



Mechanisms of modification of cast iron and steel were analyzed and thermodynamic performance criterion of modifiers was defined. It is shown that in cast irons, Mg, Ca and P3M mostly act like refining modifiers. In steel they act as refining and surfactant species. Effectiveness of modifiers for steel is determined by their high degassing and surface activity, low distribution coefficient, weak interaction with δ -Fe, low activity in liquid metal.

Е. И. МАРУКОВИЧ, В. Ю. СТЕЦЕНКО, ИТМ НАН Беларуси

УДК 621.74.669.14

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЧУГУНА И СТАЛИ

Наиболее активными модификаторами железа и сплавов на его основе являются магний, РЗМ и кальций. В чугунах они модифицируют графит, а в сталях — зерно. Причем в первом случае происходит увеличение поверхностного натяжения расплава и повышение переохлаждения при его кристаллизации, а во втором случае наблюдается обратная картина [1–3]. Поэтому механизм модифицирования железоуглеродистых расплавов остается противоречивым.

Классическая теория модифицирования связывает увеличение кристаллизационного переохлаждения при воздействии модификаторов с активной адсорбцией поверхностно-активных элементов (ПАЭ) на поверхностях зародышей и растущих кристаллов. Магний как наиболее активный ПАЭ железа не попадает под этот вид модификаторов, поскольку при модифицировании чугуна происходит повышение поверхностных натяжений на границах расплав–воздух и расплав–графит [4]. Причем когда межфазные поверхностные натяжения максимальны ($Mg_{\text{ост}} = 0,04\text{--}0,05\%$), то при эвтектической кристаллизации расплава образуется наибольшее количество (100%) шаровидного графита с минимальным размером [1]. При этом переохлаждение значительно увеличивается и составляет 22–24°C. Это в 3–5 раз выше, чем при кристаллизации чугуна с пластинчатым графитом [5]. Отсюда следует, что при максимальном эффекте модифицирования чугуна магнием наблюдаются одновременно высокие уровни графитообразования и переохлаждения при эвтектическом превращении. Классическая теория зародышеобразования эту особенность объяснить не может. Для этого необходимо провести термодинамический анализ процесса модифицирования при кристаллизации жидкого чугуна. Поскольку примесные модификаторы чугуна (Mg, Ca, РЗМ) не растворимы в графите, то критический радиус

гомогенного графитного зародыша $r_{\text{кр}}$ определяется следующим образом [2]:

$$r_{\text{кр}} = \frac{2\sigma_{\text{гж}}T_{\text{г}}}{L_{\text{г}}\Delta T_{\text{г}}}, \quad (1)$$

где $\sigma_{\text{гж}}$ — межфазное поверхностное натяжение на границе жидкого металла и зародыша графита; $\Delta T_{\text{г}}$ — переохлаждение при кристаллизации графита (чугуна); $L_{\text{г}}$ и $T_{\text{г}}$ — удельная объемная теплота и температура кристаллизации графита в чугуне. Важнейшей термодинамической характеристикой процесса модифицирования чугуна является $\Delta T_{\text{г}}$. Данная величина определяется из уравнения:

$$\Delta T_{\text{г}} = \frac{2\sigma_{\text{гж}}T_{\text{г}}}{L_{\text{г}}r_{\text{кр}}}. \quad (2)$$

Известно, что межфазные поверхностные натяжения на границе базисная грань шаровидного графита — расплав чугуна превышают $\sigma_{\text{гж}}$ на границе призматическая грань пластинчатого графита — расплав чугуна не более чем на 30% [4]. При $r_{\text{кр}} = \text{const}$ (равные условия кристаллизации) изменение морфологии графита под действием модификаторов (Mg, РЗМ) с пластинчатой до шаровидной в соответствии с уравнением (2) должно увеличивать $\Delta T_{\text{г}}$ не более чем на 30%. Реально $\Delta T_{\text{г}}$ повышается в среднем в 4 раза [5]. Отсюда следует, что значительное (в несколько раз) увеличение переохлаждения при кристаллизации магниевого чугуна не связано с изменением формы графита, а происходит по другому механизму модифицирования.

При модифицировании чугуна магнием он выступает в основном как рафинирующий элемент, связывая такие ПАЭ, как кислород, сера и азот, которые более всего адсорбируются на межфазной границе графит — расплав. При этом существенно (в несколько раз) снижается межфазное поверхностное натяжение. Десорбция и рафинирование дают обратный эффект. Поэтому

происходит увеличение межфазного натяжения $\sigma_{гж}$. Магний при максимальном эффекте модифицирования не является ПАЭ по отношению к расплаву и графиту, с ними и с неметаллическими включениями не взаимодействует, а только с кислородом, серой и азотом. Их в чугуне значительно (на порядок) больше, чем в сталях. Поэтому в модифицированных магнием чугунах образуется относительно большое количество MgO , MgS и Mg_3N_2 . Они имеют кубическую решетку с параметрами a соответственно 0,421, 0,519, 0,997 нм [6, 7]. У графита – гексагональная кристаллическая решетка с параметром a , равным 0,246 нм [8]. Таким образом, частицы MgO , MgS и Mg_3N_2 не удовлетворяют правилу структурно-размерного соответствия Данкова–Конобеевского и не могут служить центрами гетерогенного образования зародышей графита. Прилипанию ультрамикроскопических частиц графита к неметаллическим частицам будут препятствовать капиллярные силы, поскольку графит не смачивается модифицированным жидким чугуном [4]. Поэтому следует полагать, что основной механизм модифицирования графита в чугуне – рафинировочно-коагуляционный под действием таких активных элементов, как Mg, PЗМ, Ca, Al, Ba [9–11]. Их роль заключается в разблокировке ультрамикроскопических частиц графита от адсорбционных слоев кислорода, серы и азота. Это способствует росту и коагуляции графитовых дозародышей и зародышей в центр графитообразования. Исследованиями методом растовой электронной микроскопии установлено, что центр графитного дендрита в модифицированном чугуне состоит из отдельных, сросшихся (скоагулированных) ультрадисперсных частиц графита размером 20–50 нм [12]. Экспериментальное подтверждение рафинировочно-коагуляционного механизма при модифицировании чугуна магнием представлено в работе [13]. Интенсифицируя графитообразование, магний в результате коагуляции графитных зародышей уменьшает их число и увеличивает переохлаждение при эвтектической кристаллизации. Все это подтверждает тот факт, что основными зародышами графита в чугуне являются не неметаллические частицы, а ультрадисперсный недорастворенный коллоидный графит [14]. Таким образом, расплав чугуна представляет собой графитную коллоидную систему (золь), в которой ультрадисперсные частицы графита стабилизированы кислородом, серой и азотом. Высокая устойчивость такой системы от растворения при перегреве жидкого чугуна заключается в том, что с уменьшением размера коллоидных частиц снижается поверхностное межфазное натяжение на границе расплав – зародыш [15]. Это существенно уменьшает скорость растворения диспергированного графита и стабилизирует его в расплаве выше температуры ликвидус.

Что касается неметаллических частиц, то их роль в процессе модифицирования чугуна, по видимому, заключается в способности связывать и адсорбировать кислород и этим препятствовать его адсорбции на кристаллах графита. Наиболее сильными адсорбентами кислорода являются сульфиды, нитриды и интерметаллиды. С ними поверхностно-активный растворенный кислород интенсивно взаимодействует, так как свободная энергия образования оксидов существенно выше аналогичной для сульфидов, нитридов и интерметаллидов. Поэтому при модифицировании чугуна магнием роль неметаллических частиц косвенная (вторичная), но очень важная, поскольку от них в основном зависит время живучести модификатора. Вторичные модификаторы (сульфиды, нитриды и интерметаллиды) существенно повышают эффективность действия магния и ему подобных элементов по механизму их действия. Отсюда следует, что при обработке чугуна магнием модифицирование должно быть комплексным, чтобы в расплаве образовалось большое количество сульфидов, нитридов и интерметаллидов. Причем важна не их масса, а поверхность, на которой адсорбируется кислород. Время живучести процесса модифицирования во многом будет зависеть от дисперсности модификаторов и их удельного веса. Но поскольку все сульфиды, нитриды и интерметаллиды намного легче железа, то главным критерием эффективности вторичных модификаторов является их дисперсность. Она во многом зависит от размеров фазовых составляющих комплексного модифицирующего сплава. Он должен быть высокодисперсным. Для этого необходимы универсальные средства модифицирования, позволяющие измельчать все фазовые составляющие комплексного модифицирующего сплава.

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 [7]. Следовательно, продукты модифицирования стали магнием не могут служить центрами гетерогенного образования зародышей δ -Fe. Для объяснения этих особенностей необходимо провести термодинамический анализ процесса модифицирования при кристаллизации жидкой стали.

В отличие от чугуна в стали примерно на порядок меньше содержания серы и кислорода. Поэтому при модифицировании стали магний переходит в раствор и снижает поверхностное натяжение расплава. Максимальный модифициру-

ющий 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 железа из расплава, содержащего растворенный модификатор.

Свободная энергия гомогенного образования зародыша стали G_c определяется из уравнения:

$$G_c = -V_c \frac{\rho}{M_{Fe}} \Delta g_c + S_c \sigma_{жк} - \Delta \mu V_c \frac{\rho}{M_M} C_{ж}, \quad (3)$$

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

$$\Delta \mu = RT_o \ln a_{ж} - RT_o \ln a_{т}, \quad (4)$$

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

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

С учетом этих преобразований уравнение (4) можно представить в виде

$$\Delta \mu = RT_o \ln \frac{1}{k_o}, \quad (5)$$

где k_o – равновесный коэффициент распределения модификатора равен $\frac{C_{т}}{C_{ж}}$.

Разность удельных молярных свободных энергий в жидкой и твердой фазах при кристаллизации определяется из уравнения [16]:

$$\Delta g = \frac{L_c \Delta T_c}{T_o}, \quad (6)$$

где L_c – молярная теплота плавления железа; ΔT_c – переохлаждение при его кристаллизации.

Тогда уравнение (3) для сферического зародыша радиуса r можно выразить как:

$$G_c = -\frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\rho}{M_{Fe}} \frac{L_c \Delta T_c}{T_o} + 4 \pi r^2 \sigma_{жк} - \frac{3}{4} \pi r^3 RT_o \ln \frac{1}{k_o} \frac{\rho}{M_M} C_{ж}. \quad (7)$$

Критический радиус зародыша $r_{кc}$ определяется

из условия $\frac{dG_c}{dr} = 0$:

$$r_{кc} = \frac{2 \sigma_{жк} T_o M_{Fe} M_M}{\rho \left(M_M L_c \Delta T_c + M_{Fe} RT_o \ln \frac{1}{k_o} C_{ж} \right)}. \quad (8)$$

Из формулы (8) следует, что чем меньше равновесный коэффициент распределения модификатора и его молекулярный вес, а также больше растворимость его в стали, тем меньше критический радиус зародыша и тем эффективнее работает модификатор.

Переохлаждение при кристаллизации модифицированной стали находим из уравнения (8)

$$\Delta T_c = \frac{2 \sigma_{жк} T_o M_{Fe}}{\rho r_{кc} L_c} - \frac{M_{Fe} RT_o \ln \frac{1}{k_o} C_{ж}}{M_M L_c}. \quad (9)$$

Из уравнения (9) следует, что модификаторы уменьшают переохлаждение при кристаллизации стали. Чем оно меньше, тем эффективнее работает модификатор.

Левая часть уравнения (9) соответствует величине переохлаждения немодифицированной стали. Правая часть уравнения выражает уменьшение переохлаждения при кристаллизации зародыша от действия модификатора. Равновесный коэффициент эффективности модификатора $K_{зо}$ можно определить следующим образом:

$$K_{зо} = \frac{M_{Fe} RT_o \ln \frac{1}{k_o} C_{ж}}{M_M L_c}. \quad (10)$$

Чем больше $K_{зо}$, тем эффективней работает модификатор и тем меньше переохлаждение при кристаллизации стали. Сравнительную оценку модификаторов по $K_{зо}$ можно сделать, приняв среднее значение $C_{ж}^* = 0,02\%$ для каждого модификатора [13, 17]. Учитывая, что $L_c = 2000$ Дж/см³, $R = 1,1 \cdot 10^5$ см, $T_o = 1805$ К по уравнению (10) определяем коэффициенты эффективности основных, применяемых для измельчения первичной структуры стали, модификаторов [2, 8, 18]. Результаты приведены в таблице.

Из формулы (9) и таблицы следует, что такие активные модификаторы, как Mg, Ca, Се в зависимости от равновесных коэффициентов распределения и концентраций в расплаве, существенно снижают переохлаждение при кристаллизации сталей. Наиболее сильными модификаторами стали являются магний и кальций. Оценка эффективности модификатора по $K_{зо}$ определяется для

Эффективность модификаторов стали

Модификатор	M_M	k_0	$K_{з0}$
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

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 этом случае эффективность модификатора необходимо определять не по равновесному, а по эффективному коэффициенту эффективности модификатора $K_{зэ}$:

$$K_{зэ} = \frac{M_{Fe} RT_0 \ln \frac{1}{k_3} C_ж}{M_M L_c}, \quad (11)$$

где k_3 — эффективный коэффициент распределения, который определяется по уравнению [19]:

$$k_3 = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-\frac{Rd}{D})}, \quad (12)$$

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

Из уравнений (11) и (12) следует, что при увеличении скорости кристаллизации k_3 увеличивается от k_0 до 1, а $K_{зэ}$ уменьшается от $K_{з0}$ до 0. Поэтому примесный модификатор наиболее эффективен при относительно небольших скоростях затвердевания стали. Высокая скорость кристаллизации значительно 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 со сталью (δ -Fe), поэтому очень слабо будет адсорбироваться зародышами, не мешая их росту при кристаллизации. Такими же свойствами, но в разной степени обладают Ca и РЗМ. Главная роль магния, кальция и РЗМ при модифицировании стали — активно связывать кислород, серу и азот, а также предохранять зародыши от дезактивации этими ПАЭ. Это способствует росту возникающих ультрадисперсных частиц δ -Fe и их коагуляции, что значительно интенсифицирует процесс зародышеобразования и измельчает структуру при первичной кристаллизации. Поэтому главная особенность действия магния при модифицировании чугуна и стали заключается в том, что кристаллизация графита и δ -Fe происходит по однотипному рафинировочно-коагуляционному механизму. По аналогии с графитом можно предположить, что при относительно небольших перегревах расплав стали представляет собой коллоидный раствор с ультрадисперсными недорастворившимися частицами δ -Fe. Они стабилизируются низким межфазным поверхностным натяжением на границе кристалл–раствор, которое убывает с уменьшением размера частиц δ -Fe [15]. С уменьшением поверхностного натяжения на границе жидкий металл–кристалл его растворимость снижается. Стабилизаторами коллоидного раствора служат ПАЭ, которые адсорбируются на границе дисперсных частиц и жидкости, снижая межфазное поверхностное натяжение. В расплавах чугуна и стали такими ПАЭ являются в основном кислород, сера и азот.

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 модифи-

цирования. Поэтому модифицирующий сплав должен быть комплексным, включающим те элементы, с оксидами, сульфидами, нитридами и интерметаллидами которых мог бы взаимодействовать основной модификатор (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 также 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 модифицированный комплексный модифицирующий сплав. Лучшими способами его получения являются литье методом закалочного затвердевания и в кристаллизатор со струйной системой охлаждения [20–22]. Они позволяют получать отливки с повышенной скоростью кристаллизации и высокой дисперсностью кристаллов эвтектического кремния (200–250 нм) [22]. Струйный кристаллизатор обеспечивает литье заготовок диаметром 50 мм из силуминов со средним размером кристаллов эвтектического кремния в 1 мкм [21]. При этом никакие примесные модификаторы не применяются. Высокая скорость охлаждения отливок — универсальное средство для измельчения всех фазовых составляющих модифицирующих сплавов для чугуна и стали. Литьем в кристаллизатор со струйной системой охлаждения были получены отливки диаметром 50 мм из силумина с химическим составом, мас. %: Si — 12; Mg — 4; PЗМ — до 1; Al — основа.

На основании термодинамического анализа процессов модифицирования чугуна и стали можно сделать следующие, важные для теории модифицирования, выводы:

- Mg, Ca и PЗМ в чугунах проявляют себя в основном как рафинирующие модификаторы;
- в стали Mg, Ca и PЗМ действуют как рафинирующие и поверхностно-активные элементы;
- основная роль магния, кальция и PЗМ (основные модификаторы) заключается в рафинировании расплава от кислорода, серы и азота;
- основная роль неметаллических частиц (вторичные модификаторы) заключается в способности связывать и адсорбировать кислород и этим препятствовать его адсорбции на зародышах и растущих кристаллах;
- процесс зародышеобразования при кристаллизации может осуществляться по единому рафинировочно-коагуляционному механизму, где главная роль принадлежит основным модификаторам;
- Mg, Ca и PЗМ существенно понижают переохлаждение при кристаллизации стали благодаря значительному уменьшению химического потенциала основных модификаторов, имеющих относительно низкие коэффициенты распределения;

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

- эффективность вторичных модификаторов определяется их дисперсностью, от которой в основном зависит время живучести процесса модифицирования;

- с увеличением скорости затвердевания стали эффективность модификаторов снижается.

Литература

1. Мачикин В.И., Зборщик А.М., Складановский Е.Н. Повышение качества черных металлов. Киев: Техника, 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. Мильман Б.С., Александров Н.Н., Солеников В.Г., Ильичева Л.В. Межфазное натяжение и форма графита, кристаллизующегося в жидком чугуне // Литейное производство. 1976. №5. С. 3–6.
5. Шевчук Л.А. Структура и свойства чугуна. Мн.: Наука и техника, 1978.
6. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1976.
7. Физико-химические свойства окислов: Справ. / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978.
8. Свойства элементов: Справ. / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978.
9. Марукович Е.И., Стеценко В.Ю. О зародышеобразовании графита в чугуне // Литье и металлургия. 2000. №4. С. 55–56.
10. Марукович Е.И., Стеценко В.Ю., Дозма-ров В.В. Механизм графитообразования в расплаве чугуна // Литейное производство. 1999. №9. С. 30–31.
11. Марукович Е.И., Стеценко В.Ю. О механизме графитизирующего модифицирования чугунов // Литье и металлургия. 2001. №2. С. 85–88.
12. Щербатов М.П., Абраменко Ю.Е., Бех Н.И. Высокопрочный чугун в автомобилестроении. М.: Машиностроение, 1988.
13. Марукович Е.И., Стеценко В.Ю., Дозма-ров В.В. Влияние магния на графитообразование в чугунах // Литейное производство. 1999. №9. С. 22–23.
14. Кульбовский И.К., Туркин С.А. О природе центров кристаллизации графита при модифицировании чугуна графитизирующими модификаторами и графитом // Металлургия машиностроения. 2004. №4. С. 16–23.
15. Жуховицкий А.А., Белашенко Д.К., Бокштейн Б.С. и др. Физико-химические основы металлургических процессов. М.: Машиностроение, 1973.
16. Куманин И.Б. Вопросы теории литейных процессов. М.: Машиностроение, 1976.
17. Гуляев Б.Б. Синтез сплавов. М.: Металлургия, 1984.
18. Справочник химика. Т.1. Л.: Химия, 1971.
19. Чалмерс Б. Теория затвердевания. М.: Металлургия, 1968.
20. Марукович Е.И., Стеценко В.Ю. Повышение эффективности работы кристаллизатора при непрерывном литье слитков // Литье и металлургия. 2005. №2. Ч. 1. С. 139–141.
21. Стеценко В.Ю., Радько С.Л. Литье силуминов в кокиль со струйной системой охлаждения // Литье и металлургия. 2006. №2. С. 136–138.
22. 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. Ч. 1. С. 128–129.