

УДК 536.717:532.739.2

А. И. Троцан, В. В. Каверинский, И. Л. Бродецкий

ВЛИЯНИЕ ПОРОШКОВЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ И АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Теоретично встановлена і експериментально підтверджена можливість ефективного модифікування не дорогими нанодисперсними порошками, а шляхом застосування фракцій відносно великих часток (розміром до декількох мкм), здатних при введенні до розплаву розчинятися і ставати додатковими центрами кристалізації до моменту її початку, що забезпечує подрібнення структури металу і, відповідно, підвищення всього комплексу механічних властивостей. На основі математичного моделювання запропоновані оптимальні технологічні параметри модифікування дисперсними порошками тугоплавких сполук та визначено характер взаємного впливу карбонітридоутворюючих елементів на склад і умови виділення надлишкових фаз.

Ключові слова: модифікування, інокулятори, структура, математичне моделювання, дисперсні порошки, кристалізація, дисоціація, карбіди, нітриди.

Введение

В наших работах [1–10] рассмотрен метод управления процессами структурообразования за счёт ввода тугоплавких порошковых модификаторов относительно крупных фракций, способных при вводе в расплав к частичному растворению, с образованием наноразмерных подложек к моменту начала затвердевания. Полученные результаты позволяют повысить весь комплекс как прочностных, так и пластических свойств железоуглеродистых и алюминиевых сплавов, что достигается за счёт измельчения структуры, формирующейся при их кристаллизации. Известно, что значимый эффект наблюдается при введении наноразмерных порошков [11, 12], однако их производство, хранение и технология ввода в расплав затруднительны и дорогостоящи. Ввод же относительно крупных тугоплавких инокуляторов не всегда приемлем, так как может вызывать загрязнение металла включениями, равно как и влияние на структуру может оказаться незначительным [11–18]. Таким образом, рассмотренные нами вопросы повышения эффективности их применения для модифицирования представляются актуальными и обоснованными.

Следует отметить, что в большинстве случаев, оптимальные параметры модифицирования устанавливаются эмпирически, информации же о теоретическом описании поведения тугоплавких частиц в железоуглеродистых расплавах недостаточно. Проведение масштабных экспериментов для оптимизации технологических параметров модифицирования также сопряжено с определенными расходами и трудностями. Использование методов компьютерного и математического моделирования процесса позволяет быстро и с минимальными затратами определять

© Троцан Анатолій Іванович, доктор технічних наук, професор, завідувач відділом Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України; Каверінський Владислав Володимирович, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник цього ж інституту; Бродецький Ігорь Леонідович — аспірант цього ж інституту.

оптимальные параметры модифицирования. Кроме того, научный и практический интерес представляет исследование твердофазных процессов карбонитридообразования в модифицированных сталях, обусловленных переходом в расплав значительной части материала вводимых дисперсных порошков.

Целью данной работы являлось исследование с применением математического моделирования физико-химических аспектов кристаллизации и структурообразования железоуглеродистых и алюминиевых сплавов при модифицировании дисперсными порошками тугоплавких соединений и определение оптимальных технологических параметров их ввода в расплав.

Материал и методика выполнения работы

Основная методика исследований — моделирование структурообразования при кристаллизации и процессов растворения частиц дисперсных порошков в расплаве с использованием разработанных авторами следующих компьютерных и математических моделей:

– вероятностной модели — для оценки характера распределении вводимых частиц модификатора по типу их действия в расплаве (способные становиться центрами кристаллизации — эффективные; растворяющиеся полностью — нейтральные; образующие неметаллические включения — вредные) [1, 2];

– конечноразностных моделей: для расчёта характеристик структуры отливок, формирующейся в процессе кристаллизации в условиях ввода гетерогенных центров кристаллизации и гомогенного зародышеобразования [3]; для численного решения задачи растворения [1]; для описания процесса перемещения тела в вязкой среде в зависимости от его геометрических характеристик, изменяющихся в ходе его растворения [1, 4]; для определения влияния гранулометрического состава порошка на долю частиц, сохраняющихся в расплаве и способных образовывать центры кристаллизации [5];

– модели термодинамического расчёта выделения карбонитридов из твёрдого раствора в микролегированных сталях в процессе охлаждения [6–8] и в изотермических условиях [9].

Методика физико-химического расчёта устойчивости частиц карбидов и нитридов в расплавах сталей и чугунов, основанная на нахождении равновесных с карбидом или нитридом концентраций образующих его элементов в расплаве, описана в нашей работе [10]. Указанная методика учитывает температурные и концентрационные зависимости константы равновесия, параметры взаимодействия первого и второго порядка, температурную зависимость коэффициентов активности и изменений энергии Гиббса при диссоциации соединения.

Для подтверждения и проверки результатов моделирования были проведены лабораторные (на алюминиевых отливках) и опытно-промышленные (на чугуне и стали 20) эксперименты по модифицированию расплавов дисперсными порошками с использованием рассчитанных оптимальных технологических параметров. Для определения структурных характеристик применялись методы оптической микроскопии (металлографический микроскоп “Axiovert 200 MAT” с использованием анализатора изображения). Количественную оценку характера изменения размеров зёрен осуществляли компьютерной методикой анализа изображений (прикладные пакеты “Image Tool”, “Видеотест”).

Результаты исследования и их обсуждение

При проведенні расчётов и последующем анализе результатов математического моделирования для определения оптимальных параметров модифицирования мы руководствовались следующими основными принципами:

- Структуроподобие модификатора и кристаллитов основного металла [14, 15, 18].
- Тугоплавкость соединения используемого в качестве модификатора в сравнении с температурой обработки расплава [14, 15].
- Металлический тип связи в соединении, используемом в качестве модификатора [11].
- Низкая растворимость модификатора [14, 15, 18], но при подверженности некоторой диссоциации в расплаве (в рамках предлагаемой концепции [13]).
- Расход модификатора должен быть близким (но не превышающим) его количества, которое соответствует установлению в объёме расплава концентраций элементов, имеющих место на границе раздела расплав/частица [10].
- Фракционный состав порошка должен способствовать продуцированию необходимого количества дополнительных центров кристаллизации при оптимальном его расходе. При этом должно быть обеспечено: технологически необходимое время жизни частиц; увеличение доли частиц, способных стать дополнительными центрами кристаллизации; снижение динамики убывания количества частиц на начальных этапах диссоциации [1–4].
- Температура расплава должна обеспечивать возможность максимальному количеству частиц раствориться до размеров эффективных наноподложек к моменту начала затвердевания при прочих оптимальных параметрах [1, 19].

Одной из основных характеристик материала, используемого в качестве модификатора, является устойчивость взвеси его частиц в расплаве. Эта характеристика связана с равновесной с твёрдыми частицами концентрацией (близкой к имеющей место на границе раздела расплав /частица) образующих их химических элементов в расплаве и оказывающей влияние на диффузионные процессы. На рис. 1 приведены, полученные на основании физико-химических расчётов [10], графики зависимости равновесного с соответствующими нитридами и карбидами содержания карбидо- и нитридообразующих элементов при температуре 1530 °С от содержания углерода, как в наибольшей степени влияющего на их значение и являющегося критерием для разграничения типов железоуглеродистых сплавов. Содержание азота в стали принималось равным 0,006%.

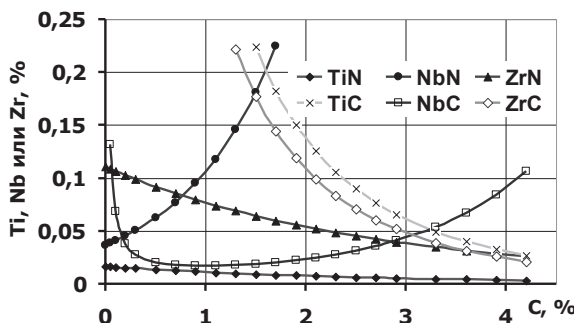


Рис. 1. Зависимость равновесного с нитридом или карбидом содержания Ti, Nb, Zr от содержания углерода расплаве

В рамках предлагаемой концепции модифицирования, создаваемые в расплаве концентрации карбонитридообразующих элементов должны лежать в области ниже ограниченных соответствующими кривыми [1]. В противном случае возможна приостановка растворения и активизация процессов коагуляции частиц. С другой стороны, так как концентрация карбидо- или нитридообразователя у по-

верхности частицы близка к равновесному значению, слишком большая разница между текущей (создаваемой за счёт растворения модификатора в объёме расплава) и равновесной (близкой к поверхностной) концентрациями ведёт к слишком быстрому растворению частиц и снижению их эффективности как подложек [1]. Следовательно, расход модификатора должен быть близким к значению, указанному в табл. 1 (соответствующим условию установления равновесия), но не превышать его. Как известно, расходы модификатора не превышают десятых долей процента от массы основного металла. Таким образом, более рациональными модификаторами будут те соединения, для которых указанная выше концентрация низка, а масса, указанная в табл. 1 не велика, но всё же, позволяет ввести достаточное количество частиц без заметного развития процессов их коагуляции. [1, 5, 10].

Таблица 1

Условия равновесия нитридных и карбидных фаз в зависимости от содержания углерода в расплаве (расчётные значения)*

Соединение	Масса соединения, необходимая для установления равновесия, кг/т			
	0,1% C	0,5% C	1,2% C	4% C
TiN	0,13	0,12	0,07	0,05
TiC	–	12,2	3,2	0,21
NbN	0,39	0,64	0,97	–
NbC	0,78	0,16	0,09	0,80
ZrN	1,14	0,98	0,51	0,15
ZrC	–	7,8	1,9	0,11

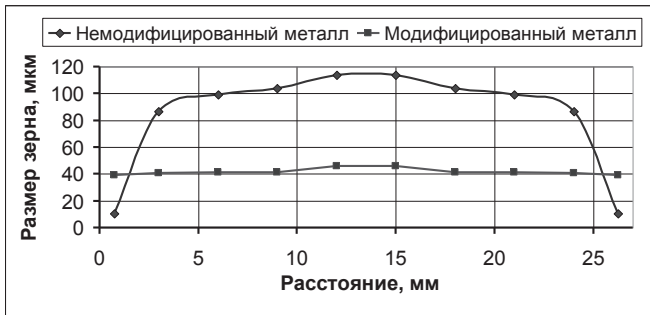
*большие значения, не имеющие практического смысла в плане модифицирования, в таблице опущены

Из анализа полученных результатов (табл. 1 и данные работ [1, 5]) следует, что малорастворимые TiN, NbN следует применять в качестве модификаторов в железоуглеродистых расплавах с низким содержанием углерода; NbC, ZrN менее эффективны в связи с большей растворимостью; растворимость ZrC, VC, VN настолько высока, что делает их использование нецелесообразным. Для среднеуглеродистых сталей малорастворимыми будут TiN, NbC, в меньшей степени NbN и ZrN; растворимость ZrC, VC, VN также высока, хотя и ниже, чем в низкоуглеродистых. TiN практически не растворим в высокоуглеродистых сталях при температурах, близких к ликвидусу, растворимость NbC также низка, достаточно низкой растворимостью в таких сталях обладает и ZrN. Для чугунов малорастворимыми соединениями будут TiN (крайне мало растворим), TiC, ZrN, ZrC; несколько лучше растворим NbC, растворимость NbN в чугунах достаточно высока.

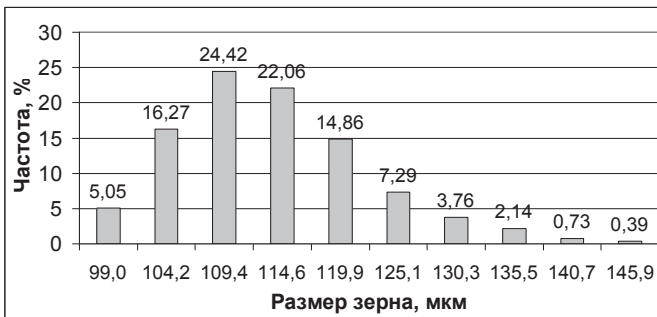
Для описания процессов структурообразования отливок при кристаллизации (как при условии ввода инокуляторов, так и без него) нами была разработана специальная компьютерная модель [3]. Модель позволяет определять время кристаллизации и охлаждения металла, рассчитать изменение температурных полей отливки и формы в процессе охлаждения, предсказать распределение характеристик структуры по сечению отливки, в том числе оценить частотное распределение кристаллитов по размерам в локальных участках металла. В качестве примера на рисунке 2 приведены результаты моделирования структурообразования цилиндрических алюминиевых отливок (d = 27 мм,

II. Результати наукових досліджень

$h = 50$ мм) для немодифицированного металла и в условиях ввода Al_2O_3 с расходом 0,1% при размере частиц ~ 5 мкм.



а



б

Рис. 2. Результаты моделирования микроструктуры отливки: а) изменение средних значений размера зерна по сечению отливки; б) гистограмма частотного распределения зёрен по размерам на расстоянии $12 \pm 1,5$ мм от края

Полученные теоретически при помощи разработанной нами модели результаты (рис. 2) как для модифицированного, так и немодифицированного металла подтверждены данными экспериментальных исследований (табл. 2).

Таблица 2

**Сравнение численных характеристик микроструктуры
алюминиевых отливок**

Металл	Размер зерна, мкм			
	Расчет		Эксперимент	
	Интервал варьирования	Средние значения	Интервал варьирования	Средние значения
Без модифицирования	8–160	$82 \pm 4,5$	24–183	$84 \pm 7,5$
Модифицированный 0,10% Al_2O_3	21–70	$42 \pm 4,6$	15–55	$34 \pm 2,7$

Разливку алюминия производили в чугунные формы с внешним сечением $\sim 100 \times 85$ мм, высотой ~ 80 мм. Размеры отливок: $\varnothing 25\text{--}27$ мм, высота 40–50 мм. Температура металла в разливочном ковше 750 °С. В качестве модификатора использовали порошки Al_2O_3 и меди. Микроструктуры образцов исследовали на металлографическом микроскопе МИМ-8. Твёрдость измеряли методом Викерса. Экспериментальные частотные распределения кристаллитов по размерам, в целом, по характеру близки к теоретическим,

в частности, можно отметить предсказание асимметричности распределения — смещения максимума в сторону более мелких кристаллов и наличие “хвоста” в сторону крупных [3]. Расчёты, выполненные с использованием компьютерной модели расчёта структурообразования в процессе кристаллизации, позволили установить, что, если количество введенных подложек сопоставимо с количеством гомогенных зародышей (что имеет место при вводе модификатора второго рода), образование последних подавляется. Следовательно, необходимое для достижения должного модифицирующего эффекта количество вводимых зародышей должно заметно превышать число гомогенных. Так, например, для мелких кокильных алюминиевых отливок число частиц модификатора должно составлять $\sim 10^{10}$ на 1 кг металла [3].

В случае разливки большинства сплавов и сталей, их кристаллизация и без ввода инокуляторов является в значительной мере гетерогенной, ввиду высокого содержания в них включений и микрогетерогенной природы расплавов [20]. Для оценки действия модификатора можно суммировать количество собственных (имеющихся в немодифицированном металле) центров кристаллизации с количеством дополнительных (введённых при помощи инокулятора). Уравнение (1) приближённо показывает степень измельчения структуры в модифицированном металле в зависимости от числа дополнительных центров кристаллизации [21]:

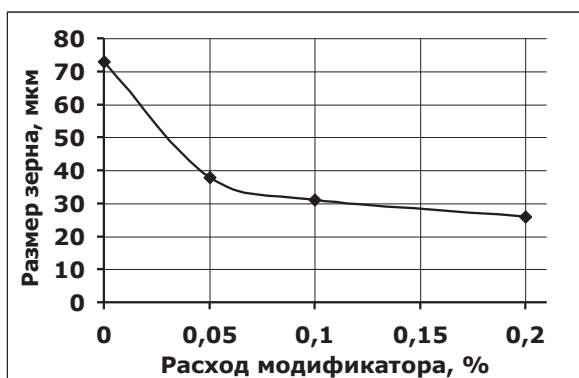
$$d_{м.} \sim \left(\frac{1}{d_{н.м.}^3} + \frac{\pi \cdot \rho \cdot n_d}{6 \cdot m} \right)^{-\frac{1}{3}}, \quad (1)$$

где $d_{м.}$ — средний диаметр зерна в модифицированном металле, м; $d_{н.м.}$ — средний диаметр зерна в немодифицированном металле, м; ρ — плотность металла, кг/м³; n_d — число дополнительных центров кристаллизации в массе металла, равной m , кг

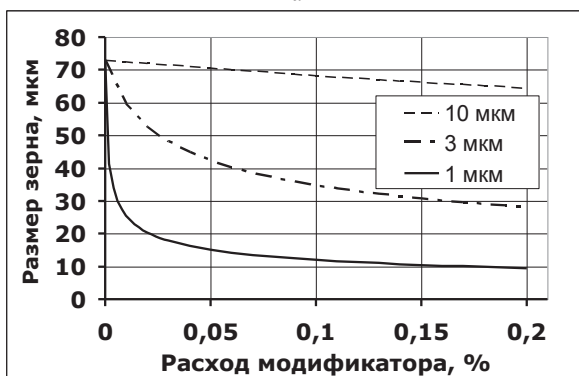
Характер данной зависимости качественно подтверждён в ходе эксперимента по модифицированию силумина АК9 порошком меди фракции 1...10 мкм (рис. 3).

Из приведенных выше результатов следует, что при модифицировании расплавов для достижения заметного эффекта целесообразен ввод модификатора, создающего количество новых центров кристаллизации, сопоставимое по величине с количеством зёрен в соответствующем объёме немодифицированного металла. Для небольших отливок из алюминиевых сплавов достаточное их количество составляет $\sim 10^9$ и более на 1 кг, что для применённого в данном случае порошка эквивалентно его расходу $\sim 0,05\%$ от массы основного металла. Следует также отметить заметное возрастание механических свойств (в частности твёрдости) сплава АК9, подвергнутого модифицированию (табл. 3). Однако не все введенные в расплав частицы одинаково эффективны и образуют центры кристаллизации. Наиболее гарантированный эффект дают частицы, растворённые до наноразмеров (менее чем на порядок превышающих дебаевский радиус экранирования), при этом полностью сохранив свою кристаллографическую целостность до момента зарождения на них центров кристаллизации основного металла [11, 15].

II. Результати наукових досліджень



а



б

Рис. 3. Зависимости размера зерна от расхода модификатора: а) эксперимент; б) теоретическая зависимость для порошков различной дисперсности

Для оценки вариантов действия вводимых частиц модификатора в расплаве нами была разработана вероятностная модель [1, 2] и создана соответствующая компьютерная программа. Она позволяет определить долю частиц, которые станут эффективными центрами кристаллизации, сколько частиц раствориться полностью (в данном случае может иметь место эффект микронеоднородностей, а также эффект микролегирования), а сколько, будучи захваченными фронтом кристаллизации, превратятся в относительно крупные карбидные или нитридные включения.

Таблица 3

Влияние модифицирования порошком меди на твердость сплава АК9

Металл	Размер зерна, мкм	НВ, кгс/мм ²
Без модифицирования	73	55
Модифицированный 0,05% Cu	38	69
Модифицированный 0,10% Cu	31	74
Модифицированный 0,20% Cu	26	79

Результаты расчета показали, что сужение интервала варьирования вокруг оптимального размера и снижение температуры расплава в момент ввода порошка до значений, близких к ликвидусу, существенно (до 5,0 раз) увеличивает долю эффективных (способных стать центрами кристаллизации) частиц. Этот эффект для случая ввода порошка TiN представлен в табл. 4.

Таблица 4

**Влияние температуры ввода и размеров частиц TiN
на долю частиц, способных становиться центрами кристаллизации**

Температура расплава при вводе модификатора, °С	Размер фракции частиц, мкм	Доля эффективных частиц, %
1550	1,0–5,0	0,096–0,102
	2,1–3,9	0,178–0,189
1535	1,0–3,0	0,183–0,246
	1,0–2,0	0,481–0,543

Ход растворения дисперсных частиц в расплаве перед началом и в ходе кристаллизации (с учетом гранулометрического состава порошка) нами описан с помощью компьютерной модели в работе [5]. Был рассмотрен ввод в расплав низкоуглеродистой стали дисперсного порошка TiN. Результаты моделирования показали, что в этом случае эффективной в качестве модификатора является фракция ~1...3 мкм. Температура расплава при вводе частиц должна быть близкой к температуре ликвидуса, что для подобных сталей составляет ~1530...1532 °С. Показано, что вводя большую массу модификатора, можно увеличить как число вводимых частиц, так и заметно продлить их время жизни. Кроме того, варьируя тип исходного распределения частиц по размерам (нормальное или равномерное), можно повлиять на динамику растворения частиц.

Характер влияния распределения частиц порошка TiN с начальными размерами 1...2 мкм при растворении в расплаве низкоуглеродистой стали (0,1% С) на количество частиц, сохраняющихся на поздних этапах диссоциации, приведен на рис. 4. При исходном нормальном распределении (рис. 4, а), максимум с ходом растворения смещается в сторону более крупной в данный момент составляющей. Кривая смещается влево, максимум распределения на ней по ходу растворения становится более расплывчатым. В случае равномерного исходного распределения частиц (рис. 4, б), в ходе процесса ввиду более интенсивного растворения мелкой фракции, её доля оказывается меньшей. На кривой появляется выраженный максимум, соответствующий наибольшему в текущий момент размеру. Сравнивая графики рис. 4, а и 4, б, можно отметить, что в случае исходного равномерного распределения, количество частиц, сохраняющихся на поздних этапах значительно больше, чем при нормальном.

Время растворения порошка как в случае нормального, так и равномерного распределения частиц по размерам близко, но ход процесса различается. Через 10 с в случае исходного равномерного распределения в расплаве сохраняются $8,18 \cdot 10^{11}$ частиц, тогда как случае исходного нормального распределения это количество составляет $1,87 \cdot 10^{11}$, то есть в 4,4 раза меньше. Таким образом, равномерное распределение частиц внутри вводимой фракции модификатора позволяет значительно увеличить в расплаве число частиц, способных становиться дополнительными центрами кристаллизации, по сравнению со случаем нормального распределения. Результаты моделирования показывают, что вначале количество частиц в случае исходного нормального распределения будет больше, но через 8 с количество частиц, находящихся в расплаве, будет равноценным. За весь оставшийся период количество частиц, находящихся в расплаве, в случае равномерного исходного распределения будет больше, и, по мере хода процесса, это преимущество будет возрастать и через ~12 с достигнет более 5 раз.

II. Результати наукових досліджень

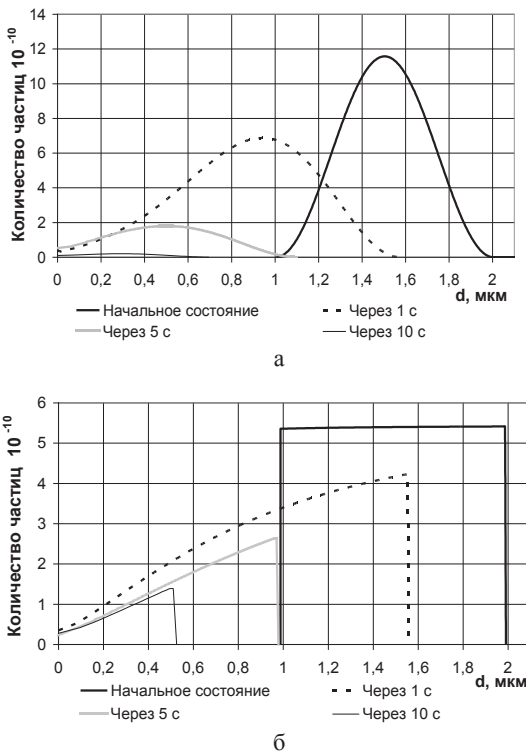


Рис. 4. Изменение гранулометрического состава для взвеси частиц TiN в расплаве низкоуглеродистой стали для случаев исходного нормального (а) и равномерного (б) распределения

Вышеописанные закономерности справедливы и для других фракций и типов порошковых модификаторов [1]. Проведенные нами аналогичные исследования поведения порошков других карбидов и нитридов показали, что модификаторы второго рода для низкоуглеродистой стали по мере убывания их эффективности можно расположить в ряд:



Ряд степени эффективности (по мере убывания) модификаторов для среднеуглеродистой низколегированной стали выглядит следующим образом:



Подобные расчёты также проводились для эвтектического чугуна [1]. Показано, что наиболее эффективными инокуляторами в этом случае являются ZrN и TiC, вводимые в количестве 0,27 кг/т и 0,20 кг/т соответственно совместно с дисперсным порошком SiC при его расходе 0,3 кг/т. В данном случае SiC является графитизатором и модификатором графитных включений. Будучи неустойчивым в железуглеродистых расплавах, карбид кремния разлагается, образуя на месте частиц локальные микронеоднородности по углероду и кремнию, способствующие выделению в них центров зарождения графитных включений. ZrN или TiC являются при этом инокулирующей добавкой, воздействующей, в первую очередь, на структуру металлической матрицы чугуна, хотя также, переходя в раствор, способствуют и графитизации [1].

На основании анализа результатов, полученных при помощи вышеописанных математических моделей, определены параметры модифицирования для различных типов модификаторов. В табл. 5 приведены оптимальные параметры ввода различных модификаторов, полученные на основе предложенных моделей неполного растворения тугоплавких дисперсных частиц в железуглеродистых расплавах.

Таблица 5

Оптимальные параметры модифицирования железоуглеродистых расплавов модификаторами различных типов

Тип модификатора	Назначение	Размер частиц, мкм	Расход, кг/т	Температура расплава, °С
TiN	Инокулятор для низкоуглеродистой стали	1,0...3,0	0,12 ± 0,01	1533 ± 3
TiC	Инокулирующая добавка для доэвтектических чугунов	1,0...4,0	0,20 ± 0,01	1300 ± 5
ZrN	Инокулирующая добавка для доэвтектических чугунов	1,0...3,0	0,27 ± 0,01	1300 ± 5
	Инокулятор для низкоуглеродистой стали	2,0...8,0	1,00 ± 0,02	1535 ± 4
NbC	Инокулятор для низкоуглеродистой стали	3,0...8,0	0,70 ± 0,02	1530 ± 4
	Инокулятор для среднеуглеродистой стали	1,0...3,0	0,15 ± 0,01	1515 ± 3
	Инокулирующая добавка для доэвтектических чугунов	1,0...5,0	0,62 ± 0,01	1300 ± 5
NbN	Инокулятор для низкоуглеродистой стали	1,0...3,0	0,38 ± 0,01	1535 ± 3
VN, VC	Как дополнительная растворимая добавка при модифицировании низкоуглеродистых сталей малорастворимыми соединениями	50...100	0,5 ± 0,1	1535 ± 5
SiC	Модификатор для чугуна (графитизатор, измельчение графитных включений)	2...4	0,3 ± 0,05	1180 ± 10
SiC + TiC	Комплексный модификатор для эвтектического серого чугуна	2,0...4,0 (SiC) + 1,0...3,0(TiC)	0,3 ± 0,05 (SiC) + 0,20 ± 0,01(TiC)	~1200
SiC + ZrN	Комплексный модификатор для эвтектического серого чугуна	2,0...4,0 (SiC) + 1,0...3,0(ZrN)	0,3 ± 0,05 (SiC) + 0,27 ± 0,01(ZrN)	~1200

Результаты теоретических исследований модифицирования чугуна и стали были подтверждены в ходе ряда опытно-промышленных экспериментов на чугуне и стали.

Чугун для изготовления изложниц типа К13 (сквозные, высотой 2600 мм массой 9,5 т) и С8 (глухонные, высотой 2060 мм массой 8,0 т) был обработан с

II. Результати наукових досліджень

расходом 0,5 кг/т порошковым модификатором, представляющим собой смесь 40% TiC и 60% SiC при размере частиц TiC 1...3 мкм и SiC 2...4 мкм; для предотвращения так называемого “отбела” в смесительную камеру кроме модификатора загружался мелкодисперсный порошок ферросилиция марки ФС65. Изменения в микроструктуре чугуна за счёт модифицирования показаны на рис. 5.

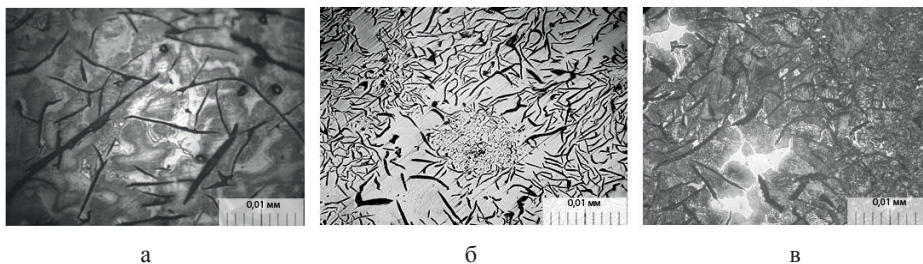


Рис. 5. Микроструктура сравнительного и опытного чугуна: а — немодифицированный чугун, травленный шлиф; б — модифицированный, нетравленный шлиф; в — модифицированный, травленный шлиф

В чугуне сравнительной выплавки наблюдаются выделения карбидов и карбидных эвтектик (рис. 5, а), отсутствующие в модифицированном чугуне (рис. 5, в). Модифицирование приводит к значительному измельчению графитных включений и увеличению доли перлитной составляющей в структуре (рис. 5, б и 5, в), что обеспечивает существенное повышение механических и эксплуатационных (количество наливов) свойств (табл. 6).

Таблица 6

Влияние модифицирования на механические свойства чугуна и эксплуатационную стойкость изложниц*

Тип обработки	σ_b , Н/мм ²	Твёрдость, НВ	Количество наливов
Без обработки	<u>150...160</u>	<u>95...110</u>	<u>56-82</u>
	154	102	71
TiC + SiC	<u>170...180</u>	<u>130...135</u>	<u>85-108</u>
	176	132	97
TiC + SiC + ФС65	<u>175...190</u>	<u>135...145</u>	<u>115-144</u>
	180	139	127

* усредненные данные по 18-ти разливочным ковшам; числитель — минимальные и максимальные значения, знаменатель — средние

Проведено опытно-промышленное опробование модифицирования стали 20 дисперсными тугоплавкими инокуляторами (TiN фракции 1...3 мкм с расходом 0,12 кг/т, ввод в струе аргона) при сифонной разливке в слитки массой 2 тонны [1]. Из слитков ковкой изготавливали трубные заготовки для последующей прокатки на трубы диаметром 325 с толщиной стенок 9 мм. Деформаци. слитков проводилб на прессе с усилием 800 тонн по следующей технологии: нагрев до 1120 °С; ковка с Ø 460 мм до Ø370 мм основной части слитка и до Ø 260 мм донной части; охлаждение слитка происходило на воздухе. Металлографические исследования размеров исходного зерна аустенита (рис. 6, а, б) показали, что опытная сталь более мелкозернистая и тенденция к росту зерна менее выражена.

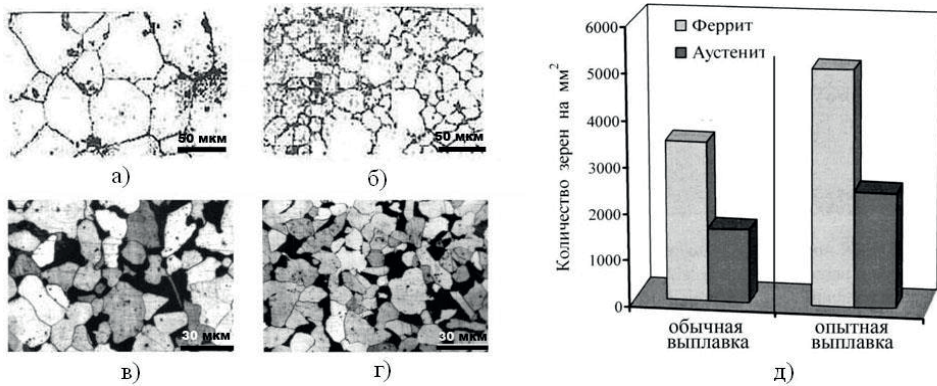


Рис. 6. Влияние модифицирования на микроструктуру стали 20 в деформированном состоянии: а, б — аустенитное зерно; в, г — феррито-перлитная структура; д — сравнительная диаграмма

Деформированный металл обычного производства имеет достаточно равномерную ферритно-перлитную структуру с 3–4 баллом величины зерна по (рис. 6, в). В модифицированном металле наблюдается измельчение ферритно-перлитной структуры до 5–6 баллов (рис. 6, г). Из приведенных на рис. 6, д диаграмм видно, что в модифицированном металле наблюдается существенное уменьшение средних размеров, как аустенитных, так и наследственных ферритных зерен. Измельчение структурных составляющих модифицированного металла в литом и деформируемом состояниях обеспечивает значительное увеличение всего комплекса механических характеристик (табл. 7).

Таблица 7

Влияние модифицирования дисперсным порошком TiN на механические свойства стали 20 в литом и деформированном состояниях

Состояние металла	Способ обработки	Механические свойства*					
		$\sigma_{в}$, МПа	$\sigma_{т}$, МПа	δ , %	Ψ , %	KCV ₊₂₀ , МДж/м ²	KCV ₋₄₀ , МДж/м ²
Литой	Обычная выплавка	<u>380–410</u> 395	<u>160–190</u> 180	<u>19–25</u> 22	<u>32–37</u> 35	<u>0,19–0,24</u> 0,22	<u>0,04–0,08</u> 0,07
	Модифицирование TiN, 0,12 кг/т	<u>480–530</u> 510	<u>220–265</u> 240	<u>23–28</u> 27	<u>42–46</u> 44	<u>0,28–0,34</u> 0,30	<u>0,07–0,12</u> 0,09
Деформированный	Обычная выплавка	<u>410–455</u> 430	<u>210–240</u> 230	<u>24–28</u> 26	<u>42–46</u> 43	<u>0,52–0,57</u> 0,54	<u>0,06–0,11</u> 0,10
	Модифицирование TiN, 0,12 кг/т	<u>500–550</u> 520	<u>270–320</u> 290	<u>27–34</u> 32	<u>52–57</u> 54	<u>0,63–0,72</u> 0,68	<u>0,10–0,16</u> 0,13

* Усредненные значения по 12 образцам на каждом из 4-х опытных и 4-х сравнительных слитков; числитель — минимальные и максимальные, знаменатель — средние.

При модифицировании сталей дисперсными порошками карбидов и нитридов в соответствии с изложенной выше концепцией, помимо воздействия на структурообразование в процессе кристаллизации, имеет место микролегирование титаном, ниобием, цирконием, а также азотом (если используется нит-

рид), обусловленное переходом значительной части материала модификатора в жидкий, а затем (при затвердевании) в твёрдый раствор. Вторым эффектом может быть использован для повышения эффективности термомеханической обработки сталей при протекании процессов карбонитридного упрочнения, для оптимизации которой необходимо знать условия образования данных фаз и их состав. С помощью разработанной компьютерной модели [6, 9], построенной на принципах физико-химической термодинамики, проведен анализ выделения карбонитридов различного состава при охлаждении [6–8] и в изотермических условиях [9].

В табл. 8 приведены результаты расчёта температурных интервалов образования и состава, выделяющихся из твёрдого раствора карбонитридов Ti, Nb, Zr и V для стали 08Г2МФБ (C – 0,07%, Mn – 1,47%, Si – 0,20%, Ti – 0,013%, Al – 0,034%, Nb – 0,064%, V – 0,065%, Mo – 0,19%, N – 0,006%, Zr – 0,001%).

Таблица 8

Составы, температурные интервалы выделения и масса выделяющихся в стали 08Г2МФБ карбонитридов и карбидов

Состав	Температуры выделения, °С	Масса, г/кг	
		Отдельного соединения	Всех соединений данного элемента
NbC _{0,38} N _{0,61} ... NbC _{0,99} N _{0,01}	1386–1124	0,687	0,719
NbC	< 976	0,032	
TiC _{0,0013} N _{0,9986} ... TiC _{0,019} N _{0,988}	1222–910	0,067	0,164
TiC	< 700	0,097	
ZrC _{0,005} N _{0,994} ... ZrC _{0,077} N _{0,922}	909–748	0,005	0,016
ZrC	< 653	0,011	
VC	< 514	0,670	0,670
		Итого:	1,569

На рис. 7 и 8 приведены результаты анализа влияния содержания Ti (0,000...0,015%) на состав выделяющихся карбонитридов V и Nb в стали 10Г2ФБ (C – 0,1%, Mn – 1,5%, Si – 0,25%, Al – 0,03%, Nb – 0,02%, V – 0,02%, N – 0,005%) для различных температур охлаждения. Таким образом, на примере сталей 08Г2МФБ и 10Г2ФБ смоделирован процесс образования карбонитридов и карбидов. Установлено, что в стали 08Г2МФБ возможно образование двух типов соединений одних и тех же элементов: высокотемпературных карбонитрида ниобия состава NbC_{0,38}N_{0,61} NbC_{0,99}N_{0,01}, карбонитрида титана состава TiC_{0,0013}N_{0,9986} ... TiC_{0,019}N_{0,988} и более низкотемпературных их соединений с преобладанием карбидной составляющей.

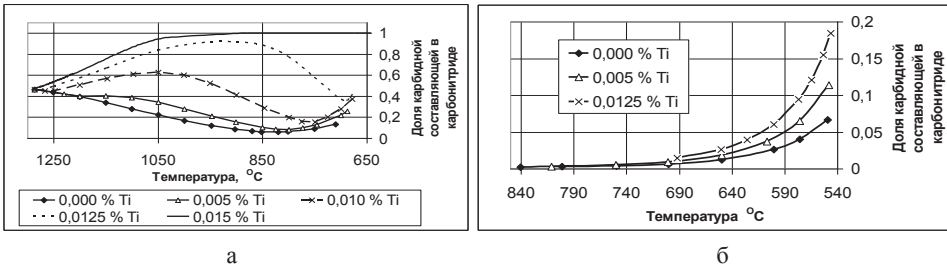


Рис. 7. Влияние содержания Тi и температуры охлаждения на состав выделяющихся карбонитридов Nb (а) и V (б)

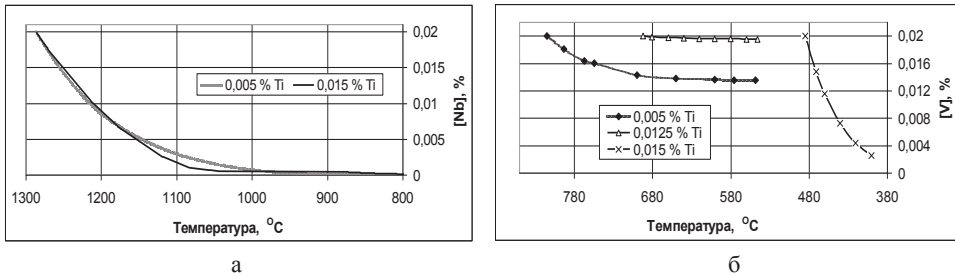


Рис. 8. Влияние Тi на изменение состава твёрдого раствора при охлаждении: а) карбонитрид Nb; б) карбонитрид V

Соединения Zr и V в стали 08Г2МФБ представляют собой, главным образом, низкотемпературные карбиды. Изменение содержания Тi оказывает существенное влияние на состав карбонитридов Nb и V и на температуру выделения карбонитридов и карбидов V, но почти не оказывает влияние на температуру выделения карбонитридов Nb в стали.

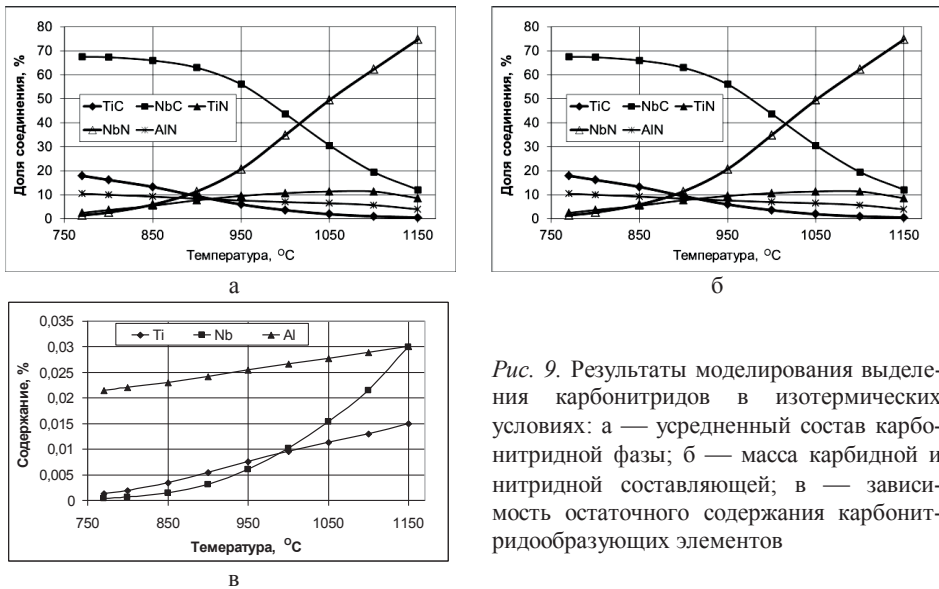


Рис. 9. Результаты моделирования выделения карбонитридов в изотермических условиях: а — усредненный состав карбонитридной фазы; б — масса карбидной и нитридной составляющей; в — зависимость остаточного содержания карбонитридообразующих элементов

Значительный интерес для разработки процессов термической и термомеханической обработки сталей представляют также изотермические процессы карбонитридообразования. В качестве примера на рис. 9 представлены результаты тер-

II. Результати наукових досліджень

модинамического моделирования выделения карбонитридов в изотермических условиях при различных температурах [9].

На рис. 10 показано влияние изменения содержания титана в стали на состав карбонитридной фазы. Как следует из приведенных данных, степень и характер подобного влияния сильно зависят от температуры изотермической выдержки.

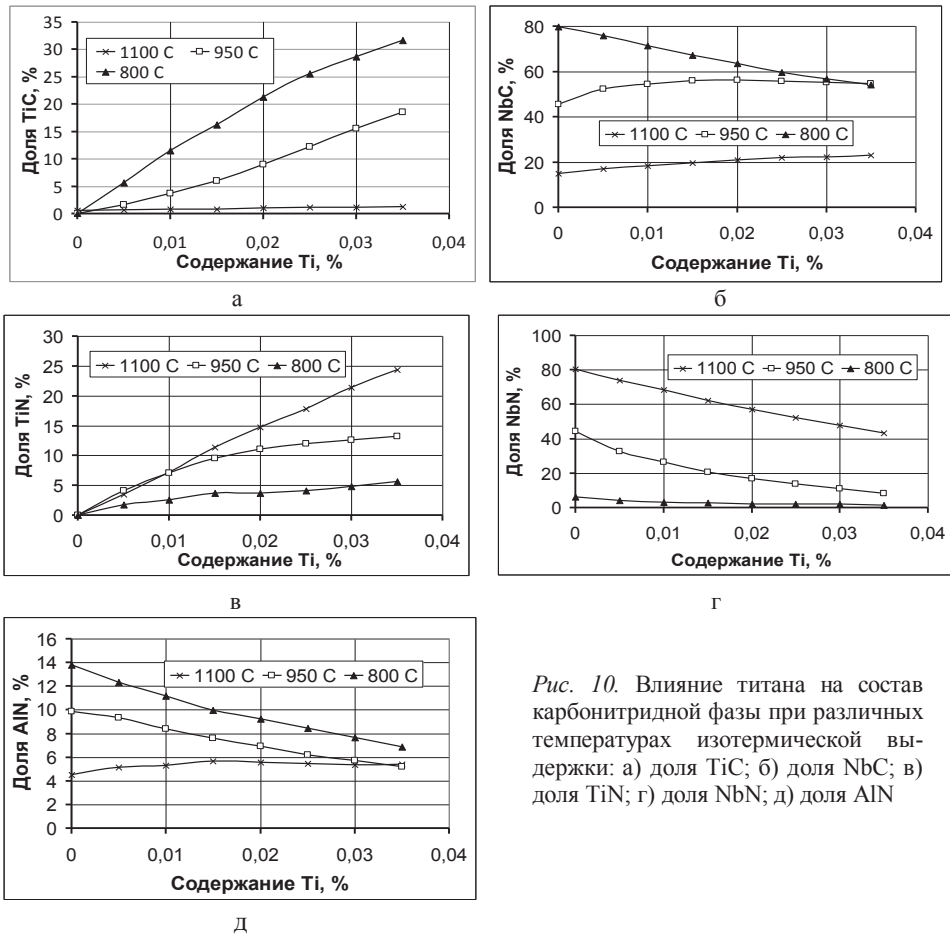


Рис. 10. Влияние титана на состав карбонитридной фазы при различных температурах изотермической выдержки: а) доля TiC; б) доля NbC; в) доля TiN; г) доля NbN; д) доля AlN

Из анализа приведенных результатов (рис. 7–10, табл. 8) следует, что наиболее эффективными модификаторами в аспекте выделения дисперсных карбонитридов в твердом состоянии являются соединения ниобия. Данное заключение заслуживает внимания особенно при сравнении с приведенным выше в настоящей статье данными, что наиболее эффективным модификатором второго рода для низкоуглеродистых сталей также является NbN. Более подробно роль ниобия по сравнению с титаном и ванадием рассмотрена в наших работах [22–24], где показано, что в низколегированных сталях с карбонитридным упрочнением может наблюдаться пониженная пластичность при наличии значительной доли низкоэнергетического межзеренного разрушения, обусловленного межкристаллитной внутренней адсорбцией [22]. Карбонитридообразующие элементы (титан и в меньшей степени ванадий), углерод и азот, присутствующие в стали, адсорбируются границами зерен с последующим распадом пересыщенного твердого раствора и образованием крупных остроугольных выделений Ti(CN), V(CN), Ti,V(CN) “пленочного” типа, ослабляя тем самым межзеренную связь и провоцируя охруп-

чивание металла. Обогащение границ зерен ниобием и, соответственно, образование в них выделений соответствующих карбидов и нитридов практически не наблюдается, что указывает на предпочтительность использования ниобия для карбонитридного упрочнения низкоуглеродистых сталей по сравнению с титаном или ванадием [23, 24].

Выводы

Разработаны математические модели и компьютерные программы для описания поведения дисперсных тугоплавких частиц в расплаве, позволяющие определить оптимальные параметры модифицирования. Определены условия равновесия вблизи температуры ликвидуса для различных карбидных и нитридных фаз в зависимости от содержания углерода в расплаве. Установлен характер взаимного влияния карбонитридообразующих элементов на состав и условия выделения избыточных фаз при охлаждении и в изотермических условиях.

Предложена концепция эффективного модифицирования металлических расплавов тугоплавкими дисперсными порошками относительно крупных фракций (до нескольких микрометров), способных растворяться до наноразмеров к моменту начала затвердевания, продуцируя дополнительные центры принудительной объёмной кристаллизации.

Установлено влияние исходного гранулометрического состава на время жизни частиц и характер динамики изменения их количества в ходе растворения. Показано, что при равномерном распределении частиц внутри вводимой фракции их количество, сохраняющееся в расплаве на поздних этапах растворения и способное образовывать дополнительные центры кристаллизации, в 2,0...5,0 раз больше, чем при исходном нормальном распределении. Показана возможность увеличения до 2,0...4,0 раз доли эффективных частиц путем сокращения интервала варьирования их исходных размеров и снижения температуры ввода до значений, близких к ликвидусу.

Определены оптимальные технологические параметры модифицирования для различных сталей и чугунов (размер частиц и фракционный состав, расход модификаторов, температуры расплава при их вводе), обеспечивающие существенное измельчение структуры металла и увеличение комплекса механических свойств. Построен ряд эффективности модификаторов (по степени убывания) для железоуглеродистых расплавов:

- для низкоуглеродистой низколегированной стали $NbN \rightarrow TiN \rightarrow ZrN \rightarrow NbC$;
- для среднеуглеродистой низколегированной стали $NbC \rightarrow TiN \rightarrow NbN$;
- для эвтектического чугуна $(SiC + TiC) \rightarrow (SiC + ZrN) \rightarrow SiC$.

Теоретически установлена и экспериментально подтверждена возможность эффективного модифицирования не дорогостоящими нанодисперсными порошками, а путём применения фракций относительно крупных частиц (размером до нескольких мкм), способных при вводе в расплав растворяться и становиться дополнительными центрами кристаллизации к моменту её начала, что обеспечивает измельчение структуры металла и, соответственно, повышение всего комплекса механических свойств. На основе математического моделирования предложены оптимальные технологические параметры модифицирования дисперсными порошками тугоплавких соединений и определен характер взаимного влияния карбонитридообразующих элементов на состав и условия выделения избыточных фаз.

Ключевые слова: модифицирование, инокуляторы, структура, математическое моделирование, дисперсные порошки, кристаллизация, диссоциация, карбиды, нитриды.

The possibility of effective modifying not by nano-disperse powders of high-melting compounds but by application of fractions of concerning large particles (the size to micron units), capable at their input in to the melt to be dissolved and to become the additional centres of crystallisation by the moment of its beginning that provides increase of dispersion of structure of a cast product is theoretically fixed and experimentally confirmed. Grounding on mathematical modelling, optimum technological parameters of the modifying process by disperse powders are offered and the way of mutual influence of carbonitride forming elements on the compound and conditions of redundant phases precipitation was fixed.

Keywords: modifying, inoculators, structure, mathematical modelling, disperse powders, crystallisation, dissociation, carbides, nitrides.

1. Троцан А. И. Модифицирование железоуглеродистых расплавов дисперсными порошками / А. И. Троцан, И. Л. Бродецкий, В. В. Каверинский. – Саарбрюккен: Международный издательский дом “LAP Lambert Academic Publishing. GmbH & Co. KG”, 2012. – 182 с.
2. Троцан А. И. Анализ распределения вводимых в жидкий металл дисперсных частиц модификатора по типу их действия в расплаве / А. И. Троцан, В. В. Каверинский, И. Л. Бродецкий // Материалы 8-й Межд. научно-техн. конф. “Тепло и массообменные процессы в металлургических системах”. – Мариуполь. – ПГТУ. – 2010. – С. 211–215.
3. Троцан А. И. Прогнозирование структуры литого металла при гомогенной и гетерогенной кристаллизации / А. И. Троцан, В. В. Каверинский, И. Л. Бродецкий, В. Д. Александров // Маталлургическая и горнорудная промышленность. – 2013. – № 3. – С. 67–71.
4. Троцан А. И. Определение оптимальных размеров дисперсных частиц для модифицирования расплава в кристаллизаторе МНЛЗ на основе математического моделирования процесса / А. И. Троцан, В. В. Каверинский, И. Л. Бродецкий и др. // Збірник “Наукових праць ДонНТУ”, серія: Металургія, вип. 12(177), Донецьк. – 2011. – С. 149–156.
5. Троцан А. И. Влияние распределения и размеров частиц модификатора на эффективность его действия в расплаве / А. И. Троцан, В. В. Каверинский, И. Л. Бродецкий, Я. П. Карликова // Вісник приазовського державного технічного університету. – Мариуполь, 2011. – вип. 2 (23). – С. 131–138.
6. Троцан А. И. Прогнозирование выделения карбонитридов и карбидов в микролегированной стали с применением термодинамических расчётов / А. И. Троцан, В. В. Каверинский, И. Л. Бродецкий // Металлофизика и новейшие технологии. – 2013. – № 7. – С. 919–931.
7. Троцан А. И. Влияние содержания Ti на состав и температуры выделения карбонитридов Nb и V в отливках модифицированных сталей / А. И. Троцан, В. В. Каверинский, И. Л. Бродецкий // Мат.-лы IX Междунар. н.-т. конференции “Литьё–2013”. – Запорожье, 2013 – С. 205–206.
8. Троцан А. И. Влияние содержания циркония на карбонитридообразование в микролегированной низкоуглеродистой стали / А. И. Троцан, В. В. Каверинский, И. Л. Бродецкий // Строительство, материаловедение, машиностроение. Сб. научн. трудов. – Днепрпетровск. – ПГАСА, 2013. – Вып. 67. – С. 28–32.
9. Троцан А. И. Моделирование карбонитридообразования в микродегированных сталях / А. И. Троцан, В. В. Каверинский, И. Л. Бродецкий // Металл и литьё Украины. 2014. – № 2. – С. 9–13.
10. Троцан А. И. Разработка оптимальных параметров модифицирования сталей и чугунов дисперсными тугоплавкими частицами / А. И. Троцан, В. В. Каверинский, И. Л. Бродецкий // Бюл. н.-т. и эконом. информации “Чёрная металлургия”. – 2012. – № 2. – С. 49–53.

11. *Комиуков В. П.* Исследование модифицирования металла нанопорошковыми инокуляторами в кристаллизаторе сортовой машины непрерывного литья заготовок. Теоретическое обоснование / В. П. Комиуков, А. Н. Черепанов, Е. В. Протопопов и др. // Известия высших учебных заведений. Чёрная металлургия. – 2008. – № 8. – С. 10–11.
12. *О модифицировании* литых алюмоматричных композиционных материалов тугоплавкими наноразмерными частицами / Т. А. Чернышева, Л. И. Кобелева, И. Е. Калашников, Л. К. Болотова // Металлы. – 2009. – № 1. – С. 79–87.
13. *Повышение* конструкционной прочности литой стали модифицированием дисперсными порошками / [С. А. Гузенков, Д. Н. Федоров, Д. Н. Руцкий, С. Б. Гаманюк] // Сталь. – 2010. – № 3. – С. 101–103.
14. *Бабаскин Ю. З.* Структура и свойства литой стали. – К: Техника, 1981. – 210 с.
15. *Гаврилин В. И.* Плавление и кристаллизация металлов и сплавов. – Владимир: Изд-во Владимирского госуд. ун-та, 2000. – 260 с.
16. *Кульбовский И. К.* Образование центров кристаллизации в расплаве промышленного чугуна. / И. К. Кульбовский, А. Н. Поддубный, Р. А. Богданов // Литейное производство. – 2008, № 6. – С. 11–14.
17. *Гольдштейн Я. Е.* Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. / Я. Е. Гольдштейн, В. Г. Мизин. – М.: Металлургия, 1986. – 272 с.
18. *Неймарк В. Е.* Модифицированный стальной слиток. – М.: Металлургия, 1977. – 200 с.
19. *Троцан А. І.* Визначення оптимальних вихідних розміру і маси часток модифікатору методом скінчених різностей / А. І. Троцан, В.В. Каверинський, І.Л. Бродецький // Металознавство та обробка металів. – 2011. – № 2. – С. 54–57.
20. *Дмитришина Я. Ю.* Анализ кинетики роста и прогнозирование размеров кристаллов первичного кремния в заэвтектических силуминах // Процессы литья. – 2013. – № 2. – С. 24–31.
21. *Троцан А. І.* Оценка числа дополнительных центров кристаллизации для получения заданной степени дисперсности структуры / А. І. Троцан, В. В. Каверинський, І. Л. Бродецький // Строительство, материаловедение, машиностроение. Сб. научн. трудов. – Днепропетровск. – ПГАСА, 2011. – Вып. 62. – С. 690–693.
22. *Троцан А. І.* Теория и практика микролегирования с учётом межкристаллитной внутренней адсорбции / А. И. Троцан, И. Л. Бродецкий, А. И. Иценко. – К.: КИМ – 2009. – 272 с.
23. *Бродецкий И. Л.* О природе межзеренного излома и влиянии ниобия в сталях, упрочнённых карбонитридообразующими элементами / А. И. Троцан, Б. Ф. Белов, Ф. С. Крейденко // Строительство, материаловедение, машиностроение. Сб. науч. трудов. – Вып. 53. – Днепропетровск, ПГАСА. – 2010. – С. 24–28.
24. *Позняк Л. А.* Упрочняющее и охрупчивающее действия малых добавок тугоплавких элементов в низкоуглеродистой стали / Л. А. Позняк, А. И. Троцан, И. Л. Бродецкий, А. И. Иценко // Металл и литье Украины. – 2001. – № 1–2. – С. 12–16.