

40 лет ИТМ НАН Беларуси

В. Ю. СТЕЦЕНКО, ИТМ НАН Беларуси

УДК 621.74:669.15

ВЛИЯНИЕ СОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА НА ПРОЦЕССЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ

It is shown that sorption and desorption of hydrogen and oxygen influence greatly on the processes of modifying.

Известно, что наиболее эффективными раскислителями и дегазаторами расплавов являются примесные модификаторы. Это, как правило, химически активные элементы, имеющие высокие сродства к кислороду и водороду. Механизм действия примесных модификаторов обычно связывают с образованием в расплаве гетерогенных центров кристаллизации – неметаллических включений (НМВ). Кристаллографический анализ основных фаз и НМВ показывает, что они не удовлетворяют принципу структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского [1]. Это приводит к противоречиям в интерпретации многих экспериментальных данных. Для устранения трудностей классической теории модифицирования необходимо исследовать влияние сорбции и десорбции кислорода и водорода на процессы структурообразования при затвердевании сплавов.

Основными атмосферными газами, активно воздействующими на расплавы, являются кислород и пары воды (H_2O) [2]. При их взаимодействии с жидкими металлами могут протекать следующие реакции:



Обозначим свободные энергии реакций (1) и (2) соответственно ΔG_1 и ΔG_2 . При вычитании из уравнения (1) уравнение (2) получим



Свободная энергия этой реакции $\Delta G_3 = -251 + 0,057T$ кДж/моль [3]. При этом $\Delta G_1 < 0$ и $\Delta G_1 - \Delta G_2 < 0$ для всех жидких металлов [2, 4]. Следовательно, атмосферный молекулярный кислород будет в основном идти на образование оксидов металлов. Окисление поверхности расплава по реакции (1) по сравнению с (2) будет предпочтительно еще потому, что парциальное давление O_2 значительно (на порядок) превышает аналогичную величину для паров воды. Поэтому они будут идти в основном на насыщение расплава водородом и кислородом по реакции:



Водород и кислород находятся в жидких металлах преимущественно в атомарном состоянии [2]. Поэтому эти газы попадают в расплавы, проходя стадии диссоциа-



Стеценко В. Ю.

ции и адсорбции жидкими металлами [5]. Тогда реакция (4) должна проходить в несколько этапов (реакций):



где $\text{O}_{\text{алс}}$ и $\text{H}_{\text{алс}}$ – адсорбированные расплавом атомы кислорода и водорода. После адсорбции они свободно диффундируют в расплав. Свободная энергия реакции (4) G_4 равна сумме свободных энергий реакций (5)–(8): ΔG_5 , ΔG_6 , ΔG_7 и ΔG_8 . При взаимодействии $\text{Fe}_{\text{ж}}$ ($T = 1811 \text{ K}$) с атмосферой $\Delta G_5 = -0,5\Delta G_3 = 84 \text{ кДж/моль}$, $\Delta G_6 = 435 \text{ кДж/моль}$, $\Delta G_7 = -347 \text{ кДж/моль}$, $\Delta G_8 = -268 \text{ кДж/моль}$ [6]. Следовательно, для $\text{Fe}_{\text{ж}}$ $\Delta G_4 = -96 \text{ кДж/моль}$. Это означает, что кислород и водород паров воды будут растворяться в расплавах железа и его сплавах. Это подтверждается экспериментально. При взаимодействии $\text{Cr}_{\text{ж}}$ при ($T = 2176 \text{ K}$) с атмосферой $\Delta G_5 = -0,5\Delta G_3 = 67 \text{ кДж/моль}$, $\Delta G_6 = 435 \text{ кДж/моль}$, $\Delta G_7 = -640 \text{ кДж/моль}$, $\Delta G_8 = -188 \text{ кДж/моль}$ [6]. Следовательно, для $\text{Cr}_{\text{ж}}$ $\Delta G_4 = -326 \text{ кДж/моль}$. Это означает, что кислород и водород паров воды будут более активно растворяться в расплавах хрома и его сплавах, чем в жидких железе и его сплавах.

Поскольку ΔG_4 в значительной мере определяется адсорбцией атомов кислорода к металлам, то можно считать, что чем меньше ΔG_7 , тем более эффективно будет проходить реакция (4). Адсорбция атомов кислорода металлом тем больше, чем меньше величина свободной энергии образования оксида. Поэтому расплавы алюминиевых сплавов могут сорбировать из атмосферы большое количество кислорода и водорода, особенно при повышении температуры. При их концентрациях в жидком металле выше пределов растворимости водород дегазируется, а кислород образует оксид Al_2O_3 . Больше всего его содержится, как и водорода, в жидких алюминиевых сплавах. Поэтому в них из-за относительно низкого предела растворимости кислород в основном находится в виде оксидов. Содержание кислорода и водорода в расплавах будет зависеть от константы равновесия K_p реакции (4):

$$K_p = \frac{[\text{H}]^2[\text{O}]}{P_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (9)$$

где $P_{\text{H}_2\text{O}}$ – парциальное давление паров воды в атмосфере. Константа K_p зависит в основном от тем-

пературы. При $P_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$ справедливо следующее условие:

$$[\text{H}]^2[\text{O}] = \text{const}. \quad (10)$$

Экспериментально уравнение (10) подтверждено для расплавов железа, меди и никеля [7]. Содержание кислорода и водорода в жидких металлах также будет определяться пропускной способностью поверхностных оксидных пленок в отношении H_2O . Чем рыхлее оксид, меньше его плотность по сравнению с расплавом, тем больше водорода и кислорода попадет в жидкий металл. Количество растворенных в расплаве водорода и кислорода будет зависеть от вида и концентрации НМВ и интерметаллидов. Они могут растворять и адсорбировать атомы кислорода и (или) водорода, уменьшая их концентрацию в расплаве [8, 9]. Чем дисперснее НМВ и интерметаллиды, тем выше их газопоглощающая и адсорбирующая способности.

Растворенный кислород в расплавах является поверхностно-активным элементом. Он адсорбируется нанокристаллами фаз и препятствует образованию центров кристаллизации кристаллов, уменьшая их количество. Это способствует получению крупнокристаллической структуры сплава. В жидком чугуна выше температуры ликвидус присутствуют недорастворившиеся частицы графита [10]. Блокируя графитные центры кристаллизации, адсорбированный кислород способствует получению отливок с отбеленной микроструктурой. Графитизирующие модификаторы являются активными раскислителями. Они значительно снижают концентрацию растворенного, а следовательно, и адсорбированного кислорода, оказывающего большое влияние на рост дендритных кристаллов графита при затвердевании отливок из чугуна [11]. С повышением температуры концентрация растворенного кислорода в расплавах увеличивается. Поэтому его адсорбированные атомы оказывают большое влияние на образование и развитие первичных кристаллов. Например, при затвердевании заэвтектического силумина атомарный кислород блокирует по адсорбционному механизму наночастицы кремния. Это снижает скорость образования (коалесценции) центров кристаллизации кристаллов первичного кремния, уменьшает их концентрацию и приводит к получению отливок с крупнокристаллической первичной микроструктурой. Наиболее эффективным раскислителем заэвтектического силумина является фосфор [12]. Механизм его действия сводится к освобождению наночастиц кремния от адсорбированного кислорода. Это приводит к увеличению концентрации центров кристаллизации кристаллов первичного кремния

и способствует получению слитков заэвтектического силумина с модифицированной первичной микроструктурой [12].

При кристаллизации основных фаз происходит образование и выделение молекулярного водорода. Априори принято считать, что зарождение газовых пузырьков при затвердевании отливок происходит на НМВ, плохо смачиваемых расплавом [13, 14]. Это классическое положение основано на некорректной капельной аналогии в соответствии с уравнением смачиваемости Юнга. Более детальные и тщательные термодинамические расчеты показывают, что наиболее предпочтительными подложками для зарождения и роста газовых пузырьков являются кристаллы основных фаз, НМВ и интерметаллиды, хорошо смачиваемые расплавом [15, 16]. При плохой смачиваемости жидким металлом подложки образующийся пузырек газа будет растекаться по ее поверхности или иметь форму линзы. При этом происходит относительное увеличение межфазной поверхностной энергии подложка–газ по сравнению с аналогичной величиной для подложки–расплава. Газовому пузырьку термодинамически не выгодно увеличивать свободную энергию за счет увеличения межфазной поверхностной энергии подложка–газ. Эта величина больше, чем межфазные поверхностные энергии на границах расплав–подложка и расплав–газ. Поэтому образующийся газовый пузырек стремится в определенных пределах минимизировать поверхность подложка–газ. Это возможно только в том случае, если пузырьки газа будут зарождаться и расти на подложках, хорошо смачиваемых расплавом. Причем чем выше смачиваемость, тем больше вероятность образования газовых пузырьков. Это означает, что они предпочтительно будут зарождаться и расти на поверхности кристаллов (дендритов) основных фаз, которые хорошо смачиваются расплавом. Для сплавов на основе железа это дендриты δ -Fe или аустенита. Для алюминиевых сплавов пузырьки водорода будут образовываться и расти в основном на поверхности дендритов α -фазы, но не на частицах Al_2O_3 . Они, как известно, плохо смачиваются расплавом. Это подтверждается экспериментально, поскольку частицы оксида алюминия не способствуют и даже препятствуют дегазации жидких алюминиевых сплавов. При уменьшении их температуры происходит снижение растворимости водорода и кислорода. Последний образует оксиды, которые не являются эффективными подложками для зарождения и роста пузырьков водорода. Поэтому при охлаждении расплава происходит значительное пересыщение водородом жидкого алюминиевого

сплава. Благодаря этому он склонен к образованию газовой и газоусадочной пористости. Основная причина – плохая смачиваемость расплавом частиц Al_2O_3 . Это также способствует получению отливок с крупнокристаллической структурой. Выделяясь на границах раздела основных фаз, молекулярный водород замедляет процесс их кристаллизации и препятствует разветвлению дендритов, что приводит к уменьшению скорости затвердевания отливки и укрупнению ее структуры. Дегазация расплава от водорода позволяет ускорить процесс затвердевания слитка и модифицировать его структуру [17]. Гидридообразующие элементы, их оксиды и интерметаллиды обладают свойством растворять в себе и адсорбировать атомарный водород, находящийся в расплаве [8]. Благодаря этому происходит уменьшение концентрации растворенного водорода, что способствует получению модифицированной структуры при затвердевании слитка. Если проанализировать все модифицирующие элементы сплавов, то легко видеть, что они являются активными гидридообразующими веществами. Самые активные из них Ti, Zr, PЗМ. Они служат универсальными модификаторами большинства сплавов.

С позиции сорбции и десорбции водорода можно понять и объяснить модифицирующее влияние Na и Sr на микроструктуру отливок из силумина. В его расплаве жидкий натрий не растворим, но его поверхностное натяжение меньше, чем у жидкого сплава. Поэтому при его эвтектической кристаллизации Na будет находиться в виде эмульсии, которая активно поглощает растворенный водород, уменьшая его концентрацию в расплаве. Кроме того, на натриевой эмульсии возможно интенсивное образование пузырьков водорода [18]. Это способствует получению в отливках из силумина модифицированной алюминиево-кремниевой эвтектики. Аналогичным образом действует и Sr, но у него значительно выше время модифицирующего эффекта. Это можно объяснить тем, что удельный вес стронция и силумина почти одинаковый. Плотность Na значительно меньше, чем алюминия. Поэтому в расплаве силумина устойчивость стронциевой эмульсии намного выше, чем натриевой [18].

С позиции сорбции и десорбции водорода можно понять и объяснить значительное влияние малых концентраций бора на первичную структуру стального слитка. Известно, что малые добавки бора практически не влияют на поверхностное натяжение жидкого железа [19]. Кристаллографические параметры B_2O_3 , δ -Fe и аустенита не удовлетворяют принципу структурного и размерного со-

ответствия Данкова–Конобеевского [20]. Поэтому с позиции классической теории модифицирования трудно объяснить влияние бора на структуру стальных слитков. Известно, что с повышением содержания бора в расплаве железа резко уменьшается концентрация растворенного водорода [21]. Это можно объяснить тем, что бор является гидридообразующим элементом, а его оксид растворяет и адсорбирует большое количество водорода. Кроме того, частицы B_2O_3 могут служить центрами образования пузырьков водорода при затвердевании стального слитка [20]. Все это, по-видимому, является основной причиной модифицирующего действия бора.

С позиции сорбции и десорбции водорода и кислорода можно понять и объяснить механизм действия модификаторов Ca, Mg, Ce, и Ba на структуру отливок из чугуна. Являясь поверхностно-активным элементом, атомарный кислород в расплаве будет адсорбироваться на нанокристаллах аустенита и графита. Такие нанокристаллы могут быть устойчивыми при температуре выше ликвидуса [22]. Адсорбционная блокировка нанокристаллов аустенита и графита препятствует образованию соответствующих центров кристаллизации и способствует получению отливок с крупнокристаллической микроструктурой. При затвердевании чугуна пузырьки водорода будут выделяться на поверхности дендритов аустенита. Это способствует замедлению процесса их роста, разветвления и диффузии. В результате формируется крупнокристаллический аустенит, а расплав будет пересыщаться по углероду. Это может приводить к кристаллизации заэвтектического чугуна с относительно грубыми выделениями графита. Жидкие Ca и Ba не растворяются в чугунном расплаве и могут существовать в нем в виде эмульсии благодаря относительно низкому межфазному поверхностному натяжению. Эта эмульсия будет как раскислять жидкий чугун, так и поглощать растворенный водород. Оксиды Ca и Ba также являются активными адсорбентами атомарного водорода. Кроме того, при затвердевании чугуна на кальциевой и бариевой эмульсиях возможно образование и выделение пузырькового водорода. Все это будет способствовать получению чугунных отливок с модифицированной микроструктурой [23]. Поскольку удельный вес Ba выше, чем Ca, то устойчивость в расплаве бариевой эмульсии, как и оксидов, будет выше, чем аналогичных для кальция. Поэтому бариевые лигатуры имеют более высокое время модифицирующего эффекта. Обработка жидкого чугуна магнийсодержащей лигатурой приводит к насыщению расплава микропузырьками

паров магния. Они служат эффективными раскислителями и дегазаторами жидкого чугуна от водорода, что будет способствовать модифицированию микроструктуры отливки при ее затвердевании. Обработка чугунного расплава лигатурой, содержащей церий, приводит к раскислению расплава и связыванию водорода в гидриды при кристаллизации аустенита. Это также будет способствовать получению отливки с модифицированной микроструктурой [23]. Mg, Ca, Ba, и Ce являются наиболее сильными модификаторами чугуна. Они активно воздействуют на адсорбированный кислород, способствуя разблокировке от него наночастиц графита и их коалесценции в центры кристаллизации графитных дендритов. Интенсивность этого процесса пропорциональна концентрации модификатора. При превышении ее сверх критической в результате интенсивной коалесценции наночастиц графита концентрация центров кристаллизации графитных дендритов уменьшается, что приводит к перемодифицированию микроструктуры и отбелу отливки. Это подтверждается тем, что в нем, кроме ледебурита и первичного аустенита, всегда присутствуют относительно крупные включения глобулярного графита. Они являются доказательством интенсивной коалесценции наночастиц графита под действием избыточного количества сильного модификатора чугуна. Для уменьшения отбеливающего эффекта такие модификаторы обычно используют совместно с кремнием, который при растворении значительно повышает активность углерода в расплаве чугуна.

С позиции сорбции и десорбции водорода и кислорода можно объяснить многие явления, происходящие при кристаллизации сплавов. Транскристаллизация в отливках происходит потому, что при их затвердевании получают развитие в основном дендритные оси первого порядка. Разветвлению дендритных кристаллов (других осей) препятствует относительно большое количество молекулярного водорода, который не успевает удалиться из расплава при его ускоренном охлаждении. Это подтверждается тем, что вакуумирование жидкой хромоникелевой стали значительно уменьшает в ней содержание водорода, что устраняет столбчатую кристаллизацию и приводит к получению слитков с модифицированной структурой [24]. Длительное выстаивание жидкого металла при повышенных температурах приводит к насыщению расплава водородом, что также способствует получению в отливках транскристаллизационной структуры. Применение модификаторов снижает концентрацию водорода и увеличивает число центров кристаллизации. Это приводит к получению

слитков с модифицированной структурой. Если увеличение скорости охлаждения однофазного сплава приводит к получению транскристаллизации в отливке, то при повышении скорости затвердевания эвтектики дисперсность ее микроструктуры возрастает. Это происходит благодаря увеличению концентрации центров кристаллизации дендритов и их периодическому росту, что способствует удалению молекулярного водорода и не мешает процессу попеременной кристаллизации. Вначале растут дендриты первой (ведущей) фазы, затем развиваются кристаллы другой фазы. За это время молекулярный водород успевает удалиться с ведущей фазы и она получает дальнейшее развитие, в то время как вторая фаза освобождается от молекулярного водорода. Если он образуется только на дендритах одной фазы, то процесс эвтектической кристаллизации существенно ускоряется и приводит к получению отливок с более дисперсной микроструктурой.

Классическая теория кристаллизации не в состоянии объяснить тот факт, что скорость охлаждения сплава алюминия с 1,16% Si не влияет на величину зерна в центральной части слитка [25]. В данном случае структура будет больше определяться концентрацией водорода в расплаве, которая во всех экспериментах, по-видимому, была постоянной.

Известно, что при перемешивании жидкого металла и при низкой температуре литья получаются слитки с мелкокристаллической структурой [25]. Это также можно объяснить тем, что данные условия способствуют дегазации расплава от водорода, что приводит к модифицированию структуры отливки. Известно, что выстаивание жидких алюминиевых сплавов при низких температурах литья приводит к их дегазации от водорода [26]. Перемешивание расплава ускоряет такой процесс. Это также может объяснить тот факт, что большой перегрев жидкого металла и последующая его выдержка при невысокой температуре литья приводят к получению отливок с мелкокристаллической структурой.

С позиции сорбции и десорбции водорода можно понять и объяснить явления структурной наследственности, влияния термовременного воздействия и ультразвука на процессы кристаллиза-

ции и модифицирования сплавов. Известно, что повторная переплавка отливок с крупнокристаллической или мелкокристаллической структурой при относительно небольших перегревах относительно ликвидуса и последующее затвердевание расплава сохраняют в отливках прежнюю структуру [27]. Это происходит не только потому, что наследуются центры кристаллизации фаз, но и по причине малой изменчивости количеств водорода в затвердевающем и затвердевшем слитке. Установлено, что при сверлении стальных и чугунных отливок под водой выделяется большое количество газа, состоящего в основном из водорода [24]. При затвердевании слитка водород будет выделяться в усадочные поры и раковины, а при последующем переплаве – переходить в жидкий металл. Известно также, что если отливки с крупнокристаллической структурой выдержать на воздухе в течение 1–1,5 мес или 1–1,5 ч вблизи температуры солидуса, то при последующем переплаве и заливке расплава с небольшим перегревом относительно ликвидуса в литейную форму получают слитки с мелкозернистой структурой [5]. Это можно объяснить относительно высокими проникающей способностью и диффузионной активностью водорода, который даже при комнатной температуре удаляется из слитка. При повышении температуры этот процесс ускоряется. Поэтому для получения отливок с мелкокристаллической структурой необходимо подвергать шихту термовременной обработке. Известно, что при измельчении микроструктуры примесных модификаторов эффективность процесса модифицирования увеличивается [27, 28]. Это можно объяснить тем, что НМВ и интерметаллиды становятся более дисперсными. В результате они приобретают большую способность поглощать и адсорбировать растворенные водород и кислород, увеличивая эффективность процесса модифицирования сплавов. Известно, что при обработке расплава В96ц ультразвуком концентрация водорода в жидком металле уменьшается в 2 раза, что приводит к получению слитков с мелкокристаллической структурой [8].

Таким образом, сорбция и десорбция водорода и кислорода оказывают большое влияние на процессы модифицирования и кристаллизации сплавов.

Литература

1. Стеценко В. Ю. Об основополагающем принципе теории модифицирования сплавов // Литье и металлургия. 2009. № 4. С. 68–71.
2. Кудюмов А. В., Пикуннов М. В., Чурсин В. М., Бибииков Е. Л. Учеб. для вузов. М.: Металлургия, 1968. С. 32–41.
3. Куликов И. С. Раскисление металлов. М.: Металлургия. 1975.
4. Физико-химические свойства окислов: Справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978. С. 54–58.
5. Куманин И. Б. Вопросы теории литейных процессов. Формирование отливок в процессе затвердевания и охлаждения сплава. М.: Машиностроение, 1976.

6. Свойства элементов. Ч.1. Физические свойства: Справ. / Под. ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976. С. 178, 319.
7. Чурсин В. М., Бидуля П. Н. Технология цветного литья. М.: Металлургия, 1967.
8. Добаткин В. И., Габиддулин Р. М., Колачев Б. А., Макаров Г. С. Газы и окислы в алюминиевых деформируемых сплавах. М.: Металлургия, 1976. С. 34, 250.
9. Стеценко В. Ю. Особенности процессов модифицирования чугуна и стали // Металлургия машиностроения. 2006. № 5. С. 10–13.
10. Кульбовский И. К., Гурский С. А. О природе центров кристаллизации графита при модифицировании чугуна графитизирующими модификаторами и графитом // Металлургия машиностроения. 2004. № 4. С. 16–23.
11. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. О механизме графитизирующего модифицирования чугунов // Литье и металлургия. 2001. № 2. С. 83–85.
12. Стеценко В. Ю. О механизмах модифицирования силуминов // Металлургия машиностроения. 2008. № 1. С. 20–23.
13. Чалмерс Б. Теория затвердевания. М.: Металлургия, 1968. С. 184–185.
14. Никифоров Г. Д. Металлургия сварки плавлением алюминиевых сплавов. М.: Машиностроение, 1972.
15. Стеценко В. Ю. О зарождении газовых пузырьков в процессе кристаллизации фаз металлов и сплавов // Металлургия машиностроения. 2008. № 3. С. 28–30.
16. Стеценко В. Ю. О механизме модифицирования структуры сплавов при их затвердевании // Металловедение и термическая обработка металлов. 2009. № 3. С. 42–46.
17. Неймарк В. Е. Модифицированный стальной слиток. М.: Металлургия, 1977. С. 154.
18. Стеценко В. Ю. Влияние образования пузырьков водорода при затвердевании силуминов на микроструктуру отливок // Литье и металлургия. 2009. № 4. С. 64–67.
19. Ниженко В. И., Флока Л. И. Свободная поверхностная энергия и плотность жидких сплавов на основе железа // Физическая химия конденсированных фаз, сверхтвердых материалов и их границ раздела. Киев: Наукова думка, 1975.
20. Стеценко В. Ю. Влияние растворенного водорода на первичную кристаллизацию стали // Сталь. 2009. № 4. С. 20–23.
21. Морозов А. Н. Водород и азот в стали. М.: Металлургия, 1968.
22. Стеценко В. Ю., Марукович Е. И. О зародышеобразовании при затвердевании металлов // Металлургия машиностроения. 2007. № 1. С. 32–37.
23. Стеценко В. Ю. Влияние водорода на процессы кристаллизации в чугуне // Литейщик России. 2009. № 2. С. 35–38.
24. Явойский В. И., Левин С. Л., Баптизманский В. И. и др. Металлургия стали. М.: Металлургия, 1973. С. 444, 503.
25. Баландин Г. Ф. Формирование кристаллического строения отливок. Кристаллизация в литейной форме. М.: Машиностроение, 1973. С. 69–72.
26. Чернега Д. Ф., Бялик О. М., Иванчук Д. Ф., Ремизов Г. А. Газы в цветных металлах и сплавах. М.: Металлургия, 1982. С. 137, 138.
27. Никитин В. И., Никитин К. В. Наследственность в литых сплавах. М.: Машиностроение-1, 2005. С. 301–322.
28. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Модифицирование сплавов. Мн.: Беларуская навука, 2009. С. 156–165.