

2000-130

На правах рукописи

**БЕРДИЕВ АСАДКУЛ ЭГАМОВИЧ**

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ  
СИНТЕТИЧЕСКОГО ФЕРРОСИЛИЦИЯ И  
ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ОБРАБОТАННОГО ИМ ЧУГУНА**

( 02.00.04 - физическая химия )

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук**

Душанбе - 2000

Работа выполнена в лаборатории "Коррозионностойкие материалы"  
Института химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан.

Научные руководители : доктор химических наук,  
член-корреспондент АН РТ,  
профессор Ганиев И.Н.

кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
Эшов Б. Б.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
главный научный сотрудник  
Норматов И.Ш.

кандидат технических наук  
Мухиддинов Х.М.

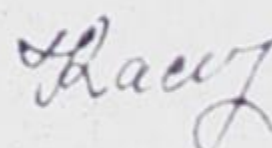
Ведущая организация : Таджикский Государственный  
Национальный Университет

Защита состоится " 19 " апреля 2000 года в 11<sup>00</sup> часов на заседании  
диссертационного совета К 013. 02.02 при Институте химии им. В.И.Ники-  
тина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни  
299/2. E-MAIL : guli @ academy. td.silk.org.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института  
химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан .

Афтореферат разослан " 15 " марта 2000 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Касимова Г.Ф.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Растущая потребность в металлах и сплавах обуславливает расширение исследований в областях совершенствования действующих и создания новых технологий.

Ферросилиций используется для раскисления и легирования стали, графитизации чугуна, а также в качестве восстановителя при производстве некоторых ферросплавов. В настоящее время основным сырьём для получения ферросилиция являются руда и концентраты. Физико-химические свойства компонентов руды исследованы достаточно подробно.

Развитие металлургической промышленности привело к образованию огромного количества стального лома и некондиционного кремниевого порошка, как отхода производства силуминов, которые до сих пор не использовались. Поэтому, требуется создание новой технологии по переработке указанных отходов, изучение их физико-химических и технологических характеристик. Вышеизложенное определяет актуальность данного направления, а также цели и задачи настоящего исследования.

Изучение механизма и кинетики высокотемпературного окисления синтетического ферросилиция, влияние легирующих добавок на окисление является актуальной задачей, т.к. данные сплавы при использовании подвергаются воздействию высоких температур, приводящих к окислению и потере ценных компонентов. Необходимо также установление фазового состава продуктов окисления, образующихся при взаимодействии расплава с компонентами воздуха, с целью определения их роли при защите его от окисления.

С целью улучшения графитизирующей способности синтетического ферросилиция определенным интересом представляют работы по комплексному легированию такими графитизирующими компонентами, как щелочноземельные и редкоземельные элементы. Заслуживает внимание также влияние указанных добавок на такие важные характеристики чугуна, как ростоустойчивость, жаростойкость, коррозионностойкость и т.д.

**Цель работы** заключается в разработке промышленной технологии получения синтетического ферросилиция из отходов производства алюминиевой промышленности и изучении физико-химических свойств чугуна, обработанного комплекснолегированным синтетическим ферросилицием.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- изучены кинетические и энергетические параметры процесса окисления жидкого синтетического ферросилиция, а также идентифицированы продукты их окисления;

- установлено влияние легирующих добавок (Al, Ba, Sr и Ce) на окисляемость синтетического ферросилиция;

- определено модифицирующее влияние ферросилиция, содержащего щелочноземельные и редкоземельные металлы, на физико-механические и химические свойства серого чугуна;

- на основе теоретических и экспериментальных исследований разработана технологическая инструкция по получению синтетического ферросилиция из отходов производства Таджикского алюминиевого завода.

**Научная новизна.** Установлен механизм и кинетика высокотемпературного окисления синтетического ферросилиция марок ФС25, ФС45, ФС60 и ФС75; влияние легирующих элементов (Al, Ba, Sr, Ce) на процесс окисления ферросилиция марки ФС45, фазовый состав продуктов окисления, а также изучены ростоустойчивость, жаростойкость и коррозионная стойкость серого чугуна, модифицированного синтетическим ферросилицием, содержащим ЩЗМ (Ba, Sr) и РЗМ (Ce, Pr, La).

**Практическая значимость работы состоит в:**

- разработке промышленной технологии получения синтетического ферросилиция из отходов производства ТадАЗа и внедрении его в производство;

- установлении кинетических параметров процесса высокотемпературного окисления жидкого синтетического ферросилиция и использовании их для выбора состава сплавов с наименьшей окисляемостью;

- определении оптимальной концентрации легирующих элементов в составе ферросилиция и их влиянии на ростоустойчивость, жаростойкость и коррозионную стойкость серого чугуна марки СЧ-18-36.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы доложены на юбилейной научной конференции, посвященной 95-летию со дня рождения академика АН Республики Таджикистан В.И. Никитина (Душанбе, 1997); международной научно-практической конференции, посвященной памяти одного из основателей Таджикского Технического Университета, Сулайманова А.С. (Душанбе, 1998); юбилейной научно-практической конференции, посвященной 40-летию химического факультета ТНГУ и 65-летию д.х.н., профессора Якубова Х.М.; «Проблемы современной химической науки и образования» (Душанбе, 1999).

**Публикации.** По результатам исследований опубликованы 2 научные статьи и 3 тезиса докладов.

**Объем и структуры работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав, посвященных обзору литературы, технике эксперимента и экспериментальным исследованиям, а также выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 104 страницах машинописного текста, включая 18 таблиц, 27 рисунков, и 74 наименований библиографических ссылок.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** изложены предпосылки и основные проблемы исследования, обоснована актуальность работы, раскрыта структура диссертации.

**В первой главе** изложены физико-химические основы процесса окисления и взаимодействия сплавов железо-кремний (алюминий, барий, стронций и церий). Подробно рассмотрено поведение исследуемых металлов и сплавов при металлургических температурах. По результатам литературного обзора сделано следующее заключение:

1. В литературе отсутствуют данные по технологии получения синтетического ферросилиция из отходов производства, а также по поведению синтетического ферросилиция при температурах металлургического производства, а именно, по кинетическим параметрам процесса окисления и его продуктов. Это в свою очередь затрудняет научно обоснованный выбор состава синтетического ферросилиция, легированного различными графитизирующими элементами (ЩЗМ, РЗМ).

2. Имеются сведения о кинетике окисления сплавов железа с алюминием, кремнием, барием, стронцием и церием.

3. В литературе имеются также данные о взаимодействии оксида железа с оксидами кремния и бария, но отсутствуют о взаимодействии оксида железа с оксидами стронция и церия.

### ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА ПРОМЫШЛЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО ФЕРРОСИЛИЦИЯ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА И ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТИ ЕГО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ.

**Методика эксперимента.** Для получения сплавов были использованы : стальной лом-отходы производства ТадаЗа, кремниевый порошок (отход производства силумина), Al-марки А6, (ГОСТ-11069-74), Sr-марки СтМ1, Ва - марки ВаМ1, Се - Це ЭО ТУ 48-295-85. Синтез сплавов весом 30 гр. осуществлён в корундовых тиглях в вакуумной печи сопротивления типа СНВ-1,3,1/16ИЗ и в атмосфере гелия под избыточным давлением 0,5 мПа. Шихтовка сплавов проводилась с учётом угара металлов. Состав полученных сплавов выборочно контролировался химическим анализом и взвешиванием образцов до

и после сплавления. Взвешивание проводили на аналитических весах АРВ-200 с точностью  $0,1 \cdot 10^{-6}$  кг. В дальнейшем, исследованию подвергались сплавы, у которых разница в весе до и после сплавления не превышала 2% (отн.).

Для изучения кинетики окисления жидких металлов и сплавов использован термогравиметрический метод, основанный на непрерывном взвешивании расплавленного образца. Изменение веса фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8. Тигель с исследуемым сплавом помещали в изотермическую зону печи. Разогрев и расплавление образца выполняли в атмосфере очищенного аргона. После окончания опыта систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакцию поверхность. Затем образовавшую оксидную плёнку снимали с поверхности образца и изучали её состав. В опытах использовали тигли из оксида алюминия диаметром 18-20 мм, высотой 25-26 мм. Истинную скорость окисления  $K = g/s/\Delta t$  вычисляли по касательным, проведённым от начала координат к кривым, а значение кажущейся энергии активации по тангенсу наклона прямой линии зависимости  $\lg K - 1/T$  и по формуле  $Q = 2,3 \cdot R \cdot \text{tg} \alpha$ .

Рентгенофазовый анализ продуктов окисления сплавов проводили на установке ДРОН-1,5 с использованием медного  $K_{\alpha}$ -излучения. Образцы в виде порошка готовили в агатовой ступке и в виде коллоидной смеси наносили на кювету для снятия дифрактограмм. По сопоставлению экспериментальных значений межплоскостного расстояния, интенсивности и брегговских углов с теоретически рассчитанными определяли фазовый состав продуктов окисления. При этом, заключение о присутствии какого-либо оксида, было сделано при наличии на дифрактограмме более трёх интенсивных линий. ИК-спектроскопическое исследование продуктов окисления сплавов проводили на двухлучевом спектрометре UR-20.

Кинетика высокотемпературного окисления жидкого синтетического ферросилиция. Ферросилиций марок ФС25, ФС45, ФС60 и ФС75 имеет большое промышленное значение. Нами исследовано высокотемпературное окисление указанных выше марок синтетического ферросилиция. Сплавы получены путём прямого сплавления компонентов, поэтому образцы перед исследованием очищали от образующегося оксида. Состав сплавов и результаты исследования приведена в табл. 1 и на рис. 1.

Окисление жидких сплавов проводилось по вышеописанной методике. Кремний, имеющий высокую температуру плавления (1687К), подвергался окислению кислородом воздуха при температурах 1703 и 1853 К, т. е. вблизи температуры плавления и с перегревом 153К над точкой плавления. Кинетические кривые окисления кремния приведены на рис. 1а. Обе кривые

характеризуются относительно высокими скоростями в течение 2-7 мин. Привес незначительный, кривые приобретают параболический вид, и окисление кремния практически заканчивается к 20 мин. Процесс окисления характеризуется образованием плотной оксидной плёнки с минимальным количеством кислородных вакансий. Истинная скорость окисления составляет: при 1703К- $6,6 \cdot 10^{-4}$ , при 1853К- $18,8 \cdot 10^{-4}$  кг\*м.<sup>-2</sup>\*сек<sup>-1</sup>. Кажущаяся энергия активации окисления составляет 175,9 кДж/моль.

Взаимодействие жидкого сплава ФС25 с газовой фазой изучалось при температурах 1623 и 1673 К. В течение первых 10-12 мин. окисление протекает по линейному закону, затем по мере образования плотной оксидной плёнки, кривые приобретают параболический вид (рис. 16).

Наибольший привес данного сплава при 1673К составляет 27,43 мг/см<sup>2</sup>, наименьший при 1623К - 2,3 мг/см<sup>2</sup>. Скорость окисления изменяется от  $2,5 \cdot 10^{-4}$  до  $4,17 \cdot 10^{-4}$  кг\*м.<sup>-2</sup>\*с<sup>-1</sup>. Кажущаяся энергия активации равняется 267,9 кДж/моль.

Таблица 1.

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления жидких сплавов системы железо-кремний.

Содержание кремния в сплаве, (Fe-остальное), вес. %	Температура окисления, К.	Константа скорости окисления, К*10 <sup>-4</sup> , кг*м. <sup>-2</sup> *сек <sup>-1</sup> .	Кажущаяся энергия активации, Кдж/моль.
25	1623	2,50	267,9
	1673	4,17	
45	1573	3,70	239,1
	1623	5,56	
60	1543	3,89	229,8
	1593	6,67	
75	1623	5,00	196,0
	1673	7,50	
100	1703	6,60	175,0
	1853	18,00	

Окисление сплава, содержащего 45 вес.% кремния проводилось при температурах 1573 и 1623 К. Кривые окисления приведённые на рис. 1в показывают, что с ростом температуры скорость окисления возрастает. Здесь наблюдается значительное увеличение привеса, по сравнению с сплавом содержащим 25 вес.% кремния.

Истинная скорость окисления составляет  $3,7 \cdot 10^{-4}$  и  $5,56 \cdot 10^{-4}$  кг\*м<sup>-2</sup>\*сек<sup>-1</sup>, соответственно при температурах 1573 и 1623 К. Кажущаяся энергия активации вычисленная по углу наклона прямой  $\lg k$  от  $1/T$  равняется 239,1 кДж/моль.

На рис.1г приведены кинетические кривые окисления сплава, содержащего 60 вес.% кремния. Сплав окисляли при температурах 1543К и 1593К. Характер кривых указывает на параболическую зависимость скорости окисления. Для данного сплава характерны более высокие значения истинной скорости окисления ( $3,89 \cdot 10^{-4}$  и  $6,67 \cdot 10^{-4}$  кг\*м<sup>-2</sup>\*сек<sup>-1</sup>) и соответственно, более низкое значение кажущейся энергии активации (229,8 кДж/моль).

Окисление сплава, содержащего 75 вес.% кремния с температурой плавления 1573К, исследовали при температурах 1623К и 1673К. Направление кинетических кривых подтверждается параболическим законом взаимодействия расплава с газовой фазой, лимитирующего диффузионными процессами. Истинная скорость окисления изменяется от  $5,00 \cdot 10^{-4}$  до  $7,50 \cdot 10^{-4}$  кг\*м<sup>-2</sup>\*сек<sup>-1</sup>. Энергия активации процесса окисления составила 196,0 кДж/моль (табл.1).

По полученным результатам построены изохроны окисления в полном интервале концентраций, соответствующие 10 и 20 мин. окисления расплавов системы Fe-Si и приведены на рис.2.

Для анализа продуктов окисления сплавов системы Fe-Si применялся метод ИКС-спектрокопии и рентгенофазовый анализ. Штрих-дифрактограммы продуктов окисления жидкого кремния и сплавов ФС-60 и ФС-25 приведены на рис.3. Как видно, основными продуктами окисления являются оксид железа  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и оксид кремния  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>. Основной фазой при этом является SiO<sub>2</sub>.

Частоты ИК - спектров продуктов окисления, формирующихся на поверхности жидких сплавов системы Fe - Si, приведены в табл.2. Рентгенофазовый анализ показывает, что на сплавах, богатых железом (~25 вес.% Si) оксидная плёнка состоит в основном из Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В дальнейшем, с увеличением концентрации кремния в сплавах, доля оксида кремния возрастает, что играет существенную роль в формировании защитной плёнки. Однако, по результатам расчёта константы скорости окисления увеличение доли оксида кремния в продуктах окисления не приводит к торможению процесса окисления.

Влияние добавок алюминия на кинетику окисления жидких железо-кремниевых сплавов исследовано на примере сплава ФС45, который имеет наибольшее применение. Содержание алюминия в сплаве ФС45 составило 0,1; 0,5; 1,0 вес.%. Результаты исследований представлены на рис.4.и в табл.3.



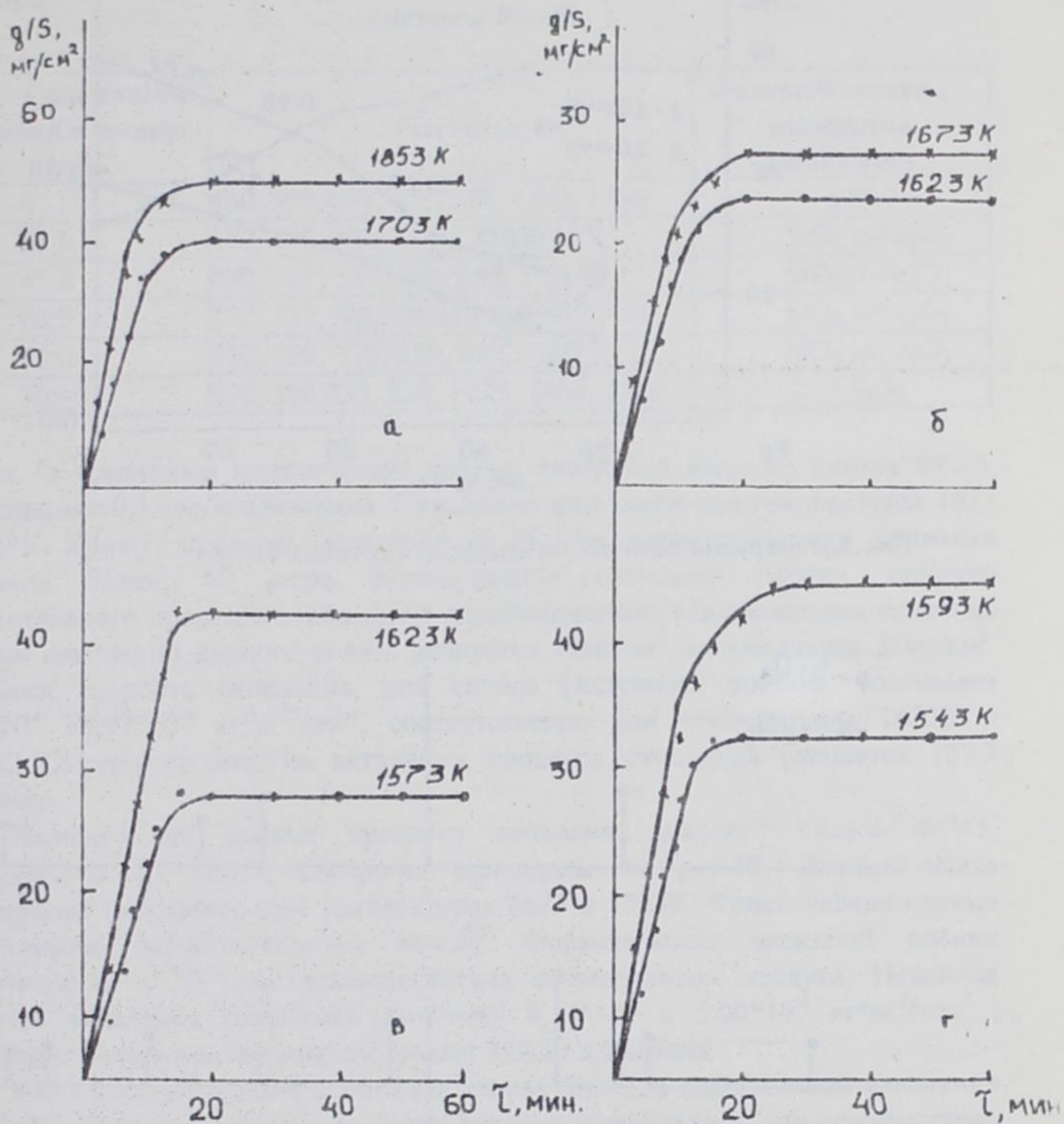


Рис. 1. Кинетические кривые окисления сплавов системы железо-кремний, содержащих кремний, вес. %: а-100, б-25, в-45, г-60.

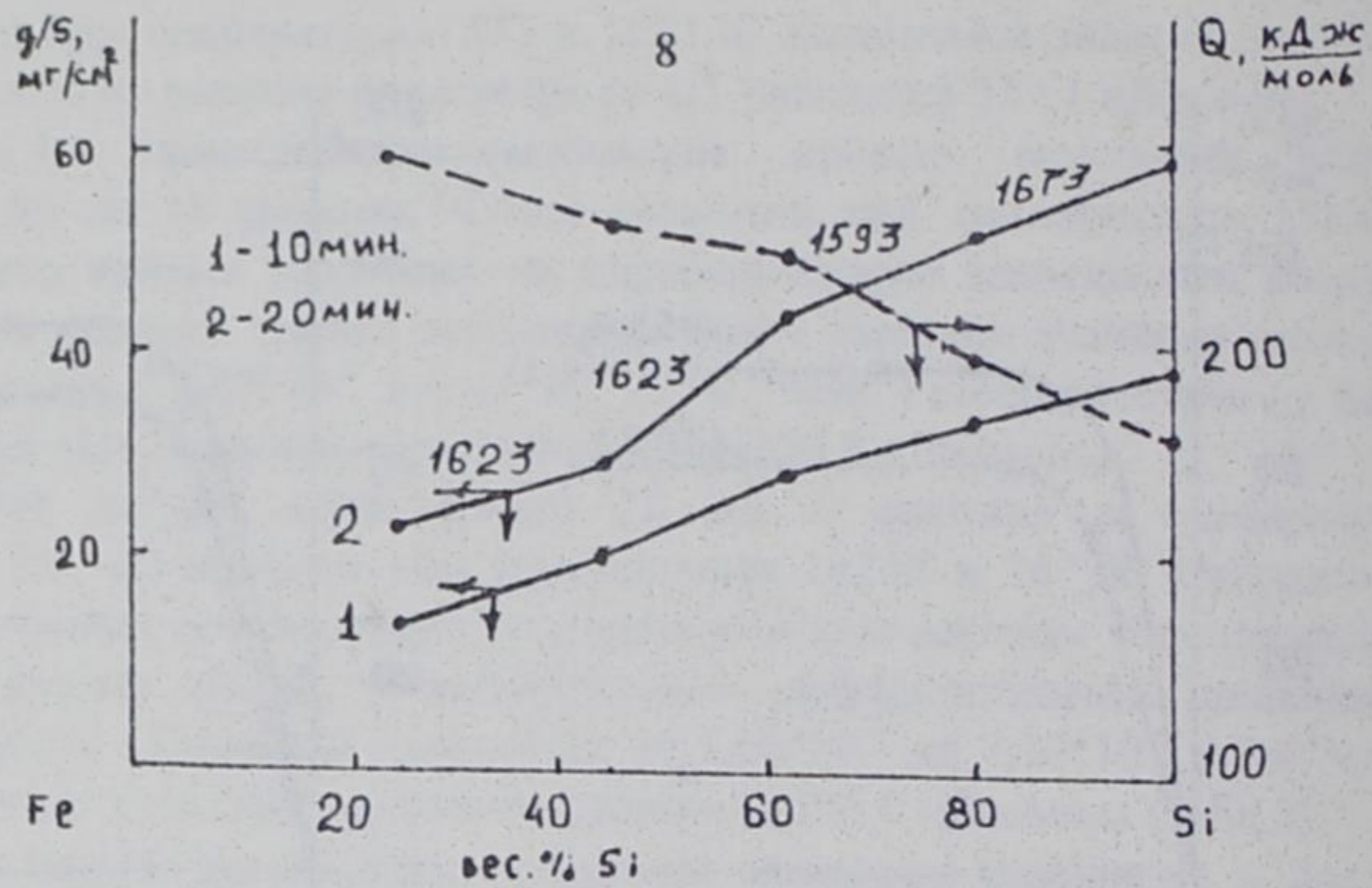


Рис.2. Изохроны окисления сплавов системы Fe-Si.

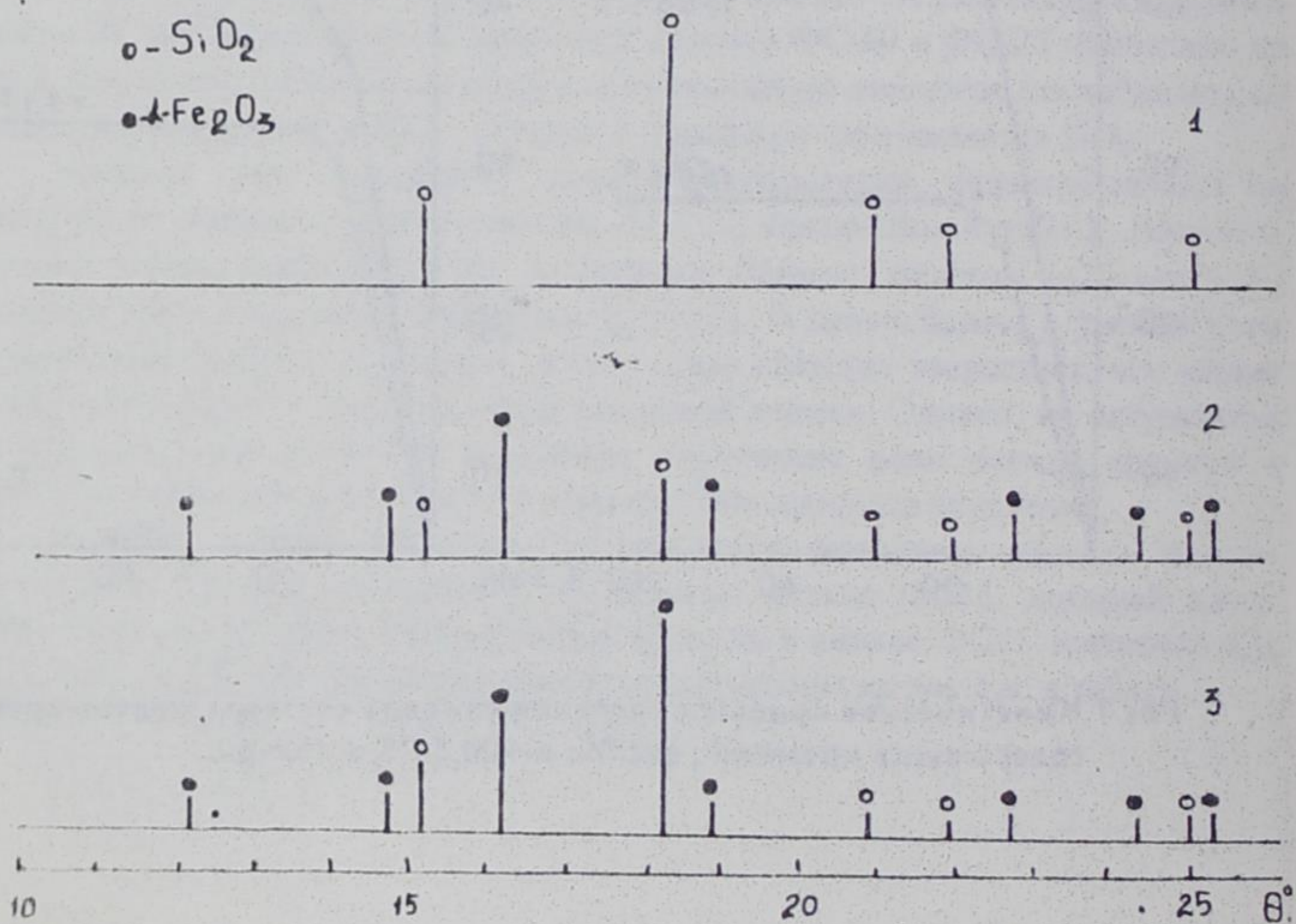


Рис.3. Штрих дифрактограммы продуктов окисления сплавов системы Fe-Si, содержащих кремний, вес.% : 1-100; 2-25; 3-60.

Таблица 2.

Частоты в ИК - спектрах продуктов окисления сплавов системы Fe - Si.

Содержание кремния в железе, вес. %	Частоты, см <sup>-1</sup>	Фазовый состав продуктов окисления
0	480, 555, 650, 715, 1110, 1190, 1330	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
25,0	470, 480, 730, 1060, 1110, 1190	SiO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
45,0	470, 480, 555, 590, 650, 715, 730	SiO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
60,0	470, 555, 590, 730, 810, 820, 460, 1100	SiO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
75,0	470, 590, 730, 810, 960, 1100, 1110	SiO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
100,0	470, 590, 730, 960, 1035, 1060, 1110	SiO <sub>2</sub>

На рис. 4а приведены кинетические кривые окисления жидкого сплава ФС45, содержащего 0,1 вес.% алюминия. Окисление проводили при температурах 1673 и 1723К. Кривые процесса окисления до 15 мин. характеризуются, прямыми линиями. Затем, по мере формирования оксидной плёнки характер окислительного процесса переходит в параболический. Максимальная величина  $g/S$  при окислении данного сплава равняется 48 мг/см<sup>2</sup>, минимальная 35 мг/см<sup>2</sup>. Истинная скорость окисления, для сплава указанного состава, составляет  $3,84 \cdot 10^{-4}$  и  $5,92 \cdot 10^{-4}$  кг\*м<sup>-2</sup>\*сек<sup>-1</sup>, соответственно при температурах 1673К и 1723К. Кажущаяся энергия активации процесса окисления равняется 127,7 кДж/моль.

Кинетические кривые процесса окисления жидкого сплава ФС45, содержащего 0,5 вес.% алюминия приведены на рис.4б. Данный сплав подвергался окислению при температурах 1673 и 1723К. Кинетические кривые подчиняются параболическому закону. Формирование оксидной плёнки заканчивается к 30 мин. взаимодействия с кислородом воздуха. Истинная скорость окисления составляет величину  $3,33 \cdot 10^{-4}$  и  $5,00 \cdot 10^{-4}$  кг\*м<sup>-2</sup>\*сек<sup>-1</sup>, кажущаяся энергия активации составляет 164,13 кДж/моль.

Кинетические кривые окисления сплава ФС45, с содержанием алюминия 1,0 вес.%, приведены на рис.4в, исследования проводились при температурах 1673К и 1723К. Данный сплав имеет наименьшее значение скорости окисления. Истинная скорость окисления сплава при исследованных температурах имеет величину  $3,02 \cdot 10^{-4}$  и  $4,17 \cdot 10^{-4}$  кг\*м<sup>-2</sup>\*сек<sup>-1</sup>. При этом значение кажущееся энергии активации составляет 191,76 кДж/моль (табл 3).

Таблица 3.

Влияние добавок алюминия на кинетические и энергетические параметры процесса окисления железо - кремниевого сплава, содержащего 45 вес.% кремния.

Содержание алюминия, вес. %	Температура окисления, К	Константа скорости окисления $K \cdot 10^{-4}$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, Кдж/моль
0,0	1573	3,70	239,1
	1623	5,56	
0,1	1673	3,84	127,7
	1723	5,92	
0,5	1673	3,33	164,1
	1723	5,00	
1,0	1673	3,02	191,7
	1723	4,17	

Добавки алюминия приводят к некоторому уменьшению скорости окисления сплава ФС45. Можно предполагать, что дальнейшее увеличение содержания алюминия заметно снижает скорость окисления сплава ФС45 (табл. 3).

На рис.5. изображена зависимость  $\lg K - 1/T$  для сплавов, содержащих 0,1; 0,5 и 1,0 вес.% алюминия. Прямая зависимость указывает на то, что процесс окисления исследованных сплавов соответствует параболическому закону.

Рентгенофазовый анализ продуктов окисления сплава ФС45, легированного алюминием показывает, что основными продуктами окисления являются  $\text{SiO}_2$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . С увеличением содержания алюминия в сплаве доля  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  увеличивается. Последний, в свою очередь, обладая хорошими защитными свойствами, уменьшает окисляемость основного сплава. Образующиеся продукты окисления вышеперечисленных тройных сплавов исследованы методом ИК - спектроскопии. Частоты ИК - спектров продуктов окисления сплавов представлены в табл.4. Состав компонентов плёнки определяется составом окисляемых сплавов. С увеличением концентрации алюминия в сплавах в ИК - спектрах увеличиваются частоты, характерные для оксида алюминия. В ИК - спектрах продуктов окисления ферросплава ФС 45, содержащего алюминий, частоты при 765 и 460  $\text{см}^{-1}$  относятся к фазе  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

#### Кинетика окисления твёрдого ферросилиция ФС45, легированного барием, стронцием и церием.

Окисление сплава ФС45, содержащего 0,1 вес.% бария проводили при температурах 873, 1073 и 1273 К. Через 15-20 мин. от начала окисления

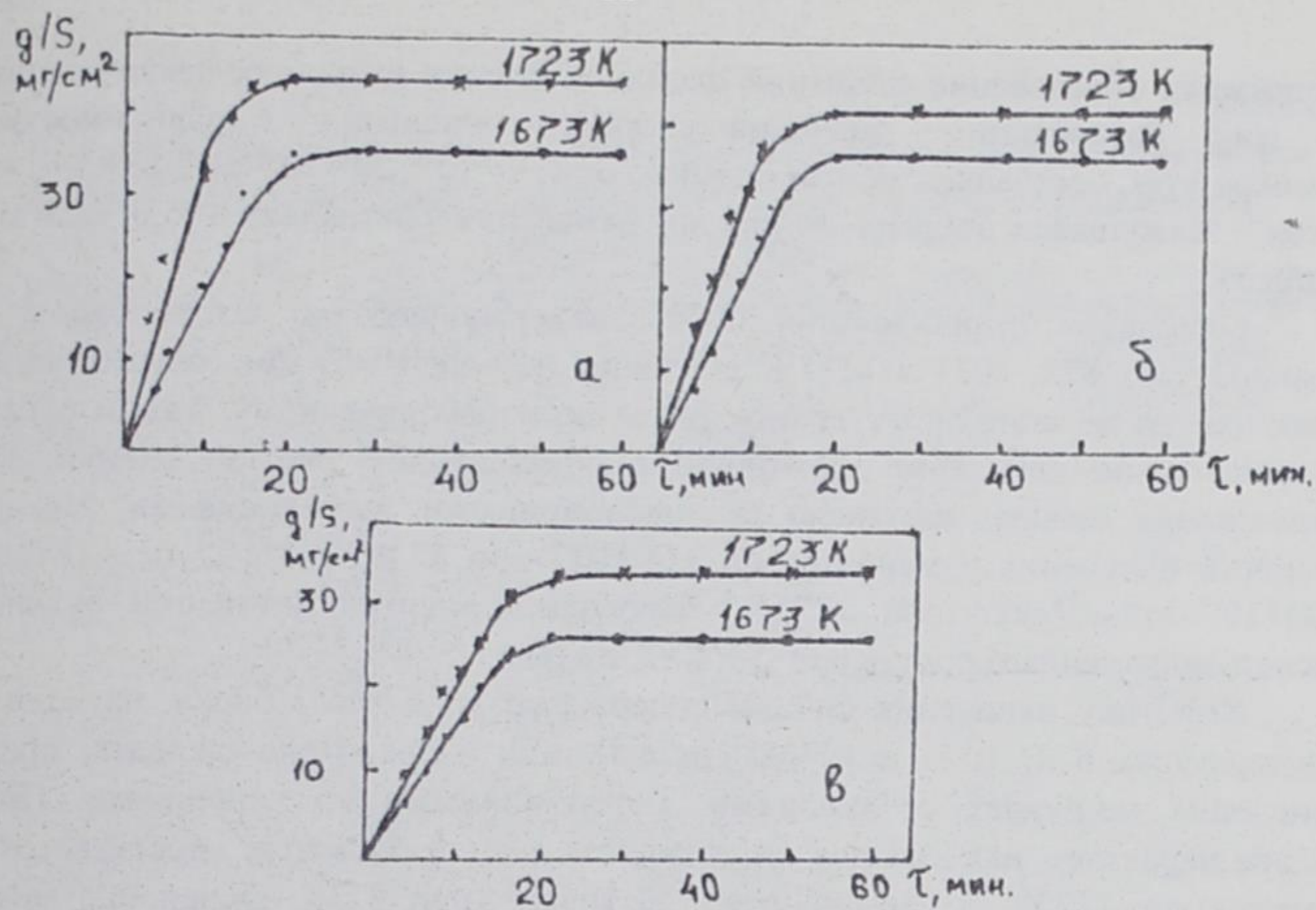


Рис.4. Кинетические кривые окисления жидкого ферросилиция марки ФС 45, легированного алюминием, вес.%. а-0,1; б-0,5; в-1,0.

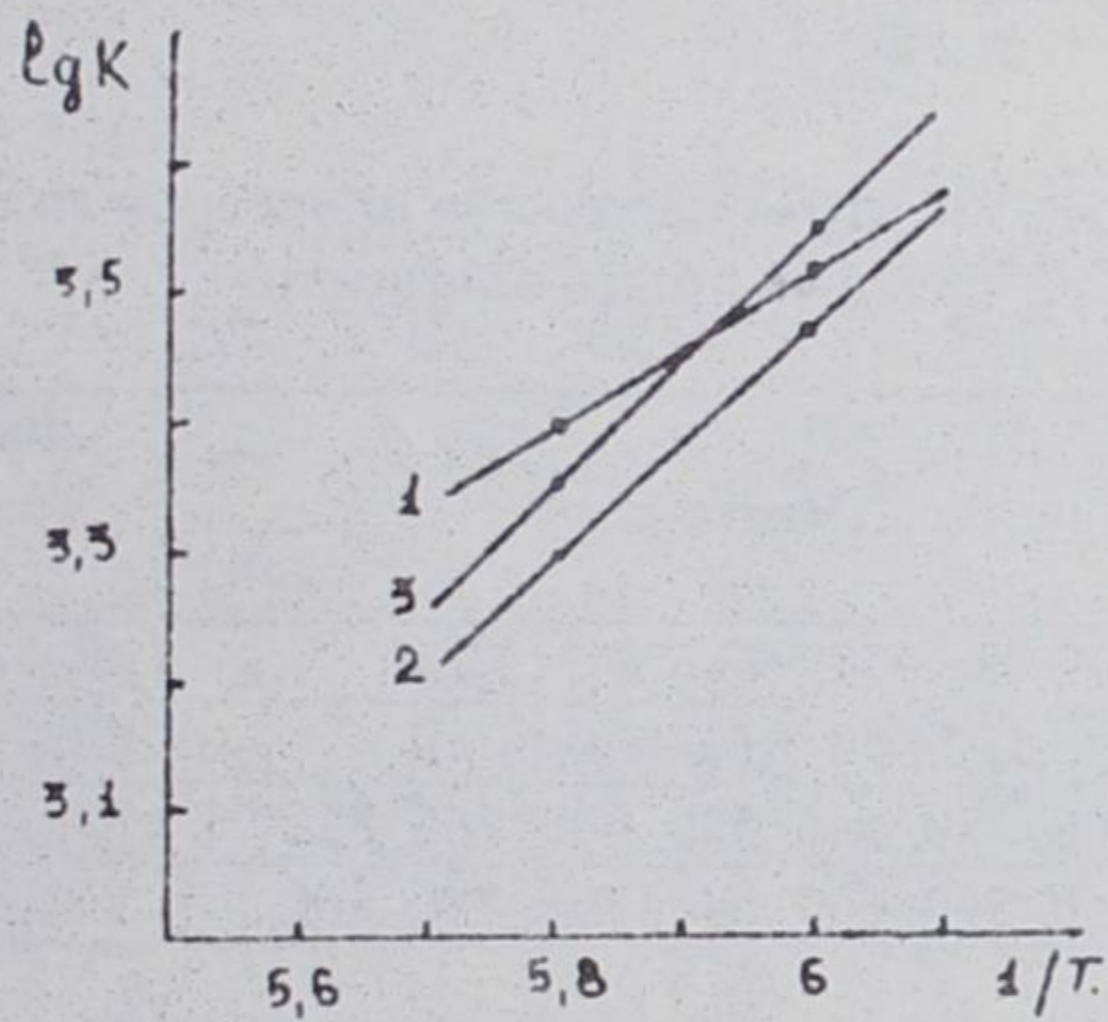


Рис.5. Зависимость  $\lg K - 1/T$  для ферросилиция марки ФС 45, легированного алюминием, вес.%. 1-0,1; 2-0,5; 3-1,0.

начинается образование защитной оксидной пленки и процесс заканчивается к 45 мин. Рассчитанные значения скорости окисления, в зависимости от температуры, составляют соответственно от  $1,70 \cdot 10^{-4}$ ,  $2,0 \cdot 10^{-4}$  до  $2,83 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Кажущаяся энергия активации окисления составляет 105,0 кДж/моль. (табл.5)

Окисление ферросилиция ФС45, содержащего 0,5 вес.% бария, при температурах 873, 1073 и 1273 К в течение первых 10-15 мин. осуществлялось практически по линейному закону, далее по параболическому. Таким образом, первоначально окисление проходило с образованием рыхлой пленки, затем образование оксида протекало с диффузионными затруднениями. Истинная скорость окисления изменяется от  $3,00 \cdot 10^{-4}$  при 873К,  $3,5 \cdot 10^{-4}$  при 1073К до  $4,31 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  при 1273К. Кажущаяся энергия активации окисления исследуемого сплава составляет 95,4 кДж/моль.

Кинетику окисления сплава, содержащего 1,0 вес.% бария, изучали при температурах 873, 1073 и 1273К (табл.5). Как и следовало ожидать, процесс окисления протекает с большими диффузионными затруднениями. Привес сплава нарастает, наибольшее его значения, равное  $76 \text{ мг/см}^2$ , достигается при температуре 1273К, а наименьшее -  $51 \text{ мг/см}^2$ , при 873К. Окисление данного сплава подчиняется параболическому закону с кажущейся энергией активации 84,1 кДж/моль (табл. 5).

По полученным результатам построены изохроны окисления, соответствующие 10 и 20 минутам. Наибольшей скоростью окисления обладает сплав, содержащий 1,0 вес.% бария.

Таблица 4.

Частоты в ИК – спектрах продуктов окисления сплава ФС45, легированного алюминием.

Содержание алюминия в сплаве, вес %	Частота, $\text{см}^{-1}$	Фазовый состав продуктов окисления
0,0	470,480,555,590,650,715,730	$\text{SiO}_2, \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
0,1	470,590,650, 810, 860,1100	$\text{SiO}_2, \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
0,5	460, 470, 540, 570, 640, 765, 820	$\text{SiO}_2, \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
1,0	460, 590, 600, 640, 765, 786, 860	$\text{SiO}_2, \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Таблица 5.

Влияние добавок бария на кинетические и энергетические параметры процесса окисления железо-кремниевое сплава, содержащего 45 вес.% кремния

Содержание бария, вес.%	Температура окисления, К	Константа скорости окисления, $K \cdot 10^{-4}$ , $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0,0	1573	3,70	239,1
	1623	5,56	
0,1	873	1,70	105,0
	1073	2,00	
	1273	2,83	
0,5	873	3,00	95,4
	1073	3,50	
	1273	4,31	
1,0	873	3,33	84,1
	1073	5,00	
	1273	5,80	

Результаты исследования кинетики окисления сплава ФС45, легированного стронцием и церием приведены в табл. 6.

### ГЛАВА 3. МОДИФИЦИРОВАНИЕ СЕРОГО ЧУГУНА ФЕРРОСИЛИЦИЕМ СОДЕРЖАЩИМ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Результаты исследования влияния некоторых щелочноземельных и редкоземельных металлов в составе синтетического ферросилиция на ростоустойчивость, жаростойкость, коррозионную устойчивость и некоторые физико-механические свойства серого чугуна марки СЧ 18-36 приведены ниже.

Ростоустойчивость и жаростойкость серого чугуна, модифицированного ферросилицием, содержащим ЩЗМ и РЗМ. Детали из чугуна эксплуатируются при высоких температурах, а также в условиях воздействия агрессивных сред. На долговечность деталей, работающих в таких условиях, решающее влияние оказывают процессы их взаимодействия с рабочей средой. Наиболее распространённым видом взаимодействия является окисление. Процессы окисления могут развиваться, как на поверхности, так и в глубине, следствием которого является необратимое увеличение объёма отливки.

Влияние добавок стронция и церия на кинетические и энергетические параметры процесса окисления ферросплава, содержащего 45 вес.% кремния.

Содержание стронция и церия, в сплаве ФС 45 вес.%	Температура окисления, К.	Константа скорости окисления, $K \cdot 10^{-4}$ , $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0,0	1573	3,70	239,1
	1623	5,56	
0,1 Sr	873	1,43	105,0
	1073	3,70	
	1273	5,56	
0,5 Sr	873	1,66	179,2
	1073	2,91	
	1273	4,16	
1,0 Sr	873	3,33	97,5
	1073	3,83	
	1273	5,00	
0,1 Ce	873	2,1	149,4
	1073	2,6	
	1273	3,8	
0,5 Ce	873	2,5	109,7
	1073	3,0	
	1273	4,0	
1,0 Ce	873	3,3	99,7
	1073	3,7	
	1273	5,00	

Окалиностойкость чугуна во многом зависит от природы образующихся на поверхности плёнок. Отсюда окалиностойкое действие легирующих элементов во многом проявляется, прежде всего, в образовании при высокой температуре защитных плёнок, состоящих из шпинелей. Защитные свойства этих плёнок проявляется лишь при условии их непрерывности и плотности на поверхности изделий.

При высоких температурах кинетика окисления жаростойкого чугуна обычно описывается экспоненциальным законом. Введение некоторых добавок



делает возможным переход от экспоненциального к параболическому даже при высоких температурах.

Согласно Томашева Н.Д. регулятором такого перехода могут служить редкоземельные металлы: церий, лантан и др. Влияние этих элементов на процесс окисления серого жаростойкого чугуна объясняется рафинирующим и модифицирующим их действием. Небольшие примеси этих элементов (0,2-0,3%) в жаростойком чугуне карбидного класса приводят к повышению окалинстойкости при 1000-1100<sup>0</sup>С в 1,8-2,5 раза. Под влиянием РЗМ на такой чугун происходит образование сложных шпинелей, что способствует повышению окисляемости чугуна.

Изменение массы образцов жаростойкого чугуна существенно зависит от формы графитовых кристалликов в их структуре. В случае чугуна с пластинчатым графитом, наряду с диффузионными процессами поверхностного окисления непрерывно происходит активное взаимодействие с газовой средой по всему объёму образца, что приводит к внутреннему окислению металлической основы чугуна вдоль графитных включений. Таким образом, пластинчатый графит повышает величину реакционной поверхности.

Кроме изменения массы, при внутреннем окислении чугуна, наблюдается увеличение объёма из-за того, что плотность образующихся окислов меньше плотности окисляющихся элементов.

На ростоустойчивость кроме термоциклирования, следствием, которого, является разрыхление структуры ухудшающей качество графита, влияют фазовые превращения и диффузионные парообразования из-за растворения графита.

Для повышения ростоустойчивости необходимо снижение до минимума процесса графитизации и создание стабильных структур, которые исключают фазовые превращения. Можно исключить фазовые превращения путём изменения критических температур чугуна микролегированием некоторыми элементами. В качестве таких элементов нами было исследовано совместное влияние бария, стронция и РЗМ на ростоустойчивость и жаростойкость серого чугуна.

Чугун модифицировали при температуре 1400<sup>0</sup>С сначала ферросилицием содержащим ЩЗМ, а затем РЗМ, которое вводилось под колоколом. После выдержки в течение 7-10 мин. отливали образцы диаметром 30 мм. и длиной 100 мм. для механических испытаний, из которых впоследствии вырезали образцы диаметром 15 мм. для определения роста и жаростойкости. Для точного определения линейных размеров образцов в их торцы были ввернуты штифты из жароупорной стали, которые перед испытанием полировали.

Линейный рост и жаростойкость чугуна за 125 час. выдержки при температурах 500 и 700<sup>0</sup>С в муфельной печи определяли через каждые 25 час. измеряя образцы микрометром и периодически взвешивая. Образцы, исследованные при 500<sup>0</sup>С, очищали спиртом и продолжали исследование при 700<sup>0</sup>С. Результаты приведены в табл. 7.

Как видно, рост чугуна (табл. 7) в интервале 25-50 часов при 500<sup>0</sup>С резко возрастает, а затем темп роста несколько уменьшается. Если характер роста чугуна, модифицированного церием и празеодимом со временем имеет прямолинейный вид, то рост немодифицированного и модифицированного лантаном чугуна по характеру совпадает. При сравнении ростоустойчивости чугуна, содержащего разные РЗМ при одной и той же температуре и ЩЗМ можно установить, что наибольшей ростоустойчивостью обладает чугун, содержащий церий и лантан. Ростоустойчивость чугуна, содержащего празеодим совместно с ЩЗМ, не превышает ростоустойчивость немодифицированного чугуна.

Таким образом, совместное модифицирование ЩЗМ и РЗМ способствует уменьшению роста чугуна и различные РЗМ влияют в этом отношении по-разному. Наиболее ростоустойчивым является серый чугун, содержащий празеодим.

Жаростойкость чугуна, содержащего 0,2% ЩЗМ и 0,1% РЗМ за 125 ч. нагрева при температурах 500 и 700<sup>0</sup>С превышает жаростойкость серого чугуна (табл. 8). При этом цериевый чугун более жаростойкий, чем чугун модифицированный лантаном и празеодимом. С увеличением содержания ЩЗМ до 0,5-0,8% и РЗМ до 0,2-0,3% жаростойкость чугуна становится различной (табл. 8.). Если при температуре 500<sup>0</sup>С серый чугун имеет несколько меньшую величину жаростойкости, то при 700<sup>0</sup>С она увеличивается и превышает жаростойкость чугуна, содержащего совместно ЩЗМ, празеодим и лантан, и в этом случае жаростойкость цериевого чугуна превышает жаростойкость серого чугуна. Таким образом, ростоустойчивость и жаростойкость серого чугуна можно повысить модифицированием добавками активно взаимодействующими с графитом.

#### Коррозионная стойкость серого чугуна, модифицированного ферросилицием, содержащим ЩЗМ и РЗМ.

Эксплуатация металлических конструкций при повышенных температурах и больших давлениях, а также в особо агрессивных средах требует эффективных способов борьбы. Наиболее удачным способом борьбы с коррозией следует считать повышение коррозионной устойчивости самого конструкционного материала.

Таблица 7.

Ростоустойчивость чугуна модифицированного ферросилицием, содержащим совместно щёлочноземельные и редкоземельные металлы

Содержание ЩЗМ и РЗМ в чугуне, вес. %	Время, час.					Температура, °С
	25	50	75	100	125	
0,0	0,23	0,30	0,33	0,35	0,36	500
0,2 Ba + 0,1 Ce	0,14	0,20	0,23	0,26	0,27	
0,2 Sr + 0,1 Pr	0,27	0,37	0,40	0,42	0,43	
0,2 Sr + 0,1 La	0,23	0,28	0,30	0,32	0,32	700
0,0	0,30	0,32	0,36	0,40	0,60	
0,2 Ba + 0,1 Ce	0,16	0,20	0,24	0,26	0,28	
0,2 Sr + 0,1 Pr	0,28	0,40	0,55	0,64	0,80	500
0,2 Sr + 0,1 La	0,36	0,38	0,40	0,44	0,48	
0,0	0,25	0,30	0,33	0,35	0,36	
0,5 Ba + 0,2 Ce	0,15	0,22	0,26	0,27	0,28	700
0,8 Sr + 0,3 Pr	0,20	0,38	0,38	0,38	0,38	
0,8 Sr + 0,3 La	0,16	0,25	0,30	0,31	0,31	
0,0	0,27	0,30	0,35	0,40	0,57	700
0,5 Ba + 0,2 Ce	0,35	0,37	0,42	0,47	0,50	
0,8 Sr + 0,3 Pr	0,36	0,56	0,86	1,00	1,16	
0,8 Sr + 0,3 La	0,42	0,50	0,54	0,58	0,64	

Из-за того, что легированный коррозионноустойчивый чугун весьма хрупкий, плохо обрабатывается и недостаточно термостойкий, многие химические и металлургические предприятия часто от него отказываются и изготавливают детали машин, работающих в агрессивных средах, из обычного чугуна СЧ 15-32, СЧ 18-36 и СЧ 21-40. Однако, до сих пор в литературе не имеется сведений о влиянии модифицирования на коррозионную стойкость такого чугуна.

Нами проведены исследования коррозионной стойкости серого чугуна СЧ 18-16 модифицированного совместно стронцием + неодимом, стронцием + празеодимом, стронцием + лантаном и барием + церием.

Для оценки коррозионной стойкости применяли ускоренный весовой метод испытания коррозии образцов в растворе разбавленной (1:1) серной кислоты ( $d=1,32$ ). С этой целью из модифицированного чугуна вырезались

Жаростойкость чугуна модифицированного ферросилицием, содержащим совместно щелочноземельные металлы.

Содержание ЩЗМ и РЗМ в чугуне, вес. %	Время, час.					Температура, °С.
	25	50	75	100	125	
0,0	0,08	0,2	0,4	0,48	0,68	500
0,2 Ba + 0,1 Ce	0,01	0,02	0,04	0,08	0,46	
0,2 Sr + 0,1 Pr	0,02	0,04	0,08	0,30	0,58	
0,2 Sr + 0,1 La	0,01	0,02	0,04	0,20	0,56	
0,0	0,5	0,8	1,1	1,3	1,7	
0,2 Ba + 0,1 Ce	0,3	0,6	0,7	0,8	1,1	
0,2 Sr + 0,1 Pr	0,4	0,7	0,95	1,2	1,5	
0,2 Sr + 0,1 La	0,3	0,6	0,8	0,9	1,3	
0,0	0,1	0,2	0,4	0,5	0,7	500
0,5 Ba + 0,2 Ce	0,08	0,09	0,1	0,2	0,21	
0,8 Sr + 0,3 Pr	0,01	0,02	0,05	0,08	0,45	
0,8 Sr + 0,3 La	0,03	0,05	0,07	0,1	0,25	
0,0	0,45	0,8	1,15	1,3	1,7	
0,5 Ba + 0,2 Ce	0,2	0,5	0,75	1,1	1,6	
0,8 Sr + 0,3 Pr	0,55	1,1	1,8	2,4	2,5	
0,8 Sr + 0,3 La	0,3	0,6	1,1	1,5	1,7	

цилиндрические пластины высотой 5-6 мм, шлифовались и полировались до зеркальной поверхности, промывались в спирте, высушивались и взвешивались. Подготовленные образцы подвешивали на стеклянные подставки, которые осторожно помещались в термостатированный сосуд с кислотой. При этом температура электролита поддерживалась равной  $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . По истечении времени испытания (в данном случае оно равнялось 6-ти часам) образцы извлекались из раствора, промывались и, после удаления продуктов коррозии, высушивались.

Показатели коррозии (скорость коррозии-К и проницаемость- П) определяли по следующим формулам:

$$k = \frac{m_0 - m_1}{s\tau} \quad \text{и} \quad П = 8,76 \frac{k}{\gamma}, \quad \text{где}$$

$m_0$ - первоначальная масса образца,  $m_1$ -масса образца после коррозии,  $s$ -поверхность образца,  $\tau$ -время испытания,  $\gamma$ -плотность чугуна.

Результаты исследований представлены в табл.9 (химический состав чугуна с добавками приведен в табл.8.)

В качестве основных факторов влияющих на коррозионную стойкость чугуна, нами были учтены следующие факторы: температура-1400-1480<sup>0</sup>С; содержание РЗМ -0,05-0,2 вес.%; содержание ЩЗМ -0,2-0,5вес.%; время выдержки после модифицирования-5-10 мин.

Таблица 9.

Результаты коррозионных испытаний модифицированного чугуна СЧ 18-36 в 42%-ной серной кислоте при 20<sup>0</sup>С.

Стронций+ неодим		Стронций+ празеодим		Стронций+лантан		Барий+церий	
П, мм/год	К, г/м <sup>2</sup> *час	П, мм/год	К, г/м <sup>2</sup> *час	П, мм/год	К, г/м <sup>2</sup> *час	П, мм/год	К, г/м <sup>2</sup> * час
106,8	97,1	128,5	117,1	124,2	112,9	145,7	132,6
102,4	93,1	127,0	116,1	124,4	113,1	125,8	114,4
116,7	106,1	134,5	122,4	137,6	125,1	144,1	131,1
126,6	115,1	126,9	114,6	122,2	111,1	128,4	116,8
131,4	119,5	135,7	123,4	141,1	128,3	127,6	116,0
113,4	103,1	145,8	132,7	142,2	129,3	130,0	118,3
131,1	119,2	124,3	113,1	137,6	125,0	128,0	116,5
125,1	113,7	122,6	111,5	137,1	124,6	134,8	122,6
119,2	108,3	122,7	111,6	132,1	120,1	137,0	124,5
113-116	102-106	139,2	126,7	140,9	128,1	139,8	127,2

Анализ полученных результатов (табл.9) показывает, что если при совместном модифицировании чугуна стронцием и лантаном, а также барием и церием все исследованные технологические факторы повышают коррозию чугуна, то при модифицировании стронцием + неодимом и стронцием + празеодимом повышение температуры модифицирования приводит к улучшению коррозионной устойчивости чугуна. Только в первом случае введение стронция в чугун приводит к некоторому уменьшению показателей коррозии. В трёх остальных случаях он способствует увеличению показателей коррозии(табл.9).

#### Механические свойства серого чугуна, модифицированного ферросилицием, содержащим ЩЗМ и РЗМ.

В последние годы в арматуростроении наблюдается тенденция к улучшению качества изделий, позволяющих повысить эксплуатационные характеристики арматуры. К числу основных требований к качеству арматуры

следует отнести высокую прочность и коррозионную стойкость в различных средах.

Исходя из этого, нами в условиях Душанбинского арматурного завода им. С. Ордженикидзе была проведена серия плавов, с целью выяснения совместного влияния микродобавок бария, стронция и РЗМ на физико-химические свойства серого чугуна СЧ 18-36.

Исследовано совместно влияние бария с церием на физико-механические свойства серого чугуна следующего химического состава: углерод 2,9-3,1% кремний 2,4-2,6%; марганец 0,9% сера 0,02- 0,03%; фосфор 0,30-0,35%. Изучали влияние температуры ( $T^{\circ}\text{C}$ ) предела прочности на изгиб ( $\sigma_{изг}$ ) и растяжение ( $\sigma_b$ ), стрелу прогиба ( $f$ ), глубину отбела ( $L$ ) и на твердость по Бринеллю ( $\text{HB}$ ).

Как и в предыдущих случаях, исследования проводили методом планирования эксперимента. Матрица планирования и результаты эксперимента приведены в табл. 10, где количество бария изменялось в пределах 0,2-0,35 вес.%, а церия 0,05-0,12 вес.%. Как видно, в результате модифицирования получены относительно невысокие физико-механические свойства. Это объясняется тем, что чугун имел несколько низкую степень эвтектичности, тогда как модифицирование церием даёт эффект для чугуна, который содержит 4,3% углерода.

После реализации матрицы планирования были рассчитаны коэффициенты уравнения регрессии и проводилась оценка значимости. Исключая незначимые коэффициенты, получили следующие уравнения регрессии

$$\sigma_b = 19,8 + 4,8C_1$$

$$\sigma_{изг} = 61,8 - 0,011T + 5,3C_1 - 34,6C_2 - 0,92\tau$$

$$\text{HB} = 100,6 + 0,087T - 2,4C_1 + \tau$$

$$L = 33,7 + 0,035T - 34,0C_1 + 0,96\tau$$

Увеличение концентрации бария, согласно уравнениям, положительно влияет на  $\sigma_b$  и  $\sigma_{изг}$  и уменьшает твёрдость и отбел, что является немаловажным. В изученном интервале концентраций влияние церия оказалось незначительным на  $\sigma_b$ , твёрдость и отбел, что, по-видимому, как мы уже упоминали, объясняется низкой степенью эвтектичности чугуна. Продление времени выдержки отрицательно влияет на  $\sigma_{изг}$ , повышает твёрдость и отбел. Это на наш взгляд объясняется тем, что при продолжительной выдержке модифицированного расплава наблюдается уменьшение концентрации бария, из-за окисления и испарения.

Таблица 10.

Результаты эксперимента по модифицированию чугуна  
СЧ 18-36 барием и церием.

Содержание бария и церия, в чугуне вес. %		Значения факторов в натуральном масштабе		$\sigma_{изг}$ кг/мм <sup>2</sup>	f, мм.	$\sigma_b$ , кг/мм <sup>2</sup>	НВ	L, мм.
Ва	Се	T <sup>0</sup> , с	$\tau$ , мин.					
0,2	0,05	1400	5	41,7	6,1	21,2	228	11
0,5	0,05	1480	5	41,6	6,2	23,4	234	6
0,2	0,2	1480	5	35,0	5,2	19,4	229	17
0,2	0,05	1480	10	34,0	4,6	20,5	231	22
0,5	0,05	1400	5	36,5	5,4	22,1	221	5
0,5	0,05	1400	10	38,0	5,1	21,4	210	8
0,2	0,2	1400	10	31,0	5,3	21,8	229	19
0,5	0,2	1480	10	32,5	6,2	21,5	222	9
0,35	0,12	1440	7,5	31,6	6,1	23,7	225	14
0,0	0,0	1480		35,5	5,6	19,9	253	28

Таким образом, проведённые исследования показывают, что в случае жёсткого чугуна, модифицирование церием не оправдывает себя. Поэтому в этом случае чугун можно модифицировать одним барием, который в отдельных случаях повышает  $\sigma_b$  и  $\sigma_{изг}$  на 15-25%, по сравнению с немодифицированным чугуном и в то же время сильно снижает твёрдость и отбел жёсткого чугуна, который кристаллизуется почти белым.

### ВЫВОДЫ

1. Методом термогравиметрии исследовано высокотемпературное окисление жидких сплавов системы Fe-Si кислородом воздуха. Установлено, что процесс окисления протекает по параболическому закону. Истинная скорость окисления имеет порядок  $10^{-4}$  кг\*м<sup>-2</sup>\*с<sup>-1</sup>. Кажущаяся энергия активации, в зависимости от состава сплавов системы Fe-Si, составляет 196,0-267,2 кДж/моль.

2. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления ферросплавов марки ФС45, легированного алюминием, барием, стронцием и церием. Установлено, что добавки алюминия (>1,0вес.%) уменьшают, а бария, стронция и церия увеличивают скорость окисления ферросплава.

3. Методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии идентифицированы продукты окисления исследованных образцов сплавов. Основными продуктами окисления железо-кремниевых сплавов являются  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ . В продуктах окисления сплава ФС 45, легированного 0,5 и 1,0 вес.% алюминием кроме фазы  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , обнаружена также фаза  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

4. Исследовано, модифицирующее влияние ферросилиция, содержащего ЩЗМ и РЗМ, на ростоустойчивость, жаростойкость и коррозионную стойкость, а также на механические свойства серого чугуна.

При этом установлено следующее:

- наиболее ростоустойчивым является цериевый чугун, наименее - чугун содержащий празеодим;

- обработка чугуна ферросилицием, содержащим ЩЗМ и РЗМ, повышает его жаростойкость;

- модифицирование чугуна ферросилицием содержащим барий и церий, стронций, неодим и стронций и празеодим, повышает показатели коррозионной устойчивости;

- модифицирование чугуна ферросилицием, содержащим барий повышает  $\sigma_{\text{в}}$  и  $\sigma_{\text{из}}$  на 15-25 %, по сравнению с немодифицированным чугуном;

5. Разработана и внедрена технология получения ферросилиция из отходов Таджикского алюминисового завода.

#### Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Бердиев А.Э., Эшов Б.Б., Алиджонов Ф.Н. Особенности высокотемпературного окисления железо-кремниевых сплавов. //Материалы юбилейной научной конференции, посвящённой 95-летию со дня рождения академика АН РТ В.И. Никитина- Душанбе, 22 апреля 1997г. С-73.

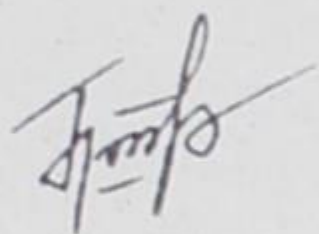
2. Бердиев А.Э., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б. Высокотемпературная коррозия жидкого ферросилиция // Доклады АН Республики Таджикистан .- 1997г. том XL. № 11-12. С.8-11.

3. Бердиев А.Э., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б. Окисление промышленного ферросилиция марки ФС45, полученного прямым сплавлением в дуговых печах. //Материалы международной научно-практической конференции, посвященной памяти одного из основателей Таджикского Технического Университета Сулаймонова А.С. -Душанбе, 1998 г.С-63.



4. Бердиев А.Э., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б. Кинетика и энергетика окисления жидкого ферросилиция ФС45, легированного алюминием. //Известия АН Республики Таджикистан. отд. физико-матем., хим. и геол. наук. Душанбе - 1999г. №1. С.78-82.

5. Бердиев А.Э., Эшов Б.Б., Ганиев И.Н. Коррозия жидкого ферросилиция, легированного алюминием. //Материалы юбилейной научно-практической конференции, посвященной 40-летию химического факультета и 65-летию д.х.н., профессора Якубова Х.М.: «Проблемы современной химической науки и образования». - Душанбе. 1999 г. С. 48.



Подписано в печать  
"14" 03. 2000г.  
Печать офсетная  
Тираж 100 Заказ  
Отпечатано в типографии "Хумо"