УДК 621.74.002.6:669.131.7

Л.Х. Іванова, д-р техн. наук, проф., проф. каф., e-mail: ivanovalitvo@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5997-610X>**Є.В. Колотило**, канд. техн. наук, доц., e-mail: evgenlitvo@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6964-6801>**О.Ю. Хитько**, канд. техн. наук, доц., доц. каф., e-mail: maiya@gmail.com**В.О. Терехін**, зав. лаб., e-mail: terehin@gmail.com

Національна металургійна академія України (Дніпро, Україна)

Отримання і застосування комплексних модифікаторів з рідкісноземельними металами

Наведено результати дослідження і уточнення технології отримання комплексних модифікаторів (КМ) вуглетермічним способом з окискованої сировини та застосування їх у вальцеливарному виробництві. Цим дослідженням передувало дослідження особливостей модифікуючого впливу індивідуальних рідкісноземельних металів (РЗМ) церієвої групи (церію, лантану та самарію) на параметри кристалізації і структуроутворення валкових чавунів при різних швидкостях охолодження, що мають місце у реальній валковій формі. Встановлено, що мінімальна необхідна кількість модифікатора, що дозволяла досягти максимального рівня зниження температури початку евтектичної кристалізації, залежала від швидкості охолодження. Підвищення швидкості охолодження призводило до зміщення цієї кількості модифікатора у бік менших концентрацій.

Дослідження з відпрацювання режимів отримання комплексних модифікаторів за технологією формованих рудно-вуглецевих матеріалів, що містили в одному шматку відновник і оксиди різних рідкісноземельних металів церієвої групи, проводили у лабораторних і промислових умовах. В лабораторних умовах дослідження проводили на установці, яка складалася з вузла швидкісного нагріву, вузла формування, вузла спікання і прожарювання. Результати дослідження показали, що послаблюючий вплив оксидів на вугілля в рудно-вугільних сумішах зростає у ряді оксидів: діоксид церію, оксид самарію, оксид лантану, причому найзначніше охоплює рудно-вугільну суміш введення оксиду лантану, а найменшою мірою – введення діоксиду церію. Оксид самарію чинив послаблюючу дію, значнішу, ніж діоксид церію, але меншу, ніж оксид лантану. За відпрацьованими технологічними режимами було отримано формовані рудно-вуглецеві матеріали, що містили індивідуальні оксиди різних РЗМ, і використано для виплавляння КМ. Модифікування вказаними модифікаторами в межах досліджених концентрацій стимулювало кристалізацію аустеніту.

Ключевые слова: рудно-вуглецевий матеріал, рідкісноземельний метал, валковий чавун, модифікування, параметр кристалізації, структура.

Постановка та аналіз проблеми. Перспективним способом істотного поліпшення властивостей литих виробів є модифікування розплавів. Вибір модифікатора і методу модифікування залежить від поставленого завдання і умов виробництва. Стосовно умов вальцеливарного виробництва завдання ускладнюється тим, що необхідно отримувати робочий шар з білого або половинчастого чавуну, а осердя – з сірого чавуну з кулястим або вермикулярним графітом [1–3]. При розробці оптимальних складів комплексних модифікаторів (КМ) необхідно враховувати особливості впливу елементів, що входять до їх складу, у тому числі рідкісноземельних металів (РЗМ) на процеси кристалізації і структуроутворення. Вирішення цих питань окрім теоретичного інтересу є важливим з практичної точки зору, оскільки приведе до створення надійних модифікаторів і технології виробництва чавунних прокатних валків.

Питання про склад КМ нині залишається дискусійним.

Метою роботи було дослідження і уточнення технології отримання КМ вуглетермічним способом з окискованої сировини та застосування їх у вальцеливарному виробництві.

Результати дослідження. Особливості модифікуючого впливу індивідуальних рідкісноземельних металів досліджували в лабораторних умовах на технічних чавунах і синтетичних залізобуглецевих сплавах. В ході експериментальних робіт застосовували індивідуальні РЗМ церієвої групи (церій, лантан, самарій).

Вплив індивідуальних модифікаторів – самарію, церію і лантану на параметри кристалізації чавунів мав складний характер. Малі присадки модифікаторів, що не викликали сфероїдизації графіту, призводили до підвищення температури початку евтектичної кристалізації і зменшення її тривалості. Вказаний вплив малих кількостей модифікаторів пояснюється, можливо, тим, що увесь модифікатор витрачався на утворення стійких з'єднань з різними домішками чавуну, які рафінували розплав від сірки і кисню. Підвищення вмісту вказаних модифікаторів призводило до різкого зниження температури початку евтектичної кристалізації і збільшення її тривалості, що викликало закономірні структурні зміни, що виражалися при модифікуванні сірого чавуну в зміні форми графітних включень від пластинчастої, вермикулярної до кулястої.

Модифікування вказаними модифікаторами в межах досліджених концентрацій стимулювало кристалізацію аустеніту. За інтенсивністю впливу на зниження температури початку евтектичної кристалізації дослідні РЗМ слід розташувати в наступному спадному порядку: самарій, церій, лантан.

У лабораторних умовах КМ на основі РЗМ отримували вуглетермічним методом, за якого окискування сумішей з оксидів РЗМ з вугіллям проводилося за технологією отримання рудно-вуглецевих матеріалів, розробленою в Національній металургійній академії України (НМетАУ), на лабораторній установці, яка складалася з вузла швидкісного нагріву, вузла формування, вузла спікання і прожарювання [3].

Швидкісне нагрівання є найважливішою стадією процесу. Термохімічні перетворення складових вугілля в рудно-вугільній суміші характеризуються одночасним протіканням реакцій двох типів: деструкції високомолекулярних складових вугілля і синтезу, що йдуть по механізму безповоротної радикальної поліконденсації. Вища енергія активації деструктивних реакцій порівняно з процесами синтезу призводить до більшої залежності швидкостей реакцій деструкції від температури. Застосування швидкісного нагрівання сприяє спіканню за рахунок збереження рідких продуктів деструкції вугілля з меншою мірою розкладання до більш високих температур.

Ізотермічна витримка забезпечує перехід рудно-вугільної суміші в пластичний стан, здатний при накладенні тиску сформуватися у вироби заданої форми і розмірів. Наявність рудного компонента з більшою теплопровідністю, ніж вугілля, сприяє рівномірності і швидкості нагрівання полідисперсної вугільної маси [4].

Застосування тиску формування сприяє прискореному розтіканню рідких продуктів по поверхні рудних часток, заповненню тріщин і пор і подоланню шляху від одного точкового джерела рідкої фази до іншого. Тиск також призводить до збільшення температури кипіння рідких продуктів термохімічної деструкції складових вугілля. Тривалість накладення тиску повинна забезпечувати завершення хімічних перетворень, в результаті яких утворюється тверда пластикна маса.

У рудно-вуглецевих формуваннях після зв'язування за рахунок адгезійних сил розвивається процес власного спікання, пов'язаний з поліконденсаційними процесами вугільних складових, при якому утворюється суцільний рудно-вуглецевий матеріал.

Оцінка впливу оксидів церію, самарію, лантану на властивості вугілля щодо спікання при їх спільному

нагріванні дозволила перейти до вибору і відпрацюванню режимів отримання в лабораторних умовах формованих рудно-вуглецевих матеріалів, що містять оксиди цих хімічних елементів. В якості вугільної складової було обрано газове вугілля технологічної групи Т16, характеристики якого наведено в табл. 1.

Вибір газового вугілля з підвищеною спікливою здатністю диктується необхідністю введення значних кількостей оксидів РЗМ, що чинять послаблюючу дію на вугілля.

Для відпрацювання режимів отримання формованих рудно-вуглецевих матеріалів, що містять індивідуальні оксиди лантану, церію або самарію, було проведено дослідження впливу цих оксидів на вугілля при спільному нагріванні. Дослідження проводили дилатометричним методом на дилатометрі ИГИ-НМетАУ за температури 470 °С. Дилатометричні показники визначалися для базового вугілля і рудно-вугільних сумішей. Рудна добавка в рудно-вугільні суміші вводилася у кількості 10, 20, 30, 40 і 50 %мас. Результати визначення індексу спучення $I_{\text{в}}$ показали, що послаблюючий вплив оксидів на вугілля в рудно-вугільних сумішах зростає у ряді оксидів: діоксид церію, оксид самарію, оксид лантану, причому найзначніше ослабило рудно-вугільну суміш введення оксиду лантану, а найменшою мірою – введення діоксиду церію. Оксид самарію чинив послаблюючу дію, значнішу, ніж діоксид церію, але меншу, ніж оксид лантану. Введення рудних компонентів в рудно-вугільну суміш в різних кількостях впливало на індекс спучення, на період нагріву до початку спучення і на період спучення рудно-вугільних сумішей. Характер зміни періоду спучення сумішей при збільшенні вмісту оксидів в сумішах відповідав характеру зміни індексу спучення для цих сумішей. Для періоду початку спучення цих сумішей чіткої залежності не спостерігали, проте мала місце тенденція до його збільшення при збільшенні вмісту рудної добавки в рудно-вугільних сумішах. Вибрані технологічні режими отримання рудно-вуглецевих матеріалів, що містять різні оксиди РЗМ, наведено в табл. 2.

Вугілля для досліджень і напрацювання в лабораторних умовах формованих рудно-вуглецевих матеріалів, що містять оксиди церію, самарію та лантану, подрібнювалося до крупності 100 % класу 0–0,02 м, вміст класу < 0,0005 м фіксувався в усіх дослідках на рівні 40 % (при цьому вміст класу < 0,00025 м знаходився у межах 24,5–27,3 %). В усіх дослідках вугілля змішували з оксидами РЗМ в співвідношенні 50:50 за масою. Наважка рудно-вугільної суміші для отримання формувань складала 0,05 кг.

Таблиця 1

Характеристика вугілля

Технічний аналіз, %			Пластометричні показники		Дилатометричні показники			Індекс Pora	Динаміка в'язкості за Кушніревичем	
W^a	A^c	V^f	x , мм	y , мм	$I_{\text{в}}$, мм	$\Pi_{\text{и,с}}$	$\Pi_{\text{в,с}}$		$F \cdot 10^{-1}$, МПа	T , °С
1,8	2,3	41,7	58	19	87	458	361	39	0,9	39

Узагальнені результати дослідження [5]

Склад рудно-вугільної суміші (співвідношення за масою)	Наважка, кг	Технологічні чинники			
		Температура швидкісного нагріву, °С	Ізотермічна витримка, с	Витримка під тиском, с	Тиск формування, МПа
Вугілля: оксид самарію (50:50)	0,05	410	120	30	1,8–1,9
Вугілля: діоксид церію (50:50)	0,05	420	30	15	1,5
Вугілля: оксид лантану (50:50)	0,05	410	18	30	1,6

Формовані рудно-вуглецеві матеріали піддавали термічному обробленню за наступним режимом: початкова температура спікання і прожарювання – 450 °С, кінцева температура прожарювання – 800 °С, швидкість підйому температури при прожарюванні – 0,05 град/с.

За відпрацьованими технологічними режимами було отримано формовані рудно-вуглецеві матеріали, що містили індивідуальні оксиди різних РЗМ, і використано для виплавлення КМ.

Особливості модифікуючого впливу КМ на основі РЗМ досліджували в лабораторних і промислових умовах. При тих же швидкостях охолодження було досліджено вплив модифікування КМ на засвоєння РЗМ. Вплив КМ на параметри кристалізації та структуру валкових чавунів був аналогічним впливу індивідуальних РЗМ при однаковому залишковому їх вмісті у валкових чавунах.

Висновки

1. Дослідженнями впливу оксидів РЗМ на вугілля при їх спільному нагріванні була встановлена різна послаблююча дія дослідних оксидів, яка збільшувалася в ряду – діоксид церію, оксид самарію, оксид лантану.

2. Відпрацьовані режими одержання КМ, що містять в одному шматку відновник і оксид РЗМ, за технологією формованих рудно-вуглецевих матеріалів, дозволили отримати формовані рудно-вуглецеві матеріали із застосуванням різних РЗМ: діоксиду церію, оксиду самарію і оксиду лантану та виплавити КМ з цих сировин.

3. Вплив КМ на параметри кристалізації та структуру валкових чавунів був аналогічним впливу індивідуальних РЗМ при однаковому залишковому їх вмісті у цих чавунах.

ЛІТЕРАТУРА

1. Kolotilo E.V., Ivanova L.Kh. Vermicular graphite iron. A promising mill roll material. *Soviet castings technology*. 1989. № 6. Р. 3–4.
2. Ivanova L.Kh., Kolotilo E.V., Maimur Y.S., Mukha D.V. Improving the service properties of cast iron rolls by modifying the melts with rare-earth metals. *Metallurgical and mining industry*. 2012. Vol. 1. № 1. Р. 17–18.
3. Иванова Л.Х. Теоретические основы и практические методы получения литых прокатных валков из комплексно-модифицированных чугунов: дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.04; Защищена 07.02.2008; Утв. 02.07.2008. Д., 2008. 608 с.
4. Гончаров, В.Ф., Безбах Ж.И., Кутовой П.М. и др. Рудно-углеродистые материалы. К.: Техніка, 1980. 175 с.
5. Исследование, отработка и опробование технологии получения КМ и термической обработки отливок из модифицированных чугунов: отчет о НИР (заключ.): № 282804 / ДМетИ; кер. Безбах Ж.И., Колотило Е.В.; ис-полн. Иванова Л.Х. и др. Днепропетровск, 1983. 102 с. № ГР 01820084418. Инв. № 02830056231.

Надійшла 27.01.2020

REFERENCES

1. Kolotilo, E.V., Ivanova, L.Kh. (1989). Vermicular graphite iron. A promising mill roll material. *Soviet castings technology*, no. 6, pp. 3–4.

2. Ivanova, L.Kh., Kolotilo, E.V., Maimur, Y.S., Mukha, D.V. (2012). Improving the service properties of cast iron rolls by modifying the melts with rare-earth metals. *Metallurgical and mining industry*, vol. 1, no. 1, pp. 17–18.
3. Ivanova, L.Kh. (2008). Theoretical foundations and practical methods for producing cast rolling rolls from complex modified cast irons: Doctor's thesis: 05.16.04; Zashchishchena 07.02.2008; Utv. 02.07.2008. Dnepropetrovsk, 608 p. [in Russian].
4. Goncharov, V.F., Bezbakh, Zh.I., Kutovoy, P.M. et al. (1980). Carbon Ore Materials. Kyiv: Tekhnika, 175 p. [in Russian].
5. Research, development and testing of the technology for obtaining CM of the heat treatment of castings from modified cast irons: research report (final) (1983): no. 282804 / DMetl; ker. Bezbakh Zh.I., Kolotilo E.V.; ispoln. Ivanova L.Kh. et al. Dnepropetrovsk, 102 p, no. GR 01820084418, inv. no. 02830056231 [in Russian].

Received 27.01.2020

Summary

L.Kh. Ivanova, Dr. Sci. (Engin.), Professor, Professor at the Department, e-mail: ivanovalitvo@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5997-610X>
E.V. Kolotilo, PhD (Engin.), Associate Professor, e-mail: evgenlitvo@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6964-6801>
A.Yu. Hitko, PhD (Engin.), Docent, Associate Professor at the Department, e-mail: maiya@gmail.com
V.A. Terehin, Head of the Laboratory, e-mail: terehin@gmail.com

National Metallurgical Academy of Ukraine (Dnipro, Ukraine)

Obtaining and application of complex modifiers with rare-earth metals

The results of research and refinement of the technology for producing complex modifiers (CM) by the carbon thermal method from agglomerated raw materials and their use in rolling mill production are presented. These studies were preceded by a study of the modifying effect of individual rare-earth metals (REM) of the cerium group (cerium, lanthanum and samarium) on the crystallization parameters and structure formation of roll cast irons at various cooling rates that take place in real roll form. It was found that the minimum required amount of modifier, which allowed to achieve the maximum level of decrease in the temperature of the onset of eutectic crystallization, depended on the cooling rate. An increase in the cooling rate led to a shift in this amount of modifier towards lower concentrations.

Studies on the development of modes for obtaining complex modifiers using the technology of formed ore-carbon materials containing in one piece a reducing agent and oxides of various rare-earth metals of the cerium group were carried out in laboratory and industrial conditions. In laboratory conditions, the studies were carried out on the installation, which consisted of a high-speed heating unit, a forming unit, a sintering and annealing unit. The results of the study showed that the sheer influence of oxides on coal in ore-coal mixtures grew in a number of oxides: cerium dioxide, samarium oxide, lanthanum oxide, and the introduction of lanthanum oxide weakened significantly, and the introduction of cerium dioxide – to a lesser extent. Samarium oxide exerted a thinning effect, more significant than cerium dioxide, but less than lanthanum oxide. According to the developed technological regimes, molded carbon-ore materials containing individual oxides of various rare-earth metals were obtained and used for smelting CM. Modification by these modifiers within the studied concentrations stimulated the crystallization of austenite.

Keywords

Carbon-ore material, rare-earth metal, roll iron, modification, crystallization parameter, structure.