

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. ТАГЕЕВ

**О ПРИЧИНАХ И МЕХАНИЗМЕ РАЗВИТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ
НЕОДНОРОДНОСТИ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ**

(Представлено академиком Н. Т. Гудцовым 28 V 1949)

1. Современные представления о причинах и механизме развития химической неоднородности при кристаллизации сплавов недостаточно ясны и противоречивы. Особенно это относится к кристаллизации стали. В литературе по этому вопросу существуют две принципиально отличные точки зрения.

Первая точка зрения исходит из представления о стали как истинном растворе элементов в жидком железе и стремится объяснить различные формы проявления химической неоднородности на основе диаграмм состояния. Избирательная кристаллизация, являющаяся следствием различной растворимости примесей в жидкой и твердой фазах, рассматривается с этой точки зрения как единственная причина химической неоднородности слитков и отливок. Однако остаются неясными причины и механизм образования конкретных форм неоднородности и перемещения примесей на значительные расстояния при кристаллизации сплавов.

Вторая точка зрения стремится разрешить указанные затруднения на основе представления о жидкой стали как о дисперсной системе. Перемещение примесей из нижних в верхние горизонты с этой точки зрения является следствием образования новой фазы (жидкой или твердой) и всплывания или опускания ее под влиянием разности в плотности.

Изложенное состояние вопроса послужило основанием для постановки настоящего исследования, целью которого являлось выяснение причин и механизма развития химической неоднородности при кристаллизации сплавов и, в частности, при кристаллизации стали.

2. На основе практических наблюдений установлено, что химическая неоднородность закристаллизовавшейся массы сплава тем больше, чем меньше скорость кристаллизации. При этом характерной особенностью реальных условий кристаллизации слитков и отливок является наличие в них значительного температурного градиента. Эта особенность и была положена в основу метода исследования, разработанного в настоящей работе.

Метод исследования состоит в тепловой обработке пробы (образца) изучаемого сплава (1 ÷ 5 кг), осуществляемой путем расплавления части ее с последующей выдержкой в условиях постоянного температурного градиента по длине (высоте) пробы*. В указанных условиях

* Обработка производится как путем нагрева до расплавления части твердой пробы, так и путем охлаждения до затвердевания части жидкой пробы, с последующей выдержкой при постоянной температуре. Путем относительного перемещения тигля и постоянного во времени температурного поля изучается влияние скорости кристаллизации на процесс развития химической неоднородности.

проба разделяется на области жидкого, двухфазного и твердого состояния сплава, находящихся в контакте между собой (рис. 1). Состояние сплава (жидкое, двухфазное, твердое) в различных частях пробы в процессе тепловой обработки определяется путем наблюдения за состоянием отверстий после обработки (отверстия высверливаются в пробе до обработки). В двухфазной области отверстия заполняются обогащенным примесями жидким раствором, стекающим из межосных пространств дендритов (¹) (рис. 2).

3. Этим методом была произведена обработка серии проб углеродистой стали. Результаты одного из опытов приведены в табл. 1 и на рис. 3 (первый вариант обработки).

Условия опыта были следующими. В индукционной печи в кислотном тигле емкостью около 5 кг расплавлена сталь (химический состав приведен в табл. 1), раскислена и взята проба для химического анализа. Затем ванна охлаждена до образования корки на ее поверхности, корка пробита, через отверстие в жидкий металл на глубину ~ 80 мм введена платиновая термопара, защищенная кварцевой трубкой. Охлаждение приостановлено при показании температуры 1460° (немного превышает точку ликвидуса), которая поддерживалась постоянной в течение 5 час.

Таблица 1

Диффузия углерода, серы и фосфора из двухфазной в жидкую область

(выдержка 5 час. при 1460°, индукционный нагрев)

Места отбора стружки	Химический состав в %					Состояние металла
	C	S	P	Si	Mn	
Первый вариант обработки						
1	0,78	0,021	0,016	0,45	0,35	Двухфазное
2	0,74	0,023	0,018	0,41	0,34	»
3	1,47	0,096	0,039	0,47	0,40	Жидкое
4	1,36	0,083	0,036	0,40	0,35	»
5	0,71	0,023	0,017	0,37	0,35	Двухфазное
6	0,76	0,016	0,015	0,36	0,37	»
Проба жидкого металла до обработки	0,97	0,037	0,021	0,48	0,37	—
Второй вариант обработки						
1	0,86	0,022	0,016	0,33	0,37	Двухфазное
2	0,81	0,023	0,015	0,36	0,36	»
3	—	0,024	0,018	0,34	0,36	»
4	1,33	0,067	0,035	0,36	0,38	Жидкое
5	0,76	0,023	0,016	0,37	0,33	Двухфазное
6	0,86	0,023	0,017	0,41	0,37	»
Проба жидкого металла до обработки	1,01	0,039	0,020	0,41	0,42	—

Для того чтобы исключить влияние процесса направленной кристаллизации на развитие неоднородности, метод тепловой обработки был изменен следующим образом (второй вариант обработки). Однородный слиток нагрет в индукционной печи до 1460°, т. е. до расплавления средней части слитка, с последующей 5-часовой выдержкой.

Приведенные данные показывают, что в условиях длительной выдержки жидкой стали в соприкосновении со сталью, находящейся



Рис. 1. Серный отпечаток с продольного осевого сечения пробы стали с 1% углерода. Диаметр пробы 40 мм, длина 200 мм. Выдержка 5 час.



а

Рис. 2. Продольное осевое сечение пробы стали с 1% углерода. Диаметр 40 мм, длина 200 мм. Температура на середине высоты 1370°, выдержка 5 час. а—серный отпечаток, б—шлиф



б



Рис. 3. Серный отпечаток с продольного осевого сечения пробы стали с 1% углерода. Диаметр 63 мм, высота 185 мм

в двухфазном состоянии, развивается химическая неоднородность опытного слитка. При этом область жидкого металла обогащается углеродом, серой и фосфором за счет обеднения этими элементами двухфазной области. Распределение кремния и марганца остается практически равномерным*.

Для выяснения причин перемещения примесей были произведены следующие опыты (третий вариант обработки). В отверстие для термопары вводилось олово (4 г) и производилась тепловая обработка образца описанным выше способом. Результаты исследования распределения олова по длине образцов спектральным анализом приведены на рис. 4. В образце из стали с 1% углерода олово распространилось по всей двухфазной области. В образце из мягкой стали олово пере-

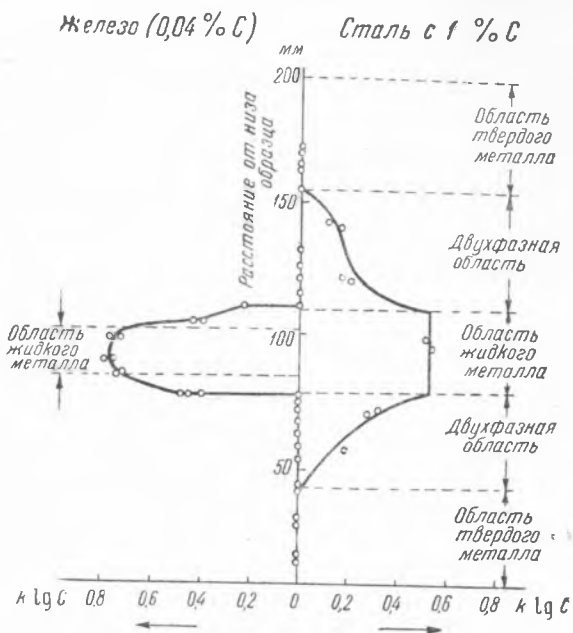


Рис. 4. Диффузия олова в стали из области жидкого состояния в двухфазную область. Выдержка 5 час. при 1460°

местилось на незначительное расстояние. При тепловой обработке образца с равномерным распределением олова установлено, что оно перемещается из двухфазной в жидкую область (подобно углероду, сере и фосфору). Для проверки общности наблюдаемого явления перемещения примесей были произведены аналогичные опыты с бронзой, причем олово переместилось из двухфазной в жидкую область пробного слитка.

4. Таким образом, приведенные результаты экспериментов позволяют сделать следующие выводы. Двухфазная область представляет собой остов из скелетов дендритов, пронизанный множеством соединенных между собой каналов, заполненных обогащенным примесями жидким раствором. Наблюдаемое перемещение примесей, обладающих значительной разностью растворимости в твердой и жидкой фазах, представляет собой главным образом диффузию их в жидкой фазе из межосных пространств двухфазной области в жидкую область, граничащую с двухфазной**. Диффузия обусловлена разностью концентраций

* Аналогичный эффект был получен при нагреве стали в печи сопротивления.

** Перемещение примесей путем конвекции, капиллярные явления и др. имеют в условиях опытов второстепенное значение.

(эффект термодиффузии незначителен). Среднее смещение атомов олова за 5 час. составило около 2 см (рис. 4). Следовательно, коэффициент диффузии, определяемый по формуле Эйнштейна, составляет примерно $10 \text{ см}^2/\text{сутки}$; порядок величины согласуется с теоретическими и экспериментальными данными для коэффициента диффузии в жидкостях.

Диффузия серы из двухфазной области в жидкую является экспериментальным доказательством того, что в углеродистой стали сера находится в состоянии истинного раствора. Следовательно, образование сульфидных включений происходит в последовательные моменты кристаллизации межосных пространств дендритов, причем размеры включений определяются скоростью кристаллизации стали.

Понимание процессов, совершающихся при формировании слитков и отливок в реальных условиях, возможно лишь на основе представления о кристаллизации как о процессе, последовательно распространяющемся от поверхности охлаждения вглубь затвердевающего объема жидкости. При затвердевании слитков и отливок (сплавы) между вполне твердой наружной оболочкой и внутренним жидким ядром располагается двухфазная область. Таким образом, двухфазная область играет исключительную роль в процессе развития как зональной, так и дендритной неоднородности слитков и отливок.

Одной из основных причин зональной и междендритной химической неоднородности слитков и отливок является диффузия примесей в процессе кристаллизации из межосных пространств дендритов двухфазной области в жидкую область, граничащую с двухфазной*. Таким образом, необходимыми и достаточными условиями возникновения и развития химической неоднородности слитков и отливок являются: а) различная растворимость примесей в твердой и жидкой фазах, определяемая природой компонентов, образующих сплав, и б) существование в соприкосновении жидкой и двухфазной областей в течение достаточного промежутка времени для протекания диффузии примесей в жидкой фазе.

Движение жидкого сплава относительно кристаллизующегося, какими бы причинами оно ни вызывалось, способствуя выравниванию состава жидкости в двухфазной и жидкой областях, усиливает неоднородность слитков и отливок.

На основе представления о взаимодействии жидкой и двухфазной областей может быть объяснено влияние скорости кристаллизации на степень развития химической неоднородности слитков и отливок, а также образование зональной, междендритной и других видов неоднородности. Представление о диффузии примесей из двухфазной в однофазную область может быть обобщено и распространено на процессы любых фазовых превращений в сплавах.

В заключение выражаю глубокую благодарность О. Д. Зигель за ценные советы и помощь в работе. Выражаю признательность Е. А. Абаренковой, В. М. Брейтману, И. Я. Гранату, Б. Б. Гуляеву, М. М. Замятнину, Л. И. Морозенскому, А. А. Маркарянц и А. Д. Крамарову за критические замечания при обсуждении результатов работы и В. А. Навроцкому, Н. О. Шмидту и В. А. Андрееву за помощь в опытах.

Поступило
28 V 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. М. Тагеев, ДАН, 67, № 4 (1949).

* Растущий дендрит с заключенной между осями жидкостью является двухфазной областью по отношению к жидкой области, находящейся между соседними дендритами.