

УДК 669-1

DOI: 10.15372/KhUR20160210

## Нанодисперсное модицирование стали 110Г13Л

В. А. ПОЛУБОЯРОВ<sup>1</sup>, Н. З. ЛЯХОВ<sup>1</sup>, З. А. КОРОТАЕВА<sup>1</sup>, А. А. ЖДАНОК<sup>1</sup>, В. А. КУЗНЕЦОВ<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,  
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: sanych@solid.nsc.ru

<sup>2</sup>ООО “Сибэлектротерм”,  
ул. Петухова, 51, Новосибирск 630088 (Россия)

### Аннотация

Проведено внутриформенное модицирование стали 110Г13Л различными дисперсными модификаторами, содержащими в качестве активной фазы карбиды бора, вольфрама, титана, ферротитан, углерод. Для улучшения смачиваемости модификаторы предварительно обрабатывали с порошком меди в планетарной центробежной мельнице АГО-3. Обнаружено, что микроструктура полученных образцов стали состоит из аустенита и карбидов, выделившихся внутри и по границам зерен. Значительное увеличение временного сопротивления разрыву на 14.5, 18.0 и 9.0 % показали образцы стали, отработанные модификаторами, которые содержат карбид бора (концентрация активной фазы 0.056 %), смесь карбидов вольфрама и титана (0.033 %) и карбид титана (0.083 %) соответственно. Кроме того, применение модификаторов, содержащих карбид бора и смесь карбидов вольфрама и титана, способствует равномерному распределению карбидов и значительному уменьшению размера зерна; величина зерна (по ГОСТ 5639) соответствует двум баллам (фактический средний диаметр зерна 0.387–0.694 и 0.338–0.581 мм соответственно). Величина зерна контрольного образца – более трех баллов (фактический средний диаметр зерна 2.325–3.168 мм). В остальных модифицированных образцах стали величина зерна соответствует трем баллам и более.

**Ключевые слова:** величина зерна, временное сопротивление разрыву, дисперсное модицирование, карбиды вольфрама, титана и бора, медь, модификатор, относительное удлинение, СВС, сталь 110Г13Л, ферротитан

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время дисперсное модицирование металлов, сплавов, пластических масс имеет под собой внушительную теоретическую и экспериментальную базу. Однако на пути широкого практического использования лежат многочисленные трудности технологического характера. Как правило, способ их преодоления напрямую зависит от направления модицирования, поэтому каждый раз необходимы трудоемкие эксперименты по оптимизации процессов введения нанопорошков в матрицу, в соответствии с их химической природой [1–4]. Механохимия может существенно облегчить путь к достижению положительного результата.

Современная литература, посвященная влиянию наноразмерных частиц тугоплавких фаз на структуру и механические свойства чугунов [5–11] и сталей [1–3, 10, 12, 13], весьма обширна. Комплексные исследования влияния различных дисперсных модификаторов и условий модицирования на модельных системах (модицирование чугуна в форме) проведены в работах [14–16].

Установлено, что разработанные модификаторы эффективно воздействуют на процессы кристаллизации расплавов: изменяют соотношение фаз (феррит/перлит), вплоть до полной замены ферритной составляющей на перлитную, а также форму, длину и распределение графитовых включений. Обнаружено, что максимальная эффективность модифика-

торов проявляется при концентрации тугоплавких частиц 0,0015–0,05 мас. %.

Предлагаемая технология не требует изменения существующих технологий, рецептура чугуна сохраняется (нарушений требования ГОСТов и ТУ нет). Основная цель модифицирования – существенно изменить кристаллизацию жидкого металла за счет введения огромного количества центров кристаллизации, благодаря чему структура металла в литом состоянии становится мелкокристаллической и существенно более однородной. За счет изменения структуры серьезно улучшаются механические и другие технологические свойства металла (например, коррозионная стойкость).

В данной работе исследовано влияние различных дисперсных модификаторов на свойства стали 110Г13Л при внутриформенном модифицировании.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выплавка стали проводилась в печах ДС6-Н1 по технологии переплава легированных отходов (110Г13Л). Масса металла 5,5 т.

Раскисление стали на выпуске проводили путем подачи на дно разливочного ковша 8 кг специального раскислителя (70 % Al, 20 % Fe, 5 % Ca, остальное – C, Si, Cu) с добавкой 5 кг гранулированного алюминия.

Температура стали на выпуске (в ковше) 1460 °C.

Модифицирование металла проводилось в форме путем закладки модификатора в спе-

циальные реакционные камеры. Масса металла в форме достигала почти 120 кг.

Изготовлено семь опытных форм с реакционными камерами, куда помещались следующие модификаторы в виде порошков:

- 1) углерод/медь = 1 : 1 (200 г);
- 2) карбид бора/медь = 1 : 2 (200 г);
- 3) ферротитан/медь = 1 : 1 (200 г);
- 4) (смесь карбидов вольфрама и титана)/медь = 2 : 5 (140 г);
- 5) карбид титана/медь = 1 : 1 (200 г);
- 6) смесь ферротитана, карбида бора, углерода)/медь = 1 : 4 (300 г);
- 7) медь (100 г), контрольный образец.

Смесь карбидов вольфрама и титана (модификатор № 4) получали методом СВС по методике, описанной в [17]; соотношение карбиды вольфрама/карбид титана в данном модификаторе было равным 75 : 25. Средний размер частиц карбидов вольфрама и титана составляет 30–40 нм, размер частиц остальных модификаторов (активной фазы) находится в пределах 0,1–1 мкм.

Для улучшения смачиваемости расплавом металла модификаторы предварительно обрабатывали в планетарной центробежной мельнице АГО-3 в течение 1 мин [18].

После приработки стопора первыми были залиты все семь опытных форм. Заливка протекала спокойно, без пироэффектов. Во всех опытных формах предусмотрены и залиты по две приливные пробы типа “топорик” для определения механических свойств и микроструктуры.

ТАБЛИЦА 1

Состав, количество модификаторов и свойства образцов стали

Номер образца	Модификаторы	Характеристики стали			
		Состав	Содержание активной фазы, %	$\sigma_b$ , Н/мм <sup>2</sup> (увеличение, %)	
1	Углерод/медь = 1 : 1	0.083	580 (5.5)	10	13
2	Карбид бора/медь = 1 : 2	0.056	630 (14.5)	8	9
3	Ферротитан/медь = 1 : 1	0.083	590 (7.3)	12	7
4	(Смесь карбидов вольфрама и титана)/медь = 2:5	0.033	650 (18.0)	14	10
5	Карбид титана/медь = 1 : 1	0.083	600 (9.0)	10	12
6	(Смесь ферротитана, карбида бора, углерода)/медь = 1 : 4	0.050	570 (3.6)	8	16
7	Медь	0	550	10	16

Примечание.  $\sigma_b$  – временное сопротивление разрыву;  $\delta$  – относительное удлинение,  $\Psi$  – относительное сужение.

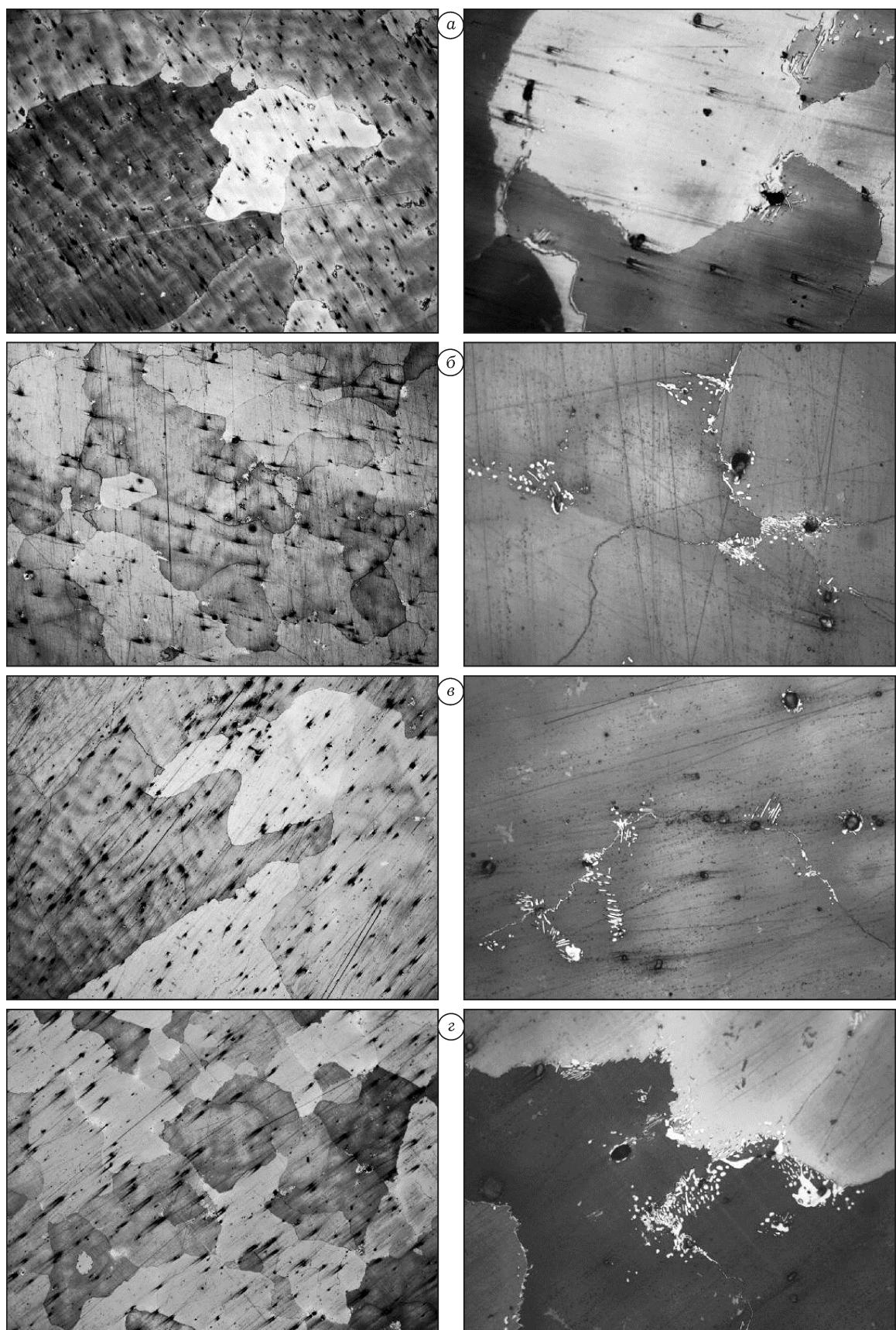


Рис. 1. Микроструктура образцов стали 110Г13Л (травление 4 % спиртовым раствором  $\text{HNO}_3$ ): а–г – образцы № 1–4 соответственно.

Кроме того, от каждой литниковой системы формы вырезаны реакционные камеры для определения полноты срабатывания модификатора.

Исследования микроструктуры образцов из стали 110Г13Л проведены Отделом металловедения и термической обработки технического управления (ОАО “ЕВРАЗ ЗСМК”).

Травление образцов проводили 4 % спиртовым раствором  $\text{HNO}_3$ .

Нумерация образцов сталей (№ 1–7) соответствует нумерации образцов модификаторов (№ 1–7).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Готовая сталь имела следующий состав, мас. %: С 1.30, Si 0.62, Mn 12.74, S 0.005, P 0.029, Cr 0.13, Ni 0.05, Al 0.018, Cu 0.09.

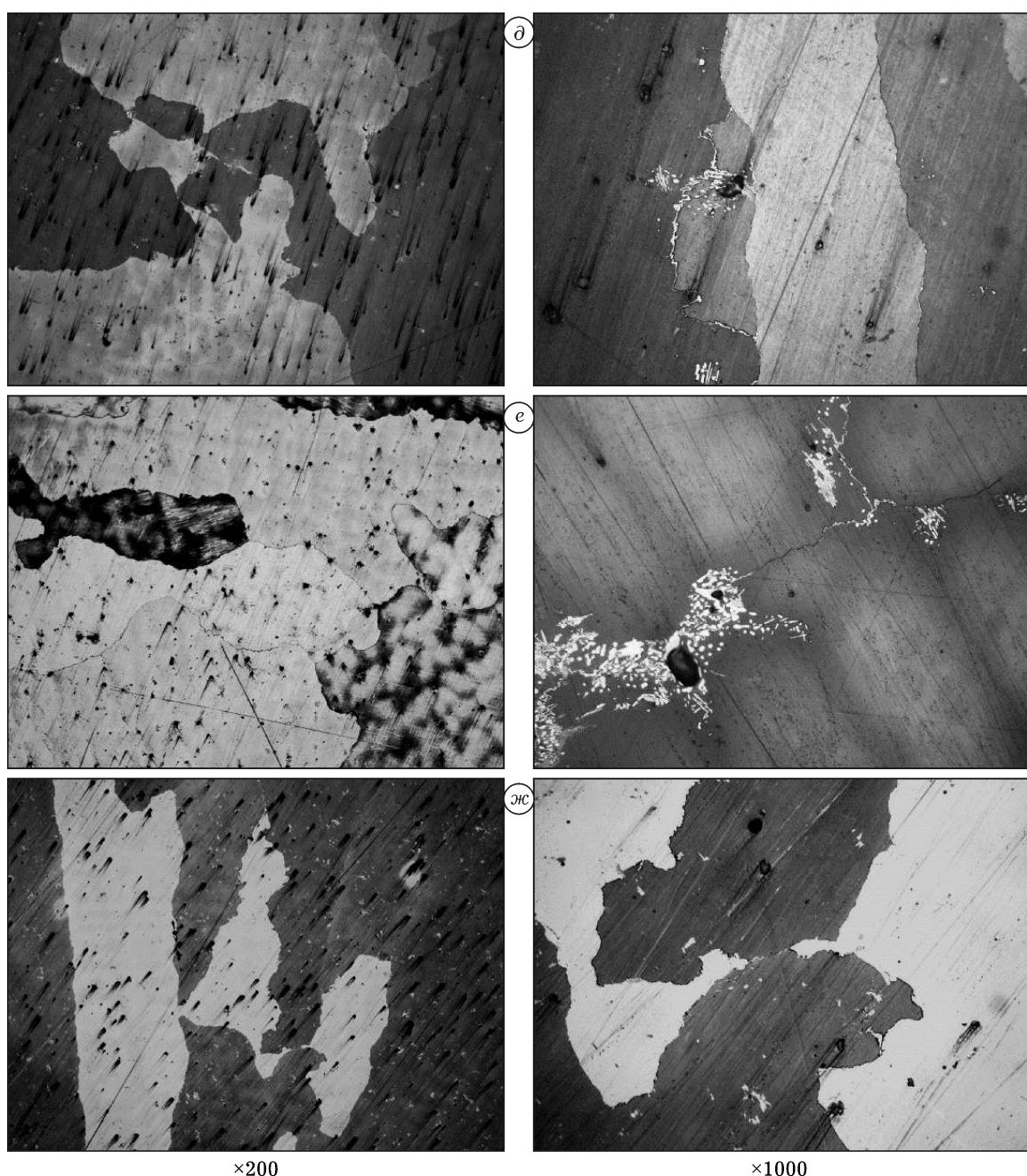


Рис. 1. Микроструктура образцов стали 110Г13Л (травление 4 % спиртовым раствором  $\text{HNO}_3$ ):  $\partial$ – $\text{ж}$  – образцы № 5–7 соответственно.

## ТАБЛИЦА 2

Влияние дисперсных модификаторов на микроструктуру стали

Номер образца	Величина зерна по ГОСТ 5639, баллы	Фактический средний диаметр зерна, мм	Распределение карбидов
1	>3	1.575–2.406	Мелкие карбиды внутри и по границам зерен аустенита
2	2	0.387–0.694	Отдельные редкие выделения карбидов внутри и по границам зерен аустенита
3	>3	1.506–2.094	Мелкие редкие выделения карбидов внутри и по границам зерен аустенита
4	2	0.338–0.581	Мелкие карбиды внутри и по границам зерен аустенита
5	>3	2.318–3.420	То же
6	>3	2.181–2.362	То же
7	>3	2.325–3.168	Мелкие карбиды внутри зерен аустенита, редко по границам

Состав, количество модификаторов и результаты механических испытаний сталей, обработанных этими модификаторами, приведены в табл. 1.

Значительное увеличение временного сопротивления разрыву демонстрируют образцы стали, обработанные модификаторами № 2, 4 и 5 (на 14.5, 18.0 и 9.0 % соответственно). Кроме того, благодаря применению модификатора № 4 (смесь карбидов вольфрама и титана, концентрация активной фазы 0.033 %) удалось повысить относительное удлинение на 40 %. Свойства сталей, обработанных другими модификаторами, сопоставимы с характеристиками контрольного образца № 7.

Результаты микроструктурных исследований образцов стали приведены на рис. 1 и в табл. 2.

Обнаружено, что микроструктура образцов состоит из аустенита и карбидов, выделившихся внутри и по границам зерен (см. рис. 1).

Оценка величины зерна проводилась согласно ГОСТ 5639 (см. табл. 2). Видно, что в образцах № 2 и 4 величина зерна соответствует двум баллам (фактический средний диаметр зерна равен 0.387–0.694 и 0.338–0.581 мм соответственно), в остальных образцах зерно соответствует трем баллам и более (фактический средний диаметр зерна контрольного образца 2.325–3.168 мм).

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Применение дисперсных модификаторов № 2 (концентрация активной фазы B<sub>4</sub>C 0.056 %)

и № 4 (смесь карбидов вольфрама и титана, концентрация активной фазы 0.033 %) при внутриформенном модифицировании стали 110Г13Л способствует равномерному распределению карбидов, выделившихся внутри и по границам зерен, а также значительному уменьшению размера зерна. В образцах № 2 и 4 величина зерна соответствует двум баллам (фактический средний диаметр зерна 0.387–0.694 и 0.338–0.581 мм соответственно), величина зерна контрольного образца превышает три балла (фактический средний диаметр зерна 2.325–3.168 мм).

Значительное увеличение временного сопротивления разрыву на 14.5, 18.0 и 9.0 % показали образцы стали, отработанные модификаторами № 2 (карбид бора), № 4 (смесь карбидов вольфрама и титана) и № 5 (карбид титана) соответственно. Кроме того, применение модификатора № 4 (смесь карбидов вольфрама и титана, концентрация активной фазы – 0.033 %) позволило увеличить относительное удлинение на 40 %.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

- 1 Комшуков В. П., Черепанов А. Н., Протопопов Е. В. // Изв. вузов. Черная металлургия. 2010. № 8. С. 57–64.
- 2 Предтеченский М. Р., Черепанов А. Н., Тухто О. М., Коваль И. Ю., Алексеев А. В. // Литейщик России. 2010. № 3. С. 28–29.
- 3 Комшуков В. П., Черепанов А. Н., Протопопов Е. В. // Изв. вузов. Черная металлургия. 2008. № 10. С. 21–24.
- 4 Фейлер С. В., Черепанов А. Н., Протопопов Е. В., Калимуллин Р. Ф. // Изв. вузов. Черная металлургия. 2012. № 12. С. 64–65.

- 5 Крушенко Г. Г., Ямских И. С., Бонченков А. А., Мшин А. С. // Металлургия машиностроения. 2002. № 2(9). С. 20–21.
- 6 Пинкин В. Ф., Каренгин А. Г., Осиненко С. А. // Литейное пр-во. 1994. № 3. С. 7.
- 7 Хрычиков В. Е., Калинин В. Т., Кривошеев В. А., Доценко Ю. В., Селиверстов В. Ю. // Литейное пр-во. 2007. № 7. С. 2–5.
- 8 Jian-wei Lia, Mei-ling Chenb, Hong Gaob, Ying-hua Zhaoc // Chinese J. Chem. Phys. 2007. Vol. 20. P. 625–631.
- 9 Влас М. И., Калинин В. Т., Хрычиков В. Е., Кривошеев В. А., Меняйло Е. В., Кондрат А. А. // Системные технологии. 2010. Т. 1 (66). С. 150–162.
- 10 Protopopov E. V., Seleznev Yu. A., Cherepanov A. N., Chinokalov V. Ya., Foigt D. V., Ganzer L. A. // External Fields Processing and Treatment Technology and Preparation of Nanostructure of Metals and Alloys: Book of the Int. Seminar Articles / Ed. by V. Gromov. Novokuznetsk, 2014. P. 190–195.
- 11 Крушенко Г. Г., Воеводина М. А. // Технология металлов. 2015. № 1. С. 26–30.
- 12 Комшуков В. П., Фойтт Д. Б., Черепанов А. Н., Амелин А. В. // Сталь 2009. № 4. С. 65–68.
- 13 Lamei C., Guangxun L., Huaipeng G., Yan L., Cherepanov A. N., Ovcharenko V. E., Drozdov V. O. // 2012 Int. Conf. on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale. 3M-NANO 2012 Conf. Proc. 2012. Р. 385–388.
- 14 Полубояров В. А., Коротаева З. А., Жданок А. А., Кузнецов В. А., Цветков Ю. В., Самохин А. В., Алексеев Н. В., Батаев А. А., Степанова Н. В. // Сб. докл. Пятого междунар. конгресса “Цветные металлы”. 4–6 сентября 2013 г., Красноярск, Россия. С. 490–495.
- 15 Полубояров В. А., Коротаева З. А., Жданок А. А., Кузнецов В. А., Цветков Ю. В., Самохин А. В., Алексеев Н. В., Батаев А. А., Степанова Н. В. // Сб. докл. Пятого междунар. конгресса “Цветные металлы”. 4–6 сентября 2013 г., Красноярск, Россия. С. 486–490.
- 16 Полубояров В. А., Коротаева З. А., Жданок А. А., Кузнецов В. А., Батаев А. А., Степанова Н. В. // Сб. докл. Пятого междунар. конгресса “Цветные металлы”. 4–6 сентября 2013 г., Красноярск, Россия. С. 481–486.
- 17 Полубояров В. А., Жданок А. А., Коротаева З. А., Кузнецов В. А. // Неорган. материалы. 2014. Т. 50, № 5. С. 1–4.
- 18 ЗАО Новосибирский испытательный центр “Новиц” [Электронный ресурс] // Лабораторное оборудование, планетарная мельница АГО-3.  
URL: <http://www.novic-mill.ru/ago3.php>. (Дата обращения: 28.01.2016).