

НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МАРГАНЦОВИСТЫХ СТАЛЕЙ

Стеценко В.Ю.

Стеценко Владимир Юзефович – доктор технических наук,
г. Могилев, Республика Беларусь

Аннотация: кристаллизация марганцовистых сталей является наноструктурным процессом, в котором основную роль играют элементарные нанокристаллы и атомы железа, графита и марганца. Сначала из элементарных нанокристаллов и атомов образуются структурообразующие нанокристаллы. Затем из них формируются центры кристаллизации микрокристаллов δ -фазы или γ -фазы. Из центров кристаллизации, структурообразующих нанокристаллов и атомов образуются микрокристаллы δ -фазы или γ -фазы. Водород и кислород являются демодифицирующими элементами первичных структур марганцовистых сталей. Для модифицирования этих сталей необходимо уменьшить в расплавах концентрации атомов кислорода, водорода и поддерживать их оптимальные значения или повысить скорость затвердевания расплавов марганцовистых сталей.

Ключевые слова: марганцовистые стали, расплав, кристаллизация, нанокристаллы, атомы, структура, кислород, водород.

NANOSTRUCTURING DURING CRYSTALLIZATION OF MANGANESE STEELS

Stetsenko V.Yu.

Stetsenko Vladimir Yuzefovich – Doctor of Technical Sciences,
MOGILEV, REPUBLIC OF BELARUS

Abstract: crystallization of manganese steels is a nanostructured process in which elementary nanocrystals and atoms of iron, graphite and manganese play the main role. First, structure-forming nanocrystals are formed from elementary nanocrystals and atoms. Then centers of crystallization of microcrystals of δ -phase or γ -phase are formed from them. δ -phase or γ -phase microcrystals are formed from crystallization centers, structure-forming nanocrystals and atoms. Hydrogen and oxygen are demodifying elements of primary structures of manganese steels. To modify these steels, it is necessary to reduce the concentrations of oxygen and hydrogen atoms in the melts and maintain their optimal values or increase the solidification rate of melts of manganese steels.

Keywords: manganese steels, melt, crystallization, nanocrystals, atoms, structure, oxygen, hydrogen.

УДК 621.745.35

Марганцовистые стали можно представить, как углеродистые стали, содержащие до 0,5% углерода, в которых находится 1–2% марганца [1]. При кристаллизации марганцовистых сталей сначала образуются микрокристаллы δ -фазы ($\delta_{\text{МК1}}$), а затем, по перитектической реакции, формируются микрокристаллы γ -фазы ($\gamma_{\text{МК1}}$). Из литературных источников известно, что $\delta_{\text{МК1}}$ являются твердыми растворами атомов углерода и марганца в кристаллической решетке $\delta\text{-Fe}$ а $\gamma_{\text{МК1}}$ – твердыми растворами этих атомов в кристаллической решетке $\gamma\text{-Fe}$ [2–4].

Марганцовистые стали можно получить, растворив в жидком железе графит и марганец. Теплота плавления железа составляет 13,8 кДж/моль, а теплота его атомизации – 418,3 кДж/моль [5]. При плавлении железа атомизируется только 3,3% его ионов, а микрокристаллы железа распадаются на его нанокристаллы [6]. Жидкое железо на 96,7% состоит из нанокристаллов железа и на 3,3% – из атомов железа.

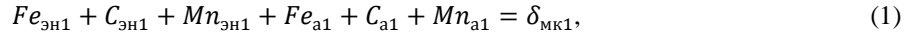
Теплота растворения графита в жидком железе равна 71,3 кДж/моль [7]. Теплота атомизации графита составляет 716,1 кДж/моль [5]. Это означает, что при растворении графита в жидком железе атомизируется только 10% связанных атомов углерода, а микрокристаллы графита распадаются на его нанокристаллы [6]. Поэтому такой растворенный графит на 90% состоит из нанокристаллов графита и на 10% - из атомов углерода.

Теплота плавления марганца составляет 14,7 кДж/моль, а теплота его атомизации – 279,5 кДж/моль [5]. При плавлении (растворении в жидком железе) марганца атомизируется всего 5,3% его ионов, а микрокристаллы марганца распадаются на его нанокристаллы [6]. Поэтому растворенный марганец на 94,7% состоит из нанокристаллов марганца и на 5,3% – из атомов марганца.

Поскольку кристаллизация металлических расплавов является наноструктурным процессом, то наноструктурирование при кристаллизации марганцовистых сталей необходимо исследовать с позиции

теории наноструктурной кристаллизации металлических расплавов [6]. Поэтому цель настоящей работы – определение механизмов наноструктурной кристаллизации марганцовистых сталей.

Кристаллизация $\delta_{\text{МК1}}$ происходит по следующей реакции [8]:



где $Fe_{\text{ЭН1}}$, $C_{\text{ЭН1}}$, $Mn_{\text{ЭН1}}$ – элементарные нанокристаллы железа, графита и марганца кристаллизующегося расплава марганцовистых сталей; $Fe_{\text{а1}}$, $C_{\text{а1}}$, $Mn_{\text{а1}}$ – атомы железа, углерода и марганца этого расплава.

Из реакции (1) следует, что $\delta_{\text{МК1}}$ не могут быть твердыми растворами атомов графита и марганца в δ -Fe. Кристаллизация $\gamma_{\text{МК1}}$ происходит по следующей перитектической реакции:



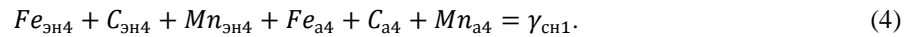
где $\delta_{\text{МК2}}$ – микрокристаллы δ -фазы марганцовистой стали при перитектической реакции; L_1 – расплав стали при этой реакции.

Микрокристаллы $\delta_{\text{МК2}}$ состоят из элементарных нанокристаллов железа ($Fe_{\text{ЭН2}}$), графита ($C_{\text{ЭН2}}$), марганца ($Mn_{\text{ЭН2}}$) и атомов железа ($Fe_{\text{а2}}$), углерода ($C_{\text{а2}}$), марганца ($Mn_{\text{а2}}$) [6]. При перитектической реакции $\delta_{\text{МК2}}$ распадаются на свои структурные нанокристаллы и атомы. Расплав L_1 состоит из элементарных нанокристаллов железа ($Fe_{\text{ЭН3}}$), графита ($C_{\text{ЭН3}}$), марганца ($Mn_{\text{ЭН3}}$) и атомов железа ($Fe_{\text{а3}}$), углерода ($C_{\text{а3}}$), марганца ($Mn_{\text{а3}}$) [6].

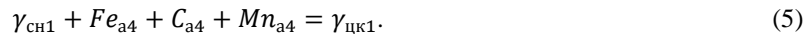
Микрокристаллы $\gamma_{\text{МК1}}$ состоят из элементарных нанокристаллов железа ($Fe_{\text{ЭН4}}$), графита ($C_{\text{ЭН4}}$), марганца ($Mn_{\text{ЭН4}}$) и атомов железа ($Fe_{\text{а4}}$), углерода ($C_{\text{а4}}$), марганца ($Mn_{\text{а4}}$) [6]. Справедливы следующие равенства:

$$\begin{aligned} Fe_{\text{ЭН4}} &= Fe_{\text{ЭН2}} + Fe_{\text{ЭН3}}, \\ C_{\text{ЭН4}} &= C_{\text{ЭН2}} + C_{\text{ЭН3}}, \\ Mn_{\text{ЭН4}} &= Mn_{\text{ЭН2}} + Mn_{\text{ЭН3}}, \\ Fe_{\text{а4}} &= Fe_{\text{а2}} + Fe_{\text{а3}}, \\ C_{\text{а4}} &= C_{\text{а2}} + C_{\text{а3}}, \\ Mn_{\text{а4}} &= Mn_{\text{а2}} + Mn_{\text{а3}}. \end{aligned} \quad (3)$$

По аналогии с наноструктурной кристаллизацией металлов механизм кристаллизации $\gamma_{\text{МК1}}$ можно представить следующим образом [8]. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы ($\gamma_{\text{СН1}}$):



Затем образуются центры кристаллизации ($\gamma_{\text{ЦК1}}$):



Заканчивается процесс кристаллизации марганцовистых сталей согласно следующей реакции:



Из реакций (4) – (6) следует, что $\gamma_{\text{МК1}}$ не могут быть твердыми растворами атомов углерода и марганца в γ -Fe. Дендритные $\gamma_{\text{МК1}}$ формируются путем соединения нанокристаллов посредством атомов.

На кристаллизацию марганцовистых сталей большое влияние будут оказывать атомы водорода и кислорода. Атомарный водород образуется при реакциях молекул воды атмосферного воздуха с нанокристаллами и атомами железа расплавов сталей [9]. Атомы водорода, диффундируя в расплавы, не образуют гидридов, но адсорбируются в основном на нанокристаллах железа. Стандартная теплота адсорбции атомарного водорода на железе составляет 143 кДж/моль [10]. Атомы водорода находятся в расплавах марганцовистых сталей в адсорбированном и свободном (растворенном) состояниях. При этом атомарный водород не образует с нанокристаллами железа твердый раствор внедрения [9]. Между адсорбированным водородом – $\{H\}$ и растворенным водородом устанавливается равновесие по закону Генри, согласно следующему уравнению [11]:

$$\{H\} = k_1[H], \quad (7)$$

где k_1 – константа Генри.

В расплавах марганцовистых сталей концентрация адсорбированного водорода пропорциональна концентрации растворенного водорода.

При взаимодействии нанокристаллов железа расплавов сталей с молекулами атмосферного кислорода последние будут диссоциировать на атомы. Стандартная теплота диссоциации молекул кислорода равна 500 кДж/моль, или 250 кДж/моль на атомарный кислород [5]. Стандартная теплота адсорбции атомов кислорода на железе составляет 570 кДж/моль [10]. В результате диссоциированные атомы кислорода адсорбируются нанокристаллами железа. При этом они не будут реагировать с адсорбированным кислородом с образованием оксида железа (FeO), поскольку стандартная теплота его образования (265 кДж/моль) намного меньше стандартной теплоты адсорбции атомов кислорода на железе [12].

В результате десорбции атомарный кислород переходит в расплавы сталей и растворяется в них. Между адсорбированным кислородом – $\{O\}$ и растворенным кислородом устанавливается равновесие по закону Генри, согласно следующему уравнению [11]:

$$\{O\} = k_2[O], \quad (8)$$

где k_2 – константа Генри.

В расплавах марганцовистых сталей концентрация адсорбированного кислорода пропорциональна концентрации растворенного кислорода. В марганцовистых сталях содержится достаточное количество атомов марганца, которые являются хорошими раскислителями. Эти атомы снижают в расплавах сталей концентрацию растворенного кислорода. Тогда, согласно уравнению (8), будет уменьшаться концентрация адсорбированного кислорода. Это снижает поверхностную активность атомарного кислорода на нанокристаллах железа и делает ее сравнимой с поверхностной активностью атомарного водорода в расплавах марганцовистых сталей.

Адсорбируясь на нанокристаллах железа, атомы водорода и кислорода препятствуют объединению нанокристаллов в центры кристаллизации γ -фазы ($\gamma_{\text{цк1}}$), что приводит к снижению их концентрации и укрупнению зерен в стальных отливках и слитках. Адсорбированные водород и кислород оказывают демодифицирующее действие на первичные структуры марганцовистых сталей. Согласно уравнениям (7) и (8), для измельчения зерен в отливках и слитках этих сталей необходимо существенно уменьшить в расплавах концентрации растворенных атомов кислорода и водорода.

На кристаллизацию марганцовистых сталей большое влияние будет оказывать молекулярный водород. Он выделяется на ветвях дендритных микрокристаллов γ -фазы, замедляя процесс их формирования, что снижает скорость затвердевания расплавов. Это также приводит к образованию крупных дендритных ветвей в первичных структурах стальных отливок и слитков при их затвердевании.

Модификаторы сталей активно и более длительно борются с растворенными атомами водорода и кислорода в расплавах, поэтому модифицированные стальные отливки и слитки затвердевают быстрее немодифицированных [13]. При обработке жидких сталей модификаторами дегазация расплавов от водорода происходит в основном за счет эффективной адсорбции атомов водорода соединениями модифицирующих элементов (Mg , Ca , Al , Se , Ba , Ti , V , B), которые являются не только сильными раскислителями, но и активными гидрообразователями [14].

Модификаторы марганцовистых сталей повышают интенсивность объединения нанокристаллов в центры кристаллизации микрокристаллов фаз. Главным недостатком модификаторов является существование критических концентраций модифицирующих элементов, при превышении которых уменьшаются концентрации центров кристаллизации микрокристаллов фаз. Это приводит к демодифицирующему эффекту. Поэтому концентрации модифицирующих элементов в расплавах марганцовистых сталей должны быть оптимальными.

При затвердевании сталей соединения модифицирующих элементов (неметаллические включения) не могут быть центрами кристаллизации микрокристаллов фаз, поскольку их кристаллические решетки не соответствуют принципу структурного и размерного соответствия Данкова – Конобеевского [9]. Поэтому уменьшение концентрации растворенных атомов кислорода и водорода и поддержание их оптимальных значений в расплавах сталей является эффективным способом модифицирования первичных структур отливок и слитков марганцовистых сталей.

На кристаллизацию марганцовистых сталей большое влияние будет оказывать повышенная скорость затвердевания расплавов. Она уменьшает демодифицирующие действия молекулярного водорода и атомарных кислорода и водорода на первичные структуры отливок и слитков [9]. Повышенная скорость затвердевания расплавов является универсальным способом модифицирования марганцовистых сталей при их кристаллизации.

Заключение

Кристаллизация марганцовистых сталей является наноструктурным процессом, в котором нанокристаллы железа, графита и марганца соединяются атомами железа, углерода и марганца, образуя дендритные микрокристаллы δ -фазы или γ -фазы.

На кристаллизацию марганцовистых сталей большое влияние оказывают растворенные в их расплавах атомы кислорода и водорода. Они являются демодифицирующими элементами первичных структур стальных отливок и слитков.

На кристаллизацию марганцовистых сталей большое влияние будет оказывать выделяющийся на ветвях дендритных микрокристаллов микрокристаллы γ -фазы молекулярный водород. Он препятствует разветвлению дендритов, способствуя демодифицированию первичных структур стальных отливок и слитков.

Снижение концентрации растворенных атомов кислорода и водорода и поддержание их оптимальных значений в расплавах марганцовистых сталей является эффективным способом модифицирования первичных структур стальных отливок и слитков.

Модификаторы марганцовистых сталей уменьшают концентрации демодифицирующих элементов, повышая интенсивность объединения нанокристаллов в центры кристаллизации микрокристаллов фаз.

Универсальным способом модифицирования марганцовистых сталей является повышенная скорость затвердевания их расплавов, которая уменьшает демодифицирующие действия молекулярного водорода и атомарных кислорода и водорода.

Список литературы / References

1. Воздвиженский В.М., Грачев В.А., Спасский В.В. Литейные сплавы и технология их плавки в машиностроении. М.: Машиностроение, 1984. 432 с.
2. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение: учебник для вузов. М.: Машиностроение, 1990. 528 с.
3. Новиков И.И., Золоторевский В.С., Портной В.К. и др. Металловедение. Т. 1. М.: Издательский Дом МИСиС, 2009. 496 с.
4. Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И. Материаловедение: учебник для вузов. СПб: Химиздат, 2017. 784 с.
5. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства. Справочник. М.: Металлургия, 1976. 600 с.
6. Стеценко В.Ю. Наноструктурная кристаллизация основных литейных сплавов // Проблемы современной науки и образования. 2025. № 10. С. 13–21.
7. Захарченко Э.В., Левченко Ю.Н., Горенко В.Г. и др. Отливки из чугуна с шаровидным и вермикулярным графитом. Киев: Наукова думка, 1986. 248 с.
8. Стеценко В.Ю., Стеценко А.В. Кристаллизация и перекристаллизация литейных бинарных сплавов – наноструктурный процесс // Проблемы современной науки и образования. 2025. № 4. С. 11–15.
9. Стеценко В.Ю. Теоретические и технологические основы получения заготовок повышенной износостойкости из силуминов с высокодисперсной инвертированной структурой: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Минск: БНТУ, 2021. 60 с.
10. Константы взаимодействия металлов с газами: справочник / Под ред. Б.А. Колачева и Ю.В. Левинского. М.: Металлургия, 1987. 368 с.
11. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. М.: Металлургия, 2001. 688 с.
12. Физико-химические свойства окислов: справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
13. Неймарк В.Е. Модифицированный стальной слиток. М.: Металлургия, 1977. 200 с.
14. Антонова М.М. Свойства гидридов металлов: справочник. Киев: Наукова думка, 1975. 128 с.