

## МЕТАЛУРГІЯ ЧАВУНУ

УДК:669.18:669.17

© Харлашин П.С.<sup>1</sup>, Єршов Г.С.<sup>2</sup>, Гаврилова В.Г.<sup>3</sup>,  
Григор'єва М.О.<sup>4</sup>

### СУМІСНИЙ ВПЛИВ МОДИФІКАТОРІВ ПЕРШОГО ТА ДРУГОГО РОДУ НА СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ КОНСТРУКЦІЙНИХ СТАЛЕЙ

*Виконаний аналіз можливості використання на основних стадіях виплавки модифікуючих горючих та тугоплавких елементів з метою підвищення якості конструкційних сталей. Експериментально визначена швидкість наростання твердої кірки в металевих виливках, що дозволяє оцінювати теплові особливості затвердіння сталі. Показано, що спільний вплив модифікаторів першого роду у вигляді 0,01% кальцію після присадки твердої добавки і другого роду у вигляді нітриду титану поліпшує макроструктуру та механічні властивості литої сталі.*

**Ключові слова:** модифікування, горючі елементи, рафінування металічного розчину, тверді присадки, ендегенні включення.

*Харлашин П.С., Єршов Г.С., Гаврилова В.Г., Григор'єва М.О. Совместное влияние модификаторов первого и второго рода на структуру и свойства конструкционных сталей. Выполнен анализ возможности использования на основных стадиях выплавки модифицирующих горючих и тугоплавких элементов с целью повышения качества конструкционных сталей. Экспериментально определена скорость нарастания твердой корки в металлических отливках, что позволяет оценивать тепловые особенности затвердевания стали. Показано, что совместное влияние модификаторов первого рода в виде 0,01% кальция после присадки твердой добавки и второго рода в виде нитрида титана улучшает макроструктуру и механические свойства литой стали.*

**Ключевые слова:** модифицирование, горючие элементы, рафинирование металлического расплава, твердые присадки, эндегенные включения.

*P.S. Kharlashin, G.S. Yershov, V.G. Gavrilova, M.O. Grigoreva. Joint effect of the first and the second kind of modifiers on the constructional steels structure and properties. The influence of modifying horophilic and refractory elements injected at the main smelting stages into structural steels on their structural mechanical properties has been analyzed. The solid crust building-up rate in castings that makes it possible to evaluate the thermal characteristics of steel hardening has been experimentally determined. It has been found that increase of the amount of solid additives into molten steel before melting results in a significant increase of the thickness of the hardened layer during the same period of time. The microstructure of the 09G2S and St3 steels after modifying the melt with a solid additive, with titanium nitride and a joint modifying with calcium and titanium nitride has been studied. As a result of the combined effect of the modifiers of the first and second kind the cast steel macrostructure improves. The mechanical tests of the 09G2S steel and St3 deformed steel specimens, modified by calcium and titanium nitride, after the ingots were forged and rolled with subsequent normalization showed that the strength increased by 15÷25%, the elongation increased by 10÷25%, while impact*

<sup>1</sup> д-р техн. наук, професор, ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет», м. Маріуполь

<sup>2</sup> д-р техн. наук, професор, Інститут металофізики НАНУ, м. Київ

<sup>3</sup> канд. техн. наук, доцент, ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет», м. Маріуполь, [victoriya1961@mail.ru](mailto:victoriya1961@mail.ru)

<sup>4</sup> канд. техн. наук, доцент, ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет», м. Маріуполь

*strength increased by 0,5 MJ/m<sup>2</sup> at room temperature. The results can be applied to improve and manage the process of structuring during steel smelting and casting, as well as to improve their quality.*

**Keywords:** *modification, horophilic elements, molten metal refining, solid additives, endogenous inclusions.*

**Постановка проблеми.** Безперервне підвищення вимог до конструкційних сталей викликає необхідність подальшого удосконалення їх структурного стану за рахунок оптимізації процесів плавки, у тому числі, використання спеціальних модифікаторів.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** На даний час основною метою металургійного виробництва є підвищення якості металопродукції при зниженні витрат на виробництво. Нарощування об'ємів виробництва сталей і сплавів обходиться втричі дорожче, ніж забезпечення тієї ж потреби країни в металі за рахунок підвищення його якості. За розрахунками М.П. Лякішева [1], підвищення межі міцності сталей 09Г2С і Ст3 тільки на 30 МПа дає економію понад 4 млн. т металопродукату, що свідчить про виняткову важливість проблеми підвищення міцності низьковуглецевих конструкційних сталей.

Одним з реальних і ефективних шляхів вирішення проблеми є раціональне застосування термічної і термомеханічної обробки, що робить вплив пластичної деформації і термічної обробки на структуру і властивості сталі комплексно [2]. Однак дефіцит спеціалізованого і дорогого обладнання на більшості підприємств змушує шукати більш доступні шляхи впливу на структурні і міцнісні властивості низьколегованих конструкційних сталей. У цьому відношенні великі переваги має модифікування. Як модифікатори використовують кальцій, титан, алюміній, азот та інші метали. Модифікування дозволяє значно подрібнювати зерно, викликає дисперсійне зміцнення одночасно з підвищенням в'язкості й опору сталі крихкому руйнуванню [3]. Нижче наводяться експериментальні результати впливу особливостей виплавки сталей 09Г2С і Ст3, зокрема їх модифікування, на макроструктуру і властивості металу.

Відомо, що основними домішками, які різко погіршують властивості сталей і сплавів, є сірка і фосфор [4]. Зниження концентрації цих елементів нижче 0,02-0,03% вимагає трудомісткого рафінування металевих розплавів, тому особливий інтерес становило вивчення впливу модифікування сталей при зазначених вмістах цих домішок і виявлення ступеня нейтралізації їхнього шкідливого впливу за допомогою введення кальцію, азоту і титану. У спеціальній літературі [5-10] достатньо багато даних щодо вирішення цієї проблеми взагалі, однак викликає інтерес вивчення впливу процесу модифікування та умов його здійснення на мікроструктуру й механічні властивості конкретних конструкційних сталей 09Г2С та Ст3, які мають широке використання.

**Мета статті.** Оцінка можливостей управління структуроутворенням та механічними властивостями на основних стадіях виплавки сталей шляхом модифікування їх тугоплавкими та горючими елементами.

**Викладання основного матеріалу.** Досліджувані марки сталі 09Г2С і Ст3, хімічний склад яких приведений у таблиці 1, виплавляли в 60-кг печі з лужною футеровкою. Як шихту використовували армко-залізо. Після розплавлювання шихти і нагрівання металеві ванни вводили феромарганець, феросиліцій і алюміній. Потім нагрівали рідкий метал до 1620°C, вводили 5% твердої металеві добавки у вигляді грудочок низьковуглецевої сталі. Частину марганцю для легування присаджували у вигляді азотованого феромарганцю, який містить 7% азоту. Вміст азоту в металевому розплаві піднімався до рівня, що складає 0,015÷0,035%. Перед випуском плавки з печі в рідкий метал вводили феротитан у кількості, яка забезпечує одержання в готовій сталі 0,10÷0,15% титану і силікокальцію з розрахунку одержання в сталі 0,01% кальцію.

Використовували модифікатор першого роду (кальцій), що має низьку температуру плавлення і малу розчинність у залізі, а також модифікатори другого роду (нітриди титану) з високою температурою плавлення і низькою розчинністю у залізі.

Ендогенні тугоплавкі частки нітридів титану, що утворюються в об'ємі рідкої сталі в результаті взаємодії титану з розчинним у металі азотом, були центрами кристалізації. Поверхнево-активний кальцій обволікав ці центри і перешкоджав приєднанню атомів заліза з розплаву, що гальмувало ріст кристалів. В результаті виходила дрібнозерниста структура литої модифікованої сталі.

Перед введенням модифікуючих елементів (кальцій, титан, азот) у металеву ванну домішувалась тверда добавка в кількості 3÷10% маси плавки. Ця добавка була представлена сортовим прокатом низьковуглецевої сталі або армо-заліза, що має в діаметрі 60-70 мм.

Таблиця 1

Хімічний склад досліджуваних сталей за плавочним аналізом, % мас.

Марка сталі	Вміст легуючих елементів та домішок											
	C, % max	Si, % max	Mn, % max	Ni, % max	S, % max	P, % max	Cr, % max	Ti, % max	N, % max	Cu, % max	Ca, % max	As, % max
09Г2С	0,12	0,5÷0,8	1,3÷1,7	0,3	0,04	0,035	0,3	0,10÷0,15	0,008	0,3	0,01	0,08
Ст3	0,14÷0,22	0,05÷0,17	0,4÷0,65	0,3	0,05	0,04	0,3	–	–	0,3	0,01	0,08

Для управління формуванням структури і властивостей сталей під час процесу плавки і розливання необхідно активніше впливати на механізм і швидкість протікання процесів в об'ємі металевих розплавів. У цьому напрямку розроблені різні прийоми модифікування структури розплавів і злиwkів або вилиwkів, які закристалізувалися з них. Наприкінці плавки нерідко в піч або при зливанні металу в ковш вводяться мікрохолодильники або інокулятори найрізноманітнішої форми і складу. Тверда добавка, яка вводиться у рідкий метал, різко знижує температуру останнього і розчинність газів, сприяючи їхньому видаленню з об'єму металу. Введені після твердої добавки в металічний розплав модифікатори краще засвоюються й ефективніше впливають на структуру сталі.

Введення твердої добавки супроводжувалося енергійним закипанням рідкої сталі внаслідок істотного (60÷80°C) зниження температури розплаву, розчинності газів і прискоренням процесу молізації атомів газів на готовій поверхні розділу твердої фази з розплавом [3].

У результаті експерименту концентрація кисню знижувалася на 20÷50%, водню – 25÷60%, азоту – 10÷30%, що значно сприяло засвоєнню елементів, які вводяться для модифікування (титану, кальцію).

Частки твердої добавки у вигляді мікрогрупвань різної величини, які залишилися, сприяють прискоренню процесу кристалізації сталі за рахунок кооперативного механізму кристалізації, що замінює поатомне приєднання часток розплаву до наявних зародків твердої фази. Сказане підтверджується результатами визначення швидкості наростання твердої корки в металевих вилиwkах (рис. 1).

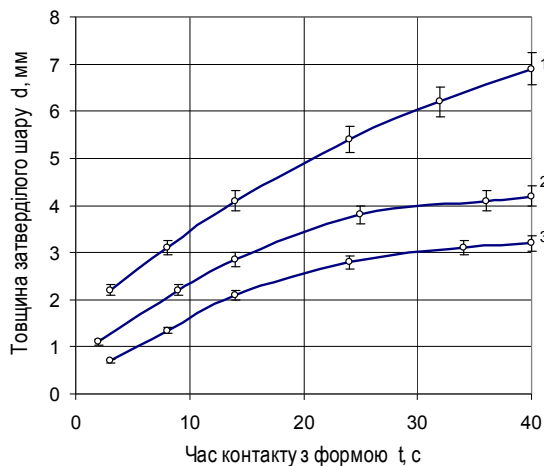


Рис. 1 – Залежність товщини затверділого шару від часу контакту з формою рідкої сталі 09Г2С від кількості твердої добавки: 1 – 7%; 2 – 5%; 3 – 3%

Вивчено теплові особливості затвердіння сталі 09Г2С, виплавленої в індукційній печі з лужною футеровкою ємністю 60 кг при введенні наприкінці плавки в розплав твердої добавки з низьковуглецевої сталі в кількості 3, 5 і 7% мас. Відливали злиwки масою 30 кг. Досліди показали, що підвищення кількості твердої добавки в рідку сталь перед випуском плавки призводить до істотного збільшення товщини затверділого шару протягом однакового проміжку часу (рис. 1).

Макроструктури злиwkів сталей 09Г2С та Ст3 представлені на рис. 2.

Вихідна структура обох сталей представлена великими, спрямованими уздовж фронту затвердіння кристалітами (рис. 2, а, д). Присадка твердої металеві добавки в розплавлений метал супроводжувалася здрибнюван-

ням структури (рис. 2, б, е). Здрібнювання зерен відбувалося внаслідок більш інтенсивного остигання сталі та внесення разом з добавкою готових центрів кристалізації металу. Модифікування сталі ендогенними тугоплавкими включеннями нітриду титану, що утворилися після введення в азотовмісні сталі титану (рис. 2, в, ж), дозволило одержати виключно дрібне первинне зерно при повному пригнічуванні стовпчастої структури. Нарешті, спільний вплив модифікаторів першого роду у вигляді 0,01% кальцію після присадки твердої добавки і другого роду у вигляді нітриду титану (рис. 2, г, з) більше поліпшує макроструктуру литої сталі.

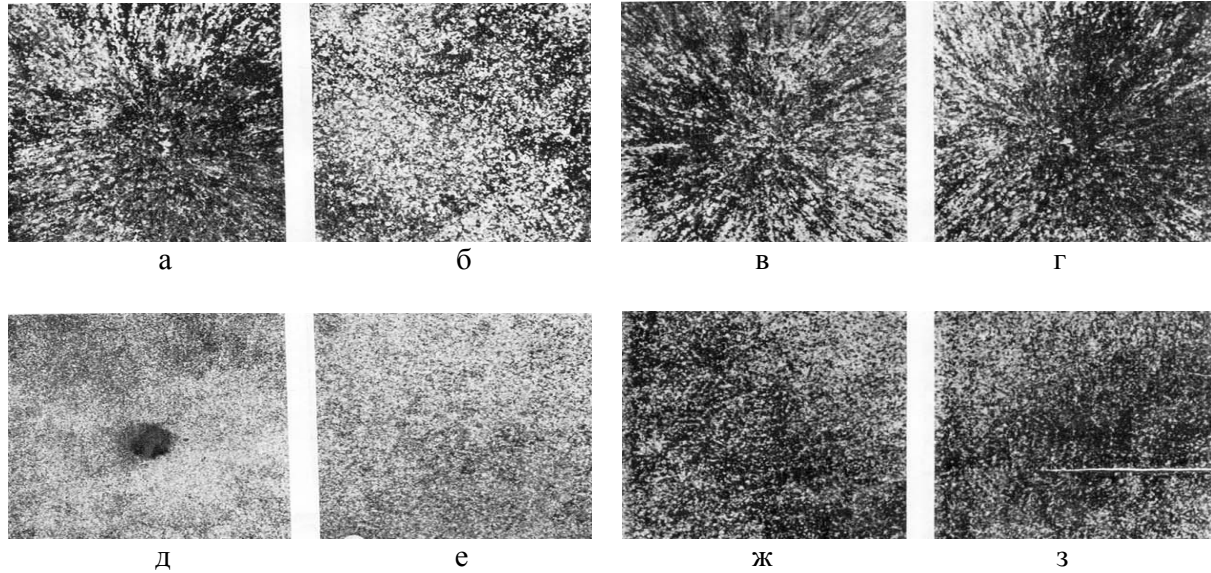


Рис. 2 – Макроструктура сталей 09Г2С (а–г) та Ст3 (д–з): а, д – вихідна структура; б, е – після присадки твердої добавки в рідку сталь; в, ж – після модифікування нітридом титану; г, з – спільне модифікування кальцієм і нітридами титану

Механічні властивості сталей без і з модифікуванням приведені у таблиці 2.

Таблиця 2

Вплив модифікування твердою добавкою, азотом, титаном і кальцієм на механічні властивості деформованих сталей 09Г2С і Ст3 після нормалізації від 920°C

Технологія*	Вміст у сталі, мас. %		Межа міцності $\sigma_y$ , МПа	Відносне звуження $\psi$ , %	Відносне подовження $\delta$ , %	Ударний вигин $KCU$ , МДж/м <sup>2</sup>	
	N	Ti				+20°C	-60°C
1	2	3	4	5	6	7	8
Сталь 09Г2С							
а	0,010	0,005	530	50	20	0,90	0,20
б	0,007	0,005	530	53	22	1,00	0,25
в	0,015	0,25	600	55	18	0,80	0,25
в	0,020	0,20	630	60	20	1,20	0,43
в	0,025	0,15	660	64	26	1,40	0,48
в	0,030	0,10	640	62	24	1,30	0,43
в	0,035	0,05	590	57	19	0,90	0,35
г	0,020	0,20	630	64	22	1,40	0,52
г	0,025	0,15	665	68	25	1,60	0,73
г	0,030	0,10	640	64	26	1,50	0,70

Продовження таблиці 2

1	2	3	4	5	6	7	8
Сталь Ст3							
а	0,010	0,005	480	52	25	0,85	0,22
б	0,007	0,005	480	54	25	0,95	0,28
в	0,015	0,25	505	50	20	0,90	0,30
в	0,025	0,15	560	53	24	1,40	0,50
г	0,020	0,20	550	54	26	1,50	0,75
г	0,025	0,15	560	56	29	1,50	0,80

\*Позначення: а – звичайна добавка; б – введена тверда добавка; в – модифікування азотом і титаном; г – те ж з попередньою добавкою 0,01% Са.

Значення межі міцності сталей, модифікованих кальцієм і нітридами титану, збільшилося в середньому на 15÷25%, відносно подовження зросло на 10÷25%, ударна в'язкість підвищилася при кімнатній температурі від 0,9 до 1,4 МДж/м<sup>2</sup>. Це пояснюється значним зниженням концентрації шкідливих домішок у міжзеренних областях при зменшенні розміру кристалітів, а підвищення міцності пов'язане, очевидно, з ефектом дисперсійного зміцнення.

Таким чином, рафінування металічного розплаву від розчинених у ньому газів за допомогою введення твердої добавки, яка викликає енергійне скипання розплаву, позитивно позначається на модифікуванні сталі модифікаторами першого і другого роду. Спільне модифікування сталей кальцієм і тугоплавкими ендегенними включеннями нітридів титану призводить до значного здрібнювання первинних зерен і підвищення механічних властивостей металу.

### Висновки

1. В роботі встановлений позитивний вплив часткової дегазації розплаву сталі 09Г2С та присадка його твердою добавкою на процес модифікування. Підвищення кількості твердої добавки в рідку сталь перед випуском плавки призводить до істотного збільшення товщини загартованого шару протягом однакового проміжку часу.

2. Результати мікроаналізу показали, що спільне модифікування сталей 09Г2С та Ст3 ендегенними тугоплавкими включеннями нітриду титану сприяли отриманню виключно дрібного первинного зерна при повному пригнічуванні стовпчастої структури.

3. Встановлено, що наявність в складі швидко охолодженої сталі активних компонентів у вигляді 0,01% кальцію, після присадки твердої добавки і нітриду титану значно впливає на показники механічних властивостей деформованих конструкційних сталей після нормалізації. Значення межі міцності збільшилися в середньому на 15÷25%, відносно подовження зросло на 10÷25%, ударна в'язкість при температурі +20°С підвищилася на 0,5 МДж/м<sup>2</sup>.

4. Підвищення показників механічних випробувань досліджуваних сталей може бути отримане при умові підтримання стабільних концентрацій модифікуючих елементів в металі.

### Список використаних джерел:

1. Лякишев Н.П. Металлургия сплавов кремния, марганца и хрома / Н.П. Лякишев, М.И. Гасик, В.Я. Дашевский. – М. : Учеба, 2006. – 116 с. – (Металлургия ферросплавов : учебное пособие : в 3-х ч.; Ч. 1).
2. Термическая обработка металлов. Экспериментальные работы : учебное пособие / В.И. Алимов, А.П. Штычно, М.В. Георгиаду, О.В. Пушкина. – Донецк : Донбасс, 2014. – 106 с.
3. Ершов Г.С. Свойства металлургических расплавов и их взаимодействие в сталеплавильных процессах / Г.С. Ершов, Ю.Б.Бычков. – М. : Металлургия, 1983. – 216 с.
4. Лунев В.В. Сера и фосфор в стали / В.В. Лунев, В.В. Аверин. – М. : Металлургия, 1988. – 256 с.
5. Рябчиков И.В. Энерго- и ресурсосберегающие технологии получения и применения комплексных сплавов-модификаторов / И.В. Рябчиков, В.П. Грибанов, Н.М. Соловьёв, Р.Г. Усманов [Электронный ресурс]. – М. : Сталь. – 2001. – № 1. – С. 34-36. –

- ([http://steelcast.ru/steel\\_modification\\_during\\_bottom\\_pouring](http://steelcast.ru/steel_modification_during_bottom_pouring)).
6. Steel cleanliness improvement through tundish configuration optimizing / P. Kovac [et al.] // *Metallurgija*. – 2003. – Vol. 42, №4. – P. 249-255.
  7. Шуб Л.Г. О целесообразности модифицирования стального литья / Л.Г. Шуб, А.Ю. Ахматеев. – М. : *Металлургия машиностроения*, 2006. – № 5. – С. 38-41.
  8. Рациональная технология модифицирования стали / В. Голубцов, Л. Тихонов, В. Тазетдинов, А. Воронин, И. Романцов, В. Рошин [Электронный ресурс]. – М. : *Национальная металлургия*, 2003. – № 3. – С. 96-102. – ([http://www.studmed.ru/golubcov-v-tihonov-l-tazetdinov-v-racionalnaya-tehnologiya-modificirovaniya-stali\\_f1a73591bd1.html](http://www.studmed.ru/golubcov-v-tihonov-l-tazetdinov-v-racionalnaya-tehnologiya-modificirovaniya-stali_f1a73591bd1.html)).
  9. Bouquerel J. Mikrostructure-based model for the static mechanical behaviour of multiphase steels / J. Bouquerel, K. Verbtken, B. De Cooman // *Acta Materialia*. – 2006. – V. 54. – P. 1443-1456.
  10. Влияние модифицирования редкоземельными металлами на механические и коррозионные свойства низколегированных сталей / А.В. Иоффе, Т.В. Тетюева, Т.В. Денисова, А.О. Зырянов [Электронный ресурс] // *Вектор науки Тольяттинского государственного университета*. – 2010. – Вып. № 4. – С. 41-46. – (<http://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-modifitsirovaniya-redkozemelnyimi-metallami-na-mehanicheckie-i-korroziionnye-svoystva-nizkolegированных-staley#ixzz3yp8tOUrg>).

#### Bibliography:

1. Lyakishev N.P. Metallurgy of the alloys of silicon, manganese and chromium / N.P. Lyakishev, M.I. Gasik, V.Y. Dashevskii. – М. : *Ucheba*, 2006. – 116 p. – (*Metallurgy of ferroalloys : school-book : in 3 parts; Part 1*). (Rus.)
2. Heat treatment of metals. Experimental work: a training manual / V.I. Alimov, A.P. Stehno, M.V. Georgiadou, O.V. Pushkina. – Donetsk : *Donbass*, 2014. – 106 p. (Rus.)
3. Ershov G.S. Properties of metallurgical melts and their interactions in the steelmaking processes. / G.S. Ershov, Y.B. Bychkov. – М. : *Metallurgiya*, 1983. – 216 p. (Rus.)
4. Lunev V.V. Sulfur and phosphorus in steel / V.V. Lunev, V.V. Averin. – М. : *Metallurgy*, 1988. – 256 p. (Rus.)
5. Ryabchikov I.V. Energy- and resource-saving technologies of production and application of complex alloys-modifier / V.P. Griбанov, N.M. Solov'yov, R.G. Usmanov [Electronic resource]. – М. : *Steel*. – 2001. – № 1. – P. 34-36. – ([http://steelcast.ru/steel\\_modification\\_during\\_bottom\\_pouring](http://steelcast.ru/steel_modification_during_bottom_pouring)).
6. Steel cleanliness improvement through tundish configuration optimizing / P. Kovac [et al.] // *Metallurgija*. – 2003. – Vol. 42, №4. – P. 249-255.
7. Shub L.G. On the feasibility of modifying steel casting / L.G. Shub, A.Y. Akhmatdeev. – М. : *Metallurgiya mashinostroeniya*, 2006. – № 5. – P. 38-41. (Rus.)
8. Rational modification technology of steel / V. Golubtsov, L. Tikhonov, V. Tazetdinov, A. Voronin, I. Romantsov, V. Roschin [Electronic resource]. – М. : *Natsional'naya metallurgiya*, 2003. – № 3. – P. 96-102. – ([http://www.studmed.ru/golubcov-v-tihonov-l-tazetdinov-v-racionalnaya-tehnologiya-modificirovaniya-stali\\_f1a73591bd1.html](http://www.studmed.ru/golubcov-v-tihonov-l-tazetdinov-v-racionalnaya-tehnologiya-modificirovaniya-stali_f1a73591bd1.html)).
9. Bouquerel J. Mikrostructure-based model for the static mechanical behaviour of multiphase steels / J. Bouquerel, K. Verbtken, B. De Cooman // *Acta Materialia*. – 2006. – V. 54. – P. 1443-1456.
10. Effect of modification of rare-earth metals to the mechanical and corrosion properties of low-alloy steels / A.V. Ioffe, T.V. Tetyueva, T.V. Denisova, A.O. Zyryanov [Electronic resource] // *Vector of science of Togliatti state University*. – 2010. – Issue № 4. – P. 41-46. – (<http://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-modifitsirovaniya-redkozemelnyimi-metallami-na-mehanicheckie-i-korroziionnye-svoystva-nizkolegированных-staley#ixzz3yp8tOUrg>).

Рецензент: С.Л. Макуров  
д-р техн. наук, проф., ДВНЗ «ПДТУ»

Стаття надійшла 05.05.2016