

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

С. М. БАРАНОВ

О ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ СТАЛИ*(Представлено академиком Н. А. Ребиндером 31 XII 1951)*

Наблюдением за производством стали и ее поведением в дальнейших пределах, а также опытными плавками нами установлено, что наиболее важными и решающими факторами, влияющими на индивидуальные свойства плавок легированной конструкционной стали, являются моменты процесса плавки, способствующие насыщению жидкой стали высококремнистыми силикатами и водородом (¹, ²). Последний влияет на развитие дендритной ликвации и флокочувствительности, на образование видманштеттовой структуры и на другие свойства.

Если в процессе выплавки стали имели место условия, благоприятствующие образованию в жидкой стали высококремнистых силикатов, то такая сталь обладает относительно наибольшей прокаливаемостью, низкой ударной вязкостью после низкого отпуска, отпускной хрупкостью, пластичной формой карбида в структуре перлита отожженной стали, резко очерченными границами ферритных зерен в структуре отожженной стали, сохранением после высокого отпуска мартенситной ориентации сорбита.

Если в процессе выплавки стали имели место условия, не благоприятствующие образованию силикатных окислов в жидкой стали, или по условиям плавки могут образоваться только жидкие низкопроцентные силикаты, то такая сталь обладает более низкой прокаливаемостью, высокой ударной вязкостью после низкого отпуска, пониженной склонностью к отпускной хрупкости или даже отсутствием таковой (в том числе и для стали, не содержащей молибдена), зернистой формой карбида в структуре перлита отожженной стали, отсутствием резких границ между ферритными и перлитными зернами в структуре отожженной стали, отсутствием или слабо выраженной мартенситной ориентацией в структуре высокоотпущенного сорбита.

Установленные закономерности позволяют предложить теорию, связывающую важнейшие свойства стали с наличием в последней поверхностно-активной составляющей (при обычных методах выплавки) и ее поведением при различных обработках. В частности, к поверхностно-активным веществам мы относим коллоидно-дисперсные высококремнистые силикаты, растворяющиеся и выделяющиеся в стали, вероятнее всего, в виде окиси кремния. Так как состав поверхностно-активных силикатов еще точно не установлен, то в дальнейшем мы будем их именовать высококремнистыми силикатами.

Влияние высококремнистых коллоидно-дисперсных силикатов на свойства стали может быть схематично представлено следующим образом. Высококремнистые силикаты в некоторой степени растворимы

в жидкой и твердой стали*. Эта растворимость должна увеличиваться с повышением содержания кремния в стали и температуры. С понижением температуры растворимость высококремнистых силикатов сильно снижается и близка нулю в α -фазе. Изменение растворимости с температурой должно привести к образованию пересыщенного твердого раствора и выделению высококремнистых силикатов по границам зерен аустенита. Выделившиеся в α -фазе высококремнистые силикаты должны представлять собой коллоидно-дисперсную фазу.

Во всех процессах вторичной кристаллизации стали коллоидно-дисперсные высококремнистые соединения являются поверхностно-активной составляющей и адсорбируются на поверхности центров кристаллизации и граней растущих кристаллов новой фазы, влияя на их дисперсность, форму и скорость роста.

В процессе отжига стали высококремнистые силикаты избирательно адсорбируются на поверхности карбидных кристаллов, что влияет на их форму и размеры (пластинчатая форма карбида). Выделение из пересыщенного твердого раствора избыточных высококремнистых силикатов приводит к образованию резких границ между участками феррита и перлита в структуре отожженной стали. Адсорбированные высококремнистые силикаты затрудняют процесс коагуляции карбидных зерен.

Закалка стали замедляет выделение растворенных в аустените высококремнистых силикатов. Наличие высококремнистых силикатов по границам зерен (аустенита) приводит к снижению ударной вязкости закаленной стали (кристаллический излом) и к повышению чувствительности стали к закалочным трещинам. Наличие поверхностно-активных силикатов по границам зерен, а также в объеме их препятствует выделению новой, в частности карбидной, фазы, подавляя возникновение центров ее кристаллизации, что затрудняет образование троостита (и феррита) при закалке и таким образом приводит к увеличению прокаливаемости.

В процессе отпуска выделение карбидной фазы подавляется и задерживается поверхностно-активными высококремнистыми силикатами, что приводит к повышению устойчивости против отпуска. Форма образующихся карбидных частиц, адсорбированных высококремнистыми высококремнистыми силикатами, является острогранно-пластинчатой, что также приводит к снижению ударной вязкости в области необратимой хрупкости.

Таким образом, высококремнистые кислородные соединения рассматриваются нами как модификаторы структуры стали и вещества, составляющие межзеренные прослойки. Их влияние на форму структурных элементов и на толщину межзеренной прослойки должно быть связано со временем и температурой таким образом, что в определенном интервале температур должен существовать максимум их влияния, зависящий также от продолжительности нагрева и охлаждения. Указанные обстоятельства позволяют объяснить влияние высококремнистых силикатов на развитие отпускной хрупкости стали. Опытные плавки хромоникелевой и других марок стали, проведенные в условиях, исключая образование в стали высококремнистых силикатов, оказались невосприимчивыми к отпускной хрупкости и обладали рядом других отличительных свойств.

На рис. 1 представлена микроструктура образца опытной плавки никелевой стали состава (в %): С 0,42; Si 0,1; Mn 0,30; S 0,027; P 0,025; Cr 0,15 и Ni 3,0. Сталь была выплавлена в условиях, исключая возможность образования поверхностно-активных силикатов. Образцы

* Растворимость неметаллической фазы в твердой стали доказывается результатом работ многих исследователей, в частности работами С. С. Штейнберга, К. А. Малышева и др.

стали послековки отжигались при температуре 860° в лабораторной электрической печи. Скорость охлаждения составляла $150\text{--}200^{\circ}$ в час. Несмотря на такую сравнительно большую скорость охлаждения, в стали успел произойти процесс коагуляции и укрупнение цементита вплоть до образования структурно-свободного цементита по границам зерен. Для никелевой стали аналогичного состава, выплавленной обычным методом, такая микроструктура не может быть получена даже после более длительного отжига.

Опытные плавки стали разнообразного состава проводились в заводских и лабораторных условиях. Лабораторные плавки проводились в высокочастотной печи, в основном тигле следующим методом. Шихта, состоящая из мягкой стали и чугуна, плавилась под слоем шлака, образованного окалиной и известью. Металл «закипал», что свидетельствовало об окислении кремния, а также об удалении продуктов окисления в шлак. После непродолжительного кипа металл раскислялся марганцем и алюминием, после чего производилось необходимое легирование, а также добавка кремния в виде 45% ферросилиция, затем отливались слитки. Такой метод плавки препятствовал образованию силикатных окислов в металле, так как раскисление осуществлялось, главным образом, алюминием (0,1%).

Осуществление в тигельной индукционной плавке процессов окисления и рафинирования металла следует считать новым методом лабораторного исследования свойств стали в связи с процессом ее выплавки. Так, например, из одних и тех же шихтовых материалов в основном и кислом тиглях были получены плавки графитизирующейся стали. Всего исследовано 7 плавов, из них 3 основные. Основные плавки были получены по вышеуказанному методу, а кислые — обычным методом переплава. Химический состав исследованных плавов находился в пределах (в %): С 1,0—1,35; Si 0,9—1,3; Mn 0,4—0,6; S и P не более 0,065 каждого и Cг < 0,1.

Исследование литых образцов всех плавов обнаружило резкое различие в структуре и свойствах основных и кислых плавов. Исследование литых образцов на дифференциальном dilatометре с механической записью показало, что для образцов всех кислых плавов выдержка при охлаждении в интервале температур $680\text{--}730^{\circ}$ в течение 30—40 мин. характеризовалась сильным развитием процесса графитизации (см. рис. 2, 1). Это явление совершенно не наблюдалось для образцов всех основных плавов (см. рис. 2, 2), даже при выдержках в течение 3 час.

Отожженные образцы стали кислых и основных плавов характеризуются микроструктурами, представленными на рис. 3 и 4. Как видно из микрофотографий, образцы кислой стали содержат мелкопластинчатый цементит, образцы основной стали — крупный цементит, что обусловлено действием поверхностно-активных силикатов и объясняет различие в свойствах плавов стали.

Указанное П. А. Ребиндером (3, 4) огромное влияние поверхностных явлений на свойства поликристаллического агрегата, каким является сталь, послужило основанием для вышеуказанных исследований и позволило установить, что индивидуальные свойства плавов стали объясняются влиянием поверхностных явлений, сопровождающих процессы кристаллизации, а именно: 1) поверхностных явлений при кристаллизации из расплава, влияющих на размер, форму кристаллитов и степень

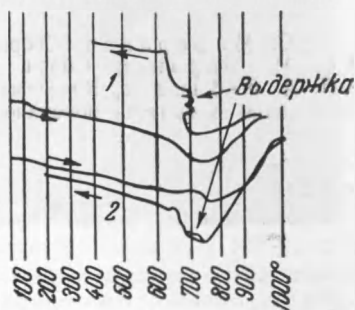


Рис. 2. Дилатометрические кривые для литой графитизирующейся стали. 1 — кислая плавка, 2 — основная плавка

дендритной ликвации; 2) поверхностных явлений при вторичной кристаллизации, влияющих на величину зерна, прокаливаемость и другие свойства; 3) поверхностных явлений на границах раздела карбид — α -фаза, влияющих на форму карбидов, скорость процесса их коагуляции и растворимости, что сопровождается изменением характера микроструктуры и свойств стали.

Предлагаемые основные положения о влиянии поверхностно-активной составляющей стали на ее свойства позволяют рассматривать во взаимной связи процесс выплавки и свойства стали.

Поступило
7 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. М. Баранов, Сборн. Проблемы конструкционной стали, 1949, стр. 141.
- ² С. М. Баранов, Сборн. Тр. Ленингр. об-ва металлургов, 1949, стр. 192.
- ³ П. А. Ребиндер, Качественная сталь, № 3 (1934). ⁴ П. А. Ребиндер, Исследования в области поверхностных явлений, 1936, стр. 226.



Рис. 1. Микроструктура отожженной никелевой стали опытной плавки. $\times 400$. Репрод. 3:4

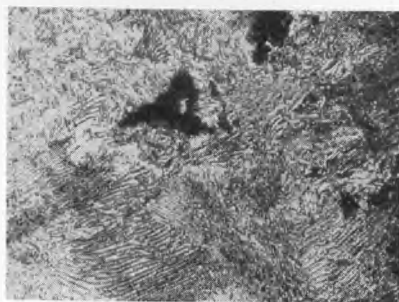


Рис. 3. Микроструктура отожженной графитизированной стали кислой плавки. $\times 500$. Репрод. 3:4

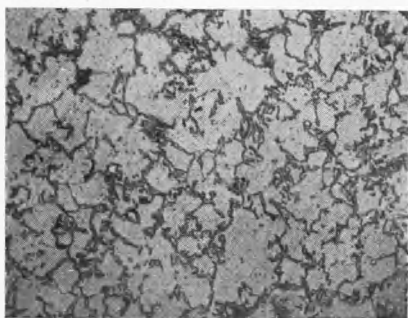


Рис. 4. Микроструктура отожженной графитизированной стали основной плавки. $\times 500$. Репрод. 3:4