



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2022-4-24-28>
УДК 621.745.35

Поступила 10.07.2022
Received 10.07.2022

О РАСКИСЛЕНИИ И МОДИФИЦИРОВАНИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

Е. И. МАРУКОВИЧ, В. Ю. СТЕЦЕНКО, Ассоциация литейщиков и металлургов,

г. Минск, Беларусь, ул. Я. Коласа, 24. E-mail: stetsenko.52@bk.ru

А. В. СТЕЦЕНКО, Белорусско-Российский университет, г. Могилев, Беларусь, пр. Мира, 43

Показано, что элементарные кристаллические ячейки основных продуктов раскисления и модифицирования углеродистой стали, δ -феррита и аустенита не соответствуют принципу структурного и размерного соответствия Данкова – Конобеевского. Модифицирующие элементы Ba, Ca, Mg, Ce, Al повышают поверхностную энергию железоуглеродистого расплава, связывая поверхностно-активный кислород. Раскислители соединяют в оксиды растворенный (свободный) кислород, а модификаторы – адсорбированный кислород. Модифицирование стали является наноструктурным процессом, в котором модифицирующие элементы рафинируют элементарные нанокристаллы железа от адсорбированных атомов кислорода и водорода. Модифицирующие элементы снижают концентрацию растворенного водорода, что способствует модифицирующему эффекту. Самым сильным раскислителем и модификатором углеродистой стали является магний.

Ключевые слова. *Раскисление, модифицирование, сталь, нанокристаллы железа, кислород, водород, адсорбция, модифицирующие элементы.*

Для цитирования. *Марукович, Е.И. О раскислении и модифицировании углеродистой стали / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко, А. В. Стеценко // Литье и металлургия. 2022. № 4. С. 24–28. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2022-4-24-28>.*

ON DEOXIDATION AND MODIFICATION OF CARBON STEEL

E. I. MARUKOVICH, V. Yu. STETSENKO, Association of Foundrymen and Metallurgist of Belarus,

Minsk, Belarus, 24, Kolasa str. E-mail: stetsenko.52@bk.ru

A. V. STETSENKO, Belarusian-Russian University, Mogilev, Belarus, 43, Mira ave.

It has been shown that the elementary crystal cells of the basic products of deoxidation and modification of carbon steel, δ ferrite and austenite do not correspond to the principle of structural and dimensional correspondence of Dankov – Konobeevsky. Modifying elements Ba, Ca, Mg, Ce, Al increase the surface energy of the iron-carbonaceous melt by binding surface active oxygen. Deoxidizers combine dissolved (free) oxygen into oxides, and modifiers – adsorbed oxygen. Steel modification is a nanostructural process in which modifying elements refine elemental iron nanocrystals from adsorbed oxygen and hydrogen atoms. Modifying elements reduce the concentration of dissolved hydrogen, which contributes to the modifying effect. The strongest deoxidizer and modifier of carbon steel is magnesium.

Keywords. *Deoxidation, modification, steel, iron nanocrystals, oxygen, hydrogen, adsorption, modifying elements.*

For citation. *Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. On deoxidation and modification of carbon steel. Foundry production and metallurgy, 2022, no. 4, pp. 24–28. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2022-4-24-28>.*

Основными раскислителями и модификаторами углеродистой стали являются Al, Si, Ca, Mg, Ba, Ce и сплавы, содержащие эти элементы. Принято считать, что они служат поверхностно-активными элементами (ПАЭ) или образуют центры кристаллизации (ЦК), которыми являются оксиды, сульфиды, нитриды [1–3].

Экспериментально установлено, что Al, Ca, Mg, Ba, Ce и модифицирующие сплавы, содержащие эти элементы, повышают поверхностную энергию железоуглеродистого расплава [4]. Поэтому они не могут быть ПАЭ при кристаллизации стали.

Чтобы оксиды, сульфиды и нитриды Al, Si, Ca, Mg, Ba, Ce были ЦК микрокристаллов δ -феррита или аустенита, их элементарные кристаллические решетки должны удовлетворять принципу структурного и размерного соответствия Данкова – Конобеевского [5]. Согласно этому принципу, подложка может стать ЦК фазы, если они имеют однотипные элементарные кристаллические решетки, а их периоды отличаются не более чем на 8% [6].

δ -Fe и γ -Fe имеют кубические элементарные кристаллические решетки [7]. Периоды таких же однотипных решеток для основных продуктов раскисления и модифицирования стали представлены

в таблице, где периоды элементарных кристаллических решеток оксидов, сульфидов и нитридов обозначены символом a , а период такой решетки γ -Fe – a_γ .

Параметры элементарных кристаллических решеток основных продуктов раскисления и модифицирования стали [7–10]

Фаза	Тип элементарной кристаллической решетки	a , нм	$\frac{\Delta a}{a_\gamma}$, %
δ -Fe	Кубическая	0,293	–
γ -Fe	Кубическая	0,364	–
γ -Al ₂ O ₃	Кубическая	0,790	117
CaO	Кубическая	0,480	32
MgO	Кубическая	0,421	16
Ce ₂ O ₃	Кубическая	1,117	207
BaO	Кубическая	0,554	52
CaS	Кубическая	0,568	56
MgS	Кубическая	0,519	43
CeS	Кубическая	0,579	59
BaS	Кубическая	0,637	75
Mg ₃ N ₂	Кубическая	0,997	174
Ca ₃ N ₂	Кубическая	1,142	214
CeN	Кубическая	0,502	38

Из таблицы следует, что элементарные кристаллические решетки основных продуктов раскисления и модифицирования стали, δ -Fe и γ -Fe не соответствуют принципу структурного и размерного соответствия Данкова – Конобеевского. Следовательно, оксиды, сульфиды и нитриды Al, Si, Ca, Mg, Ba, Ce не могут быть ЦК микрокристаллов δ -феррита и аустенита при затвердевании стали.

Исходя из изложенного выше, возникает вопрос: какова роль Al, Si, Ca, Mg, Ba, Ce при раскислении и модифицировании стали? Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо исследовать процессы взаимодействия основных раскислителей и модификаторов стали с расплавом и при его кристаллизации.

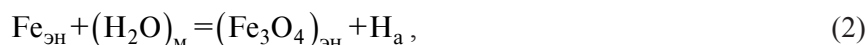
Сталь можно представить как железо, в котором содержится не более 2% примесей, т. е. по химическому составу сталь – это железо. Известно, что молярная энтальпия плавления железа составляет 3% от его молярной энтальпии атомизации [11]. Поэтому в соответствии с наноструктурной теорией металлических расплавов при плавлении железа происходит реакция [12]:



где $\text{Fe}_{\text{МК}}$, $\text{Fe}_{\text{ЭН}}$, $\text{Fe}_{\text{а}}$ – микрокристаллы, элементарные нанокристаллы, свободные атомы железа.

Концентрация последних составляет 3 ат. %. Поэтому свойства стали определяют элементарные нанокристаллы железа, которые составляют основу δ -феррита и аустенита.

Жидкая сталь активно реагирует с атмосферным воздухом, в котором находятся пары (молекулы) воды. Они взаимодействуют с $\text{Fe}_{\text{ЭН}}$ по следующей реакции:



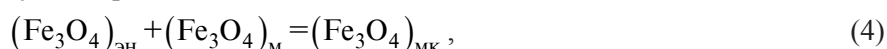
где $(\text{H}_2\text{O})_{\text{М}}$ – молекулы воды; $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{ЭН}}$ – элементарные нанокристаллы оксида железа; $\text{H}_{\text{а}}$ – атомы водорода.

Кроме того, происходит реакция:



где $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{М}}$ – молекулы оксида железа.

После (2) и (3) происходит следующая реакция:



где $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{МК}}$ – микрокристаллы оксида железа.

Атомарный водород, диффундируя в жидкую сталь, не образует с $\text{Fe}_{\text{а}}$ гидридов, но может адсорбироваться на $\text{Fe}_{\text{ЭН}}$, так как выделяемая стандартная теплота адсорбции атомов водорода на железе составляет 143 кДж/моль [13]. Поэтому атомарный водород может находиться в жидкой стали в адсорбированном и свободном (растворенном) состояниях.

При взаимодействии расплава стали с молекулами кислорода атмосферного воздуха они могут диссоциировать на атомы (атомизироваться). Для этого необходимо затратить стандартную теплоту, равную

500 кДж/моль, т. е. 250 кДж/моль на атомарный кислород [11]. При его адсорбции на железе выделяется стандартная теплота, равная 570 кДж/моль [13]. Поэтому атомы кислорода более активно адсорбируются на $Fe_{эH}$, чем атомы водорода. При этом элементарные нанокристаллы железа не будут взаимодействовать с адсорбированным кислородом с образованием оксида FeO, так как стандартная теплота его образования меньше стандартной теплоты адсорбции атомов кислорода на железе [8].

Затрачиваемая стандартная теплота диссоциации (атомизации) атмосферных молекул азота равна 947 кДж/моль [11], а максимальная выделяемая стандартная теплота адсорбции атомов азота на железе составляет 290 кДж/моль [13]. Поэтому азот в атомарном виде не может попасть в жидкую сталь. Но с ее компонентами азот может образовывать нитриды, например $Fe_{эH}$. Между ними и молекулами азота происходит реакция:

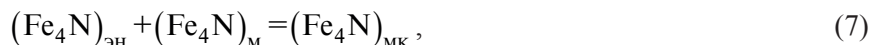


где $(N_2)_M$ – молекулы азота; $(Fe_4N)_{эH}$ – элементарные нанокристаллы нитрида железа. Также происходит следующая реакция:



где $(Fe_4N)_M$ – молекулы нитрида железа.

Поэтому азот может растворяться в жидкой стали в виде элементарных нанокристаллов и молекул нитрида железа. Кристаллизация металлического расплава является наноструктурным процессом [14]. При затвердевании жидкой стали, в которой растворены $(Fe_4N)_{эH}$ и $(Fe_4N)_M$, между ними происходит следующая реакция:



где $(Fe_4N)_{МК}$ – микрокристаллы нитрида железа.

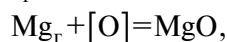
Растворенные в жидкой стали раскислители и модификаторы активно образуют нитриды, так как имеют большее сродство к азоту, чем железо [9, 10]. Нанокристаллы и молекулы нитридов могут встраиваться в формирующиеся микрокристаллы δ -феррита и аустенита, образуя так называемые «растворы внедрения».

Максимальная растворимость серы в α -Fe составляет 0,035 ат. % [15]. Следует полагать, что она находится в жидкой стали в адсорбированном состоянии как ПАЭ, подобный кислороду. Но в отличие от серы его растворимость в жидком железе значительно больше: при 1823 К – 0,69 ат. %, при 1923 К – 0,94 ат. %, при 1973 К – 1,1 ат. % [15]. Это означает, что на $Fe_{эH}$ адсорбируются в основном атомы кислорода. Причем их концентрация с уменьшением температуры жидкой стали заметно снижается. Это происходит благодаря десорбции атомарного кислорода с понижением температуры стали.

Свободный атомарный кислород приводит к браку стальных отливок и слитков по газовым раковинам и пористости. Поэтому для борьбы с ними используют раскислители Al, Si, Ca, Mg, Ba, Ce и сплавы, содержащие эти элементы. Их задача – связать в оксиды свободные (растворенные) атомы кислорода. При этом происходят следующие раскислительные реакции, имеющие соответствующие энергии Гиббса, Дж/моль [16]:



$$\Delta G_T = -675204 + 198T,$$



$$\Delta G_T = -618707 + 211T,$$



$$\Delta G_T = -476255 + 121T,$$



$$\Delta G_T = -439050 + 105T,$$



$$\Delta G_T = -401380 + 129T,$$



$$\Delta G_T = -293164 + 113T.$$

Из (8) – (13) следует, что при равных концентрациях раскислителя наибольшую эффективность проявляют кальций и магний. Необходимо отметить, что предельная растворимость Mg в жидком железе составляет 1%, а кальция – 0,04% [16]. Поэтому самым сильным раскислителем стали служит магний.

Кислород в жидкой стали является активным ПАЭ, который существенно снижает поверхностную энергию железоуглеродистого расплава [4, 5]. Известно, что она повышается, если используются Al, Ca, Mg, Ba, Ce [4]. Поскольку кислород в основном адсорбируется на элементарных нанокристаллах железа, то поверхностная энергия жидкой стали будет определяться концентрацией адсорбированного кислорода. С ним взаимодействуют Al, Ca, Mg, Ba, Ce. Они снижают концентрацию адсорбированного кислорода, повышая поверхностную энергию жидкой стали.

Адсорбированный кислород при затвердевании стали препятствует образованию ЦК микрокристаллов δ -феррита и аустенита, снижая их концентрацию. Это приводит к получению немодифицированной микроструктуры стальных отливок и слитков. Mg, Ca, Ba, Ce и Al, освобождая $Fe_{эж}$ от адсорбированного кислорода, способствует образованию ЦК микрокристаллов δ -феррита и аустенита при затвердевании стали. Это приводит к повышению их концентрации и получению модифицированной микроструктуры стальных отливок и слитков. Следовательно, Mg, Ca, Ba, Ce и Al являются раскисляющими и модифицирующими элементами для стали, а Si действует только как раскислитель. Это подтверждается экспериментально, так как кремний не повышает поверхностную энергию железоуглеродистого расплава [4].

При взаимодействии модифицирующего элемента (M) с адсорбированным кислородом жидкой стали образуется оксид (M_nO_m). При этом происходит следующая реакция:



где $\{O\}_{Fe}$ – кислород, адсорбированный на элементарных нанокристаллах железа. Реакцию (14) можно представить как сумму следующих реакций:



Тогда энергия Гиббса (14) будет равна сумме энергий Гиббса (15) и (16). Поскольку при заданной температуре энергия Гиббса (16) является величиной постоянной, то эффективность модификаторов будет определяться энергиями Гиббса раскислительных реакций (8) – (12). Поэтому наиболее сильные раскислители Ca и Mg служат самыми эффективными модификаторами для стали. Из них самым сильным является магний.

В результате действия модифицирующих элементов происходит удаление с элементарных нанокристаллов железа жидкой стали адсорбированного кислорода. На его место сразу адсорбируются атомы растворенного водорода. Его концентрация в жидком железе при 1811 К составляет 0,13 ат.%, а при 2050 К – 0,15 ат.%, т. е. относительно мала [15]. Это означает, что изотерму адсорбции водорода на $Fe_{эж}$ можно выразить законом Генри: концентрация адсорбированного водорода пропорциональна концентрации растворенного (свободного) водорода [17]. Поэтому при связывании и (или) удалении свободных атомов водорода пропорционально уменьшается концентрация адсорбированного водорода. Он, так же как и адсорбированный кислород, препятствует образованию ЦК микрокристаллов δ -феррита и аустенита при затвердевании стали. Кроме того, на формирующихся микрокристаллах (дендритах) происходит образование и удаление пузырьков газообразного водорода, которые препятствуют развитию и разветвлению дендритов δ -феррита и аустенита. Все это приводит к получению немодифицированной микроструктуры стальных отливок и слитков.

Вакуумирование жидкой стали снижает в ней содержание водорода на 60–70%, что приводит не только к модифицирующему эффекту, но и уменьшает время затвердевания отливки, слитка [18]. Это экспериментально доказывает, что растворенный и адсорбированный водород демодифицируют микроструктуру стальных отливок и слитков, а газообразный водород выделяется на микрокристаллах (дендритах) δ -феррита и аустенита, замедляя процесс затвердевания. Al, Mg, Ca, Ba, Ce являются активными гидрообразующими элементами, но их гидриды в жидкой стали не образуются [19]. Следует полагать, что оксиды модифицирующих элементов способны адсорбировать растворенный водород, снижая его концентрацию в жидкой стали. Известно, что модифицированный стальной слиток затвердевает быстрее немодифицированного [20]. Это подтверждает дегазирующую способность модификаторов, особенно кальция и магния, которые образуют в жидкой стали пузырьки. В них активно диффундирует растворенный водород. Это еще раз подтверждает, что наиболее эффективными модифицирующими элементами для стали являются Ca и Mg, но самым сильным из них служит магний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Солнцев Ю. П., Андреев А. К., Гречин Р. И. Литейные хладостойкие стали. М.: Metallurgiya, 1991. 175 с.
2. Шульте Г. Ю., Снежной Р. Л., Жуков А. А. и др. Активность, дезактивация и реактивация неметаллических включений как центров кристаллизации // Литейное производство. 1992. № 11. С. 3–6.
3. Гольдштейн Я. Е., Мизин В. Г. Инокулирование железоуглеродистых сплавов. М.: Metallurgiya, 1993. 416 с.
4. Кульбовский И. К., Богданов Р. А. Факторы, влияющие на структуру графита в отливках из чугуна // Metallurgiya mashinostroeniya. 2006. № 5. С. 19–21.
5. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Модифицирование сплавов. Минск: Беларуская навука, 2009. 192 с.
6. Стеценко В. Ю. Теоретические и технологические основы получения заготовок повышенной износостойкости из сплавов с высокодисперсной инвертированной структурой: автореф. дис. ... д-р техн. наук. Минск, 2021. 60 с.
7. Свойства элементов: справ. / Под ред. М. Е. Дрица. М.: Metallurgiya, 1985. 672 с.
8. Физико-химические свойства окислов: справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Metallurgiya, 1978. 472 с.
9. Самсонов Г. В., Винницкий И. М. Тугоплавкие соединения: справ. М.: Metallurgiya, 1976. 560 с.
10. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справ. / Под ред. Т. Я. Косолаповой. М.: Metallurgiya, 1985. 928 с.
11. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства: справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Metallurgiya, 1976. 600 с.
12. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Наноструктурная теория металлических расплавов // Литье и металлургия. 2020. № 3. С. 7–9.
13. Константы взаимодействия металлов с газами: справ. / Под ред. Б. А. Колачева и Ю. В. Левинского. М.: Metallurgiya, 1987. 368 с.
14. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Стеценко А. В. К теории кристаллизации металлических расплавов // Metallurgiya mashinostroeniya. 2022. № 1. С. 31–33.
15. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: справ. / Под ред. О. А. Банньих и М. Е. Дрица. М.: Metallurgiya, 1986. 440 с.
16. Голубцов В. А., Лунев В. В. Модифицирование стали для отливок и слитков. Челябинск – Запорожье: ЗНТУ, 2009. 356 с.
17. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. М.: Metallurgiya, 2001. 688 с.
18. Линчевский Б. В. Вакуумная металлургия стали и сплавов. М.: Metallurgiya, 1970. 258 с.
19. Антонова М. М. Свойства гидридов металлов: справ. Киев: Наукова думка, 1975. 128 с.
20. Неймарк В. Е. Модифицированный стальной слиток. М.: Metallurgiya, 1977. 200 с.

REFERENCES

1. Solncev Yu. P., Andreev A. K., Grechin R. I. *Litejnye hladostojkie stali* [Cold-resistant casting steels]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1991, 175 p.
2. Shul'te G. Yu., Snezhnoj R. L., Zhukov A. A. Aktivnost', dezaktivaciya i reaktivaciya nemetallicheskih vklyuchenij kak centrov kristallizacii [Activity, decontamination and reactivation of non-metallic inclusions as nuclei of crystallization]. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry*, 1992, no. 11, pp. 3–6.
3. Gol'dshtejn Ya. E., Mizin V. G. *Inokulirovanie zhelezouglerodistykh splavov* [Inoculation of iron-carbon alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1993, 416 p.
4. Kul'bovskij I. K., Bogdanov R. A. Faktory, vliyayushchie na strukturu grafita v otlivkah iz chuguna [Factors affecting the structure of graphite in cast iron castings]. *Metallurgiya mashinostroeniya = Metallurgy of Machinery Building*, 2006, no. 5, pp. 19–21.
5. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. *Modificirovanie splavov* [Modification of alloys]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2009, 192 p.
6. Stetsenko V. Yu. *Teoreticheskie i tekhnologicheskie osnovy polucheniya zagotovok povyshennoj iznosostojkosti iz siluminov s vysokodispersnoj invertirovannoj strukturoj. Avtoref. diss. dokt. tekhn. nauk* [Theoretical and technological bases for production of blanks of increased wear resistance from silumins with highly dispersed inverted structure. Autorefit. diss. Dr. tech. sci.]. Minsk, 2021, 60 p.
7. Dric M. E. *Svojstva elementov* [Item Properties]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1985, 672 p.
8. Samsonov G. V. *Fiziko-himicheskie svojstva okislov* [Physicochemical properties of oxides]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978, 472 p.
9. Samsonov G. V., Vinnickij I. M. *Tugoplavkie soedineniya* [Refractory compounds]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976, 560 p.
10. Kosolapova T. Ya. *Svojstva, poluchenie i primenenie tugoplavkih soedinenij* [Properties, Production and Application of Refractory Compounds]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1985, 928 p.
11. Samsonov G. V. *Svojstva elementov. Fizicheskie svojstva* [Properties of elements. Part 1. Physical Properties]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976, 600 p.
12. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. *Nanostrukturnaya teoriya metallicheskih rasplavov* [Nanostructured metal melt theory]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry Production and Metallurgy*, 2020, no. 3, pp. 7–9.
13. Kolacheva B. A., Levinskogo Yu. V. *Konstanty vzaimodejsviya metallov s gazami* [Metal-Gas Interaction Constants]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, 368 p.
14. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. *K teorii kristallizacii metallicheskih rasplavov* [To the theory of crystallization of metal melts]. *Metallurgiya mashinostroeniya = Metallurgy of Machinery Building*, 2022, no. 1, pp. 31–33.
15. Bannyh O. A., Dric M. E. *Diagrammy sostoyaniya dvojnih i mnogokomponentnyh sistem na osnove zheleza* [Hardware-based Dual and Multicomponent State Diagrams]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986, 440 p.
16. Golubcov V. A., Lunev V. V. *Modificirovanie stali dlya otlivok i slitkov* [Steel modification for castings and ingots]. *Chelyabinsk = Zaporozhye, ZNTU Publ.*, 2009, 356 p.
17. Zhuhovickij A. A., Shvarcman L. A. *Fizicheskaya himiya* [Physical chemistry]. Moscow, Metallurgiya Publ., 2001, 688 p.
18. Linchevskij B. V. *Vakuumnaya metallurgiya stali i splavov* [Vacuum metallurgy of steel and alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1970, 258 p.
19. Antonova M. M. *Svojstva gidridov metallov* [Properties of metal hydrides]. Kyiv, Naukova dumka Publ., 1975, 128 p.
20. Nejmark V. E. *Modificirovannyj stal'noj slitok* [Modified steel ingot]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1977, 200 p.