



*The technology of input of rare-earth metals in iron-boron alloy is developed and influence of conditions of input on characteristics of product metal is investigated.*

Н. Ф. НЕВАР, БНТУ

УДК 621.141.25

## РОЛЬ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ ЖЕЛЕЗОБОРИСТЫХ СПЛАВОВ

### Введение

В республике существует большое количество предприятий, выпускающих на реализацию или непосредственно использующих для изготовления своей продукции отливки, которые должны иметь соответствующую твердость, абразивную, гидроабразивную износостойкость, коррозионную устойчивость, а также достаточную механическую прочность и пластичность. Большинству из перечисленных свойств удовлетворяют материалы, которые получены с применением традиционных карбидообразующих элементов. К последним можно отнести такие элементы, как Cr, Ni, V, W, Mo и ряд других реже применяемых элементов, например редкоземельных. Однако необходимо отметить, что использование отмеченных выше компонентов в широких масштабах для промышленных нужд республики достаточно ограничено вследствие значительных затрат на приобретение указанных материалов или ферросплавов на их основе. В данной работе рассматривается проблема создания литых материалов с приведенным выше необходимым комплексом эксплуатационных свойств. Причем для получения литых изделий и деталей предлагается применять более дешевые исходные компоненты, а также использовать необходимые лигатуры, в том числе редкие и редкоземельные, но в меньших количествах. В частности, для обеспечения требуемых эксплуатационных характеристик отливок для машиностроительного комплекса в качестве заменителя таких высоколегированных сплавов, как сплавы типа ИЧХ, можно использовать более дешевые железобористые материалы. В этом случае представляет интерес влияние модифицирующих добавок редкоземельных металлов (последние достаточно широко применяют для получения различного рода литья) на структуру

ру и эксплуатационные характеристики разработанных железобористых сплавов.

### Теоретические аспекты влияния редкоземельных и редких элементов

Согласно имеющимся в настоящее время литературным данным, редкоземельные элементы (РЗМ) используются в литейном производстве и черной металлургии для проведения процессов модифицирования, раскисления, десульфурации и легирования. Известно, что редкоземельные металлы проявляют большое химическое сродство к металлоидам, присутствующим в черных металлах. К числу последних можно отнести такие элементы, как кислород, азот, сера, углерод, фосфор, водород. Взаимодействуя с этими элементами, РЗМ способствуют удалению или перераспределению вредных примесей и оказывают активное положительное влияние на структуру и свойства металлов. Редкоземельные элементы по характеру направления их спинов [1–3] делятся на цериевую (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd) и иттриевую (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) группы. Существенное влияние на свойства этих металлов оказывает их электронное и кристаллическое строение. Общая формула электронного строения изолированных атомов РЗМ имеет вид  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{0-14} 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$ . Если электроны образуют в атоме или молекуле законченную группу, то при объединении их в твердое или жидкое тело создаются зоны, все уровни которых заполнены. Такие вещества при абсолютном нуле обладают свойствами изоляторов, однако это исключается в случае перекрытия отдельных зон. Известно, что для перехода электрона в свободную зону ему необходимо сообщить энергию, равную ширине запретной зоны  $\Delta E_0$ , т. е. разности между наименьшей энергией электрона в свободной зоне и его максимальной энергией в заполненной полосе.

Важными параметрами, определяющими электронное строение сплавов, являются значения электроотрицательности и ионизационных потенциалов элементов. Если сравнить их по указанным параметрам таких редких элементов, как титан, ванадий, хром, то получим следующее.

Характеристика	Ti	V	Cr
Электроотрицательность	1,6	1,9	2,2
Первый ионизационный потенциал $p_1$	6,83	6,74	6,77
Второй ионизационный потенциал $p_2$	13,57	14,2	16,49
Третий ионизационный потенциал $p_3$	28,14	29,7	31,0
Четвертый ионизационный потенциал $p_4$	43,23	48,0	73,0
Пятый ионизационный потенциал $p_5$	99,8	55,2	90,6

Приведенный обзор электронного строения элементов представляет существенный интерес, так как внутренние, даже самые глубокие, электронные оболочки атома оказывают определенное влияние на энергию связи внешних электронов и соответственно на физико-химические свойства элементов и их соединений [5, 6]. Исходя из этого, можно говорить об электронных аналогах – элементах, обладающих одинаковыми электронными оболочками ионов, отвечающих за характеристическое валентное состояние. В отношении некоторых основных характеристик РЗМ можно отметить следующее. Отсутствуют точные данные о температурах плавления и кипения РЗМ. Например, для таких элементов, как иттербий, церий, празеодим и европий приводится температура плавления 800–950 °С, а для самария, ниодима, иттрия и других – свыше 1000–1500 °С. Использование редкоземельных металлов и их соединений в процессах плавления связано с вопросами кристаллизации металлических систем. Преобладающие в настоящее время представления основаны на предположениях о возникновении центров кристаллизации за счет наличия активных инородных примесей. Существуют также идеи о флуктуациях энергии, состава сплава в локальных участках. Однако до настоящего времени отсутствуют четкие теоретические основы и практические приемы эффективного воздействия различного типа модифицирующих добавок на метастабильное состояние жидкой фазы и скорость зарождения центров кристаллизации. В связи с этим исследование влияния РЗМ на структуру и ряд эксплуатационных свойств разработанных железобористых сплавов вызывает большой интерес.

#### Методика проведения эксперимента

Экспериментальные материалы получали путем плавления шихты определенного состава в графитовой печи сопротивления. Объектом исследо-

вания были выбраны низкоуглеродистая сталь и боросодержащие компоненты. Для проведения лабораторных экспериментов в качестве плавильного агрегата использовали высокотемпературную печь типа Таммана. Основными компонентами шихты для проведения экспериментов служили техническое железо, а также отходы низкоуглеродистой стали (Ст. 1 – Ст. 3). В качестве основного легирующего компонента использовали бор, который вводили в виде ферробора, а также карбида бора. В качестве легирующих элементов и раскислителей использовали Al, Mn, Si или ферросплавы на их основе, в качестве модификаторов – иттрий, иттербий, церий, т. е. представители иттриевой и цериевой групп редкоземельных металлов или РЗМ. РЗМ-модификаторы вводили в конце плавки после предварительного раскисления комплексом, включающим алюминий, кремний, марганец. Модификаторы вводили в расплав в количестве 0,1–0,6%. При этом иттрий, иттербий, церий перед введением в расплав упаковывали в алюминиевую фольгу, которая исполняла роль дополнительного раскислителя. Капсулы вводили под зеркало расплавленного металла. Использование такого приема предотвращало как выгорание модификатора при введении его в расплав, так и обеспечивало наиболее полное усвоение навески. Исследовали влияние РЗМ на макро- и микроструктуру, а также на такие свойства, как твердость, ударная вязкость и износостойкость. Данные исследования проводили согласно существующим методикам.

Легирование бором проводили введением боросодержащих составляющих в расплав. Температуру последнего при этом контролировали с помощью платино-платиноиридиевой термопары. Полученный расплав разливали в графитовый кокиль, предварительно подогретый до температуры 300 °С. В результате этого в графитовых кокилях получали образцы размерами 12 × 12 × 60 мм без надреза. В дальнейшем из полученных образцов приготавливали микрошлифы для последующего исследования их микроструктуры, а также определяли показатели твердости, ударной вязкости, износостойкости и литейные свойства расплава.

Для исследования влияния различных видов модификаторов на свойства сплавов их введение осуществляли после расплавления основных компонентов шихты. Как боросодержащие компоненты, так и модификаторы вводили в расплав в порошкообразном или мелкоизмельченном состоянии. Это позволило данным материалам более полно и за сравнительно короткий промежуток времени растворяться в основной массе металла. С целью интенсификации процесса расплав перемешивали.

### Эффект влияния

Исследование влияния модифицирующих компонентов на структуру и свойства сплава показало, что при введении их в приведенных выше количествах отмечаются существенные изменения в структуре и свойствах сплавов с различным содержанием бора. Модифицирование является наиболее универсальным способом улучшения структуры и повышения свойств литого сплава. Для исследования эффекта влияния добавок предполагаемых модификаторов был выбран железобористый сплав с содержанием бора 2,2–2,4%. В качестве модифицирующих компонентов были использованы Y (иттрий), Ce (церий), Yb (иттербий). Данные редкоземельные элементы, согласно [6, 7], оказывают значительное модифицирующее воздействие. Применение этой группы элементов обосновано тем, что они широко используются в литейном производстве и металлургии для раскисления, десульфурации, модифицирования и легирования сплавов различных типов.

РЗМ будучи поверхностно-активными примесями уменьшают величину работы образования зародышей металла, вследствие чего снижается степень переохлаждения. Поверхностная активность РЗМ значительно усиливается в момент кристаллизации в связи с малым коэффициентом распределения в основном растворе и других фазах. При выборе модификаторов второго рода Б. Б. Гуляев [6] рекомендует придерживаться следующих положений: добавки должны иметь низкий коэффициент распределения в основном кристаллизующемся веществе, что вызовет концентрацию добавки вблизи поверхности кристалла. Исходя из предлагаемых методов оценки способности элементов к адсорбции, иттрий, иттербий и церий являются поверхностно-активными добавками.

Следует однако отметить, что отдельные микролегирующие элементы способны оказывать комплексное, а точнее поэтапное воздействие. Начинается оно с раскисления (десульфурации, дезазотизации) сплава, затем его модифицирования

и, наконец, собственно микролегирования. Именно к таким элементам большинство исследователей относят РЗМ. Исходя из результатов работ [6–8], освещающих вопросы количественного влияния РЗМ на структуру и свойства сплавов на основе железа, модифицирование проводили из расчета 0,1–0,6% модификатора от массы садки. Введение большего количества РЗМ приводит к появлению сегрегаций на основе модификатора по границам зерен основного металла, что значительно ухудшает свойства сплава.

### Результаты эксперимента

При проведении экспериментальных плавков редкоземельные элементы вводили в расплав в конце плавки после предварительного тщательного раскисления комплексом лигатур, в состав которых входили алюминий, кремний, марганец. Раскисление проводили непосредственно перед вводом РЗМ для предотвращения взаимодействия последних с кислородом и выгорания. Были проведены исследования по влиянию таких представителей групп РЗМ, как иттриевой (иттрий, иттербий) и цериевой (церий) на эксплуатационные свойства и структуру литого сплава. Кривые, отражающие характер изменения твердости и ударной вязкости сплава от количества РЗМ, показаны на рис. 1, а, б. Как видно из рисунка, твердость возрастает до значений, превышающих 60 HRC. Это обстоятельство можно объяснить специфическими свойствами, которыми обладают данные модификаторы. Одним из них, являющимся наиболее характерным и важным для проводимых исследований, служит поверхностная активность. Данное свойство позволяет вводимым РЗМ эффективно влиять на структуру сплава. За счет низкого коэффициента распределения в основном растворе они, сосредоточиваясь по границам зерен, вызывают их измельчение (рис. 2, а, б, в). Анализируя полученные в результате исследований микроструктуры, можно отметить следующее. Введение в состав сплава РЗМ – модификаторов в количестве 0,2–0,6% приводит к тому, что в структуре железо-

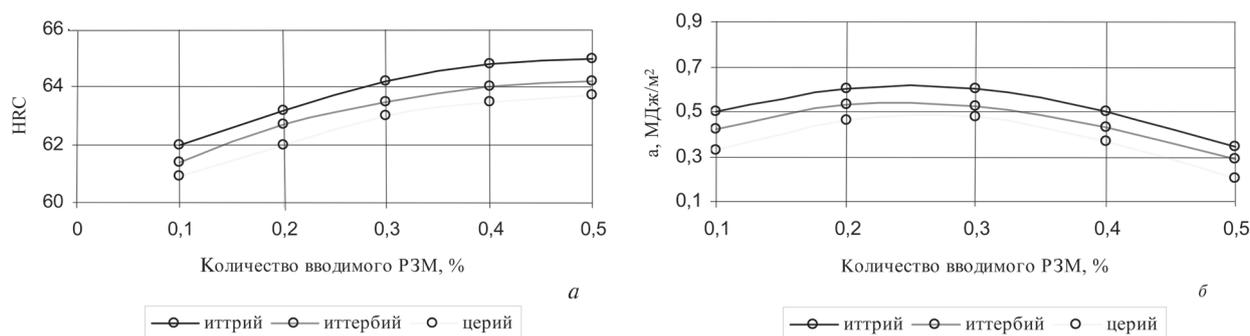


Рис. 1. Влияние количества РЗМ на твердость (а), ударную вязкость (б)

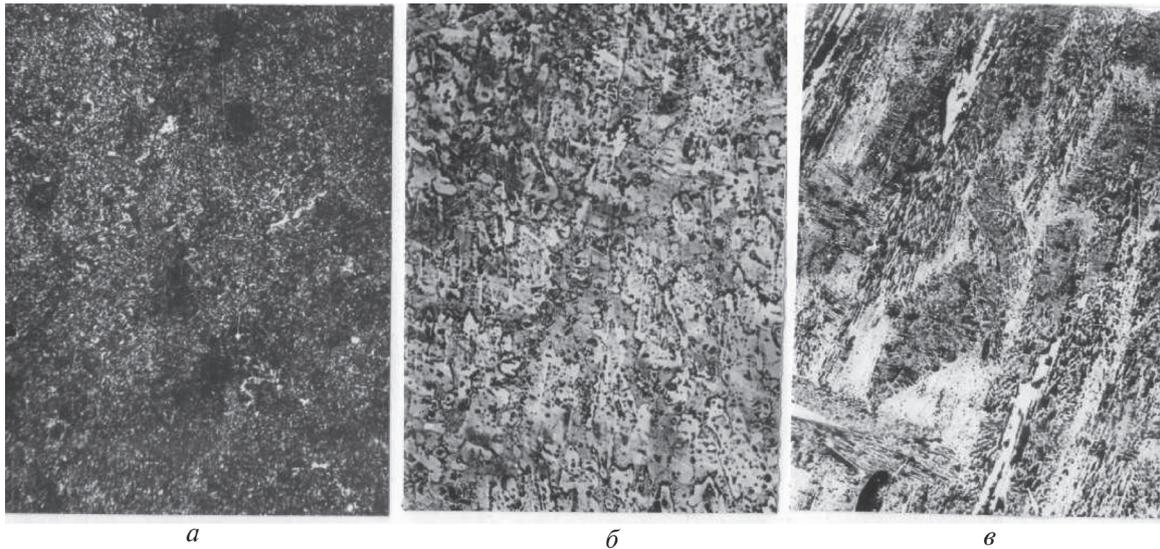


Рис 2. Влияние вводимого РЗМ в качестве модификатора на изменение структуры железобористого сплава: *а* – иттрий; *б* – иттербий; *в* – церий.  $\times 500$

бористого сплава с содержанием бора 2,2–2,4% наблюдается рост эвтектической составляющей. В состав образующейся эвтектики входят такие фазы, как твердый раствор внедрения бора в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -железо, боридные соединения  $Fe_2B$ ,  $FeB$  и фаза цементитного типа  $Fe_3(C, B)$ . Также, очевидно, что данные составляющие способствуют формированию более концентрированного раствора с инвертированным характером структуры повышенной твердости (см. рис. 1, *а*). Установлено, что ударная вязкость достигает максимального уровня при аналогичном количестве вводимого РЗМ (см. рис. 1, *б*). Это может свидетельствовать о том, что точка эвтектического превращения в системе железо – бор – углерод при применении в качестве модификатора РЗМ смещается несколько влево. Такое специфическое влияние элементов этой группы подтверждается и данными, приведенными в работах [9, 10]. Причем наиболее активно в этом плане ведет себя иттриевая группа РЗМ (рис. 2, *а, б*). Влияние этой группы на строение и исследованные свойства, такие, как твердость

и ударная вязкость, объясняется их более сильным модифицирующим действием за счет повышенной поверхностной активности. Этот фактор подтверждается данными, приведенными в работе [11]. Результаты исследования такой характеристики сплава, как износостойкость в условиях сухого трения в контакте с твердосплавным и абразивным контртелами, приведены на рис. 3, 4. Из рисунков видно, что с увеличением количества вводимого модификатора от 0,2 до 0,5% износ при трении в системе металл – металл достигает 1,8–6,4  $kg/m^2$  в зависимости от условий нагружения. При трении в системе металл – абразив величина износа возрастает. Это объясняется более жесткими условиями в зоне контакта. При проведении испытаний в системе металл – абразив отмечается выкрашивание твердых составляющих из матрицы испытываемого сплава, которые поступали в зону контакта. Это, в свою очередь, приводит к возрастанию износа за счет повышения абразивности в зоне трения. Износ при испытаниях в таких условиях составляет 11–52  $kg/m^2$ . Однако проведенные

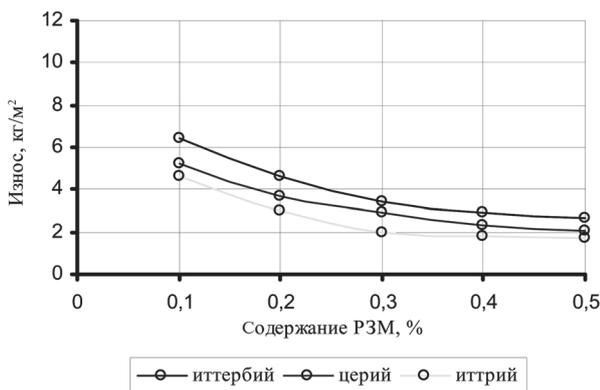


Рис. 3. Износостойкость в системе металл–металл

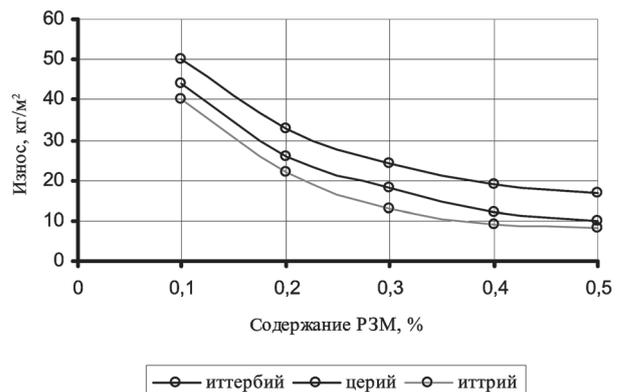


Рис. 4. Износостойкость в системе металл–абразив

испытания показывают, что с применением РЗМ-модификаторов износостойкость возрастает за счет уменьшения доли хрупкого разрушения в зоне контакта. Проведенные исследования позволяют судить о повышении эксплуатационных характеристик исследуемого сплава при введении в его состав в качестве модификаторов РЗМ. Это также подтверждается результатами работы [12].

### Обсуждение результатов

Таким образом, проведенный комплекс исследований позволяет судить о том, что введение в железобористый расплав редкоземельных металлов приводит к изменению его структуры и соответственно свойств. Анализируя полученные результаты, можно отметить, что более активно ведут себя представители иттриевой группы. Это, по всей видимости, связано с активным модифицирующим воздействием за счет более высокой поверхностной активности элементов данной группы по сравнению с цериевой. Следует учитывать и температурный фактор, так как иттриевая группа в основном более тугоплавка.

Исследование структуры показало, что примененные в качестве модификаторов редкоземельные металлы оказывают благоприятное влияние на формирование ее составляющих и характера. При этом формируется матрица инвертированного типа, удовлетворяющая условиям Шарпи, т. е. в полученной структуре эвтектического типа равномерно распределены боридные и борокарбидные включения. Наличие такой структуры приводит к значительному улучшению эксплуатационных характеристик изделий из литого железобористого сплава. Даже в условиях жестких износных испытаний (металл – абразив) износостойкость сплава находится на достаточно высоком уровне. Это происходит вследствие того, что матрица удерживает боридные и борокарбидные включения, не по-

зволяя им выкрашиваться из общей структуры. И в этом случае они не могут быть дополнительными центрами абразивного износа. Исследование эксплуатационных свойств показало, что на основе разрабатываемых сплавов можно создавать гамму материалов с широкой областью применения. Выплавка данных сплавов позволяет значительно снизить затраты на их производство вследствие получаемого технологического эффекта. Технологический эффект заключается в том, что при проведении процесса плавки существует возможность уменьшить потребление электроэнергии за счет снижения температуры плавления вследствие структурного фактора. Как было отмечено выше, при таких содержаниях бора и РЗМ формируется структура по своему составу, близкая к эвтектической. При этом температура плавления данного конгломерата снижается до 1380–1400 °С. Все это приводит к сокращению времени плавки и соответственно к снижению потребления электроэнергии на весь процесс плавки. Плавку железобористого сплава желательнее проводить в индукционных печных агрегатах, что позволяет оптимально использовать их эксплуатационные характеристики и с большей эффективностью – применяемые шихтовые материалы.

### Выводы

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- редкоземельные металлы как модификаторы оказывают достаточно активное влияние на структуру и соответственно свойства литого железобористого сплава;
- определено оптимальное количество модификатора для данного состава сплавов;
- разработана технология введения редкоземельных металлов в железобористый сплав и исследовано влияние условий ввода на характеристики получаемого металла.

### Литература

1. Шнейдер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. М.: Мир, 1965.
2. Савицкий Е. М., Терехова В. Ф., Буров И. В. и др. Сплавы редкоземельных металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
3. Сонгина С. А. Редкие металлы. М.: Metallurgizdat, 1955.
4. Паулинг Л. Природа химической связи. М.: Госхимиздат, 1947.
5. Самсонов Г. В. Роль образования стабильных электронных конфигураций в формировании свойств химических элементов и соединений // Укр. хим. журн. 1965. Т. 31. № 12. С. 1233–1247.
6. Гуляев Б. Б. Синтез сплавов. М.: Машиностроение, 1980.
7. Браун М. П. Микролегирование стали. Киев: Наукова думка, 1982.
8. Завьялов А. С., Сандомирский М. М. Влияние редкоземельных элементов на фазовые превращения в сталях // Новые материалы в машиностроении. М.: Машиностроение, 1964. С. 85.
9. Браун М. П. Metallургия и топливо. Изв. АН СССР. 1959. № 4. С. 60–65.
10. Савицкий Е. М., Терехова В. Ф., Маркова И. А. и др. Metallоведение и термическая обработка металлов. 1982. № 9. С. 42–49.
11. Гольдштейн Я. Е., Мазин В. Г. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. М.: Metallургия, 1986.
12. Невар Н. Ф., Фасевич Ю. Н. Влияние добавок редкоземельных металлов на свойства литого борсодержащего материала // Литье и metallургия. 2002. № 3. С. 39–40.