

## ОСОБЕННОСТИ И ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК КРЕМНИЯ НА СВОЙСТВА СТАЛИ

**А.Н. Маковецкий<sup>1</sup>, Д.А. Мирзаев<sup>2</sup>, А.А. Мирзоев<sup>2</sup>, К.Ю. Окишев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> ПАО «Челябинский трубопрокатный завод», г. Челябинск, Россия,

<sup>2</sup> Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Анализируется физическая природа влияния добавок кремния на свойства сталей, используемых для изготовления труб. Экспериментально изучена ударная вязкость при температуре  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  образцов 10 сталей производства ЧТПЗ, отличающихся по содержанию кремния, углерода, серы и азота. Показано, что при содержании кремния 0,02 мас. % ударная вязкость оказывается очень высокой ( $223\text{ Дж/см}^2$ ). Более высокие добавки кремния оказывают упрочняющее действие на сталь, но понижают ударную вязкость. Для выделения действия кремния по отношению к другим легирующим элементам рассмотрены литературные данные о влиянии большой группы легирующих элементов на температуру хладноломкости и предел текучести сталей. Обобщение литературных данных позволило предложить эмпирическое уравнение, связывающее температуру хладноломкости и предел текучести с составом стали. На этой основе удалось показать, что кремний действительно является элементом, который в наибольшей степени увеличивает предел текучести и одновременно усиливает хладноломкость железа. Обсуждены причины данного явления, выдвинута гипотеза, что причина резкого увеличения предела текучести при добавлении кремния связана с сильным отталкиванием атомов кремния и углерода, находящихся в ближнем соседстве.

*Ключевые слова:* ударная вязкость, хладноломкость стали, взаимодействие углерода и кремния.

### Введение

Кремний широко используется в металлургии. Ввиду высокого сродства к кислороду и доступности его вводят в расплавленную сталь как раскислитель [1]. Остаточное содержание кремния в стали не превышает 0,37 мас. %. При концентрации свыше 0,6 % его рассматривают как легирующий элемент. Кремнием легируют стали различного назначения: конструкционные (до 1,5 %), инструментальные (до 1,7 %), пружинно-рессорные (до 2 %), жаростойкие (до 3 %), электротехнические (до 4,5 %) и др. Легированная кремнием сталь обладает более высокими значениями предела упругости, текучести и сопротивления удару, повышенной жаростойкостью, но малым значением остаточной намагниченности [1]. Кремний входит в состав многих трубных сталей (в частности 09Г2С, 17Г1С), которые могут быть дополнительно микролегированы алюминием, ниобием, титаном или ванадием с целью измельчения зерна. В случае сварных труб и сталей типа 10Г2 содержание кремния в шве может дости-

гать 0,6–0,8 %. Поэтому для трубных сталей существенно знать влияние на механические свойства даже малых концентраций кремния. В настоящей работе была поставлена задача исследовать влияние небольших концентраций кремния (от 0,02 до 0,39 мас. %) в сочетании с малыми добавками других легирующих элементов на прочность и ударную вязкость металла труб.

### Методика экспериментов

Для проведения экспериментов были использованы образцы, изготовленные из листового проката, поставленного ЧТПЗ несколькими металлургическими комбинатами. Из листов вырезались темплеты-заготовки, из которых в свою очередь изготавливались образцы для имитации термического цикла сварки на комплексе Gleeble 3800 (образцы размером  $10\times 10\times 55\text{ мм}$ ). Температуры нагрева и скорости охлаждения соответствовали реально имеющим место при сварке швов под слоем флюса продольных швов электросварных труб большого диаметра. Затем образцы

подвергались травлению в 4%-ном спиртовом растворе  $\text{HNO}_3$  для выявления границ имитированной зоны термического влияния, и в пределах этой зоны наносили острый надрез. Испытания ударной вязкости KCV проводились при  $-40^\circ\text{C}$  на образцах по ГОСТ 6996 (чертеж № 11) с использованием копра ИО5003.

### Результаты и их обсуждение

Состав использованных сталей, а также результаты испытаний ударной вязкости ( $\text{KCV}^{-40}$ ) приведены в табл. 1.

Среди результатов, представленных в табл. 1, прежде всего обращает внимание на себя внимание исключительно высокая ударная вязкость  $\text{KCV}^{-40}$  для стали 8 с довольно низким содержанием кремния (0,02 %). Безусловно, нужно учитывать, что она также имеет низкие содержания углерода (0,06 %), серы (0,002 %) и фосфора (0,006 %). Однако приблизительно такие же концентрации этих элементов за исключением кремния имеют стали 6 и 7, но их ударная вязкость в 10 раз ниже, чем для стали 8. Поскольку концентрация углерода в сталях довольно низка, то интересно рассмотреть эффекты при введении кремния в техническое железо.

Одно из первых исследований в этом направлении сделал М.М. Штейнберг [2, 3]. Он изучил механические свойства при растяжении и провел сериальные ударные испытания для большой группы бинарных и комплексно-легированных сплавов на основе железа, содержащего не более 0,01 % С, 0,018 % Р и 0,02 % S. По концентрационному темпу нарастания сопротивления малым пластическим деформациям легирующие элементы можно расположить в последовательности Co, Cr, V, Al, Ni, Mn, Mo, W, Ti, Nb, Si. Показано, что на температуру хладноломкости влияют два фактора: размер  $\alpha$ -зерна и природа легирующего элемента. Кремний оказался элементом, который в наибольшей степени повышает сопротивление малым пластическим деформациям (предел пропорциональности) и температуру хладноломкости. Интересно, что если на основе данных этих работ построить зависимость  $\text{KCV}^{-40}$  от концентрации кремния, то наблюдается резкое уменьшение от 300 до 50 Дж/см<sup>2</sup> вблизи 1,0–1,5 % Si, но не вблизи 0 % Si, как в табл. 1.

А.П. Гуляев [4] приводит данные об изменении твердости и ударной вязкости ото-

жженных двойных сплавов железа при увеличении в них концентрации Si, Mn, Ni, Mo, W, Cr и др. Добавки кремния оказали наиболее сильное воздействие на твердость технического железа по сравнению с остальными элементами. Ударная вязкость KCU в интервале концентраций от 0 до 0,7 % Si не изменялась (260 Дж/см<sup>2</sup>), но при больших концентрациях резко уменьшалась по линейному закону, достигнув при 2 % Si минимального значения около 5 Дж/см<sup>2</sup>, которое слабо понижалось при дальнейшем росте концентрации. Поскольку измерения свойств были проведены при комнатной температуре, то неизменность KCU при низких концентрациях свидетельствует только о том, что порог температурного охрупчивания у сплавов с 0–0,7 % Si лежит значительно ниже комнатной температуры, тогда как для сплава с 1,3 % Si, у которого  $\text{KCU} \approx 130$  Дж/см<sup>2</sup>, он расположен приблизительно при комнатной температуре. Аналогично резкое понижение  $\text{KCU}^{-40}$  сплавов Fe–Si при концентрации, превышающей 1 % Si, обусловлен тем, что у таких сплавов порог охрупчивания расположен выше  $-40^\circ\text{C}$ .

Упрочняющий эффект легирующего элемента обычно связывают с изменением периода кристаллической решетки и вводят параметр размерного несоответствия  $\varepsilon = \frac{1}{a_0} \cdot \frac{da}{dc}$ , где производная отражает темп изменения периода при возрастании концентраций С, выраженной в атомных долях. Для кремния в железе по данным [5]  $\varepsilon = -0,24$ , однако можно указать целый ряд элементов (Al, Mo, W, V, Zn, Cu и др.), которые значительно сильнее, чем кремний, изменяют период решетки  $\alpha$ -Fe, но упрочняют его слабее. Возможно, что упрочнение от кремния обусловлено электронными эффектами [5].

В книге М.Н. Георгиева [6] представлены данные о влиянии концентрации кремния на механические свойства нормализованных сталей, содержащих 0,2 % С и 1,4–1,5 % Mn. Добавление кремния существенно повышало твердость, пределы текучести и прочности, но понижало ударную вязкость. Если на основе сериальных кривых изменения ударной вязкости определить температуру хрупкости  $T_{\text{хр}}$  как температуру 50%-ного изменения от максимального значения ударной вязкости до минимального, то для интервала 0,03–0,8 % Si найдем, что повышение  $T_{\text{хр}}$  составляет  $38^\circ\text{C}$  на 1 % Si.

Таблица 1

№ п/п	Поставщик	Толщина стенки	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Ti	Nb	Al	N	B	KCV <sup>-40</sup> , Дж/см <sup>2</sup>			
																		1	2	3	Ср.
1	1	12	0,09	0,39	1,57	0,012	0,003	0,1	0,06	0,06	0,008	0,052	0,017	0,052	0,02	0,009	0,0005	22	14	11	15,6
2	2	21,6	0,08	0,32	1,50	0,012	0,002	0,15	0,23	0,15	0,01	0	0,016	0,036	0,026	0,003	0,0001	79	46	70	65
3	2	25,8	0,08	0,30	1,51	0,011	0,003	0,15	0,23	0,14	0,01	0,04	0,018	0,034	0,031	0,004	0,0001	14	16	35	21,7
4	3	21,6	0,1	0,36	1,74	0,015	0,001	0,02	0,02	0,03	0,005	0,04	0,023	0,04	0,04	0,003	0,0001	14	15	16	15
5	4	37,4	0,056	0,17	1,72	0,011	0,0007	0,279	0,366	0,022	0,015	0,001	0,014	0,04	0,02	0,005	0,0003	100	50	28	59,3
6	5	37,4	0,05	0,28	1,42	0,007	0,001	0,36	0,45	0,03	0,13	0,007	0,016	0,037	0,039	0,005	0,0003	16	17	17	16,7
7	5	32	0,05	0,29	1,53	0,006	0,001	0,15	0,23	0,04	0,219	0,005	0,018	0,047	0,033	0,007	0,0004	21	17	18	18,7
8	5	25,8	0,06	0,02	1,46	0,006	0,002	0,11	0,17	0,03	0,18	0,006	0,021	0,05	0,04	0,003	0,0001	350	290	28	222,7
9	6	33	0,082	0,24	1,61	0,006	0,0029	0,06	0,124	0,027	0,193	0,0071	0,016	0,065	0,029	0,004	0,0004	17	16	17	16,7
10	1	21,2	0,07	0,29	1,63	0,011	0,002	0,11	0,06	0,08	0,005	0,05	0,028	0,06	0,03	0,006	0,0006	16	36	28	26,7

Ф.Б. Пикеринг [7], используя результаты собственных исследований и данные, взятые из надежных литературных источников, предложил выражения для пределов текучести и температур хладноломкости низкоуглеродистых феррито-перлитных сталей:

$$\sigma_T = 54 + 32,3Mn + 83,2Si + 11Mo + 354\sqrt{N_f} + \frac{17,4}{\sqrt{d}}, \text{ МПа;} \quad (1)$$

$$T_{xp} = -19 + 44Si + 700\sqrt{N_f} + 2,2\Pi - \frac{11,5}{\sqrt{d}}, \text{ }^\circ\text{C,} \quad (2)$$

где концентрация элементов выражена в мас. %,  $N_f$  – концентрация свободного азота;  $\Pi$  – количество перлита, %;  $d$  – средний размер зерна, мкм.

Из выражений (1) и (2) следует, что 1 % Si, введенный в сталь, увеличивает предел текучести на 83,2 МПа, а температуру хладноломкости повышает на 44 °С, и эта цифра неплохо согласуется с результатами работ [3, 6]. Например, согласно [3], для сплава с 0,4 % Si температура хладноломкости при зерне 1 балл составляет –72 °С, а для сплава с 1,88 % Si – уже –3 °С, откуда темп повышения температуры хладноломкости  $\frac{dT}{d(\% Si)} = \frac{-3+72}{1,48} = 48 \text{ }^\circ\text{C}/\% \text{ Si}$ . В таком случае при переходе от стали № 7 к стали № 8, различающихся по составу только содержанием кремния (0,02 и 0,29 %), величина  $T_{xp}$  должна понизиться на  $48 \cdot 0,27 = 13 \text{ }^\circ\text{C}$ . Если использовать известные [6] кривые серийных испытаний ударной вязкости для стали с 0,4 % Si, то сдвиг по температуре на 13 °С должен повысить ударную вязкость на 250 Дж/см<sup>2</sup>. В нашем исследовании эффект повышения составил 200 Дж/см<sup>2</sup>, но этот результат относится к KCV<sup>-40</sup>, а не к KCU. При пересчете на KCU эффект окажется выше. Таким образом, легирование низкоуглеродистых сталей кремнием помимо упрочнения вызывает повышение температуры вязко-хрупкого перехода и понижение ударной вязкости KCV<sup>-40</sup>.

Затронем еще один эффект при введении кремния в сталь. При радиографическом исследовании [8] распределения углерода в сталях, содержащих большое количество кремния (~ 4,4 % Si), было показано, что после отжига или закалки с отпуском углерод концентрируется в основном у границ зерен; он вытесняется атомами кремния из центральных зон кристаллитов к их периферии. Такой же характер воздействия кремния на распределе-

ние малых количеств углерода в  $\alpha$ -железе был установлен Б.А. Мовчаном [9]. Отметим результаты, полученные для стали 10X2MФ. Сточасовой отпуск при 500 °С закаленной стали не привел к выделению карбидов по границам зерен, но аналогичный отпуск в похожей стали, содержащей дополнительно 3 % Si, вызвал энергичное сосредоточение карбидной фазы по границам зерна. Я.Н. Малиночка [10] и К.П. Бунин [8] показали, что в чугунах, содержащих ликвационные неоднородности по кремнию, углерод вытесняется из микрообъемов, богатых кремнием, и концентрируется в микрообъемах обедненных данным элементом. Результаты этих исследований показывают, что добавки кремния стимулируют выделение карбидов по границам зерна и тем самым вызывают охрупчивание. Однако результаты [8] для сталей 12ХМФ и 12Х3МФ свидетельствуют о том, что эффект локализации карбидов на границе исчезает при содержании кремния ниже 0,7–0,8 %.

С позиций термодинамики характер взаимодействия атомов углерода и кремния определяет знак и величина коэффициента активности углерода в тройном растворе Fe–Si–C, обусловленного влиянием кремния [11];  $f_C^{Si} = \frac{\gamma_C^{Si}}{\gamma_C}$ , где  $\gamma_C^{Si}$  – экспериментально определяемый коэффициент активности углерода в легированном кремнием аустените или феррите, а  $\gamma_C$  – коэффициент активности углерода в бинарном растворе Fe–C:

$$\ln \gamma_C^{Si} = 10,35x_{Si}^Y; \quad (3)$$

$$\ln \alpha f_C^{Si} = 14,5x_{Si}^\alpha, \quad (4)$$

где  $x_{Si}^Y$  и  $x_{Si}^\alpha$  – атомные доли кремния в  $\gamma$ - или  $\alpha$ -твердых растворах. Численный коэффициент  $\varepsilon_{Si-C}$  в (3) и (4) представляет собой в простейшем варианте статистической теории величину  $\frac{ZN\varepsilon_{Si-C}}{RT}$ , где  $\varepsilon_{Si-C}$  – усредненная энергия взаимодействия пар атомов Si и C. Положительность  $\varepsilon_{Si-C}$  означает, что как в аустените, так и в феррите атомы кремния и углерода отталкиваются, поэтому согласно теории Даркена [12] растворенные атомы кремния должны уменьшать коэффициент диффузии углерода.

Первопринципное моделирование [13] позволило установить энергии взаимодействия пар атомов Si–C, находящихся на последовательно увеличивающихся расстояниях ( $r_{ij}$ ). Оказалось, что атомы кремния и углерода сильно отталкиваются при расположении

первого в нулевом узле, а второго – в междоузлиях первой и второй координационных сфер. При расположении атома С в третьей сфере отталкивание становится слабым, а для четвертой и последующих сфер проявилось слабое притяжение. Повторный расчет, проведенный нашей компьютерной группой, подтвердил факт интенсивного отталкивания для первых двух координационных сфер. Для остальных сфер наблюдалось слабое притяжение. Как и следовало ожидать, моделирование подтвердило эффект снижения коэффициента диффузии углерода при возрастании содержания кремния. Обнаружение интенсивного отталкивания ближайших атомов кремния и углерода в решетке железа позволяет, с нашей точки зрения, понять причины сильного упрочнения сталей при добавлении кремния. Согласно теории Мотта–Набарро [14] атомы, образующие с железом растворы замещения и изменяющие параметр решетки железа, создают микрополя сдвиговых напряжений, которые суммируются и воздействуют на дислокации. Для их преодоления дислокацией приходится повысить деформирующее напряжение, что и приводит к повышению предела текучести. Однако модель Мотта – Набарро «не работает» применительно к упрочнению железа атомами углерода [14].

В более реалистичной теории Флейшера [14] сопротивление скольжению создают атомы углерода, расположенные в плоскости скольжения, в те моменты, когда через них проходит линиядвигающейся дислокации. Здесь также суммируются поля напряжений отдельных атомов, но эти напряжения более сильные, так как являются близкодествующими, поскольку имеется почти прямой контакт линии дислокации и атомов углерода. При движении дислокации в решетке Fe–Si–C атомы кремния в верхней плоскости скольжения смещаются на вектор Бюргерса относительно неподвижных атомов углерода, расположенных ниже плоскости скольжения. И тогда возникает дополнительная сила отталкивания «кремний – углерод», которая передается дислокации, а макроскопически проявляет себя как увеличение предела текучести при легировании стали кремнием.

Нет полной ясности в эффектах влияния добавок кремния на необратимую и обратимую хрупкость отпущенной стали. Эти два вида хрупкости легированных сталей различаются, прежде всего, температурными ин-

тервалами их проявления: 250–350 °С для необратимой и 480–540 °С для обратимой отпущенной хрупкости. Академик В.Д. Садовский [15] однозначно установил, что из двух наиболее вероятных и часто проявляющихся совместно процессов, вызывающих необратимую хрупкость, – выделение тонких пластинок карбидов в кристаллах мартенсита по границам бывших аустенитных зерен и распад остаточного аустенита – именно первый выступает как основной. В другом исследовании [16] В.Д. Садовский рассмотрел влияние добавок кремния на ударную вязкость хромокремнистых сталей, отпущенных в интервале 200–350 °С. Оказалось, что кремний сдвигает к более высоким температурам положение максимума ударной вязкости и его величину. Положительная роль кремния для достижения высокой ударной вязкости после низкого отпуска подтверждена во многих работах. Однако объяснить этот эффект уменьшением коэффициента диффузии углерода под влиянием добавок кремния нельзя, поскольку другие легирующие элементы, например, Cr, Mn, W и др. уменьшают коэффициент диффузии углерода в большей степени, чем кремний [12]. У авторов статьи возникла мысль о том, что в присутствии кремния возрастает энергия образования карбида  $(\text{Fe}, \text{Si})_3\text{C}$  вследствие отталкивания расположенных рядом атомов углерода и кремния.

Здесь следует отметить получающие значительное распространение стали с бескарбидным бейнитом [17]. Они содержат в качестве легирующих элементов марганец и кремний (или алюминий). В их состав может входить хром и примеси сильных карбидообразователей (Nb, V, Ti и др.), вводимых с целью измельчения зерна аустенита. При увеличении концентраций углерода до 1 мас. % и более, а также марганца происходит снижение температуры начала образования бейнита ( $B_n$ ) и мартенситной точки. Чем ниже  $B_n$ , тем более дисперсными оказываются возникающие пластинки бейнита, причем они разделены столь же дисперсными прослойками аустенита. По мнению Бхадешиа [18], пластинки бейнита зарождаются, имея то же содержание углерода, что и аустенит. Возможно, мы сталкиваемся с проявлением изотермической и атермической ступенями [17, 19] мартенситного превращения в сталях, причем верхняя находится в температурной области, где диффузия углерода становится заметной. Перенос

углерода от  $\alpha$ -фазы в  $\gamma$ -фазу стимулирует рост пластинок изотермического мартенсита, т. е. бейнита. Роль кремния заключается в подавлении карбидных выделений, ограничивающих потоки углерода и являющихся концентраторами напряжений. После охлаждения стали до комнатной температуры сохраняется часть остаточного аустенита, так что ударные испытания при отрицательных температурах проходят в условиях, когда сталь обладает свойствами TRIP-стали, т. е. пластичностью, наведённой превращением. Таким образом, и в случае сталей с бескарбидным бейнитом добавки кремния в значительной мере задерживают или подавляют образование частиц  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

Рассматривая влияние кремния на ударную вязкость сварных швов необходимо отметить работы [20, 21], посвященные ударной вязкости сварных швов. Согласно данным этих работ снижение содержания кремния в стали способствовало выделению карбидов при охлаждении из аустенитной области. Наблюдался рост ударной вязкости за счет исключения образования мартенсито-аустенитной составляющей в бейните.

Для того чтобы понять причину угнетающего воздействия добавок кремния на выделение карбида  $\text{Fe}_3\text{C}$  было выполнено компьютерное моделирование изменения энергии карбида при растворении в нем атомов кремния. Оказалось, что она заметно уменьшается, т. е. снижается термодинамический стимул системы к выделению карбида.

Если закаленные легированные стали подвергнуть высокому отпуску и замедленно охладить, то становится возможным проявление вблизи  $500^\circ\text{C}$  обратной отпускной хрупкости.

К настоящему времени доказано, что отпускная хрупкость этого вида стали вызвана сегрегацией на границах зерна таких примесей как фосфор, сурьма, мышьяк, олово и усилена содержащимися в стали в качестве примесей кремнием и марганцем [22]. Эти результаты были многократно подтверждены, оказалось, что фосфор и другие примеси вызывают охрупчивание не только легированных сталей, но и простых сплавов железа. Применительно к легированным сталям широкое распространение получила модель конкурентной сегрегации атомов фосфора и углерода [22], причем сегрегации фосфора вызывают ослабление, а углерода – повышение межзеренного сцепления. Влияние легирую-

щих элементов на отпускную хрупкость рассматривается в рамках данной модели с позиции их действия на термодинамическую активность углерода или фосфора, способствующего или ослабляющего сегрегации этих элементов на границе зерна и тем самым определяющему итог конкуренции. Считается, что на температуру хладноломкости влияет степень повышения концентрации элементов («+» для фосфора и «-» для углерода) на границе зерна.

Имеются экспериментальные результаты [23], свидетельствующие о том, что кремний, а иногда марганец, содержащиеся в сталях даже в виде остаточных примесных элементов, могут в значительной степени усилить проявление отпускной хрупкости. Такие данные известны для хромомолибденовых, хромоникелевых, никель-молибденовых и др. сталей. Охрупчивающее действие этих элементов может быть столь значительным, что, например, сталь 15X2M, практически не подверженная отпускной хрупкости при содержании кремния менее 0,05 %, ведет себя при наличии 0,4–0,6 % Si как сталь с высокой склонностью к охрупчиванию. Для стали 25XH3MФА к такому же эффекту охрупчивания при ступенчатом охлаждении приводит значительно меньшее увеличение содержания кремния: значения  $\Delta T_{\text{хр}}$  изменяется от  $40\text{--}50^\circ\text{C}$  при 0,02 % Si, до  $90\text{--}100^\circ\text{C}$  при 0,08 % Si [22]. Рост содержания марганца в стали, содержащей 0,25 % Si, от 0,2 до 0,7 повышает  $T_{\text{хр}}$  с темпом  $300^\circ\text{C}$  на 1 % Mn. При снижении содержания кремния охрупчивающее влияние марганца ослабевает. Таким образом, не вызывает сомнения, что при относительно невысоких концентрациях кремния в стали он усиливает адсорбцию фосфора на границах зерна. В то же время радиографические исследования распределения углерода в отожженных высококремнистых сталях показывают, что углерод скапливается вблизи границ зерна, что должно приводить к увеличению концентрации углерода на границе. Эти процессы в определенном смысле антагонистичны. Возможно, существует граничная концентрация  $\sim 1,0\text{--}1,3\%$  Si, превышение которой приводит к изменению характера влияния кремния на температуру вязко-хрупкого перехода. Но в этом направлении нужны экспериментальные исследования.

*Влияние серы.* Вторым важным результатом данного исследования является обнару-

жение высокой ударной вязкости у стали 5, для которой характерна очень низкая концентрация серы (0,0007 %) в сочетании с пониженными содержаниями кремния (0,17 %), ванадием (0,001 %) и титана (0,014 %), хотя концентрация фосфора (0,011 %) находится на среднем для данной серии сплавов уровне.

Известно [22, 25], что сера, подобно фосфору, является элементом который адсорбируется на границах зерна в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазах железа. По данным [24], энергия связи атома серы с границей зерна составляет 0,5 эВ/атом; для атома фосфора эта энергия меньше – 0,3 эВ/атом. Поверхностная энергия границы контакта «сера–сера» близка к 70 мДж/м<sup>2</sup>, «фосфор–фосфор» – около 50 мДж/м<sup>2</sup>, тогда как для железа она составляет 1900 мДж/м<sup>2</sup>. Следовательно, осаждение серы на границе зерен должно создавать эффекты, схожие с эффектами от фосфора.

Большинство промышленных сталей содержат не более 0,04 % S и 0,4–1,5 % Mn. Поскольку родство марганца к сере значительно выше, чем железа, то в сталях образуются не сульфиды железа, а сульфиды марганца. Анализ [24] диаграммы состояния Fe–Mn–S для области с малым содержанием серы показывает, что кристаллизация начинается с выделения  $\delta$ -феррита. Оставшаяся жидкость обогащается серой и марганцем, и при некоторой температуре (примерно 1480–1500 °C) ее фигуративная точка состава попадает на эвтектическую линию  $\delta + \text{MnS}$ , и при дальнейшем охлаждении происходит эвтектическое превращение  $\text{Ж} \rightarrow \delta + \text{MnS}$ . Исследования

показали, что при концентрации марганца 0,4–0,8 % образующийся сульфид содержит кроме марганца и серы 3–5 % железа. Кристаллическая решетка сульфидов марганца и их химический состав в различных сталях практически одинаковы, но механизм образования и внешняя форма – морфология сульфидных включений сильно зависят от состава стали, степени раскисленности и скорости охлаждения при кристаллизации. Различают [24, 25] три морфологических типа сульфидов марганца: I – глобулярные, II – пленочные (эвтектические) и III – огранные. Тип образующихся сульфидов зависит от степени раскисленности стали алюминием.

Данные о свойствах сталей, содержащих 1,5 % Mn и 0,0005–0,006 % P, с различной концентрацией серы приведены в табл. 2. Легко подсчитать, что темп уменьшения ударной вязкости KCU<sup>-40</sup> при возрастании концентрации серы составляет 5600 Дж/см<sup>2</sup> на 1 % S при 0,1 % C; 4600 Дж/см<sup>2</sup> при 0,2 % C и 1428 Дж/см<sup>2</sup> при 0,2 и 0,35 % C. Отсюда также следует, что при уменьшении концентрации углерода воздействие серы усиливается. Поэтому высокую ударную вязкость стали 5 можно объяснить пониженной концентрацией серы и пониженным содержанием кремния и углерода.

*Эффект азота.* Среди сталей табл. 1 следует отметить также сталь 2, для которой ударная вязкость близка к стали 5. По содержанию многих легирующих элементов сталь 2 близка к стали 1, но имеет более низкое содержание азота. По данным Ф.Б. Пикеринга [7],

Таблица 2

Механические свойства сталей 10ГЛ, 20ГЛ и 35ГЛ [23]

S, мас. %	σ <sub>т</sub> , МПа	σ <sub>в</sub> , МПа	КСU, Дж/см <sup>2</sup> , при температуре, °С		
			+20	–20	–40
Сталь 10ГЛ					
0,004	414	518	342	306	282
0,018	380	492	215	173	164
0,040	407	516	142	82	80
Сталь 20ГЛ					
0,003	410	620	231	174	153
0,009	420	613	167	150	135
0,021	527	600	112	70	46
0,035	430	600	77	67	70
Сталь 35ГЛ					
0,004	472	686	134	73	60
0,016	467	681	84	46	37
0,025	460	676	66	40	30

наличие свободного азота повышает температуру хладноломкости на  $700\sqrt{N_f}$  °С, т.е. 0,003 % N (в предположении, что азот не связан в нитриды алюминия, ниобия или титана) повышает  $T_{хр}$  на 38,3 °С. Но даже если остаточное содержание азота в три раза меньше (0,001 %), то порог хладноломкости будет повышен на 22 °С. Эффект азота значителен. Для стали 1 содержащиеся в ней 0,009 % несвязанного азота повысят  $T_{хр}$  на 66,4 °С. Поэтому можно предположить, что повышенная ударная вязкость стали 2 обусловлена низкой концентрацией несвязанного азота.

### Выводы

1. Рассмотрена физическая природа важных для металловедов эффектов, возникающих при легировании сталей кремнием.
2. Эффект сильного упрочнения сталей при введении кремния обусловлен сильным отталкиванием ближайших соседей Si и C, и это отталкивание создает дополнительное сопротивление движению дислокаций в стали.
3. Эффект подавления выделения карбида Fe<sub>3</sub>C при низкотемпературном отпуске мартенсита и образовании бейнита является причиной смещения интервала необратимой отпускной хрупкости в область более высоких температур и формирования бескарбидного бейнита, обладающего повышенной ударной вязкостью.
4. На примере большой группы экспериментальных сталей показано и объяснено реальное отрицательное влияние повышенной концентрации кремния на ударную вязкость нормализованных сталей.

Настоящая работа поддержана грантом Российского научного фонда № 16-19-10252.

### Литература

1. Лахтин, Ю.М. Материаловедение / Ю.М. Лахтин, В.П. Леонтьева. – М.: Машиностроение, 2004. – 528 с.
2. Штейнберг, М.М. Влияние легирующих элементов на порог хладноломкости железа / М.М. Штейнберг // Термическая обработка металлов. – М.; Свердловск: Машигиз, 1952. – С. 188–197.
3. Штейнберг, М.М. Структура и свойства легированного феррита: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / М.М. Штейнберг. – Свердловск: УПИ им. С.М. Кирова, 1959. – 27 с.
4. Гуляев, А.П. Термическая обработка стали / А.П. Гуляев. – М.: Машигиз, 1960. – С. 209–213.
5. Штремель, М.А. Прочность сплавов. Ч. II: Деформация: учеб. для вузов / М.А. Штремель. – М.: МИСиС, 1997. – С. 230–252.
6. Георгиев, М.Н. Вязкость малоуглеродистых сталей / М.Н. Георгиев. – М.: Металлургия, 1973. – С. 109–170.
7. Пикеринг, Ф.Б. Физическое металловедение и разработка сталей: пер. с англ. / Ф.Б. Пикеринг. – М.: Металлургия, 1982. – 184 с.
8. Брук, Б.И. Авторадиографическое исследование металлов, применяемых в судостроении / Б.И. Брук. – Л.: Судостроение, 1966. – 322 с.
9. Мовчан, Б.А. Микроскопическая неоднородность в литых сплавах / Б.А. Мовчан. – Киев: Гостехиздат, 1962.
10. Малиночка, Я.Н. О перераспределении углерода, обусловленном микроликвацией кремния в сталях и чугунах / Я.Н. Малиночка // Известия АН СССР. Металлургия и горное дело. – 1964. – № 3.
11. Могутнов, Б.М. Термодинамика железоуглеродистых сплавов / Б.М. Могутнов, И.А. Томилин, Л.А. Шварцман. – М.: Металлургия, 1972. – 328 с.
12. Криштал, М.А. Механизм диффузии в железных сплавах / М.А. Криштал. – М.: Металлургия, 1972. – 400 с.
13. Diffusion of carbon in BCC Fe in the presence of Si / D. Simonovic et al. // Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 81. – P. 054116. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.054116
14. Мирзаев, Д.А. Основы теории дефектов, прочности и пластичности кристаллов: учеб. пособие / Д.А. Мирзаев, К.Ю. Окишев. – Челябинск: Издат. центр ЮУрГУ, 2013 – 336 с.
15. Соколов, Е.Н. Исследование необратимой отпускной хрупкости конструкционных легированных сталей / Е.Н. Соколов, В.Д. Садовский // Труды института физики металлов. Вып. 18. Влияние состава и структуры на хладноломкость стали. – М.: Изд-во АН СССР, 1956. – С. 3–29.
16. В.Д. Садовский В.Д., Чупракова Н.П. // Труды института металлофизики и металлургии Уральского филиала АН СССР. Вып. 6. – Свердловск, 1945. – С. 3–55.
17. Счастливец, В.М. Структура термически обработанной стали / В.М. Счастливец, Д.А. Мирзаев, И.Л. Яковлева. – М.: Металлургия, 1994. – 288 с.



18. Bhadeshia, H.K.D.H. *Bainite in Steels* / H.K.D.H. Bhadeshia. – 3rd ed. – Maney Publ., 2015. – 590 p.

19. Георгиева, Н.Я. Изотермическое и атермическое мартенситные превращения / Н.Я. Георгиева, И.И. Никитина // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – М., 1972. – № 5. – С. 35.

20. HAZ microstructure and its role in the fracture of microalloyed steel welds / P.L. Harrison et al. // *The Institute of Materials Second Griffith Conference on Micromechanisms of Fracture and their Structural Significance*. – Sheffield, UK, 1995. – P. 13–15.

21. Development of API X100 UOE LinePipe /

Y. Terada, M. Yamashita, T. Hara et al. // *Nippon steel technical report*. – January 1977, No. 72. – P. 47–52; Sept. 1995. – P. 57–68.

22. Утевский, Л.М. Обратимая отпускная хрупкость стали и сплавов железа / Л.М. Утевский, Е.Э. Гликман, Г.С. Карк. – М.: *Металлургия*, 1987. – 222 с.

23. Гликман Е.Э., Грдина Ю.В., Пигузов Ю.В. // *МирТОМ*. – 1967. – № 4. – С. 2–12.

24. Малиночка, Я.Н. Сульфиды в сталях и чугунах / Я.Н. Малиночка, Г.З. Ковальчук. – М.: *Металлургия*, 1988. – 248 с.

25. Лунев, В.В. Сера и фосфор в стали / В.В. Лунев, В.В. Аверин. – М.: *Металлургия*, 1988. – 256 с.

**Маковецкий Александр Николаевич**, канд. техн. наук, начальник Центра исследований и разработок, ПАО «Челябинский трубопрокатный завод», г. Челябинск; Aleksandr.Makovetskiy@chelpipe.ru.

**Мирзаев Джалал Аминулович**, д-р физ.-мат. наук, профессор, кафедра компьютерного моделирования и нанотехнологий, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; mirzaevda@susu.ru.

**Мирзоев Александр Аминулаевич**, д-р физ.-мат. наук, профессор, кафедра компьютерного моделирования и нанотехнологий, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; mirzoevaa@susu.ru.

**Окишев Константин Юрьевич**, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; okishevki@susu.ru.

*Поступила в редакцию 28 июня 2017 г.*

DOI: 10.14529/met170404

## CHARACTERISTICS AND PRINCIPLES OF SILICON EFFECT ON THE PROPERTIES OF STEEL

**A.N. Makovetskiy<sup>1</sup>**, Aleksandr.Makovetskiy@chelpipe.ru,

**D.A. Mirzaev<sup>2</sup>**, mirzaevda@susu.ru,

**A.A. Mirzoev<sup>2</sup>**, mirzoevaa@susu.ru,

**K.Yu. Okishev<sup>2</sup>**, okishevki@susu.ru

<sup>1</sup> PJSC Chelyabinsk Pipe-Rolling Plant, Chelyabinsk, Russian Federation,

<sup>2</sup> South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The physical nature of the influence of silicon dopants on the properties of pipe steels is analyzed. The impact strength at a temperature of –40 °C of samples of 10 steels produced by ChTPZ, differing in the content of silicon, carbon, sulfur and nitrogen was studied experimentally. It is shown that with a silicon content of 0.02 wt. % the impact strength is very high (223 J/cm<sup>2</sup>). Higher silicon additions have a reinforcing effect on steel, but lower the toughness. To distinguish the action of silicon with respect to other alloying elements, literature data on the effect of a large group of

alloying elements on the brittle transition temperature and the yield strength of steels are considered. A generalization of the literature data made it possible to propose an empirical equation relating the brittle transition temperature and the yield strength to the composition of the steel. On this basis, it was possible to show that silicon is indeed an element that increases the yield point to the greatest extent and simultaneously enhances the cold-brittleness of iron. The reasons for this phenomenon are discussed, and a hypothesis is put forward that the reason for the sharp increase in the yield strength when silicon is added is due to strong repulsion of silicon and carbon atoms in the neighborhood.

*Keywords: impact strength, cold brittleness of steel, the interaction of carbon and silicon.*

### References

1. Lakhtin Yu.M., Leont'eva V.P. *Materialovedenie* [Materials Science]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2004. 528 p.
2. Shteynberg M.M. [Effect of Alloying Elements on Ductile-Brittle Transition of Iron]. *Termicheskaya obrabotka metallov* [Heat Treatment of Metals]. Moscow, Sverdlovsk, Mashgiz Publ., 1952, pp. 188–197. (in Russ.)
3. Shteynberg M.M. *Struktura i svoystva legirovannogo ferrita*. Avtoref. dokt. diss. [Structure and Properties of Alloy Ferrite. Abstract of Doct. Diss.]. Sverdlovsk, 1959. 27 p.
4. Gulyaev A.P. *Termicheskaya obrabotka stali* [Heat Treatment of Steel]. Moscow, Mashgiz Publ., 1960, pp. 209–213.
5. Shtremel' M.A. *Prochnost' splavov. Chast' II: Deformation* [Strength of Alloys. Part II. Deformation]. Moscow, MISiS Publ., 1997, pp. 230–252.
6. Georgiev M.N. *Vyazkost' malouglerodistykh staley* [Toughness of Low-Carbon Steels]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1973, pp. 109–170.
7. Pickering F.B. *Physical Metallurgy and the Design of Steels*. Applied Science Publ. Ltd, 1978.
8. Bruk B.I. *Avtoradiograficheskoe issledovanie metallov, primenyaemykh v sudostroenii* [Autoradiographic Study of Metals Used in Shipbuilding]. Leningrad, Sudostroenie Publ., 1966. 322 p.
9. Movchan B.A. *Mikroskopicheskaya neodnorodnost' v litykh splavakh* [Microscopic Inhomogeneity in As-Cast Alloys]. Kiev, Gostekhizdat Publ., 1962.
10. Malinochka Ya.N. [On Redistribution of Carbon Due to Microsegregation of Silicon in Irons and Steels]. *Izvestiya AN SSSR. Metallurgiya i gornoe delo*, 1964, no. 3. (in Russ.)
11. Mogutnov B.M., Tomilin I.A., Shvartsman L.A. *Termodinamika zhelezouglerodistykh splavov* [Thermodynamics of Iron–Carbon Alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1972. 328 p.
12. Krishtal M.A. *Mekhanizm diffuzii v zheleznykh splavakh* [Diffusion Mechanism in Iron Alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1972. 400 p.
13. Simonovic D., Ande C.K., Duff A.I., Syahputra F., Sluiter M.H.F. Diffusion of Carbon in bcc Fe in the Presence of Si. *Physical Review B*, 2010, vol. 81, no. 5, 054116. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.054116
14. Mirzaev D.A., Okishev K.Yu. *Osnovy teorii defektov, prochnosti i plastichnosti kristallov* [Fundamentals of Defect Theory, Strength and Plasticity of Crystals]. Chelyabinsk, SUSU Publ., 2013. 336 p.
15. Sokolov E.N., Sadovskiy V.D. [Study of Tempered Martensite Brittleness of Structural Alloy Steels]. *Trudy Instituta fiziki metallov. Vyp. 18. Vliyanie sostava i struktury na khladnolomkost' stali* [Works of the Institute of Metal Physics. Issue 18. Effect of Composition and Structure on Ductile-Brittle Transition of Steel]. Moscow, AN SSSR Publ., 1956, pp. 3–29. (in Russ.)
16. Sadovskiy V.D., Chuprakova N.P. *Trudy Instituta metallofiziki i metallurgii Ural'skogo filiala AN SSSR. Vyp. 6* [Works of the Institute of Metal Physics and Metallurgy of the Ural Branch of the USSR Academy of Sciences. Issue 6]. Sverdlovsk, 1945, pp. 3–55. (in Russ.)
17. Schastlivtsev V.M., Mirzaev D.A., Yakovleva I.L. *Struktura termicheski obrabotannoy stali* [Structure of Heat Treated Steel]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1994. 288 p.
18. Bhadeshia H.K.D.H. *Bainite in Steels*. Maney Publ., 2015. 590 p.
19. Georgieva I.Ya., Nikitina I.I. Isothermal and Athermal Martensitic Transformations. *Metal Science and Heat Treatment*, 1972, vol. 14, no. 5, pp. 452–458. DOI: 10.1007/BF00649837

20. Harrison P.L., Hart P.H.M. HAZ Microstructure and Its Role in the Fracture of Microalloyed Steel Welds. *The Institute of Materials Second Griffith Conference on Micromechanisms of Fracture and their Structural Significance*. Sheffield, UK, 1995. London, The Institute of Materials Publ., 1995, pp. 13–15.
21. Terada Y., Yamashita M., Hara T., Tamehiro H., Ayukawa N. Development of API X100 UOE Line Pipe. *Nippon Steel Technical Report No. 72, January 1997*, pp. 47–52.
22. Utevskiy L.M., Glikman E.E., Kark G.S. *Obratimaya otpusknaya khrupkost' stali i splavov zheleza* [Temper Brittleness of Steel and Iron Alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987. 222 p.
23. Glikman E.E., Grdina Yu.V., Piguzov Yu.V. Investigation of the nature of reversible temper brittleness of steels by the internal friction method. *Metal Science and Heat Treatment*, 1967, vol. 9, no. 4, pp. 241–248. DOI: 10.1007/BF00652952
24. MalinochkaYa.N., Koval'chuk G.Z. *Sul'fidy v stalyakh i chugunakh* [Sulphides in Irons and Steels]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1988. 248 p.
25. Lunev V.V., Averin V.V. *Sera i fosfor v stali* [Sulfur and Phosphorus in Steel]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1988. 256 p.

*Received 28 June 2017*

---

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Особенности и физические принципы влияния добавок кремния на свойства стали / А.Н. Маковецкий, Д.А. Мирзаев, А.А. Мирзоев, К.Ю. Окишев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2017. – Т. 17, № 4. – С. 38–48. DOI: 10.14529/met170404

### FOR CITATION

Makovetskii A.N., Mirzaev D.A., Mirzoev A.A., Okishev K.Yu. Characteristics and Principles of Silicon Effect on the Properties of Steel. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2017, vol. 17, no. 4, pp. 38–48. (in Russ.) DOI: 10.14529/met170404

---