

**Харлашин П.С., Троцан А.И., Бакланский В.М., Полозюк О.Е.**  
**К ВОПРОСУ О РАЗРАБОТКЕ КОМПЛЕКСНЫХ МОДИФИКАТОРОВ**  
**ДЛЯ СТАЛИ**

Для решения задачи снижения массы деталей машин, повышения надежности и долговечности выпускаемых изделий актуальное значение имеет изыскание универсальных методов производства высококачественных сталей. Накопленный отечественный и зарубежный опыт в области металлургии свидетельствует о том, что производство высококачественных сталей может быть основано не только на рафинировании металла от вредных примесей и легировании, но и на более экономичных методиках. Одним из таких методов является воздействие малыми растворимыми и нерастворимыми добавками на структуру и свойства стали, т.е. микролегирование и модифицирование.

Для широкого применения модифицирования, как способа повышения физико-механических свойств сталей, необходимо учитывать основные механизмы и эффективность влияния добавок на формирование структур на всех этапах металлургического перелома.

Учитывая, что модификаторы I и II типа могут оказывать различное (как положительное, так и отрицательное) влияние на формирование структуры, практический интерес представляет использование обоих видов добавок, так как те и другие влияют на линейную скорость кристаллизации.

Настоящая работа посвящена разработке химического состава комплексных модификаторов, включающих поверхностно-активные, карбидо-, нитридообразующие элементы и мелкодисперсные частицы тугоплавких соединений.

Длительное время считалось, что микронеоднородности возникают только при кристаллизации, однако, как показывает большой экспериментальный материал, они при кристаллизации не возникают, а только усиливаются [1, 2]. Поэтому вопросы модифицирования стали и сплавов необходимо рассматривать с учетом влияния модифицирующих добавок на структуру расплава,

Общепринятой теории строения жидких металлов в настоящее время еще не существует. Однако большинство исследователей придерживается модели микронеоднородной жидкости, называемой кластерной [3]. Эта модель использована нами для научно обоснованного подбора химических составов при модифицировании.

Согласно модели микронеоднородной жидкости вещество расплава сосредоточено преимущественно в кластерах, внутренняя структура которых сходна со структурой твердого состояния, поэтому можно считать, что растворимость примесей в объеме кластеров ( $C_{кл}$ ) примерно такая же, как и в твердом металле при  $t = t_{пл}$ . В то же время известно, что растворимость большинства примесей в металлах скачкообразно возрастает при плавлении. Это дает основание предполагать, что избыточное количество примеси растворяется не в кластерах, а распределяется в межкластерных промежутках:  $C_a = C_{общ} - C_{кл}$ , где  $C_{общ}$  - общая растворимость примеси;  $C_a$  - растворимость в межкластерных промежутках, т.е. в зоне активированных атомов.

Следовательно, примеси, растворенные в объеме кластеров, изменяют внутреннюю структуру матрицы, а значит и параметры кристаллизации. Поэтому они действуют как легирующие элементы.

Примеси (или добавки), растворимые преимущественно в межкластерных промежутках и мало растворимые в кластерах (а значит, в твердом металле), относятся к веществам, изме-

няющим процесс кристаллизации, без изменения внутреннего строения кластеров, т.е. к модификаторам.

Таким образом, исходя из кластерной модели строения расплава, одним из определяющих факторов в процессе модифицирования является фактор растворимости. Этот фактор, указывая на преимущественное местонахождение добавки в одной из зон микронеоднородной структуры расплава, никак не свидетельствует о характере ее воздействия на расплав.

Анализ литературных данных [1-5] показал, что в качестве фактора, характеризующего способность добавки (примеси) устанавливать в данной среде связи того или иного типа, может быть выбрана способность ее отдавать и присоединять валентные электроны.

Принимая во внимание указанные факторы, можно сформулировать общее правило определения модификаторов: если требование по растворимости выполнено, то вещества, образующие в расплаве более ярко выраженные связи того же типа, что и в матрице, относятся к модификаторам, а вещества образующие более слабые связи того же типа или связи иного типа, следует отнести к демодификаторам.

Анализ результатов исследования влияния микролегирования и модифицирования на свойства материалов [5-9] показал, что необходимо учитывать изменения сил связи, которые вызываются добавкой не только в толще зерна, но и в границах зерен. На прочность материала, в основном, сказывается формирование сил связи в толще зерна, где усиление степени ковалентности связи способствует повышению прочности. Для повышения пластичности материала в целом необходимо обеспечить усиление металличности сил связи в границах зерен, в которых из-за их природы возникают преимущественно ковалентные связи. Значит, одной из причин охрупчивания материала является образование между атомами добавки (примеси) и матрицы в границах зерен ковалентных связей. Максимальной охрупчивающей способностью обладают наиболее электроотрицательные элементы, которые оттягивают электроны металла на себя и образуют гетерополярную связь металл - добавка.

Нами проведена оценка влияния адсорбированных атомов различных элементов (кальция, бария, магния, церия, титана, ниобия, ванадия и др.) в матрице (железе) на характер межатомных взаимодействий в границах зерен. Установлено, что карбидообразующие элементы способствуют увеличению ковалентной составляющей связи, а кальций и барий снижают степень ковалентности связи за счет повышения металлической составляющей.

Эффект модифицирования и микролегирования стали модификаторами первого рода, в частности, кальцием зависит от остаточного содержания вводимого элемента. Экспериментально установлено, что при расходе силикокальция  $0,2 \div 0,8$  кг/т и усвоении кальция порядка  $9 \div 11\%$  в готовой стали удается получить  $(10 \div 17) \cdot 10^{-4} \%$  кальция, что недостаточно для полной реализации его положительного воздействия на структуру и свойства стали. Для получения большей концентраций кальция в стали необходимо повысить степень его усвоения.

Повышение прочностных свойств стали обычно достигается вводом карбидо- и нитридообразующих элементов. Поэтому качественный состав комплексного модификатора 1 типа включал следующие компоненты: силикокальций, ферротитан и феррованадий.

Количественные соотношения элементов выбирали, исходя из того, что, с одной стороны, ферросплавы должны иметь температуру начала кристаллизации около  $1400^\circ\text{C}$ , поскольку температура жидкой стали на выпуске составляет  $1600^\circ\text{C}$ , и образовывать низкотемпературную эвтектику или инконгруэнтные интерметаллиды. С другой стороны, для повышения усвоения легколетучего элемента (кальция) необходимо образование конгруэнтноплавящегося соединения, остающегося в жидком состоянии даже при значительном перегреве. Эти требования реализуются при следующем соотношении элементов в комплексном модификаторе 1 типа,

мас. %: кальций – 3 ÷ 5; титан – 28 ÷ 30; ванадий – 30 ÷ 32 железо – 31 ÷ 35; кремний - остальное.

Известно положительное влияние бора на прочность, пластичность, прокаливаемость и другие свойства стали [10-11]. Однако оптимальные значения свойств стали с микродобавками бора достигаются, если его содержание не превышает 0,001 ÷ 0,003 %. Ухудшение свойств стали при больших содержаниях бора связывают с выделением нитридов или крупных боридов по границам зерен [12].

Экспериментально нами установлено, что получение оптимального содержания бора в стали при одновременном улучшении усвоения кальция становится возможным, если в сложном модификаторе, содержащем силикокальций и ферробор, соотношение бора и кальция находится в интервале 0,2 ÷ 0,4. Это соотношение использовано при разработке комплексного модификатора 2 типа, предназначенного для глубокого рафинирования металлургического расплава, а также для комплексного модифицирования и микролегирования. Комплексный модификатор 2 типа содержит, мас. %: бора – 4 ÷ 6; кальция – 15 ÷ 20; титана – 17 ÷ 22; алюминия – 32 ÷ 37; железа – 22 ÷ 25. Положительный эффект от использования данного модификатора может быть достигнут благодаря раскислительной, десульфуризирующей, модифицирующей и микролегирующей функций комплексной смеси.

#### Выводы

1. Сформулировано общее правило определения элементов-модификаторов, учитывающее факторы их растворимости и электроотрицательности в сплавах на основе железа.
2. Проведена оценка влияния атомов различных элементов, адсорбционно активных относительно железа, на характер межатомных взаимодействий в границах зерен.
3. Разработаны составы комплексных модификаторов на основе высоко активных элементов: кальция, титана, ванадия и бора в соотношении, обеспечивающем в стали поведение кальция и бора как модификаторов I типа, а титана и ванадия как модификаторов II типа.

#### Перечень ссылок

1. Харлашин П.С., Ершов Г.С., Гаврилюк Г.В. Микролегирование и модифицирование сталей и сплавов // Вестник Приазовского государственного технического университета: сб. науч. тр. Вып.1.-Мариуполь, 1995.-С.21-26.
1. Ершов Г.С., Позняк Л.А. Микронеоднородность металлов и сплавов.-М.: Металлургия, 1985.-214с.
3. Ершов Г.С., Черняков В.А. Строение и свойства жидких и твердых металлов. - М.: Металлургия, 1978. - 248 с.
4. Ершов Г.С., Позняк Л.А. Структурообразование и формирование свойств сталей и сплавов. - Киев: Наукова думка, 1993. - 380 с.
5. Архаров В.И. Теория микролегированных сплавов. - М.: Машиностроение, 1975. - 65 с.
6. Гриднев В.Н., Трефилов В.И., Минаков В.М. Фазовые и структурные превращения и метастабильные состояния в металлах. - Киев: Наукова думка, 1988. - 264 с.
7. Самсонов Г.В., Прядко И.Ф. Электронная локализация в твердом теле. - М.: Наука, 1976. - 381 с.
8. Браун М.П. Микролегирование стали. - Киев.: Наукова думка, 1989. - 303 с.
9. Гольдштейн Я.Б., Мизин В.Г. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. - М.: Металлургия, 1986. - 272 с.
10. Ершов Г.С., Бычков Ю.Б. Физико-химические основы рационального легирования сталей и сплавов. - М.: Металлургия, 1982. - 360 с.
- П. Малиночка Я.Н., Ковальчук Г.З., Ярош В.Н. Микротвердость и закаливаемость борсодержащих сталей с медью // Термическая обработка металлов: Сб. научн. тр. - М.: Металлургия, 1979. - № 8. - С. 89-90.
12. Стомахин А.В. К вопросу об оптимальном легировании стали нитридообразующими элементами // Черные металлы. - 1979. - №1. - С. 47-51.