



Solubility of liquid magnesium in cast irons is calculated and its significance at steam pressure of magnesium equal 1 atm is determined.

Ю. А. АГЕЕВ, В. И. ШКУРКИН, ОАО «Научно-исследовательский институт металлургии»,
С. В. БУЛДЫГИН, ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет»

УДК 621.74

РАСТВОРИМОСТЬ МАГНИЯ И ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ПРИМЕСНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ ЧУГУНА

Для теории и практики литейного производства большое значение имеет информация о растворимости магния в промышленных чугунах и равновесных характеристиках его взаимодействия с примесными элементами чугуна: кислородом, азотом, серой, фосфором и углеродом.

В настоящей работе рассчитана растворимость жидкого магния в чугунах и определено ее значение при давлении пара магния, равном 1 атм. Значения растворимости при атмосферном давлении пара магния позволяют судить о максимально возможных его концентрациях, которые могут быть достигнуты при обработке чугуна элементарным магнием или магниесодержащими модификаторами и лигатурами. По данным о растворимости жидкого магния, которая является предельной $x_{[Mg]_{пред}}$, можно оценить его коэффициент активности γ , так как в этом случае активность магния равна единице и $\gamma_{Mg} = 1/x_{[Mg]_{пред}}$. При более низких, чем $x_{[Mg]_{пред}}$

концентрациях магния, его активность a_{Mg} можно оценить по формуле теории регулярных растворов:

$$RT \ln a_l = RT \ln x_l + \sum_{i=1}^{l-1} x_i Q_{il} + \sum_{i=l+1}^k x_i Q_{li} - \sum_{i=1}^{l-1} \sum_{j=i+1}^k x_i x_j Q_{ij}, \quad (1)$$

где Q – энергии взаимообмена элементов; T – температура, К; x – мольная доля элемента в расплаве.

Данные об активности магния могут быть использованы при изучении равновесий, протекающих с его участием химических реакций, для расчета давления его пара и других целей.

Если чугун находится в равновесии с чистым жидким магнием, то $a_{Mg} = 1$ и уравнение (1) примет следующий вид:

$$RT \ln x_{Mg, пред.} = - \sum_{i=1}^{l-1} x_i Q_{il} - \sum_{i=l+1}^k x_i Q_{li} + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i x_j Q_{ij}. \quad (2)$$

Таблица 1. Энергии взаимообмена элементов

Элемент			Элемент		
<i>i</i>	<i>j</i>	Q_{ij} , Дж/моль	<i>i</i>	<i>j</i>	Q_{ij} , Дж/моль
Fe	C	-97906	Si	Mn	-209200
	Si	-167360		Cr	-271960
	Mn	0		Cu	-31380
	Cr	0		Ni	23,012T-188280
	Cu	30000		Mg	103,571T-288724
	Ni	0		Cr	0
	Mg	61500	Cu	-8368	
C	Si	-41840	Ni	0	
	Mn	-129704	Mg	41256	
	Cr	-175728	Cu	0	
	Cu	58600	Ni	0	
	Ni	-50208	Mg	89530	
	Mg	226,508T-465443	Ni	-4,699T+ 16485	
Ni	Mg	7,867T-39620	Cu	Mg	29,73T-64700

Использованные при оценке предельной растворимости магния энергии взаимнообмена приведены в табл. 1.

Значение параметра Q_{Fe-Mg} рассчитывали, используя данные о предельной растворимости магния в жидком железе при температуре 1600 °С, полученные авторами [1]. Энергия Q_{Mg-C} зависит от температуры. Для ее определения использовали результаты экспериментальных исследований системы Fe–C–Mg, полученные в [1, 2]. Параметр Q_{Mg-Si} определяли по данным [1, 3] о растворимости магния в сплавах железо–кремний и железо–кремний–углерод. Остальные, необходимые для расчетов энергии взаимнообмена, оценивали по литературным данным о коэффициентах активности элементов, параметрах взаимодействия первого порядка, парциальных молярных теплотах и значениях избыточной энтропии образования металлических сплавов. В расчетах также использовали энергии взаимнообмена, полученные ранее В. А. Кожеуровым и Б. П. Бурyleвым [6].

Равновесную концентрацию магния при давлении его пара, равном 1 атм, рассчитывали по формуле (1), а активность магния – из соотношения $a_{Mg} P_{Mg}^0 = 1$. Давление пара чистого жидкого магния P_{Mg}^0 определяли по уравнению:

$$\lg P_{Mg}^0 = -\frac{6920}{T} + 5,032, \quad (3)$$

полученному статистической обработкой литературных данных.

Расчеты растворимости магния выполнены для высокопрочных чугунов марок ВЧ35–ВЧ100, рекомендованных для производства отливок с толщиной стенки <50 мм, химический состав которых заимствован из [5]. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Растворимость магния в чугунах марок ВЧ35–ВЧ50 практически одинакова, поэтому в таблице они объединены в одну группу. Предельная растворимость магния слабо изменяется с изменением температуры. Коэффициент активности магния находится в обратно пропорциональной зависимости от величины его предельной растворимости, поэтому он также мало изменяется, несколько увеличиваясь с ростом температуры. Для практических расчетов при оценке активности магния в жидких чугунах можно использовать выражение

$$a_{Mg} = \frac{x_{[Mg]}}{x_{[Mg]}_{пред}} \cong \frac{[Mg, \text{мас.}\%]}{[Mg, \text{мас.}\%]_{пред}}$$

Использование в расчетах концентраций, выраженных в массовых процентах, приводит к более высоким значениям активности, чем это получается, если concentra-

Таблица 2. Растворимость магния в высокопрочных чугунах

Марка чугуна	T, °C	Концентрация магния в чугунах, мас. %	
		предельная	при давлении пара магния, равном 1 атм
ВЧ35–ВЧ50	1200	2,101	0,8186
	1300	1,928	0,3586
	1400	1,792	0,1793
	1500	1,682	0,0982
	1600	1,592	0,0589
ВЧ60	1200	2,177	0,8399
	1300	2,002	0,3702
	1400	1,865	0,1855
	1500	1,754	0,1022
	1600	1,663	0,0607
ВЧ80	1200	2,300	0,8752
	1300	2,102	0,3801
	1400	1,948	0,1921
	1500	1,824	0,1056
	1600	1,723	0,0625
ВЧ100	1200	2,579	0,9563
	1300	2,307	0,4106
	1400	2,101	0,2001
	1500	1,940	0,1111
	1600	1,811	0,0651

цию магния выразить в мольных долях. Однако погрешность в расчетах активности при этом не превысит 2,5% и будет тем меньше, чем ближе концентрация магния в чугуне к его предельной растворимости.

Взаимодействие магния с примесными элементами чугуна изучено недостаточно полно. Судя по значениям изобарно-изотермического потенциала [6], карбиды магния и в твердом, и в жидком чугуне должны быть не устойчивыми. Насколько нам известно, какие-либо сведения о взаимодействии магния с растворенными в чугуне фосфором и азотом в открытой печати отсутствуют. Взаимодействие магния с серой впервые экспериментально изучено Спиром и Парли [2]. Ими установлено, что при 1533 К зависимость концентрации серы от содержания магния в чугуне имеет минимум: $[S] = 0,0005\%$ при $[Mg] = 0,06\%$. С использованием экспериментально установленного параметра $e_S^{Mg} = -1,82$ авторы теоретически рассчитали равновесное с магнием содержание серы в насыщенном углеродом железе. По их данным, $[Mg, \%][S, \%] = 0,2 \cdot 10^{-4}$. Корош с сотрудниками приводят теоретическое значение $[Mg, \%][S, \%]$ для температур 1603 и 1743 К соответственно $0,8 \cdot 10^{-4}$ и $2,0 \cdot 10^{-4}$. Н. А. Вороновой [7] установлена линейная зависимость произведения растворимости $[Mg, \%][S, \%]$ от температуры жидкого чугуна и показано, что теоретически рассчитанные зависимости удовлетворительно согласуются с полученными путем

анализа данных о десульфурации чугуна в промышленных условиях.

И. С. Куликовым [8] с использованием полученного им значения $e_O^{Mg} = -160$ впервые теоретически оценена величина произведения растворимости [Mg,%] [O,%] в чистом железе при 1873 К и показано, что при концентрации магния 0,0052% достигается минимальная концентрация кислорода в жидком железе. Следует отметить, что И. С. Куликов использовал в своих расчетах заниженные значения растворимости магния в жидком железе, поэтому результаты его расчетов требуют существенной корректировки. Все перечисленные выше результаты исследований раскислительной и десульфуризирующей способности магния и ЩЗМ подробно проанализированы в работе С. Н. Лекаха и Н. И. Бестужева [9].

В настоящей работе исследовали взаимодействие магния с растворенными в чугуне азотом и кислородом. Экспериментальное изучение равновесия реакций взаимодействия растворенного в чугуне магния с примесными элементами чугуна осложняется высокой упругостью пара и химической активностью магния. Для расчета равновесных концентраций кислорода и азота в чугунах необходимы данные о значениях параметров взаимодействия e_O^{Mg} и e_N^{Mg} , сведения о которых требуют уточнения или вообще отсутствуют.

При определении параметров взаимодействия принимали, что полученное Б. П. Бурyleвым [10] выражение для параметров взаимодействия $\epsilon_i^j = \frac{Q_{i-j} - Q_{Fe-j} - Q_{Fe-i}}{RT}$ является справедливым также и для растворов кислорода и азота в железе. Принимали, что $\gamma_{[O,N]} = AP_{(O_2,N_2)}^k$, где A и k – константы. Энергия взаимообмена $Q_{(O,N-Fe,j)} = RT \ln \gamma_{(O,N)} = RT(\ln A + k \ln P_{(O_2,N_2)})$, где P_{O_2}, P_{N_2} – равновесные давления кислорода и азота в системах жидкий металл – твердые оксид или нитрид соответствующего металла.

Поскольку $RT \ln P_{O_2} = -\frac{2}{n} \Delta G_{J_m O_n}^0$, а $RT \ln P_{N_2} = -\frac{2}{n} \Delta G_{J_m N_n}^0$, то после подстановки значения Q в выражение для параметров взаимодействия получим в общей форме для растворов кислорода

$$\epsilon_O^j = -\frac{2k \left(\frac{1}{n} \Delta G_{J_m O_n}^0 - \Delta G_{FeO}^0 \right)}{RT} - \ln \gamma_j, \quad (4)$$

где ΔG^0 – значение изобарно-изотермического потенциала образования оксида по реакции $mJ + \frac{n}{2} O_2 = J_m O_n$.

Аналогичное выражение легко получить и для растворов азота в жидком железе.

Для определения значений $\epsilon_O^{Mg, ЩЗМ}$ строили зависимости $\epsilon_O^j + \ln \gamma_j$ от $\frac{2}{RT} \left(\frac{1}{n} \Delta G_{J_m O_n}^0 - \Delta G_{FeO}^0 \right)$.

Полученные для устойчивых оксидов результаты приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, постоянная k в уравнении (4) зависит от положения элемента-раскислителя в Периодической таблице элементов Д. И. Менделеева, увеличиваясь с уменьшением порядкового номера элемента в периоде. Указанная зависимость для d -переходных металлов 4-, 5- и 6-го периодов может быть представлена одной линией.

Используя полученные зависимости по известным значениям ΔG^0 образования оксидов магния и ЩЗМ и их коэффициентов активности [11], рассчитали параметры взаимодействия при 1873К: $\epsilon_O^{Mg} = -177$, $\epsilon_O^{Ba} = -243$, $\epsilon_O^{Sr} = -257$, $\epsilon_O^{Ca} = -325$. Концентрации кислорода в жидком железе, равновесные с растворенными магнием и ЩЗМ, определяли из выражений для констант равновесия и ΔG^0 реакций образования оксидов. Так, ΔG^0 образования MgO получили суммированием следующих реакций:

- 1) $1/2 O_2 = [O, \%]$,
 $\Delta G_1^0 = -28000 - 0,69T$ (кал),
- 2) $Mg_r + 1/2 O_2 = MgO_{ТВ}$,
 $\Delta G_2^0 = -174380 + 48,77T$ (кал),
- 3) $Mg_{ж} = Mg_r$,
 $\Delta G_3^0 = 31667 - 23,08T$ (кал),
- 4) $Mg_{ж} + [O] = MgO_{ТВ}$,
 $\Delta G_4^0 = \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0 - \Delta G_1^0$.

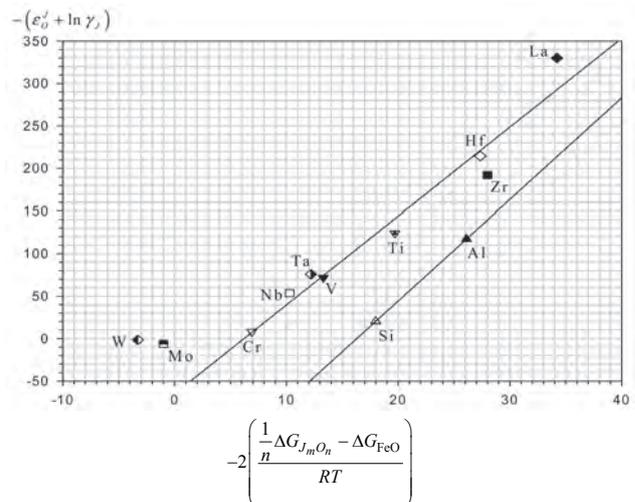


Рис. 1. Зависимость $\epsilon_O^j + \ln \gamma_j$ от $\frac{2}{RT} \left(\frac{1}{n} \Delta G_{J_m O_n}^0 - \Delta G_{FeO}^0 \right)$ в расплавах железа

После суммирования получили $\Delta G_4^0 = -117713 + 26,43T$ (кал).

Из выражения для константы равновесия $k_{p4} = \frac{1}{a_{[Mg]}a_{[O]}}$ с учетом того, что $\Delta G^0 = -RT \ln k_p$

получили $\lg(a_{[Mg]}[O, \text{мас.}\%] f_{[O]}) = -\frac{25730}{T} + 5,78$.

Откуда $\lg[O, \text{мас.}\%] = -\frac{25730}{T} + 5,78 - \lg a_{[Mg]} - \lg f_{[O]}$

Коэффициент активности магния рассчитали по уравнению $a_{Mg} = \frac{[Mg, \text{мас.}\%]}{[Mg, \text{мас.}\%]_{\text{пред}}}$. Влияние кис-

лорода на активность магния из-за низкой концентрации кислорода в расчетах не учитывали. Коэффициент активности кислорода оценивали из уравнения $\lg f_{[O]} = e_O^O [O, \text{мас.}\%] + e_O^{Mg} [Mg, \text{мас.}\%]$. Аналогичным образом рассчитали растворимость кислорода в двойных сплавах железа с Ca, Sr и Ba. Минимальные концентрации кислорода, которые могут быть достигнуты при обработке железа ЦЗМ и магнием, приведены ниже.

Раскислитель	Концентрация, мас.%	
	[Mg]	[O] _{min}
Mg	0,25	$1,2 \cdot 10^{-7}$
Ca	0,056	$2,1 \cdot 10^{-9}$
Ba	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-8}$
Sr	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$

Минимальные концентрации кислорода в железе, раскисленном ЦЗМ, достигаются при концентрациях, равных их предельной растворимости. Зависимость $\lg[O, \text{мас.}\%] - \lg[Mg, \text{мас.}\%]$, как видно из рис. 2, характеризуется четким минимумом.

В связи с тем что не представляется возможным определить температурную зависимость параметра ϵ_O^{Mg} и она отсутствует для параметров взаимодействия кислорода с основными элемента-

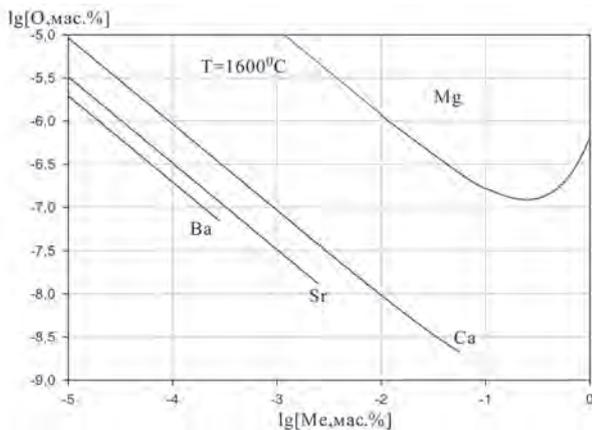


Рис. 2. Зависимость $\lg[O, \text{мас.}\%]$ от $\lg[Mg, \text{ЩЗМ, мас.}\%]$ в жидком железе

ми-чугуна, для оценки растворимости кислорода в высокопрочных чугунах использовали их значения при температуре 1600 °С. Расчеты растворимости кислорода выполнили для температуры 1450 °С. Концентрация кислорода в ВЧ, обработанных магнием (рис. 3), достигает минимального значения при концентрации магния 0,25 мас.%, как и в жидком железе. Минимальные концентрации кислорода в ВЧ различных марок приведены ниже.

Марка чугуна	[O] _{min} , мас.%
ВЧ35	$8,7 \cdot 10^{-8}$
ВЧ60	$9,7 \cdot 10^{-8}$
ВЧ80	$1,01 \cdot 10^{-7}$
ВЧ100	$1,3 \cdot 10^{-7}$

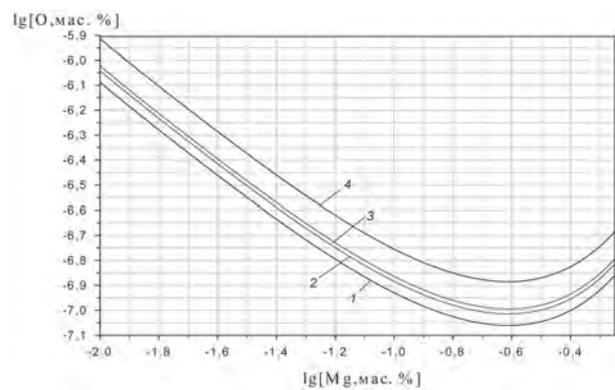


Рис. 3. Зависимость логарифма растворимости кислорода от логарифма концентрации магния в высокопрочных чугунах: 1 – ВЧ35; 2 – ВЧ60; 3 – ВЧ80; 4 – ВЧ100; T = 1450 °С

Неизвестные параметры взаимодействия азота с магнием и кальцием получили, используя зависимость (рис. 4) $\epsilon_N^j + \ln \gamma_j$ от $\frac{2}{RT} \left(\frac{1}{n} \Delta G_{J_m N_n}^0 - \Delta G_{Fe_4 N}^0 \right)$. Оказалось, что при температуре 1600 °С $\epsilon_N^{Mg} = -4,67$, а $\epsilon_N^{Ca} = -22,2$.

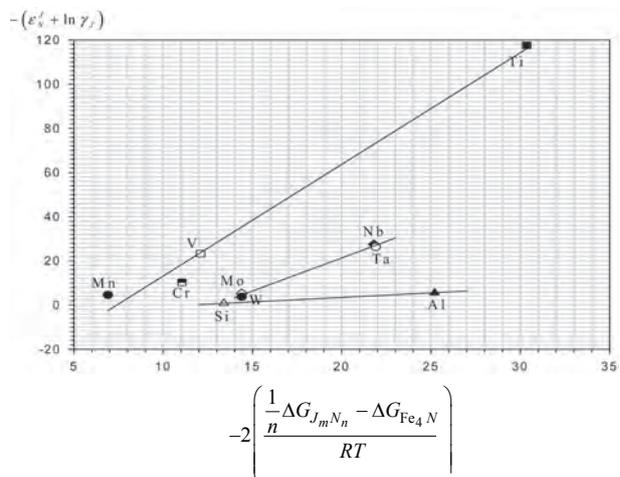


Рис. 4. Зависимость $\epsilon_N^j + \ln \gamma_j$ от $\frac{2}{RT} \left(\frac{1}{n} \Delta G_{J_m N_n}^0 - \Delta G_{Fe_4 N}^0 \right)$ в расплавах железа

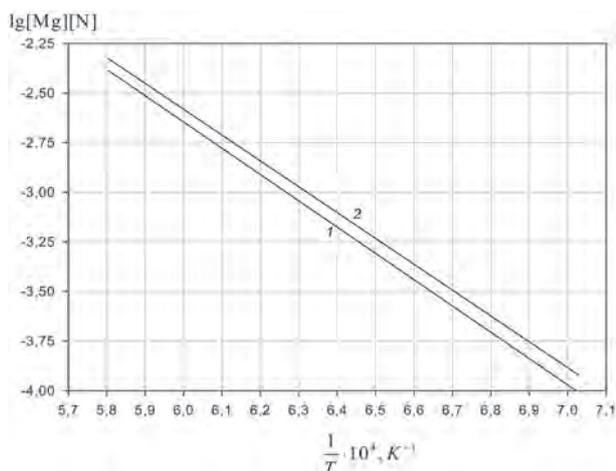


Рис. 5. Зависимость $\lg([Mg, \text{мас.}\%][N, \text{мас.}\%])$ в высокопрочных чугунах от обратной температуры: 1 – ВЧ35; 2 – ВЧ100

Используя зависимость энтальпийного параметра от температуры [12], определили температурную зависимость параметров взаимодействия азота с элементами чугуна и рассчитали произведение растворимости $[Mg, \text{мас.}\%][N, \text{мас.}\%]$ при концентрациях магния, характерных для чугунов с шаровидным и вермикулярным графитом.

Оказалось (рис. 5), что $\lg([Mg, \text{мас.}\%][N, \text{мас.}\%])$ находится в прямо пропорциональной зависимости от обратной температуры, уменьшаясь с понижением температуры чугуна.

Л. И. Леви [13] было высказано предположение, что нитриды кремния и алюминия могут быть центрами кристаллизации графита в чугунах. Поэтому вопрос о термодинамической устойчивости нитридов в чугуне представляет как теоретический, так и практический интерес. Выполненные для высокопрочного чугуна марки ВЧ60 расчеты (рис. 6) не подтверждают предположение Л. И. Леви, по крайней мере в отношении нитрида кремния. Действительно, нитрид кремния не устойчив в жидком чугуне, так как равновесная с ним концентрация азота выше его растворимости в чугуне.

Концентрация алюминия в магниевых модификаторах, являющихся основным источником поступления алюминия в чугун, обычно составляет 1 мас.%, поэтому при расчете равновесной концентрации азота принимали, что концентрация алюминия в чугуне составляет 0,01 мас.%. Расчеты показывают, что нитриды магния при концен-

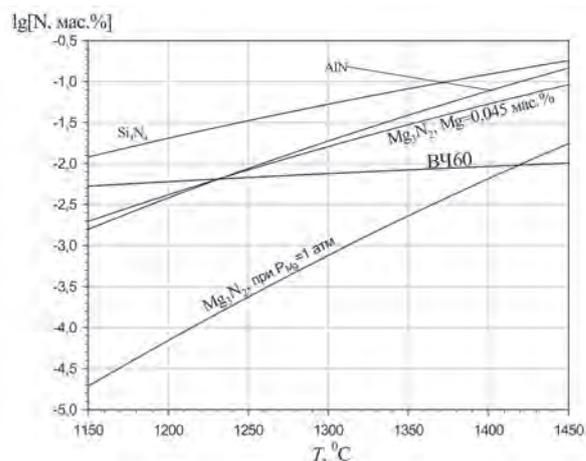


Рис. 6. Зависимость логарифма растворимости азота в чугуне марки ВЧ60 и при равновесии с нитридами алюминия, кремния и магния от температуры

трации 0,045 мас.% и алюминия становятся устойчивыми при температуре 1230 °С, если концентрация азота не выше его растворимости в жидком чугуне. Если концентрация азота в исходном чугуне выше его растворимости, то образование нитридов возможно и при более высоких температурах.

Содержание азота в чугунах обычно составляет 0,005–0,013 мас.%. Равновесная с нитридом магния концентрация азота, согласно расчетам, при температуре затвердевания чугуна составляет 0,002 мас.%. Если концентрация азота в чугуне близка к верхнему пределу его обычного содержания, то подавляющая его доля, 0,01 мас.% свяжется с магнием, на что будет израсходовано 0,026 мас.% магния. Таким образом, при сравнительно высоких содержаниях азота в чугуне существенная доля заданного магния будет связана в нитриде, что может стать причиной получения серого или вермикулярного чугуна вместо чугуна с шаровидным графитом. Если нитриды магния являются центрами кристаллизации графита, то при содержаниях азота в чугуне ниже его равновесной концентрации с нитридом магния, последний не образуется и в чугуне не образуется достаточного количества центров кристаллизации графита. Видимо, содержание азота в высокопрочных чугунах должно контролироваться и поддерживаться на некотором оптимальном уровне.

Литература

1. Агеев Ю. А., Арчугов С. А. О растворимости магния в жидком железе и некоторых двойных сплавах на его основе // Изв. АН СССР. Металлы. 1984. № 3. С. 78–80.
2. Speer M. C., Parlee N. A. D. Dissolution and desulfurization reactions of magnesium vapor in liquid alloys // AFS Cast Metal J. 1972. N 9. P. 122–128.
3. Guichellar P. J., Trojan P. K., McCluhan T., Flinn R. A. A new technique for vapor pressure measurement applied for the Fe-Si-Mg system // Metal. Trans. 1971. Vol. 2. N 12. P. 3305–3313.

4. Кожеуров В. А., Бурyleв Б. П. Растворимость углерода в жидком железе в присутствии марганца и кремния // Изв. вузов. Черная металлургия. 1958. № 1. С. 83–93.
5. Чугун: Справ. / Под ред. А. Д. Шермана, А. А. Жукова. М.: Металлургия, 1991.
6. Элиот Д. Ф., Глейзер М., Рамакришна Н. И. Термохимия сталеплавильных процессов. М.: Металлургия, 1969.
7. Воронова Н. А. Десульфурация чугуна магнием. М.: Металлургия, 1980.
8. Куликов И. С. Раскисление железа щелочноземельными металлами // Изв. АН СССР. Металлы. 1985. № 6. С. 9–15.
9. Лекаx С. Н., Бестужев Н. И. Внепечная обработка высококачественных чугунов в машиностроении. Мн.: Наука і тэхніка, 1992.
10. Бурyleв Б. П. Влияние легирующих элементов на активность углерода в жидком железе // Изв. вузов. Черная металлургия. 1963. № 2. С. 5–11.
11. Агеев Ю. А., Мизин В. Г. Сорбция щелочноземельных элементов жидким железом и его сплавами // I Советско-Чехословацкий симпозиум по теории металлургических процессов. Ч. 1. Тез. докл.: Структура и физико-химические свойства металлических и шлаковых расплавов. М., 1989. С. 102–105.
12. Туркдоган Е. Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. М.: Металлургия, 1985.
13. Леви Л. И. Азот в чугуне для отливок. М.: Машиностроение, 1964.