



УДК 669.154

Поступила 20.06.2016

НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЛАВКИ И ЛИТЬЯ СТАЛИ NANOSTRUCTURAL PROCESSES OF MELTING AND MOULDING OF STEEL

В. Ю. СТЕЦЕНКО, Институт технологии металлов НАН Беларуси, г. Могилев, Беларусь, ул. Бялыницкого-Бурули, 11. E-mail: lms@itm.by

V. YU. STETSENKO, Institute of Technology of Metals of National Academy of Sciences of Belarus, 11, Bialynitskogo-Biruli str., Mogilev, Belarus. E-mail: lms@itm.by

Показано, что плавление и литье стали являются сложными физико-химическими наноструктурными процессами. В них главную роль играют центры кристаллизации дендритов аустенита, нанокристаллы аустенита, растворенный и адсорбированный кислород. Роль модификаторов магния и кальция сводится к снижению концентрации адсорбированного кислорода и интенсификации процессов коагуляции нанокристаллов аустенита в центры кристаллизации дендритов аустенита.

It is shown that melting and molding of steel are difficult physical and chemical nanostructural processes. In them the major role is played by the centers of crystallization of dendrites of austenite, austenite nanocrystals, the dissolved and adsorbed oxygen. The role of modifiers of magnesium and calcium is reduced to decrease in concentration of the adsorbed oxygen and an intensification of processes of coagulation of nanocrystals of austenite in the centers of crystallization of dendrites of austenite.

Ключевые слова. *Сталь, плавка, литье, модифицирование, нанокристаллы, центры кристаллизации, дендриты аустенита, адсорбированный кислород.*

Keywords. *Steel, melting, molding, modifying, nanocrystals, the centers of crystallization, austenite dendrites, the adsorbed oxygen.*

Измельчение зерна стальной отливки на один балл повышает ее предел прочности на 20–30 МПа [1]. Поэтому жидкую сталь подвергают обработке модификаторами. Наиболее сильными из них являются магний и кальций [1]. Они в небольших количествах существенно измельчают дендриты аустенита в стальной отливке. Магний и кальций практически не растворимы в расплаве стали и снижают его переохлаждение при затвердевании. Кроме того, они не образуют никаких соединений с железом. Поэтому магний и кальций не могут быть поверхностно-активными модификаторами для стали. В расплаве они находятся в газообразном состоянии, имеют очень высокую термодинамическую активность, поэтому являются сильнейшими раскислителями стали. Магний и кальций в первую очередь взаимодействуют с растворенным кислородом, существенно снижая его концентрацию в расплаве. При этом основными продуктами модифицирования являются MgO и CaO. Они не служат центрами кристаллизации аустенита, поскольку их кристаллические решетки не соответствуют принципу структурно-размерного соответствия Данкова-Конобеевского [3]. В связи с этим с точки зрения общепринятой (классической) теории модифицирования не ясен механизм воздействия магния и кальция на структуру стальных отливок.

Теория модифицирования сплавов должна исходить из теории жидкого состояния. В настоящее время она слабо разработана и достаточно противоречива. Современные представления о металлической жидкости основаны на том, что расплав – однофазная жидкость, состоящая из атомов. Кроме того, они по непонятному (случайному) механизму периодически и с очень высокой частотой образуют достаточно сложные упорядоченные области – кластеры. Их строение очень близко к структурам кристаллических фаз сплава. Считают, что время жизни кластеров составляет 10^{-10} – 10^{-11} с [4]. Такие крайне нестабильные структурные образования не могут быть центрами кристаллизации (ЦК) фаз. Поэтому классическая теория модифицирования опирается на теорию гетерогенного зародышеобразования. В ней в качестве ЦК выступают стабильные в расплаве интерметаллидные или неметаллические частицы. Но такие представления не могут объяснить механизм модифицирования стали магнием и кальцием.

Чтобы понять процессы, происходящие при затвердевании сплавов, необходимо знать, что происходило до их кристаллизации. Для этого автор предлагает считать расплав, состоящим в основном из термодинамически стабильных (равновесных) нанокристаллов фаз и бесструктурных атомизированных зон. В пользу таких представлений (теории) о структуре расплавов предоставляются следующие аргументы.

1. Между жидким и твердым кристаллическими состояниями должна быть наследственная структурная связь. Это означает, что в расплаве должны стабильно существовать, как минимум, элементарные кристаллические ячейки фаз.

2. Из результатов по центрифугированию жидких бинарных сплавов следует, что в расплаве существуют упорядоченные зоны (нанокристаллы) фаз с радиусом 2–5 нм [5].

3. Процессы адсорбции, связанные с газонасыщением расплава, его дегазацией и действием поверхностно-активных элементов, требуют стабильных межфазных границ раздела.

4. Для обеспечения принципа структурно-размерного соответствия Данкова-Конобеевского необходимо, чтобы при кристаллизации существовали ЦК, состоящие из нанокристаллов фаз.

5. Правило фаз с учетом лапласовского давления доказывает, что расплав металла должен состоять из двух равновесных фаз: нанокристаллов и разупорядоченных зон [6].

6. Термодинамика и кинетика формирования дендритов фаз при высоких скоростях затвердевания сплавов требуют, чтобы основными строительными структурными элементами процесса кристаллизации были не атомы, а нанокристаллы фаз.

7. Прямые дифракционные исследования и эксперименты по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей и нейтронов доказывают, что в расплавах довольно долго (стабильно) существуют кристаллические наноструктурные образования фаз (нанокристаллы) [4].

8. Высокая устойчивость нанокристаллов фаз в расплаве кинетически обеспечивается за счет относительно низких значений удельной межфазной поверхностной энергии. Ее значение для нанокристаллов Fe дисперсностью 3,6 нм составляет $0,64 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$ [6].

9. Установлено, что при плавлении металлов может атомизироваться в среднем только 3% ионов [6]. В результате уменьшается количество свободных электронов, что ослабляет металлическую связь. Это приводит к тому, что микрокристаллы распадаются на нанокристаллы и образуются бесструктурные атомизированные зоны. Они обеспечивают расплаву высокие реологические свойства.

10. При плавлении металлов их коэффициенты диффузии (самодиффузии) скачкообразно увеличиваются в 1000–10 000 раз [5]. Соответственно, во столько же раз возрастают потоки веществ. Это свидетельствует о том, что в расплавах происходит кооперативный, нанокристаллический перенос веществ, а основными структурными единицами являются не атомы, а нанокристаллы.

Исходя из того, что расплавы в основном состоят из нанокристаллов фаз и бесструктурных атомизированных зон, можно исследовать и понять процессы плавки и литья стали. Ее плавка включает расплавление сплава и перегрев расплава, а литье – процессы модифицирования и кристаллизации фаз. Методом закалки из жидкого состояния (охлаждение со скоростью $10^5\text{--}10^7 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{с}^{-1}$) установлено, что в структуре закаленных сталей преобладает аустенит [7].

При плавлении стали происходит распад дендритов аустенита (A^D) на их центры кристаллизации (A^C), нанокристаллы (A^H), атомы железа (Fe^a) и углерода (C^a) по следующей реакции:



При перегреве расплава и его взаимодействии с парами воды ($H_2O(g)$) воздушной атмосферы происходит следующая реакция:



Растворенный кислород диффундирует в бесструктурные зоны расплава, а затем адсорбируется в первую очередь на ЦК дендритов аустенита. При достижении определенной концентрации адсорбированного кислорода A^C распадаются по эффекту Ребиндера на m более мелких нанокристаллов по реакции:



В результате концентрация A^C в расплаве уменьшается и структура отливок становится крупнокристаллической. Между растворенным и адсорбированным кислородом всегда существует термодинамическое равновесие. При снижении концентрации растворенного кислорода уменьшается концентрация

адсорбированного кислорода. Этому в наибольшей степени способствует обработка расплава стали магнием или кальцием. В результате происходят реакции:



Магний и кальций практически не растворимы в стали, поэтому в расплаве имеют максимальную активность, что значительно ускоряет реакции (4).

Оксиды магния и кальция имеют относительно низкий удельный вес, не растворимы в жидкой стали, поэтому легко удаляются из расплава, что, по принципу Ле Шателье, существенно сдвигает течение реакции (4) вправо и увеличивает их выход. Магний и кальций уменьшают концентрацию растворенного и соответственно адсорбированного кислорода. Это активизирует процесс коагуляции нанокристаллов аустенита в A^{II} по следующей реакции:



В результате концентрация A^{II} возрастает и структура стальных отливок становится мелкокристаллической. После модифицирующей обработки расплава стали кристаллизация аустенита происходит по реакции:



При добавлении в жидкую сталь относительно большого количества магния или кальция процесс снижения концентрации адсорбированного кислорода значительно ускоряется. В результате существенно возрастает интенсивность коагуляции нанокристаллов аустенита. Это приводит к укрупнению A^{II} и снижению их количества в расплаве. При его затвердевании структура отливок становится крупнокристаллической. Происходит так называемый процесс перемодифицирования, который отмечается в практике литейного производства стальных заготовок.

Таким образом, плавка и литье стали являются сложными физико-химическими наноструктурными процессами, в которых определяющую роль играют центры кристаллизации аустенита, нанокристаллы аустенита, растворенный и адсорбированный кислород.

Литература

1. Ефимов В. А. Разливка и кристаллизация стали. М.: Металлургия, 1976.
2. Неймарк В. Е. Модифицированный стальной слиток. М.: Металлургия, 1977.
3. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Модифицирование сплавов. Минск: Беларуская навука, 2009.
4. Бродова И. Г., Попель П. С., Барбин Н. М., Ватолин Н. А. Исходные расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
5. Ершов Г. С., Черняков В. А. Строение и свойства жидких и твердых металлов. М.: Металлургия, 1978.
6. Стеценко В. Ю. Кластеры в жидких металлах – стабильные нанокристаллы // Литье и металлургия. 2015. № 2. С. 33–35.
7. Залкин В. М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. М.: Металлургия, 1987.

References

1. Efimov V. A. *Razlivka i kristallizatsiya stali* [Pouring and crystallization of steel]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976.
2. Nejmark V. E. *Modificirovannyj stalnoj slitok* [The modified steel ingot]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1977.
3. Marukovich E. I., Stecenko V. Yu. *Modificirovanie spлавov* [Modifying of alloys]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2009.
4. Brodova I. G., Popel P. S., Barbin N. M., Vatolin N. A. *Iskhodnye rasplavy kak osnova formirovaniya struktury i svoystv alyuminiyevyh spлавov* [Initial fusions as basis of formation of structure and properties of aluminum alloys]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2005.
5. Ershov G. S., Chernyakov V. A. *Stroenie i svoystva zhidkih i tverdyh metallov* [Structure and properties of liquid and solid metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978.
6. Stecenko V. Yu. *Klastery v zhidkih metallah – stabilnye nanokristally* [Clusters in liquid metals – stable nanocrystals]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2015, no. 2, pp. 33–35.
7. Zalkin V. M. *Priroda ehvtekticheskikh spлавov i ehffekt kontaktnogo plavleniya* [Nature of the eutectic alloys and effect of contact melting]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987.