

**INFLUENCE
OF THE OXIDATION DEGREE
OF MAGNESIUM MASTER ALLOYS
ON THE MECHANICAL PROPERTIES
OF NODULAR IRONS**

Dr. habil. A. Panov, RC Modifier, Russia

Ph.D. S. Ershov, Germany

1. About the problem

(Structure heredity of master alloys)

2. Influence of the master alloys oxidation on the properties of nodular irons

3. Cooperation

1. About the problem

MATERIALS FOR THE CAST IRON INOCULATION

№	composition, application, features	year	source
1	Ca 26%, Si 46...59%, Cu 20%, Ni 5...14	1949	[27]
2	Ca 10...35%, Si 40...65%, Mg 1...5, Cu 0...50%, Ni 0...30	1949	[27]
3	Ca 20...22%, Si 40...50%, Li 6...15, Mg 2...4, Cu 12...20%, Ni 13...20	1949	[27]
4	CaC ₂ Вдувается в чугун вместе с азотом, избегать образования CaO	1952	Пат. 721717 (Европа)
5	Ca ₃ N ₂ , CaCN ₂ , CaH ₂ Вдувается в чугун вместе с азотом, избегать образования CaO	1953	Пат. 153109 (Австралия)
6	Смесь SiCa, CaF ₂ , Zr Ссиликокальций вводится в количестве 1,5%, фтористый кальций - 2%, цирконий - 0,5% от веса чугуна. Фтористый кальций присаживается в качестве флюса, а цирконий - для увеличения устойчивости получения шаровидной формы графита	1953	Пат. 2662820 (USA)
7	Ca, Ca вместе с Ce, SiCa (Ca 23...25%), лигатура Ca с медью (Ca 10%) Кальция вводится в количестве 0,125...0,650%. Реакция спокойная, чугун должен быть горячим и содержать более 3% кремния и менее 0,05% серы	1955	Пат. 732312 (Европа)
8	Плавиновый шпат (CaF ₂)	1956	[27]
9	Ca 24%, Si 56%, Cu 20%	1960	[27]
...
150	Модификатор 46-50 Si, 7-11 Ba, причем остальное в основном представляет собой железо с необязательно незначительными количествами (не более 10 мас.% суммарно) Al, Ca, Mn и/или Zr и неизбежными примесями. Например, 0,5 ... 2,5 Al, 1 ... 2 Ca, и 0,5 ... 2,5 Zr	2010	Заявка на патент 2008147892 (SU)

MASTER ALLOYS FOR THE CAST IRON SPHEROIDISATION

No	composition, application, features	year	source
1	Ce металлический (Ce 92,6%, Fe 1,1%, остальное - PЗМ). Лигатуры Ce (мишметалл: Ce 45...52%, PЗМ 45...48, Fe 0,5...0,4%, Mn до 1,6%, Si, Cu, Al - до 3%)	1948	[27]
2	Mg 1...5, Ca 10...35%, Si 40...65%, Cu 0...50%, Ni 0...30	1949	[27]
3	Mg 2...4, Ca 20...22%, Si 40...50%, Li 6...15, Cu 12...20%, Ni 13...20	1949	[27]
4	Li Шаровидный графит получается при содержании лития 0,005...0,1%. Содержание серы в исходном чугуна должно быть не более 0,08%	1949	[27]
5	Mg 9% в составе ФСМг	1950	[181]
6	Mg 10...20, Ni 10...15, остальное FeSi	1951	[27]
7	Mg 10...20, Ni 10...80, C 2...5, остальное Fe	1951	[27]
8	Mg 10...25, Ni 20...30, Cu 45...70 При содержании меди более 3% шаровидная форма графита обычно не получается	1951	[27]
9	Mg 6...20, Ni 13, Cu 33, Si 26, остальное Fe	1951	[27]
10	Mg - Ca Кальций повышает степень усвоения магния, уменьшает пироэффект и склонность к отбелу	1951	[27]
...
97	Магний 14-17, церий 0,4-0,6, железо 14-16, кремний 4-7, медь - остальное.	2010	Пат. 2394929 (SU)

MIXTURES FOR THE CAST IRON SPHEROIDISATION

№	composition, application, features	year	source
1	Mg 43...73, мишметалл РЗМ остальное	1951	[27]
2	Брикеты из стружки Mg 34%, стружки чугуна 33% и дроблёного ФС75 остальное Прессование 40 т, диаметр брикета 40 мм, высота 120 мм	1951	[27]
3	Цианамид CaCN ₂ , содержащий кальция 8% и 92% лигатур магния с никелем, медью и кремнием, содержащими магния 10%. Соотношение цианамида к лигатуре 1:2...6:1	1953	Пат. 175592 (Австралия)
4	CaC ₂ вместе с Mg в соотношении 3:1	1953	Пат. 153109 (Австралия)
5	Брикеты из порошка Mg	1953	Пат. 291858 (Швейцария)
6	Смесь Mg 3...10% с MgO и жидким стеклом	1953	Пат. 2663635 (USA)
7	Брикеты из Mg, ферросилиция и окиси магния 1:4:0,6...1,3	1953	[27]
8	Измельчённые Mg 10...30%, Zr 10..30%, Si 10...45%	1954	Пат. 500910 (Канада)
9	Брикеты из Mg, ферросилиция и графита 1:4:1	1954	[27]
10	Брикеты из Mg, ферросилиция и карбида кальция 1:4:0,6...2,5	1954	[27]
...
38	Порошковая проволока, наполнитель которой содержит железо, кремний и не менее 18 мас.% магния, может дополнительно содержать 0,5÷10 мас.% в суммарном количестве РЗМ, бария, кальция, титана или алюминия.	2010	Пат. 2375461 (US)

METHODS OF PREPARATION OF MASTER ALLOY MELTS

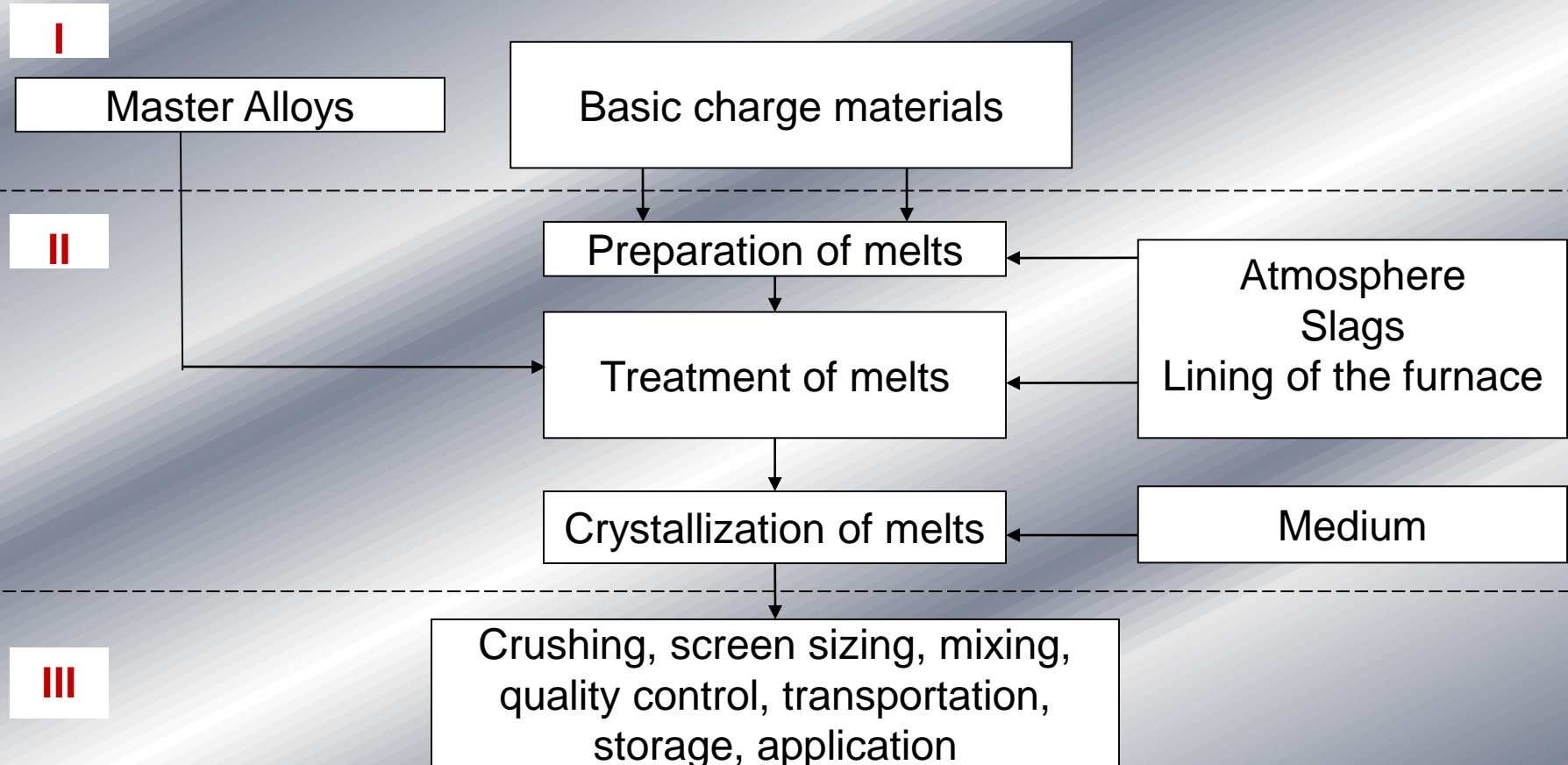
- carbon-thermal,
- metal-thermal (silicon-thermal, aluminum-silicon-thermal, aluminum-thermal)
- alloying of components,
- dissolution in the ferrosilicon melt in furnace or in mold.

METHODS OF CRYSTALLIZATION OF MASTER ALLOY MELTS

- in molds with receiving a "thick" ingot more than 10 cm thick,
- in molds with receiving a "thin" ingot from 2 to 10 cm thick,
- freezing-out with obtaining chips from 0.1 to 0.3 cm thick,
- centrifugal casting with receiving a "thin" ingot from 2 to 10 cm thick.

STRUCTURAL HEREDITY OF MASTER ALLOYS

Prof. V. Nikitin (University of Samara), Prof. A. Panov (University of Kazan)



**PROBLEM IN PRACTICE OF
MASTER ALLOYS PRODUCTION**

**industrial master alloys of one type on different
brands can have**

**MACRO AND MICRO HETEROGENEITY OF INGOTS,
AVAILABILITY OF ACCIDENTAL MICROIMPURITY
(OXIDATION)**

**AND VARIOUS STRUCTURAL HEREDITY
WHICH IS TRANSFERRED TO
MODIFIED CAST IRON MELT**

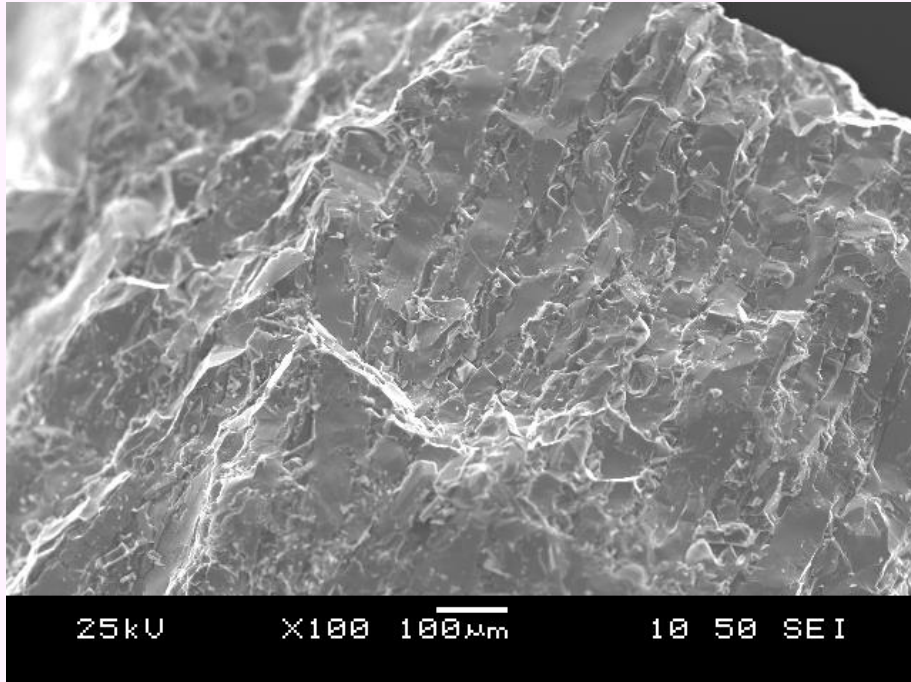
2. Influence of the master alloys oxidation on the properties of nodular cast irons

67th Indian Foundry Congress

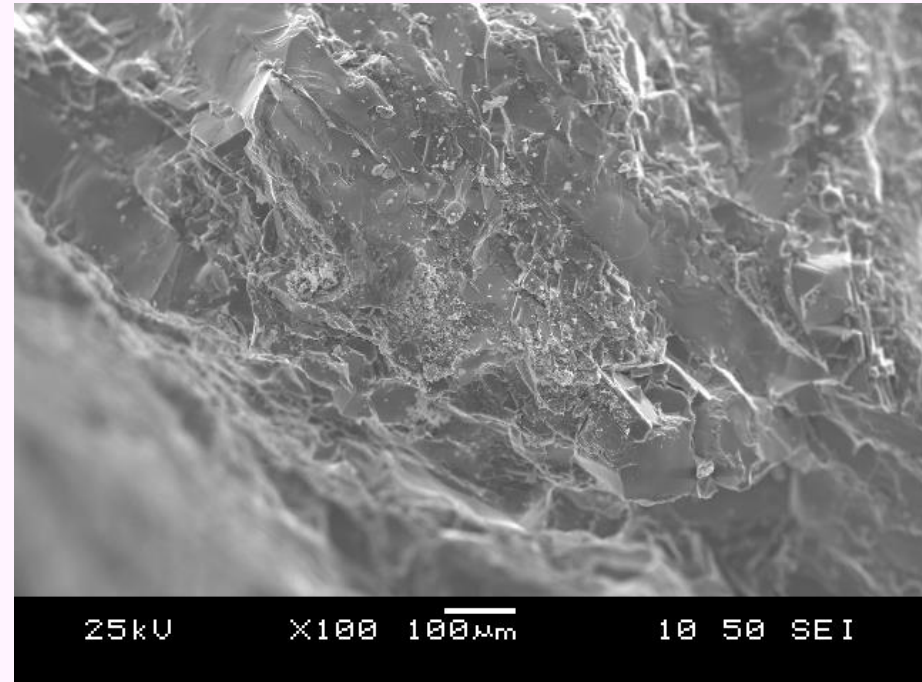
CHEMICAL COMPOSITION OF MASTER ALLOYS FeSiMg5

Master Alloy	Chemical composition , %				
	Mg	Ca	ΣRE	Si	Al
Master Alloy 1 (MA1)	5,5	0,4	0,3	47,1	0,9
Master Alloy 2 (MA2)	5,9	0,5	0,6	52,4	1,2
Master Alloy 3 (MA3)	6,1	1,0	0,9	52,8	1,2

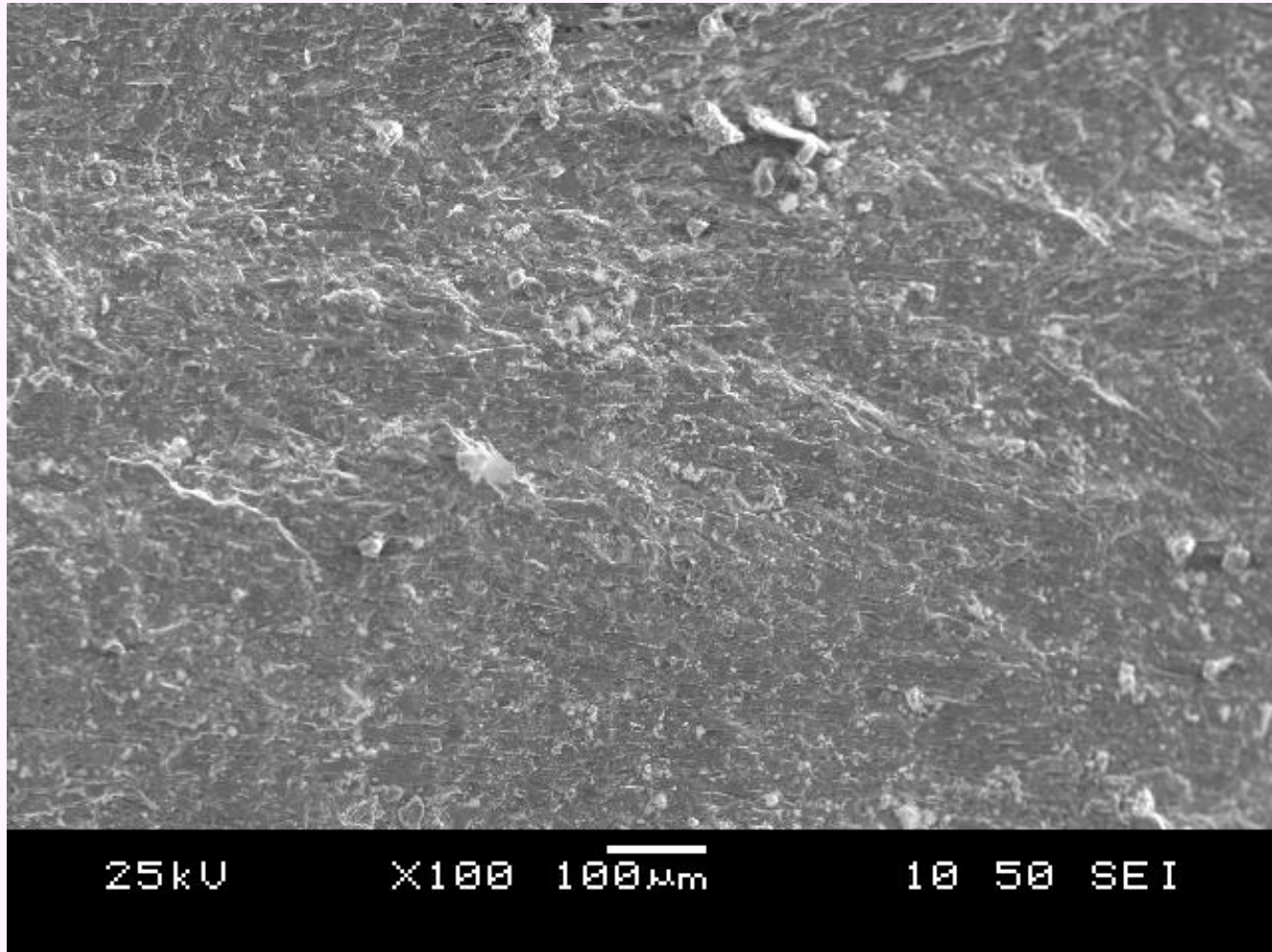
STRUCTURAL DISTINCTIONS OF MASTER ALLOYS FeSiMg5



Fracture surface of Master Alloy 1

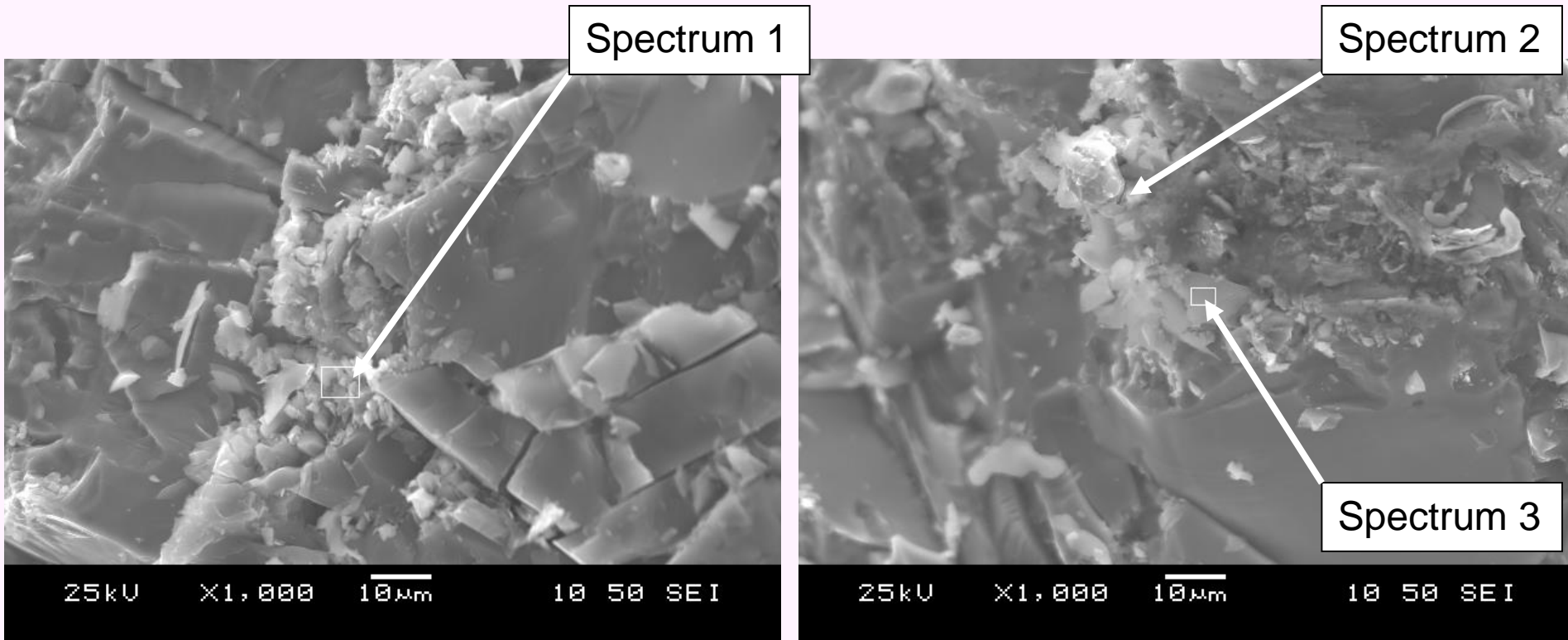


Fracture surface of Master Alloy 2



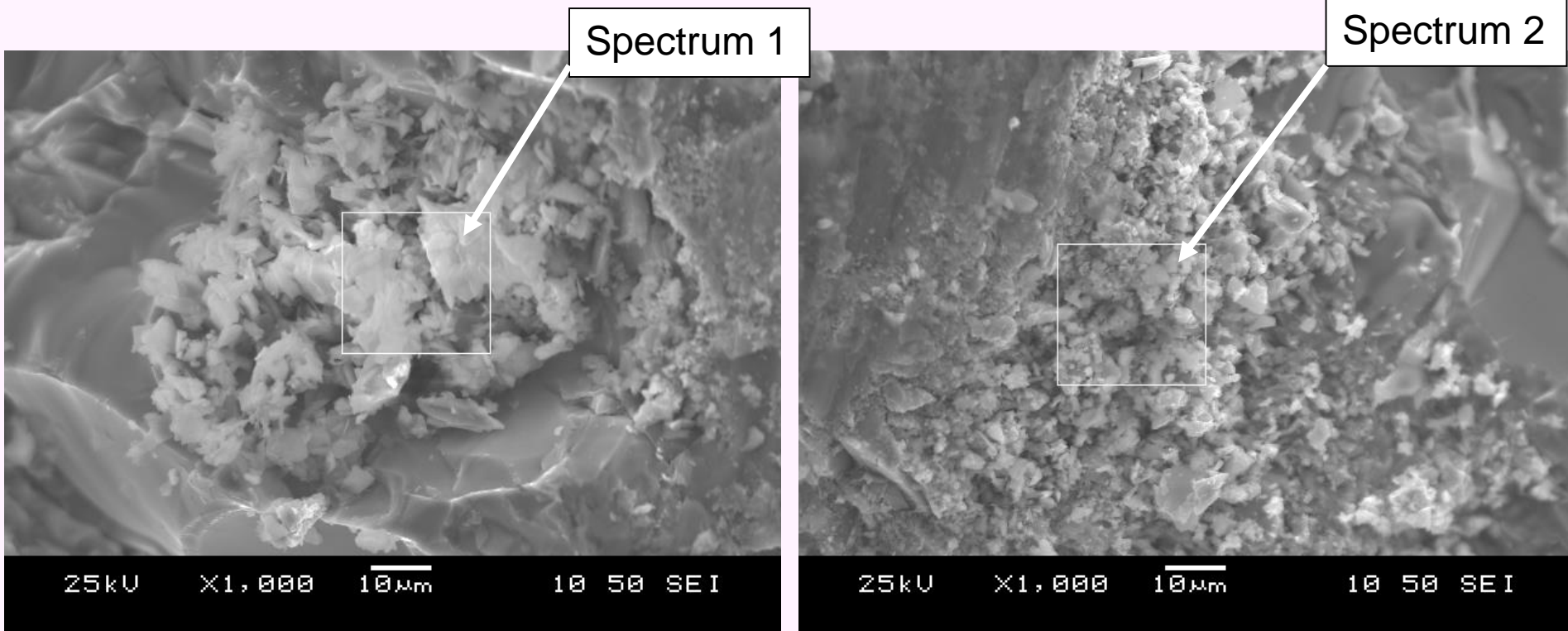
Fracture surface of Master Alloy 3

CHEMICAL COMPOSITION OF INCLUSIONS OF THE MA1



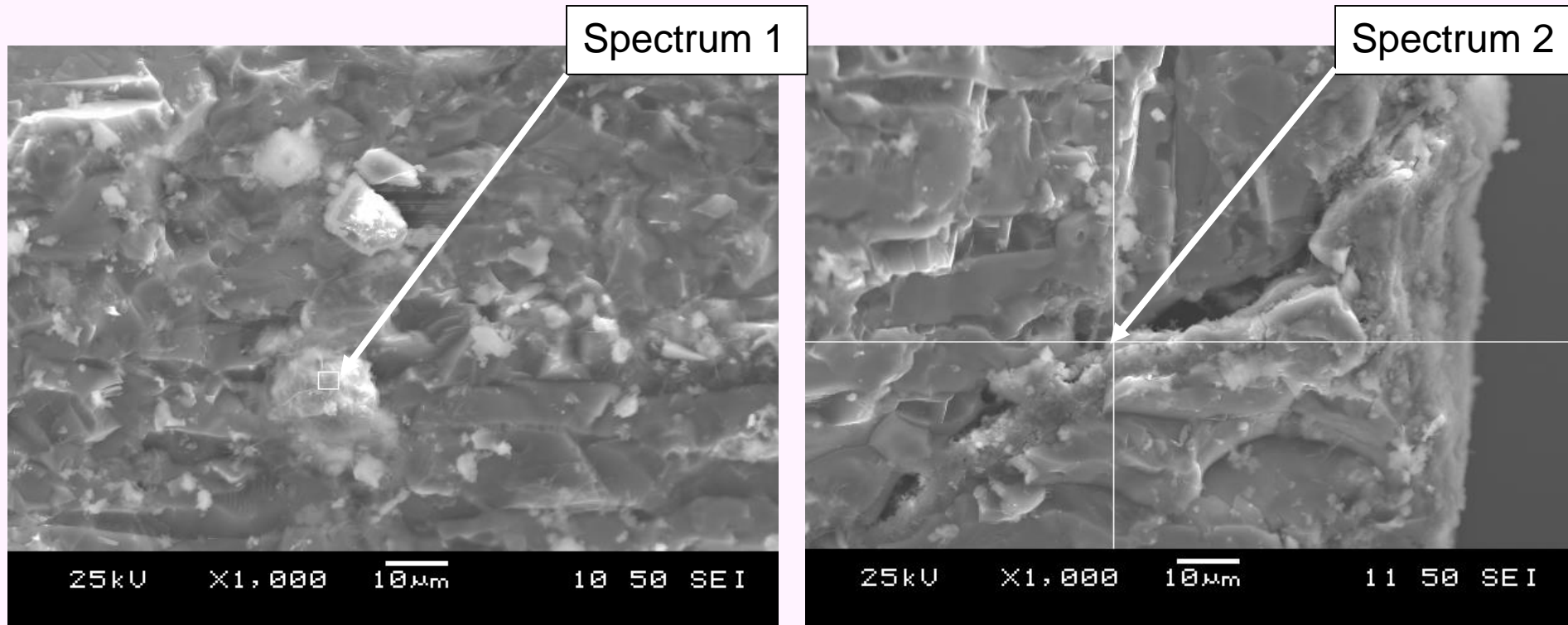
	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe	La
Spectrum 1	-	42.15	3.45	46.47	4.64	2.84	0.44
Spectrum 2	10.06	48.50	3.56	30.98	0.23	6.67	-
Spectrum 3	67.53	1.28	20.26	0.65	5.60	4.69	-

CHEMICAL COMPOSITION OF INCLUSIONS OF THE MA2



	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn	Fe
Spectrum 1	61.45	2.55	2.39	26.60	3.98	0.23	0.47		2.33
Spectrum 2	5.47		33.26	1.25	36.37			0.30	23.34

CHEMICAL COMPOSITION OF INCLUSIONS OF THE MA3



	O	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe
Spectrum 1	30.32	8.92	0.48	42.05	-	0.28	17.95
Spectrum 2	50.59	35.00	0.78	12.75	0.43	-	0.46

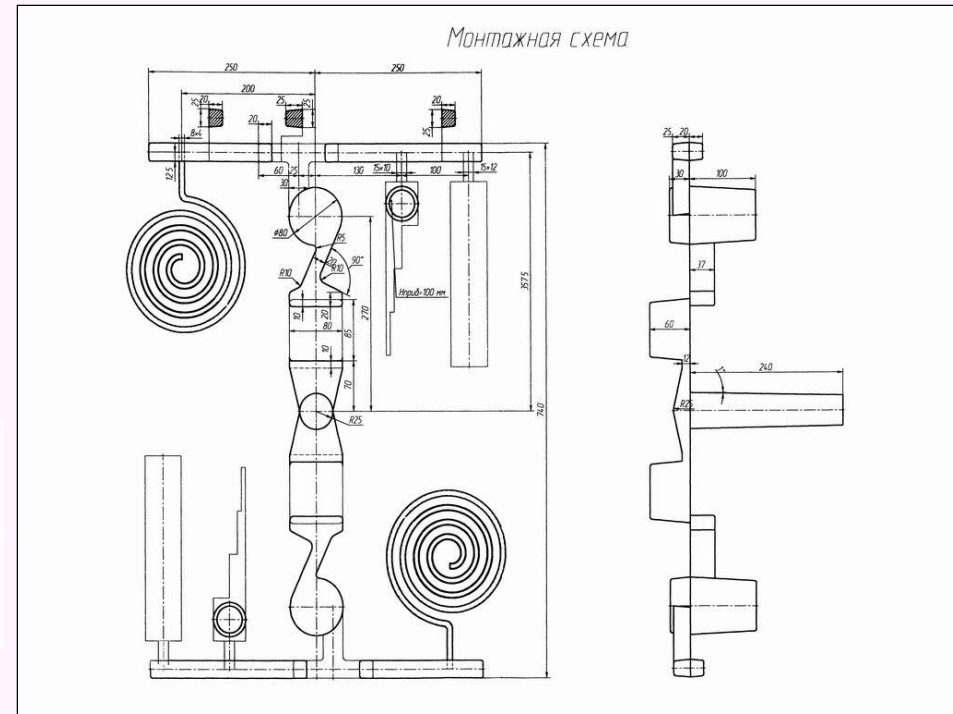
**DISTINCTIONS OF OXIDIC PHASES
OF MASTER ALLOYS FeSiMg5**

	Distribution	Size	Composition
MA1	Very rare inclusions	1-3μm	Predominantly Al₂O₃, containing up to 10% CaO and up to 2% MgO
MA2	Colonies of plate-like particles and single plates. Size of plate colonies 50 – 100 μm	Plates of 1μm thickness and 5 μm diameter	Predominantly Al₂O₃, but also in composition with MgO, KO, NaO and CaO
MA3	Evenly distributed loosened colonies of inclusions. Continuous colonies of inclusions in the microcracks of the surface of the master alloy	1-5μm	MgO, MgO·SiO₂, also in composition with Al₂O₃ and CaO

INVESTIGATION OF In-Mold PROCESS

Chemical composition of cast iron for the in-mold treatment procedure, all elements in mass-%

C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	S	P
3,7	1,9	0,4	0,03	0,02	0,1	0,015	0,05



Test variation Nr.	Master alloy in the in-mold chambers	R _m , MPa	A ₅ , %	HB.	Pearlite/Ferrite in %
1	MA1	551±4	11,7±0,4	192±2	45/55
	MA2	589±14	11,7±0,4	196±8	45/55
2	MA1	573±9	10,0±0,7	189±6	45/55
	MA3	593±20	8,0±0,7	225±6	45/55, 70/30
3	MA2	633±13	12,0±0,7	213±2	45/55
	MA3	595±20	10,0±0,7	212±10	45/55, 70/30

INVESTIGATION OF Sandwich LADLE PROCESS

Chemical composition of cast iron for Ladle treatment procedure, all elements in mass-%

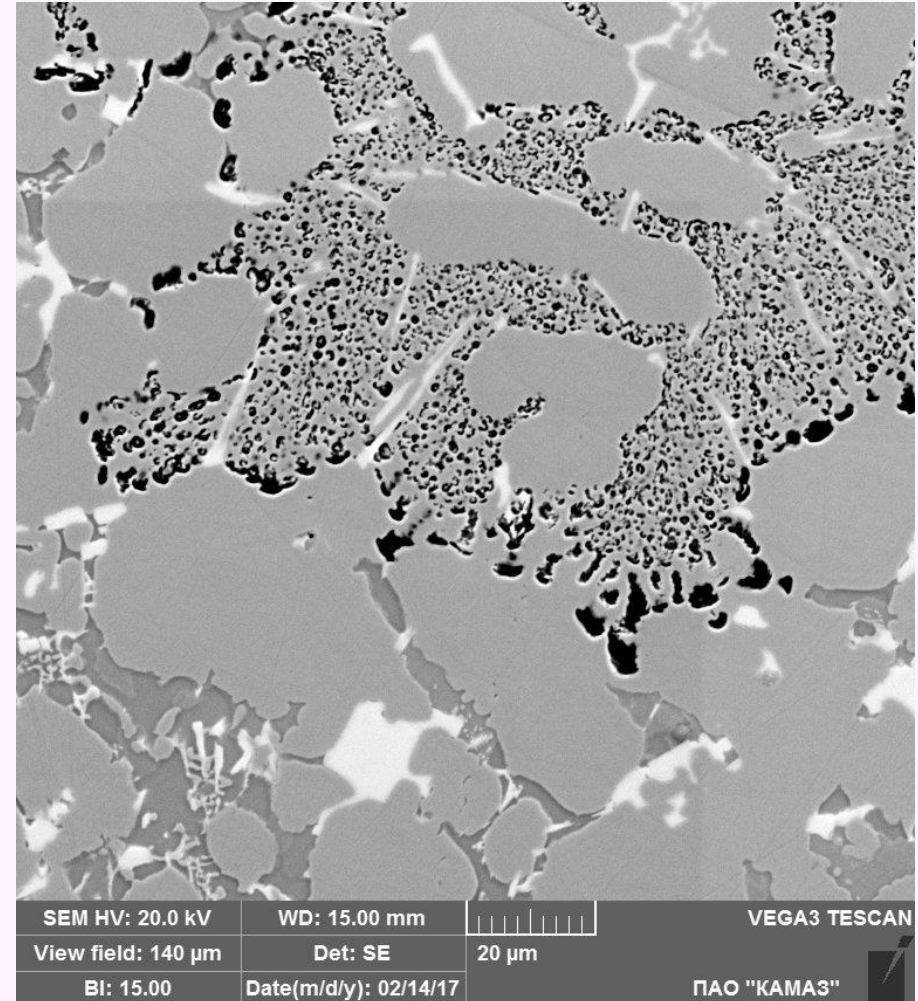
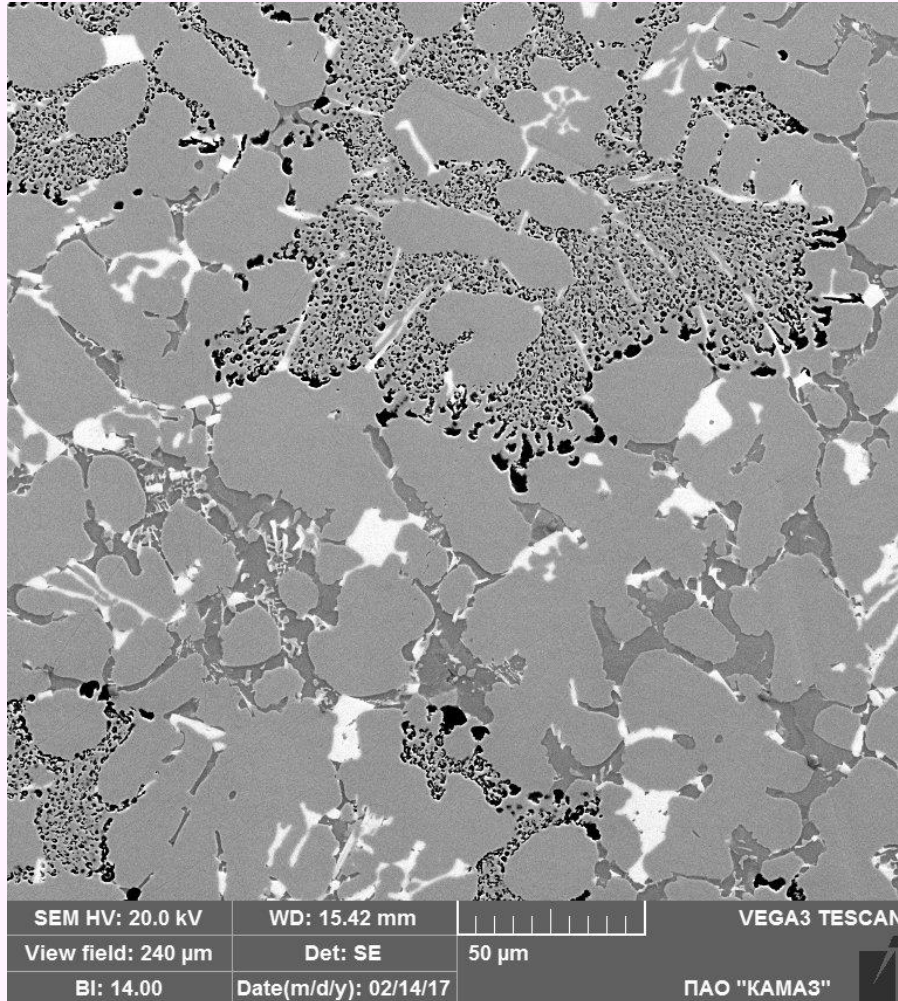
C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	S	P
3,8	1,7	0,4	0,05	0,12	0,2	0,02	0,06

R _m , MPa	A ₅ , %	HB	Percentage of Graphite Form I in %	Pearlite/Ferrite in %
MA1				
564±45	7,3±3,3	188±5,5	67±23	45/55
MA2				
574±38	8,3±1,8	192±7,3	89±7	45/55
MA3				
660±7	8,0±0,7	226±3,3	85±1	80/20

3. Cooperation

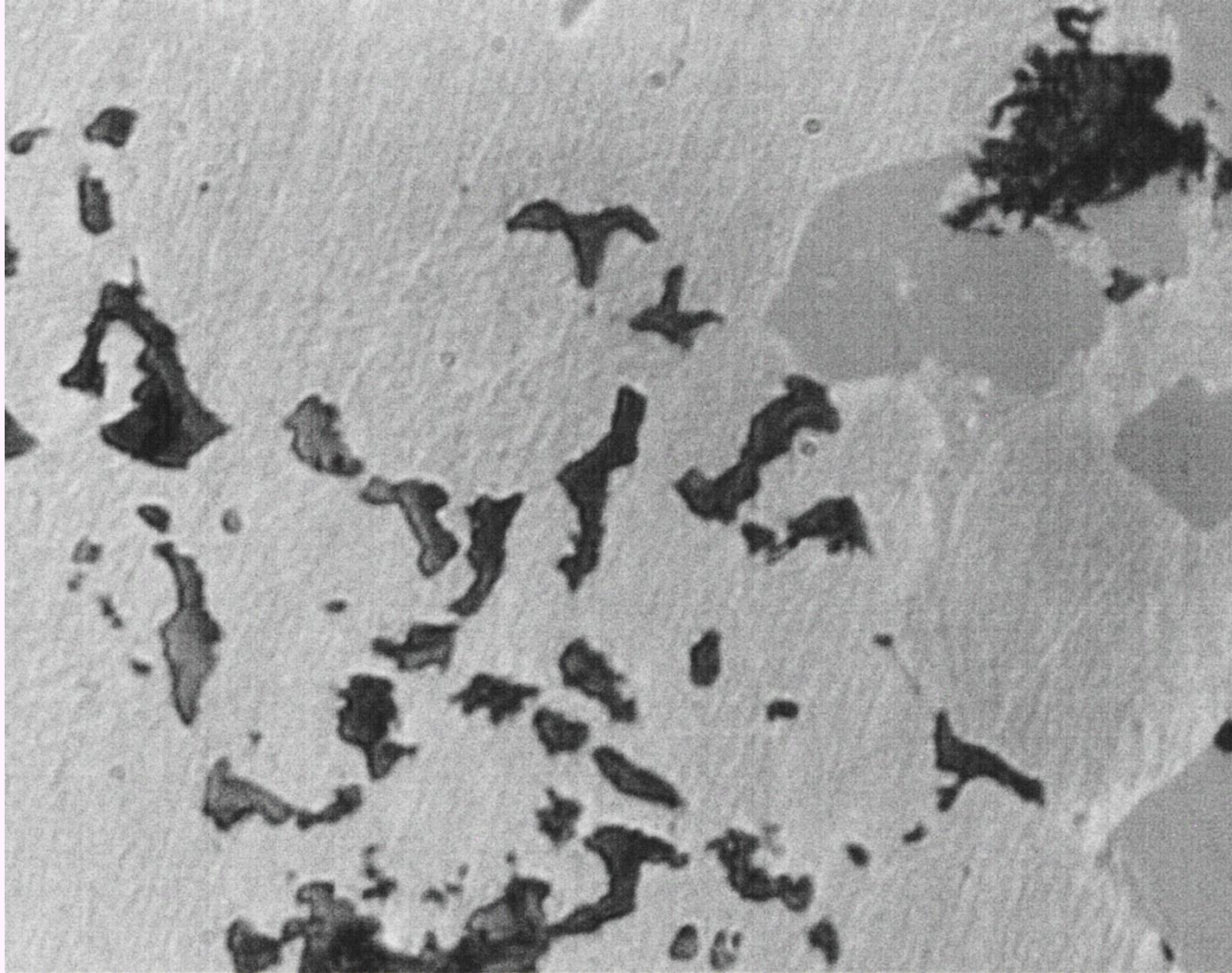
67th Indian Foundry Congress

THE NEW STRUCTURED MASTER ALLOY to Compacted Graphite Iron (CGI)



Master Alloy Microstructure

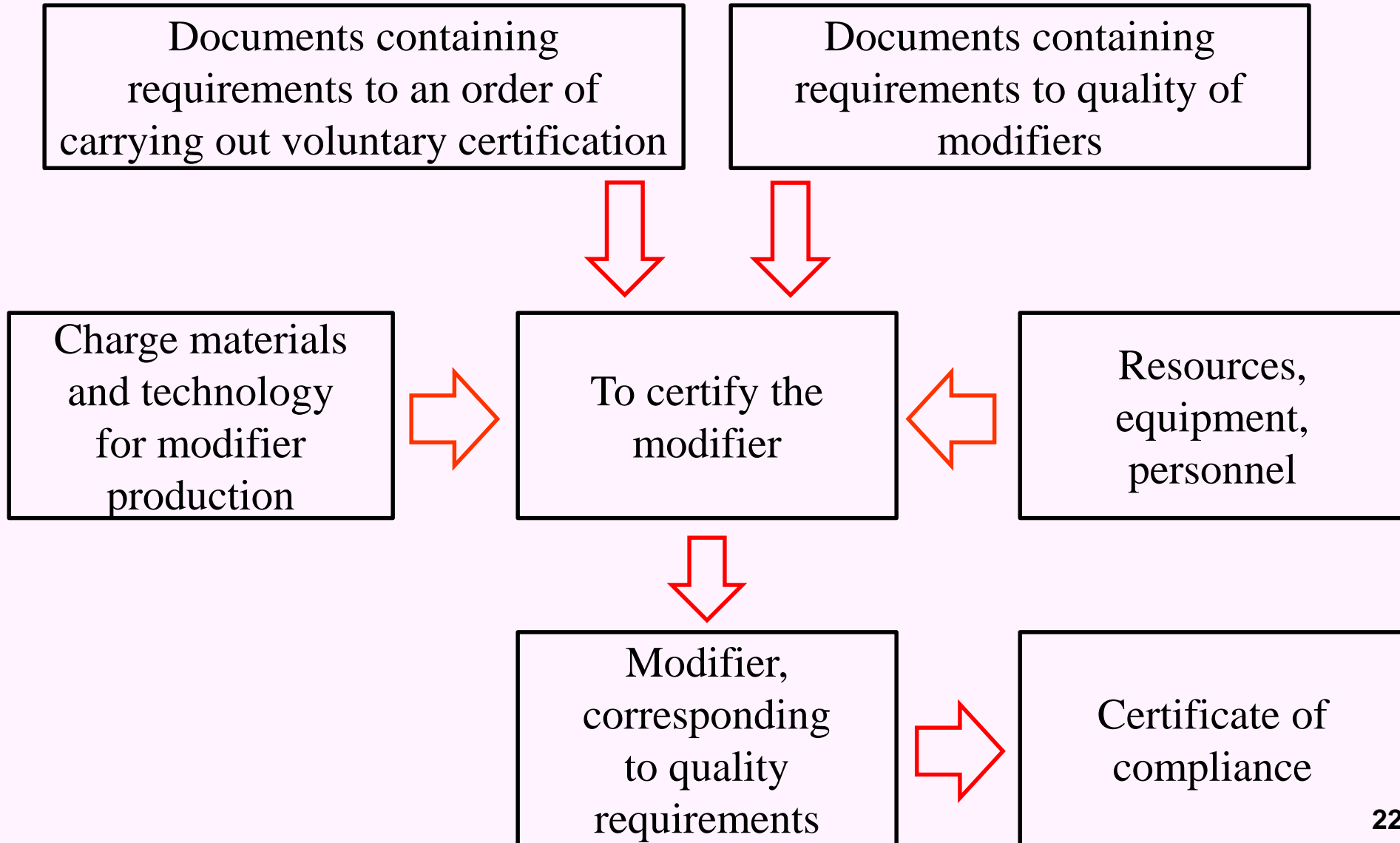
67th Indian Foundry Congress



VERMICULAR GRAPHITE IN THE MASTER ALLOY MICROSTRUCTURE₂₁

67th Indian Foundry Congress

MODEL OF VOLUNTARY CERTIFICATION OF MODIFIERS



**YOU ARE WELCOME
TO COOPERATION!**

THANK YOU!