

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЧУГУНА ЧУГУНОМАГНИЕВОЙ ЛИГАТУРОЙ

Проанализированы термодинамические условия десульфурации чугуна лигатурой, содержащей магний в фазовом состоянии раствора. Найдена температурная зависимость изменения коэффициента эффективной диффузии серы при взаимодействии жидкой лигатуры с немодифицированным чугуном. Среднеарифметическая степень усвоения магния чугуном из лигатуры в % составляет $85,2 \pm 7,5$.

При модифицировании различных расплавов растворимость магния в чистом железе составляла около 1,0 %, в бинарном сплаве Fe-Si примерно то же самое мас. количество, в двойном Fe-C сплаве при 2,2 – 2,6 C % приблизительно 1,2 % и в бинарном сплаве Fe-Ni с содержанием 9 % Ni до 1,5 % [1]. В чугуномагниевого жидких и твердых лигатурах содержание магния составляет от 0,15 до 0,73 %. Жидкие чугуномагниевого лигатуры используются для модифицирования в ковшах [2 – 5] или в печи [6] методом смешивания с немодифицированным чугуном. Твердые чугуномагниевого лигатуры в виде чушек используются при модифицировании чугуна при плавке в ванне индукционной [7] или электродуговой печи [8] и в виде присадочных легированных магнием прутков [9] при газовой сварке под флюсом. При насыщении жидкого чугуна магнием до 0,3 % в полученный расплав можно добавлять до 150 % необработанного чугуна с содержанием серы от 0,07 до 0,11 %. В период взаимодействия чугуномагниевого лигатуры с немодифицированным чугуном протекает реакция десульфурации между магнием, находящимся в состоянии раствора в железе, и серой, термодинамические условия протекания которой пока еще не изучены. До сих пор отсутствуют также температурные зависимости коэффициентов эффективной диффузии при массообмене между серой и магнием, содержащимися в немодифицированном чугуне и чугуномагниевого лигатуре. Не соответствует действительности господствующее мнение, что при смешивании двух различных расплавленных чугунов, в результате конвективного перемешивания расплава и большой скорости диффузионных процессов в жидком состоянии, его гомогенизация должна происходить быстро. При низкой температуре, когда в ковше, в печи или в крупной форме смешиваются два различных расплавленных чугуна, наблюдается тенденция к их расслоению [10, 11].

Целью работы является исследование взаимодействия между жидкими чугуномагниевого лигатурой и немодифицированным чугуном, определение зависимостей коэффициента эффективной диффузии при массообмене между серой и магнием, находящимся в фазовом состоянии раствора жидкого Fe-C-Si сплава. Аналоги подобной публикации в литературе не встречаются.

Термодинамика процесса модифицирования

Режим модифицирования чугуна жидкой чугуномагниевого лигатурой, в которой магний находится в состоянии раствора, требуют корректировки и уточнения. Термодинамика и кинетика сопутствующей при модифицировании чугуна реакции десульфурации растворенным магнием пока еще изучены недостаточно.

Как известно [12], уравнения свободной энергии реакций, в которых участвует один из компонентов в газообразном или растворенном состоянии, отличающиеся от стандартных значений, изменяется на величину $RT \ln \frac{0,1}{P}$ или $RT \ln N_{Mg}$, где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); P – парциальное давление пара магния, МПа; N_{Mg} – молярная доля магния в растворе железа, определяемая из соотношения:

¹ПГТУ, канд. техн. наук, доц.

²ПГТУ, ассистент

$$N_{Mg} = \frac{\frac{x}{24,32}}{\frac{x}{24,32} + \frac{100-x}{55,85}} \quad \text{или} \quad N_{Mg} = \frac{55,85x}{24,32 \cdot 100 + 55,85x - 24,32x} = 0,0226,$$

где x – содержание магния, мас. %

Разностью $55,85x - 24,32x$ для упрощения расчетов пренебрегаем, из-за погрешности в расчетах только в четвертом знаке после запятой. Переход парообразного магния в раствор, полагаем, осуществляется через жидкое его состояние.

С серой магний образует сульфид, при этом по данным Чипмана и Та-Ли [13], стандартное значение энергии Гиббса.

$$\Delta G_1^0 = -351,40 + 0,15 \cdot T. \quad (1)$$

Используя данные Чипмана и Та-Ли, относящиеся к стандартным условиям гетерогенной реакции десульфурации металла паром магния, пересчитали [4] это уравнение применительно для парциального давления пара магния от 0,2 до 0,8 МПа.

Температурную зависимость изменения энергии Гиббса для стандартных условий реакции десульфурации металла жидким магнием получили путем совместного решения трех известных уравнений [14]. В первом использованном уравнении жидкий магний окисляется кислородом, во втором вычитаемом уравнении окисляется кислородом сульфид магния, а в третьем – то же вычитаемом уравнении жидкое железо насыщается серой. Для реакции образования сульфида магния зависимость ΔG_2^0 от температуры является следующей:

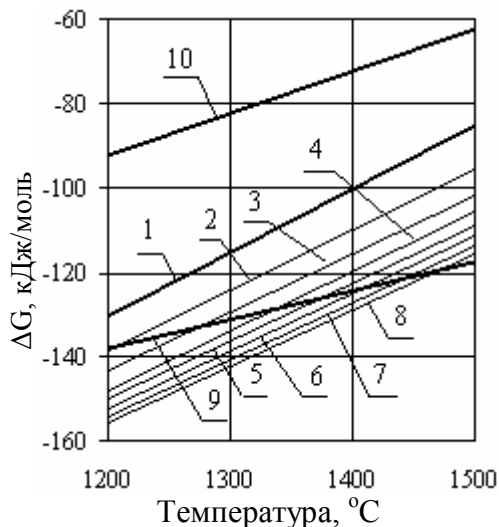
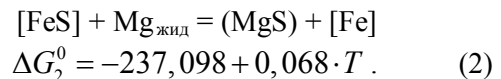


Рис. 1 – Зависимость ΔG реакций образования сульфидов магния от температуры, давления (0,1 – 0,8 МПа) и фазового состояния магния: 1 – 8 – пар, 9 – жидкий, 10 – растворенный в металле при стандартной концентрации



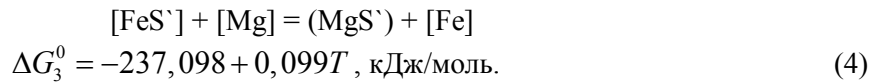
Из рис. 1 видно, что температурные зависимости изменения энергии Гиббса для реакции десульфурации чугуна парообразным магнием при различных внешних давлениях (от 0,1 до 0,8 МПа) в определенных точках прямых (1 – 8) пересекаются с подобной температурной зависимостью, но относящейся к реакции десульфурации жидким магнием (прямая 9).

Равенство величин ΔG указанных реакций при парциальных давлениях пара магния от 0,2 до 0,8 МПа соответствует различным температурам кипения. Из диаграммы также следует, что температура кипения магния повышается с увеличением давления в системе. Результаты термодинамического анализа позволили выразить температуру кипения магния ($t_{\text{кип}}$) от давления следующим уравнением:

$$t_{\text{кип}} = \frac{13747,61}{9,97 + \ln \frac{0,1}{p_{Mg}}} - 273, \quad (3)$$

где p – парциальное давление пара магния, МПа.

При критическом давлении в системе, когда величина его выше упругости насыщенных паров магния, в объеме сплава протекает реакция между сульфидами железа и растворенным в металле магнием. Учет явления растворения магния в металле, для стандартного состояния 1 %, дает $\Delta G^0 = -0,031 \cdot T$, кДж/моль. Тогда, с учетом изменения энергии Гиббса при переходе жидкого магния в раствор с железом, получим



При расчете значений констант равновесия использована зависимость вида [12]

$$\Delta G^0 = -19,155T \lg K_p. \quad (5)$$

Используя уравнения (1), (4) и (5) рассчитали стандартные константы равновесия реакций десульфурации паром магния и растворенным в железе магнием.

$$K_{P_1} = \frac{[\text{Fe}] \cdot (\text{MgS}')}{[\text{FeS}'] \cdot P_{\text{Mg}}}, \quad (6)$$

$$K_{P_2} = \frac{[\text{Fe}] \cdot (\text{MgS}')}{[\text{FeS}'] \cdot [\text{Mg}]}, \quad (7)$$

зависимости которых от температуры приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Зависимость от температуры стандартных констант равновесия реакций десульфурации паром магния и растворенным в железе магнием

Константа равновесия	Температура, К		
	1523	1573	1900
K_{P_1}	16387,0	6786,0	66,8
K_{P_2}	909,8	501,8	22,2

Сопоставление значений констант равновесия при десульфурации парообразным и растворенным в Fe-C-Si сплаве магнием показывает, что обессеривающее действие растворенного в железе магния менее значительно, чем пара магния.

При постоянстве отношений $\frac{[\text{Fe}]}{P_{\text{Mg}}}$ и $\frac{[\text{Fe}]}{[\text{Mg}]}$

обессеривающее действие растворенного в железе магния при (1523÷1573)К в (13,5÷18,0) раз меньше, чем пара магния, а при 1900 К то же в три раза меньше. Факт торможения процесса десульфурации при переходе магния в раствор подтверждается также практикой модифицирования чугуна.

Степень усвоения магния чугуном из лигатуры

Жидкую чугуномагниеую лигатуру получали при 1300 – 1350 °С в ковше-автоклаве емкостью 8 т под избыточным давлением воздуха около 0,35 МПа. Расход магния составлял 0,31 – 0,44 % от массы жидкого металла в ковше. Вместе с магнием вводили ферросилиций из расчета 0,25÷0,40 % от массы чугуна. Чтобы исключить расслоение и предрасслоение двух Fe-C расплавов при смешивании чугуномагниеовой лигатуры с немодифицированным чугуном, жидкую лигатуру с содержанием магния 0,16 – 0,32 % и серы 0,010 – 0,024 % из ковша-автоклава переливали в разогретый ковш емкостью 15 т с одновременным заполнением его немодифицированным горячим чугуном из вагранки с содержанием серы 0,060 – 0,108 %. Массовое соотношение между немодифицированным чугуном и чугуномагниеовой лигатурой при конвективном смешивании их в потоке расплава составляло 0,8÷1,9. Степень усвоения магния чугуном определяли из следующего балансового уравнения:

$$A = \frac{(M_2 - M_1) \cdot 100}{M_1 \cdot [\text{Mg}_1]} \left\{ \frac{M_2 \cdot [\text{Mg}_2]}{(M_2 - M_1)} + 0,76([\text{S}_3] - [\text{S}_2]) \right\} + K, \quad (8)$$

где A – степень усвоения магния, %;

M_1, M_2 – масса чугуномагниеовой лигатуры и модифицированного чугуна, кг;

S_1, S_2, S_3 – содержание в лигатуре, в модифицированном и в немодифицированном чугунах, %;

Mg_1, Mg_2 – содержание магния в лигатуре и в модифицированном чугуне, %;

$K = \frac{76([\text{S}_1] - [\text{S}_2])}{[\text{Mg}_1]}$, величиной этого коэффициента из-за низкого его значения можно пренебречь.

По результатам балансовых опытов модифицирования чугуна и расчетных данных среднеарифметическая степень усвоения магния чугуном из лигатуры в % составляет $85,2 \pm 7,5$.

Температурная зависимость коэффициента эффективной диффузии

По вопросу узкого звена процесса десульфурации при модифицировании чугуна магнием в литературе имеются различные точки зрения. По одним данным [15 – 17] процесс десульфурации лимитируется массопереносом серы, а по другим [18 – 19] – массопереносом магния. Для определения скорости массопереноса между магнием и серой в литейную форму с внутренней полостью для формирования стенки отливки толщиной 145 мм вначале залили модифицированный магнием чугун, а затем немодифицированный чугун, слой которого в процессе охлаждения и кристаллизации отливки располагался сверху магниевого чугуна. Температура заливки составляла 1200° С. Масса залитого в форму модифицированного магнием чугуна составляла 5,5 т, немодифицированного около 2,5 т. Содержание серы в модифицированном чугуне – 0,013 %, магния – 0,065 %. В немодифицированном чугуне содержание серы – 0,075 %. По содержанию других элементов составы чугунов почти не отличаются между собой (мас. %): 3,50 ÷ 3,54 % С; 2,00 ÷ 2,15 % Si; 0,75 ÷ 0,78 % Mn; 0,18 ÷ 0,19 % Р. На серном отпечатке темплета с продольного разреза исследованной отливки были определены границы затвердевания магниевого чугуна в различные промежутки времени.

Для одномерного потока, используя решение дифференциального уравнения массопереноса [20], вычислили коэффициенты диффузии ($D_{эф}$) серы.

Характер влияния температуры определяется тем фактом, что коэффициент диффузии ($D_{эф}$) связан с температурой следующим законом:

$$D_{эф} = D_0 \exp(-Q/RT), \quad (9)$$

где D_0 – постоянная величина; T – абсолютная температура; R – газовая постоянная.

В координатах $lq D_{эф}$ – $\frac{1}{T}$ это уравнение представляет собой прямую линию. Если прологарифмировать теоретическую формулу (9), то можно получить прямолинейную зависимость

$$lq D_{эф} = lq D_0 - \frac{Q}{RT} M. \quad (10)$$

Определение величины неизвестных членов уравнения (10) проводили по двум координатным точкам прямой линии. Первая выбранная точка соответствовала начальной температуре, при которой в опыте начинался массоперенос серы и взаимодействие её с растворенным в чугуне магнием (1200 °С), а вторая – завершению процесса массопереноса (1130 °С), когда в отливке почти полностью завершилась кристаллизация чугуна.

$$\text{Точка I} \quad lq D_{эф} = lq 0,064 = -1,1938; \quad \frac{10^3}{T} = \frac{10^3}{1473} = 0,6788.$$

$$\text{Точка II} \quad lq D_{эф} = lq 0,020 = -1,6990; \quad \frac{10^3}{T} = \frac{10^3}{1403} = 0,7127.$$

Для нахождения неизвестных членов уравнения составили два уравнения с двумя неизвестными.

$$-1,1938 = lq D_0 - \frac{Q}{R} 0,6788 lqe; \quad -1,6990 = lq D_0 - \frac{Q}{R} 0,7127 lqe. \quad (11)$$

Совместное решение вышеприведенных уравнений приводит к определению

$$\frac{Q}{R} lqe = 14,6860. \quad (12)$$

Подставляя полученное значение выражения (12) в одно из уравнений (11) получим

$$lq D_0 = 8,7677 \quad \text{или} \quad D_0 = 5,859 \cdot 10^8. \quad (13)$$

Энергию активации процесса эффективного массопереноса серы найдем из уравнения (12), подставляя значение универсальной газовой постоянной R , равной 8,3143 кДж/(кМоль·град), и значение модуля десятичных логарифмов $lqe = 0,4343$.

$$\frac{Q}{8,3143} \cdot 0,4343 = 14,6860 \cdot 10^3. \quad (14)$$

Правую часть равенства (14) умножили на 10^3 , так как в расчетах использовалось не значение $1/T$, а значение $10^3/T$. Тогда энергия активации процесса массопереноса серы $Q = 281,151 \cdot 10^3$ кДж/(кмоль·град). Таким образом, уравнение, связывающее величину коэффициента эффективной диффузии серы от температуры, имеет вид:

$$D_{эф.} = 5,859 \cdot 10^8 \cdot \exp(-33815/T), \text{ см}^2/\text{с}. \quad (15)$$

По аналогичной методике изучали массоперенос серы и магния в двухслойной отливке с верхним расположением модифицированного магнием чугуна. Для этих целей в форму отливки массой 13 т вначале через дождевую литниковую систему заливали 8 т немодифицированного чугуна, а затем 5 т модифицированного чугуна. Температура чугуна при заливке формы таким способом составляла 1180 – 1200 °С. Общая продолжительность заливки чугунов с 30 с перерывом и с 60 с подкачкой составляла 8 мин. При изучении взаимодействия серы с магнием уровень немодифицированного чугуна в форме не доходил до сферической поверхности дна будущей отливки на 400 мм и до потолка формы на 1000 мм. Толщина стенки отливки в месте контакта двух различных чугунов составляла 193 мм, отливка имела большую толщину в участке перехода в сферу – 225 мм, на уровне расположения дна – 385 мм, высоту дна – 260 мм.

Химический состав немодифицированного чугуна (мас. %): 3,58 С; 1,8 Si; 0,76 Mn; 0,193 P; 0,09 S. Модифицированный магнием чугун имел следующий состав (мас. %): 3,52 С; 2,4 Si; 0,66 Mn; 0,19 P; 0,012 S; 0,56 Mg.

Из отливки по всей высоте механическим способом вырезали темплет, с которого сняли отпечаток на содержание серы по способу Баумана. По характеру распределения серы вдоль и поперек отливки и по температурным условиям затвердевания чугунов определили зависимость коэффициента эффективной диффузии серы от температуры:

$$D_{эф.} = 375 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{41944}{T}\right), \text{ см}^2/\text{с}. \quad (16)$$

Из уравнений (15) и (16) следует, что скорость массопереноса серы при температуре 1200 °С относительно низкая ($D_{эф.} = 0,06 - 0,16$ см²/с). Вынужденное конвективное перемешивание путём смешивания двух разных по химическому составу чугунов обеспечивает достаточно равномерное распределение магния и серы в объеме чугуна в ковше. При последовательном же заполнении ковша жидким металлом вначале немодифицированным, а затем модифицированным магнием чугуном или наоборот равномерного распределения магния и серы по высоте его объема не достигается.

Таким образом, найдены закономерности изменения коэффициента эффективной диффузии серы при её массопереносе в двухслойном объеме металла, из модифицированного и немодифицированного чугунов с нижним и верхним расположением слоя модифицированного чугуна. Массоперенос магния в двухслойной отливке протекает с меньшей скоростью, чем скорость массопередачи серы, так как при первоначальном избытке магния в слое модифицированного чугуна появляется зона обычного серого чугуна, т.е. происходит демодифицирование. Следовательно, скорость гомогенной реакции десульфурации чугуна лимитируется массопереносом магния.

Выводы

1. Сопоставление в стандартных условиях значений констант равновесия реакций десульфурации сплава железа паром и растворенным магнием показывает, что при переходе магния в раствор его обессеривающее действие при 1523 К снижается в 18 раз, при 1573 К – в 13,5 раз и при 1900 К – 3 раза.
2. Разработана технология конвективного перемешивания жидкой чугуномагниевого лигатуры с немодифицированным чугуном в массовом количестве до 180 % при одновременном их сливе из ковша-автоклава и из печи в разогретый ковш с гидравлическим диаметром 0,86 м. При этом число Рейнольдса, характеризующее количественно вынужденное движение чугуна в ковше, находится в пределах 23000 – 30000, что обеспечивает усвоение магния в пределах $(82,5 \pm 7,5)$ %.
3. Коэффициент эффективной диффузии серы в значительной степени зависит от температуры. На основании теоретического закона массопереноса ингредиентов получены аналитические зависимости, позволяющие оценить влияние температуры на коэффициенты эффективной диффузии серы при контактном взаимодействии немодифицированного чугуна с нижним и верхним слоем расположения магниевых чугунов.

4. Дальнейшее направление работ предусматривает разработку новых лигатур на основе железа с более высоким содержанием магния, оценку влияния степени эвтектичности чугуна и других технологических факторов на коэффициент эффективной диффузии при взаимодействии двух разных по составу чугунов.

Перечень ссылок

1. *Агеев Ю.А.* О растворимости магния в жидком железе и некоторых двойных сплавах на его основе / *Ю.А. Агеев, С.А. Арчугов* // *Металлургия*. – 1984. – № 3. – С. 78 – 80.
2. Опыт модифицирования чугуна магнием / *Л.А. Большаков, В.З. Гавриков, Е.К. Турченкова, Р.М. Егнус* // *Изв.вузов. Чер. металлургия*. – 1959. – № 11. – С. 105 – 112.
3. Модифицирование чугуна магнием в автоклаве с последующим разбавлением / *Г.Б. Стукман, Г.Г. Михайлова, В.А. Вальтер, Г.А. Задорожный и др.* // *Литейное пр-во*. – 1977. – № 2. – С. 39.
4. *Большаков Л.А.* Оптимизация параметров модифицирования чугуна магнием под сверхатмосферным давлением воздуха / *Л.А. Большаков, М.В. Помазков* // *Вісник Приазов. держ. техн. ун-ту: Зб. наук. пр.* – Мариуполь, 2004. – Вип. № 4. – С. 97 – 101.
5. Физико-химическая модель графитизирующего эффекта от кремниевых лигатур и ее реализация на Клинцовском заводе поршневых колец / *Н.И. Бестужев, А.Н. Бестужев, В.Л. Требушевский, А.В. Зарудко и др.* // *Литейное пр-во*. – 2007. – № 6. – С. 5 – 8.
6. *Рыжков А.А.* Модифицирование чугуна жидкой чугуномагниевого лигатурой / *А.А. Рыжков, С.И. Рябухов* // *Литейное пр-во*. – 1959. – № 1. – С. 4 – 5.
7. Получение антифрикционного магниевого чугуна модифицированием твердой чугуномагниевого лигатурой / *В.И. Бедарев, А.К. Диянов, З.А. Екимова, Л.И. Оржех и др.* // *Литейное пр-во* – 1979. – № 12. – С. 7 – 8.
8. Модифицирование чугуна твердой чугуномагниевого лигатурой в ванне дуговой электропечи / *В.И. Бедарев, А.К. Диянов, И.А. Зоткин, Л.И. Оржех и др.* // *Литейное пр-во*. – 1979. – № 11. – С. 8.
9. *Михайлов Р.И.* Опыт применения высокомагниевого чугуна в качестве присадочного материала / *Р.И. Михайлов, С.В. Грицай, Н.Г. Ефименко* // *Литейное пр-во*. – 1986. – № 2. – С. 19 – 21.
10. О несмешиваемости жидких чугунов / *В.С. Чуркин, Э.В. Абдулаев, А.А. Жуков, Е.В. Каубрак* // *Литейное пр-во*. – 1988. – № 9. – С. 10 – 11.
11. *Большаков Л.А.* Взаимодействие магния с серой в толстостенных отливках из модифицированного и обычного серого чугунов / *Л.А. Большаков, М.В. Помазков* // *Вісник Приазов. держ. техн. ун-ту: Зб. наук. пр.* – Мариуполь, 2003. – Вип. № 13. – С. 101 – 107.
12. *Казачков Е.А.* Расчеты по теории металлургических процессов / *Е.А. Казачков*. – М.: *Металлургия*, 1988. – 278 с.
13. *Лакомский В.И.* Исследование реакции десульфурации чугуна магнием / *В.И. Лакомский* // *Литейное пр-во*. – 1957. – № 1. – С. 9 – 11.
14. *Филлипов С.И.* Экспериментальные работы по теории металлургических процессов / *С.И. Филлипов, П.П. Арсентьев*. – М.: *Металлургиздат*, 1964. – 166 с.
15. *Мачикин В.И.* Математическое описание процессов десульфурации чугуна и стали щелочноземельными металлами / *В.И. Мачикин, А.М. Зборицк* // *Изв.вузов. Чер.металлургия*. – 1982. – № 1. – С. 34 – 38.
16. *Зборицк А.М.* Сравнение эффективности десульфурации магнием природно-легированного и передельного чугуна / *А.М. Зборицк, Н.Т. Лифенко* // *Сталь*. – 1998. – № 2. – С. 10 – 12.
17. *Зборицк А.М.* Исследование механизма реакций десульфурации чугуна кремний-магниевого лигатурой / *А.М. Зборицк, В.В. Киеленко, С.Н. Маринцев* // *Сталь*. – 1998. – № 9. – С. 13 – 16.
18. *Воронова Н.А.* Десульфурация чугуна магнием / *Н.А. Воронова*. – М.: *Металлургия*, 1980. – 240 с.
19. Закономерности десульфурации чугуна гранулированным магнием / *О.В. Носоченко, В.И. Баптизманский, В.А. Иванов и др.* // *Сталь*. – 1993. – № 8. – С. 24 – 25.
20. *Ефимов В.А.* Разливка и кристаллизация стали / *В.А. Ефимов*. – М.: *Металлургия*, 1976. – 552 с.

Рецензент: А.М. Скребцов
д-р техн. наук, проф., ПГТУ

Статья поступила 12.10.2008