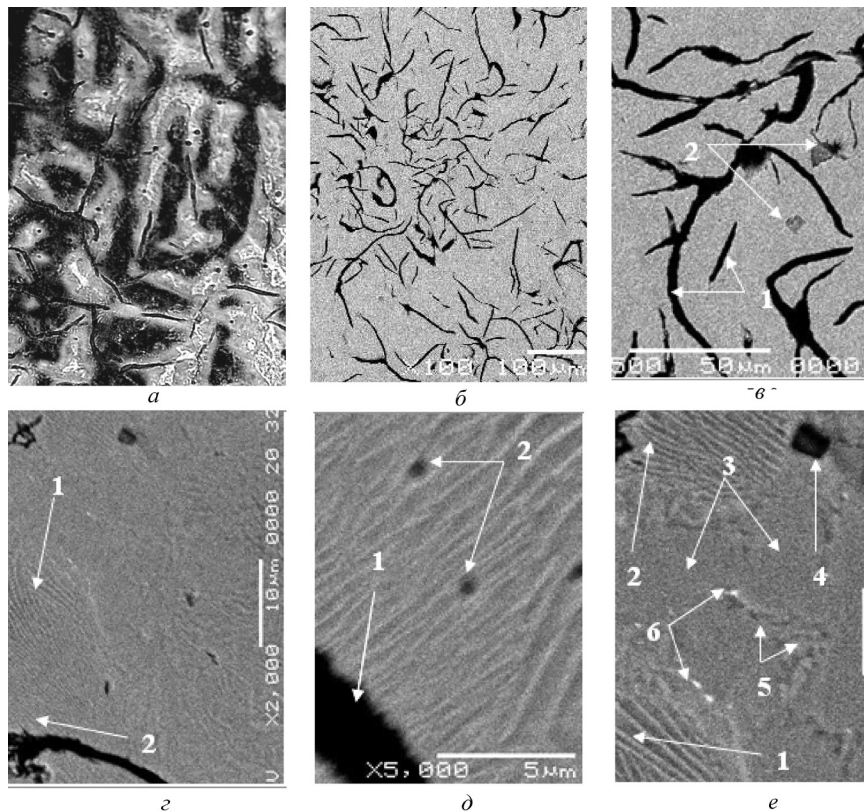


Рис. 3. Микроструктура (образцы травлены) чугуна, выплавленного при использовании в шихте пакетов из замасленной стружки; введено: замасленная (8 мас.% масла) чугунная стружка – 7,14 мас.%, глина – 0,92 мас.%, магнезит – 0,22 мас.%; *а* – металлографические исследования; *б, в, г, д, е* – исследования методом сканирующей электронной микроскопии; *а, б, в* – $\times 250$; 100, 500 соответственно; *г* – $\times 2000$, *д, е* – $\times 5000$

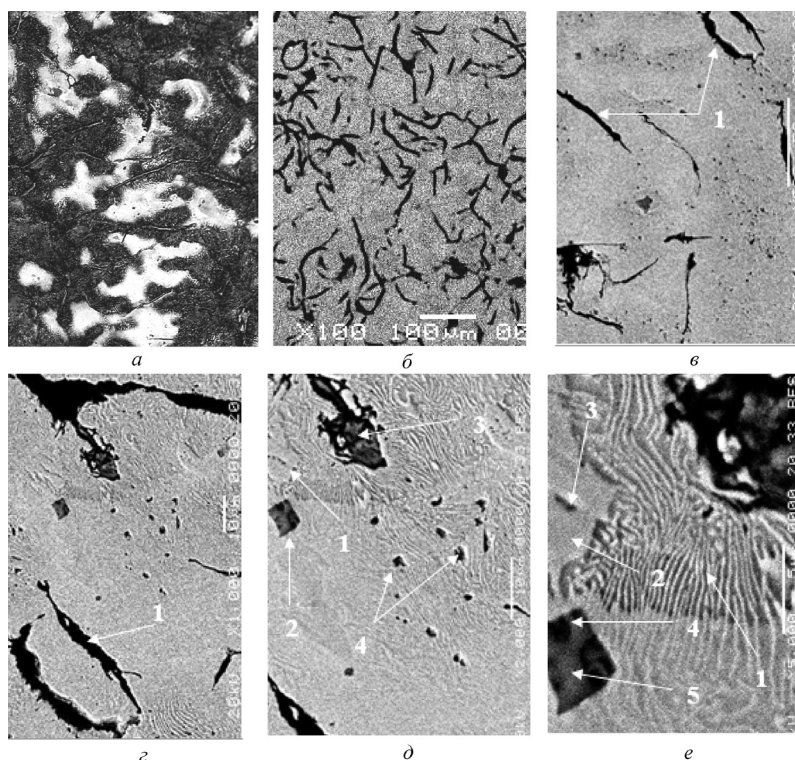


Рис. 4. Микроструктура (образцы травлены) чугуна, выплавленного при использовании в шихте пакетов из замасленной стружки; введено: замасленная (8 мас.% масла) чугунная стружка – 14,86 мас.%, глина – 1,84 мас.%, магнезит – 0,44 мас.%; высокомолекулярное соединение – 0,23 мас.%; а – металлографические исследования; б, в, г, д, е – исследования методом сканирующей электронной микроскопии; а, б, в – $\times 250$; 100, 500 соответственно; г, д, е – $\times 1000$, 2000, 5000 соответственно

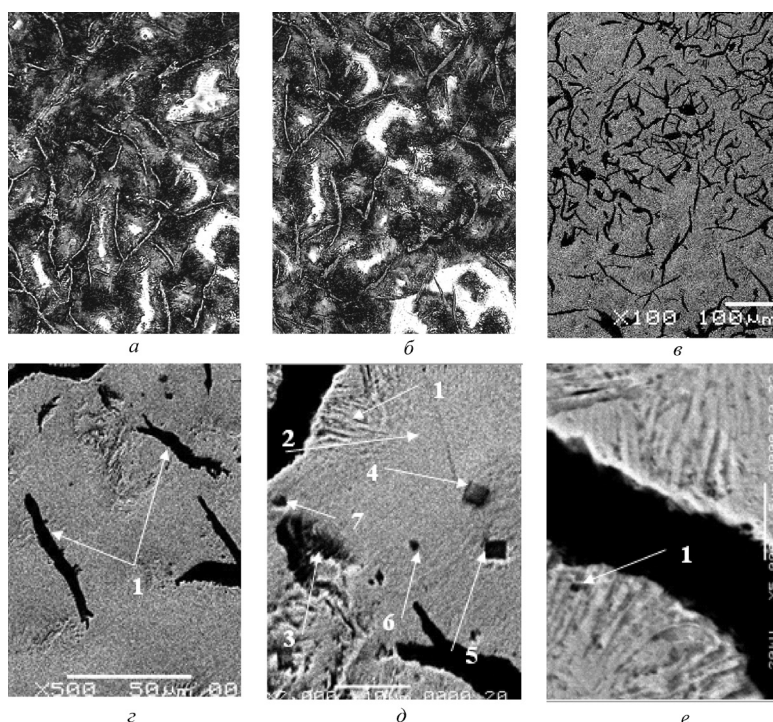


Рис. 5. Микроструктура (образцы травлены) чугуна, выплавленного при использовании в шихте пакетов из замасленной стружки; введено: замасленная (8 мас.% масла) чугунная стружка – 29,18 мас.%; глина – 3,70 мас.%; магнезит – 0,87 мас.%; высокомолекулярное соединение – 0,68 мас.%; а, б – металлографические исследования; в, г, д, е – исследования методом сканирующей электронной микроскопии; а, б, в – $\times 250$; 100, 100 соответственно; г, д, е – $\times 500$, 2000, 5000 соответственно

Таблица 4. Химический состав немагнитных включений чугуна, выплавленного при использовании в шихте пакетов из замавленной стружки

| Состав и масса добавки | Позиция включения | Содержание элементов, мас. % | | | | | | | | | | | | |
|------------------------|--------------------------------|------------------------------|-------|------|-------|-------|------|------|------|-------|------|---|-------|-------|
| | | C | O | Si | Mn | S | Cr | W | Cu | Ti | Sb | N | Fe | |
| Состав и масса добавки | 1 (рис. 2, з) | 9,81 | 3,85 | 1,56 | 5,27 | – | – | 1,90 | – | 0,01 | – | – | – | 77,61 |
| | 2 (рис. 2, з) | 3,14 | 2,01 | 2,53 | 4,85 | – | – | – | 4,29 | 0,24 | – | – | – | 82,93 |
| | 3 (рис. 2, з) 3 (рис. 2, д) | 6,23 | 6,03 | 1,96 | 4,59 | – | – | 1,90 | 0,15 | 0,23 | – | – | – | 78,90 |
| | 4 (рис. 2, з) | 71,89 | 26,34 | – | 0,19 | – | – | 0,40 | 0,02 | 0,05 | – | – | – | 1,10 |
| | 5 (рис. 2, з) 5 (рис. 2, д) | 66,71 | 23,13 | 0,32 | 0,86 | – | – | 0,24 | 0,05 | – | – | – | – | 8,68 |
| | 6 (рис. 2, з) | 4,93 | 2,92 | 2,02 | 4,97 | – | – | 1,00 | – | 0,03 | – | – | 1,30 | 82,83 |
| | 7 (рис. 2, з) 7 (рис. 2, д) | – | 42,66 | – | 35,81 | 21,53 | – | – | – | – | – | – | – | – |
| | 1 (рис. 3, з) 1 (рис. 3, д) | 60,40 | 16,58 | 0,54 | 1,56 | – | – | – | 0,37 | 0,17 | – | – | – | 20,38 |
| | 2 (рис. 3, з) | 20,27 | 9,00 | 0,46 | 42,79 | 21,82 | – | 1,02 | 1,74 | – | – | – | – | 2,41 |
| | 1 (рис. 3, з) 1 (рис. 3, д) | – | 4,61 | 1,52 | 4,85 | 0,26 | – | 1,27 | 0,86 | 0,14 | – | – | – | 86,49 |
| | 2 (рис. 3, з) 2 (рис. 3, д) | 4,44 | 1,18 | 2,12 | 5,53 | – | – | 1,66 | 0,12 | 0,13 | – | – | – | 84,82 |
| | 2 (рис. 3, з) | 12,64 | 3,51 | 1,77 | 4,31 | – | – | 0,49 | 1,16 | 0,02 | – | – | – | 76,09 |
| | 3 (рис. 3, з) | 3,10 | 3,96 | 0,20 | 5,14 | 0,29 | 0,58 | 0,33 | – | – | 0,12 | – | – | 86,28 |
| | 4 (рис. 3, з) | 20,23 | 10,73 | – | 0,19 | 1,28 | 3,72 | 8,09 | 0,10 | 48,80 | – | – | – | 6,86 |
| 5 (рис. 3, з) | 8,00 | 2,72 | 1,00 | – | – | – | 2,96 | 1,40 | 0,17 | – | – | – | 79,40 | |
| 6 (рис. 3, з) | 7,60 | 0,73 | 0,31 | 5,55 | 0,02 | 0,30 | 0,53 | 0,08 | 0,05 | 7,76 | – | – | 77,07 | |

Замасл. (8% масла) чугуна – 7,14%,
глина – 0,92%, магнетит – 0,22%

| | | | | | | | | | | | | | |
|---|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|------|-------|-------|
| Замасл. (8 мас.% масла) чугу стружка – 14,86 мас.%, глина – 1,84 мас.%, магnezит – 0,44 мас.%; высокомолекулярное соединение – 0,23 мас.% | 1 (рис. 4, e) | 75,75 | 18,71 | 0,05 | 0,40 | 0,02 | 0,12 | – | 0,07 | – | – | 4,88 | |
| | 1 (рис. 4, e) | | | | | | | | | | | | |
| | 1 (рис. 4, d) | 19,78 | 0,64 | 1,02 | 4,44 | – | 0,12 | 0,69 | – | – | 0,65 | 72,67 | |
| | 3 (рис. 4, e) | | | | | | | | | | | | |
| | 2 (рис. 4, d) | 20,67 | 2,49 | – | 0,15 | 0,22 | 2,77 | 8,41 | 0,61 | 56,78 | 1,45 | 6,45 | |
| | 3 (рис. 4, d) | 20,23 | 1,21 | 0,17 | 45,01 | 25,98 | 2,04 | 1,48 | 0,34 | | | – | 3,54 |
| | 4 (рис. 4, d) | 8,82 | 6,86 | 1,50 | 4,69 | 0,28 | 0,20 | 0,24 | 4,16 | | 0,51 | – | 72,75 |
| | 1 (рис. 4, e) | 5,70 | 1,90 | 1,47 | 4,97 | 0,04 | 0,32 | 2,06 | | 0,09 | | – | 83,46 |
| | 2 (рис. 4, e) | 10,69 | 1,10 | 1,58 | 4,56 | 0,17 | 0,18 | 1,49 | 0,47 | | 0,74 | – | 79,02 |
| | 4 (рис. 4, e) | 17,87 | 2,41 | | 1,22 | 0,60 | 4,84 | 6,63 | | 53,41 | 2,03 | – | 11,00 |
| | 5 (рис. 4, e) | 7,44 | – | 0,06 | – | 0,89 | 4,15 | 9,18 | | 72,34 | 1,33 | – | 4,60 |
| | 1 (рис. 5, e) | 76,37 | 20,61 | 0,09 | – | 0,01 | – | – | | 0,21 | – | – | 2,17 |
| | 1 (рис. 5, d) | 10,08 | 5,10 | 1,50 | 4,87 | 0,27 | – | – | 0,55 | 2,54 | – | 0,32 | 74,78 |
| | 2 (рис. 5, d) | 3,05 | – | 2,54 | 5,11 | 0,07 | – | – | 0,38 | | – | 0,94 | 97,90 |
| 3 (рис. 5, d) | 9,15 | 13,35 | 1,08 | 3,45 | – | 5,07 | – | 0,20 | 1,85 | 0,02 | 0,57 | 65,27 | |
| 4 (рис. 5, d) | 16,85 | – | 0,29 | 0,44 | 0,29 | 1,56 | 8,96 | | | 66,49 | 1,19 | 3,93 | |
| 5 (рис. 5, d) | 11,70 | 0,32 | 0,46 | 35,18 | 19,97 | 1,20 | – | | 0,23 | – | 0,18 | 30,75 | |
| 6 (рис. 5, d) | 11,12 | 0,43 | 0,30 | 2,39 | 0,13 | 0,22 | 0,83 | 0,52 | 43,46 | 1,66 | 3,64 | 35,30 | |
| 7 (рис. 5, d) | 2,96 | 4,87 | 1,07 | 4,57 | 0,13 | 0,29 | 1,72 | 2,95 | – | – | – | 81,45 | |
| 1 (рис. 5, e) | 2,00 | 1,77 | 1,73 | 4,14 | 0,16 | – | – | 0,11 | 1,42 | – | – | 88,68 | |
| Замасл. (8 мас.% масла) чугу стружка – 29,18 мас.%; глина – 3,70 мас.%; магnezит – 0,87 мас.%; высокомолекулярное соединение – 0,68 мас.% | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | |

Структура исходного чугуна (рис. 2, *a*) – серый чугун с пластинчатым графитом, вокруг пластин которого образуется перлит, остальное феррит, причем неоднородный, в нем присутствует цементит.

Результаты исследований структуры чугуна методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JSM-5610LV с использованием электронно-зондового EDX-анализа на детекторе IED 2201 позволили определить влияние состава шихтовых материалов на форму, макро- и микросостав и природу неметаллических включений, в том числе уточнить состав и морфологию образованных химических ассоциаций (неметаллических включений и других «вторичных» фаз) и их роль в формировании элементов структуры (табл. 4).

При исследовании исходного чугуна (рис. 2, *б, в, з, д*) методом сканирующей электронной микроскопии (табл. 4) обнаруживаем, что компактные включения графита (рис. 2, *з*, позиция 4) растворяют 26,34 мас.% кислорода, а пластинчатый графит (рис. 2, *з*, позиция 5) содержит 23,13 мас.% кислорода. Включения перлита (рис. 2, *з*, позиция 3), прилегающие к графитным включениям, растворяют 0,15 мас.% Си, в то время как удаленные участки (рис. 2, *з*, позиция 2) растворяют значительно больше меди (4,29 мас.%). Карбидные включения перлита (рис. 2, *з*, позиция 3), прилегающие к графитным выделениям, содержат 1,90 мас.% W. Обособленные карбидные включения в металлической основе (рис. 2, *з*, позиция 6) представляют собой железомарганцевые карбиды с включениями нитридов (карбонитридов) титана и вольфрама. Марганец в чугуне исходного состава образует (рис. 2, *з*, позиция 7) также окисульфиды с высокой концентрацией кислорода (42,66 мас.%).

В чугунах, выплавленных со вводом 7,14 мас.% замасленной чугушной стружки в виде пакетов (рис. 3), металлографические исследования позволяют обнаружить аналогичную, как и без подачи стружки, структуру. Увеличивается только длина графитовых включений до ПГд350 (табл. 3).

В то же время исследования методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 3, *б, в, з, д, е*) показывают (табл. 4), что в пластинчатых включениях графита (рис. 3, *в*, позиция 1; рис. 3, *д*, позиция 1) растворено значительно меньше кислорода (16,58 мас.%). Перлитные включения (рис. 3, *з*, позиция 2; рис. 3, *е*, позиция 2), прилегающие к пластинкам графита, по составу аналогичны таким же включениям в исходном чугуне (рис. 2, *з*, позиция 3). Цепочка карбидов в металлической основе неоднородна по составу: железомарганцевые карбиды с включениями карбидов титана и вольфрама (рис. 3, *е*, позиция 5) с более высокой долей карбидов титана и вольфрама и растворенной медью (1,40 мас.%) и на их фоне включения карбидов типа $(Fe, Mn)_3C$ (рис. 3, *е*, позиция 6). Железомарганцевые карбиды с размерами до 0,3 мкм с включениями карбидов титана и вольфрама (рис. 3, *д*, позиция 2) и растворенной медью (1,16 мас.%) дифференцируются на фоне перлита металлической основы. Присутствуют также кристаллы нитридов титана (рис. 3, *е*, позиция 4) прямоугольной формы.

При использовании пакетов из замасленной стружки и с высокополимерной добавкой (замасленная (8 мас.% масла) чугунная стружка – 14,86 мас.%, глина – 1,84 мас.%, магнезит – 0,44 мас.%; высокомолекулярные соединения – 0,23 %) структура чугуна (рис. 4, *a*), определенная металлографическими исследованиями, близка к структуре исходного чугуна (табл. 3).

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии (табл. 4) показывают (рис. 4, *б, в, з, д, е*), что в пластинчатых включениях графита (рис. 4, *в*, позиция 1; рис. 4, *з*, позиция 1) растворено значительно меньше кислорода (18,71 мас.%), чем в исходном чугуне (26,34 мас.%). На участках ферритной металлической основы дифференцируются (рис. 4, *д*, позиция 1; рис. 4, *е*, позиция 3) включения марганцевистого цементита с небольшим содержанием вольфрама (0,69 мас.%) и хрома (0,12 мас.%). Кристаллические комплексные карбиды титана (рис. 4, *д*, позиция 2) содержат вольфрам и хром, причем более темные участки таких карбидов (рис. 4, *е*, позиция 4) содержат оксиды (2,41 мас.% кислорода), в то время как более светлые участки (рис. 4, *е*, позиция 5) не содержат оксидов.

Железомарганцевые карбиды с размерами до 0,3 мкм с включениями хрома и вольфрама (рис. 4, *д*, позиция 4) и растворенной медью (4,16 мас.%) со значительной долей оксидных составляющих дифференцируются на фоне перлита металлической основы. Комплексные включения (рис. 4, *д*, позиция 3) цементита и сульфидов марганца имеют хлопьевидную форму.

При увеличении массы введенной по разработанной технологии пакетированной замасленной стружки в расплав до 29,18 мас.% количество перлита в металлической основе увеличивается до 70 мас.% (табл. 3), а также повышается его дисперсность (Пд 1,4 – Пд 0,3). Другие параметры структуры, исследованные микроскопическими методами, остаются неизменными (рис. 5, а, б).

Изучение микросостава чугуна указывает на значительные изменения состава и морфологии (табл. 4) образующихся неметаллических включений (рис. 5, в, г, д, е).

Включения пластинчатого графита (рис. 5, г, позиция 1) растворяют 20,61 мас.% кислорода, что значительно ниже, чем в чугуне исходного состава, 0,21 мас.% меди и 0,55 мас.% сурьмы. Железомарганцевые карбиды хлопьевидной формы с включениями карбидов хрома и вольфрама (рис. 5, д, позиция 3) и растворенной медью (1,85 мас.%) со значительной долей оксидных составляющих дифференцируются на фоне перлита металлической основы.

Дисперсные кристаллы (размером до 2 мкм) комплексных титановольфрамохромовых карбидов (рис. 5, д, позиция 4) упрочняют металлическую основу чугуна. Еще более мелкие (примерно 0,5 мкм), но карбонитриды титана (рис. 5, д, позиция 6), также равномерно расположены в основе чугуна, имеют более темный фон. Форму правильных кубических кристаллов имеют и комплексные включения цементита и сульфидов марганца (рис. 5, д, позиция 5), что принципиально отличается от предыдущего сплава, где подобные включения (рис. 4, д, позиция 3) имели хлопьевидную форму. Присутствуют также довольно близкие по составу (рис. 5, д, позиция 7; рис. 5, е, позиция 1) железомарганцевые карбиды с размерами до 0,3 мкм, но в карбидах (рис. 5, д, позиция 7) имеется небольшое количество хрома и вольфрама и несколько выше содержание растворенной меди (2,95 мас.%), в то время как выделения (рис. 5, е, позиция 1) растворяют только 1,42 мас.% Си.

Таким образом, увеличение количества перлитной составляющей в металлической основе чугуна и его дисперсности, а также присутствие значительного количества мелкодисперсных упрочняющих фаз обеспечивают рост прочностных характеристик от 118,0 до 133,0 МПа (табл. 2).

Закключение. Получены новые научные данные о процессах химического твердения при одновременном окислении масел и переводе их составляющих в экологически более чистое состояние, обеспечивающих пакетирование (без применения высоких давлений) металлосодержащих отходов с органическим загрязнителем (замасленная чугунная стружка, окалина и шлифовочные шламы с содержанием масла до 10 мас.%). Данные процессы основаны на образовании основных солей типа $(\text{MgOH})_3\text{PO}_4$ либо $(\text{MgOHAlO}_2 + (\text{MgOH})_2\text{SiO}_3)$ при совместном смешивании избыточных количеств глины (щелочная среда), недостатке магнезита и наличии H_3PO_4 (кислая среда), что обеспечивает взаимодействие присадок промышленных масел, содержащих амины с фосфорной кислотой.

При контакте железа с кислотой происходит не только разрушение рыхлой оксидной пленки, но и образование более плотной фосфатной пленки (фосфатирование) по сравнению с исходными оксидами. Она способствует хорошей адгезии и обеспечению требуемой прочности пакетов при соотношении компонентов: 6,3 кг замасленной чугунной стружки, 1,0 кг молотой глины с добавкой в качестве связующего магнезита, 0,37 кг реагента для химического твердения смеси и позволяет вводить в завалку до 30 мас.% пакетов из железосодержащего материала с органическим загрязнителем. В результате увеличивается до 70 мас.% количество перлита в металлической основе чугуна с одновременным повышением его дисперсности до Пд 1,4 – Пд 0,3 (при неизменности других параметров структуры).

Разработанная технология выплавки чугуна позволяет использовать в качестве шихтовых материалов железосодержащие материалы, являющиеся смесью оксидов железа природного или промышленного происхождения с металлическими производственными отходами: железная руда, железорудный концентрат, окалина, замасленная окалина термических ванн, замасленная чугунная или стальная стружка. Пакетирование железосодержащих материалов с органическим загрязнителем проводится путем химического твердения (без применения энергоемкого и дорогостоящего прессового оборудования), при котором одновременно протекают частичное окисление масел и уменьшение степени экологической опасности. Пакетирование химическим травлением обеспечивает высокую механическую прочность и неразрушаемость пакетов при транспортировке.

Научно обоснованы процессы формирования неметаллических включений, в том числе исследованы микросостав и морфология образующихся химических ассоциаций, уточнен механизм химического взаимодействия составляющих шихты, содержащей промышленные отходы и полупродукты смежных производств, при реализации ресурсосберегающей технологии плавки.

Таким образом, замасленная чугунная стружка может эффективно перерабатываться по разработанной технологии.

Список используемой литературы

1. Ласковнѐв, А. П. Создание литейных материалов из техногенных отходов / А.П. Ласковнѐв, А. И. Гарост // Вестні НАН Беларусі. Сер.фіз.-тэхн. навук. – 2015. – № 3. – С. 88–95.
2. Ласковнѐв, А. П. Устойчивость состава и структуры материала к воздействию факторов окружающей среды при создании полиакрилонитрильных охлаждающих сред / А. П. Ласковнѐв, А. И. Гарост, Е. В. Кривоносова // Наукові нотатки. Луцький національний технічний університет. Міжвузівський збірник. – 2015. – Вип. 49. – С. 89–96.
3. Harast, A. I. The Casting Technologies Focused on the Use of Industrial Waste and Semiprocessed Products Related to Engineering Industries/A. I.Harast // Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology (JMEST), ISSN: 3159-0040. –2015. –Vol. 2, issue 5.– P. 914–918.
4. Ласковнѐв, А. П. Многофункциональные (износостойкие и антифрикционные) покрытия на изделиях из чугуна / А. П. Ласковнѐв, А. И. Гарост, А. И. Покровский // Литье и металлургия. – 2015. – № 2. – С. 89–94.
5. Конюх, В. Я. Газокислородная плавка металла /В. Я. Конюх. — Киев: Наукова думка, 1979. – 160 с.
6. Гарост, А. И. Железоуглеродистые сплавы: структурообразование и свойства / А. И. Гарост. – Минск: Беларуская навука, 2010. – 252 с.
7. Способ выплавки чугуна: пат. 14183 Респ. Беларусь: МПК (2006) C21C1/00, C21C5/00, F23G5/027 / А. И. Гарост; заявитель УО «Бел. гос. технол. ун-т». – № а20091272; заявл. 31.08.2009; опубл. 30.04.2011 // Афіцыйны бюлетэнь / Нац. цэнтр інтэлект. уласнасці. – 2010. – № 1.
8. Способ выплавки чугуна и способ выплавки стали: пат. 11641 Респ. Беларусь: МПК (2006) C 21 C 1/00, C 21 C 5/00, F 23 G 5/027 / А. И. Гарост; заявитель УО «Бел.гос. технол. ун-т». – № а20050280; заявл. 24.03.2005; опубл. 30.12.2006 // Афіцыйны бюлетэнь / Нац. цэнтр інтэлект. уласнасці. – 2009. – № 1.

Поступила в редакцию 08.10.2015