

10. Свойства элементов: Справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1976. – Ч. 1.
11. Физико-химические свойства окислов: Справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978.
12. Салли И. В. Кристаллизация сплавов. – Киев: Наукова думка, 1974.
13. Вертман А. А., Самарин А. М. Свойства расплавов железа. – М.: Наука, 1969.
14. Чалмерс Б. Теория затвердевания. – М.: Металлургия, 1968.
15. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. Casting of silumins with nanostructure eutectic silicon // The 66th World Foundry Congress 6–9 September 2004 (Istanbul). – P. 1349–1354.
16. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Получение отливок из заэвтектического силумина методом литья закалочным затвердеванием // Литье и металлургия. – 2005. – № 2. – С. 142–144.
17. Стеценко В. Ю., Радько С. Л., Харьков С. А. и др. Повышение эффективности охлаждения отливок из силуминов при литье закалочным затвердеванием // Литье и металлургия. – 2006. – № 2. – С. 128–129.

УДК 621. 74: 669.14

В. Ю. СТЕЦЕНКО, канд. техн. наук (ИТМ НАН Беларуси)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СТАЛИ

Для модифицирования структуры стали в качестве модификаторов применяют магний, кальций, церий, кремний, алюминий и барий. Они существенно снижают переохлаждение при затвердевании стального слитка [1–3]. В настоящее время теория модифицирования стали недостаточно разработана, многие ее положения носят противоречивый характер.

Классическая теория модифицирования связывает существенное уменьшение кристаллизационного переохлаждения при воздействии модификаторов с активным зародышеобразующим действием изоморфных примесей. При модифицировании стали магнием в основном образуются частицы MgO , MgS и Mg_3N_2 . По параметру a их кристаллические решетки более чем на 15% отличаются от δ -Fe ($a = 0,293$ нм). Кроме того, известно, что частицы MgO не смачиваются жидким железом [4]. Следовательно, продукты модифици-

рования стали магнием не могут служить центрами гетерогенного образования зародышей δ -Fe.

В отличие от чугуна в стали примерно на порядок меньше содержания серы и кислорода. Поэтому при модифицировании стали магнием переходит в раствор и снижает поверхностное натяжение расплава. Максимальный модифицирующий эффект отмечается при минимальных поверхностном натяжении и переохлаждении при кристаллизации, что является главной особенностью воздействия на расплав стали таких активных элементов, как Mg, PЗМ и Ca [3]. Это вытекает из термодинамики образования кристалла δ -Fe из расплава, содержащего растворенный модификатор.

Свободная энергия образования зародыша железа G определяется уравнением

$$G = -V \frac{\rho}{M_{\text{Fe}}} \Delta g + S \sigma_{\text{жк}} - \Delta \mu V \frac{\rho}{M_{\text{м}}} C_{\text{ж}}, \quad (1)$$

где V – объем зародыша; ρ – плотность железа; M_{Fe} – молекулярная масса железа; $M_{\text{м}}$ – молекулярная масса модификатора; Δg – разность удельных молярных свободных энергий жидкой и твердой фаз; S – площадь поверхности зародыша; $\sigma_{\text{жк}}$ – межфазное поверхностное натяжение на границе жидкого металла и кристалла; $\Delta \mu$ – изменение химического потенциала при кристаллизации зародыша; $C_{\text{ж}}$ – концентрация модификатора в расплаве.

Величина $\Delta \mu$ находится из следующего уравнения:

$$\Delta \mu = RT_0 \ln a_{\text{ж}} - RT_0 \ln a_{\text{т}}, \quad (2)$$

где $a_{\text{ж}}$, $a_{\text{т}}$ – термодинамические активности модификатора в жидкой и твердой фазах; T_0 – температура плавления; R – константа Ридберга.

Поскольку растворимость модификатора в стали мала, то $a_{\text{ж}} = C_{\text{ж}}$, а $a_{\text{т}} = C_{\text{т}}$ где $C_{\text{т}}$ – концентрация модификатора в твердой фазе.

С учетом этих преобразований уравнение (2) можно выразить так:

$$\Delta \mu = RT_0 \ln \frac{1}{K_{\text{р}}}, \quad (3)$$

где $K_{\text{р}}$ – коэффициент распределения модификатора, равный $C_{\text{т}}/C_{\text{ж}}$.

Разность удельных молярных свободных энергий жидкой и твердой фаз при кристаллизации определяется из уравнения [2]

$$\Delta G = L\Delta T / T_0, \quad (4)$$

где L – молярная теплота плавления железа; ΔT – переохлаждение при его кристаллизации. Тогда уравнение (1) для сферического зародыша радиусом r можно выразить следующим образом:

$$G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\rho}{M_{\text{Fe}}} \frac{L\Delta T}{T_0} + 4\pi r^2 \sigma_{\text{жк}} - \frac{3}{4}\pi r^3 RT_0 \ln \frac{1}{K_p} \frac{\rho}{M_{\text{м}}} C_{\text{ж}}. \quad (5)$$

Критический радиус зародыша $r_{\text{кр}}$ определяется из условия $\frac{dG}{dr} = 0$:

$$r_{\text{кр}} = \frac{2\sigma_{\text{жк}} T_0 M_{\text{Fe}} M_{\text{м}}}{\rho \left(M_{\text{м}} L \Delta T + M_{\text{Fe}} RT_0 \ln \frac{1}{K_p} C_{\text{ж}} \right)}. \quad (6)$$

Из формулы (6) следует, что чем меньше коэффициент распределения модификатора и его молекулярная масса, а также больше растворимость его в железе, тем меньше критический радиус зародыша и тем эффективнее работает модификатор.

Переохлаждение при кристаллизации модифицированного железа (стали) определяется из уравнения (6):

$$\Delta T = \frac{2\sigma_{\text{жк}} T_0 M_{\text{Fe}}}{\rho r_{\text{кр}} L} - \frac{M_{\text{Fe}} RT_0 \ln \frac{1}{K_p} C_{\text{ж}}}{M_{\text{м}} L}. \quad (7)$$

Как видно из выражения (7), модификаторы уменьшают переохлаждение при кристаллизации стали. Чем оно меньше, тем эффективнее работает модификатор. Левая часть уравнения (7) определяет величину переохлаждения немодифицированного железа (стали), а правая показывает уменьшение переохлаждения при кристаллизации зародыша от действия модификатора. Коэффициент его эффективности K_3 можно выразить следующим образом:

$$K_3 = \frac{M_{\text{Fe}} RT_0 \ln \frac{1}{K_p} C_{\text{ж}}}{M_{\text{м}} L}. \quad (8)$$

Чем больше K_3 , тем эффективней работает модификатор и тем меньше переохлаждение при кристаллизации железа (стали). Сравнительную оценку модификаторов по K_3 можно сделать, приняв среднее значение $C_{ж} = 0,02\%$ для каждого модификатора [5]. Учитывая, что $L = 2000 \text{ Дж/см}^3$, $R = 1,1 \cdot 10^5 \text{ см}$, $T_0 = 1805 \text{ К}$, по уравнению (8) определим коэффициенты эффективности основных применяемых для измельчения первичной структуры стали модификаторов [2, 6, 7]. Результаты приведены в таблице.

Эффективность модификаторов стали

Модификатор	M_m	K_p	K_3
Магний	24	0,125	97
Кальций	40	0,12	59
Церий	140	0,127	17
Кремний	28	0,8	8
Алюминий	27	0,9	4
Барий	137	0,63	4

Из формулы (7) и таблицы следует, что такие активные модификаторы, как Mg, Ca, Ce, в зависимости от коэффициентов распределения и концентраций в расплаве существенно снижают переохлаждение при кристаллизации сталей. Это подтверждается многими экспериментальными исследованиями [1–3].

Оценка эффективности модификатора по K_3 определяется для медленно протекающих процессов кристаллизации стали, когда зародыш находится в равновесии с жидкой фазой и в ней нет концентрационного градиента. При повышении скорости кристаллизации этот градиент всегда существует. В таком случае эффективность модификатора необходимо определять не по равновесному, а по эффективному коэффициенту эффективности модификатора $K_{3э}$:

$$K_{3э} = \frac{M_{Fe}RT_0 \ln \frac{1}{k_3} C_{ж}}{M_m L}, \quad (9)$$

где k_3 – эффективный коэффициент распределения, определяемый из [8]:

$$k_3 = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp\left(-\frac{Rd}{D}\right)}, \quad (10)$$

где R – скорость перемещения поверхности раздела; D – коэффициент диффузии модификатора в жидкой фазе; d – толщина пограничного слоя, через который диффундируют атомы модификатора.

Из уравнений (9) и (10) следует, что при увеличении скорости кристаллизации k_3 повышается от k_0 до 1, а $K_{з3}$ уменьшается от K_3 до 0. Поэтому примесный модификатор наиболее эффективен при относительно небольших скоростях затвердевания стали. Высокая скорость кристаллизации существенно уменьшает модифицирующую способность примесного модификатора, поскольку скорость затвердевания является также модифицирующим фактором. Это подтверждается многими экспериментальными исследованиями [1–3].

При модифицировании стали магнием и кальцием снижение поверхностного натяжения расплава не превышает 35% [1, 3]. Поэтому следует полагать, что снятие переохлаждения при кристаллизации стали после ее обработки Mg, Ca и Ce происходит не в результате действия неметаллических частиц, а вследствие значительного уменьшения химического потенциала при существенном снижении растворимости модифицирующих элементов в стали из-за относительно низких коэффициентов распределения.

Из таблицы следует, что наиболее эффективными модификаторами для стали являются Mg, Ca и Ce, а самым сильным из них – магний. По отношению к расплаву он проявляет поверхностно-активные свойства, снижая поверхностное натяжение на границе жидкий металл–воздух. Но магний не взаимодействует с железом (δ -Fe), поэтому очень слабо будет адсорбироваться зародышами, не мешая их росту при кристаллизации. Такими же свойствами, но в разной степени обладают Ca и PЗМ. Главная роль магния, кальция и PЗМ при модифицировании стали – активно связывать кислород, серу и азот, а также предохранять зародыши от дезактивации этими поверхностно-активными элементами. Это способствует росту возникающих ультрадисперсных частиц δ -Fe и их коагуляции, что значительно интенсифицирует процесс зародышеобразования и измельчает структуру при первичной кристаллизации.

Магний проявляет поверхностную активность по отношению к тем неметаллическим частицам, с которыми он может взаимодействовать. Аналогичное действие проявляют модификаторы, которые являются ПАЭ для расплава стали (ее поверхности). Адсорбируясь на неметаллических включениях, магний дольше остается в жидкой стали, что повышает эффективность процесса модифицирования. Поэтому модифицирующий сплав должен быть комплексным, включающим те элементы, с оксидами, сульфидами, нитридами и интерметаллидами которых могли бы взаимодействовать сильные модификаторы. Поэтому их действие будет усиливаться в присутствии более слабых модификаторов.

Отсюда следует, что время живучести процесса модифицирования во многом будет зависеть от удельного веса и дисперсности активных неметаллических частиц. В стали они являются вторичными модификаторами. Их косвенная активность будет определяться размерами фазовых составляющих модифицирующего сплава. Чем они мельче, тем больше будет образовываться неметаллических частиц (адсорбентов). Поэтому для обработки стали наиболее эффективным будет высокодисперсный комплексный модифицирующий сплав. Лучшими способами его получения являются литье методом заочного затвердевания и в кристаллизатор со струйной системой охлаждения [9–11]. Они позволяют получать отливки с повышенной скоростью кристаллизации и высокой дисперсностью кристаллов эвтектического кремния (200–250 нм) [11].

Струйный кристаллизатор обеспечивает литье заготовок диаметром 50 мм из силуминов со средним размером кристаллов эвтектического кремния 1 мкм [10]. При этом никакие примесные модификаторы не применяются. Высокая скорость охлаждения отливок является универсальным средством для измельчения всех фазовых составляющих модифицирующего сплава. Наиболее перспективными из них для модифицирования стали будут модификаторы на основе алюминия, содержащие магний, кальций, РЗМ и кремний. Легкоплавкая основа такого сплава будет способствовать быстрому усвоению модификатора.

Таким образом, основные термодинамические закономерности модифицирования стали следующие:

в стали модификаторы действуют в основном как рафинирующие и поверхностно-активные элементы;

основная роль неметаллических частиц заключается в способности связывать и адсорбировать кислород и этим препятствовать его адсорбции на зародышах и растущих кристаллах;

модификаторы существенно понижают переохлаждение при кристаллизации стали благодаря значительному уменьшению химического потенциала основных модификаторов, имеющих относительно низкие коэффициенты распределения;

эффективность модификаторов для стали определяется их высокими дегазирующей и поверхностной активностями, низкими коэффициентом распределения и взаимодействием с δ -Fe, растворимостью в расплаве;

эффективность неметаллических частиц определяется их дисперсностью, от которой в основном зависит время живучести процесса модифицирования.

Эти термодинамические закономерности модифицирования стали позволяют понять сущность процесса и выбрать наиболее рациональный состав модификатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мачикин В. И., Зборщик А. М., Складановский Е. Н. Повышение качества черных металлов. – Киев: Техніка, 1981.
2. Ефимов В. А. Разливка и кристаллизация стали. – М.: Металлургия, 1976.
3. Крещановский Н. С., Сидоренко М. Ф. Модифицирование стали. – М.: Металлургия, 1970.
4. Физико-химические свойства окислов: Справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978.
5. Гуляев Б. Б. Синтез сплавов. – М.: Металлургия, 1984
6. Свойства элементов: Справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978.
7. Справочник химика. – Л.: Химия, 1971. – Т. 1.
8. Чалмерс Б. Теория затвердвания. – М.: Металлургия, 1984.
9. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Повышение эффективности работы кристаллизатора при непрерывном литье слитков // Литье и металлургия. – 2005. – № 2. – С. 139–141.
10. Стеценко В. Ю., Радько С. Л. Литье силуминов в кокиль со струйной системой охлаждения // Литье и металлургия. – 2006. – № 2. – С. 136–138.
11. Стеценко В. Ю., Радько С. Л., Харьков С. А. и др. Повышение эффективности охлаждения отливок из силуминов при литье закалочным затвердванием // Литье и металлургия. – 2006. – № 2. – С. 128–129.