

## Підвищення ефективності модифікування сталі

В. М. Щеглов, кандидат технічних наук

С. Є. Кондратюк, доктор технічних наук, професор

І. Н. Примак, кандидат технічних наук

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ

*Розглянута ефективність модифікування низьковуглецевої сталі ультрадисперсними комплексними модифікаторами. Показана перевага їх позитивного впливу на глибину рафінувальних процесів і якісні характеристики металу – мікроструктуру, вміст газів та неметалевих включень\*.*

Модифікування є одним з ефективних засобів покращення литої структури, механічних та експлуатаційних властивостей виливків і заготовок.

Не зважаючи на велику кількість експериментального матеріалу щодо впливу малих хімічних і поверхневоактивних добавок на структуру та властивості сталі, питання механізму взаємодії модифікаторів з рідким розплавом та з розплавом, що кристалізується, є актуальними до сьогодення часу. Це пов'язано, перш за все, з тим, що природу їх взаємодії і впливу на властивості металу пояснити з позицій одного механізму не є можливим, а велика кількість існуючих поглядів і трактувань є малодоказовими та суб'єктивними. До них можна віднести обґрунтування таких аспектів модифікування, як «перемодифікування», час збереження модифікуючого ефекту («живучості»), причин більш глибокого переохолодження модифікованого розплаву, що твердне, тощо.

Основні складнощі в установленні однозначних закономірностей впливу модифікуючих добавок полягають в тому, що їх результати проявляються переважно через утворені продукти взаємодії, властивості яких кардинально відрізняються від властивостей модифікаторів.

В цьому напрямку вважається перспективним розвиток уявлень про матеріали, які базувалися на закономірностях структуроутворення об'єктів на атомному та молекулярному рівнях ( $10^{-9} - 10^{-7}$  м) з урахуванням квантово-механічних ефектів і хвильової природи процесів [1, 2].

Основною ознакою численних видів подібних матеріалів (наноматеріалів) є характерний малий розмір базових структурних елементів – нанозерен, нанопор, нановключень та ін., які впливають на структуру матеріала. При цьому макроскопічний об'ємний матеріал, що має високодисперсну структуру, набуває ряд властивостей, які неможливо отримати в матеріалах зі звичайною полікристалічною структурою [3].

Насьогодні вже існують процеси, які можуть бути віднесені до нанотехнологій – це в першу чергу інтенсивна пластична деформація в закритих калібрах, процеси кристалізації та структуроутворення, що забезпечують формування ультрадисперсної

\* В роботі брали участь Бречко О. Л., Козлова З. Л.

структури і новий рівень фізико-механічних характеристик. Позначаючи це як стратегічний напрямок сучасного матеріалознавства, слід відмітити перспективність подальшого вивчення і уточнення механізму модифікування сталей та сплавів за рахунок застосування комплексних ультрадисперсних модифікаторів (УДМ).

Безсумнівний позитивний ефект при цьому зумовлений тим, що більш подрібнені матеріали мають більш розвинену поверхню (наприклад, до  $50 \text{ м}^2/\text{г}$  і більше), збільшують статистичну ймовірність доставки (наприклад, в струмені газоподібного носія) частки модифікатора до кожної молекули шкідливих домішок розплаву, проходження акту рафінуючої взаємодії з подальшим видаленням продуктів реакції у шлак.

Це забезпечує не тільки можливість помітного зниження витрат модифікуючого матеріалу на обробку, але й практичне виключення проходження вторинних реакцій матеріалів, що вводяться, у концентраційно-пересичених локальних об'ємах розплаву. Це ставить процес рафінуючої і модифікуючої обробки в розряд металургійних процесів, що не тільки прогножуються, але й можуть бути керованими.

Актуальною проблемою в практиці модифікування завжди була і залишається проблема способу введення модифікатора в розплав. З урахуванням зазначених переваг використання УДМ, основним засобом, очевидно, є введення УДМ у струмені інертного газу розосередженими струменями, використовуючи максимальну можливість рівномірного розподілення матеріалу в об'ємі розплаву. Запропонований нами спосіб введення УДМ через бокові, розташовані під певним кутом супла продувочної фурми, передбачає зворотно-поступальний рух фурми за гвинтовою траєкторією з одночасним вдуванням УДМ в метал у струмені інертного газу. Параметри обробки при цьому (витрати матеріалів, тиск газу-носія, швидкості руху фурми та ін.) визначаються масою металу, що обробляється. Запропонований спосіб і конструкція вузла вводу дозволяє досягти головної мети – рівномірного розподілу УДМ в об'ємі розплаву, що обробляється і отримання максимального модифікуючого ефекту.

В лабораторних умовах проведені порівняльні дослідження ефективності модифікування сталі 25Л комплексним модифікатором (КМ) СИИТМИШ-3, якій містить (% , тут і далі – масова частка): Si – 41,9; РЗМ – 22,7; Ca – 4,2; Mg – 2,1; Al – 5,4; Fe – решта, двох фракційних складів – звичайного  $(1 - 2) \times 10^{-3} \text{ м}$  та дисперсного  $(1,5 - 3,0) \times 10^{-5} \text{ м}$  (УДМ) при різних питомих витратах модифікатора – 0,18 % та 0,45 %, що в перерахунку на вміст РЗМ склало відповідно 0,043 % та 0,11 %.

Після попереднього розкислення металу в печі кремнієм та алюмінієм (остаточний вміст алюмінію – 0,038 %) при температурі 1550 – 1560 °С вводили КМ у захисній оболонці з енергійним перемішуванням розплаву та наступною витримкою протягом 8 – 10 хвилин, після чого метал кристалізувався з різною інтенсивністю охолодження.

Методикою експериментів передбачалося вивчення макро- та мікроструктури металу, вміст газів ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) та неметалевих включень. Макроструктуру вивчали на мікроскопі “NEOFOT” після травлення зразків у 4 % розчині азотної кислоти, а неметалеві включення на нетравлених шліфах при збільшеннях відповідно 50, 200, 400, 600. Вміст газів у зразках визначали з допомогою газового аналізатора TC500 фірми “LECO” (США).

Багато дослідників модифікування сталі розглядають зміни макроструктури через трансформацію неметалевої фази, а в покращенні властивостей модифікованого металу відводять головну роль процесам глобулізації та утворенню комплексних оксисульфідів при деякому зменшенні їх загальної кількості. Це дійсно так, однак, позитивні зміни макроструктури мають не менше значення. Подрібнення та зміна дендритної структури під впливом КМ є процесом нестабільним і не завжди досягається

## Плавлення і кристалізація

на практиці, особливо при обробці промислових мас металу, а модифікуючий ефект на склад і морфологію неметалевих включень реалізується практично завжди, як і реалізується покращення фізико-механічних властивостей – пластичності, ударної в'язкості тощо. Покращення мікроструктури і тонкої структури металу відбувається головним чином за рахунок глибокого рафінування від шкідливих домішок і газів, що мають вирішальний вплив на кристалізаційні процеси – утворення центрів кристалізації, ріст кристалів, ліквідацію елементів і чистоту меж зерен виливки. Так, константи рівноваги реакції взаємодії церію з киснем та сіркою мають надзвичайно низькі значення ( $[Ge]^2 [O]^3 = 3,5 \times 10^{-11}$  і  $[Ge] [S] = 7,5 \times 10^{-5}$ ), що разом з кальцієм дозволяє знизити вміст розчиненого кисню в сталі до 5 – 10 ppm при зниженні вмісту сірки на 80 – 90 % [4].

Результатом глибокого рафінуючого ефекту є також трансформація за розмірами і складом неметалевої фази, проходження більш ефективних агрегативно-флотаційних процесів і реально отриманої підвищеної чистоти сталі від неметалічних включень, особливо великих розмірів.

Як встановлено, найбільш важливим результатом обробки сталі КМ є також відсутність в ній ланцюжків гострокутових включень глинозему та сульфідів марганцю, перетворення оксидів і сульфідів на кулеподібні недеформовані алюмінати кальцію, оксиди на основі  $(ReO)AlO_3$  і оксисульфіди кальцію (рис. 1). В структурі модифікованої сталі відсутні плівкоподібні сульфіди по межах зерен, які є в немодифікованій сталі (рис. 1 а). Найбільш значне подрібнення і рівномірний розподіл комплексних глобулізованих оксисульфідних включень (1,5 – 2,5 мкм) отримано у зразках модифікованої УДМ сталі (рис. 1 д, е).

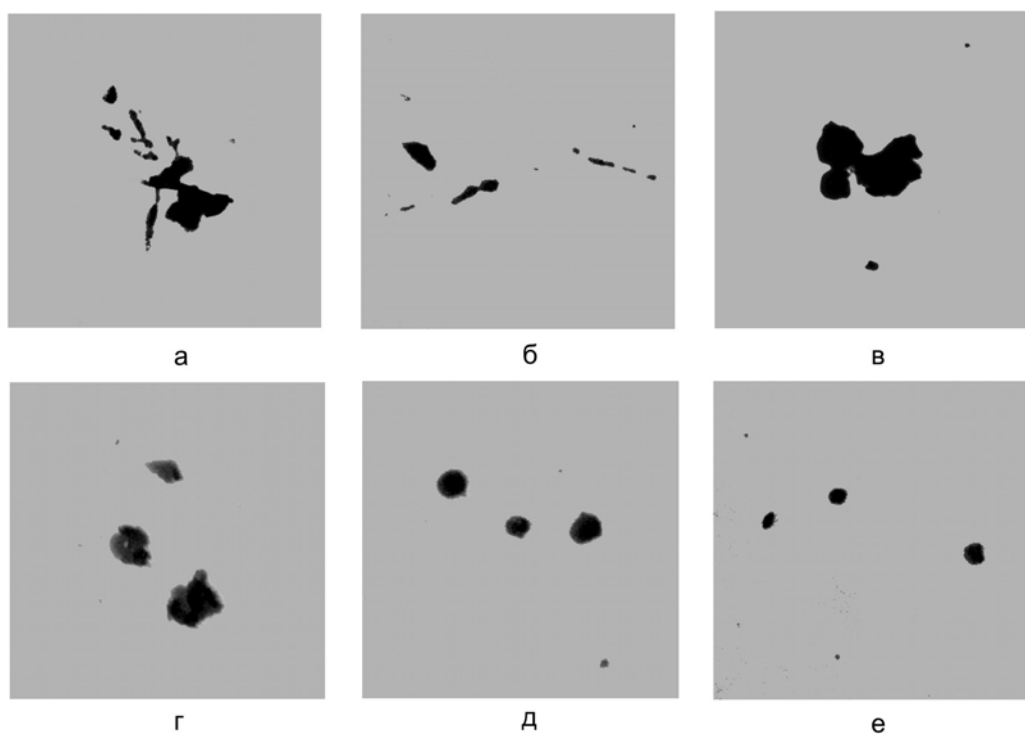


Рис. 1. Характерні неметалеві включення в сталі 25Л. а, б – оксиди та сульфідів в контрольному виливку; в, г – оксисульфідів та оксидів в сталі, модифікованій КМ звичайної фракції (1,8 кг/т), д, е – в сталі, модифікованій УДМ (1,8 кг/т).  $\times 600$ .

## Плавлення і кристалізація

Розподіл за розмірними групами індексу забрудненості сталі 25Л оксидами, сульфідами, і особливо оксисульфідами демонструє переваги сталі, модифікованої УДМ (рис. 2).

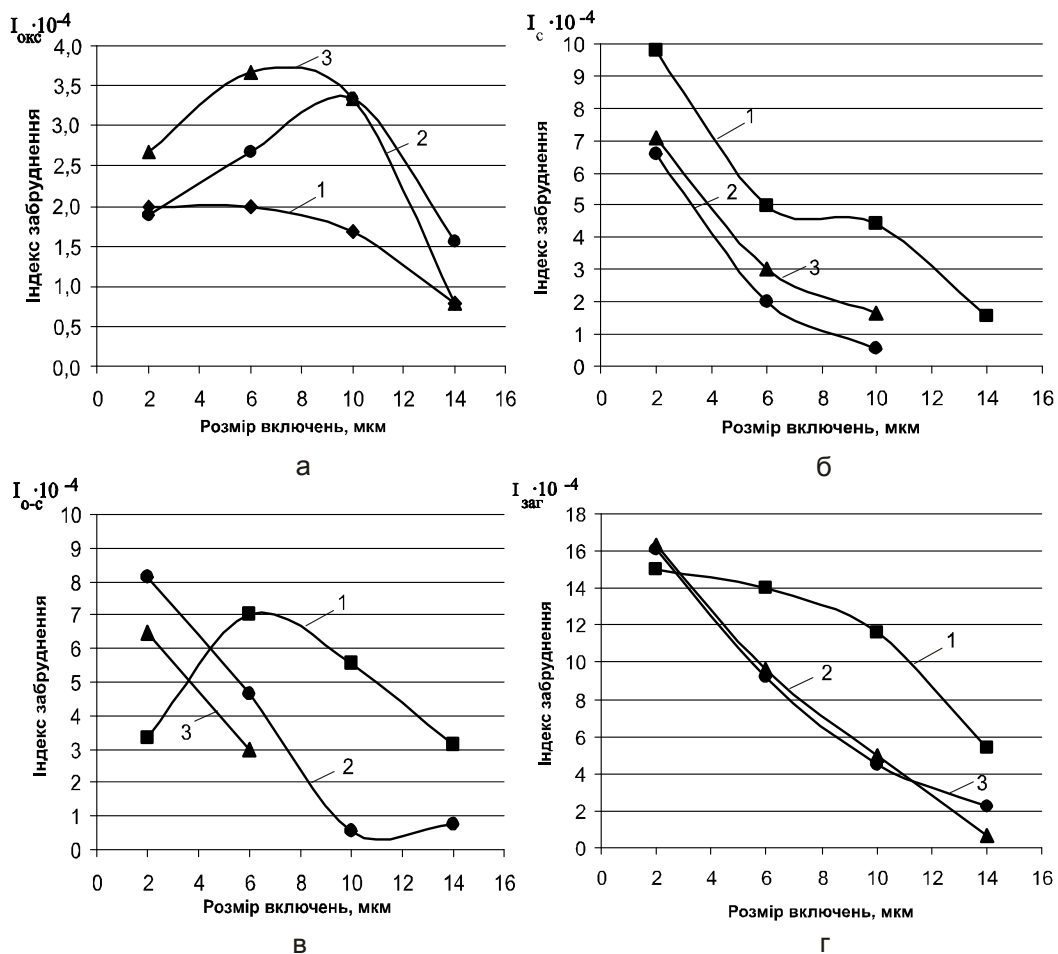


Рис. 2. Розподіл індексу забруднення сталі оксидами (а), сульфідами (б), оксисульфідами (в) та загальний індекс забруднення (г) за розмірними групами. 1 – контрольний зразок, 2 – зразок, модифікований крупною фракцією, 3 – зразок, модифікований УДМ.

Модифікування сталі КМ сприяє значному зниженню вмісту в металі не тільки кисню, але й водню, який, як відомо, підвищує крихкість сталі. Підвищення крихкості сталі під впливом водню має монотонний характер, починаючи від вмісту його понад 5 см<sup>3</sup>/100 г, а далі пластичні властивості металу знижуються практично пропорційно вмісту водню. Крім того, підвищений вміст водню призводить до появи в середньовуглецевих та низьколегованих сталях певного дефекту – флокенів і викликає необхідність довготривалої термічної протифлокенної обробки. Важливою особливістю КМ є здатність утворювати з воднем стійкі гідриди і поглинати значну кількість водню.

Дані таблиці показують, що найбільше зниження водню і кисню (відповідно на 29 % та 52 %) отримано при використанні УДМ, що підтверджує вирішальне значення інтенсивності взаємодії КМ зі шкідливими домішками розплаву.

## Плавлення і кристалізація

Вміст кисню і водню в сталі 25Л різних варіантів модифікування

Варіант	Вміст кисню в сталі		Вміст водню в сталі	
	ppm	Зміна параметру, % до вихідного	ppm	Зміна параметру, % до вихідного
1 (вихідний)	114	0	2,89	0
2 (модифікатор звичайний)	74	- 35	2,49	- 14
3 (УДМ)	55	- 52	2,05	- 29

Найбільш цікаві дані отримані при вивченні мікроструктури металу. Відомо, що в низьковуглецевих сталях при певних умовах утворюється структура, в якій доєвтектоїдний ферит виділяється у вигляді пластин, які на мікрофотографіях при перетині площини шліфа мають вигляд голок (відманштеттова структура).

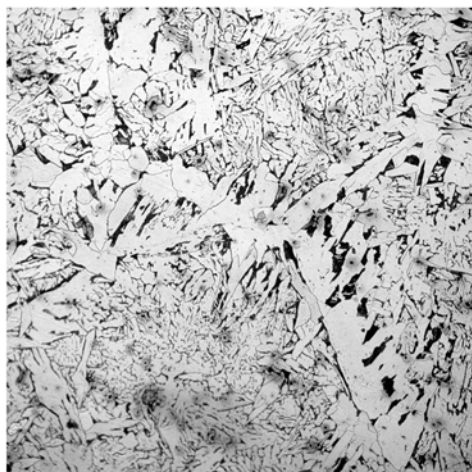
У контрольних зразках голки фериту у відманштеттовій структурі розташовані у вигляді паралельних груп (рис. 3 а) як по межах зерен, так і по певних площинах всередині зерен аустеніту. На практиці відманштеттову структуру піддають термічній обробці – відпалу на зернистий перліт (сфероїдизація). За звичайних умов під час утворення перліту з аустеніту рівноважні концентрації елементів не досягаються ні в карбідах, ні у фериті. При відпалюванні на зернистий перліт відбувається перерозподіл вуглецю та інших елементів і наближення до стану рівноваги. Процес сфероїдизації або утворення цементитних глобулів з меншою поверхневою енергією порівняно з пластинчастим, ймовірно є результатом одночасного розчинення пластин у певних об'ємах з покращенням механічних властивостей виливків.

У наших експериментах при модифікуванні металу вдалося практично виключити формування відманштеттової структури як по межах, так і всередині зерна, зменшити товщину міжзеренної феритної облямівки (рис. 3 б), однак перліт залишився пластинчастим. Модифікування УДМ дозволило отримати рівноважну структуру зернистого перліту (рис. 3 в), при цьому практично зникли міжзеренні облямівки і зменшився розмір зерна. Це можна пояснити збільшенням кристалізаційного переохолодження модифікованого УДМ розплаву. На лінії перитектики діаграми стану системи Fe – C утворюється дрібнозернистий  $\delta$ -ферит, який з урахуванням більш глибокого переохолодження лише частково трансформується в дрібнозернистий аустеніт з подальшим переходом у перліт на лінії  $A_{\text{сз}}$  діаграми. Дрібнозернистий  $\delta$ -ферит, який залишився, перетворюється в  $\alpha$ -ферит, минаючи аустенітне перетворення, завдяки чому формується рівноважна зерниста ферито-перлітна структура.

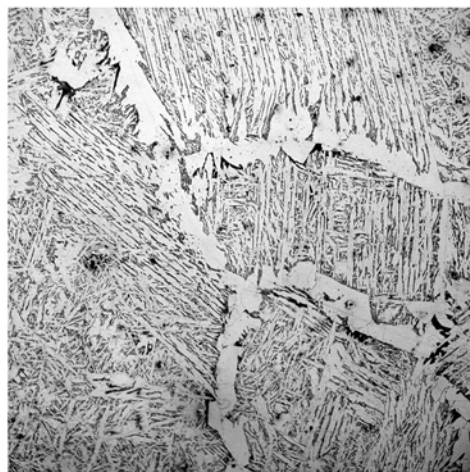
Відомо, що при оптимальному модифікуванні металу РЗМ та ШЗМ вдається отримати високодисперсні рівномірно розподілені карбіди [5], що забезпечує суттєве підвищення міцності при збереженні високого опору крихким руйнуванням.

Подальші дослідження дозволять уточнити уявлення та умови отримання зернистої ферито-перлітної литої структури в низьковуглецевій сталі при модифікуванні.

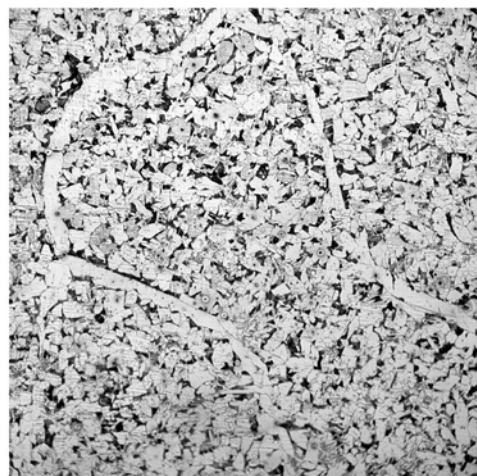
Таким чином, експериментальні дослідження підтверджують високу ефективність модифікування сталі ультрадисперсними модифікаторами. Відповідна підготовка сталевого розплаву (розкислення, дегазація, рафінування) у поєднанні з оптимальним способом вводу УДМ дозволяє прогнозувати можливість отримання



а



б



в

Рис. 3. Мікроструктура сталі 25Л. а – контрольний зразок, б, в – сталь модифікована, відповідно фракція звичайна та УДМ.

більш високого рівня фізико-механічних та службових властивостей металопродукції і стабілізувати технологію модифікування в умовах промислового виробництва.

### Література

1. Иванова В.С., Паланкин А.С., Бунин И.Ж. Синергетика и фракталы в материаловедении. – М.: Наука, 1994. – 383 с.
2. Фейнман Р.Ф. // Российский химический журнал. – 2002. – Т. XVI, № 5. – С. 4 – 7.
3. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований // Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса, В. Аливистатоса. – М.: Мир, 2002. – 292 с.
4. Кнюппель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. – М.:Металлургия, 1979. – 312 с.
5. Рыбин В.В., Малышевская В.А., Хлусова Е.И. // МИТОМ. – 2009. – № 6. – С. 3 – 7.

Одержано 28.04.10

В. М. Щеглов, С. Е. Кондратюк, И. Н. Примак

Повышение эффективности модифицирования стали

Резюме

Рассмотрена эффективность модифицирования низкоуглеродистой стали комплексными ультрадисперсными модификаторами. Показано преимущество их положительного влияния на глубину рафинировочных процессов и качественные характеристики металла – микроструктуру, содержание газов и неметаллических включений.

V. M. Shcheglov, S. E. Kondratyuk, I. N. Primak

Increasing of steel modifying effectiveness

Summary

The effectiveness of modifying of low-carbon steel with complex ultra-disperse modifiers was considered. The advantages of their positive influence on refining processes and characteristics of metal – microstructure, contents of gases and non-metallic inclusions are shown.

***Шановні колеги!***

**Триває передплата на науково-технічний журнал  
«Металознавство та обробка металів» на 2010 р.**

Для регулярного одержання журналу потрібно перерахувати вартість заказаних номерів на розрахунковий рахунок Фізико-технологічного інституту металів та сплавів НАН України. Вартість одного номера журналу – 20 грн., передплата на рік – 80 грн. з урахуванням ПДВ.

**Розрахунковий рахунок для передплатників,  
спонсорів і рекламодавців:**

*банк УДК в м. Києві, р/р 31252272210215, МФО 820019.*

*Отримувач – ФТІМС НАН України, ЗКПО 05417153,*

*з посиланням на журнал “ММ”.*

Копію документа передплати та відомості про передплатника

**просимо надсилати до редакції,  
вказавши номер і дату платіжного документа.**