В.Г. Раздобреев, Д.Н. Тогобицкая, *А.В. Мамаев, ** М. М. Нурматова

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА УСКОРЕННО ОХЛАЖДЕННОГО АРМАТУРНОГО ПРОКАТА

Институт черной металлургии НАН Украины, ^{*}ОАО Миттал Стил –Кривой Рог, *** Национальная металлургическая академия Украины

Рассмотрена возможность использования физико-химических параметров межатомного взаимодействия сталей марок 25Г2С и 35ГС для оценки влияния химического состава на формирование характеристик прочности и свариваемости арматурного проката класса прочности A400С диаметром 25 мм производства меткомбината «Криворожсталь».

Введение.

В настоящее время для украинских производителей металлопродукции наиболее актуальна задача производства высококачественной, конкурентоспособной по отношению к зарубежным аналогам готового изделия. Успешное развитие металлургических предприятий в современных условиях однозначно связано с расширением рынка сбыта продукции, в том числе и на экспорт. Одним из путей решения этой задачи является необходимость использования научно-технического потенциала для создания прогрессивных, современных технологий, которые обеспечат повышение качества и конкурентоспособности на мировом рынке отечественной металлопродукции, и тем самым, интегрирование народного хозяйства Украины в Европейскую и мировую экономику.

Устойчивый спрос на арматуру высокого качества предопределяет поиск новых технологических решений производства термомеханически упрочненного проката из рядовых углеродистых (Ст.3сп, Ст.3пс, Ст.3TPпс, Ст.5сп, Ст.5пс) и экономнолегированных марок сталей (Ст.25Г2С, Ст.20ГС, Ст.35ГС, Ст.30ГС и т.д. с регламентированным содержанием некоторых химических элементов), имеющих в своем составе недорогие и недефицитные легирующие элементы (*Mn*, *Si*, *B* и др.) [1–7].

Эффективность производства термомеханически упрочненной стержневой арматуры различных профилей, главным образом, зависит от рационального выбора химического состава и оптимального режима деформационно-термической обработки, необходимого для получения заданного структурного состояния, физико-механических и служебных свойств готовой продукции. Известные математические модели, учитывающие взаимосвязь между химическим составом стали, технологией термического упрочнения с отдельного нагрева или термомеханической обработки в потоке прокатки с прокатного нагрева, структурообразования и формирования конечных свойств чаще всего относятся к листовому и полосовому прокату [8–11]. Адекватных математических моделей, с помощью которых можно было бы надежно прогнозировать и управлять технологическим процессом производства термоупрочненной арматуры для получения оптимальной структуры и комплекса свойств на основе знаний взаимосвязи химического состава стали и рациональных режимов термообработки до настоящего времени не созданы, либо существуют отдельные ее фрагменты [12–15]. Поэтому создание такой математической модели явилось бы несомненным прогрессом в области познаний физического материаловедения, технологии термической обработки стержневого арматурного проката из углеродистых и экономнолегированных марок сталей.

Постановка задачи.

Сталь представляет собой многокомпонентный продукт, т.к. кроме железа и углерода, в зависимости от требований потребителей в ней присутствуют другие химические элементы. К ним относятся как сопутствующие примеси (сера, фосфор, азот, мышьяк и др.), снижающие качество стали, так и легирующие элементы (микролегирующая подсистема). В зависимости от назначения стали, эта подсистема может включать от трех и более таких элементов как хром, медь, никель, ванадий, ниобий, титан, молибден и прочие. Содержание этих элементов находится в диапазоне от тысячных до десятых долей процентов. Такое невысокое содержание легирующих элементов диктуется, прежде всего, их высокой стоимостью. К примеру, в ряде работ [16-20] отмечается, что легирование стали большим количеством элементов при малом содержании каждого из них более эффективнее влияет на ее свойства, чем легирование одним или двумя в большом количестве. Добавки этих элементов в зависимости от их назначения могут повышать либо понижать прочность, твердость, пластичность, ударную вязкость, улучшать иди ухудшать свариваемость, коррозионную стойкость, усталостную прочность, релаксационную стойкость и т.д. Достижение необходимого комплекса механических и служебных свойств арматурных сталей регламентируются отечественными и зарубежными стандартами на данный вид продукции [7].

Проблема улучшения качества стали должна иметь комплексный подход, который должен учитывать влияние химического состава, технологических параметров ее производства, режимов деформационно– термической обработки, а не учитывать ее отдельные показатели. Существующие методы оптимизации содержания химических элементов стали, как правило, не принимают во внимание либо учитывают ограниченный компонентный ее состав. В настоящей работе ставится задача оптимизации химического состава низколегированных конструкционных сталей для производства арматурного проката, обеспечивающая весь комплекс физико–механических и эксплуатационных характеристик готового проката при его низкой себестоимости производства. Как правило, методы решения такой задачи базируются на статистических моделях «состав – свойства». Для поиска путей оптимизации состава использован новый подход, основанный на принципе учета межатомного взаимодействия компонентов расплава [21].

Материал и методика исследований.

Исследования выполняли на ускоренно охлажденном свариваемом арматурном прокате класса прочности A400C диаметром 25 мм, изготовляемом в соответствии с ТУ У 322–4–393–96 на плавках низколегированных сталей марок 25Г2C и 35ГC химический состав которых представлен в табл.1.

Таблица 1. Химический состав исследуемых марок сталей 25Г2С и 35ГС производства меткомбината «Криворожсталь» (числитель min-max, знаменатель – среднее значения содержания основных химических элементов)

Марка	Содержание химических элементов, % по массе				
стали	С	Mn	Si	S	Р
25Г2С	0,22-0,26	<u>1,24–1,39</u>	<u>0,66–0,79</u>	<u>0,022–0,029</u>	0,009-0,02
	0,24	1,315	0,725	0,0255	0,0145
35ГС	0,28-0,38	0,93-1,39	0,69-0,95	0,027-0,045	0,012-0,024
	0,33	1,16	0,82	0,036	0,018

Содержание легирующих элементов (Ni, Cu, Cr) изменялось в небольших пределах и не превышало 0,3 % по массе каждого. Поэтому в дальнейших расчетах были приняты значения для каждого из них равное 0,3 % по массе. Прокатку и ускоренное охлаждение стержневой арматуры выполняли по левой стороне MC 250-5 по одному и тому же штатному режиму упрочнения. В линии ускоренного охлаждения использовали І-ый стационарный блок длиной 5 метров при избыточном давлении воды 12 ати как при прокатке стали марки 25Г2С, так и стали марки 35ГС. Идентичность применения одного и того же режима ускоренного охлаждения подтверждено и микроструктурными исследованиями. Изучение микроструктуры ускоренно охлажденного проката из этих сталей под световым микроскопом «Неофот-2» показало, что структура металла в поверхностном слое представляет собой высокоотпущенный мартенсит, за которым следует слой со смешанной структурой, в котором, наряду с мартенситом обнаруживаются участки, превратившиеся по диффузионному механизму. По мере продвижения к центру стержня количество продуктов диффузионного превращения в металле возрастает, и появляются участки видманштеттового феррита. В осевых слоях металла ускоренно охлажденной арматуры диаметром 25 мм наблюдается ферритоперлитная структура, в которой количество перлита больше, чем в горячекатаном состоянии.

Исследования выполняли по алгоритму: анализ трендов по каждому элементу; выбор критериев «свертки» химического состава для генерации моделей простой структуры на основе параметров межатомного взаимодействия; оценка параметров и сравнительный анализ моделей при традиционном использовании «сверток» через углеродные и физико– химические эквиваленты.

Изложение основных материалов исследования.

Изложенные ниже результаты выполнены на основе физикохимической модели электронной структуры металлических систем, как в жидком, так и в твердом состоянии, разработанной в ИЧМ НАНУ под руководством Э.В. Приходько [22–24], учитывающей интегральные параметры, характеризующие многокомпонентный расплав как химически и структурно единую гомогенную систему, которые связаны с интегральными характеристиками физико-химических свойств атомов. В настоящей работе при исследовании связи состав – свойства для «свертки» химического состава используются химический эквивалент *Zy*, характеризующий общее зарядовое состояние системы, а также среднестатистическое межъядерное расстояние *d*.

При этом многокомпонентная система в соответствии с методом, предложенным в работе [25] структурируется на подсистемы: матричная (основная) подсистема: углерод, марганец, кремний; легирующая подсистема: хром, никель, медь и т.д.; примесные (сопутствующие) добавки: сера, фосфор, азот и т.д. При таком подходе влияние матричной, легирующей подсистем и примесей оценивается комплексно через физикохимические параметры (химические эквиваленты).

На рис.1–5 приведены графические зависимости прочностных свойств арматурного проката диаметром 25 мм ускоренно охлажденных по одному и тому же режиму упрочнения от раздельного влияния содержания основных химических элементов исследуемых сталей.



Рис.1 Зависимость предела текучести (а) и временного сопротивления разрыву (б) ускоренно охлажденного арматурного проката диаметром 25 мм класса прочности A400C из сталей марок 25Г2C и 35ГC от содержания углерода.



Рис.2. Зависимость предела текучести (а) и временного сопротивления разрыву (б) ускоренно охлажденного арматурного проката диаметром 25 мм класса прочности A400C из сталей марок 25Г2C и 35ГC от содержания марганца.



Рис.3. Зависимость предела текучести (а) и временного сопротивления разрыву (б) ускоренно охлажденного арматурного проката диаметром 25 мм класса прочности A400C из сталей марок 25Г2C и 35ГC от содержания кремния.



Рис.4. Зависимость предела текучести (а) и временного сопротивления разрыву (б) ускоренно охлажденного арматурного проката диаметром 25 мм класса прочности A400C из сталей марок 25Г2C и 35ГC от содержания серы.



265

Рис.5. Зависимость предела текучести (а) и временного сопротивления разрыву (б) ускоренно охлажденного арматурного проката диаметром 25 мм класса прочности A400C из сталей марок 25Г2C и 35ГC от содержания фосфора.

Из анализа этих графиков видно, что повышение концентрации основных химических элементов (углерода, марганца и кремния) приводит к монотонному возрастанию значений временного сопротивления разрыву и предела текучести изучаемых марок сталей. Сера практически не влияет на прочностные свойства ускоренно охлажденной арматуры, однако, хорошо изучено [26] ее отрицательное воздействие на характеристики пластичности и ударной вязкости малоуглеродистых и низколегированных марок сталей. Повышение содержания фосфора в исследованных пределах, в которых он присутствует в сталях, способствует повышению показателей прочности готового проката. В работах [27, 28] показано, что, легируя твердый раствор, фосфор повышает прочность феррита низкоуглеродистой и низколегированной конструкционных сталей с соответствующим снижением пластических и вязких свойств. Графическое построение зависимостей прочностных свойств арматурного проката от физикохимических параметров представлено на рис.6–10.



Рис.6. Зависимость предела текучести (а) и временного сопротивления разрыву (б) ускоренно охлажденного арматурного проката диаметром 25 мм класса прочности A400C из сталей марок $25\Gamma 2C$ и $35\Gamma C$ от интегрального параметра *d* полного состава.



Рис.7. Зависимость предела текучести (а) и временного сопротивления разрыву (б) ускоренно охлажденного арматурного проката диаметром 25 мм класса прочности A400C из сталей марок 25Г2C и 35ГC от интегрального параметра *d* матричной системы.



Рис.8. Зависимость предела текучести (а) и временного сопротивления разрыву (б) ускоренно охлажденного арматурного проката диаметром 25 мм класса прочности A400C из сталей марок 25Г2C и 35ГC от интегрального параметра *d* примесной системы.



Рис.9. Зависимость предела текучести (а) и временного сопротивления разрыву (б) ускоренно охлажденного арматурного проката диаметром 25 мм класса прочности A400C из сталей марок $25\Gamma 2C$ и $35\Gamma C$ от интегрального параметра Zy матричной системы.



Рис.10. Зависимость предела текучести (а) и временного сопротивления разрыву (б) ускоренно охлажденного арматурного проката диаметром 25 мм класса прочности А400С из сталей марок 25Г2С и 35ГС от интегрального параметра *Zy* примесной системы.

Анализ зависимостей (рис.6–10) показывает, что уменьшение межъядерного расстояния во второй координационной сфере приводит к усилению сил взаимодействия между атомами, как в матричной, так и в исходной системе (учитывающая все химические элементы без Fe) в целом и определяет возрастание прочностных свойств готового проката. Взаимосвязь интегральных физико-химических параметров Zy и d примесной системы (S+P) и прочностных свойств сталей марок 25Г2С и 35ГС проявилась нетрадиционно, по-видимому, из-за повышенного среднего содержания серы в 1,7 и 2,0 раза по сравнению с концентрацией фосфора в этих сталях соответственно. При этом среднее значение содержания серы и фосфора в стали марки 25Г2С ниже, чем средние показатели концентрации этих примесей в стали марки 35ГС. Поэтому, совместное влияние небольших концентраций примесной подсистемы (S+P) положительно повлияло на показатели прочностных свойств ускоренно охлажденной стержневой арматуры из стали марки 25Г2С. Повышенная концентрация примесной подсистемы (S+P) для стали марки 35ГС практически не оказала влияния на показатели прочностных свойств ускоренно охлажденного арматурного проката диаметром 25 мм. Такое нетрадиционное влияние примесных элементов на значения прочностных свойств низколегированных конструкционных сталей, по нашему мнению, связано с проявлением «компенсационного» эффекта, приведенного в работе [29]. Применение метода «свертки» данных о химическом составе арматурных сталей 25Г2С и 35ГС, используя интегральные параметры Zy и d, а также графическое построение соотношения между указанными физико-химическими параметрами и прочностными свойствами ускоренно охлажденного проката, показало линейную зависимость. Проведение однотипной деформационно-термической обработки изучаемых сталей в потоке прокатки указывает на то, что возрастание прочностных свойств готового проката связано с превалирующим увеличением содержания элементов матричной системы, а значения физико-химического параметра Zy являются лишь косвенным подтверждением численного показателя уровня легированности металла. Структуризация химического состава стали на подсистемы, позволила выявить роль примесной подсистемы (S+P), влияние которой на исследуемые марки сталей проявляется нетрадиционно. Изучение раздельного влияния содержания серы и фосфора на значения прочностных свойств этих сталей показало, что увеличение концентрации фосфора в исследуемых пределах способствует повышению этих показателей, а содержание серы не оказывает влияния на прочность готового проката.

На рис.11 показана зависимость прочностных свойств ускоренно охлажденных арматурных стержней от углеродного эквивалента, являющегося показателем свариваемости готового изделия из исследуемых сталей, рассчитанного по известным формулам нормативно-технической документации на этот вид продукции [7].



Рис.11. Зависимость предела текучести (а) и временного сопротивления разрыву (б) ускоренно охлажденного арматурного проката диаметром 25 мм класса прочности А400С из сталей марок 25Г2С и 35ГС от углеродного эквивалента.

Из анализа рис.11 следует, что при увеличении значений показателя углеродного эквивалента наблюдается монотонный рост временного сопротивления разрыву и предела текучести для обеих рассматриваемых марок сталей. При этом более четкая связь просматривается для стали марки 35ГС, чем для стали марки 25Г2С. В то же время с учетом требований стандартов на данный вид продукции в зависимости от класса прочности оговаривается диапазон значений $C_{_{3KE}}$. Если исходить из этого, то можно заключить, что показатели углеродного эквивалента стали марки 25Г2С находятся в оптимальном соотношении от характеристик прочности. Это, по–видимому, связано с оптимальным содержанием углерода, марганца и кремния в стали марки 25Г2С по сравнению с повышенным (превалирующим) содержанием углерода и пониженным содержанием марганца в стали марки 35ГС.

Выводы. Таким образом, использование метода «свертки» химического состава на основе параметров электронной структуры стали предоставляет возможность выявить наличие (либо отсутствие) влияния того или иного элемента на прочностные свойства и свариваемость арматурных стержней диаметром 25 мм класса прочности А400С производства комбината «Криворожсталь». Наличие информации о физико-химических параметрах взаимодействия позволяет всесторонне оценить, как роль общего состава стали, так и вклада отдельных легирующих элементов, а также примесных элементов – серы и фосфора. Наложение соответствующих ограничений на интегральные параметры позволит на качественно новом уровне подойти к решению задачи выбора оптимальных составов сталей, обеспечивающих внутреннюю структуру, предопределяющую требуемый уровень комплекса свойств.

- 1. *Термическое* упрочнение проката / К.Ф. Стародубов, И.Г. Узлов, В.Я Савенков и др. М.: Металлургия, 1970. 369с.
- 2. Узлов И.Г., Савенков В.Я., Поляков С.Н. Термическая обработка проката. К.: Техніка, 1981. 159с.
- Высокопрочная арматурная сталь / А.А. Кугушин, И.Г. Узлов, В.В. Калмыков и др. – М.: Металлургия, 1986. – 272с.
- 4. *Управляемое* термическое упрочнение проката / И.Г. Узлов, В.В. Парусов, Р.В. Гвоздев и др. К.: Техніка, 1989. 118с.
- 5. *Малокремнистые* арматурне стали повышенной прочности / В.А. Вихлевщук, Н.М. Омесь, В.А. Нечепоренко и др. – К.:Наукова думка, 1999. – 152с.
- 6. *Научные* и технологические основы производства арматурных сталей нового поколения / В.А. Вихлевщук, О.В. Дубина, В.А. Поляков и др. К.: Наукова думка, 2001. 158с.
- Арматурный прокат для железобетонных конструкцій и изделий.: Справ. пособ. / Под ред. Ю.Т. Худика, А.В. Кекуха. – Кривой Рог. 2003. – 115с.
- Lisca S., Wozniak J. Model Vyvoje Struktyry a Mechanikych Vlastnosti Oceli pri Valkovani, Zatepla // Kovove materially. – Bratislava. – 1982. – 20, №5. – S. 562– 571.
- 9. Шкатов В.В., Чернышев А.П. Формирование структуры и механических свойств при охлаждении горячекатаной полосовой стали // Изв. Вузов. Чер. Металл. 1990. №8. С.48–51.
- Пилюшенко В.Л., Ноговицын А.В. Феноменологическая модель механических свойств проката из низкоуглеродистой микролегированной стали // Сб. науч. трудов ИЧМ НАНУ «Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии» – К.: Наукова думка, 1995. – С.206–219.
- 11. Спиваков В.И., Орлов Э.А., Литвиненко П.Л. Разработка многофакторных корреляционных моделей зависимости механических свойств от химического состава и параметров ДТУ Si-Mn листовых сталей // Сб. науч. трудов ИЧМ НАНУ «Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии» – К.: Наукова думка, 2003. Вып. 6. – С.294–300.
- Прогнозирование процессов структуроообразования при охлаждении проката с применением математической модели / А.В. Ноговицын, А.В. Багачева, М.Ф. Евсюков и др. // Металург. и горноруд. пром–сть. – 1999. – №5. – С.75– 78.
- 13. Куваев В.Н., Раздобреев В.Г., Иванов Д.А. Математическое моделирование мартенситных превращений в низкоуглеродистых сталях при закалке с самоотпуском // Сб. науч. трудов ИЧМ НАНУ «Фундаментальные и прикладные

проблемы черной металлургии» – К.: Наукова думка, 2003. Вып.6.– С.319–325.

- 14. Куваев В.Н., Раздобреев В.Г., Иванов Д.А. Расчет координат опорных точек изотермических диаграмм для математического моделирования структурных превращений в малоуглеродистых и низколегированных сталях // Сб. научн. трудов ПГАСиА, Вып. 26, ч.1 – Дн–вск: РИА «Днепр–VAL», 2004. –С.348– 353.
- 15. Прогнозирование временного сопротивления разрыву малоуглеродистой низколегированной арматурной стали на основе системы частных регрессионных моделей / В.Н.Куваев, В.А.Чигринский, В.Г.Раздобреев и др. // Сб. науч. трудов ИЧМ НАНУ «Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии» – К.: Наукова думка, 2004, Вып. 9. – С.183–190.
- Ершов Г.С., Бычков Ю.Б. Физико-химические основы рационального легирования сталей и сплавов. – М.: Металлургия. – 1982. – 360с.
- 17. Бабаскин Ю.З., Шипицын С.А., Афтандилянц Е.Г. Экономное легирование сталей. К.: Наукова думка. 1987. 185с.
- Пикеринг Ф.Б. Физическое металловедение и разработка сталей. М.: Металлургия, 1982. – 184с.
- 19. Гольдитейн Я.Е., Мизин В.Г. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. М.: Металлургия, 1986. 272с.
- 20. Винокур Б.Б., Пилюшенко В.Л., Касаткин О.Г. Структура конструкционной легированной стали. М.: Металлургия, 1983. 216с.
- Приходько Э.В. Эффективность комплексного легирования стали и сплавов. К.: Наукова думка, 1995. – 292с.
- 22. *Приходько Э.В.* Металлохимия многокомпонентных систем. М.: Металлургия, 1995. 320с.
- Приходько Э.В., Гармаш Л.И. Влияние параметров направленной химической связи в расплавах на структуру и свойства кристаллизующихся соединений // Расплавы, 1996, №2. – С.62–68.
- 24. Приходько Э.В. Физико-химические критерии для исследования влияния состава на свойства многокомпонентных сталей // Сб. науч. трудов ИЧМ НАНУ «Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии» – К.: Наукова думка, 2004, Вып. 7. – С.145–157.
- Приходько Э.В. Методика определения параметров направленного межатомного взаимодействия в молекулярных и кристаллических соединениях // Металлофизика и новейшие технологии, 1995, №11. – С. 54–60.
- 26. Гуляев А.П. Чистая сталь. М.: Металлургия, 1975.– 183с.
- 27. Pickering F. In: Micro alloying 75 Hystory and Theory. New York. 1977. P.9-31.
- Матросов Ю.И., Литвиненко А.А., Голованенко С.И. Сталь для магистральных газопроводов. М.: Металлургия, 1989.– 289с.
- Приходько Э.В. Научные основы концепции нетрадиционного легирования сталей и сплавов // Сб. науч. трудов ИЧМ НАНУ «Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии» – К.: Наукова думка, 1999, Вып. 3. – С.98–115.

Статья рекомендована к печати д.т.н., проф. В.В.Парусовым