



*It is shown that contents of oxygen, connected with surface atoms of modifier, are in reverse proportional dependency on particles size.*

Ю. А. АГЕЕВ, В. И. ШКУРКИН, ОАО «НИИМ», г. Челябинск

УДК 621.74

## ОБ ОКИСЛЕННОСТИ МАГНИЕВЫХ МОДИФИКАТОРОВ

Изготавливаемые на основе ферросилиция модификаторы чугуна содержат в своем составе химически активные элементы, обладающие большим сродством к кислороду. Однако газообразным кислородом при нормальных условиях эти элементы не окисляются. Активное взаимодействие модификаторов с газообразным кислородом начинается только после их расплавления. В то же время при нормальных условиях модификаторы взаимодействуют с атмосферной влагой с образованием различных оксидов и газообразного водорода. Как показали исследования [1], окисление сухих полидисперсных порошков ферросилиция в атмосфере влажного воздуха при комнатных температурах интенсивно протекает в течение первых четырех суток, а затем резко замедляется.

Дополнительное окисление модификатора атмосферной влагой приводит к некоторому снижению его активности в чугуне. Поэтому информация об условиях окисления модификаторов представляет практический интерес.

Инструментально определяемая концентрация кислорода в полидисперсном модификаторе складывается из его содержания в объеме частиц ( $O_{об}$ ) на их поверхности ( $O_{пов}$ ) и в шлаковых включениях ( $O_{шл}$ ):

$$O_{сумм} = O_{об} + O_{пов} + O_{шл} \quad (1)$$

Растворимость кислорода ( $O_{об}$ ) в системе железо-кремний снижается с увеличением содержания кремния и уже при 15% кремния не превышает 0,0017% [2], а в жидком и твердом кремнии вблизи температуры его плавления составляет 2–3 тысячные доли массового процента [1]. Растворимость кислорода в магниевых модификаторах не исследована. Однако высокие содержания кремния в этих модификаторах дают основания предполагать, что и здесь растворимость кислорода пренебрежимо мала.

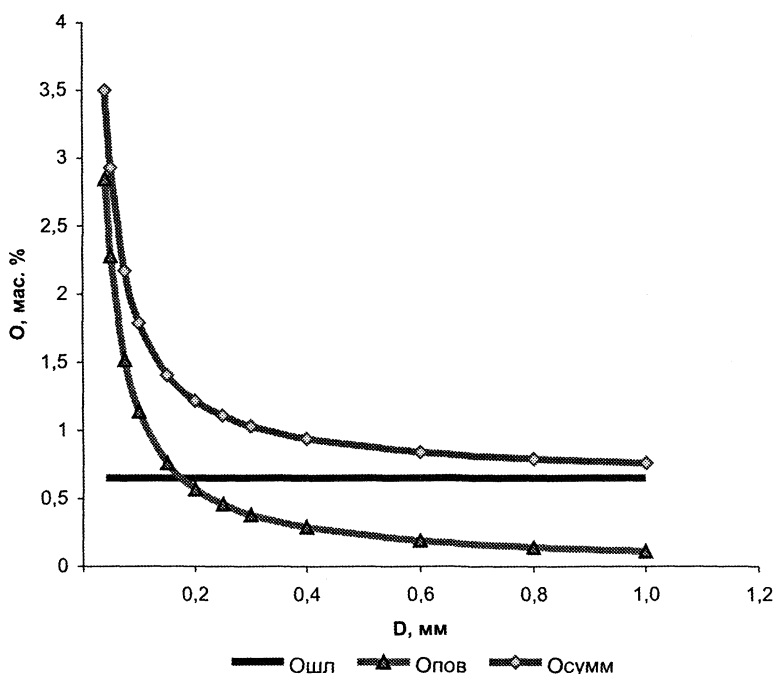
Количество кислорода, связанного в результате взаимодействия атмосферной

влаги с поверхностными атомами металла, должно быть пропорционально площади поверхности частицы модификатора. Если принять, что частицы дробленого модификатора имеют шаровидную форму, тогда массовая концентрация кислорода на их поверхности должна находиться в обратной пропорциональной зависимости от диаметра частицы:

$$O_{пов} = K/D, \quad (2)$$

где  $K$  – коэффициент пропорциональности.

Для определения значения  $K$  рассчитывали содержание кислорода в отдельно взятых частицах отсевов модификатора ФСМг7 массой 0,049–0,063 г, хранившихся в течение 7 сут на открытом воздухе. Объем и диаметр частиц рассчитывали исходя из их массы и плотности модификатора. По результатам трех определений имеем  $K=0,114\%$ . Используя значение  $K$ , получаем зависимость  $O_{пов}$  от размера частиц модификатора (см. рисунок).



Зависимость концентрации кислорода в отсевах модификатора ФСМг7 от размера частиц

Как видно из рисунка, с уменьшением размера частиц  $O_{\text{пов}}$  резко увеличивается.

В первой серии экспериментов отсевы модификатора ФСМг7 фракции менее 1 мм после

хранения в течение 7 сут в атмосфере цеха рассеяли по фракциям и определили в них содержание кислорода. Полученные результаты приведены в таблице.

**Содержание кислорода в отсевах и товарной крупке модификатора ФСМг7**

Фракция, мм	Отсевы			Крупка
	O, химанализ	$O_{\text{пов}}$ , расч.	$O_{\text{шл}}$ , расч.	O, химанализ
- 1,00 + 0,63	0,80	0,14	0,66	0,60
- 0,63 + 0,40	0,83	0,23	0,60	0,64
- 0,40 + 0,32	0,94	0,32	0,62	0,72
- 0,32 + 0,16	1,14	0,50	0,64	0,58
- 0,16 + 0,10	1,56	0,86	0,67	0,60
- 0,10 + 0,063	2,12	1,42	0,70	0,63
- 0,063 + 0,05	2,68	2,03	0,65	0,68
- 0,05	4,18	-	-	0,73

Действительно, с уменьшением фракции частиц содержание кислорода в модификаторе увеличивается. Среднее содержание  $O_{\text{пов}}$  в материале различного фракционного состава рассчитывали по формуле:

$$O_{\text{пов}} = \frac{K \int_{D_1}^{D_2} \frac{d(D)}{D}}{D_2 - D_1} = \frac{2,3K \lg \frac{D_2}{D_1}}{D_2 - D_1}, \quad (3)$$

полученной интегрированием функции (2) и делением ее на разность между максимальным и минимальным размерами частиц исследуемой фракции. Содержание кислорода ( $O_{\text{шл}}$ ) в шлаковых включениях определяли по разности между данными химического анализа фракционированных отсевов модификатора и расчетными значениями  $O_{\text{пов}}$ . В результате расчета установлено (см. таблицу), что  $O_{\text{шл}}$  не зависит от фракционного состава материала. С целью дополнительной проверки установленного факта во второй серии экспериментов представительную пробу товарной крупки модификатора ФСМг7 массой 5 кг фракции 1–5 мм подвергали дополнительному дроблению, рассеивали по фракциям и определяли в них содержание кислорода. Выполненные исследования подтвердили полученную расчетным путем закономерность. Действительно, в товарной крупке модификатора содержание кислорода не зависит от фракционного состава и он находится в шлаковых включениях. Вклад  $O_{\text{пов}}$  в суммарное содержание кислорода здесь незначителен. Оценка по формуле (3) для материала фракции 1–5 мм,

подвергнутого в течение недели воздействию атмосферной влаги, составляет всего 0,046%.

Состав шлаковых включений исследовали на японском сканирующем электронном микроскопе JEOL, оборудованном энергодисперсионной приставкой «Оксфорд». Установлено, что шлаковые включения содержат в своем составе 40–45% CaO; 25–30% SiO<sub>2</sub>; 10–15% MgO; 5–8% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2,5% CeO<sub>2</sub>; 2,2% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1,0% Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1,6% Na<sub>2</sub>O; 0,55% FeO. По содержанию кислорода в модификаторе (в среднем 0,65%) и составу шлака легко оценить и содержание MgO в модификаторе. Оно оказалось равным 0,20–0,25%.

По результатам выполненного исследования можно сделать следующие выводы.

1. Содержание кислорода, связанного с поверхностными атомами фракционированного модификатора, находится в обратно пропорциональной зависимости от размера частиц. Доля связанного на поверхности кислорода не вносит существенного вклада в общую окисленность товарной продукции магниевого модификатора с размером частиц более 1 мм.

2. Основным источником кислорода в промышленных модификаторах являются шлаковые включения.

### Литература

1. Мизин В.Г., Чирков А.А., Игнатъев В.С. и др. Ферросплавы: Справ. М.: Металлургия, 1992.
2. Гасик М.И., Игнатъев В.С., Каблуковский А.Ф. и др. Газы и примеси в ферросплавах. М.: Металлургия, 1970.