

На правах рукописи



Булдыгин Сергей Владимирович

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ
РАСТВОРЕНИЯ МАГНИЯ
В ЧУГУНАХ И МОДИФИКАТОРАХ ЧУГУНА

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск
2011

Работа выполнена на кафедре физической химии Южно-Уральского государственного университета

Научный руководитель – доктор химических наук
Александр Александрович Лыкасов.

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Александр Георгиевич Тюрин
кандидат технических наук
Александр Александрович Алексеенко

Ведущая организация – ООО «Челябинский тракторный завод – Уралтрак»

Защита состоится **«15» июня 2011 г.**, в 14⁰⁰, на заседании специализированного диссертационного совета Д 212.298.04 при ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет»

Отзывы на реферат (один экземпляр, заверенный печатью) просим направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ, ученый совет. тел., факс (351) 267-91-23

Автореферат разослан «___» мая 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.298.04
профессор, доктор технических наук



А.В. Рошин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В 2008 году исполнилось 60 лет с того момента, как впервые было публично сообщено о получении высокопрочного чугуна с шаровидным графитом. В настоящее время чугун – наиболее распространенный литейный конструкционный материал. В структуре мирового выпуска литых изделий 75 % составляют чугунные отливки. В мировой литейной практике более 50 % отливок выполняются из чугуна с шаровидным графитом (ЧШГ), который по механическим свойствам находится на уровне углеродистых и низколегированных сталей, а по литейным и ряду специальных свойств значительно их превосходит.

В процессе производства ЧШГ в качестве сфероидизаторов широко применяют элементарный магний, магнийсодержащие модификаторы и лигатуры. В этом отношении для теории и практики литейного производства представляет интерес информация о равновесных параметрах растворения (растворимость и термодинамическая активность) магния в чугунах.

Знание условий растворения магния позволит более полно анализировать процессы, протекающие при сфероидизирующем модифицировании чугуна, выработать рекомендации по оптимизации составов модификаторов с целью увеличения усвоения магния чугуном и устранения пироэффекта, оптимизировать технологии производства модификаторов.

Не изучены реакции взаимодействия магния с растворенными в чугуне кислородом и азотом. Магний может расходоваться на раскисление и деазотацию чугуна, вследствие чего его концентрация снизится до значений, которые могут оказаться недостаточными для получения графита шаровидной формы. Определив равновесные концентрации кислорода и азота с магнием в расплавах чугунов, станет возможным корректировать количество вносимого магния с целью предотвращения брака конечной продукции.

В литейном производстве широко применяют изготавливаемые на основе ферросилиция «легкие» и «тяжелые» никель, медьникель и железоникельмагниевого лигатуры. «Легкие» модификаторы широко применяются для внутриформенного и ковшевого модифицирования чугунов, их составы оптимизированы и, видимо, дальнейшей корректировке подвергаться не будут. Высокая стоимость никельмагниевого и низкое усвоение магния из медьмагниевого лигатур требуют разработки новых составов сфероидизирующих модификаторов на основе никеля и меди. Немецкая фирма SKW Gisserei-Technic GmbH, например, выпускает две марки магниевых лигатур, содержащих в своем составе кроме никеля 18...32 мас. % Si и 15...17,5 мас. % Mg. ОАО «НИИМ» изготавливает ферросилиций с медью и магнием, концентрация кремния в котором составляет 35...55 мас. % Si. Составы вышеупомянутых лигатур получены эмпирическим путем. В тоже время использование информации об активности магния в расплавах систем Ni–Si–Mg–Fe и Cu–Si–Mg–Fe позволило бы существенно сократить количество лабораторных и промышленных экспериментов при разработке новых составов сфероидизирующих модификаторов чугуна. Поэтому определе-

ние термодинамических характеристик растворения магния в его сплавах с Ni, Cu, и Si, а также в указанных выше более сложных четырехкомпонентных сплавах является актуальной задачей.

При производстве отливок с перлитной структурой металлической основы в чугун дополнительно вводят олово. Как показывает производственная практика, чистое металлическое олово неудовлетворительно усваивается жидким чугуном. Более полного усвоения олова удастся достичь, если чугун легировать оловосодержащими лигатурами. Олово можно было бы вводить в чугун в составе магниевых модификаторов. Однако отсутствие информации о термодинамике взаимодействия олова с магнием затрудняет разработку составов сфероидизирующих модификаторов с добавками олова.

Цели и задачи работы

- 1) определить параметры взаимодействия магния с элементами чугуна и энергии взаимообмена элементов;
- 2) определить растворимость и активность магния в расплавах состава ЧШГ промышленных марок. Рассчитать равновесное давление пара магния над расплавами чугунов;
- 3) изучить равновесие реакций взаимодействия магния с кислородом и азотом в жидких чугунах;
- 4) определить термодинамические характеристики образования сплавов магния с кремнием, никелем, медью и оловом;
- 5) рассчитать активность и давление пара магния над расплавами систем Ni–Cu–Mg, Ni–Si–Mg–Fe и Cu–Si–Mg–Fe;
- 6) разработать рекомендации по выбору составов сфероидизирующих модификаторов, изготавливаемых на основе систем Ni–Cu–Mg, Ni–Si–Mg–Fe и Cu–Si–Mg–Fe.

Научная новизна

1. Впервые определена растворимость магния в жидких чугунах состава ЧШГ промышленных марок при температурах 1200...1600⁰С.
2. Впервые оценены значения давления пара магния над расплавами чугунов.
3. Установлены значения параметров взаимодействия ε_N^{Mg} и ε_O^{Mg} и исследовано равновесие реакций взаимодействия магния с азотом и кислородом в жидких чугунах.
4. Определены термодинамические функции образования бинарных сплавов магния с кремнием, никелем, оловом и медью. Уточнено строение диаграмм состояния бинарных металлических систем. Рассчитано давление пара магния над его жидкими сплавами с Si, Ni, Sn и Cu.
5. Впервые рассчитаны координаты линий изоактивностей магния в расплавах систем Ni–Si–Mg–Fe и Cu–Si–Mg–Fe.

Практическая значимость. Основные научные положения диссертации являются теоретической основой для разработки новых составов и совершенство-

вания технологических процессов производства модификаторов. Определены составы систем Cu–Ni–Mg, Fe–Cu–Si–Mg и Fe–Ni–Si–Mg, на основе которых могут быть разработаны новые сфероидизирующие модификаторы и лигатуры. Показано, что никельсодержащие модификаторы составов системы Fe–Ni–Si–Mg могут быть заменены более дешевыми медьсодержащими, что позволит существенно снизить затраты на производство чугунного литья. Рекомендации использованы на ОАО «АВТОВАЗ» при выборе лигатуры для производства отливок «Вал коленчатый». С использованием предложенных лигатур получены отливки с необходимой структурой и требуемым уровнем механических свойств.

Предлагаемые методики анализа физико-химических процессов и систем и программное обеспечение могут быть использованы для подготовки специалистов в области физической химии металлов и сплавов.

На защиту выносятся: 1) результаты определения растворимости и активности магния в расплавах состава ЧШГ промышленных марок, бинарных сплавах магния с никелем, медью, оловом и кремнием и жидких сплавах Ni–Cu–Mg, Fe–Mn–Si–Mg и Fe–Cu–Si–Mg, результаты расчета равновесного давления пара магния над расплавами чугунов и исследованных металлических систем, 2) термодинамические характеристики образования сплавов магния с Ni, Cu, Sn и Si, 3) значения параметров взаимодействия $\varepsilon_N^{\text{Mg}}$ и $\varepsilon_O^{\text{Mg}}$ и результаты исследования реакций взаимодействия магния с кислородом и азотом в жидких чугунах, 4) рекомендации по выбору составов сфероидизирующих модификаторов.

Публикации и апробация работы. По теме диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 4 работы в изданиях, рекомендованных ВАК. Основные результаты работы доложены и обсуждены на международной научно-технической конференции «Литье и металлургия 2010. Беларусь» (г. Минск, 2010 г.), на IX Российском семинаре «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов» (г. Курган, 2008 г.), на X Российском семинаре «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов» (г. Курган, 2010 г.), на IX съезде литейщиков России (г. Уфа, 2009 г.), на международной научно-технической конференции посвященной 55-летию кафедры «Машины и технология литейного производства» БНТУ «Литейное производство и металлургия. 2009. Беларусь» (г. Минск, 2009 г.), на XVII международной конференции по химической термодинамике в России RCCT 2009 (г. Казань, 2009 г.).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, библиографического списка из 81 наименования и 7 приложений, изложенных на 145 страницах машинописного текста, содержит 72 рисунка и 35 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, ее научная новизна и практическая значимость, определены цели и задачи исследования.

Первая глава посвящена анализу имеющихся в литературе данных по теме работы, показана существенная ограниченность и неполнота сведений по вопросу сфероидизирующего модифицирования чугунов. Хотя применение магния для обработки чугунов в настоящее время широко распространено, отсутствует информация о его активности и растворимости в чугунах, которые являются важнейшими параметрами при разработке технологического процесса модифицирования чугунов. Недостаточно исследован вопрос о взаимодействии магния с примесными элементами чугуна. Термодинамические параметры образования расплавов четырехкомпонентных систем Fe–Ni–Si–Mg и Fe–Cu–Si–Mg не определены, а сведения о термодинамике образования бинарных сплавов магния с никелем, кремнием, медью и оловом нуждаются в дополнительном исследовании, поскольку получены для узкого интервала температур. В этой же главе изложены используемые в работе методики расчета.

Во второй главе представлены результаты расчета растворимости и активности магния в чугунах.

Растворимость магния при условии равновесия с чистым жидким магнием рассчитывали по формуле:

$$RT \ln x_i = - \sum_{i=1}^{l-1} x_i Q_{il} - \sum_{i=l+1}^k x_i Q_{li} + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i x_j Q_{ij}, \quad (1)$$

где x_i – мольная доля компонента i , Q_{ij} – энергия взаимообмена компонента i с компонентом j , T – температура (К).

Трансцендентное уравнение (1) решали численным методом по разработанной программе.

Растворимость магния при давлении его пара, равном одной атмосфере, определяли из соотношения:

$$P_{Mg} = a_{Mg} \cdot P_{Mg}^0. \quad (2)$$

Учитывая, что $P_{Mg} = 1$, а $a_{Mg} = x_{Mg} \cdot \gamma_{Mg}$ мольную долю магния в расплаве рассчитывали по формуле:

$$x_{Mg} = \frac{1}{\gamma_{Mg} \cdot P_{Mg}^0}, \quad (3)$$

где коэффициент активности магния γ_{Mg} оценивали с помощью формулы теории регулярных растворов

$$RT \ln \gamma_l = \sum_{i=1}^{l-1} x_i Q_{il} + \sum_{i=l+1}^k x_i Q_{li} - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i x_j Q_{ij}, \quad (4)$$

а давление пара над чистым жидким магнием P_{Mg}^0 определили из соотношения:

$$\lg P_{Mg}^0 = -\frac{6\,920}{T} + 5,032. \quad (5)$$

Таблица 1
Составы исследованных сплавов

№ сплава	Содержание элементов, масс. %							Марка чугуна*
	C	Si	Mn	S	Cr	Cu	Ni	
1	3,55	2,4	0,4	0,02	0,1	—	—	ВЧ 35...ВЧ-50
2	3,4	2,75	0,55	0,02	0,15	0,3	0,4	ВЧ-60
3	3,4	2,75	0,55	0,01	0,15	0,6	0,6	ВЧ-80
4	3,4	3,4	0,55	0,01	0,15	0,6	0,8	ВЧ-100

Таблица 2

Растворимость магния
в исследованных расплавах

№ сплава	Т, °С	Растворимость магния, масс. %	
		В равновесии с чистым жидким магнием	При $P_{Mg} = 1 \text{ атм}$
1	1200	2,101	0,822
	1300	1,928	0,369
	1400	1,792	0,187
	1500	1,682	0,103
	1600	1,592	0,061
2	1200	2,177	0,846
	1300	2,002	0,380
	1400	1,865	0,193
	1500	1,754	0,106
	1600	1,663	0,063
3	1200	2,300	0,884
	1300	2,102	0,393
	1400	1,948	0,199
	1500	1,824	0,110
	1600	1,723	0,065
4	1200	2,579	0,968
	1300	2,307	0,424
	1400	2,101	0,211
	1500	1,940	0,116
	1600	1,811	0,068

давлении пара магния над расплавами чугунов. Эти данные могут оказаться полезными при оптимизации процесса модифицирования чугунов магнийсодержащими сплавами. Остаточная концентрация магния в высокопрочных чугунах с шаровидной формой графита обычно поддерживается на уровне 0,02...0,07 мас. %. В этом случае представляет интерес информация о давлении пара магния при этих его содержаниях. Рассчитаны равновесные давления пара магния над

В расчетах принимали средние значения рекомендованных содержаний компонентов чугуна для отливок толщиной ≤ 50 мм (табл. 1). Результаты расчета растворимости магния в расплавах состава ЧШГ марок ВЧ 35... ВЧ 100 при температурах 1200... 1600°С представлены в табл. 2. Литейные чугуны марок ВЧ 35 ... ВЧ 100 несущественно различаются по химическому составу. Для них получены практически одинаковые значения растворимости и поэтому в табл. 1 и 2 они объединены в одну группу.

Из данных табл. 2 следует, что растворимость магния в равновесии с чистым жидким магнием и коэффициент активности магния при его постоянной концентрации в жидком чугуне слабо изменяются с температурой. В то же время растворимость магния при давлении его пара, равном одной атмосфере, существенно зависит от температуры, уменьшаясь более чем на порядок с повышением температуры от 1200 до 1600°С.

Для практики литейного производства большое значение имеет информация о равновесном

* Чугун / Справочник // Под ред. А.Д. Шермана, А.А. Жукова. – 1991, – 576 с.

расплавами состава ЧШГ при его содержаниях 0,02...0,07 мас. % в температурном интервале 1200... 1600⁰С. Получены практически одинаковые значения давления пара магния над расплавами чугунов различных марок. На рис. 1 представлены результаты расчета для расплава состава чугуна марки ВЧ 60.

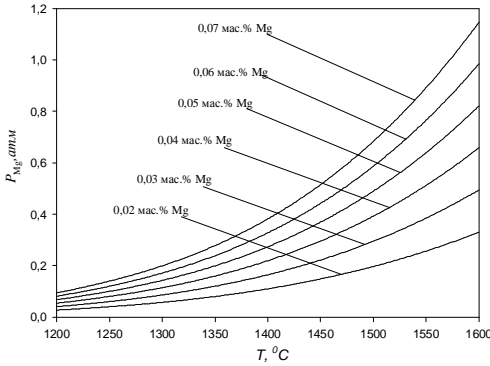


Рис. 1. Зависимость давления пара магния над расплавом состава ЧШГ марки ВЧ 60

С увеличением температуры при постоянном содержании магния в расплаве наблюдается повышение давления его пара, причем, над расплавами состава ЧШГ с более высокими прочностными характеристиками значения давления пара магния при одинаковых его содержаниях оказываются более низкими. Данные расчетов позволяют скорректировать температуру обработки расплава в зависимости от необходимых остаточных концентраций магния.

В третьей главе определены параметры взаимодействия магния с азотом и кислородом, а также исследовано равновесие реакций взаимодействия магния с азотом и кислородом в расплавах состава ЧШГ.

Для определения параметров взаимодействия магния с азотом и кислородом в расплаве железа допустили, что предложенное Б.П. Бурылевым для металлических расплавок соотношение

$$\varepsilon_i^j = \frac{Q_{i-j} - Q_{Fe-j} - Q_{Fe-i}}{RT} \quad (6)$$

справедливо и для растворов кислорода и азота в железе. Было принято, что

$$\gamma_{[O,N]} = AP_{(O_2,N_2)}^k, \quad (7)$$

где A и k – некоторые постоянные, P_{O_2} и P_{N_2} – равновесные давления кислорода и азота в системе жидкий металл – твердый оксид или нитрид соответствующего металла. Тогда

$$Q_{(O,N-Mg,j)} = RT \ln \gamma_{(O,N)} = RT (\ln A + k \ln P_{(O_2,N_2)}). \quad (8)$$

Так как

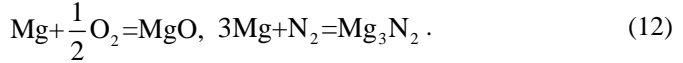
$$RT \ln P_{O_2} = -\frac{2}{n} \Delta G_{J_m O_n}^0, \quad RT \ln P_{N_2} = -\frac{2}{n} \Delta G_{J_m N_n}^0, \quad (9)$$

после подстановки значений Q в выражение (6) получили, для расчета интересующих нас параметров, следующие формулы:

$$\varepsilon_O^{Mg} = -\frac{2k(\Delta G_{MgO}^0 - \Delta G_{FeO}^0)}{RT} - \ln \gamma_{Mg(Fe)}^\infty, \quad (10)$$

$$\varepsilon_N^{\text{Mg}} = -\frac{2k\left(\frac{1}{2}\Delta G_{\text{Mg}_3\text{N}_2}^0 - \Delta G_{\text{Fe}_3\text{N}_4}^0\right)}{RT} - \ln\gamma_{\text{Mg(Fe)}}^\infty. \quad (11)$$

Здесь ΔG^0 – изменение изобарно-изотермического потенциала при образовании оксида или нитрида по реакциям:



Для определения параметров взаимодействия $\varepsilon_{\text{O}}^{\text{Mg}}$ и $\varepsilon_{\text{N}}^{\text{Mg}}$ строили зависимости ($\varepsilon_{\text{O}}^j + \ln\gamma_{j(\text{Fe})}^\infty$) от $\frac{2}{n}\Delta G_{\text{J}_m\text{O}_n}^0 - 2\Delta G_{\text{FeO}}^0$ и ($\varepsilon_{\text{N}}^j + \ln\gamma_{j(\text{Fe})}^\infty$) от $\frac{1}{n}\Delta G_{\text{J}_m\text{N}_n}^0 - 2\Delta G_{\text{Fe}_4\text{N}}^0$.

Полученные результаты представлены на рис. 2 и 3.

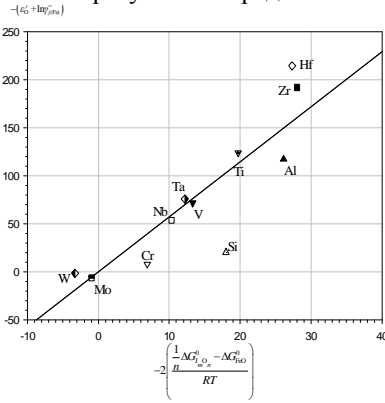


Рис. 2. Зависимость $\varepsilon_{\text{O}}^j + \ln\gamma_{j(\text{Fe})}^\infty$

$$\text{от } -2 \left(\frac{1}{n} \Delta G_{\text{J}_m\text{O}_n}^0 - \Delta G_{\text{FeO}}^0 \right) / RT.$$

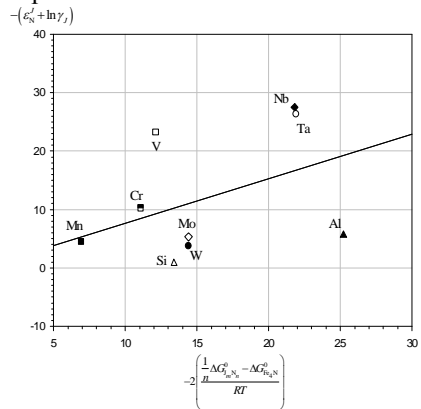


Рис. 3. Зависимость $\varepsilon_{\text{N}}^j + \ln\gamma_{j(\text{Fe})}^\infty$

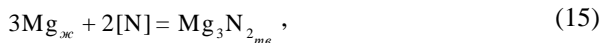
$$\text{от } -2 \left(\frac{1}{n} \Delta G_{\text{J}_m\text{N}_n}^0 - \Delta G_{\text{Fe}_4\text{N}}^0 \right) / RT.$$

Используя полученные зависимости (рис. 2 и 3), по известным значениям ΔG^0 образования оксида и нитрида магния, а также с использованием известного значения $\gamma_{\text{Mg(Fe)}}^\infty$ рассчитали параметры взаимодействия магния с азотом и кислородом: $\varepsilon_{\text{O}}^{\text{Mg}} = -177$, $\varepsilon_{\text{N}}^{\text{Mg}} = -13,97$ или $e_{\text{O}}^{\text{Mg}} = -1,77$, $e_{\text{N}}^{\text{Mg}} = -0,15$.

Концентрацию кислорода и азота в расплавах высокопрочных чугунов, равновесную с растворенным магнием, рассчитывали из закона действующих масс следующих реакций:



$$\Delta G_{13}^0 = -492\,511 + 110,58T(\text{Дж}), \quad (14)$$



$$\Delta G_{15}^0 = -502\,532 + 183,18T \text{ (Дж)}, \quad (16)$$

Коэффициенты активности кислорода и азота определяли из соотношения

$$\lg f_{[O,N]} = \sum_{j=2}^k e_{O,N}^j [j, \text{мас. \%}]. \quad (17)$$

В связи с тем, что не представляется возможным определить температурные зависимости параметров взаимодействия кислорода с основными элементами чугуна, для оценки растворимости кислорода в высокопрочных чугунах использовали их значения при 1600 °С. Расчеты, результаты которых представлены на рис. 4, выполнены для температуры 1450 °С.

Как видно (рис. 4), кривые раскислительной способности магния имеют минимум концентрации кислорода при содержании магния 0,25 мас. %.

lg[O,мас. %]

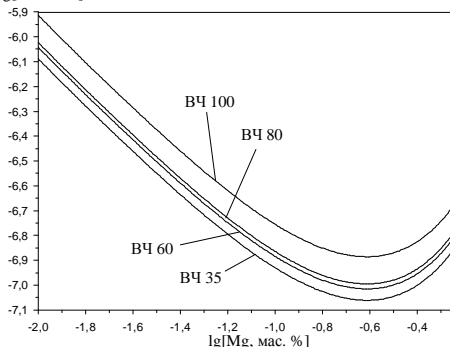


Рис. 4. Зависимость логарифма растворимости кислорода от концентрации магния в расплавах состава ЧШГ

С использованием литературных данных и полученной температурной зависимости параметра взаимодействия азота с магнием, выражающей соотношением

$$e_{N(T)}^{Mg} = -\frac{170,56}{T} + 0,039, \quad (18)$$

рассчитано произведение [Mg, масс. %]·[N, масс. %], при концентрациях магния, характерных для чугунов с шаровидной и вермикулярной формой графита, при различных температурах. Результаты расчета представлены на рис. 5. Видно, что логарифм произведения [Mg, мас. %]·[N, мас. %] находится в прямопропорциональной зависимости

от обратной температуры, уменьшаясь с понижением температуры чугуна.

На рис. 6 в приведены результаты расчета равновесной с нитридом магния концентрации и растворимости азота от температуры для расплава состава ЧШГ марки ВЧ 60.

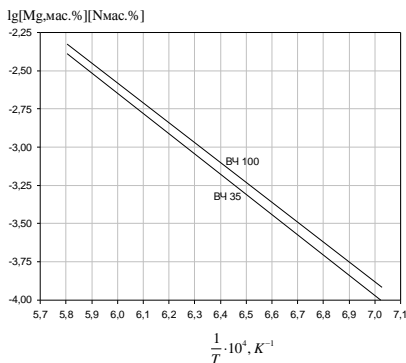


Рис. 5. Зависимость $\lg([Mg] \cdot [N])$ от обратной температуры

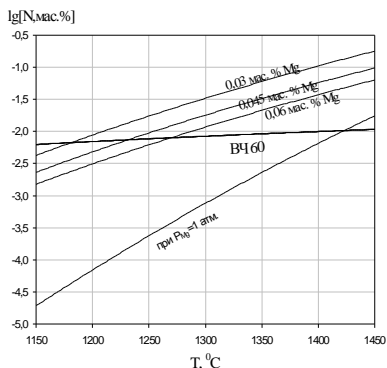


Рис. 6. Температурная зависимость логарифма растворимости и равновесной концентрации азота в расплаве состава ЧШГ марки ВЧ 60

Расчет показывает, что при содержании магния в расплаве высокопрочного чугуна 0,045 мас. % его нитрид становится устойчивым при температурах ниже 1230⁰С.

Содержание азота в чугунах обычно составляет 0,005...0,013 мас. %. Равновесная с нитридом магния концентрация азота, согласно расчетам, при температуре затвердевания чугуна составляет 0,002 мас. %. Если концентрация азота в чугуне близка к верхнему пределу его обычного содержания, то подавляющая его часть (~0,01 мас. %) свяжется с магнием, на что будет затрачено 0,026 мас. % магния. Таким образом, при сравнительно высоких содержаниях азота в чугуне существенная доля вводимого магния, согласно расчетам, будет связана в нитриде, что может привести к получению чугуна с пластинчатой или вермикулярной формой графита, вместо чугуна с шаровидным графитом. Результаты расчетов свидетельствуют о том, что содержание азота в высокопрочных чугунах должно контролироваться и поддерживаться на некотором оптимальном уровне.

В четвертой главе проведен термодинамический анализ процессов растворения магния в его бинарных сплавах с Ni, Cu, Si и Sn и расплавах систем Ni–Cu–Mg, Fe–Cu–Si–Mg и Fe–Ni–Si–Mg.

Концентрационные и температурные зависимости основных термодинамических характеристик расплавов магния с Ni, Cu, Sn и Si (табл. 3) получены методом комплексного термодинамического моделирования*.

Таблица 3

Термодинамические характеристики расплавов Mg с Ni, Cu, Sn и Si

Термодинамическая функция	Металлическая система	Значение функции при мольной доле второго компонента в расплаве
---------------------------	-----------------------	---

* – В.Н. Власов, С.В. Булдыгин, В.И. Шкуркин, Ю.А. Агеев. Комплексное моделирование фазовых равновесий и термодинамических характеристик расплавов в системе магний-никель // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. – 2009. – № 2. – С. 3-9.

		0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$-\Delta H, \frac{\kappa Дж}{\text{моль}}$	Mg-Ni	0	3,57	8,32	9,9	8,32	3,57	0
	Mg-Cu	0	2,43	7,43	10,94	10,95	5,45	0
	Mg-Sn	0	6,13	12,9	13,69	10,1	3,73	0
	Mg-Si	0	4,88	10,93	12,47	10,02	4,11	0
$\Delta S, \frac{Дж}{\text{моль} \cdot К}$	Mg-Ni	0	1,99	3,43	3,8	3,43	1,99	0
	Mg-Cu	0	2,07	2,54	1,48	0,421	0,253	0
	Mg-Sn	0	2,07	3,61	4,01	3,61	2,07	0
	Mg-Si	0	2,05	3,54	3,94	3,54	2,05	0
$-\Delta S^E, \frac{Дж}{\text{моль} \cdot К}$	Mg-Ni	0	0,71	1,65	1,97	1,65	0,71	0
	Mg-Cu	0	0,64	2,54	4,29	4,66	2,45	0
	Mg-Sn	0	0,63	1,47	1,75	1,47	0,63	0
	Mg-Si	0	0,66	1,54	1,83	1,54	0,66	0
$-\overline{\Delta H}_1, \frac{\kappa Дж}{\text{моль}}$	Mg-Ni	0	0,396	3,566	9,905	19,41	32,09	39,62
	Mg-Cu	0	-0,107	0,547	5,703	19,39	45,62	64,7
	Mg-Sn	0	0,98	7,63	17,87	28,47	36,25	38,08
	Mg-Si	0	0,64	5,36	13,81	24,96	37,78	44,49

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$-\overline{\Delta H}_2, \frac{\kappa Дж}{\text{моль}}$	Mg-Ni	39,62	32,09	19,41	9,905	3,566	0,396	0
	Mg-Cu	22,81	25,26	23,49	16,18	7,331	0,982	0
	Mg-Sn	71,46	52,48	25,2	9,52	2,23	0,11	0
	Mg-Si	55,26	43,01	23,91	11,12	3,62	0,36	0
$-\overline{\Delta S}_1^E, \frac{Дж}{\text{моль} \cdot К}$	Mg-Ni	0	0,079	0,708	1,967	3,855	6,372	7,867
	Mg-Cu	0	-0,156	-0,497	1,138	7,166	20,00	29,73
	Mg-Sn	0	0,07	0,63	1,75	3,44	5,68	7,01
	Mg-Si	0	0,07	0,66	1,83	3,58	5,92	7,31
$-\overline{\Delta S}_2^E, \frac{Дж}{\text{моль} \cdot К}$	Mg-Ni	7,867	6,372	3,855	1,967	0,708	0,079	0
	Mg-Cu	4,552	7,766	9,633	7,433	3,582	0,499	0
	Mg-Sn	7,01	5,68	3,44	1,75	0,63	0,07	0
	Mg-Si	7,31	5,92	3,58	1,83	0,66	0,07	0

Здесь $\Delta H, \overline{\Delta H}_1, \overline{\Delta H}_2$ – интегральная энтальпия образования растворов и парциальные энтальпии компонентов, $\Delta S, \Delta S^E$ – интегральная и избыточная энтропии раствора, $\overline{\Delta S}_1^E, \overline{\Delta S}_2^E$ – парциальные избыточные энтропии компонентов расплавов.

С помощью данных табл. 4 оценили активность магния в указанных бинарных расплавах при различных температурах по уравнению

$$RT \ln a_{\text{Mg}} = \overline{\Delta H}_{\text{Mg}} - T \overline{\Delta S}_{\text{Mg}}^E + RT \ln x_{\text{Mg}} \quad (19)$$

С использованием соотношения (2), рассчитали равновесное давление пара магния над его бинарными сплавами с никелем, медью, оловом и кремнием при

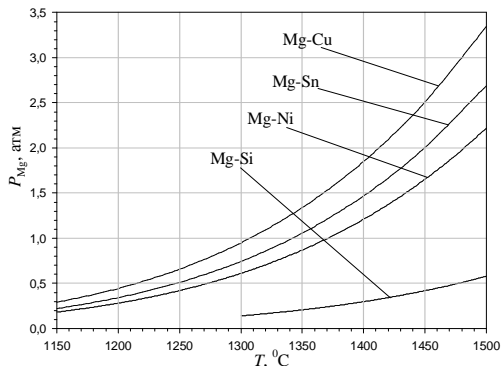


Рис. 7. Равновесное давление пара магния над его бинарными сплавами при содержании магния 18 масс. %

тур.

На ОАО «Автоваз» для сфероидизирующего модифицирования при производстве отливок «Вал коленчатый» обычно используют никельмагнийцирковую лигатуру с содержанием магния 14–18 мас. %. С целью снижения затрат на производство отливок в ряде опытных плавков здесь опробовали медьмагниевою лигатуру. Содержание магния в медьмагниевою лигатуре, также как и в никельмагниевою, составляет 14–18 масс. %. Перед выпуском чугуна из печи лигатуру помещали единой порцией на дно ковша. После заливки чугуна в ковш наблюдалось интенсивное кипение чугуна, сопровождающееся пироэффектом. В связи с тем, что значительная часть магния сгорала на воздухе для получения требуемого его содержания в чугуне навеску медьмагниевою лигатуры, по сравнению с никельмагниевою, пришлось увеличить в 1,8 раза.

Внешнее давление над находящейся на дне ковша лигатурой определяется соотношением:

$$P_{\text{вн.}} = P_{\text{атм}} + P_{\text{ст}}, \quad (20)$$

где

$$P_{\text{ст}} = \rho \cdot h \cdot 10^{-4} (\text{атм}). \quad (21)$$

При высоте столба h , равной одному метру, и $\rho = 6700 \text{ кг/м}^3$ внешнее давление равно 1,67 атм. Давление пара магния над медьмагниевою лигатурой, по результатам расчета, при 1470°C равно 2,82 атм, т.е. значительно выше внешнего давления над лигатурой, что и приводит к ее кипению. Кипение лигатуры должно прекратиться, когда равновесное давление пара магния в лигатуре станет равным внешнему. При этом, как показывают расчеты, концентрация магния в лигатуре должна уменьшится с 18 до 11,26 масс. %. В этом случае

$$\frac{[\text{Mg, \%}]_{\text{Ni, лиг.}}}{[\text{Mg, \%}]_{\text{Cu, лиг.}}} = \frac{18}{11,26} = 1,60. \quad (22)$$

Расчет показывает, что для получения одинаковой концентрации магния в чугуна медьмагниевого лигатуры требуется в 1,6 раза больше, чем никельмагниевого, что хорошо согласуется с данными опытно-промышленных испытаний. Таким образом, для проведения сфероидизирующего модифицирования чугуна медьмагниевого лигатурой в условиях литейного производства ОАО «Автоваз» целесообразно использовать лигатуру с содержанием магния 10–12 масс. %.

Оценку активности магния в расплавах систем Cu–Ni–Mg, Fe–Si–Cu–Mg и Fe–Si–Ni–Mg выполнили с использованием модельного уравнения вида:

$$\begin{aligned} \ln a_s = \ln x_s + \frac{1}{RT} \cdot \left(\sum_{i=1}^{s-1} x_i \left[(A_{is}^{(0)} - T \cdot B_{is}^{(0)}) + (x_i - 2 \cdot x_i) \cdot (A_{is}^{(1)} - T \cdot B_{is}^{(1)}) \right] + \right. \\ \left. + \sum_{i=1}^{s-1} x_i \left[(A_{is}^{(0)} - T \cdot B_{is}^{(0)}) + (x_i - 2 \cdot x_i) \cdot (A_{is}^{(1)} - T \cdot B_{is}^{(1)}) \right] + \right. \\ \left. + \sum_{i=s+1}^{k-1} x_i \left[(A_{si}^{(0)} - T \cdot B_{si}^{(0)}) + (x_i - 2 \cdot x_i) \cdot (A_{si}^{(1)} - T \cdot B_{si}^{(1)}) \right] - \right. \\ \left. - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=1+i}^k x_i x_j \left[(A_{ij}^{(0)} - T \cdot B_{ij}^{(0)}) + (x_i - x_j) \cdot (A_{ij}^{(1)} - T \cdot B_{ij}^{(1)}) \right] \right). \quad (23) \end{aligned}$$

Здесь «*s*» – порядковый номер исследуемого компонента расплава, *k* – общее число компонентов в расплаве, *x_i* – атомные доли компонентов, *R* – универсальная газовая постоянная, *A_{ij}⁽⁰⁾*, *A_{ij}⁽¹⁾* – энтальпийные и *B_{ij}⁽⁰⁾*, *B_{ij}⁽¹⁾* – энтропийные параметры модели.

Равновесное давление пара магния над расплавами системы Cu–Ni–Mg рассчитано по описанной выше методике с использованием уравнения (23). Результаты приведены на рис. 8.

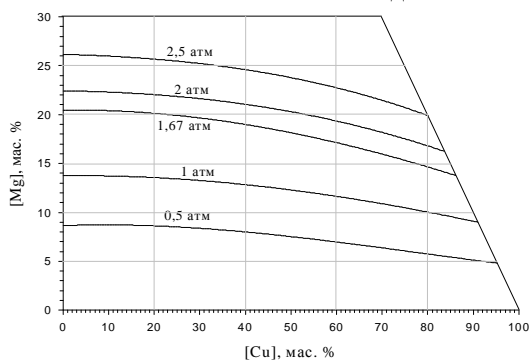


Рис. 8. Изобары пара магния над расплавами системы Ni–Cu–Mg при температуре 1450 °C.

Результаты приведены на рис. 8.

Введение в чугун лигатур, составы которых отвечают точкам, расположенным на рис. 8 ниже изобары 1,67 атм, не будет приводить к кипению лигатуры потерям магния. Для сфероидизирующей обработки чугунов при температуре 1450 °C могут быть использованы никельмедьмагниевого лигатуры с содержанием меди менее 50 масс. % при концентрации магния 18 масс. %.

С использованием соотношений (2) и (23), выполнен расчет активности и давления пара магния над расплавами систем Ni–Si–Mg–Fe и Cu–Si–Mg–Fe при постоянных содержаниях магния 6, 10, 14 и 18 масс. % и температурах 1350 и 1450 °C, характерных соот-

ветственно для ваграночных чугунов и чугунов, выплавляемых в дуговых или индукционных печах. Результаты расчетов представлены на рис. 9.

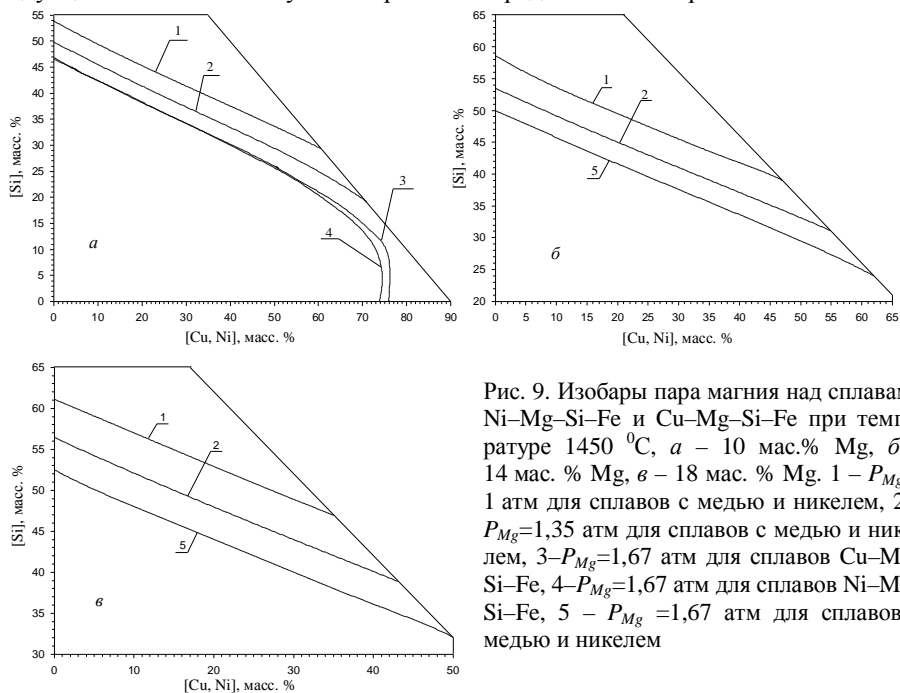


Рис. 9. Изобары пара магния над сплавами Ni–Mg–Si–Fe и Cu–Mg–Si–Fe при температуре 1450 °С, а – 10 мас.% Mg, б – 14 мас. % Mg, в – 18 мас. % Mg. 1 – $P_{Mg} = 1$ атм для сплавов с медью и никелем, 2 – $P_{Mg}=1,35$ атм для сплавов с медью и никелем, 3 – $P_{Mg}=1,67$ атм для сплавов Cu–Mg–Si–Fe, 4 – $P_{Mg}=1,67$ атм для сплавов Ni–Mg–Si–Fe, 5 – $P_{Mg} = 1,67$ атм для сплавов с медью и никелем

Сравнение показывает, что изобары пара магния над сплавами обеих металлических систем имеют одни и те же или близкие координаты. Это обстоятельство представляет определенный интерес для производственной практики, т.к. позволяет дорогие никельсодержащие лигатуры заменить на более дешевые медьсодержащие. Согласно данным рис. 9, одна из выпускаемых фирмой SKW лигатур с содержанием кремния 28–32 мас. % может применяться для модифицирования чугунов при температуре до 1450°С, т.к. давление пара магния над ней при этой температуре не превышает 1,67 атм. Вторая лигатура с содержанием кремния 18–20 мас. %, видимо, может быть использована только для обработки ваграночных чугунов, поскольку давление пара магния в ней опускается до значения 1,67 атм при снижении температуры чугуна до 1350°С. Медьсодержащие лигатуры, изготавливаемые ОАО «НИИМ», могут применяться при температурах чугуна 1450°С и более низких. В табл. 4 представлены составы лигатур и соответствующие им расчетные давления пара магния.

Таблица 4

Равновесное давление пара магния над используемыми в литейном производстве лигатурами

№	Состав лигатур, мас. %					$P_{Mg}^{расч.}$, атм	
	Cu	Ni	Si	Mg	Fe	1350°С	1450°С

1	82–86	—	—	14–18	—	0,98–1,34	1,89–2,5
2		82–86	—	14–18	—	0,59–0,88	1,15–1,65
3	—	47–51	28–32	15–17,5	ост	0,96–1,1	1,67–1,9
4	—	48–52	18–20	15–17,5	ост	1,68–1,75	2,6–2,9
5	7–10	—	50–55	14–16	ост	0,65–0,7	1,15–1,35
6	≤35	—	34–45	9–11	ост	0,41–0,76	0,73–1,4

Для модифицирования чугунов в открытом ковше путем дачи лигатуры единой порцией на дно ковша могут быть использованы все «тяжелые» лигатуры, равновесное давление пара магния над расплавами которых при температуре их растворения в чугуне не превышает внешнее давление, создаваемое столбом жидкого чугуна и воздушной атмосферой. Внешнее давление легко посчитать по формулам (20) и (21), а равновесное давление пара магния – по формуле (23). Если, например, высота столба жидкого чугуна составляет 1 метр, то внешнее давление над растворяющейся на дне ковша лигатурой составляет 1,67 атм. Эти лигатуры содержат в своем составе 0,4...0,6 мас. % Се или 0,8...1,2 мас. % РЗМ цериевой группы.

Температура чугуна перед его выпуском из печи обычно поддерживается в пределах 1500...1580⁰С. В процессе выпуска чугуна и заполнения ковша температура чугуна снижается до 1450...1490⁰С. При этих температурах и происходит растворение лигатур в чугуне.

Никельжелезо и медьжелезوماгниевого лигатуры с кремнием также могут быть использованы для ковшевого модифицирования чугунов. При этом лучше использовать лигатуры, изготовленные на основе сплавов системы Cu–Si–Mg–Fe вследствие их более низкой стоимости. Эти лигатуры легче чугуна, поэтому модифицирование нужно производить «сэндвич»-процессом и при этом необходимо использовать лигатуры таких составов, давление пара магния над расплавами которых также не превышает внешнее давление. Таким образом, при выборе состава лигатуры для ковшевого модифицирования чугуна нужно учитывать температуру модифицирования и размеры ковша.

Как видно из табл. 4 практически все используемые в литейном производстве лигатуры могут применяться для ковшевого модифицирования чугунов при температуре 1350⁰С и глубине ковша 1 метр. Медьмагниевого лигатура не может быть использована для модифицирования чугунов при температуре 1450⁰С и глубине ковша 1 метр. Для получения удовлетворительных результатов по усвоению магния из медьмагниевого лигатуры нужно либо снижать температуру чугуна, либо производить модифицирование в более глубоких ковшах. Никель и медьжелезوماгниевого лигатуры с кремнием могут быть использованы и для внутрiformенного модифицирования чугунов. Изготавливаемые на основе ферросилиция сфероидизирующие модификаторы обычно содержат в своем составе 44...48 мас. % кремния. В настоящее время на отечественных машиностроительных и литейных заводах широко используют модификаторы с 5...7 мас. % магния. Температура заливаемого в литейные формы чугуна на разных заводах колеблется в пределах 1390...1465⁰С. На большинстве заводов она составляет 1440...1460⁰С. Расчет показывает, что равновесное давление пара магния над железокремниймагниевого модификаторами указанного состава составляет

1,0...1,35 атм. Видимо, и над используемыми для внутрiformенного модифицирования никель и медьжелезoмагнeвыми лигатурами с кремнием равновесное давление пара магния при температуре ~1450⁰C также должно быть равным 1,0...1,35 атм. Составы этих лигатур отвечают точкам на рис. 9 а, б и в, расположенным между изобарами, соответствующими равновесному давлению пара магния 1,0 и 1,35 атм.

Для проверки применимости методики расчета составов сфероидизаторов чугуна, учитывающей основное к ним требование, заключающееся в том, что для сфероидизирующей обработки могут применяться только те модификаторы и лигатуры, равновесное давление пара магния над которыми при температуре жидкого чугуна не превышает внешнее давление, определены составы «тяжелой» Ni–Cu–Mg–PЗМ и «полутяжелой» Si–Cu–Mg–PЗМ лигатур для их использования при производстве отливок «Вал коленчатый» в условиях литейного производства ОАО «АВТОВАЗ». Согласно расчету «тяжелая» лигатура должна содержать в своем составе 15–17 мас. % Mg, 40–45 мас. % Ni, Cu – остальное, а «полутяжелая» 12–15 мас. % Mg, 30–35 мас. % Si, Cu – остальное. Составы опытных партий Ni–Cu–Mg–PЗМ (32,5 кг) и Si–Cu–Mg–PЗМ (35,5 кг) лигатур, изготовленных ОАО «НИИМ», представлены в табл. 5.

Таблица 5

Химический состав Ni–Cu–Mg–PЗМ и Si–Cu–Mg–PЗМ лигатур

Лигатура	Химический состав, мас. %						
	Ni	Cu	Al	Ca	Si	Mg	PЗМ
Ni–Cu–Mg–PЗМ	38,6	ост.	0,91	1,09	–	16,3	1,11
Si–Cu–Mg–PЗМ	–	ост.	1,02	1,02	33,6	13,0	1,20

В процессе испытаний было проведено 6 экспериментов – по 3 на каждой лигатуре. В каждом эксперименте в соответствии с технологической схемой «заливка сверху» исследовано по две отливки, одна из которых исследовалась в литом состоянии, а вторая – после нормализации при температуре 900⁰C.

В результате выполненных испытаний установлено:

1. Сфероидизирующая обработка расплава чугуна исходного состава лигатурой Ni–Cu–Mg–PЗМ в соответствии с технологической схемой «заливка сверху» при ковшевом расходе 0,95 % позволяет получать ВЧ в отливках деталей с показателями механических свойств и микроструктуры, соответствующими маркам ВЧ 70 в литом состоянии и ВЧ 80 после операции нормализации.

2. Сфероидизирующая обработка расплава чугуна исходного состава лигатурой Si–Cu–Mg–PЗМ в соответствии с технологической схемой «заливка сверху» при ковшевом расходе 1,27 % позволяет получать ВЧ в отливках деталей с показателями механических свойств и микроструктуры, соответствующими маркам ВЧ 80 в литом состоянии и ВЧ 100 после операции нормализации.

Применение обеих лигатур позволило получить отливки «Вал коленчатый» с требуемым уровнем механических свойств и необходимой структурой чугуна.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Определены энергии обмена магния с медью, никелем, марганцем, хромом и кремнием. Установлено, что медь, никель и кремний уменьшают, а марганец и хром увеличивают коэффициент активности магния в расплавах состава чугунов с шаровидным графитом (ЧШГ).

2. Рассчитана растворимость магния в чугунах марок ВЧ 35...ВЧ 100. В зависимости от состава чугуна в равновесии с чистым жидким магнием его растворимость при температуре 1200⁰С составляет 2,1...2,6 мас. %. С ростом температуры она незначительно уменьшается и при 1600⁰С достигает значений 1,6...1,8 мас. %. При давлении пара магния 1 атм и температуре 1200⁰С в расплавах чугунов исследованных составов растворяется 0,82...0,97 мас. % магния. С повышением температуры растворимость магния при постоянном давлении его пара уменьшается. При температуре 1600⁰С и $P_{Mg}=1$ атм она составляет 0,06...0,07 мас. %.

3. Рассчитаны активности магния в расплавах модифицированных чугунов марок ВЧ 35...ВЧ 100, содержащих 0,02...0,07 мас. % магния, при температурах 1200...1600⁰С. При температуре заливки чугуна в литейные формы (~1450⁰С) давление пара магния в зависимости от его содержания составляет 0,16...0,54 атм. Высокое давление пара магния является основной причиной его потерь при выдержке чугуна в ковше после модифицирования.

4. Определены значения параметров взаимодействия $\varepsilon_O^{Mg} = -177$ и $\varepsilon_N^{Mg} = -14,0$ в жидком железе и исследовано равновесие реакций взаимодействия магния с азотом и кислородом в жидких чугунах. Установлены зависимости концентраций магния и азота в чугунах от температуры. Показано, что в расплавах чугунов возможно образование нитрида магния.

5. Методом комплексного термодинамического моделирования определены термодинамические функции образования бинарных расплавов магния с никелем, медью, оловом и кремнием. Рассчитаны активности магния в этих расплавах и показано, что в ряду Si, Ni, Sn и Cu активность магния увеличивается от кремния к меди.

6. Рассчитана активность магния в сплавах системы Ni–Cu–Mg при температуре 1450⁰С. Показано, что для модифицирования чугунов в ковше могут быть использованы лигатуры с содержанием меди менее 50 мас. % при концентрации магния 18 мас. %.

7. Рассчитаны координаты линий изоактивностей и изобар пара магния для расплавов систем Ni–Mg–Si–Fe и Cu–Mg–Si–Fe при температурах 1350 и 1450⁰С и содержаниях магния 6, 10, 14 и 18 мас. %.

8. Разработаны требования к составам лигатур на основе сплавов Ni–Mg–Si–Fe и Cu–Mg–Si–Fe для сфероидизирующей обработки чугунов. Для ковшевой сфероидизирующей обработки могут быть использованы только те лигатуры, равновесное давление пара магния над расплавами которых при температуре жидкого чугуна ниже внешнего, определяемого столбом жидкого чугуна и атмосферным давлением (при уровне расплава 1 м и атмосферном давлении 1 атм $P_{Mg}<1,67$ атм).

Область составов применяемых для внутриформенного модифицирования лигатур, изготавливаемых на основе сплавов Ni–Mg–Si–Fe и Cu–Mg–Si–Fe, располагается между изобарами пара магния 1,0 и 1,35 атм.

Рекомендации работы использованы на ОАО «АВТОВАЗ» при выборе состава лигатуры для производства отливок «Вал коленчатый».

9. В условиях ОАО «АВТОВАЗ» при производстве отливок «Вал коленчатый» проведены опытно-промышленные испытания рекомендуемых «тяжелой» Ni–Cu–Mg и «полутяжелой» Si–Cu–Mg лигатур, с добавками РЗМ,. Получены отливки с требуемым уровнем механических свойств и необходимой структурой чугуна. Это свидетельствует о достоверности методики выбора лигатур для сфероидизирующего модифицирования чугунов.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Власов, В.Н. Фазовые равновесия и термодинамические свойства фаз в системе магний–кремний / В.Н. Власов, С.В. Булдыгин, А.А. Лыкасов, Ю.А. Агеев // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. – 2011. – № 2. – С. 6–11.

2. Агеев, Ю.А. Растворимость магния и термодинамика реакций его взаимодействия с примесными элементами чугуна / Ю.А. Агеев, В.И. Шкуркин, С.В. Булдыгин // Процессы литья. – 2011. – № 1. – С. 9–17.

3. Агеев, Ю.А. Новые лигатуры и модификаторы для производства алюминиевых литейных сплавов и чугуна / Ю.А. Агеев, В.И. Шкуркин, С.В. Булдыгин, В.Н. Власов // Процессы литья. – 2011. – № 2. – С. 16–19.

4. Агеев, Ю.А. Новые лигатуры и модификаторы для производства отливок из алюминиевых литейных сплавов и чугуна / Ю.А. Агеев, В.И. Шкуркин, С.В. Булдыгин, В.Н. Власов // Литейщик России. – 2010. – № 12. – С. 15–17.

5. Агеев, Ю.А. Термодинамика растворения магния в чугунах / Ю.А. Агеев, С.В. Булдыгин, В.И. Шкуркин // Литейщик России. – 2009. – № 2. – С. 22–25.

6. Власов, В.Н. Комплексное моделирование фазовых равновесий и термодинамических характеристик расплавов в системе магний–никель / В.Н. Власов, С.В. Булдыгин, В.И. Шкуркин, Ю.А. Агеев // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. – 2009. – № 2. – С. 3–9.

7. Власов, В.Н. Активность и давление пара магния в сплавах Ni–Mg–Si–Fe и Cu–Mg–Si–Fe / В.Н. Власов, С.В. Булдыгин, Ю.А. Агеев, В.И. Шкуркин // Литье и металлургия. – 2010. – № 3. – С. 22–24.

8. Власов, В.Н. Фазовые равновесия и термодинамические свойства фаз в системе Mg–Sn / В.Н. Власов, Ю.А. Агеев, С.В. Булдыгин, А.А. Лыкасов // Труды X Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов». – Курган: Изд-во КГУ, 2010. – С. 72–74.

9. Власов, В.Н. Фазовые равновесия и термодинамические свойства фаз в системе Mg–Sn / В.Н. Власов, Ю.А. Агеев, С.В. Булдыгин // Труды X Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов». – Курган: Изд-во КГУ, 2010. – С. 74–75.

10. Агеев, Ю.А. Термодинамические характеристики компонентов и давление пара магния в его сплавах с Ni, Cu, Sn и Si / Ю.А. Агеев, В.И. Шкуркин, В.Н.

Власов, С.В. Булдыгин // Труды IX съезда литейщиков России. – Уфа: УГАТУ, – 2009. – С. 34–37.

11. Агеев, Ю.А. Растворимость магния и его взаимодействие с примесными элементами чугуна / Ю.А. Агеев, В.И. Шкуркин, С.В. Булдыгин // Литье и металлургия. – 2010. – № 1–2. – С. 289–294.

12. Власов, В.Н. Моделирование фазовых равновесий и термодинамических характеристик расплавов в системах «магний–кремний» и «магний–олово» / В.Н. Власов, С.В. Булдыгин, А.А. Лыкасов // Труды XVII международной конференции по химической термодинамике в России RCST 2009. – Казань: Изд-во ИРН «Butlerov Heritage», 2009. – С. 376.

13. Власов, В.Н. Фазовые равновесия и термодинамические характеристики фаз в системе «магний–медь» / В.Н. Власов, С.В. Булдыгин, А.А. Лыкасов, Ю.А. Агеев // Труды IX Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов». – Курган: Изд-во КГУ, 2008. – С. 33–35.

14. Власов, В.Н. Комплексное моделирование фазовых равновесий и термодинамических характеристик расплавов в системе «магний–никель» / В.Н. Власов, С.В. Булдыгин, В.И. Шкуркин, Ю.А. Агеев // Труды IX Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов». – Курган: Изд-во КГУ, 2008. – С. 35–37.

15. Агеев, Ю.А. Диаграмма состояния и физико-химические свойства сплавов системы Ni–Cu–Mg / Ю.А. Агеев, В.И. Шкуркин, В.Н. Власов, С.В. Булдыгин // Литье и металлургия. – 2009. – № 3. – С. 227–229.