



*The characteristics of chrome-containing economically-alloyed steels are investigated. Micro-composition and nature of non-metallic impurities of steels with lowered content of manganese are studied. The optimal compositions of alloys for castings are offered.*

А. И. ГАРОСТ, Белорусский государственный технологический университет

УДК 669.187.2:620.17

## ПРИРОДА НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ЭКОНОМНОЛЕГИРОВАННОЙ АУСТЕНИТНОЙ МАРГАНЦОВИСТОЙ СТАЛИ

### Введение

Известно положительное влияние присадок хрома на износостойкость высокомарганцевистой стали в условиях ударно-абразивного износа [1]. Дополнительное легирование хромом отливок типа бронеконусов дробилок увеличивает срок их службы примерно на 30% [2].

Общим для всего многообразия процессов модифицирования является то, что это явление заключается в изменении степени дисперсности и морфологии фазовых составляющих стали в результате введения в его расплав небольших количеств активных добавок. Соответственно фазовым и структурным превращениям существенно изменяются механические, технологические и служебные свойства материала. Нужно отметить, что характеристики стали во многом зависят также от микросостава сплава, связанного с особенностями его производства, условиями выплавки, раскисления, модифицирования и микролегирования [2–4].

При этом под микросоставом понимается не только содержание в стали основных элементов, но и ряда других элементов-примесей, случайно или преднамеренно введенных в расплав в процессе его раскисления, модифицирования или микролегирования, а также состав и морфология образованных ими химических ассоциаций (неметаллических включений и других “вторичных” фаз). Именно микросостав сплава определяет степень его чистоты, часто существенно влияя на характер кристаллизации, состав и строение границ зерен и приграничных зон, вид излома, обрабатываемость резанием, коррозионную стойкость, склонность к хрупкому разрушению, наклепываемость.

Средний уровень газонасыщенности высокомарганцевистой стали в 3–6 раз выше, чем у сталей феррито-перлитных классов: 0,010% [O],

0,020% [N], 15 см<sup>3</sup>/100 г [H]. Повышенное содержание азота и водорода объясняется их более высокой растворимостью в железо-марганцевых сплавах. Азот в сочетании с нитридообразующим элементом, обеспечивающим его выделение из твердого раствора в нитридную фазу, способствует достижению эффективного модифицирующего эффекта [2].

Нитридообразующие добавки являются наиболее эффективными модификаторами высокомарганцевистой стали, создающими в жидком расплаве кристаллические взвеси. В то же время механизм образования нитридов хрома и характер их поведения при термической обработке изучены недостаточно. Раскисление алюминием может обеспечивать одновременное образование в стали нитридов AlN [5], однако температурный интервал образования их в расплаве и твердом металле, характер размещения, форма и размеры включений, особенности изменения при термической обработке и воздействие данных факторов на технологические и служебные свойства материала требуют дальнейшего уточнения.

В стали 110Г13Л классического состава присутствуют в основном нерастворившиеся при заливке карбиды (Fe, Mn)<sub>3</sub>C в виде сфероидизированных вкраплений [6]. Введение 1,30% хрома в такую сталь изменяет тип и распределение включений [1]. Преобладают глобулярные дуплексные безкремнистые оксидные выделения (смешанные оксиды (Mn, Fe)O) в ортосиликате марганца (тефроите 2MnO · SiO<sub>2</sub>), содержащем карбиды титана и хрома, а также включения марганцевой шпинели с карбидами титана и очень мелкие (до 2 мкм) глобулярные выделения железомарганцевой шпинели (Mn, Fe)O · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (координационный полимер с тетраэдро-октаэдрической координацией атомов [Me(II) – MeO<sub>4</sub>, Me(III) – MeO<sub>6</sub>]) с

непостоянным составом по металлическим элементам, содержащие в небольшом количестве карбиды хрома. Такие включения равномерно распределены в металлической матрице, имеют значительно меньшие размеры и способствуют повышению механических и эксплуатационных характеристик высокомарганцевистой стали.

При введении азота (0,028%) в хромсодержащую (1,30%Cr) высокомарганцевистую сталь обнаруживаются [1] прямоугольные включения комплексных карбонитридов титана, хрома и алюминия с повышенным содержанием кислорода (12,64%) в отдельных участках таких выделений, кристаллические включения корунда ( $Al_2O_3$ ), а также осажденные из жидкой стали на многочисленных кристалликах карбидов титана и хрома сульфиды марганца и железа. При большей концентрации азота (0,080%) выделяются комплексные нитриды титана, хрома и алюминия на кристаллах железной шпинели и карбидах титана, также сульфиды на кристаллах железной шпинели.

При содержании 3% Cr и 0,107% N присутствуют [1] глобулярные включения ортосиликата марганца (тефроита  $2MnO \cdot SiO_2$ ) и угловатые дезориентированные и глобулярные включения сложных силикатов железа ( $nFeO \cdot mMnO \cdot pSiO_2$ ) с небольшим содержанием сульфидов марганца и

карбидов хрома. Дальнейшее повышение концентрации хрома до 4,64% приводит к образованию угловатых дезориентированных комплексных включений метасиликата железа ( $FeO \cdot SiO_2$ ) и карбонитрида хрома, а также очень мелких (до 2 мкм) глобулярных выделений алюмокремниймарганцевых силикатов на включениях карбидов титана и хрома и одновременно комплексных выделений сульфидов марганца и железа на включениях карбидов титана и хрома. Присутствуют также глобулярные включения закиси железа при высокой концентрации углерода, причем подобные графитные выделения присутствуют и на фоне нерастворившегося при закалке марганцевого цементита ( $Fe, Mn$ )<sub>3</sub>C.

В данной работе исследовали влияние хрома, а также хрома и азота на природу неметаллических включений, структуру и характеристики износостойкой стали. Для этого проведены плавки стали с различным содержанием марганца (10,3–10,5% Mn – плавки 69, 70, 71; 8,7 – 8,9% Mn – плавки 54, 55, 56) в индукционных печах ИСТ-016 и ИСТ-1 на Восточно-Казахстанском машиностроительном заводе (табл. 1). Для обеспечения идентичных условий кристаллизации образцы заливали в формы из жидкостекольных самотвердеющих смесей, температуру заливки поддерживали постоянной –  $1430 \pm 10$  °C.

Таблица 1. Химический состав опытных плавов аустенитной высокомарганцевистой стали

Номер плавки	Содержание элементов, мас. %						
	C	Mn	Si	Cr	N	S	P
69	1,03	10,50	0,47	1,07	–	0,005	0,096
70	1,02	10,50	0,46	1,07	0,052	0,005	0,096
71	1,02	10,30	0,91	1,07	0,030	0,006	0,096
54	0,85	8,90	0,58	1,21	–	0,014	0,078
55	0,79	8,70	0,58	1,21	0,096	0,013	0,083
56	0,79	8,80	0,58	1,17	0,097	0,014	0,078

**Хромсодержащая износостойкая сталь с пониженным содержанием марганца**

В литом состоянии высокомарганцевистая сталь, содержащая 10,5% марганца и 1,07% хрома (плавка 69), имеет аустенитную структуру с выделениями карбидов по границам и полю зерна (рис. 1, а). В результате закалки от 1050°C карбиды растворяются и структура стали аустенитная с отдельными неметаллическими включениями (рис. 1, б). В литом и закаленном состояниях структура принципиально не отличается от структуры такой же стали с 12,2% марганца и 1,30% хрома [1]. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе ISM–5610LV методом электронно-зондового EDX анализа на детекторе IED 2201 (табл. 2) природы неметаллических включений (рис. 2, а, б) обнаруживают в закаленной стали включения (поз. 1 и 2, рис. 2, б) закиси железа при высокой концентрации углерода (подобные графитные выделения встречаются и в аустенитной стали классического состава с 3% Cr и 0,107% N [1], природу которых необ-

ходимо уточнять), комплексные отложения железохромистых карбидов и закиси железа (поз. 3, рис. 2, б), сложные включения железомарганцевых сульфидов, железной шпинели и титаномарганцевых карбидов (поз. 4, рис. 2, б), вытянутые безкремнистые оксидные выделения (смешанные оксиды (Mn,Fe)O) при наличии карбидов (Fe, Mn)<sub>3</sub>C (поз. 5, рис. 2, б).

Понижение концентрации марганца до 8,90% (плавка 54) не увеличивает в литом состоянии количество неметаллических включений по границам и полю зерна (рис. 3, а). В закаленном состоянии присутствуют включения преимущественно по полю зерна (рис. 3, б).

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии характера распределения неметаллических включений (плавка 54) указывают на значительное уменьшение количества и размеров включений после закалки (рис. 4, в) в сравнении с литым состоянием (рис. 4, а). В литом состоянии основными включениями (табл. 2) являются глобулярные выделения железомарган-

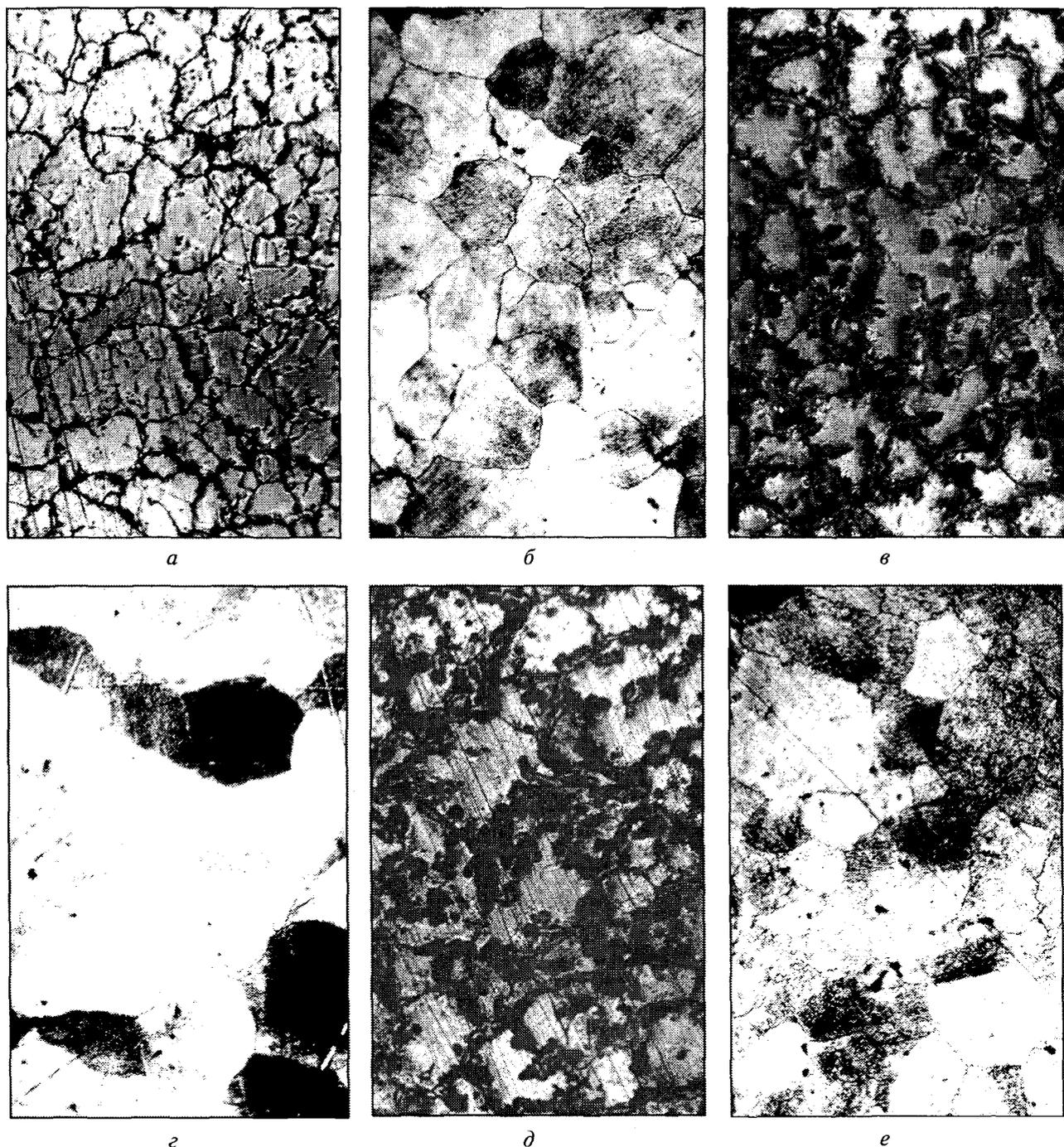


Рис. 1. Микроструктура (металлографические исследования) износостойкой аустенитной стали, содержащей 10,3–10,5% марганца и 1,07% хрома (плавки 69, 70, 71) в литом (*а, в, д*) и закаленном (*б, г, е*) состояниях (*а, б* – плавка 69; *в, г* – плавка 70; *д, е* – плавка 71): *а, б* – легирование азотом не проводилось; *в, г* – 0,052% N; *д, е* – 0,030% N (металл плавки 71 дополнительно раскислялся кремнием и алюминием). *а, б, д, е* –  $\times 100$ ; *в* –  $\times 100$ ; *г* –  $\times 320$

Таблица 2. Химический состав неметаллических включений опытных плавов аустенитной высокомарганцевистой стали

Номер плавки	Позиция включения	Содержание элементов, мас. %														
		C	O	Si	P	S	Al	Mn	Cr	V	Ti	Mg	Ca	Tl	N	Fe
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
69	1(рис.2, б)	76,08	5,98	0,35	0,01	0,16	0,17	1,55	1,03	—	0,10	—	—	—	—	14,57
	2(рис.2, б)	62,62	9,06	0,38	0,16	0,17	0,08	2,74	0,86	—	—	0,11	—	—	—	23,83
	3(рис.2, б)	24,70	19,50	—	0,09	0,08	—	3,39	18,46	—	—	0,24	—	—	—	33,54
	4(рис.2, б)	17,10	33,75	—	0,05	8,87	13,60	18,33	0,32	—	1,30	0,85	—	1,62	—	4,21
	5(рис.2, б)	8,12	12,28	1,04	0,48	0,30	0,45	9,31	1,58	—	0,08	0,36	—	0,21	—	65,80
70	1(рис.2, з)	1,15	2,84	0,33	—	0,21	0,49	7,31	2,73	—	17,76	0,17	—	—	8,67	58,33
	2(рис.2, з)	—	—	0,56	0,03	23,51	0,03	54,51	1,21	—	—	—	—	0,39	—	19,75
	3(рис.2, з)	4,11	—	0,28	0,65	21,77	—	51,56	0,40	—	0,05	0,20	—	—	2,51	18,47
	4(рис.2, з)	5,57	—	—	0,09	15,15	—	32,30	1,04	—	—	0,03	—	—	—	45,90
71	1(рис.2, е)	6,75	3,30	0,24	0,36	25,66	—	57,31	0,60	—	0,22	0,09	—	—	—	5,46
	2(рис.2, е)	—	—	2,06	2,69	0,68	17,41	15,49	2,41	—	0,86	—	—	0,44	6,50	51,45
	3(рис.2, е)	3,50	—	1,19	—	—	0,16	8,79	1,15	—	0,03	0,06	—	0,08	—	85,04
	4(рис.2, е)	2,68	—	0,76	—	—	0,30	8,09	0,71	—	—	0,02	—	0,13	—	87,31
	1(рис.2, ж)	20,28	1,10	18,66	0,05	0,15	0,45	5,13	0,87	—	0,30	—	—	—	0,10	52,91
	2(рис.2, ж)	26,11	29,64	—	0,22	0,40	20,33	6,83	0,76	—	0,41	0,41	—	0,94	—	13,96
54	1(рис.4, б)	6,95	30,29	0,13	—	0,09	27,34	3,23	0,37	—	—	2,99	—	—	—	28,61
	2(рис.4, б)	4,21	—	0,17	0,19	27,72	—	58,13	1,92	—	0,24	—	—	—	—	7,42
	3(рис.4, б)	22,94	0,79	26,13	—	—	—	4,09	0,43	—	0,12	—	—	0,22	—	45,28
54Т	1(рис.4, з)	15,90	—	16,09	0,36	—	0,13	6,47	1,12	0,06	0,10	—	—	—	—	59,79
	2(рис.4, з)	17,95	1,77	0,65	—	0,11	0,03	7,02	—	0,13	0,08	—	—	—	—	72,20
	3(рис.4, з)	7,44	31,18	6,87	0,06	0,04	31,91	18,89	0,46	0,29	0,45	—	0,08	—	—	1,50
55	1(рис.4, е)	4,34	9,10	4,06	0,05	11,22	0,57	35,45	1,27	—	1,55	—	—	—	6,00	26,38
	2(рис.4, е)	5,48	33,01	0,98	0,19	5,82	17,38	26,78	0,70	—	0,41	—	—	—	—	9,25
	3(рис.4, е)	8,51	2,16	1,25	0,12	23,50	2,44	48,42	1,24	—	0,46	—	—	—	0,77	11,14
	4(рис.4, е)	23,54	2,09	29,68	0,41	—	0,08	4,96	0,87	—	0,12	—	—	1,00	—	37,24
	1(рис.4, ж)	5,81	36,00	—	—	2,27	22,23	23,53	0,82	—	1,11	0,04	—	—	—	8,19
	2(рис.4, ж)	11,08	6,05	0,56	—	—	—	9,67	1,32	—	—	0,10	—	0,45	1,62	69,14
	3(рис.4, ж)	3,55	23,90	0,60	0,16	6,38	13,45	26,25	1,33	—	0,17	—	—	—	—	24,21
55Т	1(рис.4, и)	13,98	—	0,36	—	22,80	0,99	45,92	1,02	—	0,04	—	—	—	—	14,90
	2(рис.4, и)	14,80	0,40	15,71	—	0,12	—	5,55	1,11	0,14	0,04	—	—	—	—	62,13
56	1(рис.5, з)	15,87	17,73	0,62	0,48	0,34	1,67	8,86	1,75	—	0,02	0,01	—	—	—	52,65
	2(рис.5, з)	—	—	—	0,01	29,04	—	60,90	2,36	—	0,19	0,30	—	—	—	7,20
	1(рис.5, д)	—	2,31	0,46	—	1,23	—	11,31	2,32	—	0,09	—	—	—	8,58	73,71
	2(рис.5, д)	8,86	—	—	—	26,85	—	50,82	0,87	—	0,09	0,22	0,03	—	—	12,26

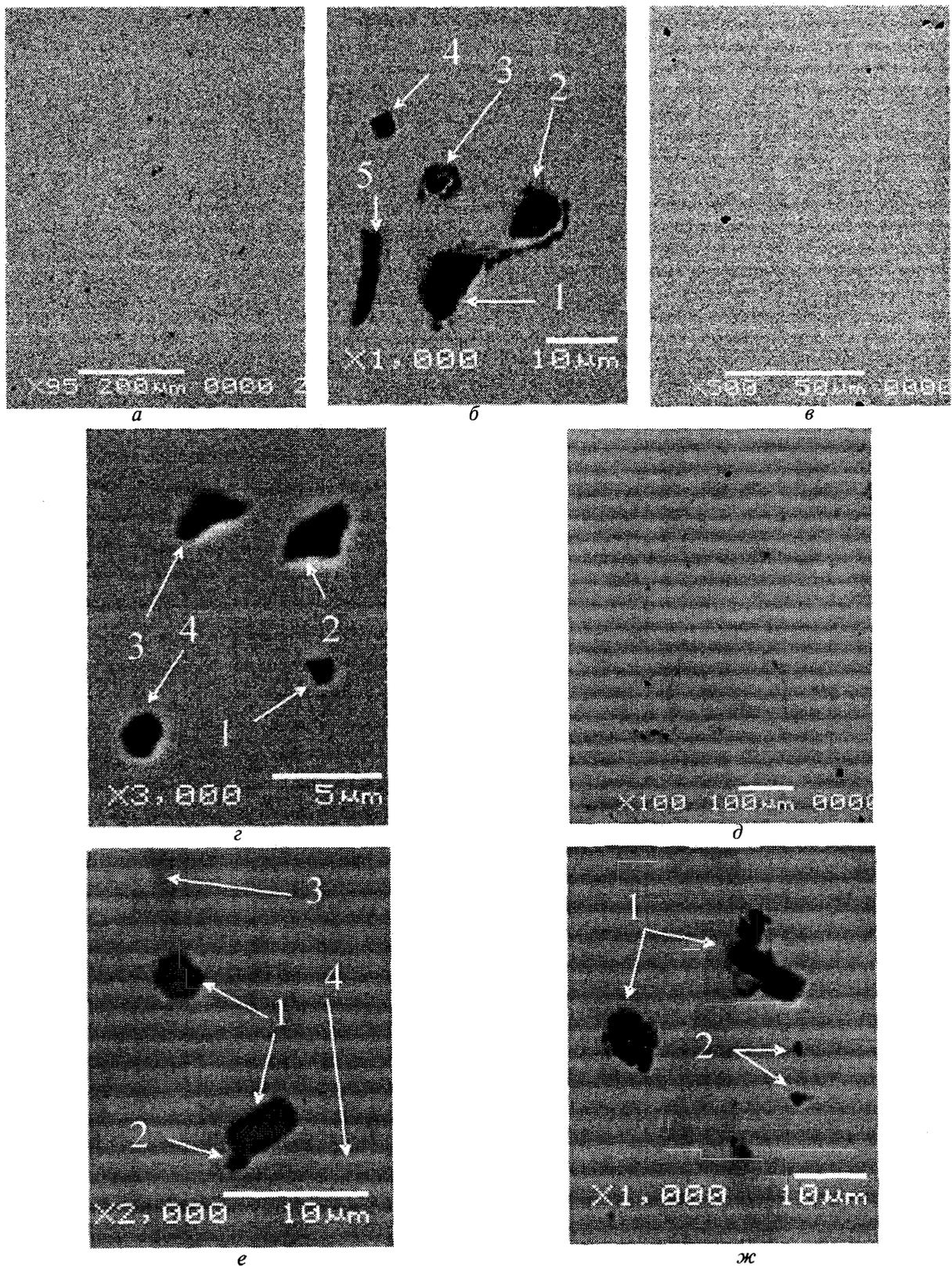


Рис. 2. Микроструктура (исследования методом сканирующей электронной микроскопии) износостойкой аустенитной стали, содержащей 10,3–10,7% марганца и 1,07% хрома (плавки 69, 70, 71) в закаленном состоянии (*а, б* – плавка 69; *в, г* – плавка 70; *д, е, ж* – плавка 71): *а, б* – легирование азотом не проводилось; *в, г* – 0,052% N; *д, е, ж* – 0,030% N (металл плавки 71 дополнительно раскислен кремнием и алюминием). *а* – x95; *б, ж* – x1000; *в* – x500; *г* – x3000; *д* – x100; *е* – x2000

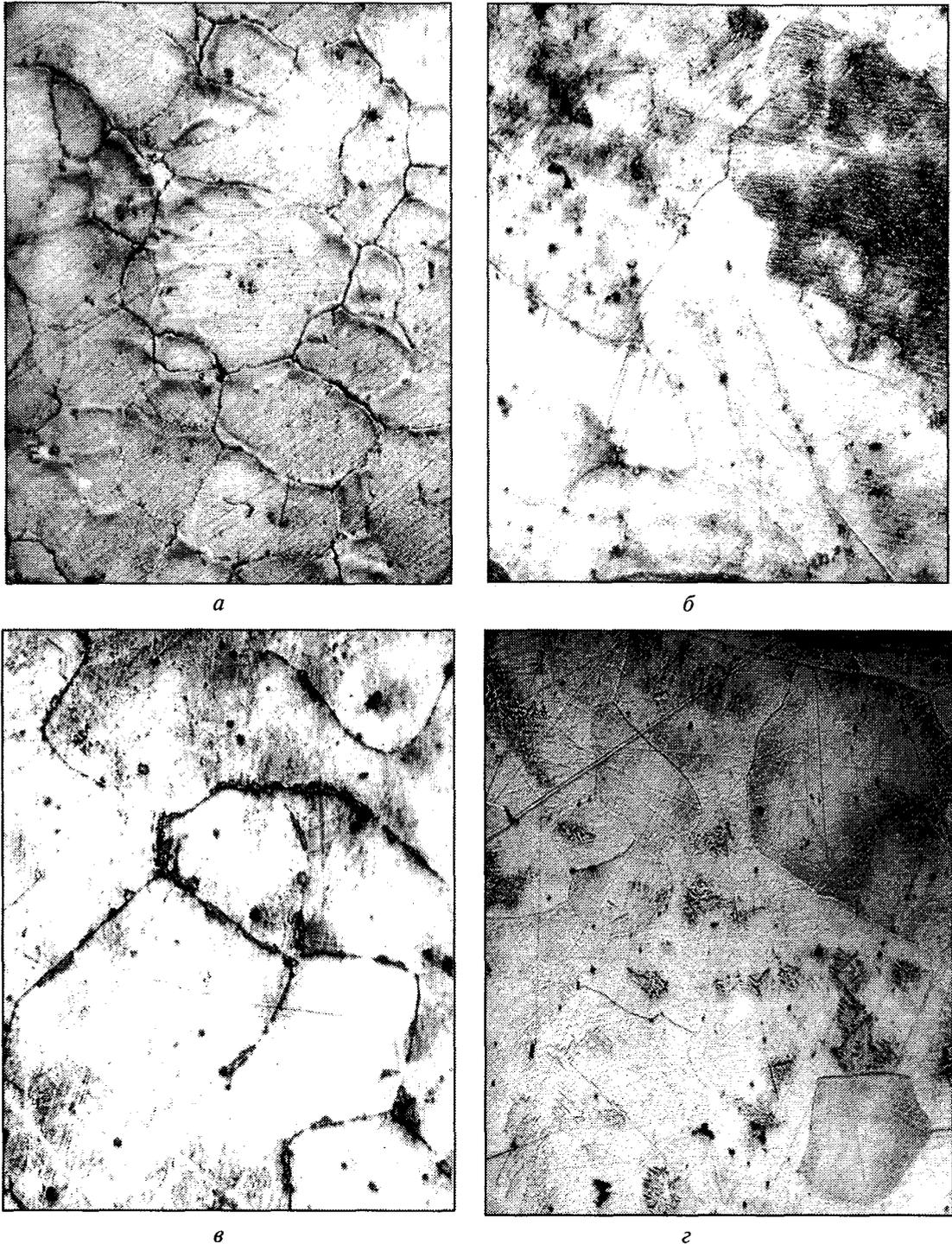


Рис. 3. Микроструктура (металлографические исследования) износостойкой аустенитной стали, содержащей 8,7–8,9% марганца и 1,17–1,21% хрома (плавки 54, 55) в литом (*а, в*) и закаленном (*б, г*) состояниях (*а, б* – плавка 54; *в, г* – плавка 55): *а, б* – легирование азотом не проводилось; *в, г* – 0,096%N. *а* –  $\times 200$ ; *б* –  $\times 500$ ; *в, г* –  $\times 320$

цевой шпинели (поз. 1, рис. 4, б), сульфидов марганца и железа (поз. 2, рис. 4, б), а также комплексные включения металлоподобных железомарганцевых карбидов и карбидов кремния (SiC) (поз. 3, рис. 4, б). Хром практически отсутствует в составе неметаллических включений и, вероятно, находится в составе твердого раствора.

Закалка способствует изменению состава включений (плавка 54Т): присутствуют комп-

лексные выделения металлоподобных железомарганцевых карбидов и карбидов кремния (SiC) (поз. 1, рис. 4, г), нерастворенные при закалке включения марганцовистого цементита  $(Fe, Mn)_3C$  (поз. 2, рис. 4, г), а также комплексные выделения алюмокремниймарганцевых силикатов  $(nMnO \cdot mSiO_2 \cdot pAl_2O_3)$  и алюминиймарганцевых карбидов (поз. 3, рис. 4, г).

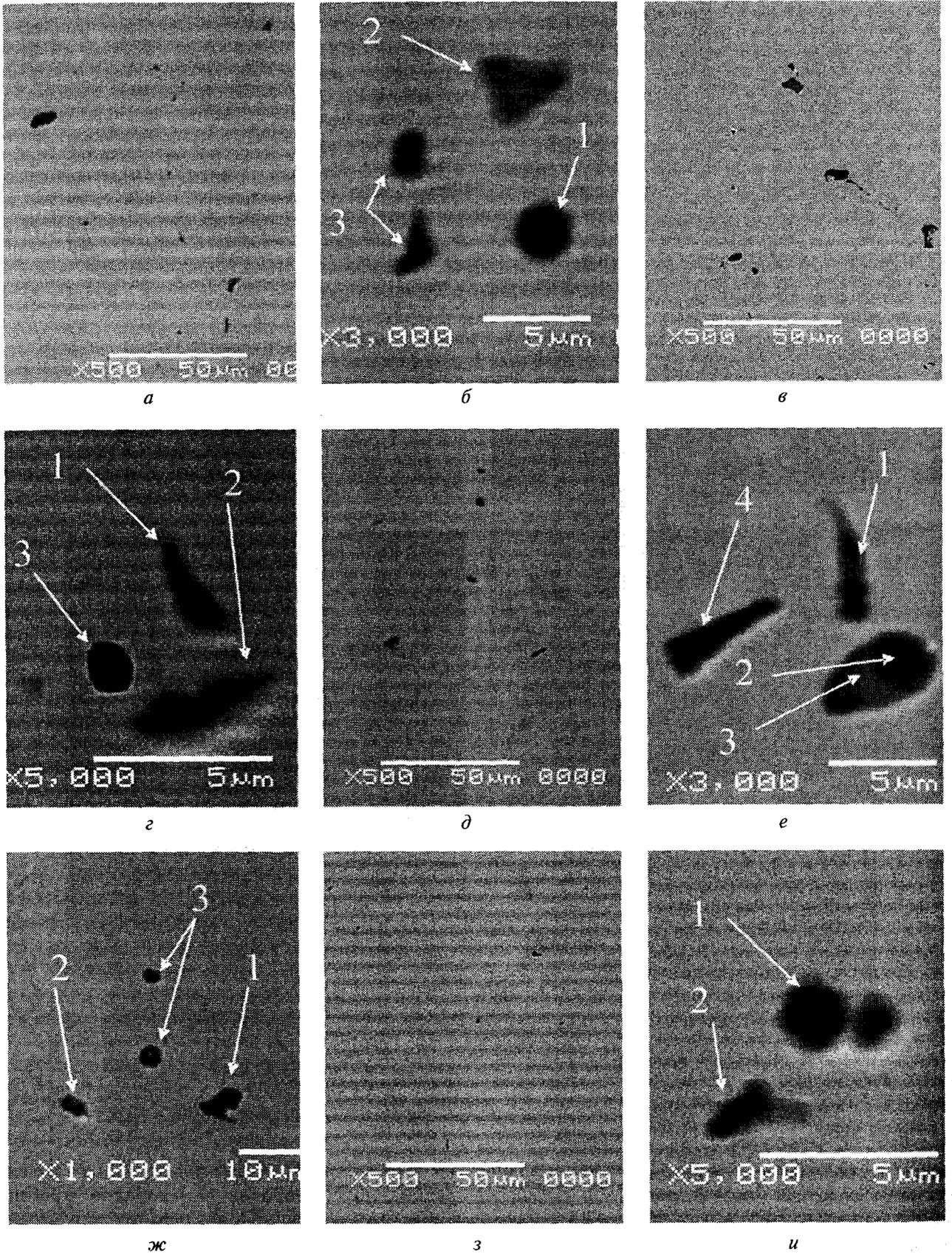


Рис. 4. Микроструктура (исследования методом сканирующей электронной микроскопии) износостойкой аустенитной стали, содержащей 8,7–8,9% марганца и 1,17–1,21% хрома (плавки 54, 55) в литом (а, б, д, е, ж) и закаленном (в, г, з, и) состояниях (а–г – плавка 54; д–и – плавка 55): а–г – легирование азотом не проводилось; д–и – 0,096%N. а, в, д, з – х500; б, е – х3000; г, и – х5000; ж – х1000

**Раскисленная алюминием легированная хромом и азотом износостойкая сталь с пониженным содержанием марганца**

Раскисление алюминием и кремнием (плавка 71) принципиально не изменяет структуру (см. рис. 1, *д, е*) литой и закаленной износостойкой стали, содержащей 1,07% хрома и 0,030% азота (плавка 71). Исследования методом сканирующей электронной микроскопии (табл. 2) позволяют обнаружить, как и в не раскисленной стали, сульфиды марганца с небольшим содержанием закиси железа (см. поз. 1, рис. 2, *е*), четко дифференцируемые, примкнувшие к сульфидам, кристаллы нитридов AlN (см. поз. 2, рис. 2, *е*), комплексные включения железомарганцевых карбидов и карбидов кремния (см. поз. 1, рис. 2, *ж*), очень мелкие (до 2 мкм) выделения железомарганцевой шпинели (см. поз. 2, рис. 2, *ж*) на фоне (см. поз. 3, 4, рис. 2, *е*) незначительно отлича-

ющегося по составу Fe-Mn-C раствора (металлической основы).

Раскисление алюминием износостойкой стали с более низкой концентрацией марганца (8,70%), легированной 1,17% хрома и 0,097% азота (плавка 56), принципиально не изменяет структуру, отмечается только некоторое уменьшение прослойки неметаллических включений в литом состоянии (рис. 5, *а, б*). Исследования методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 5, *в*) указывают на присутствие более крупных включений (табл. 2), чем в плавке 55 (см. рис. 4, *з*). В закаленном состоянии присутствуют, как и в нераскисленной алюминием стали, хлопьевидные и компактные оксидные включения (смешанные оксиды (Mn,Fe)O) при наличии железомарганцевых карбидов (не наблюдается только повышение концентрации азота в карбидной составляющей данного включения) (поз. 1, рис. 5, *з*), сульфиды

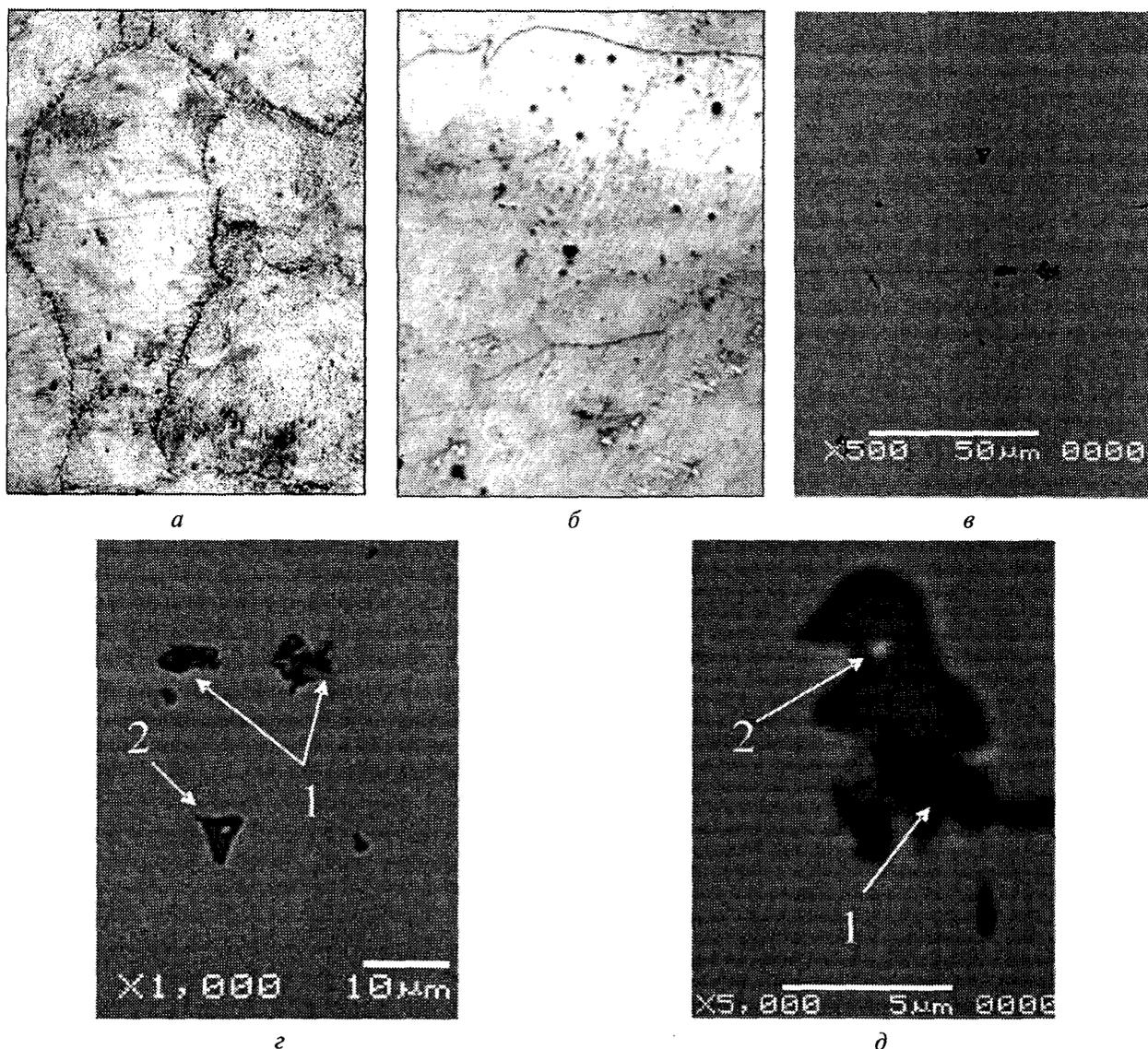


Рис. 5. Микроструктура стали 110Г13Л (плавка 56), содержащей 8,8% марганца, 1,17% хрома и 0,097% азота, в литом (*а*) и закаленном (*б, в, г, д*) состояниях (металлографические исследования (*а, б*); исследования методом сканирующей электронной микроскопии (*в, г, д*)): (металл плавки 56 дополнительно раскислен алюминием). *а, б* –  $\times 200$ ; *в* –  $\times 500$ ; *г* –  $\times 1000$ ; *д* –  $\times 5000$

марганца (поз. 2, рис. 5, г), включения железомарганцевых нитридов (поз. 1, рис. 5, ж) на фоне компактных комплексных выделений сульфидов марганца и железа и нерастворенного при закалке марганцовистого цементита (Fe, Mn)<sub>3</sub>C (поз. 2, рис. 5, д).

Механические характеристики исследуемых сталей напрямую зависят от концентрации углерода и марганца, а также вариантов модифицирования и микролегирования стали (табл. 3).

Таблица 3. Механические характеристики исследуемых сплавов

Номер плавки	Содержание элементов в стали, мас. %					Механические характеристики в закаленном от 1050 °С состоянии (плавки 69, 70, 71, 54Т, 55Т, 56)				
	С	Mn	Si	Cr	N	$\sigma_{в,}$ МПа	$\sigma_{т,}$ МПа	KCU, МДж/м <sup>2</sup>	$\delta, %$	$\psi, %$
69	1,03	10,50	0,47	1,07	—	638	482	1,58	17,5	17,1
70	1,02	10,50	0,46	1,07	0,052	618	482	1,75	19,0	17,5
71	1,02	10,30	0,91	1,07	0,030	732	506	1,21	20,0	17,1
54Т	0,85	8,90	0,58	1,21	—	477	420	0,61	10,0	12,1
55Т	0,79	8,70	0,58	1,21	0,096	392	392	0,30	5,0	5,0
56	0,79	8,80	0,58	1,17	0,097	370	370	0,24	2,5	4,5

### Заключение

1. В закаленной износостойкой хромсодержащей высокомарганцевистой стали присутствуют в основном душплексные безкремнистые оксидные выделения (смешанные оксиды (Mn,Fe)O) в ортосиликате марганца (тефроите 2MnO · SiO<sub>2</sub>), содержащем карбиды титана и хрома, а также включения марганцевой шпинели с карбидами титана и выделения железомарганцевой шпинели (Mn,Fe)O · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащие в небольшом количестве карбиды хрома. При введении азота в такую сталь преобладают комплексные выделения нитридов или карбонитридов титана, хрома и алюминия или железомарганцевых сульфидов на кристаллах железной шпинели, присутствуют также кристаллические включения корунда.

2. Уменьшение концентрации марганца в стали до 10,5% принципиально не изменяет состав и морфологию включений, за исключением присутствия выделений закиси железа при высокой концентрации углерода, достигающей 60–70 мас.% (такие выделения возможны из-за локальной высокой концентрации углерода вследствие низкой скорости термодиффузионных процессов).

3. При концентрации марганца 8,7–8,9% преобладают комплексные выделения металлоподобных железомарганцевых карбидов и карбидов кремния, включения марганцовистого цементита (Fe, Mn)<sub>3</sub>C, а также коплескные

выделения алюмокремниймарганцевых силикатов ( $nMnO \cdot mSiO_2 \cdot pAl_2O_3$ ) и алюминиймарганцевых карбидов.

4. Сопоставление составов включений в металле до и после присадки алюминия показывает, что присаживаемый алюминий вследствие высоких концентраций закиси марганца полностью окисляется, а образующиеся глинозем и шпинели ошлаковываются.

### Литература

1. Гарост А.И. Влияние микросостава высокомарганцевистой аустенитной стали на механические и эксплуатационные характеристики отливок // Литье и металлургия. 2006. № 2. Ч. 2. С. 118–127.
2. Шульте Ю.А. Электрометаллургия стального литья. М.: Металлургия, 1970.
3. Гарост А.И. Оптимизация составов и технологии выплавки износостойких чугунов // Литье и металлургия. 2004. № 2. С. 25–31.
4. Гольдштейн Я.Е., Мизин В.Г. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. М.: Металлургия, 1986.
5. Морозов А.Н. Водород и азот в стали. М.: Металлургия, 1968.
6. Гарост А.И. Влияние модифицирования на характер первичной кристаллизации и свойства отливок высокомарганцевистой стали // Литье и металлургия. 2005. № 3. С. 51–57.
7. Гарост А.И. Разработка технологии получения высококачественных серых чугунов путем графитизирующего модифицирования отходами высокополимерных соединений // Литье и металлургия. 2005. № 2. Ч. 1. С. 93–98.