

## Литейное материаловедение, специальные способы литья

*It is shown that nickel-copper-magnesium alloys, the compositions of which lie above isobar 1,67 atm, must dissolve in cast iron with pyroeffect and with lower assimilation of magnesium than alloys, the compositions of which lie below indicated isobar.*

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

### ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ni – Cu – Mg

В практике производства отливок из высокопрочного чугуна с шаровидным графитом используют так называемые «тяжелые» никель- и медьмагниевого модификаторы. При этом никельмагниевого сплавы являются более предпочтительными, так как обработка жидкого чугуна медьмагниевого лигатурой при температурах  $\approx 1450$  °С характеризуется низким усвоением магния и пироэффектом. Такое поведение медьмагниевого лигатуры обусловлено высоким давлением в ней пара магния, которое, как показывают расчеты, при концентрациях магния в сплаве 17–19 мас. % превышает внешнее давление, создаваемое столбом атмосферного воздуха и жидкого чугуна, что приводит к кипению лигатуры.

Очевидно, что добавки никеля в медьмагниевого лигатуры позволят снизить в ней активность магния и повысить степень его усвоения чугуном. С другой стороны, замена никельмагниевого лигатуры на более дешевую никельмедьмагниевого даст возможность снизить себестоимость производства чугунолития. Поэтому термодинамический анализ системы Ni – Cu – Mg представляет как научный, так и практический интерес.

Двухкомпонентные сплавы системы Ni – Cu – Mg изучены достаточно полно, а трехкомпонентная система практически не исследована. В настоящей работе методом комплексного моделирования фазовых равновесий и термодинамических характеристик фаз построена диаграмма состояния системы Ni – Cu – Mg и рассчитаны активности компонентов металлических растворов. В результате анализа фазовых равновесий определены параметры термодинамической модели жидких расплавов и твердых растворов, а также уточнены значения термодинамических характеристик химических соединений рассматриваемой системы элементов. Термодинамические характеристики химических элементов и химических соединений приведены в таблице.

При анализе фазовых равновесий применяли следующее выражение для химического потенциала ( $\mu_s$ ) элемента s:

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln x_s + \sum_{i=1}^{s-1} x_i [(\alpha_{is}^0 - \beta_{is}^0 T) + (x_i - 2x_s)(\alpha_{is}^1 - \beta_{is}^1 T)] + \quad (1)$$

Термодинамические характеристики твердых фаз системы Ni – Cu – Mg

Вещество	$-\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$\Delta S_{298}^0$ , кДж/(моль·К)	$C_p = a + bT + cT^2$			Температурный интервал, К	$T_{пл.}$ , К	$\Delta H_{пл.}$ , кДж/моль
			a	b·10 <sup>3</sup>	c·10 <sup>-5</sup>			
Mg	0	32,697	22,79	9,965	–	298–922	922	8,79
Cu	0	33,150	22,65	6,280	0	298–1358	1350	12,98
Mg <sub>2</sub> Cu	28,62	91,09	62,83	38,49	0	298–841	841	32,38
MgCu <sub>2</sub>	32,79	96,56	65,32	26,34	0	273–1070	1070	34,77
Ni	0	29,90	26,49	6,496	-2,080	298–1725	1726	17,50
Mg <sub>2</sub> Ni	51,98	95,04	–	–	–	–	–	–
MgNi <sub>2</sub>	59,88	82,04	66,225	28,862	-1,203	298–1418	1420	79,41

$$+ \sum_{i=s+1}^k x_i [(\alpha_{si}^0 - \beta_{si}^0 T) + (x_i - 2x_s)(\alpha_{si}^1 - \beta_{si}^1 T)] -$$

$$- \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{m=i+1}^k x_i x_m [(\alpha_{im}^0 - \beta_{im}^0 T) + 2(x_i - x_m)(\alpha_{im}^1 - \beta_{im}^1 T)],$$

где  $x_i$  – мольная доля компонента  $i$  в растворе;  $\alpha_{im}^0, \alpha_{im}^1$  – энтальпийные параметры термодинамической модели;  $\beta_{im}^0, \beta_{im}^1$  – энтропийные параметры модели.

Значения энтальпийных параметров (кДж/моль) для жидких и твердых растворов приведены ниже:

$$\alpha_{\text{Cu-Mg}}^0 = -43,754; \quad \alpha_{\text{Cu-Mg}}^1 = -20,944;$$

$$\alpha_{\text{Cu-Ni}}^0 = +17,249; \quad \alpha_{\text{Cu-Ni}}^1 = 0;$$

$$\alpha_{\text{Mg-Ni}}^0 = -39,620; \quad \alpha_{\text{Mg-Ni}}^1 = 0;$$

$$\alpha_{\text{Cu-Mg}}^{0, \text{тр.}} = 18,46; \quad \alpha_{\text{Cu-Mg}}^{1, \text{тр.}} = -37,062;$$

$$\alpha_{\text{Cu-Ni}}^{0, \text{тр.}} = 17,147; \quad \alpha_{\text{Cu-Ni}}^{1, \text{тр.}} = 2,186;$$

$$\alpha_{\text{Mg-Ni}}^{0, \text{тр.}} = 0; \quad \alpha_{\text{Mg-Ni}}^{1, \text{тр.}} = 0.$$

Энтропия при образовании твердых растворов из элементов существенных изменений не претерпевает, поэтому энтропийные параметры для твердых растворов равны нулю.

Для жидких расплавов приняты следующие значения энтропийных параметров, кДж/(моль·К):

$$\beta_{\text{Cu-Mg}}^0 = -17,142; \quad \beta_{\text{Cu-Mg}}^1 = -12,590;$$

$$\beta_{\text{Cu-Ni}}^0 = 0; \quad \beta_{\text{Cu-Ni}}^1 = 0;$$

$$\beta_{\text{Mg-Ni}}^0 = -7,867; \quad \beta_{\text{Mg-Ni}}^1 = 0.$$

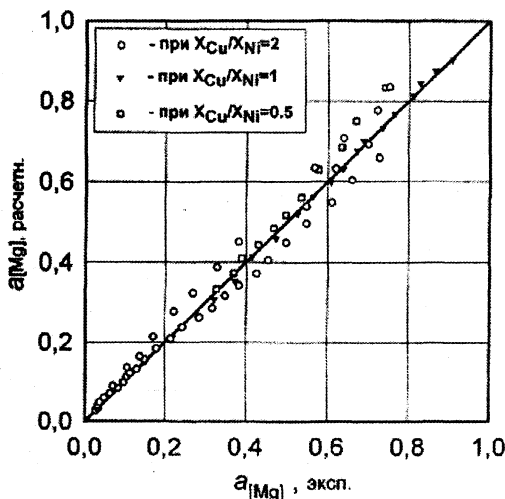


Рис. 1. Соотношение расчетных и экспериментальных значений активности магния в расплавах системы Ni – Cu – Mg при 1473 К

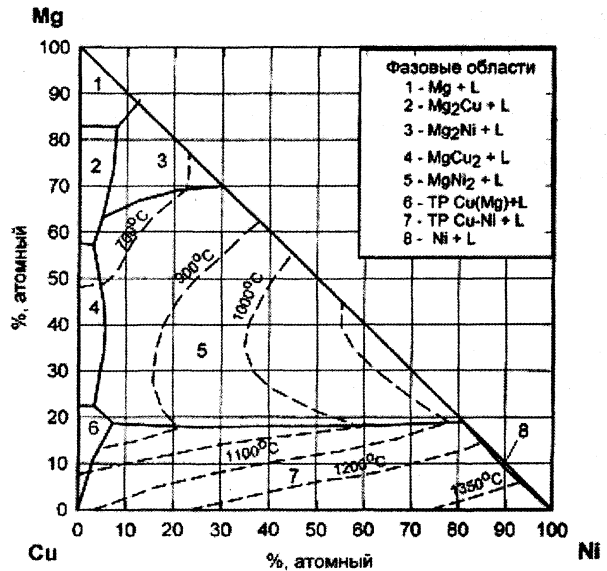


Рис. 2. Расчетная диаграмма фазовых равновесий в системе Ni – Cu – Mg

Для проверки адекватности выбранной термодинамической модели выполнили расчет активности магния в трехкомпонентных расплавах. Сравнение с экспериментальными данными (рис. 1) показало, что выбранная модель удовлетворительно описывает трехкомпонентные растворы рассматриваемой системы и может быть использована в расчетах активностей компонентов расплавов произвольного состава.

Полученная путем анализа фазовых равновесий диаграмма состояния системы Ni – Cu – Mg приведена на рис. 2.

Выбор оптимального состава модификаторов необходимо делать с учетом их физико-химических свойств, среди которых наиболее важными являются плотность и равновесное давление пара магния в модификаторе при температуре жидкого чугуна. В настоящей работе давление пара магния при температуре жидкого чугуна 1450 °С рассчитывали по формуле

$$P_{\text{Mg}} = a_{\text{Mg}} P_{\text{Mg}}^0. \quad (2)$$

Давление пара чистого жидкого магния  $P_{\text{Mg}}^0$  оценивали по уравнению, приведенному в работе [1]:

$$\ln(P_{\text{Mg}}^0) = 2,303 \left( \frac{A}{T} \right) + B \ln T + 2,303C, \quad (3)$$

где  $T$  – температура, К;  $A = -7550$ ;  $B = -1,41$ ;  $C = 12,79$ .

Активность магния ( $a_{\text{Mg}}$ ) рассчитывали по формуле (1). Результаты расчетов равновесного давления пара магния приведены на рис. 3. Здесь изобара 1,67 атм рассчитана при условии, что модификатор растворяется на дне ковша, высота стол-

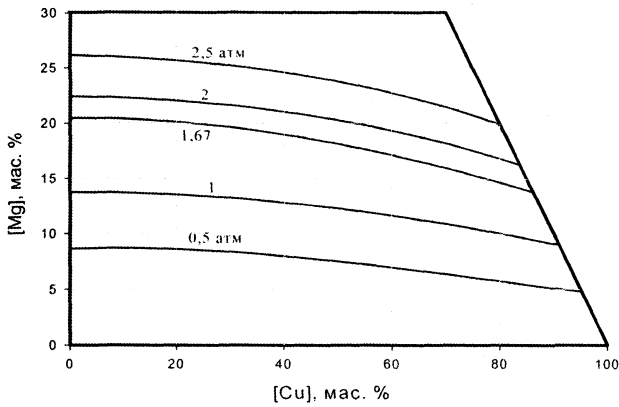


Рис. 3. Расчетные изобары магния в системе Ni – Cu – Mg

ба чугуна в ковше соответствует 1 м и внешнее давление равно давлению пара магния в никель-медьмагниевого расплавах.

Внешнее давление над находящейся на дне ковша лигатурой определяли из выражения

$$P_{\text{вн}} = P_{\text{атм}} + P_{\text{ст}} \quad (4)$$

Давление столба жидкого чугуна ( $P_{\text{ст}}$ , атм) рассчитывали по формуле:

$$P_{\text{ст}} = \rho h \cdot 10^{-4}, \quad (5)$$

где значение плотности жидкого чугуна ( $\rho$ , кг/м<sup>3</sup>) получили экстраполяцией опубликованных ранее данных [2].

Таким образом, как показывают расчеты, никель-медьмагниевого лигатуры, составы которых (рис. 3) лежат выше изобары 1,67 атм, должны растворяться в чугуне с пирозэффектом и с более низким усвоением магния, чем лигатуры, составы которых лежат ниже указанной изобары.

### Литература

1. Кубашевский О., Олкок С. Б. *Металлургическая термохимия*. М.: Металлургия, 1982.
2. Ваченко К. И., Софрони Л. *Магний-чугун*. М.: Машгиз, 1960.