



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-2-13-16>  
УДК 621.745.35

Поступила 11.05.2023  
Received 11.05.2023

## ВЛИЯНИЕ ГАЗОВ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ЖАРОПРОЧНЫХ ХРОМИСТЫХ СТАЛЕЙ

*Е. И. МАРУКОВИЧ, В. Ю. СТЕЦЕНКО, Ассоциация литейщиков и металлургов Республики Беларусь, г. Минск, Беларусь, ул. Я. Коласа, 24. E-mail: stetsenko.52@bk.ru*

*А. В. СТЕЦЕНКО, МОУВО «Белорусско-Российский университет», г. Могилев, Беларусь, пр. Мира, 43*

*Показано, что основное влияние на кристаллизацию жаропрочных хромистых сталей оказывает водород. Он является демодифицирующим элементом структуры отливок. Механизм влияния водорода на кристаллизацию жаропрочных хромистых сталей можно объяснить с позиции наноструктурной кристаллизации литейных сплавов. Атомы растворенного водорода, адсорбируясь на элементарных нанокристаллах железа и хрома в расплавах жаропрочных хромистых сталей, препятствуют объединению нанокристаллов в центры кристаллизации микрокристаллов  $\alpha$ -фазы. В результате получают отливки с немодифицированной структурой. Снижение концентрации водорода в расплавах жаропрочных хромистых сталей способствует формированию модифицированной структуры в отливках при их затвердевании.*

**Ключевые слова.** Жаропрочные хромистые стали, кристаллизация, расплавы, водород, адсорбция, нанокристаллы, структура, отливки.

**Для цитирования.** Марукович, Е. И. Влияние газов на кристаллизацию жаропрочных хромистых сталей / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко, А. В. Стеценко // Литье и металлургия. 2023. № 2. С. 13–16. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-2-13-16>.

## EFFECT OF GASES ON CRYSTALLIZATION OF HEAT-RESISTANT CHROMIUM STEELS

*E. I. MARUKOVICH, V. Yu. STETSENKO, Association of Foundrymen and Metallurgists of Belarus, Minsk, Belarus, 24, Ya. Kolas str. E-mail: stetsenko.52@bk.ru*

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

*It has been shown that the main influence on the crystallization of heat-resistant chromium steels is hydrogen. It is a demodifying element of the casting structure. The mechanism of the influence of hydrogen on the crystallization of heat-resistant chromium steels can be explained from the position of nanostructured crystallization of casting alloys. Dissolved hydrogen atoms, adsorbing on elementary nanocrystals of iron and chromium in melts of heat-resistant chromium steels, prevent the combination of nanocrystals into nuclei of crystallization of  $\alpha$ -phase microcrystals. As a result, castings with an unmodified structure are obtained. Reduction of hydrogen concentration in melts of heat-resistant chromium steels contributes to formation of modified structure in castings at their hardening.*

**Keywords.** Heat-resistant chromium steels, crystallization, melts, hydrogen, adsorption, nanocrystals, structure, castings.

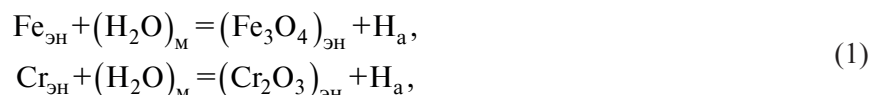
**For citation.** Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. Effect of gases on crystallization of heat-resistant chromium steels. Foundry production and metallurgy, 2023, no. 2, pp. 13–16. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-2-13-16>.

Основными газами, взаимодействующими с жидкими жаропрочными хромистыми сталями (ЖХС), являются атмосферные пары воды, кислород и азот. ЖХС модифицируют. Поэтому принято считать, что газы не влияют на кристаллизацию расплавов ЖХС, но способствуют образованию в отливках газовых раковин, пористости и неметаллических включений (оксидов и нитридов) [1]. При этом не учитывается адсорбционная активность атомов водорода и кислорода к железу и хрому. Известно, что стандартные теплоты адсорбции атомов водорода железом и хромом составляют соответственно 143 и 189 кДж/моль, а стандартные теплоты адсорбции атомов кислорода железом и хромом – 570 и 729 кДж/моль [2].

Известно, что металлические расплавы в основном состоят из нанокристаллов [3]. При кристаллизации из них формируется структура отливок. Газы в металлических расплавах растворяются в атомарном виде [4]. В жидких ЖХС атомы водорода и кислорода будут адсорбироваться нанокристаллами железа и хрома и влиять на формирование структур отливок при их затвердевании. Поэтому целью настоящей

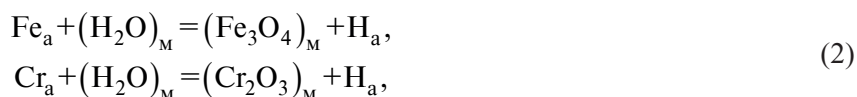
работы является определение механизма влияния газов на кристаллизацию ЖХС. Поскольку эти процессы являются наноструктурными, то их необходимо исследовать с позиции наноструктурной кристаллизации литейных сплавов [5].

Основным легирующим элементом ЖХС является хром. Типичной ЖХС служит сталь 20Х13Л. В системе Fe – Cr, содержащей до 20% Cr, из расплава кристаллизуется  $\alpha$ -фаза, которая представляет собой твердый раствор хрома в железе [6]. При плавлении ЖХС микрокристаллы  $\alpha$ -фазы будут распадаться на элементарные нанокристаллы железа ( $Fe_{эН}$ ), свободные атомы железа ( $Fe_a$ ), элементарные нанокристаллы хрома ( $Cr_{эН}$ ) и свободные атомы хрома ( $Cr_a$ ) [3]. При взаимодействии молекул воды атмосферного воздуха с  $Fe_{эН}$  и  $Cr_{эН}$  расплавов ЖХС происходят следующие реакции:



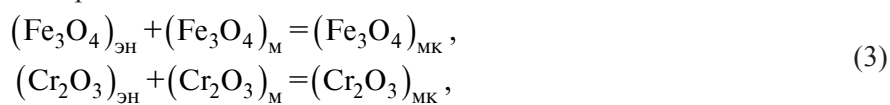
где  $(H_2O)_M$  – молекулы воды;  $(Fe_3O_4)_{эН}$  и  $(Cr_2O_3)_{эН}$  – элементарные нанокристаллы  $Fe_3O_4$  и  $Cr_2O_3$ ;  $H_a$  – атомы водорода.

При взаимодействии  $Fe_a$  и  $Cr_a$  с молекулами воды атмосферного воздуха происходят следующие реакции:



где  $(Fe_3O_4)_M$  и  $(Cr_2O_3)_M$  – молекулы  $Fe_3O_4$  и  $Cr_2O_3$ .

После реакций (1) и (2) происходят реакции:



где  $(Fe_3O_4)_{МК}$  и  $(Cr_2O_3)_{МК}$  – микрокристаллы  $Fe_3O_4$  и  $Cr_2O_3$ .

Образовавшийся атомарный водород будет диффундировать в расплав. Атомы водорода в жидких ЖХС не образуют гидридов [2]. Поэтому часть растворенного водорода адсорбируется элементарными нанокристаллами железа и хрома. Концентрации растворенного водорода в жидких железе и хrome малы [4]. Поэтому справедливы уравнения согласно закону Генри [7]:

$$\begin{aligned} \{H\} Fe_{эН} &= k_{1Г} [H], \\ \{H\} Cr_{эН} &= k_{2Г} [H], \end{aligned} \quad (4)$$

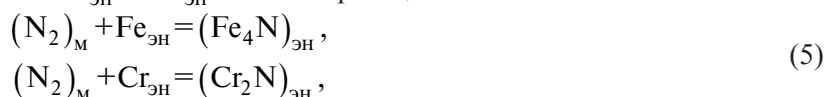
где  $\{H\} Fe_{эН}$  и  $\{H\} Cr_{эН}$  – концентрации водорода, адсорбированного на элементарных кристаллах железа и хрома;  $[H]$  – концентрация растворенного водорода;  $k_{1Г}$  и  $k_{2Г}$  – константы Генри.

Из уравнения (4) следует, что концентрация адсорбированного водорода в жидких ЖХС пропорциональна концентрации растворенного водорода.

При взаимодействии ЖХС с молекулами кислорода атмосферного воздуха последние могут диссоциировать на атомы. Для этого необходимо затратить стандартную теплоту, равную 500 кДж/моль на молекулярный кислород, или 250 кДж/моль на атомарный кислород [8]. При его адсорбции железом выделяется стандартная теплота, равная 570 кДж/моль, а при адсорбции атомов кислорода хромом – 729 кДж/моль [2]. Поэтому атомарный кислород в жидких ЖХС будет адсорбироваться  $Fe_{эН}$  и  $Cr_{эН}$ . Стандартная теплота образования FeO составляет 265 кДж/моль [9]. Эта величина меньше стандартной теплоты адсорбции атомов кислорода железом. Поэтому элементарные нанокристаллы железа в расплавах ЖХС не будут взаимодействовать с адсорбированными атомами кислорода. Стандартная теплота образования CrO составляет 389 кДж/моль [9]. Эта величина меньше стандартной теплоты адсорбции атомарного кислорода хромом. Поэтому элементарные нанокристаллы хрома в расплавах ЖХС не будут взаимодействовать с адсорбированными атомами кислорода.

Затрачиваемая стандартная теплота диссоциации молекул атмосферного азота равна 947 кДж/моль на молекулярный азот, или 474 кДж/моль на атомарный азот [8]. При его адсорбции хромом выделяется стандартная теплота, равная 440 кДж/моль [2]. Выделяемая стандартная теплота адсорбции атомов азота железом составляет 290 кДж/моль [2]. Поэтому молекулярный азот не будет диссоциировать на атомы при взаимодействии с расплавами ЖХС, но с ними образует нитриды [2].

Молекулярный азот взаимодействует с  $Fe_{эН}$  и  $Cr_{эН}$  согласно реакциям:



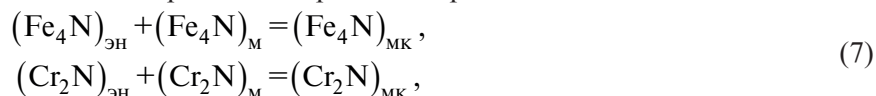
где  $(N_2)_M$  – молекулы азота;  $(Fe_4N)_{эН}$  и  $(Cr_2N)_{эН}$  – элементарные нанокристаллы нитридов железа и хрома.

Между молекулами азота и свободными атомами железа и хрома происходят следующие реакции:



где  $(Fe_4N)_M$  и  $(Cr_2N)_M$  – молекулы нитридов железа и хрома.

Поэтому азот растворяется в жидких ЖХС в виде элементарных нанокристаллов и молекул нитридов железа и хрома. При кристаллизации таких расплавов происходят реакции:



где  $(Fe_4N)_{МК}$  и  $(Cr_2N)_{МК}$  – микрокристаллы нитридов железа и хрома.

Жидкие ЖХС раскисляют, что значительно снижает концентрацию адсорбированного кислорода. Его место сразу занимает адсорбированный водород. Поэтому он будет влиять на кристаллизацию ЖХС. Этот процесс является наноструктурным и происходит следующим образом [5]. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы  $\alpha$ -фазы ( $\alpha_{сН}$ ) по реакции:



Затем образуются центры кристаллизации  $\alpha$ -фазы ( $\alpha_{цК}$ ):



Заканчивается процесс кристаллизации формированием микрокристаллов  $\alpha$ -фазы ( $\alpha_{МК}$ ) по реакции:



Из уравнений (7) – (9) следует, что зеренная структура отливок ЖХС зависит от концентрации центров кристаллизации микрокристаллов  $\alpha$ -фазы при затвердевании расплавов. Чем выше концентрация  $\alpha_{цК}$ , тем более дисперсной становится структура отливок.

Водород, адсорбируясь на элементарных нанокристаллах железа и хрома в расплавах ЖХС, препятствует объединению нанокристаллов в центры кристаллизации микрокристаллов  $\alpha$ -фазы. В результате концентрация  $\alpha_{цК}$  уменьшается, что приводит к укрупнению зерен структуры отливок. Поэтому адсорбированный водород является демодифицирующим элементом структуры ЖХС при их кристаллизации.

Для измельчения зеренной структуры в отливках ЖХС необходимо существенно снизить в их расплавах концентрацию адсорбированного водорода. Для этого, согласно уравнениям (4), нужно значительно уменьшить в жидких ЖХС концентрацию растворенного водорода. На практике это достигается применением модификаторов, содержащих кальций, барий, магний, ванадий [1, 10]. Они являются активными гидридообразующими элементами, но в жидких ЖХС не образуют гидридов [2]. Но соединения кальция, бария, магния, ванадия способны активно и относительно длительное время адсорбировать водород, растворенный в расплавах ЖХС, уменьшая в них концентрацию адсорбированного водорода. В результате увеличивается концентрация центров кристаллизации микрокристаллов  $\alpha$ -фазы, что приводит к измельчению зеренной структуры отливок ЖХС.

Таким образом, водород оказывает демодифицирующее влияние на формирование зеренной структуры в отливках жаропрочных хромистых сталей при кристаллизации их расплавов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Белов В. Д., Пикунов М. В., Тен Э. Б. и др. Литейное производство. М.: Изд. Дом МИСиС, 2015. 487 с.
2. Константы взаимодействия металлов с газами: справ. / Под ред. Б. А. Колачева и Ю. В. Левинского. М.: Металлургия, 1987. 368 с.
3. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Наноструктурная теория металлических расплавов // Литье и металлургия. 2020. № 3. С. 7–9.
4. Курдюмов А. В., Белов В. Д., Пикунов М. В. и др. Производство отливок из сплавов цветных металлов. М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. 615 с.

5. **Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Стеценко А. В.** Наноструктурная кристаллизация литейных сплавов // *Литье и металлургия*. 2022. № 3. С. 13–19.
6. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: справ. / Под ред. О. А. Банных и М. Е. Дрица. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
7. **Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А.** Физическая химия. М.: Металлургия, 2001. 688 с.
8. Свойства элементов: справ. Ч. 1 / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976. 660 с.
9. Физико-химические свойства окислов: справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
10. **Бистина Л. М., Коровин В. А., Гейко М. А. и др.** Рафинирование и модифицирование стали 20Х13Л с целью повышения качества отливок // *Прогрессивные литейные технологии*. М.: МИСиС. С. 49–55.

## REFERENCES

1. **Belov V.D., Pikunov M.V., Ten E.B.** *Litejnoe proizvodstvo* [Foundry]. Moscow, Izdatel'skij Dom MISiS Publ., 2015, 487 p.
2. **Kolachev B.A., Levinskiy Yu.V.** *Konstanty vzaimodejstviya metallov s gazami* [Metal-Gas Interaction Constants]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, 368 p.
3. **Marukovich E.I., Stetsenko V. Yu.** Nanostrukturnaya teoriya metallicheskih rasplavov [Nanostructural theory of metal melts]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2020, no. 3, pp. 7–9.
4. **Kurdyumov A.V., Belov V.D., Pikunov M.V.** *Proizvodstvo otlivok iz splavov cvetnyh metallov* [Production of castings from non-ferrous metal alloys]. Moscow, Izdatel'skij Dom MISiS Publ., 2011, 615 p.
5. **Marukovich E.I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A.V.** Nanostrukturnaya kristallizaciya litejnyh splavov [Nanostructured crystallization of casting alloys]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2022, no. 3, pp. 13–19.
6. **Bannyh O.A., Dric M.E.** *Diagrammy sostoyaniya dvojnnyh i mnogokomponentnyh sistem na osnove zheleza* [Status diagrams of dual and multi-component iron-based systems]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986, 440 p.
7. **Zhuhovickij A.A., Shvarcman L.A.** *Fizicheskaya himiya* [Physical chemistry]. Moscow, Metallurgiya Publ., 2001, 688 p.
8. **Samsonov G.V.** *Svoystva elementov Ch. 1.* [Item Properties. Part 1]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976, 660 p.
9. **Samsonov G.V.** *Fiziko-himicheskie svoystva okislov* [Physicochemical properties of oxides]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978, 472 p.
10. **Bistina L.M., Korovin V.A., Gejko M.A. et al.** Rafinirovanie i modifitsirovanie stali 20H13L s cel'yu povysheniya kachestva otlivok [Refining and modification of 20H13L steel in order to improve the quality of castings]. *Progressivnye litejnye tekhnologii = Advanced foundry technologies* Moscow, MISiS Publ., pp. 49–55.