



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-3-24-27>
УДК 621.745.35

Поступила 29.06.2023
Received 29.06.2023

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В РАСПЛАВАХ УГЛЕРОДИСТЫХ 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 атомы водорода в расплавах углеродистых сталей являются поверхностно-активными элементами для микрокристаллов оксида алюминия. Адсорбированные атомы водорода снижают межфазную поверхностную энергию и повышают устойчивость малых микрокристаллов оксида алюминия к коагуляции. Для снижения их устойчивости в жидких углеродистых сталях необходимо уменьшить в них концентрацию растворенного водорода. Активные модификаторы уменьшают концентрацию адсорбированного водорода. Это усиливает процесс коагуляции мелких микрокристаллов оксида алюминия в более крупные частицы, способные быстро всплывать в расплаве.

Ключевые слова. Оксид алюминия, углеродистые стали, расплавы, микрокристаллы, водород, адсорбция, коагуляция.
Для цитирования. Марукович, Е. И. Об устойчивости оксида алюминия в расплавах углеродистых сталей / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко, А. В. Стеценко // *Литье и металлургия*. 2023. № 3. С. 24–27. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-3-24-27>.

ON THE STABILITY OF ALUMINUM OXIDE IN CARBON STEEL MELTS

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 is shown that hydrogen atoms in carbon steel melts are surface-active elements for aluminum oxide microcrystals. Adsorbed hydrogen atoms reduce the interfacial surface energy and increase the resistance of small aluminum oxide microcrystals to coagulation. To reduce their stability in liquid carbon steels, it is necessary to reduce the concentration of dissolved hydrogen in them. Active modifiers reduce the concentration of adsorbed hydrogen. This enhances the process of coagulation of small microcrystals of aluminum oxide into larger particles that can quickly float in the melt.

Keywords. Aluminum oxide, carbon steels, melts, microcrystals, hydrogen, adsorption, coagulation.
For citation. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. On the stability of aluminum oxide in carbon steel melts. *Foundry production and metallurgy*, 2023, no. 3, pp. 24–27. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-3-24-27>.

Рафинирование расплавов сталей от неметаллических включений является серьезной проблемой для металлургии и литейного производства. Основная масса неметаллических включений в жидких углеродистых сталях представлена продуктами раскисления [1]. Наиболее эффективным раскислителем сталей является алюминий. Его оксид составляет основу неметаллических включений в расплавах углеродистых сталей.

Проблема рафинирования жидких углеродистых сталей от оксида алюминия непосредственно связана с его устойчивостью в расплавах. Известно, что они в основном состоят из нанокристаллов [2]. Кристаллизация углеродистых сталей является наноструктурным процессом [3]. Поэтому устойчивость оксида алюминия в расплавах углеродистых сталей необходимо исследовать с позиции наноструктурной кристаллизации литейных сплавов [4].

Углеродистые стали содержат до 2,14% углерода. Поэтому можно считать, что они в основном состоят из железа. Тогда жидкие углеродистые стали в основном будут состоять из элементарных нанокристаллов железа ($Fe_{эн}$) и свободных атомов железа (Fe_a) [2].

При взаимодействии жидкого железа 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 [5]. При его адсорбции

железом выделяется стандартная теплота, равная 570 кДж/моль [6]. Поэтому молекулы атмосферного кислорода на поверхностях жидких углеродистых сталей диссоциируют на атомы. Образовавшийся атомарный кислород будет диффундировать в расплав.

Атомы кислорода в расплавах углеродистых сталей адсорбируются элементарными нанокристаллами железа. При этом атомарный кислород может вступать с $Fe_{эн}$ в реакцию с образованием FeO . Для этого необходимо, чтобы стандартная теплота его образования была больше, чем стандартная теплота адсорбции атомов кислорода $Fe_{эн}$. Стандартная теплота образования FeO составляет 265 кДж/моль [7]. Стандартная теплота адсорбции атомов кислорода $Fe_{эн}$ равна 570 кДж/моль [6]. Поэтому часть атомов кислорода адсорбируется элементарными нанокристаллами железа без образования FeO .

Растворенные (свободные) атомы кислорода (O_a) будут реагировать с $Fe_{эн}$ по следующей реакции:



где $(FeO)_{эн}$ – элементарные нанокристаллы FeO .

Растворенные атомы кислорода будут взаимодействовать со свободными атомами железа по следующей реакции:



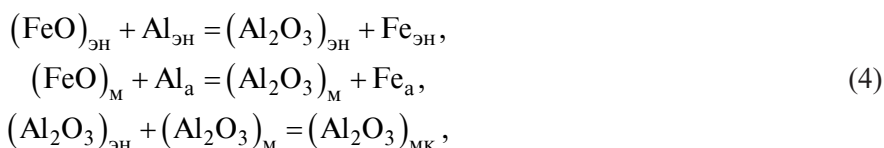
где $(FeO)_м$ – молекулы FeO .

В расплавах углеродистых сталей оксид железа будет находиться в растворе в виде $(FeO)_{эн}$ и $(FeO)_м$. При кристаллизации происходит следующая реакция:



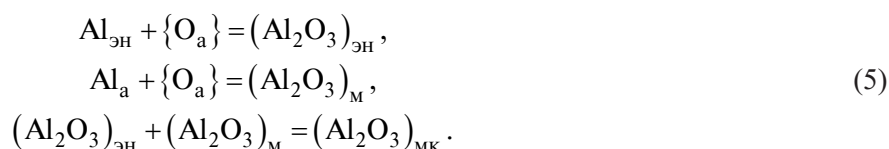
где $(FeO)_{мк}$ – микрокристаллы FeO .

Микрокристаллы оксида железа неблагоприятно влияют на свойства отливок. Поэтому жидкие углеродистые стали раскисляют алюминием. В расплаве его микрокристаллы распадаются на элементарные нанокристаллы алюминия ($Al_{эн}$) и свободные атомы алюминия (Al_a) [2]. При их взаимодействии с $(FeO)_{эн}$ и $(FeO)_м$ происходят следующие реакции:



где $(Al_2O_3)_{эн}$, $(Al_2O_3)_м$, $(Al_2O_3)_{мк}$ – элементарные нанокристаллы, молекулы и микрокристаллы оксида алюминия.

Стандартная теплота образования оксида алюминия очень высока, составляет 1676 кДж/моль [7]. Поэтому алюминий значительно снижает в расплавах углеродистых сталей концентрацию адсорбированных атомов кислорода $\{O_a\}$. При этом происходят следующие реакции:

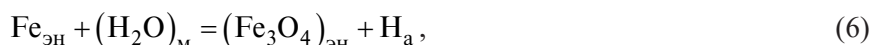


Принято считать, что только крупные частицы оксида алюминия всплывают на поверхности жидких углеродистых сталей и переходят в шлак, а мелкие частицы Al_2O_3 остаются в расплаве вследствие их малой скорости всплывания [1]. При этом не учитывается способность мелких частиц оксида алюминия объединяться в более крупные в результате коагуляции. Этот процесс термодинамически выгоден, поскольку он сопровождается снижением энергии Гиббса за счет уменьшения межфазной поверхностной энергии высокодисперсной системы «расплав – частицы оксида алюминия». Кинетически процесс коагуляции $(Al_2O_3)_{мк}$ должен осуществляться относительно быстро за счет эффекта броуновского движения. Но в жидких раскисленных углеродистых сталях устойчиво существуют в огромных количествах $(Al_2O_3)_{мк}$ размером менее 1 мкм [1]. Какова причина устойчивости оксида алюминия в расплавах углеродистых сталей?

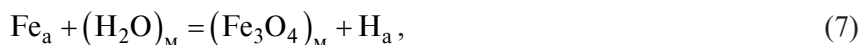
Известно, что оксид алюминия адсорбирует атомарный водород в жидких алюминиевых сплавах, поскольку при удалении $(Al_2O_3)_{мк}$ из расплавов снижается концентрация растворенного водорода [8]. Это означает, что атомарный водород является поверхностно-активным элементом для микрокристаллов

оксида алюминия. Это повышает их устойчивость в расплавах алюминиевых сплавов вследствие снижения удельной межфазной поверхностной энергии высокодисперсной системы.

Атомарный водород образуется на поверхностях жидких углеродистых сталей при их взаимодействии с парами (молекулами) атмосферного воздуха. При этом $Fe_{эH}$ реагирует с молекулами воды по следующей реакции:

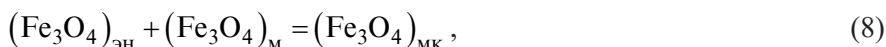


где $(H_2O)_M$ – молекулы воды; $(Fe_3O_4)_{эH}$ – элементарные нанокристаллы Fe_3O_4 ; H_a – атомы водорода. Также происходит следующая реакция:



где $(Fe_3O_4)_M$ – молекулы Fe_3O_4 .

Оксид Fe_3O_4 не растворяется в жидкой углеродистой стали, поэтому идет следующая реакция:



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

Микрокристаллы Fe_3O_4 легче жидкой углеродистой стали, поэтому на ее поверхности образуют оксидную пленку. Атомарный водород, образованный по реакциям (6) и (7), диффундирует в расплав. Атомы водорода в жидком железе не образуют гидридов [6]. Поэтому атомарный водород будет активно растворяться в жидких раскисленных углеродистых сталях, имеющих минимальную концентрацию адсорбированного кислорода. При этом часть атомов водорода адсорбируется микрокристаллами оксида алюминия. Поскольку концентрация растворенного водорода мала, то справедливо уравнение согласно закону Генри [9]:

$$\{H\}(Al_2O_3)_{МК} = k_T [H], \quad (9)$$

где $\{H\}(Al_2O_3)_{МК}$ – концентрации адсорбированного водорода микрокристаллами оксида алюминия; k_T – константа Генри.

Из уравнения (9) следует, что концентрация водорода, адсорбированного микрокристаллами оксида алюминия в жидких раскисленных углеродистых сталях, пропорциональна концентрации растворенного водорода.

Адсорбированный водород является поверхностно-активным элементом для $(Al_2O_3)_{МК}$, который снижает удельную межфазную поверхностную энергию. Причем чем больше $\{H\}(Al_2O_3)_{МК}$, тем меньше значение удельной межфазной поверхностной энергии высокодисперсной системы « $(Al_2O_3)_{МК}$ – расплав». Это снижает энергию Гиббса этой системы и соответственно повышает устойчивость оксидов алюминия в жидких углеродистых сталях, препятствуя коагуляции $(Al_2O_3)_{МК}$. Причем чем больше межфазная поверхность системы, тем более устойчивы в жидких углеродистых сталях микрокристаллы оксида алюминия. Поэтому наибольшей устойчивостью в расплавах обладают мелкие $(Al_2O_3)_{МК}$, что подтверждается экспериментально.

Физически устойчивость оксида алюминия в жидких углеродистых сталях обеспечивается одинаковым электрическим зарядом $(Al_2O_3)_{МК}$. Этот заряд образуется при адсорбции атомов водорода микрокристаллами оксида алюминия. Заряженные одинаковым электрическим зарядом мелкие $(Al_2O_3)_{МК}$ будут отталкиваться друг от друга, препятствуя процессу коагуляции в более крупные оксидные частицы, способные быстро всплывать в расплавах углеродистых сталей.

Чтобы происходил процесс коагуляции микрокристаллов оксида алюминия, необходимо уменьшить концентрацию адсорбированных на них атомов водорода. Для этого, согласно уравнению (9), нужно снизить в жидких углеродистых сталях концентрацию растворенного (свободного) водорода.

Известно, что модификаторы, содержащие кальций и (или) РЗМ, рафинируют раскисленную алюминием углеродистую сталь [1]. При модифицировании образуются соединения, которые лучше адсорбируют растворенный водород, чем микрокристаллы оксида алюминия. При этом в жидких углеродистых сталях снижается концентрация свободных атомов водорода. Такая конкуренция уменьшает концентрацию водорода, адсорбированного мелкими микрокристаллами оксида алюминия. Это усиливает процесс их коагуляции в более крупные частицы, которые быстро всплывают в расплавах углеродистых сталей.

Таким образом, адсорбированный водород оказывает положительное влияние на устойчивость оксида алюминия в расплавах углеродистых сталей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голубцов В. А., Лунев В. В. Модифицирование стали для отливок и слитков. Челябинск – Запорожье: ЗНТУ, 2009. 356 с.
2. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Наноструктурная теория металлических расплавов // Литье и металлургия. 2020. № 3. С. 7–9.
3. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Стеценко А. В. Влияние водорода на кристаллизацию первичных фаз литейных сплавов // Литейное производство. 2022. № 1. С. 3–6.
4. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Стеценко А. В. Наноструктурная кристаллизация литейных сплавов // Литье и металлургия. 2022. № 3. С. 13–19.
5. Свойства элементов: справ. Ч. 1 / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976. 660 с.
6. Константы взаимодействия металлов с газами: справ. / Под ред. Б. А. Колачева и Ю. В. Левинского. М.: Металлургия, 1987. 368 с.
7. Физико-химические свойства окислов: справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1987. 472 с.
8. Курдюмов А. В., Белов В. Д., Пикун М. В. и др. Производство отливок из сплавов цветных металлов. М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. 615 с.
9. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. М.: Металлургия, 2001. 688 с.

REFERENCES

1. 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.
2. 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.
3. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. Vliyanie vodoroda na kristallizaciyu pervichnyh faz litejnyh splavov [The effect of hydrogen on the crystallization of primary phases of foundry alloys]. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry production*, 2022, no. 1, pp. 3–6.
4. 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.
5. *Svoystva elementov* [Properties of elements]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976, 660 p.
6. *Konstanty vzaimodejstviya metallov s gazami: spravochnik* [Metal-Gas Interaction Constants: Reference]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, 368 p.
7. *Fiziko-himicheskie svoystva okislov* [Physico-chemical properties of oxides]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, 472 p.
8. Kurdyumov A. V., Belov V. D., Pikunov M. V. et al. *Proizvodstvo otlivok iz splavov cvetnyh metallov* [Production of castings from non-ferrous metal alloys]. Moscow, Izd. Dom MISiS Publ., 2011, 615 p.
9. Zhuhovickij A. A., Shvarcman L. A. *Fizicheskaya himiya* [Physical chemistry]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, 688 p.