

УДК 669.046:536.421

ДЕНДРИТНАЯ ЛИКВАЦИЯ В СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МАССЫ ДОБАВОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Скребцов А.М., д.т.н., профессор

Кузьмин Ю.Д., старший преподаватель

Секачѳв А.О., аспирант

Качиков А.С., аспирант (aleksej.sergeevich@mail.ru)

Терзи В.В., старший лаборант

Приазовский государственный технический университет

(87500, Украина, г. Мариуполь, ул. Университетская, д. 7)

Аннотация. Дендритная ликвация примесей металла – неоднородность состава в осях дендрита и междендритной зоны. Найдено две тенденции ликвации элементов в сплавах железа: в среднем для всех элементов ликвация уменьшается при увеличении концентрации добавки; для отдельного элемента ликвация увеличивается с концентрацией элемента. Уточнен новый порядок расположения элементов в ряду поверхностной активности металлов в жидком железе. Этот порядок может быть использован при выборе элементов для десорбции вредных примесей с поверхности затвердевающих кристаллов металла.

Ключевые слова: дендрит, коэффициент ликвации, углерод, сера, фосфор, никель, поверхностная активность, адсорбция, десорбция.

Ликвацию углерода в затвердевающих сплавах открыл А.С. Лавров в 1866 г. В последнее время различают ликвацию элементов в объеме всей отливки (зональную) и по объему зерна (дендритную). Настоящая работа посвящена новым вопросам дендритной ликвации сплавов железа в зависимости от атомной массы добавочных элементов и их физических свойств.

По определению И.Н. Голикова [1] за экспериментальный коэффициент ликвации принимают отношение

$$K_3 = C_{м.у}/C_0, \quad (1)$$

где $C_{м.у}$ – максимальная концентрация примесного элемента в междуветвях дендритов; C_0 – концентрация в центре оси дендрита.

Часто ликвацию K_α , %, элементов вычисляют в процентах по формуле [2]

$$K_\alpha = \frac{100(C_x - C_{ср})}{C_{ср}}, \quad (2)$$

где C_x – концентрация элемента в какой-то точке пробы; $C_{ср}$ – средняя концентрация в сплаве.

В исследовании [1] подробно описаны разработанные к настоящему времени современные методы определения коэффициентов ликвации элементов в металлах: локальный химический анализ, представляющий собой объединение оптической микроскопии и спектрального анализа; метод микрорентгенографии, микроспектральный анализ и др. При определении ликвации элементов в кузнечных слитках стали С.Я. Скобло разработал оригинальный метод [3]. Тонкие плиты металла травил в растворе серной и соляной кислот.

В процессе травления в растворе собирался материал междоусного пространства и образовывалась ажурная сетка дендритных осей, от которой отбирали пробы для химического анализа.

Дендритная ликвация в сплавах металлов в зависимости от количества легирующей добавки

В металлургии известно вредное влияние на механические свойства металла малых добавок различных элементов (P, S, Bi, As, O, N и др.). Поэтому представляет интерес определить влияние на коэффициент ликвации количества добавки легирующего элемента, а также связь его с известными физическими и химическими свойствами металлов.

При обработке экспериментальных данных использовали результаты исследований, полученные в работах [1, 3, 4]. Для объективности сравнения различных сплавов их составы пересчитывали в атомные проценты.

В работе [1] сплавы металлов на основе железа с добавками одного из легирующих элементов (Al, Si, Ti, Nb, Mo, W, Ni, Co, V, Cr, Mn) выплавляли в лабораторной печи емкостью 40 кг и охлаждали в керамических тиглях со скоростью 1 °С/мин. С каждым элементом проводили от одного до трех опытов. Размер добавки легирующего элемента изменяли в пределах от 0,5 до 20,0 % (ат.). В работе [1] вычислены и приведены коэффициенты K_3 ликвации элементов в сплаве.

В работах [3, 4] пробы металла для определения содержания хрома, марганца, кремния, углерода, фосфора и серы отбирали от кузнечных слитков хромоникелевой стали массой 18 т [3] и 3,4 т [4]. На позиции a рисунка приведены экспериментальные коэффициенты K_3 ликвации элементов в сплавах железа в зависимости

от атомного процента легирующей добавки. Точки на позиции *a* рисунка из работы [1] приведены для двух значений добавки (минимальной и максимальной) и соединены прямыми линиями, в конце линии приведен символ химического элемента. Наклон этих линий уменьшается при увеличении концентрации разных элементов. Так, например, для ниобия с увеличением его концентрации от 0,65 до 1,80 % (атом.), т.е. в 3,6 раза, величина K_3 увеличивается от 1,3 до 1,4, т.е. в 1,077 раза. Для никеля с увеличением концентрации от 10 до 20 % (атом.), т.е. в 2,0 раза, значение коэффициента K_3 увеличивается меньше (от 1,10 до 1,15, т.е. в 1,045 раза) по сравнению с предыдущим. А для марганца с увеличением концентрации от 9,1 до 17,0 % (атом.), т.е. в 1,9 раза, показатель K_3 постоянен и равен 1,20.

Для работ [3, 4] на позиции *a* рисунка приведено по одному значению K_3 и, соответственно, его атомного процента; для элементов Cr, Mn, Si, C, S, P показано значение одной точкой. Как видно из позиции *a* рисунка, расположение экспериментальных точек из работ [1, 3, 4] хорошо согласуется друг с другом.

Из позиции *a* рисунка можно установить следующие две тенденции ликвации элементов в расплавах железа: в среднем для всех элементов с увеличением их концентраций значение K_3 уменьшается с 1,4 до 1,0; для каждого из элементов, с увеличением его концентрации величина K_3 повышается, при этом степень повышения изменяется от максимальной для малых концентраций до минимальной при больших концентрациях примесных элементов.

Для детализации влияния легирующих добавок сплавов железа на коэффициенты ликвации элементов использовали понятия первого ионизационного потенциала I , эВ, атома и его электроотрицательности E_V , эВ/связь [5]. Величины I характеризуют работу отрыва электрона от нейтрального атома, E_V – способность атома в молекуле притягивать к себе электроны.

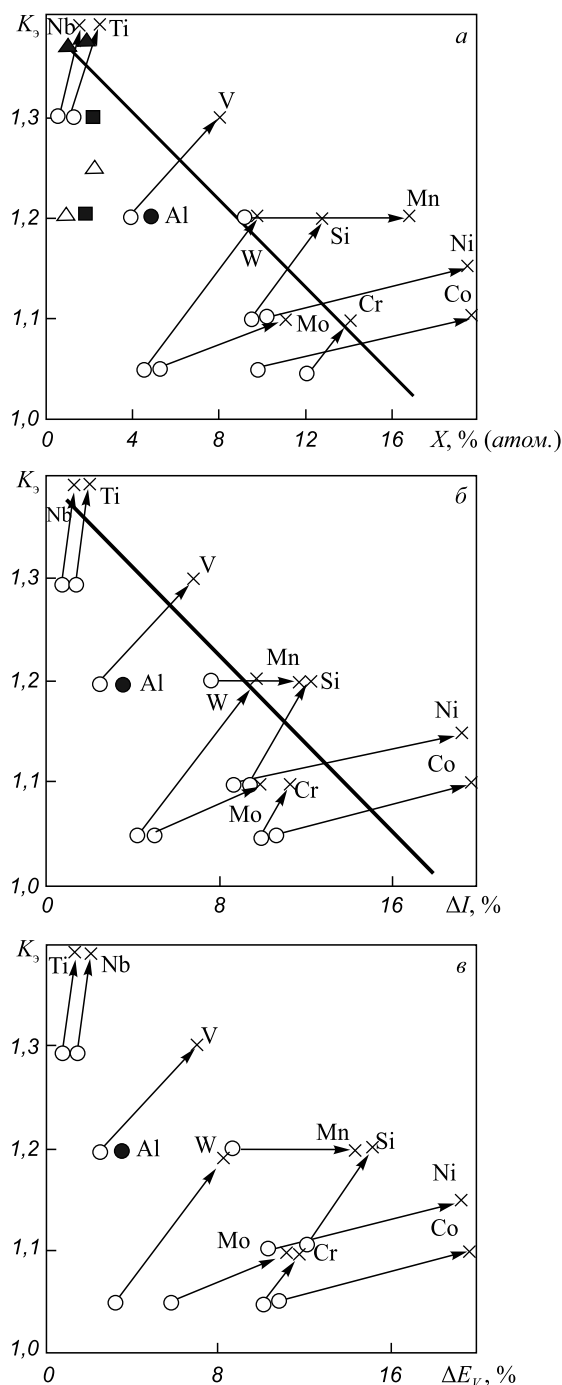
Для легирующих добавок вычислили относительные потенциалы ионизации ΔI , %, атомов и их относительные электроотрицательности ΔE_V , %, по следующим формулам:

$$\Delta I = \frac{a_d I_d}{a_{Fe} I_{Fe} - a_d I_d} 100 \% ; \quad (3)$$

$$\Delta E_V = \frac{a_d E_{Vd}}{a_{Fe} E_{VFe} - a_d I_d} 100 \% , \quad (4)$$

где a_{Fe} и a_d – атомные доли железа и легирующей добавки; I_{Fe} и I_d – потенциалы ионизации атомов железа и легирующей добавки; E_{VFe} и E_{Vd} – величины электроотрицательности атомов железа и легирующей добавки.

На позициях *b* и *в* рисунка представлены экспериментальные коэффициенты ликвации элементов в стали в зависимости от их относительных потенциалов ионизации атомов ΔI и электроотрицательности ΔE_V .



Экспериментальный коэффициент ликвации металла в сплавах на основе железа в зависимости от содержания X легирующего элемента (*a*), относительного потенциала ионизации легирующих добавок (*b*) и электроотрицательности легирующего элемента (*в*):

○ и × – минимальное и максимальное значения легирующего элемента; ●, △, ▲ и ■ – одно значение для Al [1]; Cr, Mn [3]; C, S, P [3] и Cr, Mn, Si [4]

Позиции *b* и *в* рисунка построены аналогично позиции *a* – начальные и конечные точки значений K_3 соединены прямыми линиями. В конце линии приведен символ химического элемента. На позициях *b* и *в* рисунка легко видеть, что величины ΔI и ΔE_V для одних и тех же элементов подобны по положению на координатных полях позиций *b* и *в* рисунка и коррелируют

по значениям друг с другом. Зависимости позиций b и v рисунка имеют те же особенности, что и позиции a – в среднем для всех элементов с увеличением значений ΔI и ΔE_v параметр K_3 уменьшается, а для одного какого-либо элемента коэффициент K_3 увеличивается при росте величин ΔI и ΔE_v .

Из рисунка следует, что при малых концентрациях примесей и близких их свойствах ($\Delta I \rightarrow 0$ и $\Delta E_v \rightarrow 0$) обнаруживается наибольший коэффициент их ликвиции. Поэтому несомненный интерес представляет следующий вопрос: какова последовательность адсорбции малых количеств примесей на растущих кристаллах твердого металла и связанный с ней экспериментальный коэффициент их распределения в объеме зерна отливки.

Поверхностная активность добавок различных элементов в расплаве железа

При формировании кристаллической структуры затвердевающего металла значительную роль играют адсорбционные процессы растворенных в расплаве элементов [1]. Известно, например, что добавка кальция в жидкий расплав перед его затвердеванием способствует очищению границ зерен от вредных примесей (P, S, N и т.д.), изменяет форму неметаллических включений и способствует улучшению служебных свойств изделий из металла [6].

Задача настоящей работы – расположить добавки различных элементов в затвердевающих сплава железа по степени их поверхностной активности и использование этого результата в вопросах улучшения качества литого металла.

Для исходных данных использовали результаты расположения различных элементов по их относительной активности к железу из работы [7], в которой по степени поверхностной активности по отношению к железу изучали 18 элементов (K, Ba, Ca, La, Si, Al, Mn, Zr, Ti, Be, Ni, Nb, V). При обработке данных работы [7] из рассмотрения исключили селен, так как по данным работы [8] он не является типичным металлом.

В работе [7] отмечено, что добавка поверхностно-активна по отношению к растворителю, если:

– разность обобщенных моментов растворителя m_p и добавки m_d больше нуля, т.е. $m_p - m_d > 0$;

– разность статистически обработанного момента растворителя m_p^c и добавки m_d^c больше нуля, т.е. $m_p^c - m_d^c > 0$;

– разность температуры плавления растворителя $T_{пл,р}$ и добавки $T_{пл,д}$ больше нуля, т.е. $T_{пл,р} - T_{пл,д} > 0$;

– разность энтропии в стандартном состоянии растворителя S_p^{298} и добавки S_d^{298} больше нуля, т.е. $S_p^{298} - S_d^{298} > 0$;

– разность свободной поверхностной энергии чистого растворителя σ_p и добавки σ_d больше нуля, т.е. $\sigma_p - \sigma_d > 0$;

– разность удельной свободной энергии растворителя P_p и добавки P_d больше нуля, т.е. $P_p - P_d > 0$.

Во всех случаях авторы работы [7] считали, что чем больше величины Δm , ΔT , ΔS^{298} , $\Delta \sigma$, ΔP , тем больше поверхностная активность элемента добавки в растворе железа.

Далее следующим образом поступили с рядами активностей элементов. Например, в ряду $\Delta \sigma$ приняли его наименьшее значение $\Delta \sigma_{\min} = -310$ единиц за 0 %, а весь интервал значений $\Delta \sigma$, равный $\Delta \sigma_{\max} = 1739 + |-310| = 2049$ единиц, приняли за 100 %. Для любого другого элемента ряда по его промежуточной величине $\Delta \sigma$ нашли положение его в ряду активностей в относительных процентах. Точно также поступили с элементами остальных рядов активности.

Таким образом, для каждой добавки в расплаве железа нашли шесть единиц ее положения в процентах ряда поверхностной активности. Далее для каждой добавки рассматривали их численные значения параметров активности, если эти величины сильно различались, то при вычислении среднего процента элемента отбрасывали либо максимальное или минимальное значения, либо одно значение заметно отличающееся от других.

Результаты всех вычислений и дополнительные характеристики элементов приведены в таблице. Найденный ряд поверхностной активности элементов отличается от всех рядов по свойствам элементов из работы [7]. Первые пять элементов в ряду занимают K, Na, Ba, Li и Ca. Известно, что кальций широко применяется в металлургии для улучшения качества стали [6]. В найденном ряду активностей он занимает пятое место. В ряду активностей $\Delta \sigma$, $\Delta \psi$, ΔP , $\Delta T_{пл}$, Δm и ΔS^{298} кальций находится соответственно на местах 5, 5, 4, 10, 5, 8, т.е. его место иногда су-

Положение элементов в ряду поверхностной активности и их свойства (вычисления по данным работы [7])

Номер по порядку в ряду активности	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Элемент	K	Na	Ba	Li	Ca	Bi	Mg	Ce	La	Be	Al	Si	Ni	Ti	Nb	Mn	Zr	B
Положение элемента в ряду активности, %	98,8 –	96,6 92,7	93,4 90,0	91,3 76,6	88,7 79,9	87,3 –	76,1 71,1	74,5 –	73,8 –	54,2 45,8	51,0 –	50,4 40,7	49,5 26,0	48,3 44,2	45,6 35,1	45,2 –	38,2 –	1,02 –
$I, \text{эВ}$	4,4	5,1	5,2	5,4	6,1	7,3	7,6	6,9	5,6	9,3	6,0	8,1	7,6	6,8	6,9	6,4	6,8	8,3
$E_v, \text{эВ/связь}$	0,82	0,93	0,89	0,98	1,00	2,20	1,31	1,12	1,10	1,57	1,61	1,90	1,91	1,63	1,60	1,55	1,33	2,04

щественно отличается от места по оценке авторов. Величина I – экспериментальная, E_V – расчетная. Из строк 4 и 5 таблицы четко видна тенденция к увеличению первого потенциала ионизации и электроотрицательности элементов с ослаблением поверхностной активности атомов (строка 3). При этом наблюдаются некоторые аномалии в поведении свойств I и E_V . Это видно на примере висмута (полуметалл) и кремния (неметалл) [8]. Кроме этого, надо обратить внимание на свойства никеля. У него повышены по сравнению с другими элементами величины I и E_V . Вероятно, это можно объяснить тем, что в четвертом периоде таблицы Д.И. Менделеева никель занимает последнее место в группе переходных металлов.

Результаты таблицы могут быть использованы на практике при оценке влияния малых добавок элементов на склонность их к адсорбции на поверхности растущих кристаллов металла.

Выводы. В сплавах на основе железа проанализировали значения коэффициентов ликвации примесных элементов в зависимости от их концентрации. Установлены следующие две тенденции: в среднем для всех элементов с увеличением их концентрации коэффициент ликвации уменьшается, а каждого элемента в отдельности, наоборот, увеличивается. Для малых концентраций примесей в расплавах железа проанализированы имеющиеся данные по их поверхностной активности, используя

шесть различных показателей их физических свойств. Уточнен порядок склонности элементов к адсорбции на поверхности растущих кристаллов металла. Этот порядок может быть использован при выборе элементов для десорбции вредных примесей с поверхности затвердевающих кристаллов металла.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Голиков И.Н., Масленков С.Б. Дендритная ликвация в сталях и сплавах. – М.: Металлургия, 1977. – 224 с.
2. Еланский Г.Н. Разливка и кристаллизация стали. – М.: МГВИ, 2010. – 192 с.
3. Скобло С.Я., Казачков Е.А. Слитки для крупных поковок. – М.: Металлургия, 1973. – 248 с.
4. Журенков П.М., Егоршин Т.В., Голиков И.Н. // Металловедение и обработка металлов. 1964. № 2. С. 25 – 28.
5. Регель А.Р., Глазов В.М. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. – М.: Наука, 1978. – 309 с.
6. Дюдкин Д.А., Киселенко В.В. – В кн.: 50 лет непрерывной разливки стали в Украине. Сб. науч. тр. конф. 4 – 5 ноября 2010 г. – Донецк: «Ноулидж», 2010. С. 205 – 212.
7. Браун М.П. Микролегирование стали. – Киев: Наукова думка, 1982. – 303 с.
8. Еланский Г.Н. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева. – М.: МГВМИ, 2011. – 196 с.

© 2014 г. Скребцов А.М., Кузьмин Ю.Д.,
Секачёв А.О., Качиков А.С., Терзи В.В.
Поступила 28 марта 2013 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA – FERROUS METALLURGY. 2014. No. 9. Vol. 57, pp. 52–55.

DENDRITIC LIQUATION IN IRON ALLOYS, DEPENDING ON THE MASS OF EXTENSION ELEMENTS AND THEIR PHYSICAL PROPERTIES

Skrebcev A.M., Dr. Sci. (Eng.), Professor

Kuz'min Ju.D., Senior Lecturer

Sekachjov A.O., Postgraduate

Kachikov A.S., Postgraduate

(aleksej.sergeevich@mail.ru)

Terzi V.V., Senior laboratory assistant

Priazovsk State Technical University (7, Universitetskaya st., Mariupol, Donetsk region, Ukraine, 87500)

Abstract. Dendritic liquation of admixtures of metal is heterogeneity of composition in the axes of dendrite and interdendritic area. Two tendencies of liquation of elements are found in the alloys of iron: in environments-him for all elements a liquation diminishes at the increase of concentration of addition; for a from-efficient element a liquation is increased with the concentration of element. The new order of location of elements is specified among superficial activity of metals in liquid iron. This order can be used for the choice of elements for the desorption of harmful admixtures from the surface of solidifiable crystals of metal.

Keywords: dendrite, coefficient of liquation, carbon, sulphur, phosphorus, nickel, superficial activity, adsorption, desorption.

REFERENCES

1. Golikov I.N., Maslenkov S.B. *Dendritnaya likvatsiya v stalyakh i splavakh* [Dendritic segregation in steels and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1977. 224 p. (In Russ.).
2. Elanskii G.N. *Razlivka i kristallizatsiya stali* [Steel casting and crystallization]. Moscow: MGVI, 2010. 192 p. (In Russ.).
3. Skoblo S.Ya., Kazachkov E.A. *Slitki dlya krupnykh pokovok* [Ingots for large forgings]. Moscow: Metallurgiya, 1973. 248 p. (In Russ.).
4. Zhurenkov P.M., Egorshin T.V., Golikov I.N. *Metallovedenie i obrabotka metallov*. 1964, no. 2, pp. 25–28. (In Russ.).
5. Regel' A.R., Glazov V.M. *Periodicheskii zakon i fizicheskie svoystva elektronnykh rasplavov* [Periodic law and physical properties of electronic melts]. Moscow: Nauka, 1978. 309 p. (In Russ.).
6. Dyudkin D.A., Kiselenko V.V. In: *50 let nepreryvnoi razlivki stali v Ukraine. Sb. nauch. tr. konf. 4–5 noyabrya 2010 g.* (50 years of continuous casting of steel in Ukraine. Conference Proceedings Collection November, 4–5, 2010). Donetsk: "Noulidzh", 2010, pp. 205–212. (In Russ.).
7. Braun M.P. *Mikrolegirovanie stali* [Microalloying of steel]. Kiev: Naukova dumka, 1982. 303 p. (In Russ.).
8. Elanskii G.N. *Periodicheskaya sistema elementov D.I. Mendeleeva* [Mendeleev Periodic system of elements]. Moscow: MGVMi, 2011. 196 p. (In Russ.).

Received March 28, 2013