

The composition and morphology of chemical associations (non-metallic impurities and other "secondary" phases) at modification of high-manganese steel by nitrogen and nitrideforming elements (vanadium) are investigated. The optimal compositions of steel for production of castings are offered. The technology of the steel wear-resistance modification by vanadium of waste of industrial enterprises is worked out.

А. И. ГАРОСТ, Белорусский государственный технологический университет

УДК 669.187.2:620.17

НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ И ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ВЫСОКО-МАРГАНЦОВИСТОЙ СТАЛИ

Общее для всего многообразия процессов модифицирования — изменение 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 [1—3].

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, форму графита в чугуне, состав и строение границ зерен и приграничных зон, вид излома, обрабатываемость резанием, коррозионную стойкость, склонность к хрупкому разрушению.

Нитридообразующие добавки являются наиболее эффективными модификаторами высокомарганцовистой стали, создающими в жидком расплаве кристаллические взвеси.

Таблица 1. Химический состав опытных плавок аустенитной высокомарганцовистой стали

Номер плавки	Содержание элементов, мас. %									
	С	Mn	Si	V	N	S	P			
2	1,07	13,02	0,93	-	0,010	0,018	0,068			
23	1,12	12,85	0,85	_	0,035	0,012	0,052			
26	1,15	13,0	0,80	0,34	0,007	0,006	0,065			
10	1,12	13,0	0,95	0,30	0,116	0,005	0,052			
11	1,11	12,99	0,88	0,83	0.098	0,005	0,045			
12	1,10	12,99	0,75	1,60	0,120	0,005	0,054			

Электросталь из дуговых печей содержит большое количество азота (табл. 1, плавка 2), что объясняется активным поглощением атомарного азота металлом в зоне вольтовых дуг. Содержание азота в износостойкой аустенитной стали составляет 0,007— 0,012%. После раскисления такой стали кремнием азот находится в твердом растворе и видимые включения нитридов отсутствуют [1].

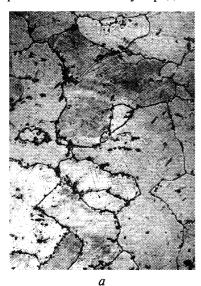
Для подтверждения этого утверждения потребовалось проведение исследований методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе ISM-5610LV (фирма IEOL, Япония) с системой электронно-зондового энергодисперсионного рентгеновского анализа. Структуру сплавов фиксировали с использованием детектора вторичных электронов. В стали 110Г13Л классического состава [4] обнаруживаются только однотипные преимущественно глобулярные включения.

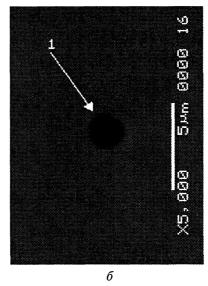
Микросостав таких включений исследовали на сканирующем электронном микроскопе ISM-5610LV методом электронно-зондового EDX анализа на детекторе IED 2201. Состав включений (табл. 2, плавка 2) указывает на преимущественное присутствие нерастворившихся при закалке

карбидов (Fe,Mn) $_3$ С, а также незначительной доли сложных силикатов железа и марганца nFeO·mMnO·pSiO $_2$. Нужно отметить, что результаты анализа могут быть в определенной степени искажены влиянием соседних фаз или недостаточной толщиной исследуемой.

Легирование высокомарганцовистой стали классического состава [5] азотом (см. табл. 1, плавка 23) не приводит к обнаружению видимых нитридных неметаллических включений (рис. 1), микросостав которых приведен в табл. 2. В такой стали (рис. 1, δ) обнаруживаются сложные глобулярные включения сульфидов марганца и суль-

фидов железа (поз. 1), представляющие собой раствор сернистого марганца в сернистом железе [1]. В начале кристаллизации выделяется сульфид железа (температура плавления 1190°С), который при охлаждении жидкой стали превращается в сульфид марганца (температура плавления 1610°С) [6], поэтому такие образования, содержащие до 90% тугоплавких сульфидов марганца, присутствуют в форме глобулей. Раскисление алюминием высокомарганцовистой азотсодержащей стали не приводит к образованию нитридов (табл. 2, плавка 23). Обнаруживаются кристаллические включения (рис. 1, в, поз. 1) корунда (Al₂O₃).





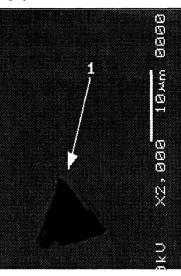


Рис. 1. Микроструктура стали 110Г13Л, легированной 0,035% азота (плавка 23), в литом (a) и закаленном (δ , ϵ) состояниях: a — металлографические исследования; δ , ϵ — исследования методом сканирующей электронной микроскопии. a — x100

Таблица 2. Химический состав неметаллических включений опытных плавок аустенитной высокомарганцовистой стали

Номер	Позиция	Содержание элементов, мас. %									
плавки	включения	C	0	Si	P	S	Al	Mn	V	N	Fe
2	[2]	29,82	1,62	0,80	0,19	0,03	_	8,88	_	-	57,40
23	1(рис.1, б)	-	_		_	20,88	-	64,45	_	_	14,67
	1(рис.1, в)	29,51	44,97	_	_	_	25,52	_	_	_	_
26	1(рис.2, в)	28,75	11,49	0,12		-	-	3,62	34,10	2,15	18,58
	2(рис.2, в)	18,12	10,36		0,14	_	-	4,08	53,40		12,67
	3(рис.2, в)	36,13	5,96	0,69	0,12	10,88		26,88	0,20	-	17,93
	4(рис.2, в)	27,76	8,34	0,21	-	-	-	4,52	38,90	_	20,28
10	1(рис.3, в)	23,56	0,47	_	_	25,90		47,62	1,58	_	0,87
	2(рис.3, в)	23,86	0,56	0,01	_	0,01	-	2,53	57,31	4,61	11,11
	3(рис.3, в)	33,41	-	0,14	0,11	0,14	-	5,09	36,03	_	25,08
į	1(рис.3, г)	13,53	35,48	10,07	0,25	0,43	0,69	38,50	-		1,06
	1(рис.3, д)	24,18	36,91	0,21	0,19	0,01	-	4,47	0,81	-	33,20
11	1(рис.4, в)	24,06	1,06	0,17	0,34	18,72	_	38,93	0,13	_	15,21
	2(рис.4, в)	13,09	16,77	_	0,15	-	-	2,34	55,50	3,67	8,34
	1(рис.4, г)	15,40	-		0,21		_	4,40	56,63	7,47	14,41
	1(рис.4, д)	17,82	5,57		_	_	_	4,23	48,87	6,24	13,72
	2(рис.4, ∂)	11,99	3,29	0,62	0,21	15,07		35,38	0,79	-	31,25
12	1(рис.5, в)	20,31	5,66	0,20	0,23	_	-	5,99	30,36	2,69	34,30
	2(рис.5, в)	31,27	-	0,40	_		_	4,85	44,35	_	18,94
	3(рис.5, в)	30,79	0,68	0,19	0,06	0,28	-	6,61	33,15	_	27,10
	4(рис.5, в)	33,93	14,08	0,14	0,31			2,31	34,48	_	14,75
	1(рис.5, г)	30,27	6,17	0,11	0,13	_	_	3,39	44,54	_	15,10
	1(рис.5, д)	20,87	_	0,15	0,31	0,04	_	5,92	33,80		38,04

Кристаллические образования нитридов появляются в твердой стали, содержащей элементы, обладающие большим сродством к азоту, такие, как титан, цирконий, церий, лантан, алюминий, ванадий [1].

Наиболее стойкие нитриды образуют титан и цирконий. Из них в большей степени изучены включения нитрида титана, присутствующие в форме хорошо выраженных кристаллов кубической системы [4]. Состав включений соответствует формуле TiN (79% Ti, 21% N). Температура плавления нитрида титана — $^{\sim}2900^{\circ}$ C, плотность — $^{\sim}55$ г/см³, кристаллическая решетка типа NaCl, $^{\sim}a=0,423$ нм.

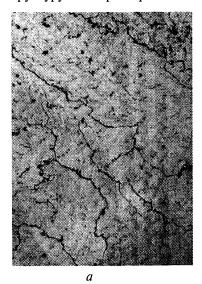
Нитриды ванадия изучены недостаточно. Установлено [1], что наиболее вероятным является состав VN (78%V, 22%N), температура плавления – 2050°C, кристаллическая решетка — кубическая, типа NaCl.

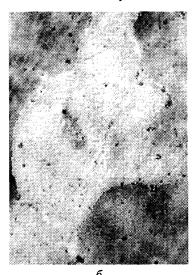
Влияние ванадия на свойства высокомарганцовистой стали изучено недостаточно. Ванадий, являясь относительно слабым раскислителем, имеет большое химическое сродство к углероду и азоту. Образующиеся в стали зародыши карбидов V_4C_3 и нитридов VN существенно измельчают структуру и упрочняют металлическую основу. Дисперсные нитриды ванадия значительно увеличивают число и плотность дислокаций, уменьшают напряжения при закалке и снижают ее критическую скорость.

В данной работе исследовали влияние ванадия на структуру и характеристики стали 110Г13Л.

Для этого проведена серия плавок в индукционных печах ИСТ-016 и ИСТ-1 на Восточно-Казахстанском машиностроительном заводе (см. табл. 1). Для обеспечения идентичных условий кристаллизации образцы заливали в формы из жидкостекольных самотвердеющих смесей, температура заливки поддерживалась постоянной — 1430±10°C.

В литом состоянии высокомарганцовистая сталь, содержащая 0.34% ванадия (рис. 2, a), имеет аустенитную структуру с выделениями карбидов по границам и полю зерна. В результате закалки марганцовистый цементит, располагавшийся по границам, растворяется и структура сплавов после термообработки состоит из аустенита и карбонитридов ванадия (рис. 2, б). Исследования методом сканирующей электронной микроскопии природы неметаллических включений (рис. 2, в) показывают наличие содержащих небольшое количество закиси железа и марганца преимущественно в виде строчек карбонитридов ванадия (поз. 1), округлых (поз. 2) и одиночных продолговатых (поз. 4) не содержащих азот включений карбидов ванадия (V₄C₃) и осажденных из жидкой стали на многочисленных кристалликах шпинелей глобулярных включений сульфидов марганца и железа, т. е. комплексных включений железомарганцевых силикатов и сульфидов (поз. 3). Исследования ванадийсодержащей стали 110Г13Л (легирование азотом не проводилось) позволили обнаружить карбонитриды ванадия, которые способствуют образованию центров кристаллизации.





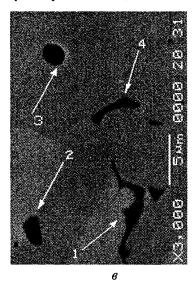


Рис. 2. Микроструктура стали $110\Gamma13$ Л с 0,34% ванадия в литом (a) и закаленном (b, a) состояниях (плавка 2b): a, b = 10 металлографические исследования; a = 100; b = 100, b = 100,

Для изучения влияния совместных присадок ванадия и азота на структуру и характеристики высокомарганцовистой стали проведена серия плавок (см. табл. 1, плавки 10, 11, 12). Содержание ванадия составляло 0,30—1,60%, а концентрация азота поддерживалась в пределах 0,098—0,120%.

Введение азота в ванадийсодержащую (0,30% V) высокомарганцовистую сталь способствует уменьшению размеров аустенитного зерна (рис. 3, *a*), при этом в литом состоянии карбиды типа (Fe, Mn)₃C располагаются преимущественно по границам зерна, а карбиды (карбонитриды) ванадия — внутри.

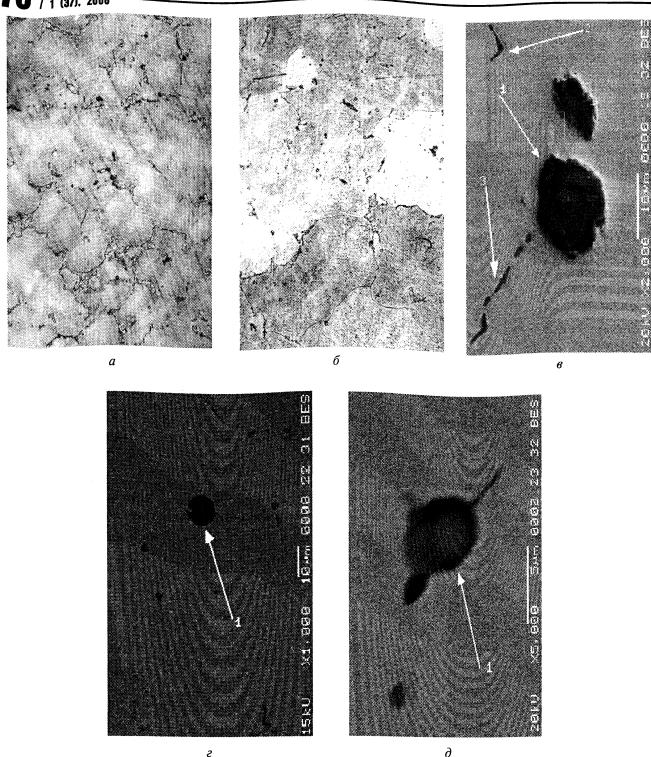


Рис. 3. Микроструктура стали 110Г13Л с 0,34% ванадия и 0,116% азота в литом (a) и закаленном (b-d) состояниях (плавка 10): a, b — металлографические исследования; b-d — исследования методом сканирующей электронной микроскопии. a — x100; b- x320; b- x2000; c- x1000; d- x5000

Во время нагрева под закалку и выдержки марганцовистый цементит растворяется и структура сплавов после термообработки состоит из аустенита и мелких карбонитридов ванадия по полю, количество которых несколько увеличивается в околошовных областях (рис. 3, δ). Для подтверждения результатов металлографических исследований проведены исследования методом сканирую-

щей электронной микроскопии природы неметаллических включений (рис. 3, e-d). Обнаружены, как и в плавке 26, преимущественно в виде одиночных продолговатых включений (без включений закиси железа и марганца) карбонитриды ванадия (рис. 3, e, поз. 2) с большей концентрацией нитридной составляющей (\sim в 2 раза), осажденные из жидкой стали обособленные гло-

булярные (кристаллики шпинелей отсутствуют) включения сульфидов марганца и карбидов типа Мп,С (рис. 3, в, поз. 1), строчных не содержащих азот включений карбидов ванадия и марганцовистого цементита (рис. 3, в, поз. 3), осажденных из жилкой стали включений на многочисленортосиликата кристалликах марганца $(2MnO \cdot SiO_2)$ карбидов типа Mn_3C (рис. 3, г, поз. 1), и округлых с ответвлениями включений на марганцовистой шпинели (MnO·FeO) карбидов типа (Fe, Мп),С (рис. 3, д, поз. 1). Структура этой же стали (плавка 10), изученная по методу реплик на электронном микроскопе ЭМ-14, указывает также на присутствие мелкодисперсных равномерно расположенных внутри аустенитного зерна карбонитридов ванадия (рис. 4).

Повышение концентрации ванадия до 0,83% в азотсодержащей высокомарганцовистой стали способствует увеличению в литом состоянии количества карбидных выделений типа (Fe, Mn),С по границам аустенитных зерен и карбидов (карбонитридов) ванадия внутри зерен (рис. 5, a), а после термической обработки состоит из аустенита и мелких карбонитридов ванадия по полю, количество которых значительно больше в сравнении с предыдущим составом (0,34%V) и увеличивается в околошовных областях (рис. 5, б). Изучение типа (рис. 5, $e-\partial$) и микросостава включений (табл. 2) указывает на присутствие строчных (рис. 5, г, поз. 1) включений карбонитридов ванадия с высокой концентрацией нитридной составляющей, компактных (рис. 5, θ , поз. 2) и вытянутых с загибами (рис. 5, ∂ , поз. 1) выделений карбонитридов ванадия на марганцовистой шпинели (MnO·FeO), компактных комплексных включений (рис. 5, θ , поз. 1) сульфидов марганца и железа (с преобладанием MnS) и карбидов типа (Fe, Mn), C, а также осажденных из жидкой стали обособленных глобулярных комплексных включений сульфидов марганца и железа и карбидов типа (Fe, Mn), С (рис. 5, ∂ , поз. 2).

Увеличение концентрации ванадия до 1,60% в азотсодержащей высокомарганцовистой стали способствует увеличению в литом состоянии количества карбидных выделений типа (Fe, Mn) $_3$ C по границам аустенитных зерен и карбидов (карбонитридов) ванадия внутри зерен (рис. 6, a), а после термической обработки состоит из аустенита и мелких карбонитридов ванадия по полю, количество которых значительно больше в сравнении с предыдущим составом (0,83%V) и увеличивается в околошовных областях (рис. $6, \delta$), присутствуют также нерастворившиеся карбиды по границам аустенитных зерен.

Изучение типа (рис. 6, e—d) и микросостава включений методом сканирующей электронной микроскопии (табл. 2) указывает на присутствие (рис. 6, e, поз. 1) выделений треугольной формы карбидонитридов ванадия на марганцовистой

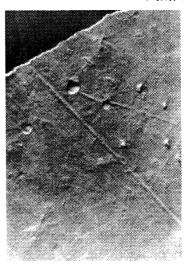


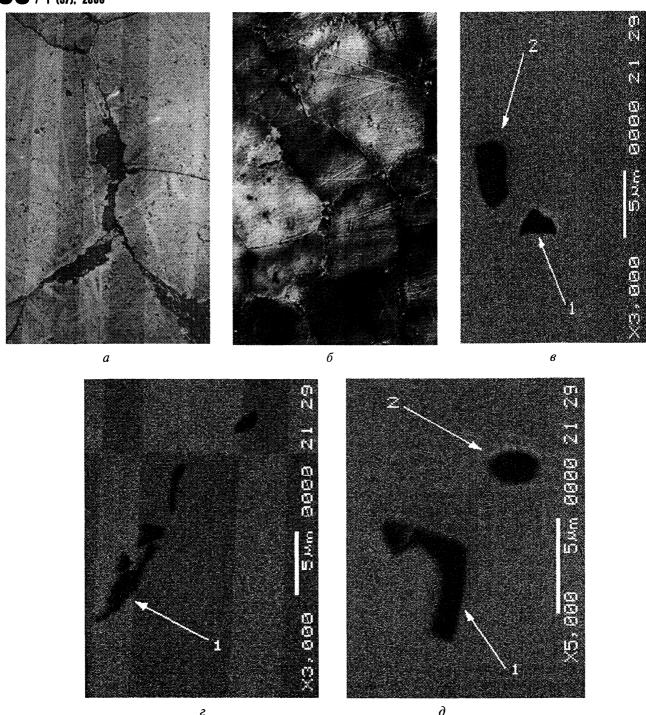
Рис. 4. Микроструктура закаленной стали 110Г13Л (плавка 10), содержащей 0,30% ванадия и 0,116% азота. х20000

шпинели (MnO·FeO) со значительно меньшей по отношению к стали с 0,83% V долей нитридной составляющей, комплексных шаровидных (рис. 6, ε , поз. 2), крукоподобных (рис. 6, ε , поз. 3) и строчных (рис. 6, ε , поз. 1) выделений карбидов V₄C₃ и карбидов типа (Fe, Mn)₃C, компактных (рис. 6, ε , поз. 4) и вытянутых с загибами (рис. 6, ε , поз. 1) выделений карбидов V₄C₃ на марганцовистой шпинели (MnO·FeO) при невысокой массовой доли соединения MnO.

Механические характеристики стали $110\Gamma13\Pi$ классического состава (плавка 2): предел прочности при растяжении $\sigma_{\rm B} - 605$ МПа, предел текучести $\sigma_{\rm T} - 396$ МПа, относительное удлинение $\delta - 22\%$, относительное сужение $\psi - 23\%$, ударная вязкость KCU - c 2,0 МДж/м², твердость HB - 2055 МПа (табл. 3). Введение 0,34% ванадия (плавка 26) приводит к повышению прочностных характеристик, при этом пластичность значительно не понижается. Такая же закономерность сохраняется при введении в данную сталь азота (плавка 10). При больших концентрациях ванадия показатели ударной вязкости, относительных удлинения и сужения резко снижаются (плавки 11, 12).

Для более глубокого исследования фазового состава стали 110Г13Л, содержащей ванадий, а также ванадий и азот, проводили электрохимическое выделение карбидного осадка в соответствии с методикой [5]. Электролит с растворенными в нем элементами подвергали химическому анализу, а карбидный (карбонитридный) осадок — химическому, рентгенофазовому и электронно-микроскопическому исследованиям.

Количество карбидной (карбонитридной) фазы в литой и закаленной стали зависит от содержания легирующих элементов. Введение ванадия приводит к увеличению массового содержания карбидного осадка в литой стали, в то время как в закаленном состоянии масса карбидной фазы



даже незначительно понижается (табл. 4). Введение азота приводит к дальнейшему росту массовой доли карбонитридного осадка (плавка 10), причем более значительный рост наблюдается для литого состояния.

Введение азота в ванадийсодержащую высокомарганцовистую сталь способствует росту концентрации ванадия в карбонитридном осадке и вытеснению марганца в твердый раствор (табл. 5). Введение азота в сталь приводит к увеличению

его концентрации в карбонитридной фазе. Так, у закаленной стали с 0,116% азота около 65% от его общего содержания находится в химически связанном состоянии. Отмеченный переход ванадия из твердого раствора в карбонитридную фазу объясняется его более высоким сродством к азоту.

Проводили также качественные исследования карбонитридной фазы, при которых анодный осадок подвергали рентгеноструктурному анализу. Изучение полученных рентгенограмм показывает,

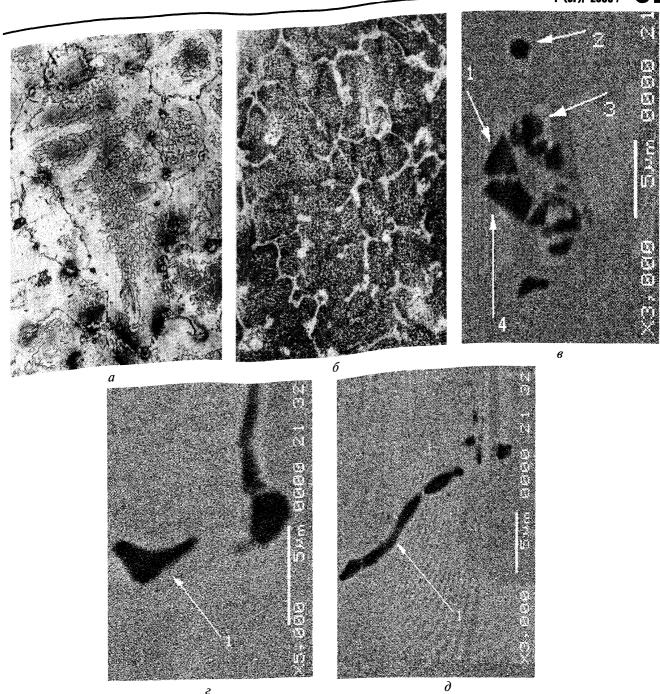


Рис. 6. Микроструктура стали 110Г13Л с 1,60% ванадия и 0,12% азота в литом (a) и закаленном (b—d) состояниях (плавка 12): a, b — металлографические исследования; b—d — исследования методом сканирующей электронной микроскопии. a — x320; b — x200

Таблица 3. Механические характеристики исследуемых сплавов

Номер плавки	Содержание добавок в стали, мас. %		Механические характеристики								
	V	N	σ _{в.} , МПа	σ, МПа	КСU, МДж/м²	δ, %	ψ,%	НВ, МПа			
2	_	0,010	605	396	2,0	22,0	23.0	2055			
26	0,34	0,007	693	415							
10	0,30	0,116	747	435	2,1	21,2	22,6	2150			
11	0,83	0.098			2,0	19,0	20,3	2230			
12			758	462	1,6	10,0	13,5	2170			
12	1,60	0,120	775	481	0.8	6.0	6.8	2410			

Таблица 4. Количество карбидной фазы в аустенитной высокомарганцовистой стали

Horse season	Содержание легирующи	х элементов, мас. %	Количество карбидной фазы, мае. %		
Номер плавки	N	V	литое состояние	после закалки	
2	0,010	_	2,3	1,8	
26	0,007	0,34	3,9	1,6	
10	0,116	0,30	5,1	2,2	

Таблица 5. Химический состав анодного осадка (карбонитридной фазы) высокомарганцовистой стали

Номер плавки -	Содержание легирующих элементов, мас. %		Содержание легирующих элементов в анодном осадке, мас. %								
			Мп		V		N				
	N	V	литое состояние	после закалки	литое состояние	после закалки	литое состояние	после закалки			
2	0,010	_	5,22	5,12	-	process.	anna .	_			
26	0,007	0,34	6,24	6,52	6,34	5,17	_	_			
10	0,116	0,30	3,72	4,42	20,30	11,23	0,033	2,64			

что как в литом, так и в закаленном состоянии карбидная (карбонитридная) фаза состоит из карбидов и нитридов ванадия (V_4C_3 и VN) и карбидов (Fe, Мп),С. Параметры кристаллической решетки карбида и нитрида ванадия незначительно отличаются, поэтому рентгенофазовый анализ не позволяет их различить. С учетом химического анализа анодного осадка и результатов структурных исследований методом сканирующей электронной микроскопии можно утверждать, что в ванадийсодержащей марганцовистой стали с азотом образуется карбонитрид ванадия, в котором часть атомов углерода заменена атомами азота.

Для изучения формы, размеров и структуры карбонитридных включений электролитически выделенный анодный осадок (карбонитридная фаза) стали 110Г13Л, содержащей 0,30%V и 0,116%N, подвергали исследованиям на электронном микроскопе ЭМ-14 (рис. 7). В литом состоянии встречаются включения компактной формы с размерами 0,5 - 4,0 мкм и дендритные включения длиной до 10 мкм и шириной до 3 мкм (рис. 7, а, б). Можно предположить, что такие включения располагаются по границам аустенитных зерен и способствуют охрупчиванию литой стали. В термически обработанном состоянии отмечается значительное измельчение включений до 0,5 мкм и менее, хотя имеются отдельные и более крупные карбиды длиной до 4,5 мкм и шириной до 1 мкм (рис. 7, *\beta*, *\beta*).

Испытания на ударно-абразивный износ проводили в шаровой мельнице по методике [5]. Износостойкость сталей определялась величиной



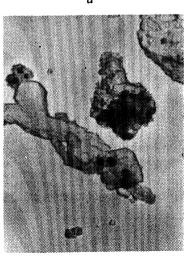






Рис. 7. Электронные микрофотографии карбидного осадка, выделенного электролитически из образцов стали $110\Gamma13$ Л, содержащей 0,30% ванадия и 0,116% азота: $a, \ \delta-$ в литом; $\beta, \ \epsilon-$ в закаленном состояниях. a- x8500; $\beta-$ x2000; $\beta-$ x8500; $\beta-$ x10000

относительного износа. За эталон принят износ закаленной стали 110Г13Л классического состава (плавка 2). Износостойкость других образцов рас-

считывали по отношению к эталонному. Введение 0,34% V приводит к повышению износостойкости в среднем на 15% при испытании на сухой износ и на 16% при испытании на мокрый износ. Легирование азотом данной стали приводит к значительному повышению стойкости. При введении 0,116 %N в ванадийсодержащую высокомарганцовистую сталь (плавка 10) коэффициент стойкости достигает 1,61 по отношению к эталонному образцу.

Анализ полученных результатов показывает, что введение ванадия в высокомарганцовистую износостойкую сталь 110Г13Л обеспечивает повышение качества отливок. Даже в нелегированной азотом стали (плавка 26) в термически обработанном состоянии присутствуют включения карбонитридов ванадия, которые наряду с карбидами ванадия обеспечивают эффективное упрочнение стали. Введение азота (до 0,116%) повышает прочностные характеристики стали при незначительном снижении пластичности (плавка 10). Дальнейшее повышение концентрации ванадия в азотсодержащей высокомарганцовистой стали нецелесообразно (плавки 11, 12).

Результаты исследований позволили разработать новые составы износостойких высокомарганцовистых сталей, которые защищены авторскими свидетельствами 850725, 1315512, 1470804.

Проведенные лабораторные исследования и промышленные испытания свидетельствуют о целесообразности введения в высокомарганцовистую сталь 0,20—0,35% ванадия для повышения ее износостойкости, измельчения структуры при первичной кристаллизации, устранения столбчатого строения отливок и улучшения механических характеристик. Эффективность введения в высокомарганцовистую сталь ванадия обусловливается также высоким содержанием в ней азота.

Для опытно-промышленной проверки и освоения рекомендуется модифицирование стали 110Г13Л ванадием из ванадийсодержащих отходов промышленных предприятий по технологии [5].

Литература

- 1. Шульте Ю.А. Электрометаллургия стального литья. М.: Металлургия, 1970.
- 2 Гарост А.И. Оптимизация составов и технологии выплавки износостойких чугунов // Литье и металлургия. 2004. № 2. С. 25—31.
- 3 Гольдштейн Я.Е., Мизин В.Г. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. М.: Металлургия, 1986.
- 4. Гарост А.И. Влияние модифицирования на характер первичной кристаллизации и свойства отливок высокомарганцовистой стали // Литье и металлургия. 2005. № 3. С. 51–57.
- 5. Гарост А.И. Влияние технологических факторов на структуру и свойства отливок высокомарганцовистой стали // Литье и металлургия. 2005. № 1. С. 126–131.
 - 6. Born K. Arch Eisenhuttenwessen, 1958. H. 3. S. 179–187.