

Химические процессы при модифицировании чугуна вдуванием магния

Выполнен термодинамический анализ химических реакций, протекающих при вдувании магния в чугун, с учетом давления в пузырьке. Показано, что вводимый магний расходуется в первую очередь на практически полное связывание серы и кислорода, а затем – на связывание кислорода и азота газа-носителя (если эти компоненты в нем присутствуют). Установлено, что при вдувании магния азот не является инертным газом, он взаимодействует с магнием, образуя нитрид.

Ключевые слова: чугун, магний, термодинамические расчеты, газ-носитель, шаровидный графит, давление, температура.

Введение. В работе [1] показано, что зародыши шаровидного графита в чугуне могут образоваться в результате коллапса (конденсации) пузырьков магния. Для этого давление в пузырьке должно стать больше упругости насыщенного пара магния при температуре кристаллизации чугуна.

Магний, как известно, является достаточно активным металлом, поэтому при его вводе в чугун могут происходить химические реакции, влияющие на условия образования шаровидного графита. Эти реакции, с учетом особенностей ввода магния в струе газа-носителя и физико-химических условий в образующихся пузырьках, недостаточно изучены.

Целью работы является теоретическое исследование химических реакций, протекающих при вдувании диспергированного магния в жидкий чугун.

Методика исследования – термодинамические расчеты.

Результаты и обсуждения. Особенностью рассматриваемых химических реакций является то, что они происходят преимущественно внутри, на поверхности или в ближайшей окрестности пузырьков газа. При небольшом диаметре таких пузырьков развивающееся в них капиллярное давление играет существенную роль в протекании реакций.

Общее давление в пузырьке, P , складывается из атмосферного, $P_{ат}$, ферростатического и капиллярного давлений:

$$P = P_{ат} + \rho_{ч} \cdot g \cdot H + \frac{2\sigma}{r}, \quad (1)$$

где $\rho_{ч}$ – плотность жидкого чугуна, кг/м³; H – глубина погружения пузырька в чугун, м; σ – поверхностное натяжение жидкого чугуна, Н/м; r – радиус пузырька, м.

При испарении вводимого магния могут образоваться только такие пузырьки, давление в которых меньше или равно упругости насыщенного пара магния при данной температуре.

Из уравнения (1) минимальный радиус пузырька магния равен:

$$r_{мин} = 2\sigma / (P - P_{ат} - \rho_{ч} \cdot g \cdot H). \quad (2)$$

Зависимость давления (мм рт. ст.) насыщенного пара магния от температуры описывается уравнением [2]:

$$\lg P_{Mg} = -7550 \cdot T^{-1} - 1,41 \cdot \lg T + 12,79.$$

Если давление выразить в паскалях, получим:

$$\lg P_{Mg} = -7550 \cdot T^{-1} - 1,41 \cdot \lg T + 14,91. \quad (3)$$

По другим данным [3] (после перехода к паскалям):

$$\ln P_{Mg} = 43,537 - 18062 \cdot T^{-1} + 5,867 \cdot 10^{-4} T - 2,728 \cdot \ln T. \quad (4)$$

Расчет по уравнениям (3) и (4) дает практически одинаковые результаты.

Оценим, какие пузырьки могут образоваться в чугуне, если магний вводится на глубину 0,5 м при температуре 1400 °С.

По уравнениям (3) и (4) при такой температуре давление $P_{1400} = 0,711$ МПа. Поверхностное натяжение чугуна равно 1,1 Н/м [4], плотность – 7000 кг/м³.

Рассчитанный по уравнению (2) радиус пузырька равен 3,8 мкм.

Пузырьки, радиус которых больше указанного, являются устойчивыми, пузырьки меньшего размера образоваться не могут, потому что температура кипения (конденсации) магния в них выше температуры чугуна.

Для того, чтобы пузырек коллапсировал при температуре кристаллизации чугуна (1150 °С), давление внутри него должно быть не меньше, чем давление насыщенного пара магния при данной температуре. Из (3) и (4) находим $P_{1150} = 0,1436$ МПа. Расчет по уравнению (2) показывает, что коллапс пузырьков вблизи поверхности и глубже происходит при их радиусе не более 50 мкм.

Следующая задача состоит в том, чтобы определить, какой максимальный размер должен иметь

пузырек в момент его образования, чтобы при кристаллизации чугуна его радиус равнялся 50 мкм. Это зависит от температуры и расхода магния на химические реакции. Предположим, что такового расхода нет (исходный чугун полностью очищен от серы и кислорода, а в пузырьке нет газов, способных реагировать с магнием).

По уравнению Менделеева-Клапейрона (индекс «к» соответствует коллапсу пузырька, «в» – вдуванию):

$$P_k V_k = nR \cdot 1423, \quad (5)$$

$$P_v V_v = nR \cdot 1673. \quad (6)$$

Разделив (6) на (5), получим $P_v V_v = 1,17569 \cdot P_k V_k$.

$$V_k = \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot (5,0 \cdot 10^{-5})^3 = 5,2333 \cdot 10^{-13} \text{ м}^3;$$

$$P_k = 1,436 \cdot 10^5 \text{ Па. } P_k V_k = 7,515 \cdot 10^{-8}.$$

$$V_v = \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot r_v^3 = 4,1867 \cdot r_v^3,$$

$$P_v = 10^5 + 7000 \cdot 9,8 \cdot 0,5 + \frac{2 \cdot 1,1}{r_v} = 1,343 \cdot 10^5 + \frac{2,2}{r_v}.$$

Подставив, получим уравнение:

$$5,6227 \cdot 10^5 r_v^3 + 9,2107 \cdot r_v^2 - 8,8353 \cdot 10^{-8} = 0. \quad (7)$$

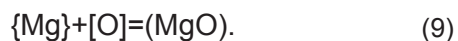
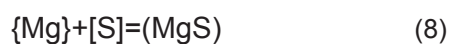
Это кубическое уравнение имеет один положительный корень, а именно $r_v = 4,9 \cdot 10^{-5}$ м (49 мкм). Давление в таком пузырьке будет равно 0,179 МПа. Следовательно, в образовании зародышей шаровидного графита могут принимать участие образовавшиеся пузырьки радиусом от 3,8 до 49 мкм. Их коллапс будет происходить в процессе охлаждения чугуна от 1400 до 1150 °С. Вначале сконденсируются более мелкие пузырьки, затем – более крупные.

Рассчитаем максимальный радиус образующейся капли магния. По уравнению (5) в пузырьке будет содер-

$$\text{жаться молей магния } n = \frac{P_k V_k}{RT} = \frac{7,515 \cdot 10^{-8}}{8,314 \cdot 1423} = 6,352 \cdot 10^{-12},$$

масса капли будет равна $m = 6,352 \cdot 10^{-12} \cdot 24 = 1,5245 \cdot 10^{-10}$ г. Учитывая, что плотность жидкого магния равна 1700 кг/м³, объем капли будет равен $8,97 \cdot 10^{-17}$ м³, а радиус – 2,8 мкм. Капли такого размера, оставшиеся внутри шаровидных включений графита, часто наблюдают в оптический микроскоп при большом увеличении.

Рассмотрим случай, когда магний расходуется на связывание серы и кислорода по реакциям:



Константа равновесия реакции (8) имеет вид:

$$K_8 = \frac{1}{P_{Mg} \cdot [\%S] \cdot f_S},$$

где f_S – коэффициент активности серы в чугуне.

$$\text{По данным И. С. Куликова [5], } \lg K_8 = \frac{22750}{T} - 9,63.$$

По данным того же автора можно рассчитать величину f_S для чугуна марки ВЧ 45, среднее содержание элементов в котором для отливок с толщиной стенки до 50 мм равно [6]: 3,55 %С; 2,4 %Si; 0,5 %Mn. Для такого чугуна $f_S = 4,91$.

При температуре 1150 °С расчетное значение $K_8(1150 \text{ °С}) = 2,275 \cdot 10^6$. Для расчета равновесного содержания серы давление следует выражать в тех единицах, которыми пользовался Куликов, то есть в атмосферах. Давление в коллапсирующем пузырьке равно 1,436 ат. Подставив, находим $[\%S] = 6,23 \cdot 10^{-8}$ %. Видно, что магний полностью связывает серу чугуна. При исходном содержании серы 0,03% на это расходуется 0,0225% магния.

Содержание кислорода в чугуне около 0,005%. На его связывание потребуется 0,0075% магния. Всего на серу и кислород будет израсходовано 0,03% магния.

Известно, что для надежной сфероидизации графита остаточное содержание магния должно составлять 0,05%. Итак, если магний расходуется только на связывание серы и кислорода, в пузырьке при вводе должно содержаться приблизительно в $(0,03 + 0,05)/0,05 = 1,6$ раз больше магния, чем при коллапсе пузырька. По формуле Менделеева-Клапейрона:

$$P_k V_k = nR \cdot 1423, \quad (10)$$

$$P_v V_v = 1,6 \cdot nR \cdot 1673. \quad (11)$$

Разделив (11) на (10), получим $P_v V_v = 1,881 \cdot P_k V_k$. Уравнение (7) примет вид:

$$5,6227 \cdot 10^5 r_0^3 + 9,2107 \cdot r_0^2 - 1,4136 \cdot 10^{-7} = 0. \quad (12)$$

Из него следует, что максимальный первоначальный радиус пузырька должен быть равен 58 мкм. Пузырьки меньшего размера сколлапсируют до начала кристаллизации чугуна. Пузырьки большего размера, израсходовав соответствующее количество магния на связывание серы и кислорода, не достигнут критического радиуса, не сколлапсируют и не станут зародышами шаровидного графита.

Если магний вдувается в чугун в струе инертного аргона, то размер пузырька при коллапсе будет таким же, но газовая фаза внутри него включает не только магний, но и аргон. Предположим, что расход газоносителя составляет 0,12 м³/кг Mg [7]. При вводе 1 кг магния после связывания серы и кислорода магния останется $1/1,6 = 0,625$ кг. Найдем мольную долю магния. Количество молей магния $625/24 = 26,0$; аргона $120/22,4 = 5,357$. Общее количество молей $26,0 + 5,357 = 31,357$. Мольная (и объемная) доля магния в пузырьке $26,0/31,357 = 0,83$, аргона – 0,17. Масса образующейся капли магния $1,5245 \cdot 10^{-10} \cdot 0,83 = 1,2653 \cdot 10^{-10}$ г, объем $7,443 \cdot 10^{-17}$ м³, а ее радиус 2,6 мкм.

Рассчитаем размер оставшегося после коллапса пузырька аргона. Общее количество молей в

пузырьке непосредственно перед его коллапсом равно $6,352 \cdot 10^{-12}$ (см. выше), в том числе молей аргона $6,352 \cdot 10^{-12} \cdot 0,17 = 1,08 \cdot 10^{-12}$. После коллапса газообразным остается только аргон. При этом по уравнению Менделеева-Клапейрона: $P_{Ar} V_{Ar} = 1,08 \cdot 10^{-12} \cdot 8,314 \cdot 1423 = 1,2775 \cdot 10^{-8}$. Выражая P_{Ar} и V_{Ar} через радиус пузырька, получим уравнение:

$$5,6227 \cdot 10^5 r_{Ar}^3 + 9,2107 \cdot r_{Ar}^2 - 1,2775 \cdot 10^{-8} = 0.$$

Из него следует, что максимальный радиус оставшегося пузырька аргона равен 24 мкм.

Дальнейшее поведение таких пузырьков не вполне ясно. В спокойной жидкости скорость их всплывания можно определить по формуле Стокса

$$v = \frac{2}{9} \cdot g \cdot r^2 \cdot \frac{\rho_{ж} - \rho_{п}}{\eta}, \text{ где } \rho_{ж} - \text{плотность жидкого чугуна,}$$

$\rho_{п}$ – плотность газа в пузыре, η – динамическая вязкость чугуна.

Динамическая вязкость чугуна приблизительно равна $6 \cdot 10^{-3}$ Па·с [8].

Пренебрегая плотностью газа, находим:

$$v = \frac{2}{9} \cdot 9,8 \cdot (2,4 \cdot 10^{-5})^2 \cdot \frac{7000}{6 \cdot 10^{-3}} = 0,0015 \text{ м/с (1,5 мм/с)}.$$

Конвективные потоки могут сильно изменить скорость удаления пузырьков, однако они остаются в чугуне достаточно долго и должны наблюдаться на шпихах.

Азот, как газ-носитель, строго говоря, нельзя считать инертным: он образует с магнием нитрид по реакции:



$$K_{13} = \frac{1}{p_{Mg}^3 \cdot p_{N_2}}.$$

Расчет константы равновесия при 1400°C по методу Л. П. Владимировой [9] дает $K_{13}(1400^\circ\text{C}) = 5,722$.

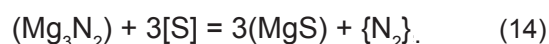
Для того, чтобы определить направление развития реакции (13), в формулу константы равновесия следует подставить парциальные давления, выраженные в атмосферах, поскольку именно этой единицей пользовался Л. П. Владимиров при составлении своих таблиц. Общее давление в пузырьке $P = 0,711$ МПа. Как и для аргона, мольная доля магния равна 0,83, азота – 0,17. Находим: $p_{Mg} = 0,711 \cdot 0,83 = 0,590$ МПа (5,9 ат); $p_{N_2} = 0,711 \cdot 0,17 = 0,121$ МПа (1,2 ат). Подставив, находим первоначальное значение $\frac{1}{5,9^3 \cdot 1,2} = 0,004$, что

значительно меньше равновесного значения. Следовательно, реакция (13) происходит в направлении образования Mg_3N_2 . Аналогичный расчет показывает,

что при 1150° реакция идет в том же направлении. Расчеты подтверждают, что реакция связывания магнием азота-носителя идет практически до конца. О наличии нитрида магния в высокопрочном чугуне свидетельствует также отчетливый запах аммиака при увлажнении свежего излома отливок (нитрид магния взаимодействует с водой с выделением аммиака).

Несложный расчет показывает, что при расходе азота $0,12 \text{ нм}^3$ на 1 кг магния расход последнего на связывание азота составляет 0,064% от массы чугуна. При этом образуется 0,09% нитрида. Суммарный расход магния составит $(0,05 + 0,0375 + 0,064) = 0,15\%$. Таким образом, недостаток азота как носителя состоит в том, что он требует дополнительного расхода магния, а преимущество в том, что он не оставляет остаточных пузырьков после конденсации пара магния. При вдувании в струе азота усвоенный чугуном магний распределяется следующим образом: на связывание серы и кислорода – 25%; на связывание азота носителя – 42%; остаточное содержание – 33%.

Представляет интерес вопрос об очередности реакций десульфурации чугуна и образования нитрида магния. Для этого необходимо рассмотреть реакцию:



Суммируем реакции по закону Гесса:

$$(14) = 3 \cdot (8) - (13),$$

$$lgK_{14} = 3 \cdot lgK_8 - lgK_{13}.$$

По расчету при 1400°C : $K_{14}(1400^\circ\text{C}) = 1,4 \cdot 10^{11}$

Поскольку MgS и Mg_3N_2 находятся в твердом состоянии,

$$K_{14} = \frac{p_{N_2}}{(f_S \cdot [\%S])^3}.$$

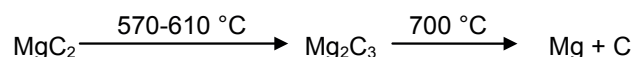
При $p_{N_2} = 1,0$ атм находим $[\%S] = 3,9 \cdot 10^{-5}\%$. Таким образом, нитрид магния является активным десульфуратором чугуна, и при недостатке магния вначале будет связана сера, а затем – азот носителя. Естественно, при этом останется пузырек азота.

Если носителем является воздух, качественно картина останется той же, несколько уменьшится расход магния на связывание азота и появится расход на связывание кислорода носителя. Поскольку расход магния на связывание единицы объема кислорода меньше, чем азота, общий расход магния несколько сократится.

Кроме серы и кислорода магний может реагировать и с другими компонентами чугуна.

С углеродом магний образует ряд карбидов – MgC_2 , Mg_2C и Mg_2C_3 .

Однако все они термически не стойкие [10].



Следовательно, при температуре выше 610 °С карбид MgC_2 образоваться не может.

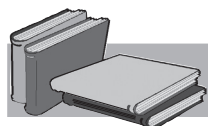
Возможно, карбид образуется в процессе охлаждения отливки, поскольку свежий излом высокопрочного чугуна (ВЧ) при увлажнении, вместе с запахом аммиака, имеет явный запах ацетилена, который образуется при взаимодействии MgC_2 с водой. Этот вопрос требует дополнительного исследования.

С кремнием магний образует силицид Mg_2Si , представляющий собой темно-синие кристаллы с температурой плавления 1102 °С, с фосфором образует фосфид Mg_3P_2 – ярко-желтые кристаллы, оба разлагаются водой. Однако физико-химические свойства этих соединений недостаточно изучены для того, чтобы оценить возможность их образования при вдувании магния в чугун и роль в структурообразовании отливок.

Выводы

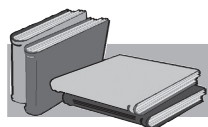
Термодинамический анализ химических реакций, протекающих при вдувании магния в чугун, с учетом

давления в пузырьке показал, что вводимый магний расходуется в первую очередь на практически полное связывание серы и кислорода, затем на связывание кислорода и азота газа-носителя (если эти компоненты в нем присутствуют). Показано, что при вдувании магния азот не является инертным газом, он взаимодействует с магнием, образуя нитрид. При вдувании в струе азота усвоенный чугуном магний распределяется следующим образом: на связывание серы и кислорода – 25%; на связывание азота носителя – 42%; остаточное содержание – 33%. Для оценки закономерностей взаимодействия магния с углеродом, кремнием и фосфором чугуна опубликованных данных недостаточно.



ЛИТЕРАТУРА

1. *Могилевцев О. А.* Роль пузырей модификатора в образовании зародышей шаровидного графита в чугуне / О. А. Могилевцев // Теория и практика металлургии. – 1999. – № 4. – С. 31-32.
2. *Стефанюк С. Л.* Металлургия магния и других легких металлов: Учебник для техникумов. – М.: Металлургия, 1985. – 200 с.
3. Химическая энциклопедия: В 5 т. Т.2. – М.: СЭ, 1990. – 671 с.
4. Справочник по чугунному литью / Под ред. Н. Г. Гиршовича. – 3-е изд. перераб. и доп. – Л.: Машиностроение, 1978. – 758 с.
5. *Куликов И. С.* Десульфурация чугуна / И. С. Куликов. – М.: Металлургиздат, 1962. – 306 с.
6. Чугун: справочник / А. Д. Шерман, А. А. Жуков, Э. В. Абдуллаев и др.; под ред. А. Д. Шермана и А. А. Жукова. – М.: Металлургия, 1991. – 576 с.
7. *Чубін К. І.* Розвиток теорії та удосконалення технології десульфуратії чавуну вдуванням диспергованого магнію: автореф. дис. канд. техн. наук. / К. І. Чубін [Дніпродзержинський державний технічний університет]. – Дніпродзержинськ, 2008. – 40 с.
8. *Вертман А. А.* Свойства расплавов железа / А. А. Вертман, А. М. Самарин. – М.: Наука, 1969. – 280 с.
9. Справочник по расчетам металлургических реакций / А. Н. Крестовников, Л. П. Владимиров, Б. С. Гуляницкий, А. Я. Фишер. – М.: Металлургиздат., 1963. – 416 с.
10. Справочник химика / Редкол.: Б. П. Никольский и др. – 2-е изд., испр. – М. – Л.: Химия, 1966. – Т.1. – 1072 с.



REFERENCES

1. *Mogilevcev O. A.* (1999). Rol' puzyrei modifikatora v obrazovanii zarodyshei sharovidnogo grafita v chugune [Role of bubbles of the modifier in nucleating of spherical graphite in cast iron]. Teoriia i praktika metallurgii, no 4, pp. 31-32. [in Russian].
2. *Stefaniuk S. L.* (1985). Metallurgiiia magniia i drugikh legkikh metallov [Metallurgy of magnesium and other light metals: Textbook for technical schools]. Moscow: Metallurgiiia, 200 p. [in Russian].
3. *Khimicheskaiia enciklopediia v 5 t. T.2* (1990). [Chemical encyclopedia in 5 v. V. 2]. Moscow: SE, 671 p. [in Russian].
4. *Girshovich N. G.* (1978). Spravochnik po chugunnomu lit'iu. [Reference iron casting]. Leningrad: Mashinostroenie, no 3, 758 p. [in Russian].
5. *Kulikov I. S.* (1962). Desul'furaciia chuguna. [Desulfurization of cast iron]. Moscow: Metallurgizdat, 306 p. [in Russian].
6. *Sherman A. D., Zhukov A. A., Abdullaev E. V. et al.* (1991). Chugun: spravochnik. [Cast iron: a handbook]. Moscow: Metallurgiiia, 576 p. [in Russian].

7. Chubin K. I. (2008). Rozvytok teorii ta udoskonalennia tekhnologii desul'furacii chavunu vduvanniam dispergovanogo magniiu [Development of theory and improvement of technology of cast iron desulphurization by the injection of dispersed magnesium]. Extended abstract of candidate's thesis. Dniprodzerzhinsk [in Ukrainian].
8. Vertman A. A., Samarin A. M. (1969). Svoistva rasplavov zheleza. [Properties of melts of iron]. Moscow: Nauka, 280 p. [in Russian].
9. Krestovnikov A. N., Vladimirov L. P., Gulianickii B. S., Fisher A. Ya. (1963). Spravochnik po raschetam metallurgicheskikh reakcii. [Reference book on calculations of metallurgical reactions]. Moscow: Metallurgizdat., 416 p. [in Russian].
10. Nikol'skii B. P. et al. (1966). Spravochnik khimika. [Reference book for chemists]. 2-d ed., Revised, Vol. 1, Moscow: Khimia, 1072 p. [in Russian].

Анотація

Могілевцев О. О., Стороженко С. А., Стороженко Т. І.
Хімічні процеси при модифікуванні чавуну вдуванням магнію

Виконано термодинамічний аналіз хімічних реакцій, що відбуваються під час вдування магнію в чавун, з урахуванням тиску в бульбашці. Показано, що магній, який вводиться, витрачається в першу чергу на практично повне зв'язування сірки і кисню, а потім – на зв'язування кисню та азоту газу-носія (якщо ці компоненти в ньому присутні). Встановлено, що при вдуванні магнію азот не є інертним газом, він взаємодіє з магнієм, утворюючи нітрид.

Ключові слова

Чавун, магній, термодинамічні розрахунки, газ-носіє, кулястий графіт, тиск, температура.

Summary

Mogilevtsev O., Storozhenko S., Storozhenko T.
Chemical processes when modifying cast iron by injection of magnesium

Thermodynamic analysis of chemical reactions occurring during the injection of magnesium in cast iron, with the pressure in the bubble is performed. It is shown that the injected magnesium is consumed in the first place to the complete binding of sulfur and oxygen, and then – to bind oxygen, and nitrogen as gas-carrier (if these components are contained). It was found that during the injection of magnesium nitrogen is not used as noble gas, it reacts with magnesium, forming a nitride.

Keywords

Cast-iron, magnesium, thermodynamic calculations, gas-carrier, spherical graphite, pressure, temperature.

Поступила 02.11.16