

# A ferroötvözetekben található fémes magnézium hatóerejének meghatározása

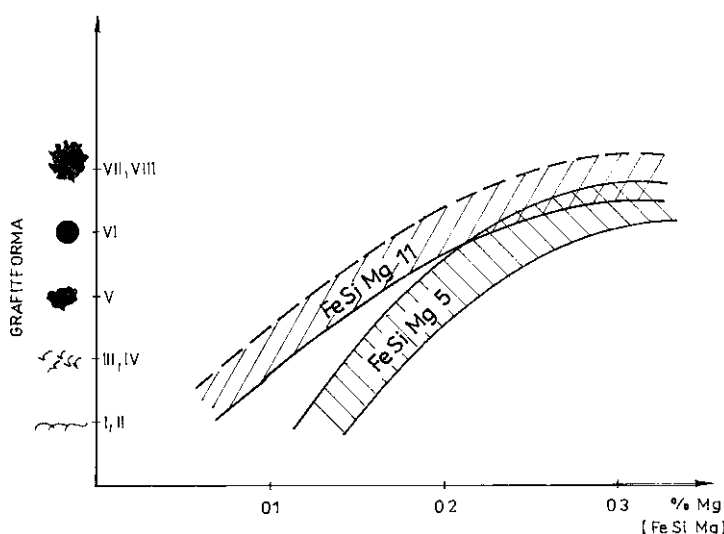
Dr. Szőcs Katalin  
Kolozsvár

*A gömbgrafitos vas gyártásánál szükséges magnéziumtartalmú előötvözetek hatóereje attól függ, hogy az összmagnéziumból mennyi fémes magnéziumot és mennyi magnéziumoxidot tartalmaz. A leírás tárgyalja a fémes magnézium kísérleti értékelését volumetriás módszerrel és ipari mennyiségeken követve a gömbgrafit alakját. A volumetriás módszer a magnézium vízzel való reakcióján és a keletkezett bázis sósavval való semlegesítésén alapszik.*

A magnéziumot tartalmazó ferroötvözeteket a vas és acél módosítására, finomítására használják. Ezek az előötvözetek különösen gömbgrafikus ötvények gyártásánál nélkülözhetetlenek. Vegyi összetételükben 40–50% szilícium, 45–48% vas, 5–15% magnézium, 1–2% alumínium, esetenként 1–2% kalcium, cérium vagy bárium található. Egyezményes jele a FeSiMg vagy FeSiMgCe, valamint a végén található szám a magnézium koncentrációját jelöli: FeSiMg5, FeSiMg11 stb.

A magnéziumot tartalmazó fémlevegő a folyékony vas-szén olvadékhoz adagolva, a folytvas felületi feszültségének növelésével a szén gömb alakúvá tömöríti és a fématrixot is apróbbá és kerekébbé alakítja át. Ezen szerkezetmódosulások a kialakult fém csiszolatán mikroszkóppal figyelhetők meg. A magnéziumot tartalmazó ferroötvözet hatóereje egyenesen arányos annak magnéziumtartalmával. A gyakorlat azt bizonyítja, hogy a ferroötvözetben található magnéziumnak egy része nem aktív, nincs felületi feszültségkeltő hatása. Az eddig ismert analitikai módszerrel az összmagnézium-tartalom határozható meg. A meghatározások alapja az oxidáló oldás és a magnézium komplexometriás titrálása.

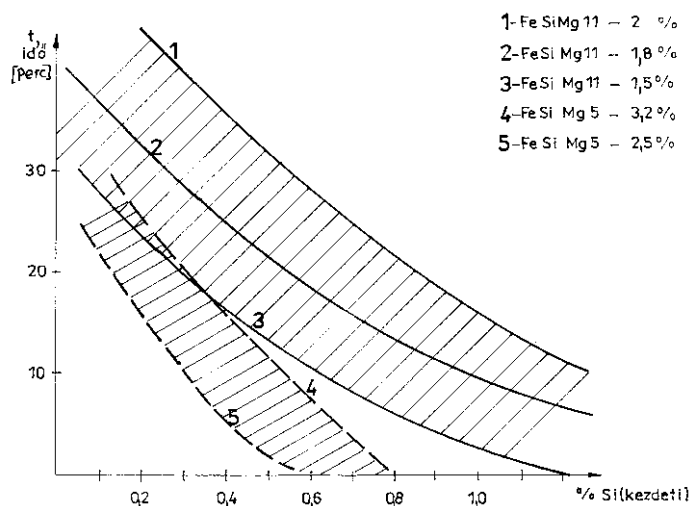
Ahhoz, hogy minél jobb minőségű gömbgrafitos ötvényt kapjunk, a folyékony vashoz jól meghatározott aktív magnézium-mennyiséget kell adagolnunk, és a kapott vashoz minél hamarabb formába kell öntönnünk. A magnézium hatóereje ugyanis idővel csökken. Elektropozitív jellege miatt a vashoz bekerülő magnézium könnyen oxidálódik nemcsak a levegő oxigénjével, hanem a vashoz található oxidokkal is. Ezenkívül fennáll a magnézium elpárolgásának a veszélye is, mivel a folyékony fém hőmérséklete 1500 °C és a magnézium forráspontja 1110 °C. Ezen okok miatt a magnézium módosító hatása időben változik. A gyakorlatban öntési idő alatt értjük a módosítástól a formába öntésig eltelt időszakot. Ez rendszerint 5–30 perc közé tehető a műszaki és technológiai feltételektől függően. A módosító hatás időbeni változása könnyen mérhető a megszilárdult fém mechanikai jellemzőin és a fémkristályok alakján. A szakirodalom a teljes indukált felületi feszültség csökkenését „lecsengés”-ként ismeri. A lecsengést siettetni a folyékony vasban lévő szilícium, kén, foszfor stb.



1. ábra

*A grafit alakjának változása a magnézium-adagolás hatására*

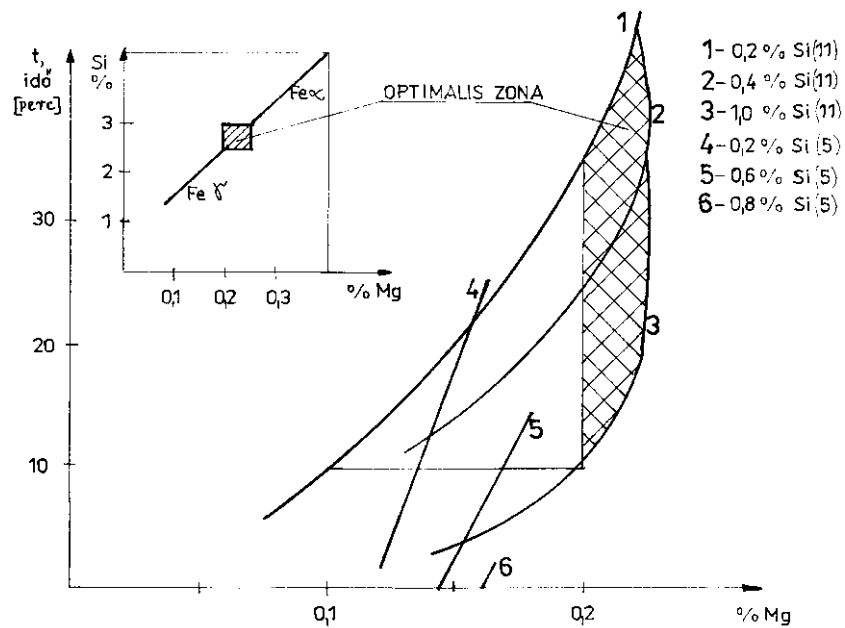
A ferroötvözetben található magnézium hatóerejének ismerete nagyon fontos az öntési idő és a lecsengés egybehangolásáért. A szükséges magnéziumdózist csak ipari méretű mennyiségeken lehet meghatározni; mindig a termelési feltételeknek megfelelően kell kiszűrni a párolgási és oxidálási veszteségeket. Így, egy 500 kg-os öntetnél a grafit alakjának változása a magnéziumötvözet adagolásával az 1. ábrán feltüntetett kísérleti eredmények szerint alakul. Az elővas 0,6% szilíciumot, 0,03% ként és 0,036% foszfort tartalmazott. Az ábrán az összmagnézium-tartalom található és a mikroszövet vizsgálatára a mintákat a módosítás után 5 percre öntöttük. A kevesebb magnéziumot tartalmazó ferroötvözetből többet kell adagolni – a magnézium-vesztés is nagyobb – ahhoz, hogy megfelelő gömbösítő hatást érjünk el.



2. ábra

*A lecsengési idő, az olvadék szilíciumtartalma és a magnéziumadagolás közti összefüggés*

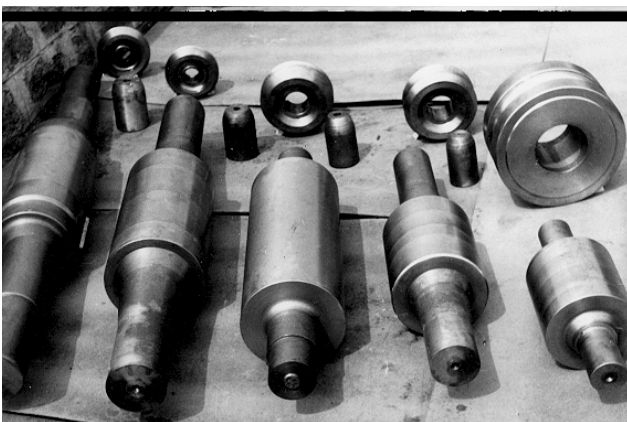
A 2. ábra a lecsengési idő és az olvadék szilíciumtartalma közti összefüggést mutatja különböző mennyiségű és minőségű magnéziumötvözet adagolásánál. A fürdő szilíciumtartalmának a növekedése a gömbgrafit gyorsabb szétesését eredményezi. Ugyancsak rövidebb lecsengési időhöz vezet a kisebb magnéziumtartalmú ötvözet és ugyanolyan magnézium-tartalomnál a kisebb adagolási mennyiség. Ha a műszaki körülmények miatt nagyobb öntési időre, vagy a minőség biztosításáért későbbi lecsengésre van szükségünk, kisebb szilíciumtartalommal és/vagy nagyobb magnéziumadagolással kell dolgoznunk. A magnéziumötvözet részarányát azonban a végsőig nem lehet növelni épp a módosítás után keletkezett folytvasszilíciumtartalmának növekedése miatt, valamint a grafit flotálásának veszélye miatt. Ahhoz, hogy a keletkezett gömbgrafitos vas szilárdsági jellemzői megfelelő szintet érjenek el, a végső szilíciumtartalom nem haladhatja meg a 3%-ot. Nagyobb szilíciumtartalom esetén rendszerint a próbapálcák nyúlása kezd csökkenni, mely nyúlást a szakítószilárdság meghatározásánál mérünk meg. A szilíciumtartalom további növekedésének hatására a szakítószilárdság csökken. A helyzetet bonyolítja, hogy nemcsak a magnéziumötvözetrel bevitt szilíciumnövekedéssel kell számolnunk. A gömbgrafitos vas gyártásánál módosítására mindig ferroszilíciumot is kell alkalmazni a gömbösítő anyag mellé. Ez azért szükséges, mert a magnézium hatására az  $\alpha$ -vasból (tércentrált köbös), melyet ferrit néven ismerünk,  $\gamma$ -vas (lapcentrál köbös) keletkezik, mely a törékenyebb perlitet és cementitet tartalmazza. A gömbgrafitos vasra jellemző szívósság eléréséért a magnéziummal való gömbösítés után a fémfürdőbe olyan anyagot is kell adagolni, mely a cementitet perlitte, a perlitet vagy annak egy részét ferritté alakítja vissza. Ez egyben felületi feszültségcsökkentő anyag és csak pontos adagolásban szabad alkalmazni, mely a kívánt vastípusnak megfelelően 0,4–2,4% között változik. Az utómódosítást a jelenlegi technika színvonalának megfelelően ferroszilíciummal végzik, mely a fürdő szilíciumtartalmának újabb növekedéséhez vezet. Ezért a gömbösítéshez használt elővasnál minél kisebb szilíciumtartalommal kellene dolgoznunk. Szükség esetén a vas szilíciumtartalmát finomítással csökkentenünk kell. Az eljárás gazdaságosságát ezen kezelési technikák összehangolása határozza meg. A ferroszilícium adagolásának változtatásával elérhetjük a vastípusnak megfelelő szilárdsági paramétereket, illetve a kívánt ferrit/perlit arányt.



3. ábra.

*A lecsengési idő a magnéziumadagolás függvényében az optimális technológiai adatokkal*

A gömbösítésre használt magnéziumötvözet módosító hatása függ a magnéziumtartalomtól kívül a gyártási technológiától és a raktározási időtől is. A gyártás és a tárolás ideje alatt is a fémes magnéziumot a levegő oxigénje könnyen oxidálja. Az eddig szabványosított módszerekkel a módosító anyag összmagnéziumtartalma határozható meg. Így a termelési gyakorlatban olyan helyzetek adódnak, hogy egy 12% magnéziumot tartalmazó ferroötvözet hatása egy 8%-os tartalomnak megfelelő gömbösítő hatással rendelkezik. Ezért a módosító anyag magnéziumtartalmát igazoló minőségi bizonylat alapján nem határozható meg pontosan a gömbösítési technológia. Általában 1,6–4,6% FeSiMg-ot adagolnak a fémfűdőhöz. A gömbösítő anyagból mindig a minimálisan szükséges mennyiséget kell használni, mert túladagolása nagyon sok veszéllyel jár. Nemcsak a minőséget rontja, hanem adott esetben lehetetlenné teszi a szükséges vastípus elnyerését. A magnéziumötvözet reális gömbösítő hatását csak ipari mennyiségeknél lehet meghatározni, melyhez 300–500 kg folytvvas szükséges. A 4. ábra gömbgrafitos vasból készült öntvényeket mutat be.



a



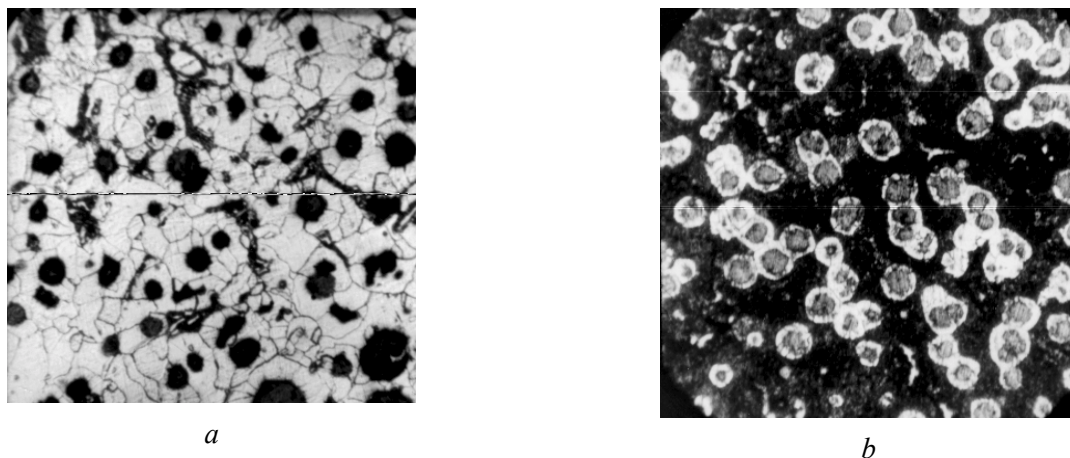
b

4. ábra

*Gömbgrafitos vasból készült öntvények*

*a – hengerek, tárcsák; b – bütykös tengely, kerékagy, karter*

Az optimális dózist 0,1% pontossággal kell megállapítani, mely megannyi vasvesztéget eredményez. Ezen kívül több óra termelés kiesést is jelent. Az eljárás gazdaságtalanná válhat különösen akkor, ha gömbgrafitos vasat csak nagyobb időközönként gyártanak, mert az optimális dózist mindig újra meg kell állapítani.



5. ábra  
A gömbgrafitos vas alapszövege  
a – 90% ferrit; b – 90% perlit

Célunk az aktív magnézium mennyiségének meghatározása volt egy adott FeSiMg esetében és a gömbösítéshez szükséges dózis megállapításához szükséges kísérleti anyagvesztések csökkentése.

Az eljárás a fém magnézium vízben való oldékonyságán alapszik, és a keletkezett bázikus oldat sósavval való semlegesítésén. A kemény ferroötvözetet agátmozsárban porítottuk és átszittaltuk a 0,069 mm lyuknagyságú szitán. Desztillált víz hozzáadásával a következő reakció játszódik le:



Desztillált vízben a többi jelenlévő elem, mint a vas, szilícium, alumínium nem oldódik. A ferroötvözetben jelenlévő oxidált magnézium is reakcióba léphet a vízzel:



Kísérleteink azt igazolják, hogy normál hőmérsékleten és 5 perc keverési idő alatt a MgO vízzel való reakciója kevésbé játszódik le, mint az 1. reakció. Ilyen rövid idő alatt a granulált anyagból a fém magnézium sem tud mind hidroxiddá alakulni, csakis a felületi rétegekből.

A reakcióból keletkezett magnéziumhidroxidot 0,1 n sósavval való titrálással határoztuk meg fenolftalein jelenlétében a következő reakció szerint:

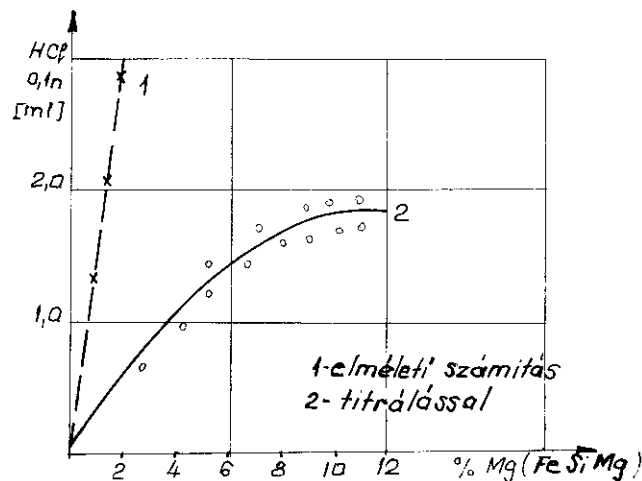


Onnan is észrevehető, hogy az (1) reakció nem teljes, hogy a titrálás után 10 percre az oldat színe újból vörösré vált vissza. A titrálásból kapott eredményt kiinduló információként használtuk fel a gyakorlati magnéziumdózis meghatározásához, lényegesen lerövidítve a kísérleti időt, esetenként kizárva a szükséges folytvasszükségeket. A titrálásból és a gömbösítési kísérletekből kapott adatokat az 1. táblázat tartalmazza.

#### 1. Táblázat

A gömbösítéshez használt magnéziumötvözet jellemzői

Elnevezés	Összmagnézium-tartalom (%)	0,1 n sósavfogyasztás 0,2 g próbára (ml)	Gömbösítő hatás	A gömbösítéshez szükséges dózis (%)
FeSiMg5	4-6	0,9-1,0	gyenge	3,5-4,5
FeSiMg11	10-12	1,3-1,4	jó	2,2-3
FeSiMgCe	10	1,6-1,9	nagyon jó	1,6-2
FeSiMgBa	10	1,6-1,9	nagyon jó	1,6-2



6. ábra

A sósavfogyasztás a ferroötvözet magnéziumtartalma függvényében

A 6. ábrán látható, hogy a titrálási görbe egy nem teljesen végbement reakcióra utal, és jóval eltér az elméleti számítástól.

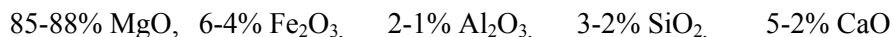
A ferroötvözet gömbösítő hatásának a fenti módon való hozzávetőleges meghatározása több előnnyel jár:

1. A meghatározás 15 perc alatt elvégezhető és gyors információként szolgál a gömbösítési technológia meghatározásához.

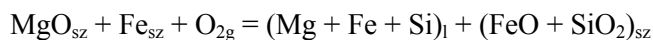
2. Lényegesen csökkenti az optimális dózis meghatározásához szükséges termelésekiesést és a villamosenergia fogyasztást.

3. Csökkenti a kísérleti vasfogyasztást.

A szakirodalomban eddig nem találtunk adatot a fémes magnézium és a magnéziumoxid vízzel való reaktivitásának kimutatásáról, sem a gömbösítéshez szükséges hatáskülönbségről. A magnéziumgyártást a stratégiai ipar monopolizálja. Az oxidált magnézium nagyobb része a gyártási eljárásból is adódhat. A magnéziumtartalmú ferroötvözetet magnezitből, ritkábban dolomitból nyerik. A kalcinált magnezit az alábbi anyagokat tartalmazza:



A magnéziumoxid redukálását rendszerint elektromos kohóban, meleg levegő befúvásával végzik, redukáló anyagként használhatnak fémes alumíniumot, kokszt és kvarchomokot ( $\text{C} + \text{Al} + \text{SiO}_2$ ) vagy fémes alumíniumot és ferroszilíciumot ( $\text{Al} + \text{FeSi}$ ). Ez utóbbi eljárást gyakrabban alkalmazzák, mert biztonságosabb, ugyanakkor drágább is. A reakcióból fémes magnézium, vas és szilíciumelegy keletkezik, az oxigén pedig a salakkal  $\text{SiO}_2$  formájában eltávozik:



Ha a reakció nem teljes vagy túl nagy az olvasztási hőmérséklet, a keletkezett ferroötvözet MgO-ot is tartalmaz. A magnéziumoxid meghatározása jelenleg nem tartozik a gyártási eljárás ellenőrző módszerei közé.

A gyártási és gömbösítési eljárás további tanulmányozása szükséges, valamint analitikai módszer kidolgozása a fémes magnézium és a MgO meghatározására.

Következésképpen a magnézium tartalmú porított ferroötvözet hatóerejét csak hozzávetőleg lehet értékelni a leírt volumetriás titrálási módszerrel. A titrálásnál kapott sósavfogyasztás egyenesen arányos az ötvözet aktív magnéziumtartalmával. Az így kapott információ így is lényegesen lerövidíti a gömbösítési technológia meghatározásához szükséges kísérletek számát és egyben csökkenti a kísérletekhez szükséges anyagmennyiséget és időt.