

концентраций кремния (до 3,5 %) ударная вязкость и относительное удлинение снижаются, но остаются на достаточно высоком уровне для высокопрочного чугуна марки ВЧ 500-7, получаемой в литом состоянии. Опыт промышленного опробования подтверждает целесообразность получения и применения высокопрочного чугуна марки ВЧ 500-7 с повышенным содержанием кремния по сравнению с рекомендациями стандартов (ГОСТ 7293-85; ДСТУ 3925-99) в результате чего обеспечивается эффективное снижение склонности тонкостенных отливок к отбелу, уменьшается их твердость и улучшается обрабатываемость резанием на станках-автоматах.



### Список литературы

1. *Lerner Y. S.* Overview of ductile iron treatment methods // Foundry Trade journal. — 2003. — V. 177. — P. 25-27.
2. Lightweight iron castings — can they replace aluminum castings? // Foundryman. — 2003. — Vol. 96, № 9. — С. 221-224.
3. *Torbjorn Skaland.* A new method for chill and shrinkage control in ladle treated ductile iron // Foundry Trade Journal. — 2004. — № 12. — P. 396-400.
4. *Большаков Л. А., Жерлицина О. В.* О снижении содержания углерода при модифицировании чугуна кремнемагниевого лигатурой // Вісник Приазовського держ. техн. ун-ту. — 2007. — № 17. — С. 35-39.
5. *Вольнов И. Н.* Компьютерное моделирование кинетики кристаллизации отливки из чугуна с шаровидным графитом // Литейн. пр-во. — 2004. — № 2. — С. 31-36.
6. *Csonka J. M.* et. el. Ductile Iron Trends: reducing costs, Improving Quality // Modern Casting. — 2002. — № 5. — P. 27-29.
7. Справочник по чугунному литью / Под ред. Н. Г. Гиршовича — Л.: Машиностроение, 1978. — С. 7-10.

Поступила 12.01.2009

УДК 621.74.94:669.131.7.061.062

**Г. Д. Хуснутдинов, Б. Г. Зеленый**

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОБРАБОТКИ ЧУГУНА НИТРИДОМ МАГНИЯ

*Исследованы рафинирующая и сфероидизирующая способности реагента, содержащего нитрид магния, в широком интервале интенсивности его взаимодействия с расплавом чугуна.*

*Досліджені рафінуюча і сфероїдизуюча здатності реагенту, що містить нітрид магнію, в широкому інтервалі інтенсивності його взаємодії з розплавом чавуну.*

*Fining and spheroidizing capability of the reagent containing magnesium nitride was analyzed in terms of broad intensity range of interaction between the reagent and cast iron melt.*

**Ключевые слова:** рафинирование чугуна, модифицирование, нитрид магния, диссоциация, магнеемкость.

Замену металлического магния нитридом магния при обработке чугуна провели с целью исключения взрывообразного взаимодействия расплава с реагентом, содержащим большую массовую долю магния (в нитриде магния 72 % Mg). Интенсивность обработки жидкого чугуна нитридом магния регламентируется скоростью диссоциации нитрида. Образование нитрида магния происходит с выделением большого количества тепла (115,2 ккал/моль), а полная диссоциация на магний и молекулярный азот протекает при температуре около 1500 °С [1]. Эти параметры свидетельствуют о достаточно высокой термодинамической устойчивости нитрида.

Нитрид магния получали путем нагрева на воздухе смеси порошка магния с порошком одного из наполнителей (графит, силикокальций, чугун, ферросилиций). Детально исследовали реагент, образовавшийся в результате нагрева смеси магниевых и графитовых порошков.

Для установления количества магния, связанного азотом в полученной смеси, определяли изменение массы смеси, происходящее в результате ее нагрева, и последующее изменение массы смеси в результате ее выдержки на открытом воздухе.

При нагреве приращение массы вызвано образованием нитридов и окислов магния.

На рис. 1 графически представлено приращение массы смеси в зависимости от температуры нагрева и продолжительности выдержки. Масса порошка магния в опыте составляла 10 г.

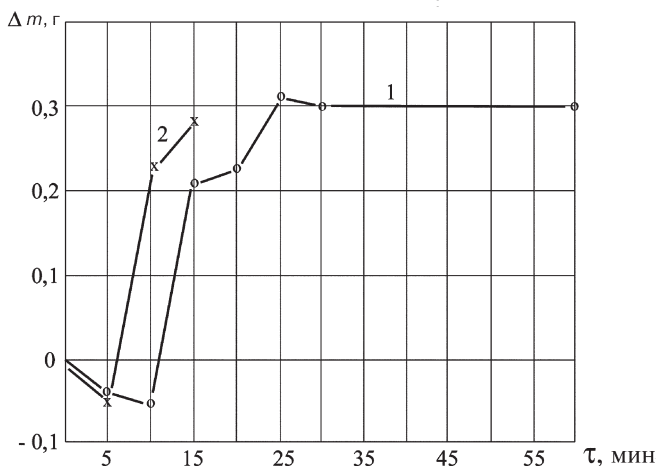


Рис. 1. Изменение массы смеси графит-магний в зависимости от температуры и продолжительности нагрева:  $\Delta m$  – удельное, на 1 г магния изменение массы смеси графит-магний, г;  $\tau$  – продолжительность выдержки, мин; 1 – температура нагрева 750 °С; 2 – температура нагрева 920 °С

В соответствие с реакцией



прирост массы смеси за счет связывания азота магнием должен составить 0,39 г на 1 г магния. Фактически величина приращения массы составляет 0,30 г. Разница может быть связана с неполной азотацией магния или с частичной окисленностью использованного порошка магния.

Нитрид магния в результате выдержки на воздухе взаимодействует с влагой воздуха по реакции



Суммарное приращение массы 1 г магния теоретически по двум реакциям должно составить 1,42 г.

Исходя из пропорции

$$1 - 1,42 \\ Mg_N - A, \quad (3)$$

составили уравнение

$$Mg_N = 0,704 A, \quad (4)$$

где  $Mg_N$  — магний, связанный азотом, г;  $A$  — фактическое приращение массы смеси, приходящееся на 1 г магния в ней.

На рис. 2 представлено выраженное в % количество магния, входящего в состав нитридов, в зависимости от температуры и продолжительности нагрева смеси графит-магний.

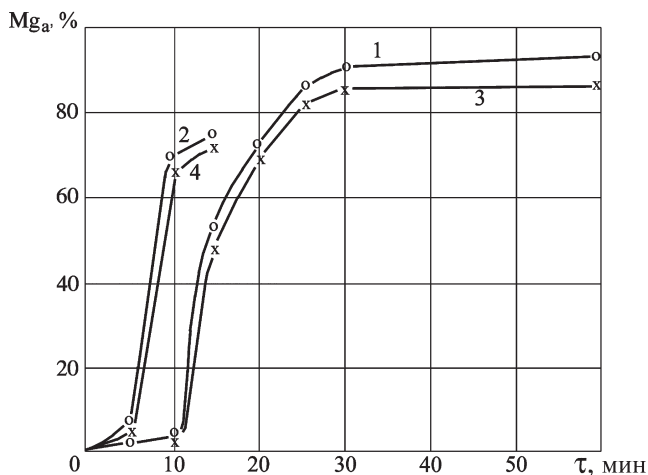


Рис. 2. Изменение количества магния, входящего в состав нитридов, в зависимости от продолжительности нагрева смеси графит-магний при различной температуре нагрева: 1 — температура нагрева 750 °C с учетом угара графита; 2 — температура нагрева 920 °C с учетом угара графита; 3 — температура нагрева 750 °C без учета угара графита; 4 — температура нагрева 920 °C без учета угара графита

Как видно из графика, при оптимальных условиях ( $t = 750$  °C,  $\tau \sim 30$  мин) около 90 % порошкового магния, находящегося в смеси с порошком графита, подвергается азотации.

В результате нагрева и азотации магния смесь спекается и представляет собой достаточно однородное вещество темно-серого цвета. Для обработки чугуна смесь может быть раздроблена либо использоваться в виде брикета.

Реагент в виде брикета, закрепленный на штанге, погружали в расплав чугуна и удерживали под уровнем расплава.

Характер поведения смеси в расплаве чугуна резко отличается от поведения всех известных лигатур, содержащих магний.

В интервале температур чугуна 1350-1500 °C при массовой доле магния в реагенте более 40 % взаимодействие с расплавом проявляется как барботаж с появлением отдельных ярких точечных вспышек на поверхности расплава. Выбросы расплава и обильное дымовыделение не наблюдаются. Барботаж возникает не сразу после погружения реагента, а после некоторой его выдержки под уровнем расплава. Продолжительность выдержки зависит от температуры чугуна и меняется от минуты до 15-20 с при увеличении температуры расплава в указанном интервале.

Интенсивность барботации расплава, очевидно, определяется количеством нитрида

магния, диссоциирующего в единицу времени. Ход процесса можно представить в виде трех этапов (рис. 3). Первый, как отмечалось, характеризуется видимым полным отсутствием взаимодействия реагента с расплавом. На втором этапе интенсивность процесса диссоциации нитрида достигает максимума и сохраняется примерно постоянной около 3 мин. Далее процесс затухает.

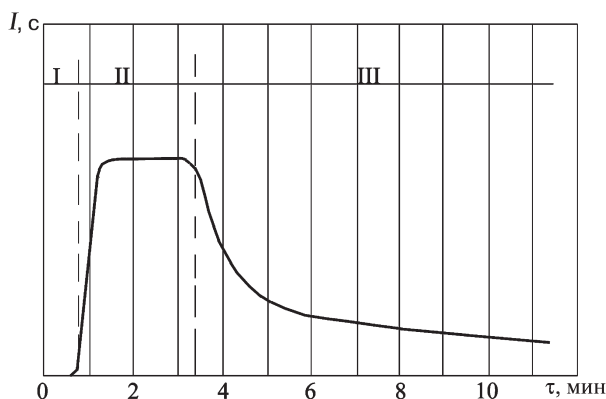


Рис. 3. Изменение интенсивности взаимодействия с жидким чугуном брикетированного реагента, содержавшего нитрид магния-графит, по мере выдержки реагента в расплаве:  $I$  – интенсивность взаимодействия,  $\text{с}^{-1}$ ;  $\tau$  – продолжительность выдержки, мин; I – этап отсутствия взаимодействия (до 1 мин), II – этап активного взаимодействия (до 3 мин); III – этап затухающего взаимодействия

Осмотр брикетов реагента, изъятых из расплава на разных этапах, показал, что после выдержки в расплаве в течение 5-10 мин их размеры мало изменяются по сравнению с исходными. Периферия брикетов приобретает черный цвет графита и становится рыхлой на глубине 2-5 мм. Внутри брикет сохраняет серо-коричневый цвет и при взаимодействии с водой разлагается с выделением аммиака. Взвешиванием брикета реагента до и после его нахождения в расплаве установлено, что после 10 мин выдержки в расплаве до 50 % нитрида магния оказывается не израсходованным. При этом на втором, активном этапе процесса диссоциации нитрида, когда интенсивность поступления магния в расплав наибольшая, расходуется только 10-25 % массы нитрида в брикете.

По ходу обработки чугуна отбирали пробы на содержание магния в расплаве. Их анализ показал, что реализуемая схема обработки чугуна реагентом, содержащим смесь нитрида магния с графитом в брикете, не является эффективной. Содержание магния в чугуне не удастся поднять выше 0,015 % вследствие низкой интенсивности поступления магния из реагента в расплав. Такой режим обработки может быть использован только для рафинирования чугуна и только при условии подогрева расплава в процессе обработки из-за чрезмерной длительности процесса.

Замедление и полное затухание процесса диссоциации нитрида магния задолго до расходования всего нитрида в реагенте вызвано появлением неразрушающегося каркаса уже отработанной периферийной части брикета. Он препятствует прямому контакту нитрида с расплавом и ухудшает поступление тепла к реагенту.

Опробованы различные способы повышения интенсивности массообменных процессов между реагентом и расплавом. Неполная азотация магния за счет сокращения продолжительности нагрева смеси при изготовлении реагента сокращает продолжительность обработки, препятствует образованию неразрушающегося каркаса в брикете, однако существенно ухудшает экологические параметры процесса и уменьшает коэффициент усвоения магния.

Перемещение (вращение) брикета в расплаве с целью разрушения отработавшей части приводит к образованию на его поверхности тугоплавкого шлакометаллического «коксона», препятствующего дальнейшему процессу массообмена. При содержании

серы в исходном чугуна 0,054 % ее содержание в «коконе» составляет 1,03 %. После обработки чугуна в течение 13 мин достигнуто содержание магния 0,012 % при содержании серы 0,018 %. Израсходовано около 30 % реагента.

Применение измельченного реагента также не позволило добиться эффекта. При засыпке порошка на зеркало с последующим перемешиванием реагент окислялся кислородом воздуха.

Последовательная подача небольших порций порошка под уровень расплава с помощью графитового колокольчика растягивает процесс во времени и не позволяет получить чугун с содержанием магния более 0,015 %.

Поведение большой порции измельченного реагента, погруженного в расплав в колокольчике, аналогично поведению брикета.

Присадка легкоплавких компонентов (алюминия) в порошковую смесь приводит к заметному росту количества окисленного магния при нагревании смеси, то есть к потере магния уже на стадии изготовления реагента.

Наилучший результат получен за счет увеличения площади контакта реагента с расплавом, достигаемого изменением формы брикета. Таким путем стремились уменьшить толщину брикета и создать условия, при которых бы вся масса реагента работала в режиме наибольшей интенсивности взаимодействия с расплавом (см. рис. 3, этап 2).

Расплав чугуна массой 10 кг обрабатывали в тигле высокочастотной печи, удерживая реагент под уровнем расплава с помощью штанги на глубине 120 мм. Реагент в виде брикета имел форму диска диаметром 60 мм и толщиной 10 мм. По ходу обработки из расплава отбирали пробы на содержание магния, азота и кислорода. При исходном содержании серы в чугуна 0,029 % за первые три минуты обработки содержание магния поднялось с 0,004 до 0,027 %. Далее оно медленно, но стабильно увеличивалось. К завершению 6-й минуты достигло 0,032 %, 12-й — 0,035 %. Синхронно возрастало содержание азота в расплаве от 0,0022 до 0,0054 % (рис. 4). Содержание кислорода уменьшилось с 0,003 до 0,0018 %. Металлографическое исследование отобранных образцов чугуна показало, что обработка нитридом магния приводит к уменьшению (до 0,017 %) порога минимального содержания магния в чугуна, при котором наступает сфероидизация графита.

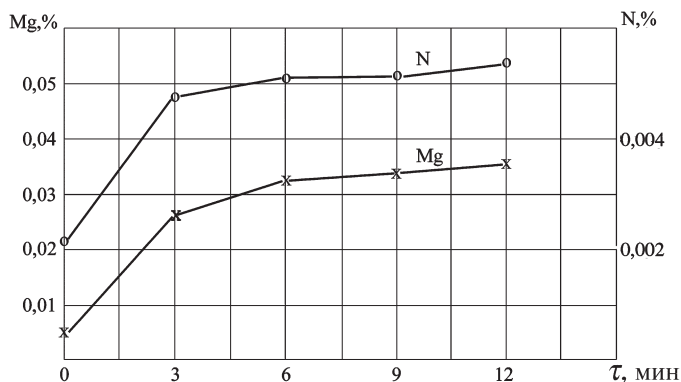


Рис. 4. Изменение содержания азота и магния в чугуна по ходу его обработки брикетом реагента в форме диска: N — массовая доля азота, %; Mg — массовая доля магния, %; τ — время обработки, мин

Аналогичным путем обрабатывали рафинированный аустенитный чугун с содержанием никеля около 9 %. Содержание магния в этом чугуна достигло 0,07 % в течение одной минуты обработки и в дальнейшем сохранялось практически постоянным на протяжении всего времени обработки. Максимальное содержание азота (0,006 %) получено после 10 мин взаимодействия реагента с чугуном (рис. 5).

При обработке чугуна с высоким исходным содержанием серы (0,13 %) содержание в нем магния не удается поднять выше 0,008 % до тех пор, пока содержание серы не

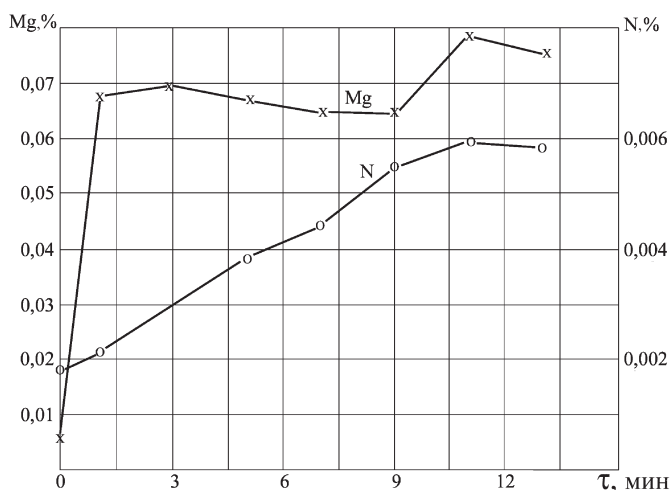


Рис. 5. Изменение содержания азота и магния в аустенитном чугуне по ходу его обработки брикетом реагента в форме диска: N – массовая доля азота, %; Mg – массовая доля магния, %;  $\tau$  – продолжительность обработки, мин

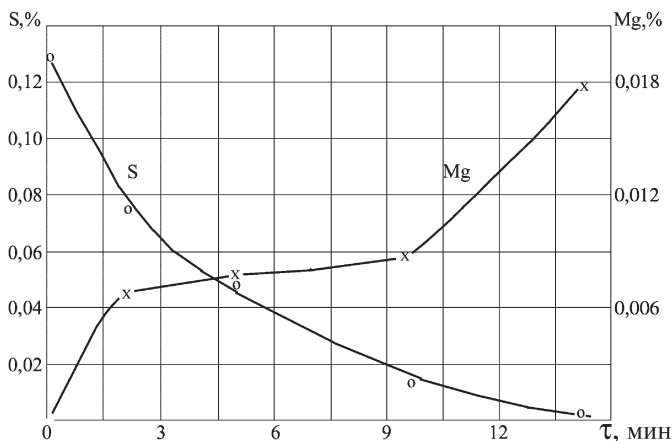


Рис. 6. Изменение содержания серы и магния в высокосернистом чугуне по ходу его обработки (брикет реагента в форме диска): S – массовая доля серы, %; Mg – массовая доля магния, %;  $\tau$  – продолжительность обработки, мин

снижается до уровня около 0,02 % (примерно в течение 10-ти минут). Повышение содержания магния до 0,018 % за последующие 4-е минуты снижает содержание серы до 0,006 % (рис. 6).

Приведенные результаты опытов показывают, что с повышением интенсивности обработки чугуна реагентом, содержащим нитрид магния, путем увеличения площади контакта расплава и реагента последний может одинаково успешно использоваться как для рафинирования чугуна, так и сфероидизации графита в его структуре.

Во всех описанных экспериментах массовая доля магния в реагенте составляла 0,2 % от массы расплава чугуна. Коэффициент полезного использования магния на различных стадиях процесса менялся. По приблизительным расчетам при обработке высокосернистого чугуна он составлял 50-80 % в начале процесса и снижался до 15-30 % на завершающем этапе. Средняя величина полезного использования магния составляла ~ 40 %. Если принять во внимание, что нитридом магния обрабатывали небольшие массы расплава (10-12 кг), этот показатель следует признать хорошим. Дымовыделения и выбросы отсутствовали.

Изменение содержания магния в чугуна по ходу его обработки реагентом с нитридом магния (рис. 4-6) показывает, что использование брикета реагента в форме диска, хотя и позволяет поднять массовую долю магния в расплаве до 0,035-0,07 %, не обеспечивает постоянной высокой интенсивности поступления магния из реагента в расплав. Замедляющего влияния неразрушающейся отработавшей зоны брикета полностью избежать не удастся. Поэтому длительность процесса остается существенной. Для полного расходования реагента в режиме наибольшей интенсивности потребовалось бы снизить толщину брикета до 2-3 мм, что невозможно из-за малой его прочности.

Интенсивность процесса обработки чугуна магнийсодержащей присадкой характеризует количество магния, поступающего из реагента в расплав за единицу времени, приходящееся на единицу массы расплава, и может быть определена по формуле

$$I = m / \tau \cdot M, \quad (5)$$

где  $I$  – интенсивность поступления магния в расплав,  $\text{с}^{-1}$ ;  $m$  – масса магния, вводимая в расплав, кг;  $\tau$  – продолжительность процесса, с;  $M$  – масса расплава, кг.

Каждый технологический процесс, связанный с вводом в чугун магния, имеет уровень интенсивности, превышение которого приводит к снижению эффективности и недопустимым отклонениям от нормального хода процесса. Выбросы металла из ковша, обильное дымовыделение, яркое свечение при низком коэффициенте полезного использования магния – признаки превышения оптимального уровня интенсивности обработки. Рассчитали интенсивность поступления магния в расплав чугуна при использовании реагента с нитридом магния по результатам описанных выше опытов. В среднем она составила  $8 \cdot 10^{-7} \text{с}^{-1}$ , хотя на этапе максимальной интенсивности обработки была существенно выше. Например, при обработке аустенитного чугуна (см. рис. 5) в течение 1-й минуты процесса интенсивность поступления магния в расплав составила  $1,7 \cdot 10^{-5} \text{с}^{-1}$  при нормальном течении процесса. В этом случае для расчета использовали такие данные:  $M = 10$  кг,  $\tau = 60$  с. Достигнутая массовая доля магния в расплаве – 0,07 %. При коэффициенте полезного использования 70 % в расплав было введено 0,01 кг магния.

Проведен эксперимент, позволивший увеличить интенсивность обработки чугуна нитридом магния на протяжении всего процесса обработки за счет уменьшения обрабатываемой массы расплава. В чугун, расплавленный в индукционной печи, погрузили графитовый тигель вместимостью 0,5 кг расплава, заполняя его металлом, и затем приподняли верхний край тигля на 20-25 мм выше уровня металла в печи. Внутри тигля заранее размещен реагент с нитридом магния. В процессе обработки печь не выключали. В течение 5-ти минут обработки содержание серы в чугуна, находящемся в графитовом тигле, снизилось с 0,2 до 0,004 % при конечном содержании магния 0,08 %. Расчетная средняя интенсивность поступления магния в чугун составила  $3,3 \cdot 10^{-6} \text{с}^{-1}$ . Для сравнения по данным работы [2] рассчитали интенсивность поступления магния в расплав в процессе десульфурации доменного чугуна порошковым магнием. Она вполне сопоставима с полученными нами результатами и составляет  $6 \cdot 10^{-6} \text{с}^{-1}$ .

Приведенные результаты опытов с нитридом магния свидетельствуют о том, что повышение интенсивности обработки чугуна этим реагентом имеет большой резерв. При интенсивности обработки, сопоставимой с условиями внедоменной десульфурации порошковым магнием, эколого-технологические параметры процесса с применением нитрида магния сохраняются без видимых ухудшений.



### Список литературы

1. Славинский М. П. Физико-химические свойства элементов. — М.: Металлургия, 1952. - 138 с.
2. Воронова М. А. Десульфурация чугуна магнием. — М.: Металлургия, 1980. — 121 с.

Поступила 17.10.08