



УДК 669.14.018.252

Поступила 29.01.2014

Ф. И. РУДНИЦКИЙ, Ю. А. НИКОЛАЙЧИК, А. Н. ЕРМАК, БНТУ

## О ВОЗМОЖНОСТИ ИЗБИРАТЕЛЬНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ

*Установлено, что, несмотря на наличие в составе быстрорежущей стали P6M5 вольфрама, при дополнительном введении этого элемента в количестве 0,1–0,6% проявляется избирательный модифицирующий эффект.*

*It is established that in spite of presence of tungsten in composition of high-speed steel P6M5 at additional introduction of this element in volume of 0,1-0,6% the selective modifying effect becomes apparent.*

Под модифицированием в широком смысле понимают любое воздействие на кристаллизующийся расплав, приводящее к изменению условий кристаллизации и, следовательно, конечной структуры сплава. К таким воздействиям можно отнести введение малых добавок химических элементов (соединений), влияющих на процесс кристаллизации; воздействие на расплав ультразвуком или вибрацией; ускоренное охлаждение расплава; воздействие на кристаллизующийся расплав постоянного и переменного магнитного поля; пропускание через расплав электрического тока (переменного, импульсного, в виде электрического разряда) и др. Однако чаще всего, несмотря на большое разнообразие методов воздействия на расплав, под модифицированием понимают введение в расплав особых добавок – модификаторов. Это связано с тем, что остальные методы слишком сложны в организации в производственных условиях, а потому ограничены в применении. В связи с этим далее речь будет идти о модифицировании как методе воздействия на процесс кристаллизации введением в расплав специальных добавок.

Модифицирование направлено на решение ряда задач:

- измельчение макрозерна;
- измельчение микрозерна (дендритных ячеек);
- измельчение фазовых составляющих эвтектик, перитектик, хрупких и легкоплавких фаз (с изменением их состава путем введения присадок, образующих с этими фазами химические соединения);
- измельчение и глобулизация неметаллических включений (карбидов, оксидов, сульфидов и пр.).

Иногда к модифицированию относят также процессы рафинирования и микролегирования, поскольку наряду с воздействием на структуру малые добавки многих элементов снижают содержание газов, вредных примесей (десульфурация и дефосфорация стали), играют роль раскислителей, изменяют механические, технологические и другие свойства сплавов.

Модификаторы по механизму их воздействия на кристаллизующийся сплав обычно разделяют на модификаторы I и II рода.

Модификаторами I рода, называемыми также инокуляторами, являются вещества, введение которых в расплав приводит к образованию дисперсных частиц, пригодных для гетерогенного зародышеобразования. При этом уменьшается работа образования зародыша твердой фазы и, следовательно, процесс становится энергетически более выгодным, чем в случае гомогенного зародышеобразования. Интервал метастабильности сплава уменьшается, число устойчивых, способных к росту зародышей твердой фазы, формирующихся в объеме расплава в единицу времени, увеличивается, ускоряется процесс кристаллизации. В результате измельчается первичная структура сплава.

Рекомендации по выбору добавок с наибольшей модифицирующей способностью:

- следует использовать тугоплавкие, нерастворимые в данном сплаве вещества, образующие самостоятельную фазу;
- частицы твердой фазы должны в максимальной степени подчиняться принципу структурного и размерного соответствия;
- как модификаторы I рода наиболее активны дисперсные частицы с развитой поверхностью

и сопоставимые по размерам с кластерами (~1–10 нм).

- наибольшей активностью обладают частицы устойчивых химических соединений эндогенного происхождения, т. е. образовавшиеся в расплаве при взаимодействии добавки с компонентом или основой сплава;

- частицы должны обладать металлическими свойствами.

В качестве таких частиц чаще всего выступают оксиды и нитриды, реже карбиды и бориды.

Важным приложением модифицирования I рода является использование в качестве модификатора частиц того же компонента (фазы) сплава, изменение структуры которого является целью модифицирования. В [1] обстоятельно изучен процесс гетерогенного зародышеобразования на обломках кристаллитов этой же фазы, образовавшихся при отрыве от стенки литейной формы или разрушении конвективными потоками (ультразвуком, вибрацией), ранее выпавших из расплава, первичных кристаллитов. Как показывают авторы, зарождение кристаллов в таких условиях происходит при минимальных затратах энергии, что означает теоретически значительно большую эффективность таких добавок по сравнению с добавками инородных элементов. Отчасти на этом принципе основан метод суспензионного литья, который заключается во введении в расплав порошка, обычно того же металла в количестве до 10% от массы расплава. При этом частицы порошка действуют не только как центры кристаллизации (подложки), но и как «микророзащитники».

Модификаторами II рода называют примеси, неограниченно (или практически неограниченно) растворимые в жидкой фазе и малорастворимые (до 0,01–0,1%) в твердой фазе. При затвердевании сплава такие примеси чаще всего вытесняются на поверхность растущих кристаллов. При этом возможны два случая дальнейшего воздействия модификатора на процесс кристаллизации. В первом случае модификатор не изменяет поверхностные свойства расплава и кристаллизующейся фазы, влияние его сводится к концентрационному торможению роста кристаллита из-за скопления атомов примеси у его границы с жидкостью и затрудненной диффузии атомов из жидкости к поверхности кристаллита. Во втором случае примесь изменяет поверхностное натяжение (уменьшает его) на границе расплав–кристаллит и, избирательно адсорбируясь на поверхности растущего кристаллита, прекращает его рост. Уменьшение поверхностного натяжения, как известно, приводит к уменьшению критического размера зародыша. В резуль-

тате большее число зародышей, возникающих в расплаве, становятся способными к устойчивому росту и структура сплава измельчается.

Добавки этого типа называют поверхностно-активными, поскольку они изменяют энергетические характеристики процессов, протекающих на границе (поверхности) раздела расплав – кристаллит.

Рекомендуется выбирать добавки для использования в качестве модификаторов II рода, основываясь на следующих положениях:

- добавка должна иметь низкий коэффициент распределения в кристаллизующемся веществе;

- растворимость добавки в твердой фазе должна быть как можно меньше – в пределах 0,01–0,1 ат.%;

- добавка должна образовывать с основой сплава эвтектику при температуре, близкой к температуре плавления основы сплава;

- добавка должна обладать высокой вязкостной активностью;

- добавка должна быть способна к образованию тугоплавких нерастворимых соединений с компонентами сплава, которые отвечали бы принципу структурного и размерного соответствия;

- добавка должна повышать поверхностную энергию жидкой фазы и уменьшать ее на границе твердой и жидкой фаз.

В то же время в [2] приведена ссылка на работу, автор которой считает, что добавки, используемые в качестве модификаторов II рода, должны быть весьма малорастворимы в той жидкой фазе, из которой они адсорбируются. Того же мнения придерживаются авторы [3].

Большинство авторов, помимо модификаторов, предназначенных для воздействия на структуру основы сплава, большое внимание уделяют модификаторам, которые предназначены для изменения формы включений (оксидов, сульфидов и др.), выделяющихся в виде образований неправильной формы и сильно снижающих механические свойства сплавов. Примеси-модификаторы указанного типа, взаимодействуя с выпадающими из расплава включениями, препятствуют образованию включений игольчатой и пластинчатой формы, придавая им округлую форму. Такое же воздействие модификаторы II рода могут оказывать и на основные фазы сплава.

По данным авторов [4], воздействие поверхностно-активных элементов не сводится только к адсорбции на гранях растущего кристалла и торможению его роста, но предотвращает коагуляцию уже образовавшихся мелких кристаллитов в крупные конгломераты.

В [5] указывается, что для проявления модифицирующего эффекта модификаторов II рода до-

статочного мономолекулярного (или моноатомного) адсорбционного слоя.

Автор [2] обращает внимание на то, что адсорбционный слой не обязательно должен быть сплошным. Примесные атомы могут занимать лишь определенные позиции на гранях (ребрах) растущего кристалла, а эффект модифицирования все равно проявится. Этим, возможно, и объясняется способность поверхностно-активных элементов к изменению формы включений различных фаз. Как известно из теории кристаллизации металлов, кристаллы растут в разных направлениях с различной скоростью, чем и обусловлено отсутствие в быстрозатвердевших металлах и сплавах кристаллов правильной огранки. Кристаллы растут преимущественно по направлениям, совпада-

ющим с направлением наиболее интенсивного отвода теплоты, в сторону, противоположную тепловому потоку. Этим направлениям соответствуют кристаллографические направления плотнейшей упаковки атомов в ячейке кристалла. Поэтому ребра кристаллов растут быстрее граней и в твердом состоянии формируется дендритная структура. Атомы же поверхностно-активного элемента, адсорбируясь на поверхности зародыша, предотвращают его преимущественный рост в отдельных направлениях.

Применение комплексных модификаторов обусловлено несколькими причинами:

- Совместное действие двух и более модификаторов усиливает эффект, получаемый при использовании одиночного модификатора. Это свя-

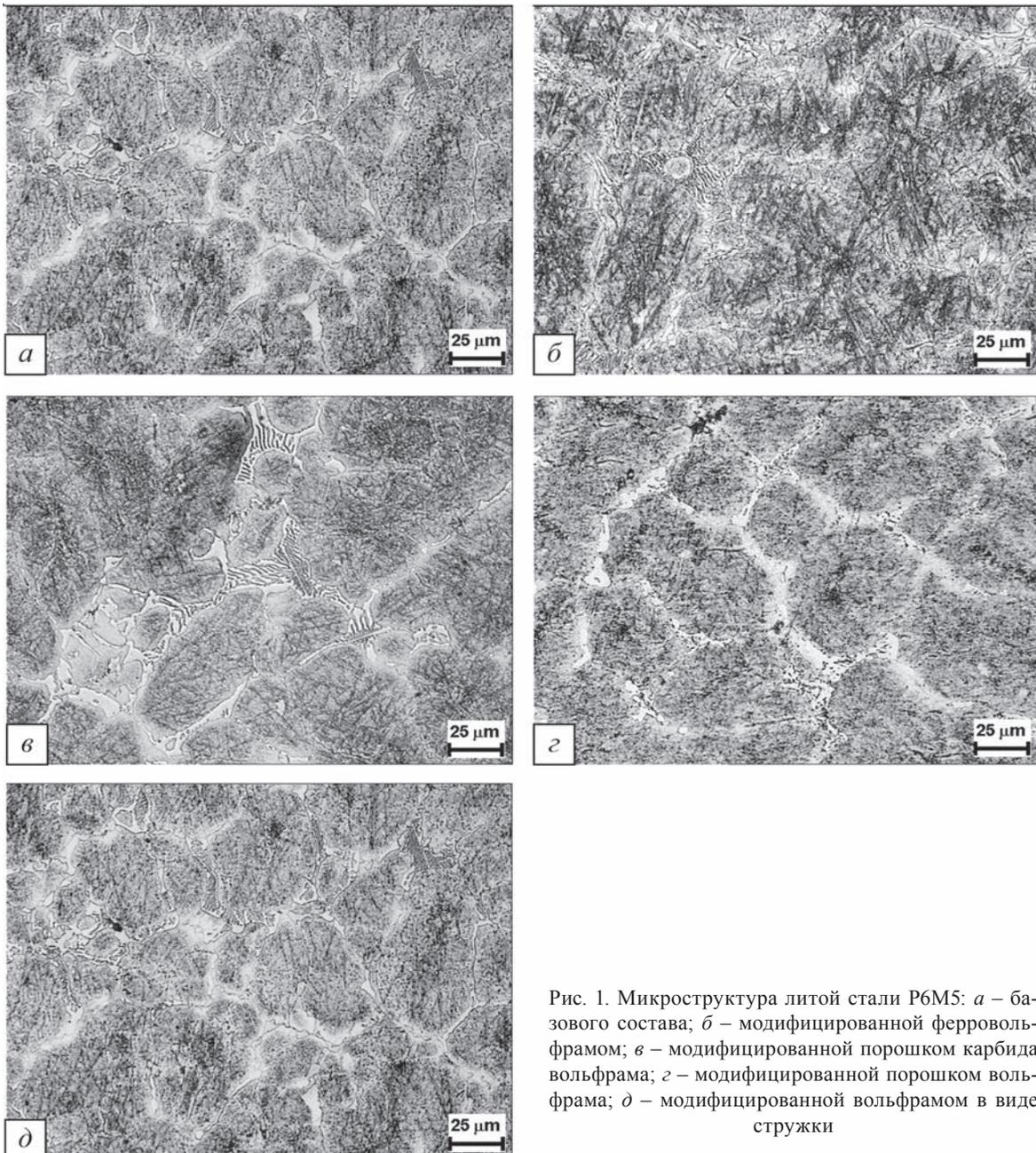


Рис. 1. Микроструктура литой стали Р6М5: *а* – базового состава; *б* – модифицированной ферровольфрамом; *в* – модифицированной порошком карбида вольфрама; *г* – модифицированной порошком вольфрама; *д* – модифицированной вольфрамом в виде стружки

Таблица 1. Структурная характеристика экспериментальных сталей

Сталь	Плавка	Размер зерна, мкм	Размер карбидов МС, мкм	Количество карбидов МС	Морфология эвтектики	Карбидная сетка	Общее количество карбидной фазы	Количество δ-эвтектоида
P6M5	0	65,87	2,53	1	ст>>ск>>вн	Разорванная	1	1
FeW(0,1)	1/1	51,55		>0	ст	Более разорванная, карбиды тоньше, чем у 0	<0	–
FeW(0,3)	1/2	55,22		= 1/1	ст>ск>вр	Более сплошная, карбиды грубее, чем у 1/1	>1/1	<0
FeW(0,6)	1/3	50,30		>1/1 самые грубые	ст>вр>ск	Сплошная, грубые сетка и карбиды	>1/2	Очень мало
WC(0,1)	2/1	59,73	3,27	>0	ст	Более разорванная, карбиды тоньше, чем у 0	<0	<0
WC(0,3)	2/2	44,27	2,61	>>2/1	ст>>ск>0	Более сплошная, карбиды грубее, чем у 2/1	>2/1	–
WC(0,6)	2/3	59,97	4,11	>0, <2/1	ск>ст	Почти сплошная, грубые сетка и карбиды	>2/2	<0
Wп(0,3)	3/2	44,86		<0	ст=ск	Более разорванная, карбиды тоньше, чем у 0		<0
Wп(0,6)	3/3	46,22		<0	ск>ст	Еще мельче структура, чем у 3/2	<3/2	<<0
Wс(0,1)	4/1	36,70		>0	ст	Более разорванная, карбиды тоньше, чем у 0		<<0
Wс(0,3)	4/2	31,98		>4/1	ст>ск	Самая тонкая структура	4/1 = 4/2	–
Wс(0,6)	4/3	49,51		>4/2	ск>ст>вр	Более грубая, чем у 4/1 и 4/2	>4/1 и 4/2	<0

Примечания. 1. ст – стержневая; ск – скелетная; вн – ванадиевая; вр – веерная. 2. Свойства немодифицированной литой стали P6M5 базового состава условно приняты за единицу.

зано с отмеченным выше зарождением центров кристаллизации на нерастворимых примесях в слое жидкой фазы, обусловленным введением растворимой примеси (особенно поверхностно-активной).

- При использовании комплексного модификатора создается возможность минимизировать содержание каждого из его компонентов, что облегчает выполнение условий, ограничивающих содержание в сплаве примесей.

- Сочетание модифицирования с физическими воздействиями усиливает эффект от действия модификаторов и создает условия для получения особо мелких и специальных структур.

Следует отметить, что модификаторы как I, так и II рода можно эффективно использовать для измельчения структуры отдельных фазовых составляющих сплава (так называемое избирательное модифицирование). Объясняется это тем, что наибольшей модифицирующей активностью частицы модификаторов обладают по отношению к определенным фазовым составляющим сплава. Это дает возможность управлять структурой фазовых составляющих сплава отдельно и практически независимо [6].

В данной работе из ряда технологических приемов, позволяющих управлять процессом формирования структуры литой быстрорежущей стали P6M5, выбрано модифицирование как один из наиболее эффективных и рациональных способов воз-

действия на условия кристаллизации стали. Поскольку в работах ряда авторов имеются сведения об использовании в качестве модификатора вольфрама, именно этот элемент выбран в качестве объекта исследования. В литературе отмечается избирательный эффект влияния вольфрама, прежде всего на эвтектическую составляющую [7], что вполне объяснимо с учетом специфических свойств этого элемента (высокая температура плавления, склонность к карбидообразованию и др.). Вместе с тем, следует отметить, что в литературе встречаются работы исследователей, не обнаруживших модифицирующего влияния вольфрама [8], что объясняется, вероятно, различием в условиях проведения эксперимента.

Для того чтобы получить убедительный ответ на вопрос «может ли вольфрам использоваться в качестве самостоятельного модифицирующего элемента или входить в модифицирующие комплексы?», в экспериментах он использовался в чистом виде, в виде ферровольфрама и карбида вольфрама. Чистый вольфрам и карбид вольфрама вводили в расплав в виде порошков и стружки в количестве 0,1, 0,3 и 0,6% от массы расплава, ферровольфрам – для сравнения в виде частиц размером 3–5 мм.

Структурная характеристика экспериментальных сталей приведена в табл. 1, их свойства (после термообработки) – в табл. 2. На рис. 1, 2 показаны микроструктуры исследуемых сталей.

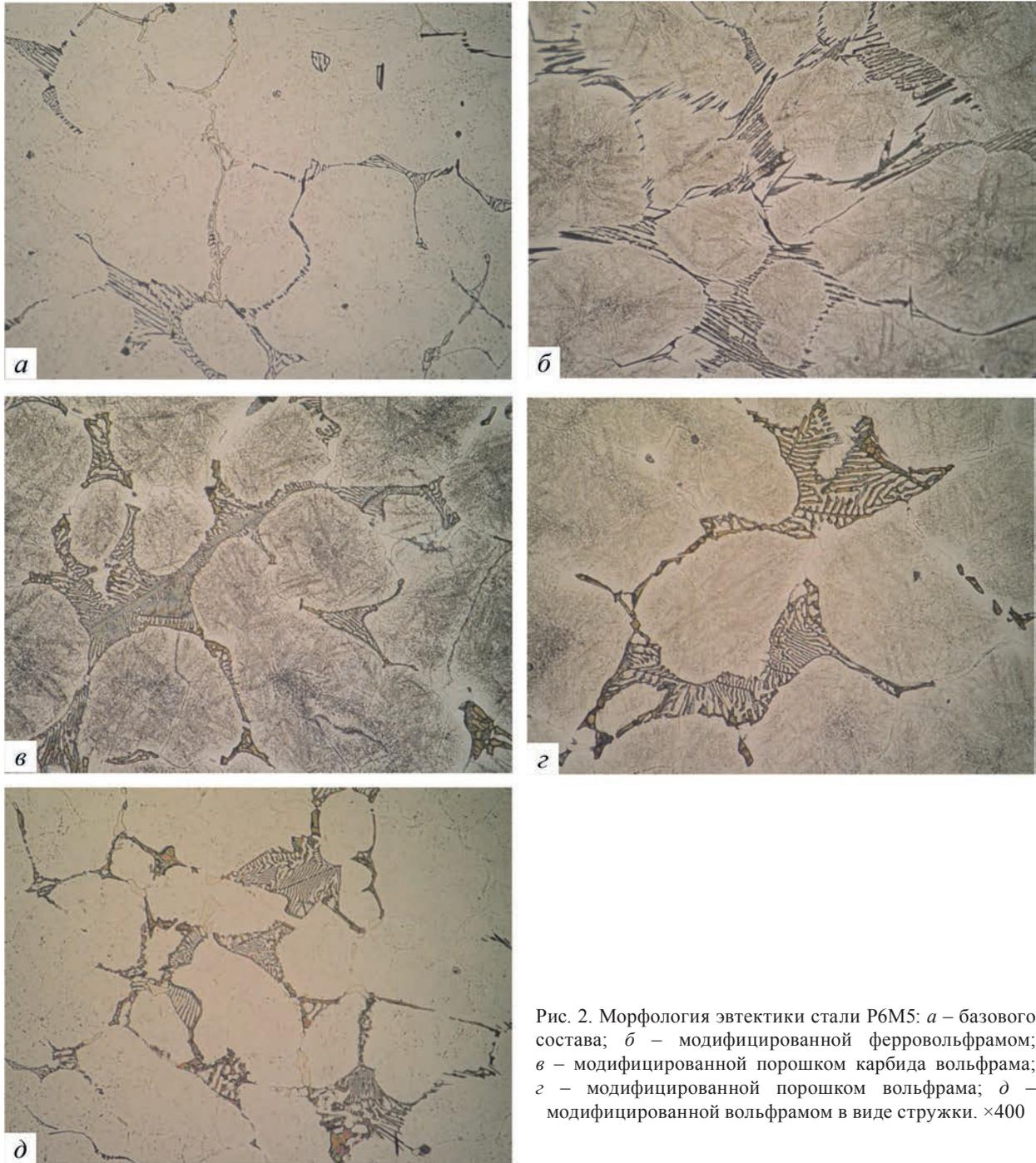


Рис. 2. Морфология эвтектики стали Р6М5: *а* – базового состава; *б* – модифицированной ферровольфрамом; *в* – модифицированной порошком карбида вольфрама; *г* – модифицированной порошком вольфрама; *д* – модифицированной вольфрамом в виде стружки.  $\times 400$

Из табл. 1, 2, рис. 1, 2 видно, что использование вольфрама в качестве модификатора во всех случаях способствует измельчению первичного зерна, уменьшению количества  $\delta$ -эвтектоида, что свидетельствует о более полном протекании перитектической реакции. Наибольшие изменения фиксируются в эвтектической составляющей стали, что подтверждает избирательное действие вольфрама в качестве модификатора. В частности, под его влиянием изменяется характер распределения эвтектики от разорванной до сплошной и морфология эвтектики в связи с изменением состава карбидов. При увеличении количества модификатора сетка

становится более грубой, сплошной, преимущественно скелетного строения, характерного для высоковольфрамовой стали Р18 (рис. 2).

Свойства экспериментальных сталей после полного цикла термообработки<sup>1</sup> приведены в табл. 2, а некоторые свойства деформированной стали для сравнения – в табл. 3.

Результаты испытаний образцов в определенной степени коррелируют с результатами исследования их структуры. Так, ударная вязкость модифицированных сталей возрастает, что вызвано

<sup>1</sup> Закалка от 1210 °С, трехкратный отпуск при 560 °С в течение 1 ч.

Т а б л и ц а 2. Свойства экспериментальных сталей

Сталь	Плавка	Твердость HRC	Теплостойкость <sup>1</sup> HRC	Интенсивность изнашивания <sup>2</sup> , $\times 10^{-7}$	Ударная вязкость, МДж/м <sup>2</sup>
P6M5	0	63,5	60,0	0,84	0,05
FeW(0,1)	1/1	64,5	60,0	0,58	0,090
FeW(0,3)	1/2	64,0	60,5	0,58	0,070
FeW(0,6)	1/3	64,0	60,5	0,52	0,065
WC (0,1)	2/1	64,0	60,0	0,62	0,095
WC (0,3)	2/2	64,0	60,0	0,59	0,105
WC (0,6)	2/3	64,5	60,0	0,53	0,085
Wп (0,3)	3/2	63,0	60,5	0,53	0,070
Wп (0,6)	3/3	63,5	61,0	0,59	0,075
Wc (0,1)	4/1	64,0	60,0	0,51	0,10
Wc (0,3)	4/2	63,5	60,5	0,59	0,11
Wc (0,6)	4/3	64,0	61,0	0,52	0,08

П р и м е ч а н и я. 1. Теплостойкость определяли измерением твердости при комнатной температуре после дополнительного отпуска при 620 °С в течение 4 ч. 2. Износостойкость определяли измерением интенсивности изнашивания при сухом трении образца о стальной диск диаметром 0,05 м и толщиной 0,003 м из стали 65 при нагрузке 100 Н и скорости вращения диска 880 об/мин (2,3 м/с).

положительными изменениями в структуре: измельчением первичного зерна; износостойкость во всех случаях выше по сравнению с немодифицированной сталью; твердость и теплостойкость практически одинаковы. Повышение износостойкости в результате модифицирования вызвано изменениями в составе карбидов и соответственно в строении эвтектики. Модифицирующее действие вольфрама косвенно подтверждается также наличием эффекта «перемодифицирования» при увеличении его количества до 0,6%. Наиболее действенным является введение добавки в виде порошка карбида вольфрама, что объясняется формированием в жидком металле устойчивых групп атомов, близких по строению к высоковольфрамовым карбидам типа  $M_6C$ , являющихся основой эвтектической структурной составляющей литой стали.

Т а б л и ц а 3. Свойства деформированной стали P6M5

Твердость HRC	64,0
Теплостойкость HRC	58,0
Ударная вязкость, МДж/м <sup>2</sup>	0,38
Износ, $10^4$ кг/ч	1,08

В результате проведенных исследований установлено, что, несмотря на наличие в составе быстрорежущей стали P6M5 вольфрама (около 6%), при дополнительном введении этого элемента в небольших количествах 0,1–0,6% проявляется избирательный модифицирующий эффект, заключающийся в увеличении времени протекания перитектической реакции, измельчения первичного зерна, изменения состава эвтектических карбидов и морфологии эвтектики, повышения ударной вязкости и износостойкости стали.

### Литература

1. Оно А. Затвердевание металлов / Пер. с англ. М.: Металлургия, 1980.
2. Крещановский Н. С., Сидоренко М. Ф. Модифицирование стали. М.: Металлургия, 1970.
3. Гольдштейн Я. Е., Мизин В. Г. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. М.: Металлургия, 1986.
4. Леви Л. И., Катенник С. К. Литейные сплавы. М.: Высш. шк., 1967.
5. Нехедзи Ю. А. Стальное литье. М.: Гос. науч.-техн. изд-во лит-ры по черной и цветной металлургии, 1948.
6. Гаврилин И. В. Плавление и кристаллизация металлов и сплавов. Владимир: Владим. гос. ун-т, 2000.
7. Першин П. С. Литой инструмент. М.-Свердловск: Машгиз, 1962.
8. Невзорова З. Д. Модифицирование стали: Литой и наплавленный инструмент. Конструкция и производство // Сб. докл. конф. по литому и наплавленному инструменту. Июль. 1950. М.: Машиностроение, 1951. С. 59–69.