



Influence of microalloying with boron on strain ageing of rolled wire of steel SV-08G2S is shown. A number of experiments on analysis of strain ageing of this steel are carried out.

А. М. НЕСТЕРЕНКО, Институт черной металлургии НАН Украины,
А. Б. СЫЧКОВ, М. А. ЖИГАРЕВ, С. Ю. ЖУКОВА, Молдавский металлургический завод

УДК 669.

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ БОРОМ НА ДЕФОРМАЦИОННОЕ СТАРЕНИЕ КАТАНКИ ИЗ СТАЛИ СВ-08Г2С

В [1–3] приводятся примеры влияния микродобавок бора в низкоуглеродистой стали на пластические и прочностные свойства низкоуглеродистых и низколегированных сталей. Отмечено, что микролегированные бором стали обладают высокой пластичностью и деформируемостью и способны заменить в потребительском отношении кипящие низкокремнистые марки стали. Высокая пластичность и деформируемость катанки из кипящей стали связаны не с только с низким содержанием кремния ($Si \leq 0,05\%$) и отсутствием дополнительных легирующих элементов, излишне упрочняющих ферритную матрицу, но и со структурным состоянием катанки из кипящей стали, в частности, с минимальным выделением избыточных фаз по границам зерен [4]. Причины «пластифицирующего» влияния введенных в сталь микродобавок бора до настоящего времени не выяснены, что и определяет актуальность исследования.

В низкоуглеродистых и низколегированных сталях при разных способах их выплавки могут наблюдаться различные сочетания примесных элементов. Например, для сталей электродуговой выплавки характерен повышенный уровень цветных примесей (Cr, Ni, Cu), который, особенно для низкоуглеродистой стали, играет упрочняющую роль. Для углеродистой стали это влияние носит неоднозначный характер.

Трактовка приведенных в [5] данных о поведении бора и меди в стали основана на положении [6] о том, что бор занимает в решетке железа позиции внедрения в окта- и тетраэдрических порах. Однако сопоставление размеров окта- и тетраэдрических пустот в решетках α - и γ -Fe с размером атома бора $r_b = 0,091$ нм подвергает сомнению эту устоявшуюся точку зрения. Действительно, из табл. 1 следует, что атом бора, размер которого в 1,26 раза превосходит размер атома азота и в 1,18 раза размер атома углерода, вряд ли смог бы разместиться в позициях внедрения в окта- и тетрапорах решеток обеих модификаций железа. Расчет локализованной степени деформации ε кристаллической решетки твердого раствора атомов внедрения в растворителе (железе) в местах расположения атомов железа, непосредственно контактирующих с внедренными атомами, производился по приведенной в [4] формуле:

$$\varepsilon = (d_b - d_{\text{п}})/d_{\text{п}}, \quad (1)$$

где d_b – диаметр внедренного атома, нм; $d_{\text{п}}$ – максимальный диаметр поры до внедрения в нее растворенного атома, нм.

Определено, что для внедренных в решетку аустенита (γ -Fe) атомов азота, углерода и бора степень деформации ε , рассчитанная по (1), составляет соответственно 36,0, 47,5 и 85,8%, т. е. для бора

Таблица 1. Размерные параметры атомов Fe, Cu, N, C, B, окта- и тетраэдрических пустот в решетках α - и γ -модификаций Fe по данным [1, 7]

Атомный радиус, нм					Радиус пустот, нм			
Fe	Cu	N	C	B	γ -Fe		α -Fe	
					окта-	тетра-	окта-	тетра-
0,127	0,128	0,072	0,077	0,091	0,053	0,029	0,019	0,036

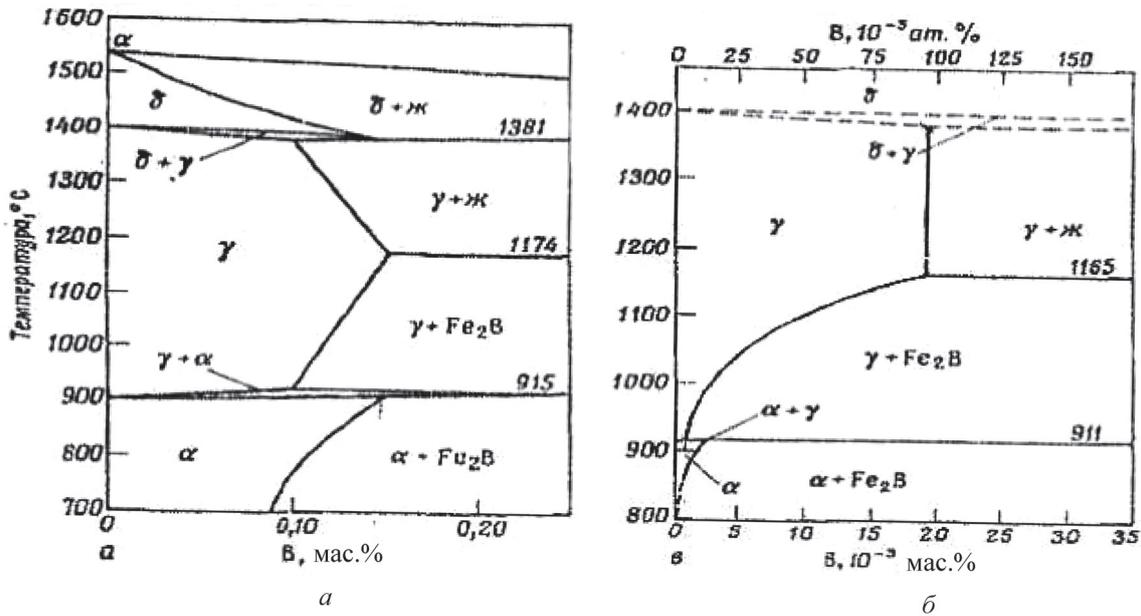


Рис. 1. Равновесные диаграммы состояния Fe–В по Николсону (а) и Макбрайду (б)

ϵ является особо значительной. Для ОЦК решетки α -Fe получены следующие значения ϵ : 268,86, 301,0 и 405,2% для внедренных атомов азота, углерода и бора соответственно. Из этого следует, что вхождение атомов бора в решетку железа по позициям внедрения, в особенности для ее ОЦК-модификации представляется весьма проблематичным.

В то же время, согласно равновесным диаграммам состояния, приведенным на рис. 1, бор обладает определенной растворимостью в α - и γ -Fe. По Николсону (рис. 1, а), предельная растворимость бора в α -Fe при температуре 915 °С составляет примерно 0,148 мас.%, а в γ -Fe при 1176 °С – 0,150 мас.%. По Макбрайду (рис. 1, б), при 906 °С содержание бора в α -Fe составляет 0,0025%, а в γ -Fe при той же температуре – 0,00071%. При температуре 1168 °С в γ -Fe содержится 0,00189% бора (рис. 1, б). Различие приведенных данных по предельной растворимости бора в железе обусловлено, по-видимому, разной степенью чистоты материалов, использованных при проведении соответствующих экспериментов.

Проведенные нами на прокате из стали 20Г2Р (пять плавок – 0,20–0,25% Сu) оценочные эксперименты показали, что при технологии ввода бора в жидкую сталь порошковой проволокой на установке ковш-печь (УКП) соотношение общего содержания бора в стали (0,006–0,012%) и находящегося в твердом растворе – феррите (твердорастворного – 0,002–0,004%) составляет примерно 3:1, т. е. в феррите стали растворено довольно значительное количество бора.

Приведенные на рис. 2, по данным [8], зависимости изменения периода решетки γ -Fe (без бора

и с добавкой 0,005% бора) в интервале температур 925–1200 °С показывают, что при всех температурах указанного интервала в γ -Fe с бором период решетки ниже. Такое положение может реализовываться только в случае образования при легировании бором твердого раствора бора в γ -Fe по типу замещения. В ОЦК решетке α -Fe размер октаэдрической поры намного меньше, чем в γ -Fe (табл. 1). Несмотря на больший размер тетрапоры, внедрение атомов других элементов в решетку α -Fe осуществляется преимущественно по октапорам. Это связано с тем, что, согласно [9], внедрение атомов в тетрапору α -Fe приводит к смещению с позиций равновесия четырех атомов железа, а при внедрении в октапору по направлениям типа $\langle 100 \rangle$ смещаются только два атома железа. При таком подходе становится ясной, по крайней мере с размерно-геометрической точки зрения, причина повышения предельной растворимости Сu в α -Fe. Введение в решетку α -Fe больших по размеру, чем атомы

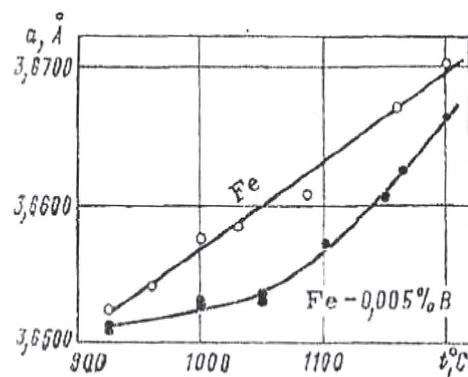


Рис. 2. Зависимость изменения периода решетки чистого γ -Fe и γ -Fe с 0,005% В от температуры

железа, атомов Cu (табл. 1) вызывает увеличение ее периода и уровня микронапряжений, которые компенсируются за счет меньших по размеру атомов бора, занимающих в решетке α -Fe позиции замещения. Отсюда, как следствие, находят объяснение наблюдаемые в опытных образцах [10] и прокате экспериментальные факты высокой предельной растворимости Cu в α -Fe борсодержащих сталей, их пониженной прочности и высокой технологической пластичности.

Исследование тонкой кристаллической структуры феррита в катанке диаметром 5,5 мм из стали марки Св-08Г2С с бором и без бора после обработки (по режиму: $t_{20} = 1020\text{--}1030\text{ }^\circ\text{C}$; $t_{в/у} = 840\text{ }^\circ\text{C}$; теплоизолирующие крышки закрыты, вентиляторы отключены; $V_{тр-ра} = 0,2\text{ м/с}$) проводили рентгеноструктурным методом на дифрактометре ДРОН-УМ1. Съёмку интерференций (110) и (220) феррита вели в железном излучении в автоматическом режиме с помощью управляющего комплекса дифрактометра на базе ЭВМ «Искра-1256». В качестве эталона использовали спрессованный порошок карбонильного железа, отожженный по специальному режиму. Для определения параметров тонкой структуры феррита – величины блоков мозаики $D(hkl)$ и относительной микродеформации (МКД) $\Delta a/a$ решетки феррита использовали метод аппроксимации [11].

Плотность дислокаций определяли, используя соотношения двух видов [11–13]:

$$\rho = 4/5 \operatorname{ctg}^2\theta \beta^2/b^2 = 0,8 \operatorname{ctg}^2\theta \beta^2/b^2, \quad (2)$$

где θ – угол отражения Вульфа-Брэгга, град; b – вектор Бюргерса дислокаций; β – физическое увеличение интерференций, рад, и

$$\rho = 8 (\Delta a/a)^2 / b^2, \quad (3)$$

где $\Delta a/a$ – значения относительной МКД решетки исследуемого материала.

Для изотропно распределенных в объеме ОЦК решетки железа дислокационных линий, согласно [13], $b = a < 111 >/2$, где a – период решетки.

Учитывая, что период ОЦК решетки железа $a = 2,8664\text{ \AA}$ или примерно $2,86 \cdot 10^{-8}\text{ см}$, получаем $b = 2,47/2 \cdot 10^{-8}\text{ см} = 1,235 \cdot 10^{-8}\text{ см}$.

После подстановки имеем:

$$\rho = 1,3 \cdot 10^{14} \beta_{220}^2, \text{ см}^{-2},$$

где β_{220} – уширение интерференций (220) феррита;

$$\rho = 1,3 \cdot 10^{16} (\Delta a/a)^2, \text{ см}^{-2}.$$

Данные анализа тонкой и дислокационной структур феррита приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, относительная МКД (на 4,8 отн.%) решетки феррита и плотность дислокаций (на 9,2 отн.%)

в стали с бором ниже, чем в стали без бора после двустадийного охлаждения. Более низкий уровень МКД и ρ в катанке из микролегированной бором стали объясняется снижением уровня напряжений в ОЦК решетке железа в результате влияния бора [10].

Т а б л и ц а 2. Параметры тонкой структуры феррита катанки диаметром 5,5 мм

Номер плавки	Уширение интерференций, рад · 10 ⁻³		Значения МКД, $\Delta a/a \cdot 10^{-3}$	Плотность дислокаций, $\rho \cdot 10^{10}\text{ см}^{-2}$
	(110)	(220)		
1 (без бора)	1,990	12,313	0,9794	1,96
2 (с бором)	1,799	11,725	0,9327	1,78

Для установления природы влияния микробавок бора на повышение пластичности и снижение прочностных сталей в настоящей работе проведена серия экспериментов по анализу деформационного старения этих сталей.

Деформационным старением, как известно, принято называть изменение свойств металла, происходящее в результате воздействия холодной или горячей («теплой») деформации [14, 15]. Наиболее важными следствиями деформационного старения являются эффекты упрочнения и охрупчивания сталей и сплавов. Если они наблюдаются в основном после деформации в ходе выдержки при температуре окружающей среды или термической активации (обычно при пониженных температурах 100–500 °C), то такое старение называют статическим. В случае, когда они наблюдаются в течение самой деформации, его называют динамическим.

Применительно к сталям явление старения имеет [14–16] два аспекта. С одной стороны, его развитие приводит к негативным последствиям, а именно, к снижению пластичности и показателей вязкости сталей, а также к определенной нестабильности их свойств во времени. Для снижения указанных негативных проявлений, связанных со старением, ищутся технологические решения и способы, снижающие интенсивность развития процессов старения в сталях. С другой стороны, старение используется как разновидность упрочняющей обработки. Это позволяет в определенных условиях повысить конструкционную прочность изделий и без опасного увеличения склонности к хрупкому разрушению [14–16]. В основе механизмов процесса деформационного старения лежат закономерности взаимодействия примесных атомов, прежде всего углерода (С) и азота (N) с дислокациями, которые введены в металл при деформации. Поэтому на протяжении многих лет

исследователями и производителями многих стран ведутся разработки, направленные на изучение композиций химического состава сталей и режимов их деформационно-термической обработки (ДТО), которые уменьшают негативные эффекты блокировки дислокаций атомами С, N и, тем самым, охрупчивания сталей при старении и обеспечивают повышение их прочностных свойств и технологической пластичности. Последнее является особенно важным для металлопродукции, используемой в качестве передельной заготовки для холодного деформирования, например, такой, как производимая в очень больших объемах катанка из углеродистых, низко- и легированных сталей, предназначенная для передела волочением в проволоку широкого сортамента на метизных заводах [15, 16]. В частности, несмотря на значительное количество исследований в данной области, многие вопросы, связанные с влиянием микролегирования, например бором, на изменение механических свойств катанки из углеродистых и низколегированных сталей при старении вообще не анализировались.

Снижение склонности катанки из углеродистых и низколегированных сталей к статическому и динамическому деформационному старению (с. д. с. и д. д. с. соответственно) в процессе передела холодной деформацией, в том числе волочением в проволоку на метизных предприятиях, является важным показателем ее качества. Несмотря на то что в нормативных документах требования по показателям старения закладываются лишь в редких случаях (например, для арматурных сталей по ГОСТ 10884 предусматриваются требования по повышенному уровню ударной вязкости после оstarивающего отпуска), условия волочения катанки – проволоки, реальные параметры структуры и уровень свойств проволоки, сформировавшиеся в катанке в результате деформации волочением, напрямую зависят от степени развития д. д. с. и с. д. с. [14–16].

Исследовали катанку диаметром 5,5 мм из стали Св-08Г2С без бора (плавка 3) и с микродобавкой (0,005%) бора (плавка 4) производства ММЗ.

Химический состав исследованных плавок стали Св-08Г2С приведен в табл. 3.

Влияние микролегирования бором на развитие с. д. с. в катанке из углеродистых сталей анализировалось в работах [17–19]. Было показано, что в углеродистых сталях, микролегированных бором, эффект с. д. с. менее выражен, чем в стали без бора. С. д. с. оказывает существенное влияние на формирование конечного уровня механических свойств проволоки, получаемой из катанки в результате деформации волочением.

Влияние бора, как элемента деазотирующего феррит, отчетливо выявляется в эксперименте по с. д. с. исследованной катанки (предварительная деформация растяжением с остаточным удлинением 6% и отпуск при температуре 200 °С в течение 1 ч). Результаты этого эксперимента подтвердили приведенные выше данные о том, что с. д. с. феррита развивается в сталях с бором менее интенсивно, чем в сталях без бора. Поэтому прирост прочностных свойств, обусловленный с. д. с., в катанке из борсодержащей стали намного ниже, чем в стали без бора. Более выраженное различие по приросту прочностных свойств для стали с бором и без бора наблюдается при этом для σ_B : $\Delta\sigma_B = -52 \text{ Н/мм}^2$ и $\Delta\sigma_T = -11 \text{ Н/мм}^2$.

С. д. с. оказывает существенное влияние на формирование конечного уровня механических свойств проволоки, получаемой из катанки в результате деформации волочением.

Не менее важным с точки зрения определения способности катанки из сталей разного марочного состава к деформации волочением и установления тем самым ресурса технологической пластичности является изучение особенностей развития д. д. с. непосредственно в процессе горячей деформации.

В настоящей работе при исследованиях д. д. с. катанки диаметром 5,5 мм из стали Св-08Г2С испытания на растяжение при комнатной температуре (для определения исходного уровня механических свойств исследованных образцов катанки) и при температурах 100–500 °С проводили на разрывной машине ЦД 10/90 (шкала 2 т), оснащенной высокотемпературной приставкой. Время выдерж-

Таблица 3. Химический состав исследованных плавок

Номер плавки	Массовая доля элементов, %								
	C/Mn	Si/S	P/Cr	Ni/Cu	Al/B	Ca/N	[B/N]	C ₃	Mn ₃
3 (без бора)	0,07/1,87	0,78/0,003	0,011/0,04	0,09/0,15	0,0045/–	0,0024/0,005	~0	0,579	2,178
4 (с бором)	0,04/1,79	0,75/0,002	0,012/0,05	0,10/0,19	0,0010/0,005	–/0,005	1,000	0,526	2,118

Примечание. C₃ = C + Mn/5 + Si/7 + (Cr + Ni + Cu)/12; Mn₃ = Mn + (C + Si)/3 + Cr/5 + Cu/9.

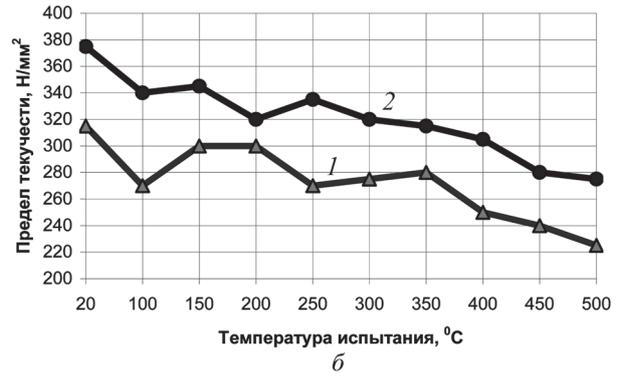
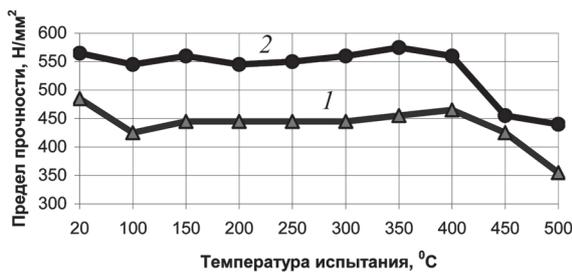


Рис. 3. Изменение прочностных свойств – временного сопротивления разрыву (а) и предела текучести (б) катанки диаметром 5,5 мм из стали Св-08Г2С с бором (1) и без бора (2) в зависимости от температуры при испытаниях на растяжение

ки при температуре испытания составляло 15 мин. скорость растяжения образцов при проведенных испытаниях образцов на растяжение – 2 мм/мин.

Проведенные в [15, 16] исследования убедительно показали справедливость высказанного выше утверждения о значительном влиянии д. д. с. на комплекс свойств сталей. Согласно [15, 16], температурная зависимость д. д. с. в углеродистых сталях характеризуется двумя температурными интервалами экстремального изменения механических свойств, которые проявляются практически для всех структурных состояний этих сталей (горячекатаное, нормализованное, закаленное, после нормализации с отпуском и закалки с отпуском). Аномальное изменение свойств в интервале температур 150–300 °С авторы [15] связывают, как это и общепринято, с синеломкостью стали, вызванной собственно развитием д. д. с. Аномальное изменение механических свойств в предрекристаллизационном интервале температур 400–500 °С общепринятого названия не имеет. По мнению авторов [15], оно обусловлено предрекристаллизационным перераспределением дислокаций и примесных атомов, прежде всего углерода и азота, в феррите сталей и динамической сфероидизацией цементита, приводящей на начальных стадиях к обогащению границ субзерен углеродом. Эти факторы как раз и обуславливают наблюдаемое повышение прочностных и снижение пластических свойств углеродистых сталей в интервале температур 400–500 °С.

В случае катанки из стали Св-08Г2С температурная зависимость изменения механических свойств от температуры в интервале испытаний 100–500 °С имеет совершенно иной вид. Вместо характерного для углеродистых сталей подъема уровня прочностных свойств в указанном интервале температур в катанке из стали Св-08Г2С без бора и с бором имеет место устойчивое снижение прочностных свойств с фактической минусовой

убылью практически для всех температур испытаний (исключение плюсовые по сравнению с исходным состоянием значения σ_B и $\Delta\sigma_B$ для температуры испытания 350 °С в катанке из стали Св-08Г2С без бора (рис. 3, 4)). Интересными представляются особенности изменения пластических свойств. Представленные на рис. 5 температурные зависимости изменения δ_{100} и ψ для катанки из стали Св-08Г2С без бора и с бором различаются. При этом наблюдающийся для катанки из стали Св-08Г2С с бором стабильный уровень значений ψ на уровне 77–80% в интервале температур 200–450 °С (рис. 5, б) наиболее опасный с точки зрения снижения технологической пластичности металла при волочении (до этих температур как раз и нагреваются поверхностные зоны катанки при волочении), по-видимому, и является тем важнейшим фактором, который объясняет наблюдающуюся на практике в процессе переработки промышленных партий высокую способность к деформационному формоизменению катанки из указанной стали. Как следует из рисунка, для катанки из стали Св-08Г2С без бора в интервале температур 200–450 °С наблюдается пониженный уровень значений ψ .

Согласно данным [18], катанка из стали Св-08Г2С без бора и с бором характеризуется так на-

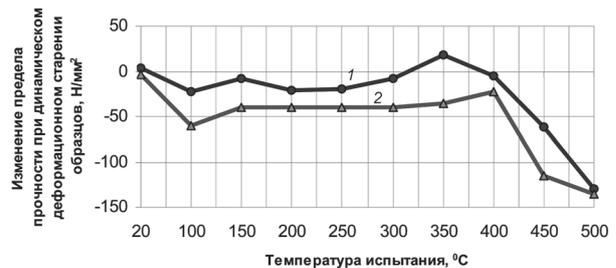


Рис. 4. Сопоставительные данные характера изменения значений временного сопротивления разрыву при динамическом деформационном старении образцов катанки диаметром 5,5 мм из стали Св-08Г2С с бором (1) и без бора (2) в зависимости от температуры испытания на растяжение

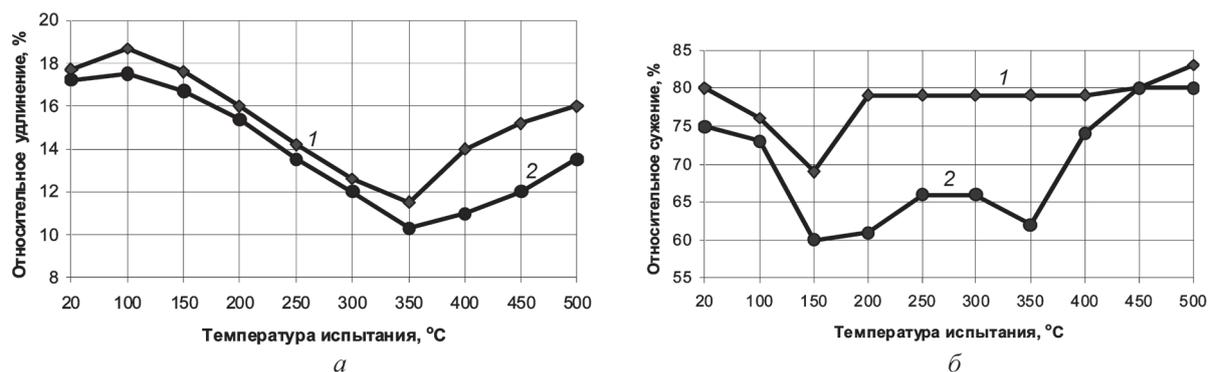


Рис. 5. Изменение пластических свойств (а, б – относительных удлинения и сужения соответственно) в образцах катанки диаметром 5,5 мм из стали Св-08Г2С с бором (1) и без бора (2) в зависимости от температуры при испытаниях на растяжение

зываемой мультифазной исходной структурой, в ферритной матрице которой с полигональным зерном феррита 9-го номера по ГОСТ 5639 равномерно распределяются островковые участки перлита, бейнита и мартенсита [20]. Вполне очевидно, что наблюдающееся уже при температурах 100–150 °С устойчивое снижение прочностных свойств связано с уменьшением уровня напряженного состояния стали – перераспределением напряжений между ее структурными составляющими. Для объяснения при-

чин достаточно высокого и стабильного уровня ψ в интервале температур 200–450 °С, помимо указанного выше «деазотирующего» влияния бора, когда связанный бором в боронитридные и карбоборонитридные соединения азот твердого раствора стали (феррита) исключается из процесса блокировки дислокаций, требуется проведение специальных исследований, связанных с установлением особенностей трансформации сложной мультифазной структуры катанки из исследованной стали при этих температурах.

Литература

1. Лякишев Н. П., Плинер Ю. Л., Лаппо С. И. Боросодержащие стали и сплавы. М.: Металлургия, 1986.
2. Frank A. R., Kirkaldy A. The effect of boron on the properties of electric arc-sourced plain carbon wiredrawing qualities // Wire Journal International. 1998. N 5. P. 100–113.
3. North Star Steel Texas's experience with boron additions to low-carbon steel/ В. Yalamanchili, J. Nelson, P. Power, D. Lanham// Wire Journal International. 2001. N 11. P. 90–94.
4. О возможности образования твердых растворов кремния в железе / В. В. Россихин, В. И. Большаков, Г. М. Воробьев и др. // Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. науч. тр. Днепропетровск: ПГАСА, 2003. Вып. 22. С. 129–135.
5. Малиночка Я. Н., Ковальчук Г. З., Ярмош В. Н. Структура и свойства низколегированной углеродистой стали, легированной бором и медью// Металловедение и термическая обработка металлов. 1981. № 11. С. 10–14.
6. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения. М.: Мир. Вып. 1. 1971.
7. Полиморфные модификации углерода и нитрида бора: Справ. изд. / А. В. Курдюмов, В. Г. Малоголовец, И. В. Новиков и др. М.: Металлургия, 1994.
8. Миркин Л. И. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов: Справ. М.: Машиностроение, 1979.
9. Физическое металловедение/Под ред. Р. Кана. М.: Мир. Вып. 1. Атомное строение металлов и сплавов, 1967.
10. Нестеренко А. М., Сычков А. Б. Размерно-геометрические аспекты легирования стали бором и медью // Сб. науч. тр. «Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии». Днепропетровск: Визион, 2004. Вып. 7. С. 181–183.
11. Структура и свойства катанки для изготовления электродов и сварочной проволоки/А. Б. Сычков, В. В. Парусов, А. М. Нестеренко и др. Бендеры: Полиграфист, 2009.
12. Пикеринг Ф. Б. Физическое металловедение и разработка сталей. М.: Металлургия, 1982.
13. Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. И. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 1994.
14. Новиков И. И. Теория термической обработки металлов. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1986.
15. Бабич В. К., Гуль Ю. П., Долженков И. Е. Деформационное старение стали. М.: Металлургия, 1972.
16. Фетисов В. П. Деформационное старение стали при волочении проволоки. Мн.: Белгорстанкин промиздат, 1996.
17. Сычков А. Б. Разработка комплексной технологии производства эффективных видов катанки из непрерывнолитой заготовки малого сечения с повышенным содержанием примесей цветных металлов и азота: Дис. ... д-ра техн. наук. Мн., 2005.
18. Нестеренко А. М., Сычков А. Б., Полукотов В. Ю. Характер изменения механических свойств катанки из стали марки Св-08Г2С при деформационном старении // Сб. науч. тр. «Строительство, материаловедение, машиностроение». Днепропетровск: ПГАСА. 2009. Вып. 48. Ч. 3. С. 59–63.
19. Освоение производства катанки и проволоки из микролегированной бором качественной углеродистой стали, разлитой в заготовку малого сечения / В. В. Парусов, А. Б. Сычков, А. М. Нестеренко и др. // Металлургическая и горнорудная промышленность. 2000. № 4. С. 48–51.
20. Тонкая микроструктура катанки из стали Св-08Г2С повышенной деформируемости/ А. М. Нестеренко, А. Б. Сычков, С. Ю. Жукова, В. И. Сухомлин // Металлург. 2008. № 9. С. 48–51.