



The calculation of activity and pressure of magnesium vapour in melts Ni-Si-Mg-Fe and Cu-Si-Mg-Fe in metal systems at constant magnesium contents 6, 10, 14 and 18 mas.% and temperatures 1350 and 1450 °C is carried out in this work.

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

УДК 621.74

## АКТИВНОСТЬ И ДАВЛЕНИЕ ПАРА МАГНИЯ В СПЛАВАХ Ni-Mg-Si-Fe И Cu-Mg-Si-Fe

Сфероидизирующие никель и медьмагниевого сплава используют при производстве отливок из ВЧ массой более 200 кг. Эти сплавы обычно содержат в своем составе 0,5–1,0 мас. % церия или РЗМ цериевой группы. Никель в несколько раз дороже меди, поэтому экономически целесообразно никельмагниевого сплава заменить на более дешевую медьмагниевого. Однако опыт использования медьмагниевого сплава на ОАО «Автоваз» показал, что ее расход в 1,8 раза выше, чем никельмагниевого, и регулярное ее применение приводит к накоплению меди в чугуне, повышению твердости и снижению ударной вязкости чугуна. Причиной повышенного расхода медьмагниевого сплава является сравнительно более высокая активность в ней магния при температурах жидкого чугуна, что приводит к кипению сплава и значительным потерям магния.

Кремний существенно снижает активность магния в сплавах Ni-Mg и Cu-Mg, что позволяет путем его введения в никель и медьмагниевого сплава повысить усвоение магния чугуном, понизить стоимость сплава и избежать чрезмерного накопления меди и никеля в оборотных отходах чугуна. Немецкая фирма SKW, например, производит две марки никельмагниевого сплава с кремнием, содержащих Ni – 47–51 мас.%; Si – 28–32; Mg – 15,0–17,5; Fe – ост. и Ni – 48–52 мас.%; Si – 18–20; Mg – 15,0–17,5 мас.%, Fe – ост. При производстве масел на Оренбургском локомотивном заводе широко использовали изготавливаемую ОАО «НИИМ» медьсодержащую сплава: Cu – 35 мас.%; Si – 35–45; Mg – 9–11; Fe – ост., на ОАО «Элдин» (Ярославль) применяют сплава с низким содержанием меди: Cu – 7–10 мас.%; Si – 45–55; Mg – 14–16; Fe – ост.

Чтобы избежать кипения медьмагниевого сплава и чрезмерных потерь магния, необходимо, чтобы

давление пара магния в сплаве не превышало внешнее давление, создаваемое атмосферным воздухом и столбом жидкого чугуна. Если известна активность магния  $a_{Mg}$  в сплаве, то давление пара магния  $P_{Mg}$  легко оценить по формуле:

$$P_{Mg} = a_{Mg} P_{Mg}^0, \quad (1)$$

где  $P_{Mg}^0$  – давление пара над чистым жидким магнием.

Расчет активности магния в исследуемых сплавах производили на основе модельного уравнения:

$$\ln a_s = \ln x_s + \frac{1}{RT} \times \left( \sum_{i=1}^{s-1} x_i [(A_{is}^{(0)} - TB_{is}^{(0)}) + (x_i - 2x_i)(A_{is}^{(1)} - TB_{is}^{(1)})] + \sum_{i=1}^{s-1} x_i [(A_{is}^{(0)} - TB_{is}^{(0)}) + (x_i - 2x_i)(A_{is}^{(1)} - TB_{is}^{(1)})] + \sum_{i=s+1}^{k-1} x_i [(A_{si}^{(0)} - TB_{si}^{(0)}) + (x_i - 2x_i)(A_{si}^{(1)} - TB_{si}^{(1)})] - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=1+1}^k x_i x_j [(A_{ij}^{(0)} - TB_{ij}^{(0)}) + (x_i - x_j)(A_{ij}^{(1)} - TB_{ij}^{(1)})] \right). \quad (2)$$

Здесь  $s$  – порядковый номер исследуемого компонента сплава;  $k$  – общее число компонентов

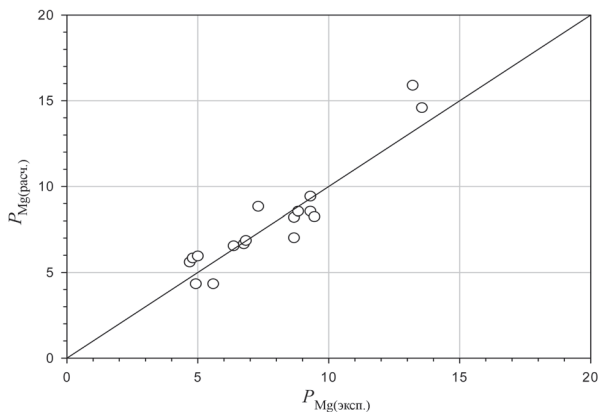


Рис. 1. Соотношение между расчетными и экспериментальными [2] величинами давления пара магния над расплавами системы Fe-Mg-Si

в расплаве;  $x_i$  – атомные доли компонентов;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $A_{ij}^{(0)}$ ,  $A_{ij}^{(1)}$ ,  $B_{ij}^{(0)}$ ,  $B_{ij}^{(1)}$  – соответственно энтальпийные и энтропийные параметры модели.

Сравнение выполненных ранее [1] по формуле (2) расчетов показало хорошее согласие с экспериментальными данными для активности магния в расплавах системы Ni-Cu-Mg. Для дополнительной проверки применимости уравнения (2) ис-

пользовали экспериментальные данные [2] по измерению давления пара магния в расплавах Fe-Si-Mg при температурах 1399, 1455 и 1510 °С. Удовлетворительное согласие (рис. 1) расчетных и опытных данных дает основание надеяться на достоверность результатов расчета и для исследуемых более сложных четырехкомпонентных сплавов.

В настоящей работе выполнен расчет активности и давления пара магния в расплавах Ni-Si-Mg-Fe и Cu-Si-Mg-Fe металлических систем при постоянных содержаниях магния 6, 10, 14 и 18 мас.% и температурах 1350 и 1450 °С. На рис. 2 приведены данные для обычно используемых на практике сплавов с содержанием магния 14 и 18 мас.% и температур 1350 и 1450 °С, характерных соответственно для ваграночных чугунов и чугунов, выплавляемых в дуговых или индукционных печах.

Расчеты показывают, что добавки кремния до 10 мас.% при постоянных содержаниях магния в Cu-Fe- и Ni-Fe-расплавах или не изменяют, или увеличивают в них давление паров магния. При более высоких концентрациях кремния для поддержания давления пара магния на заданном уровне необходимо увеличивать содержание железа в лигатуре.

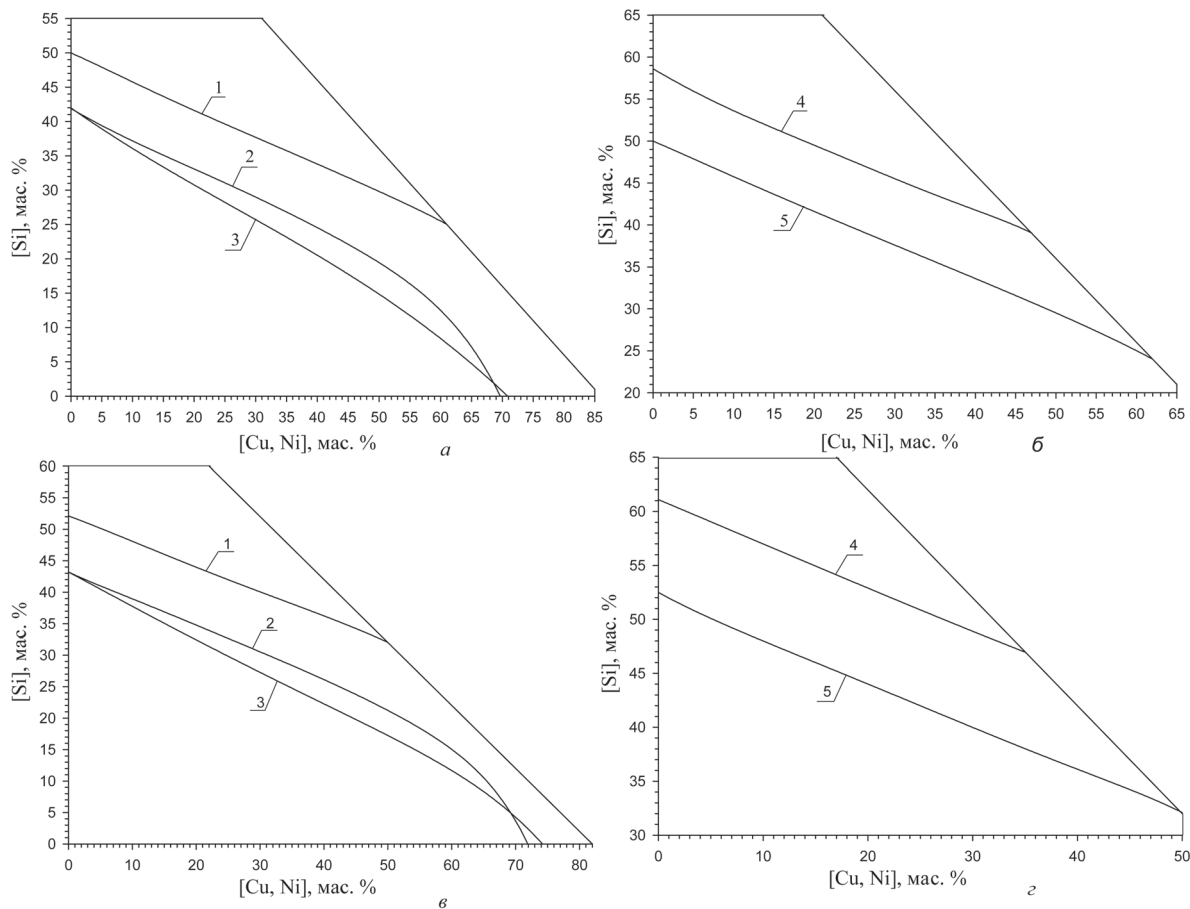


Рис. 2. Изобары паров магния для сплавов Ni-Mg-Si-Fe и Cu-Mg-Si-Fe при температурах 1350 °С (а, в) и 1450 °С (б, г) и 18 мас.% Mg: 1, 4 –  $P_{Mg} = 1$  атм для сплавов с медью и никелем; 2 –  $P_{Mg} = 1,67$  атм для сплавов Ni-Mg-Si-Fe; 3 –  $P_{Mg} = 1,67$  атм для сплавов Cu-Mg-Si-Fe; 5 –  $P_{Mg} = 1,67$  атм для сплавов с медью и никелем

Если бы лигатуры растворялись в чугуне только на дне ковша, для чего необходимо, чтобы плотность лигатуры была выше плотности чугуна, тогда для прогнозирования составов лигатур достаточно было бы информации о давлении паров магния. В действительности, как показывают расчеты методом аддитивного сложения мольных объемов компонентов расплава [3], плотность Cu-Mg- и Ni-Mg-расплавов при концентрациях в них магния 6–18 мас.% ниже плотности жидкого чугуна. Плотность Ni-Mg-Si-Fe и Cu-Mg-Si-Fe-лигатур еще меньше. Степень усвоения магния, видимо, определяется многими факторами: температурой чугуна, скоростью растворения магния и других компонентов лигатуры в чугуне, скоростью всплывания и размером частиц лигатуры. Поэтому пригодность лигатуры того или иного химического и фракционного состава должна проверяться на практике.

Если высота столба жидкого чугуна в ковше равна 1 м, тогда внешнее давление, как показали расчеты [1], над находящейся на дне ковша лигатурой должно составлять 1,67 атм. На рис. 2 приведены составы лигатур, давление пара магния в которых равно 1,0 и 1,67 атм.

Обращает на себя внимание, что изобары паров магния для сплавов обеих металлических систем имеют одни и те же или близкие координаты. Это обстоятельство представляет определенный интерес для производственной практики, так как позволяет дорогие никельсодержащие лигатуры за-

менить на более дешевые медьсодержащие. Сравнение с данными рисунков показывает, что одна из выпускаемых фирмой SKW лигатур с содержанием кремния 28–32 мас.% может применяться для модифицирования чугунов при температуре 1450 °С, так как давление пара магния в ней при этой температуре не превышает 1,67 атм. Вторая лигатура с содержанием кремния 18–20 мас.%, видимо, может быть использована только для обработки ваграночных чугунов, поскольку давление пара магния в ней опускается до значения 1,67 атм при снижении температуры чугуна до 1350 °С. Медьсодержащие лигатуры могут применяться при температурах чугуна 1450 °С и более низких.

Лигатуры, для которых  $1 \text{ атм} < P_{\text{Mg}} \leq P_{\text{внешн.}}$  будут вскипать как в объеме, так и на поверхности чугуна. Лигатуры с  $P_{\text{Mg}} \leq 1 \text{ атм}$  не будут вскипать и при всплывании на поверхность чугуна. Однако лигатуры с  $P_{\text{Mg}} \leq 1 \text{ атм}$  при температурах жидкого чугуна характеризуются более высокими концентрациями кремния, более низкими значениями плотности и, возможно, более высокими скоростями всплывания в чугуне, чем лигатуры, для которых  $1 \text{ атм} < P_{\text{Mg}} \leq P_{\text{внешн.}}$ . Оптимальный состав лигатуры, как отмечалось выше, может быть установлен только после ее опробования в производственных условиях. В то же время использование результатов термодинамических расчетов позволит сократить количество производственных экспериментов.

### Литература

1. Агеев Ю. А., Шкуркин В. И., Власов В. Н., Булдыгин С. В. Термодинамические характеристики компонентов и давление пара магния в его сплавах с Ni, Cu, Sn и Si // Тр. девятого съезда литейщиков России. Уфа, 2009. С. 34–37.
2. 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. N 12. P. 3305-3313.
3. Туркдоган Е. Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. М.: Металлургия, 1985.