

О.І. Бабаченко, д.т.н., с.н.с., директор Інституту, ORCID 0000-0003-4710-0343

К.Г. Дьоміна, к.т.н., с.н.с., ORCID 0000-0001-9668-8169

Г.А. Кононенко, к.т.н., с.н.с., ORCID 0000-0001-7446-4105

Ж. А. Дементьєва, н.с.

О.А. Сафронова, інженер, ORCID 0000-0002-4032-4275

Інститут чорної металургії ім. З.І. Некрасова НАН України

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ШВИДКОСТІ ОХОЛОДЖЕННЯ ПРИ ЗАТВЕРДІННІ БЕЗПЕРЕРВНОЛИТОЇ ЗАГОТОВКИ НА ОСОБЛИВОСТІ ДЕНДРИТНОЇ СТРУКТУРИ ВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ

Анотація. Виконано аналіз процесу утворення литої структури вуглецевої сталі марки EA1N (EN 13261:2009 + A1:2010 (E)) після завершення її кристалізації при зміні в широкому діапазоні швидкості охолодження металу під час затвердіння безперервнолитої заготовки (БЛЗ) діаметром 470 мм. Показано вплив швидкості охолодження при затвердінні БЛЗ Ø 470 мм на параметри хімічної неоднорідності розподілу кремнію і марганцю в мікроструктурі вуглецевої сталі. Визначено, що вплив швидкості охолодження металу при затвердінні аналізованої заготовки на розмір дендритних кристалів описується обернено пропорційною залежністю: $y = 510,85 x^{-0,156}$. При зміні швидкості охолодження металу при затвердінні від 10^6 до 1 град/хв розмір дендритів в напрямку від поверхневих до серединних шарів БЛЗ Ø 470 мм збільшується в ~ 8 разів, а щільність дендритної структури вуглецевої сталі марки EA1N зменшується в 64 рази. При цьому характер її залежності від інтенсивності тепловідведення є зворотним характером зміни розміру дендритів. Встановлено, що варіацією швидкості охолодження в інтервалі 1 – 10^6 град/хв можна досягти суттєвої зміни середнього розміру і щільності дендритних кристалів при збереженні сталості об'ємної частки ліквацийних (сегрегаційних) ділянок кремнію та марганцю ~ 23 % у вуглецевій сталі (~ 0,4 % ваг. С). Результати мікрорентгеноспектрального аналізу зразків БЛЗ Ø 470 мм з вуглецевої сталі марки EA1N показали, що максимальний вміст кремнію та марганцю характерний для колишніх просторів між дендритними гілками I-го порядку, мінімальний їх вміст – для колишніх дендритних гілок. При цьому кількість даних елементів в мікроб'ємах сталі, які є колишніми просторами між дендритними гілками II-го порядку, в середньому на 50 % більше, ніж в колишніх дендритних гілках. Визначено, що в усьому дослідженому інтервалі швидкостей охолодження 1 – 10^6 град/хв коефіцієнти дендритної ліквациї K_o^I та K_o^{II} і кремнію, і марганцю

*Фундаментальні та прикладні проблеми чорної металургії. – 2020. – Випуск 34
«Fundamental'nye i prikladnye problemy černoj metallurgii». – 2020. – Vypusk 34
«Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy». – 2020. – Collection 34*

змінюються незначно і становлять 1,8-1,9 і 1,5 для K_D^I та K_D^{II} відповідно. При цьому значення коефіцієнтів K_D^I та K_D^{II} для обох елементів практично постійні і в перліті, і у фериті. Доведено, що і кремній, і марганець мають високу дифузійну рухливість тільки при достатньо високих температурах, коли сталь знаходиться в твердо-рідкому стані. На підставі результатів мікрорентгеноспектрального аналізу встановлено, що неоднорідність розподілу хімічних елементів, яка утворюється в результаті дендритної ліквіації кремнію та марганцю, є первинною і постійною складовою мікроструктури вуглецевої сталі.

Ключові слова: вуглецева сталь, кристалізація, дендритна структура, ліквіація, безперервноліта заготовка

Посилання для цитування: *Бабаченко О.І., Дьоміна К.Г., Кононенко Г.А., Дементьєва Ж.А., Сафронова О.А.* Дослідження впливу швидкості охолодження при затвердінні безперервнолітої заготовки на особливості дендритної структури вуглецевої сталі. //«Фундаментальні та прикладні проблеми чорної металургії». – 2020. – Вип.34. – С. 229-246. (In Ukrainian). DOI 10.52150/2522-9117-2020-34-229-246

Сучасний стан проблеми. Як відомо, неоднорідність розподілу хімічних елементів у структурі вуглецевих сталей конструкційного класу утворюється переважно при їх кристалізації, під час твердіння злитка або безперервнолітої заготовки. У свою чергу безперервне розливання сталі відкриває нові можливості вивчення впливу умов кристалізації в залежності від ступеня перегріву та переохолодження розплаву, швидкості відведення тепла від металу, що твердіє, і виявлення окремих важливих моментів для управління процесом структуроутворення та формування більш досконалої (дрібнозернистої та хімічно однорідної) структури сталі в порівнянні з процесом консервативного розливання сталі в виливниці. Ці особливості початкової литої структури в певній мірі зберігаються на наступних стадіях гарячої пластичної деформації і термічної обробки та впливають на формування кінцевої структури і механічні властивості металопродукції. Тому встановлення закономірностей впливу умов кристалізації на формування первинної, дендритної, структури вуглецевих сталей є одним з основних питань щодо процесу структуроутворення.

Аналіз існуючих публікацій за темою досліджень. Найчастіше кристалізація металів і сплавів призводить до утворення розгалужених дендритних кристалів. Ґрунтуючись на теоретичних положеннях процесу кристалізації [1,2], можна уявити, що на початку кристалізації атоми розплавленого металу починають займати впорядковане положення і утворювати кристалічну ґратку. Декілька атомів, що утворили відносно

правильне розташування, є центром кристалізації певного критичного розміру ($r_{кр}$), навколо якого йде зростання кристала.

Відповідно до прийнятої схеми дендритної кристалізації [2], грань кристала зростає в результаті відкладення на її поверхні атомів і молекул з розплаву. При переміщенні граней кристала на деяку відстань вони відтісняють певну кількість незасвоєної ними домішки в рідину, а в міру просування виступів відбувається відвід розчинених домішок від вершини виступів до їх підніжжя – міжвісних просторів дендритів. При досягненні критичної концентрації домішки ріст грані припиняється та відновлюється, коли концентрація домішки стає нижче критичної. Дана схема цілком пояснює ріст головної осі дендрита.

За результатами робіт [1-4] можна зробити висновок, що дендрит є монокристалом, який росте з одного центру. Він росте в напрямку теплопроводу віссю першого порядку і викидає осі другого і третього порядків у моменти утруднення росту. При цьому скелет зростаючого дендрита має склад, відмінний від складу розплаву. При аналізі багатокомпонентних сплавів автори робіт [3,4] визначили, що склад осей дендритів ближче до середнього складу сплаву, ніж склад міжвісних ділянок.

Дендритний ріст кристалів відбувається в строго визначених кристалографічних напрямках, а розгалуження дендрита відбувається через певні проміжки, які визначаються складом сплаву та умовами кристалізації. З факторів, що впливають на розгалуженість дендрита і на середню відстань між гілками, дуже важливе значення має швидкість охолодження металу, що кристалізується. Чим швидше охолоджується розплав, тим менше виходить відстань між гілками [5].

Вивченню розмірів дендритних форм і розвитку процесів дендритної ліквідації в залежності від швидкості росту або швидкості охолодження присвячено багато досліджень, зокрема [6,7], в яких доведено, що відстані між осями дендритів обернено пропорційні швидкості кристалізації сплавів. Чим швидше охолоджується розплав, тим дрібніше дендритні гілки, при цьому залежність поперечного розміру дендритних гілок (d) описується відомим виразом [2]:

$$d = a \cdot (GR)^{-n} \quad (1),$$

де a – коефіцієнт, пропорційний інтервалу кристалізації $\sim \Delta T$,

G – градієнт температури на фронті росту, град/мм,

R – швидкість переміщення фронту кристалізації, мм/хв,

n – значення показника степеня змінюється від $\frac{1}{4}$ до $\frac{1}{2}$ для відстаней між гілками другого порядку і зазвичай дуже близьке до $\frac{1}{2}$ для відстаней між гілками першого порядку.

Виходячи з цього співвідношення, можна збільшити швидкість охолодження і, отже, зменшити розмір структурних складових також за рахунок підвищення температурного градієнта на фронті кристалізації.

Градiєнт температури G , швидкість кристалізації R і концентрація легуючих і домішкових елементів C в розплавi є основними факторами, що визначають ріст кристалів (дендритів) [8]. Градiєнт температури на фронті кристалізації і швидкість кристалізації відносяться до зовнішніх факторів і визначають фізичну кінетику на фронті росту. При цьому відношення величини G/R визначає тип структури кристалів, що формуються, а добуток $G \cdot R$, який має розмірність швидкості охолодження $V_{\text{охол. град/хв}}$, визначає дисперсність структурних складових сплаву [9]. Концентрацію легуючих елементів і домішок можна віднести до внутрішніх чинників росту. Цей фактор дуже сильно впливає на ріст кристала, оскільки він визначає взаємодію між атомами та хімічну кінетику. Однак, в загальній ієрархії факторів, що впливають на ріст кристалів, градiєнт температури знаходиться на першому місці. Це пов'язано з тим, що саме градiєнт температури є наслідком відкритості відведення теплоти від фронту кристалізації.

В умовах сучасного металургійного виробництва кристалізація сталі в процесі безперервного розливання здійснюється в досить широкому інтервалі швидкостей охолодження, оскільки процес затвердіння безперервнолитих заготовок (БЛЗ) відбувається в два етапи: в кристалізаторі і в зоні вторинного охолодження (ЗВО) машини безперервного лиття заготовок (МБЛЗ). Причому зі збільшенням розміру поперечного перерізу безперервнолитих заготовок діапазон швидкостей охолодження розширюється. Цьому, в першу чергу, сприяє застосування водоохолоджуваного кристалізатора. У кристалізаторі формується тверда скоринка заготовки, яка при виході з кристалізатора несе на собі функцію оболонки, що утримує рідку фазу і забезпечує теплоперенос від серцевини до поверхні заготовки [10]. Тому основною функцією кристалізатора є рівномірне нарощування бездефектної скоринки злитка.

ЗВО виконує дві основні функції – забезпечує високий і рівномірний тепловідвід без виникнення істотних термічних напружень і повне затвердіння заготовки. Особливо важливо забезпечити монотонне зниження температури по поверхні заготовки при охолодженні на повітрі. Також важливо забезпечити рівномірний розподіл інтенсивності тепловідведення по периметру заготовки, щоб мінімізувати виникаючі в процесі охолодження термічні напруження.

Як встановлено в цілому ряді науково-дослідних робіт, саме завдяки термокінетичним умовам затвердіння, структура злитка, отриманого методом безперервного розливання, відрізняється від злитка консервативного розливання в виливниці більш дрібнодисперсною

будовою первинних кристалів і, як наслідок, більш рівномірним розподілом хімічних елементів на макро- і мікрорівнях [10].

У зв'язку з викладеним вище, **мета** цієї роботи полягала в тому, щоб дослідити вплив швидкості охолодження, що змінюється у широкому діапазоні, на особливості первинної, дендритної, структури вуглецевої сталі (~ 0,4 % ваг. С), яка утворилася під час твердіння БЛЗ Ø 470 мм.

Матеріал та методи досліджень. Матеріалом для досліджень були зразки вуглецевої сталі марки EA1N (EN13261:2009 [11]), хімічний склад якої наведено у табл. 1.

Таблиця 1 – Хімічний склад досліджуваної вуглецевої сталі

Марка сталі	Варіанти хімічного складу сталі	Вміст елементів, % ваг.				
		C	Si	Mn	P	S
EA1N	БЛЗ Ø 470 мм	0,36	0,21	0,74	0,014	0,004
	Вимоги EN13261:2009 [28]					
	min	0,33	0,19	0,70	0,004	0,001
	max	0,39	0,42	1,00	0,020	0,020

Примітка: наведено хімічний склад досліджуваної безперервнолитої заготовки, визначений за ківшевою пробою в лабораторії ТОВ «МЗ «ДНІПРОСТАЛЬ».

Принцип відбирання досліджуваних зразків від БЛЗ великого перерізу Ø 470 мм полягав в тому, щоб при мінімальній кількості зразків мати можливість проаналізувати процес кристалізації сталі в усьому, досить широкому, інтервалі швидкостей охолодження. Маркування та опис зразків для металографічного аналізу наведені в табл. 2. Металографічний аналіз виконано на світловому мікроскопі «Axiovert 200 M MAT» виробництва фірми «Carl Zeiss». Підрахунок розмірів ділянок колишньої дендритної структури виконаний методом вимірювання довжин хорд в програмі «AxioVision 4.6.3» в напівавтоматичному режимі. Мікрорентгеноспектральний аналіз (МРА) було проведено на зразках №1, №3 та №5 досліджуваної вуглецевої сталі, що відібрані на відстані 100...90, 50 і 10...0 % R відповідно (табл. 2).

Мікрорентгеноспектральний аналіз виконано за допомогою аналітичного автоемісійного растрового електронного мікроскопа «Zeiss Ultra Plus» виробництва фірми «Carl Zeiss» (Німеччина) з приставкою для мікроаналізу «INCA Penta FETx3» виробництва компанії «OXFORD Instruments» (Великобританія).

Таблиця 2 – Маркування та опис зразків БЛЗ Ø 470 мм для металографічного аналізу

№ з/п	Відстань по радіусу (R) заготовки			Опис
	від поверхні до центру, мм	від центру до поверхні, мм	%	
1	2,35	235...232,65	100...99	Розливка та твердіння сталі в криволінійно-радіальній МБЛЗ № 2 (базовий радіус – 12 метрів) в умовах ТОВ «МЗ «ДНІПРОСТАЛЬ»
	4,70	230,3	98	
	23,50	211,5	90	
2	47,00	188	80	
	58,75	176,25	75	
3	117,50	117,5	50	
4	176,25	58,75	25	
5	211,50...235,00	23,5...0	10...0	

Результати досліджень та їх обговорення. Розглянуто вплив швидкостей охолодження, які реалізуються на практиці металургійного переділу при безперервному розливанні заготовок великого профілю поперечного перерізу діаметром Ø 470 мм, на формування первинної, дендритної, структури вуглецевої сталі марки EA1N. Розрахунок швидкостей охолодження металу в криволінійно-радіальній МБЛЗ №2 виробництва фірми «Danieli» (Італія) в умовах ТОВ «МЗ «ДНІПРОСТАЛЬ» був виконаний за методикою «Розрахунки технологічних параметрів процесу безперервного розливання» [27]. Основні конструктивні та технологічні параметри МБЛЗ №2 при розливанні БЛЗ великих перерізів узяті з роботи [12].

Результати розрахунків температур ліквідусу, солідусу, на вході в кристалізатор сталі марки EA1N, тривалості затвердіння в кристалізаторі та у ЗВО МБЛЗ №2 аналізованої БЛЗ Ø 470 мм наведено в табл. 3 і 4.

Таблиця 3 – Температури вуглецевої сталі під час безперервного розливання на МБЛЗ №2

Марка сталі	Варіанти хімічного складу сталі	Температура, °C			Інтервал кристалізації, °C	
		t_l	t_c	t_{xp-p}	$\Delta t = t_l - t_c$	$\Delta t = t_{xp-p} - t_c$
EA1N	min	1504	1463	1514	41	51
	max	1493	1427	1503	66	76
	БЛЗ Ø 470 мм	1501	1453	1511	48	58

Примітка: «min» та «max» вміст хімічних елементів у складі вуглецевої сталі марки EA1N [28].

Знаючи величину інтервалу кристалізації і тривалість затвердіння кожного шару, розрахували, як змінюється швидкість охолодження металу по перерізу БЛЗ Ø 470 мм. Результати розрахунків швидкості охолодження металу по перерізу досліджуваної БЛЗ показано на рис. 1.

Таблиця 4 – Зміна тривалості затвердіння по перерізу БЛЗ Ø 470 мм

Охолодження в МБЛЗ №2	Відстань по радіусу заготовки, %	Товщина затверділого металу, мм	Тривалість затвердіння, хв
Кристалізатор	99,96	0,1	0,00005
	99,80	0,5	0,00030
	99,60	1,0	0,00120
	99,10	2,0	0,00480
	98,70	3,0	0,01070
	98,30	4,0	0,01900
	97,90	5,0	0,02970
	95,70	10,0	0,11890
	91,50	20,0	0,47560
	87,20	30,0	1,07020
Зона вторинного охолодження	83,00	40,0	1,90250
	80,90	45,0	2,40780
	78,70	50,0	2,97270
	57,40	100,0	11,890600
	36,20	150,0	26,75390
	14,90	200,0	47,56240
	0,00	235,0	65,66590

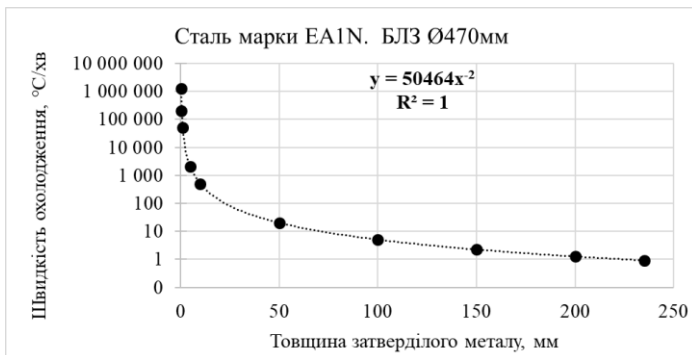


Рисунок 1 – Зміна швидкості охолодження металу БЛЗ Ø 470 мм при затвердінні в кристалізаторі і в зоні вторинного охолодження МБЛЗ №2

Визначено, що швидкість охолодження при затвердінні металу змінюється по перерізу БЛЗ Ø 470 мм в широкому діапазоні: від 1 до 10^6 град/хв. При цьому зміна швидкості охолодження в міру збільшення товщини шару затверділого металу заготовки описується функціональною обернено пропорційною залежністю:

$$y = 50464 x^{-2} \quad (2),$$

де y – швидкість охолодження метала, град/хв,
 x – товщина шару затверділого металу, мм.

Максимальна швидкість 10^6 град/хв охолодження металу реалізується в поверхневих шарах скоринки заготовки при безпосередньому контакті металу з поверхнею водоохолоджуваного кристалізатора. Як тільки між поверхнею заготовки та стінкою кристалізатора утворюється газовий зазор, швидкість охолодження різко падає, і вже на відстані 5 мм від поверхні заготовки вона знижується до $\sim 10^3$ град/хв (рис. 1). На виході з кристалізатора товщина твердої скоринки заготовки Ø 470 мм, що затвердіває, складає 45 мм. При цьому швидкість охолодження металу знижується до 25 град/хв.

Подальше затвердіння БЛЗ відбувається при охолодженні на спокійному повітрі в зоні вторинного охолодження. Швидкість охолодження металу заготовки Ø 470 мм в ЗВО змінюється від 25 до 1 град/хв (рис. 1).

Розглянемо, як зміна в такому широкому діапазоні швидкостей охолодження вплинула на морфологію первинних кристалів і, як наслідок, на розподіл хімічних елементів в мікроструктурі вуглецевої сталі.

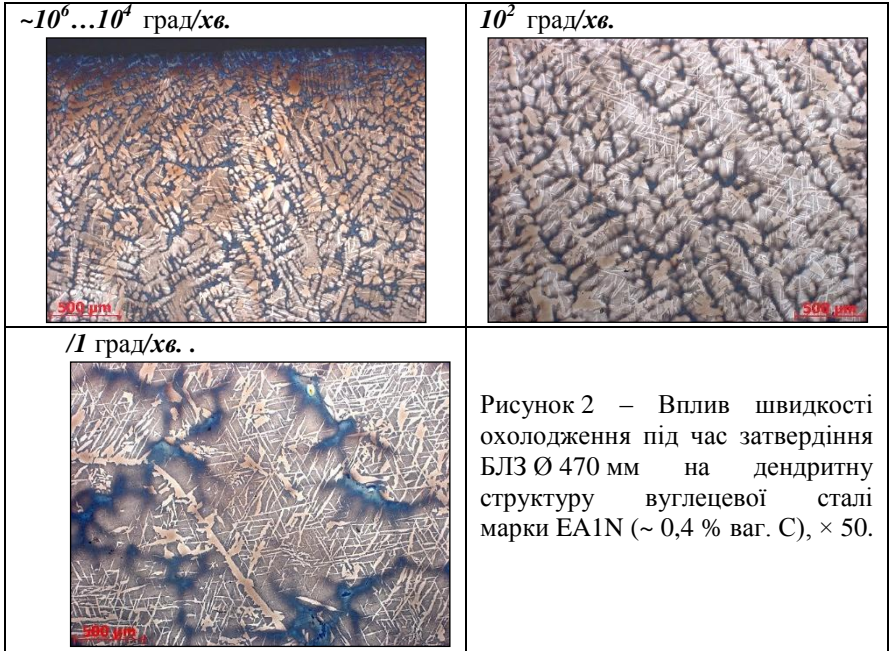
Як відомо, після завершення затвердіння макроструктура сталевих безперервнолитих заготовок, як і макроструктура злитка, відлитого у виливницю, складається з трьох характерних кристалічних зон:

кіркова зона товщиною в кілька міліметрів, що складається з дрібних кристаликів, близьких до рівновісних, осі першого порядку яких розташовуються переважно перпендикулярно до поверхні злитка;

зона стовпчастих (дендритних) кристалів, осі першого порядку яких спрямовані практично перпендикулярно (або з невеликим відхиленням) до поверхні злитка (в разі заливання дуже перегрітої сталі стовпчасті кристали досягають осі злитка, і таке явище називається транскристалізацією);

зона неорієнтованих рівновісних кристалів, що займає всю середню частину злитка і складається з великих кристалів з безладним напрямком осей першого порядку.

На рис. 2 показано, що будова колишніх дендритів в литій мікроструктурі вуглецевої сталі марки EA1N по перерізу досліджуваної БЛЗ Ø 470 мм відповідає класичній схемі розподілу зон 2 і 3. Що стосується зони 1, то в умовах настільки інтенсивного охолодження металу в водоохолоджуваному кристалізаторі ($V_{охол} = 10^3 - 10^6$ град/хв) вона просто вироджується, і, починаючи від самої поверхні заготовки, можна спостерігати ріст дрібних, але спрямованих, стовпчастих кристалів.



Виявити так звані «сліди» дендритної структури стало можливим завдяки наявності в структурі вуглецевої сталі мікрооб'ємів з підвищеним і зниженим вмістом основних хімічних елементів – кремнію і марганцю. Хімічна неоднорідність розподілу кремнію і марганцю в мікроструктурі вуглецевої сталі утворюється в процесі її кристалізації і є наслідком дендритної ліквідації цих елементів. Тому в мікроструктурі вона повністю відображає обриси дендритів (от *грец.* δένδρον – дерево), звідси і поява терміна «сліди» дендритної структури.

На підставі детального дослідження неоднорідності розподілу хімічних елементів в мікроструктурі вуглецевої сталі визначено, що її основними кількісними характеристиками є:

розмір колишніх дендритів;

Фундаментальні та прикладні проблеми чорної металургії. – 2020. – Випуск 34 «Fundamental'nye i prikladnye problemy černoj metallurgii». – 2020. – Vypusk 34 «Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy». – 2020. – Collection 34

щільність дендритної структури;
 об'ємна частка ліквацийних (сегрегаційних) ділянок і ділянок без
 видимої ліквациї (сегрегації);
 коефіцієнт розподілу хімічного елемента.

Результати металографічного аналізу зразків вуглецевої сталі марки ЕА1N, відібраних від БЛЗ Ø 470 мм, наведено в табл. 5. Оскільки і в поздовжньому, і в поперечному перерізі БЛЗ дендритні гілки мають форму овалу, для точного визначення розміру дендрита D виміри його гілок були виконані як мінімум по двом (великій і малій) осям овалу.

Таблиця 5 – Результати металографічного аналізу зразків БЛЗ Ø 470 мм. Вуглецева сталь (~ 0,4 % ваг. С), марка ЕА1N.

Охолодження в МБЛЗ №2	Відстань по радіусу заготовки, %	Об'ємна частка ділянок, %		Середній розмір дендритної структури D , мкм	Щільність дендритної структури N , шт. / мм ²
		без сег- регації	сегрега- ційних		
Кристалізатор	100...99	76,92	23,08	71,72	247,53
	98	76,76	23,24	117,64	92,00
	90	76,88	23,12	225,02	25,15
	80	76,46	23,54	281,11	16,11
Зона вторинного охолодження	75	76,27	23,73	341,88	10,89
	50	76,31	23,69	451,25	6,25
	25	76,95	23,05	544,78	4,29
	10...0	76,80	23,20	571,99	3,89

Визначено, що при зміні швидкості охолодження металу при затвердінні від 10^6 до 1 град/хв розмір дендритів збільшився у ~ 8 разів. Вплив швидкості охолодження металу при затвердінні аналізованої заготовки на розмір дендритних кристалів описується обернено пропорційною залежністю (рис. 3):

$$y = 510,85 x^{-0,156} \quad (3),$$

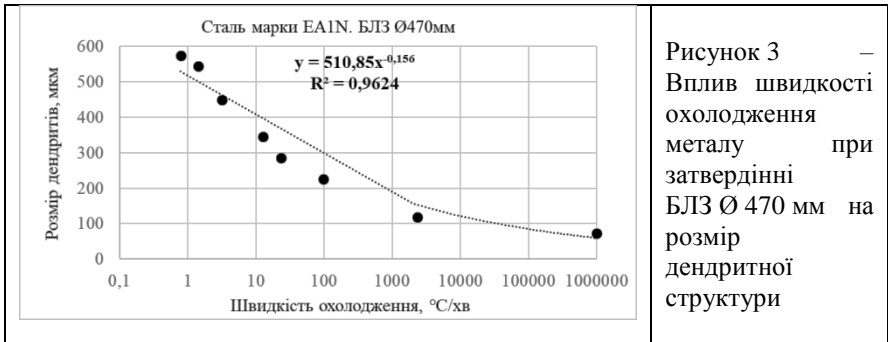
де y – середній розмір дендритних кристалів, мкм,

x – швидкість охолодження металу, °C/хв.

Щільність лінійних елементів в об'ємі сплаву є відомою металографічною характеристикою [13]. Автори роботи [14], спираючись на методику визначення щільності дендритів, при аналізі дендритної структури запропонували оперувати не «лінійними елементами», а «площинними фігурами», тобто щільність дендритної структури визначалася як кількість дендритів N , зосереджених на 1 мм² площі шліфа металографічного зразка. Незважаючи на те, що в мікроструктурі БЛЗ з

конструкційної сталі, як було сказано вище, дендритні гілки мають форму овалу, для спрощення методики аналізу, за форму дендритної гілки в будь-якому перерізі БЛЗ прийнятий круг.

Таким способом було визначено, що щільність дендритної структури вуглецевої сталі марки ЕА1N (~ 0,4 % ваг. С) у напрямку від поверхневих до центральних шарів БЛЗ Ø 470 мм зменшується в 64 рази (табл. 5), а характер її залежності від інтенсивності тепловідведення є зворотним характером зміни середнього розміру дендритів (рис.3).



При аналізі будови хімічної неоднорідності розподілу кремнію і марганцю було виявлено, що зміна швидкості охолодження в досить широкому діапазоні від 10^6 до 1 град/хв не вплинула на об'ємну частку сегрегаційних ділянок і ділянок без видимої сегрегації (рис. 4). У всьому дослідженому інтервалі швидкостей в мікроструктурі досліджуваної сталі (~ 0,4 % ваг. С) співвідношення кількості сегрегаційних ділянок і ділянок без видимої за допомогою світлової мікроскопії сегрегації залишається постійним – 23 %/ 77 % відповідно (табл. 5).

Таким чином, встановлено, що варіацією швидкості охолодження в діапазоні 10^6 – 1 град/хв можна досягти суттєвої зміни середнього розміру і щільності дендритних кристалів при збереженні сталості об'ємної частки ліквацийних (сегрегаційних) ділянок кремнію та марганцю у вуглецевій сталі (~ 0,4 % ваг. С). Іншими словами, цей факт цікавий також тим, що в деякому сенсі відкриває перед металознавцями завісу під назвою «природа сталі».

Представляло інтерес визначити вміст кремнію та марганцю в ліквацийних (сегрегаційних) ділянках, в колишніх просторах між гілками I-го і II-го порядку, та в ділянках без видимої ліквациї, в колишніх дендритних гілках.

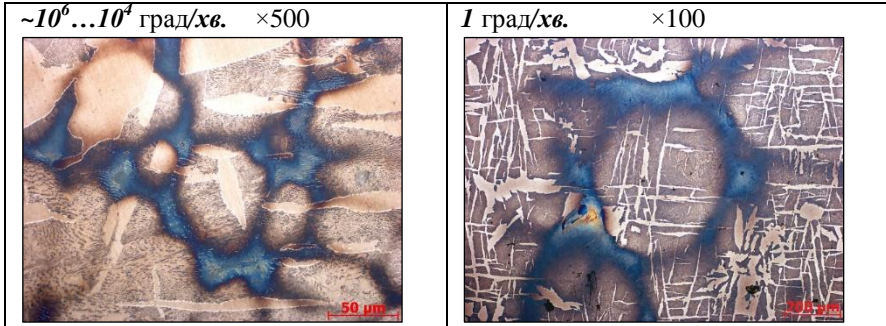


Рисунок 4 – Розподіл сегрегаційних ділянок в дендритній структурі вуглецевої сталі марки EAIN в залежності від швидкості охолодження при затвердінні БЛЗ Ø 470 мм

Результати мікрорентгеноспектрального аналізу зразків БЛЗ Ø 470 мм з вуглецевої сталі марки EAIN (~ 0,4 % ваг. С) показали, що максимальний вміст кремнію та марганцю характерний для колишніх просторів між дендритними гілками I-го порядку, а мінімальний їх вміст – для колишніх дендритних гілок. При цьому кількість даних елементів в мікроб'ємах сталі, які є колишніми просторами між дендритними гілками II-го порядку, в середньому на 50 % більше, ніж в колишніх дендритних гілках.

Оскільки ліквация в складних сплавах досить повно характеризується співвідношенням концентрацій елемента в межах дендритного кристала, в якості її кількісної оцінки був прийнятий коефіцієнт дендритної ліквации, який розраховували за формулою [3]:

$$K_D = C_m / C_a \quad (4),$$

де C_m – концентрація елемента в міжвісному (міждендритному) просторі,

C_a – концентрація елемента в осі (в гілці) дендрита.

Визначено, що в усьому дослідженому діапазоні швидкостей охолодження 10^6 –1 град/хв коефіцієнти дендритної ліквации K_D^I та K_D^{II} і кремнію, і марганцю змінюються незначно і становлять 1,8-1,9 і 1,5 для K_D^I та K_D^{II} відповідно.

Цікавим з точки зору розвитку уявлень про розподіл хімічних елементів в мікроструктурі вуглецевої сталі є також той факт, що значення коефіцієнтів K_D^I і K_D^{II} для обох елементів практично постійні і в перліті, і у фериті. Тобто і кремній, і марганець, будучи елементами заміщення з досить великими в порівнянні з елементами проникнення розмірами атомних радіусів [15], мають високу дифузійну рухливість

тільки при достатньо високих температурах, коли сталь знаходиться у твердо-рідкому стані. У міру зниження температури їх дифузійна рухливість різко знижується. Так, за даними [16], в сплавах заліза при зниженні температури від температури солідусу t_c до 900 град.С коефіцієнти дифузії кремнію (D_{Si}) і марганцю (D_{Mn}) зменшуються на шість порядків: від 10^{-11} до 10^{-17} м²/сек.

Як показано вище, час повного затвердіння БЛЗ великого перерізу Ø 470 мм складає 65,7 хв. Цього часу достатньо для розвитку ліквідаційних процесів у тій мірі, щоб по всьому перерізу заготовки сформувати постійний концентраційний фон. Наступні фазові та структурні перетворення або просто «накладаються» на нього, або він сам за певних умов впливає на процес структуроутворення в вуглецевих сталях конструкційного класу.

Таким чином, отримані результати МРА доводять, що неоднорідність розподілу хімічних елементів, яка утворюється в результаті дендритної ліквідації кремнію та марганцю, є первинною та постійною складовою мікроструктури вуглецевої сталі. Її склад і розподіл в об'ємі початкової, литої, заготовки можуть багато в чому визначити підсумковий структурний стан у готовій металопродукції.

Висновки. Виконано аналіз процесу утворення литої структури вуглецевої сталі марки EA1N (~ 0,4 % ваг. С) після завершення її кристалізації при зміні в широкому діапазоні швидкості охолодження металу під час затвердіння безперервнолитої заготовки.

Показано вплив швидкості охолодження при затвердінні БЛЗ Ø 470 мм на параметри хімічної неоднорідності розподілу кремнію і марганцю в мікроструктурі вуглецевої сталі (~ 0,4 % ваг. С).

Визначено, що при зміні швидкості охолодження металу при затвердінні від 10^6 до 1 град/хв розмір дендритів збільшився в ~ 8 разів. Вплив швидкості охолодження металу при затвердінні аналізованої заготовки на розмір дендритних кристалів описується обернено пропорційною залежністю: $y = 510,85 x^{-0,156}$. При цьому щільність дендритної структури вуглецевої сталі марки EA1N (~ 0,4 % ваг. С) в напрямку від поверхневих до центральних шарів БЛЗ Ø 470 мм зменшується в 64 рази, а характер її залежності від інтенсивності тепловідведення є зворотним характером зміни розміру дендритів.

Встановлено, що варіацією швидкості охолодження в діапазоні 10^6 – 1 °С/хв можна досягти суттєвої зміни середнього розміру і щільності дендритних кристалів при збереженні сталості об'ємної частки ліквідаційних (сегрегаційних) ділянок кремнію та марганцю ~ 23 % у вуглецевій сталі (~ 0,4 % ваг. С).

Результати мікрорентгеноспектрального аналізу зразків БЛЗ Ø 470 мм з вуглецевої сталі марки EA1N (~ 0,4 % ваг. С) показали, що

максимальний вміст кремнію та марганцю характерний для колишніх просторів між дендритними гілками I-го порядку, мінімальний їх вміст – для колишніх дендритних гілок. При цьому кількість даних елементів в мікроб'ємах сталі, які є колишніми просторами між дендритними гілками II-го порядку, в середньому на 50 % більше, ніж в колишніх дендритних гілках.

Визначено, що в усьому дослідженому діапазоні швидкостей охолодження 10^6 –1 град/хв коефіцієнти дендритної ліквіації K_D^I та K_D^{II} і кремнію, і марганцю змінюються незначно і становлять 1,8-1,9 і 1,5 для K_D^I та K_D^{II} відповідно. При цьому значення коефіцієнтів K_D^I та K_D^{II} для обох елементів практично постійні і в перліті, і у фериті.

Доведено, що і кремній, і марганець мають високу дифузійну рухливість тільки при достатньо високих температурах, коли сталь знаходиться в твердо-рідкому стані.

На підставі результатів мікрорентгеноспектрального аналізу встановлено, що неоднорідність розподілу хімічних елементів, яка утворюється в результаті дендритної ліквіації кремнію та марганцю, є первинною і постійною складовою мікроструктури вуглецевої сталі.

Перелік посилань

1. Чалмерс Б. Теория затвердевания / Б. Чалмерс. – М.: Металлургия, 1968. – 287 с.
2. Флемингс М. Процессы затвердевания / М. Флеминг. – М.: Мир, 1977. – 423 с.
3. Голиков И.Н. Дендритная ликвация в сталях и сплавах / И.Н. Голиков, О.Б. Масленков. – М.: Металлургия, 1977. – 224 с.
- Won Y.-M., Thomas B.S. Simple Model of Microsegregation during Solidification of Steels / Y.-M. Won, B.S. Thomas // Metallurgical and Material Transactions. – 2001. – Vol. 32A, July. – P. 1755 – 1767. <https://doi.org/10.1007/s11661-001-0152-4>
4. Papapetrou A. Untersuchungen über dendritisches Wachstum von Kristallen / A. Papapetrou // Zeitschrift für Kristallographie. – 1935. – Vol. 92: Issue 1 (Dec.). – S. 89 – 129. <https://doi.org/10.1524/zkri.1935.92.1.89>
5. Малиночка Я.Н., Духин А.И., Русин Е.Н. Влияние скорости охлаждения и переохлаждения расплава на разветвленность образующихся дендритов / Я.Н. Малиночка, А.И. Духин, Е.Н. Русин // Чёрная металлургия. Наука-технология-производство. – М.: Металлургия, 1970. – Вып. 38. – С. 131 – 135.
6. Кондратюк С.Є., Стоянова О.М. Структуроутворення сталі в залежності від умов кристалізації виливків / С.Є. Кондратюк, О.М. Стоянова // Металознавство та обробка металів. – 1999. – №1-2. – С. 3 – 10.
7. Шалин Р.Е. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов / Р.Е. Шалин, И.Л. Светлов, Е.Б. Качанов В.Н. Толораия, О.С. Гаврилин. – М.: Машиностроение, 1977. – 332 с.

Фундаментальні та прикладні проблеми чорної металургії. – 2020. – Випуск 34 «Fundamental'nye i prikladnye problemy černoj metallurgii». – 2020. – Выпуск 34 «Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy». – 2020. – Collection 34

8. Гранкин С.С. Исследование градиента температуры на фронте кристаллизации монокристаллов Ni-W-сплавов / С.С. Гранкин, В.Я. Свердлов // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (17). – 2008. – №1. – с. 162 – 165.
9. Смирнов А. Н. Процессы непрерывной разливки / А.Н. Смирнов, В.Л. Пилюшенко, А.А. Минаев, С.В. Молот, Ю.Н. Белобров. – Донецк: ДонНТУ, 2002. – 536 с.
10. EN 13261:2009 + A1:2010 (E) (Европейский стандарт. Английская версия). Рельсовый транспорт. Колёсные пары и тележки. Оси. Требования к изделию / Railway applications. Wheelsets and bogies. Axles. Product requirements. – Введ. 2010-10-01. – 55 с.
11. Совершенствование сквозной технологии производства железнодорожных осей из непрерывнолитой заготовки стали марки F // Отчёт по проекту / ООО «МЗ «ДНЕПРОСТАЛЬ», ПАО «ИНТЕРПАЙП НТЗ, ООО «ИНТЕРПАЙП Украина»; [руководители: А. Микьялан, И. В. Донской, Ю. В. Климчик]. – Днепр, 2018. – 77 с.
12. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография / С. А. Салтыков – М.: Металлургия, 1976. – 271 с.
13. Дёмина Е.Г. Анализ прорабатываемости структуры стали 09Г2С в процессе горячей прокатки непрерывнолитой заготовки / Е.Г. Дёмина, Ж.А. Дементьева, А.С. Миргородская, Д.В. Гунченко // Наука і металургія. Електронне видання збірки наукових праць. – Дніпро, 2018. – Вип. 2. – С. 4-18.
14. Радиус атома, справочная таблица [электронный ресурс]. Формулы и расчёты online f(x, y, z).ru. Режим доступа: https://www.fxzy/справочные_данные/свойства_атомов_веществ/радиусы_атомов_элементов/.
15. Oikawa H. Review on lattice diffusion of substitutional impurities in iron. A summary report / Hiroshi Oikawa // Technol. Rep. Tohoku Univ. – 1982. – Vol. 47. – No. 2. – P. 215 – 224.

Reference

1. Chalmers B. *Teoriya zatverdevaniya* [Principles of Solidification] / B. Chalmers. – Moscow: Metallurgiya, 1968. – 287 p. [in Russian].
2. Flemings M. *Processy` zatverdevaniya* [Solidification Processing] / M. Fleming. – Moscow: Mir, 1977. – 423 p. [in Russian].
3. Golikov I.N. *Dendritnaya likvaciya v stalyax i splavax* [Dendritic segregation in steels and alloys] / I.N. Golikov, O.B. Maslennikov. – Moscow: Metallurgiya, 1977. – 224 p. [in Russian].
4. Won Y.-M., Thomas B.S. *Simple Model of Microsegregation during Solidification of Steels* / Y.-M. Won, V.S. Thomas // Metallurgical and Material Transactions. – 2001. – Vol. 32A, July. – pp. 1755 – 1767. [in English]. <https://doi.org/10.1007/s11661-001-0152-4>
5. Papapetrou A. *Untersuchungen über dendritisches Wachstum von Kristallen* / A. Papapetrou // Zeitschrift für Kristallographie. – 1935. – Vol. 92: Issue 1 (Dec.). – S. 89-129. [in German]. <https://doi.org/10.1524/zkri.1935.92.1.89>

Фундаментальні та прикладні проблеми чорної металургії. – 2020. – Випуск 34
 «Fundamental'nye i prikladnye problemy černoj metallurgii». – 2020. – Vypusk 34
 «Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy». – 2020. – Collection 34

6. Malinochka Ya.N., Duxin A.I., Rusin E.N. *Vliyanie skorosti oxlazhdeniya i pereoxlazhdeniya rasplava na razvetvlenost' obrazuyushhixsya dendritov / Ya.N. Malinochka, A.I. Duxin, E.N. Rusin // Chyornaya metallurgiya. Nauka-tekhnologiya-proizvodstvo. – Moscow: Metallurgiya, 1970. – Vip. 38. – pp. 131 – 135. [in Russian].*
7. Kondratyuk S.Ye., Stoyanova O.M. *Strukturoutvorenniya stali v zalezhnosti vid umov krystalizaczii vylyvkviv / S.Ye. Kondratyuk, O.M. Stoyanova // Metaloznavstvo ta obrobka metaliv. – 1999. – №1-2. – pp. 3 – 10. [in Ukrainian].*
8. Shalin R.E. *Monokristally`x nikelevy`x zharoprochny`x splavov [Single-crystals of nickel heat-resistant alloys] / R.E. Shalin, I.L. Svetlov, E.B. Kachanov V.N. Toloraiya, O.S. Gavrilin. – Moscow: Mashinostroenie, 1977. – 332 p. [in Russian].*
9. Grankin S.S. *Issledovanie gradienta temperatury` na fronte kristallizacii monokristallov Ni-W-splavov / S.S. Grankin, V.Ya. Sverdlov // Voprosy` atomnoj nauki i tekhniki. Seriya: Vakuum, chisty`e materialy`, sverxprovodniki (17). – 2008. – №1. – pp. 162 – 165. [in Russian].*
10. Smirnov A.N. *Processy neprery`vnoj razlivki [Continuous casting processes] / A.N. Smirnov, V.L. Pilyushenko, A.A. Minaev, S.V. Molot, Yu.N. Belobrov. – Donetsk: DonNTU, 2002. – 536 p. [in Russian].*
11. EN 13261:2009 + A1:2010 (E) (Evropejskij standart. Anglijskaya versiya). *Rel`sovyj transport. Kolyosnye pary i telezhki. Osi. Trebovaniya k izdeliyu [Railway applications. Wheelsets and bogies. Axles. Product requirements]. – Valid from 2010-10-01. – 55 p. [in Russian].*
12. *Sovershenstvovanie skvozhnoy tehnologii proizvodstva zheleznodorozhny`h osey iz neprery`vnoy zagotovki stali marki F [Improvement of the end-to-end technology for production of railway axles made of continuously cast billets of steel grade F] / Ltd «MZ «DNEPROSTAL», PJSC «INTERPIPE NTZ, Ltd «INTERPIPE Ukraina»; [managers: A Mik`elan, I.V. Donskoy, Yu.V. Klimchik]. – Dnepr, 2018. – 77 p. [in Russian].*
13. Salty`kov S.A. *Stereometricheskaya metallografiya [[Stereometric metallography] / S.A. Salty`kov – Moscow: Metallurgiya, 1976. – 271 p. [in Russian].*
14. Dyomina E.G. *Analiz prorabaty`vaemosti struktury` stali 09G2S v processe goryachej prokatki neprery`vnoy zagotovki / E.G. Dyomina, Zh.A. Dement`eva, A.S. Mirgorodskaya, D.V. Gunchenko // Nauka i metallurgiya. Elektronne vidannya zbirky naukovykh prac`. – Dnipro, 2018. – Vyp. 2. – pp. 4 – 18. [in Russian].*
15. *Radius atoma, spravochnaya tablicza [e`lektronnyj resurs]. Formuly` i raschyoty` online f(x, y, z).ru. Rezhim dostupa: https://www.fxzyz/справочные_данные/свойства_атомов_веществ/радиусы_атомов_элементов/. [in Russian].*
16. Oikawa H. *Review on lattice diffusion of substitutional impurities in iron. A summary report / Hiroshi Oikawa // Technol. Rep. Tohoku Univ. – 1982. – Vol. 47. – No. 2. – pp. 215 – 224. [in English].*

A.I. Babachenko, Dr. Sci., Senior Researcher, Director, ORCID 0000-0003-4710-0343

K.G. Domina, PhD (Engin.), Senior Researcher, ORCID 0000-0001-9668-8169

G.A. Kononenko, Ph.D., Senior Researcher, ORCID 0000-0001-7446-4105

Zh.A. Dement'eva, Researcher,

E.A. Safronova, engineer, ORCID 0000-0002-4032-4275__

Iron and Steel Institute named after Z.I. Nekrasov of the NAS of Ukraine

Research of the effect of the cooling rate during solidification of a continuously cast billet on the features of the dendritic structure of carbon steel

Summary. The analysis of the formation process of the cast structure of carbon steel grade EA1N (EN 13261: 2009 + A1: 2010 (E)) after the completion of its crystallization with a change in a wide range of metal cooling rate during solidification of a continuously cast billet (CCB) with a diameter of 470 mm has been carried out. The effect of the cooling rate during the solidification of CCB Ø 470 mm on the parameters of the chemical heterogeneity of the distribution of silicon and manganese in the microstructure of carbon steel has been shown. It has been determined that the effect of the metal cooling rate during the solidification of the investigated CCB on the size of dendritic crystals is described by the inversely proportional relationship: $y = 510,85 x^{-0,156}$. With a change in the cooling rate of the metal during solidification from 10^6 до 1 °C / min, the size of the dendrites in the direction from the surface to the central layers of the CCB Ø 470 mm increased by ~ 8 times, and the density of the dendritic structure of carbon steel EA1N decreases by 64 times. In this case, the nature of its dependence on the intensity of heat removal is the opposite nature of the change in the size of dendrites. It has been established that by varying the cooling rate in the range $1 - 10^6$ °C / min, one can achieve a significant change in the average size and density of dendritic crystals while maintaining the constancy of the volume fraction of segregation areas of silicon and manganese ~ 23% in carbon steel (~ 0.4 % wt. C). The results of X-ray spectral analysis of samples of CCB Ø 470 mm made of carbon steel grade EA1N showed that the maximum content of silicon and manganese is characteristic of the former spaces between the first-order dendritic branches, their minimum content is for the former dendritic branches. At the same time, the amount of these elements in steel microvolumes, which are the former spaces between the second-order dendritic branches, is on average 50 % more than in the former dendritic branches. It has been determined that in the entire investigated range of cooling rates $1 - 10^6$ °C / min, the coefficients of dendritic segregation K_{δ}^I and K_{δ}^{II} of silicon and manganese change insignificantly and amount to 1.8-1.9 and 1.5 for K_{δ}^I and K_{δ}^{II} , respectively. In this case, the values of the coefficients K_{δ}^I and K_{δ}^{II} for both elements are practically constant in both pearlite and ferrite. It has been proven that both silicon and manganese have high diffusion mobility only at

sufficiently high temperatures, when steel is in a solid-liquid state. Based on the results of X-ray microanalysis, it has been established that the heterogeneity of the distribution of chemical elements, which is formed as a result of dendritic segregation of silicon and manganese, is the primary and constant component of the microstructure of carbon steel.

Keywords: carbon steel, dendritic structure, liquation, continuously cast billet

For citation: Babachenko O.I., D'omina K.H., Kononenko H.A., Dement'yeva ZH.A., Safronova O.A. Doslidzhennya vplyvu shvydkosti okholodzhennya pry zatverdinni bezperervnolytoyi zahotovky na osoblyvosti dendrytnoyi struktury vuhletsevoyi stali [Investigation of the influence of the cooling rate during the curing of a continuously cast billet on the features of the dendritic structure of carbon steel]. «Fundamental'nye i prikladnye problemy černoj metallurgii». [Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy] 2020, 34. 229-246. [in Ukrainian].
DOI 10.52150/2522-9117-2020-34-229-246

*Стаття надійшла до редакції збірника 11.11.20 року,
пройшла внутрішнє і зовнішнє рецензування
(Протокол засідання редакційної колегії збірника №3 от 22 грудня 2020 року)*