



The characteristics of vanadium and nitrogen-containing economically-alloyed wear-resisting steels are investigated. The 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

ВОЗДЕЙСТВИЕ ДОБАВОК НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЭКОНОМНОЛЕГИРОВАННЫХ ИЗНОСОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ

Введение

Формирование структуры при затвердевании определяется закономерностями зарождения и роста твердой фазы. Технические стали содержат такое количество примесных активированных твердых частиц, что они не лимитируют скорость зарождения центров твердой фазы при достигаемой в их присутствии степени переохлаждения [1]. В таких условиях добавки модификаторов могут оказывать влияние на процесс первичной кристаллизации в основном в результате повышения энергии активации роста твердой фазы, т.е. торможения линейной скорости кристаллизации. Если оно будет настолько существенным, что в локальных объемах металла более продолжительное время сохранится необходимое для зарождения центров термическое переохлаждение или уменьшится степень конкурирующего подавления развития одних зародышей другими, то будут иметь место условия для зарождения и развития большего числа центров твердой фазы, т.е. для уменьшения размера зерна первичной структуры.

Стабильная и широкая реализация структурного фактора в формировании эксплуатационных свойств сталей приобретает все актуальнейшее значение вследствие ограниченности сырьевых запасов многих легирующих элементов.

Для широкого применения модифицирования как способа повышения физико-механических свойств сталей необходимо учитывать основные механизмы и эффективность влияния добавок на формирование первичной и вторичной структуры на всех этапах металлургического передела отливок, взаимосвязь между структурой и свойствами. Определяющим также является механизм зависимости эффективности модифицирования от химического состава и теплофизических условий затвердевания металла.

Средний уровень газонасыщенности высокомарганцевистой стали в 3–6 раз выше, чем у сталей феррито-перлитных классов: 0,010% [O], 0,020% [N], 15 см³/100 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].

Наиболее универсальным нитридообразующим элементом с точки зрения перераспределения нитридной фазы при аустенизирующем нагреве является ванадий [3].

Характеристики стали во многом зависят от микросостава сплава, связанного с особенностями его производства, условиями выплавки, раскисления, модифицирования и микролегирования.

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии природы неметаллических включений высокомарганцевистой стали классического состава, содержащей 0,34% ванадия, показали наличие содержащих небольшое количество закиси железа и марганца, преимущественно строчечных выделений карбонитридов ванадия, округлых и одиночных продолговатых 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 [3].

Введение азота в ванадийсодержащую (0,30% V) высокомарганцевистую сталь классического состава способствует обнаружению преимущественно в виде одиночных продолговатых включений (без включений закиси железа и марганца) карбонитридов ванадия с большей концентрацией нитридной составляющей (~ в 2 раза), осажденных из жидкой стали обособленных глобулярных (кристал-

лики шпинелей отсутствуют) включений сульфидов марганца и карбидов типа Mn_3C , строчных не содержащих азот включений карбидов ванадия и марганцовистого цементита, осажденных из жидкой стали включений на многочисленных кристалликах ортосиликата марганца ($2MnO \cdot SiO_2$) карбидов типа Mn_3C и округлых с ответвлениями включений на марганцовистой шпинели ($MnO \cdot FeO$) карбидов типа $(Fe, Mn)_3C$ [3].

Природа неметаллических включений в аустенитной высокомарганцовистой стали с пониженным марганцем изучена недостаточно.

Таблица 1. Химический состав опытных плавов аустенитной высокомарганцовистой стали

Номер плавки	Содержание элементов, мас. %						
	C	Mn	Si	V	N	S	P
63	0,75	9,50	0,64	0,23	–	0,005	0,083
64	0,95	9,50	0,66	0,23	0,082	0,005	0,092
65	0,93	9,60	0,66	0,25	0,063	0,006	0,085

В литом состоянии высокомарганцовистая сталь классического состава, содержащая 0,34% ванадия [3], имеет аустенитную структуру с выделениями карбидов по границам и полю зерна. При понижении концентрации марганца до 9,5% (плавка 63) отмечается значительное уменьшение величины аустенитных зерен и количества карбидных выделений по межзеренным границам (рис. 1, а). В результате закалки выделения, располагающиеся по границам, растворяются и структура сплавов после термообработки состоит из аустенита и неметаллических включений преимущественно по полю зерна (рис. 1, б).

Микросостав неметаллических включений исследовали на сканирующем электронном микроскопе ISM-5610LV методом электронно-зондового EDX анализа на детекторе IED 2201. Состав включений закаленной износостойкой стали с пониженным содержанием марганца (табл. 2, плавка 63) указывает на присутствие (рис. 2, б) неправильной формы включений на марганцовистой шпинели ($MnO \cdot FeO$) карбидов типа $(Fe, Mn)_3C$ (рис. 2, б, поз.1) с незначительной долей нитридной составляющей, кристаллов (рис. 2, б, поз. 2) карбонитридов ванадия с высокой концентрацией нитридной составляющей и подобных комплексных включений (рис. 2, б, поз. 7) с наличием нитридов алюминия, обособленных прямоугольных включений сульфидов марганца и железа и карбидов типа $(Fe, Mn)_3C$ (рис. 2, б, поз. 3), комплексных включений сульфидов марганца и карбидов ванадия (рис. 2, б, поз. 5) с легко дифференцируемыми на их фоне выделениями сульфидов марганца и карбидов типа $(Fe, Mn)_3C$ (рис. 2, б, поз. 4), а также грубых выделений ферритов кальция ($3CaO \cdot Fe_3O_4$) и карбидов типа $(Fe, Mn)_3C$ (рис. 2, б, поз. 6).

Модифицированная ванадием износостойкая сталь с пониженным содержанием марганца

Для изучения характеристик износостойкой аустенитной стали с пониженным содержанием марганца проведена серия плавов (плавки 63, 64, 65) 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 самоотверждающих смесей, температура заливки поддерживалась постоянной – 1430 ± 10 °С.

Модифицированная ванадием и азотом износостойкая сталь с пониженным содержанием марганца

Исследовали стали с концентрацией марганца 9,5% и азота 0,082% (плавка 64). Общая загрязненность неметаллическими включениями (рис. 2, в) меньше, чем в такой же стали не содержащей азот (рис. 2, а). Литая структура (см. рис. 1, в) идентичная, как и в такой же стали без азота (см. рис. 1, а).

Исследование состава неметаллических включений (табл. 2, плавка 64) указывает на присутствие, содержащих карбиды железа, алюмокремнийжелезистых силикатов ($nMnO \cdot mFeO \cdot pAl_2O_3$) (рис. 2, г, поз. 1), практически чистых округлых и прямоугольных включений нитридов $(V, Ti)N$ с преобладанием ванадиевой составляющей (рис. 2, г, поз. 2 и 5), осажденных из жидкой стали обособленных включений сульфидов марганца и карбидов типа Mn_3C (рис. 2, г, поз.3), подобных включений с наличием в составе карбонитридов ванадия и титана (рис. 2, г, поз.4) и сложной формы тонких выделений карбонитридов ванадия (рис. 2, г, поз.6).

Раскисленная алюминием модифицированная ванадием и азотом износостойкая сталь с пониженным содержанием марганца

Механизм образования и характер изменения при термической обработке неметаллических включений и в первую очередь нитридов и карбонитридов в стали, модифицированной азотом и ванадием, существенным образом зависит от содержания алюминия.

Раскисленная алюминием сталь (плавка 65) в литом состоянии обнаруживает присутствие повышенного количества неметаллических включений преимущественно в приграничных зонах (см. рис. 1, г). Форма, размеры (рис. 2, д, е, ж) и химический состав (табл. 2, плавка 65) данных выделений исследованы методами сканирующей электронной микроскопии.

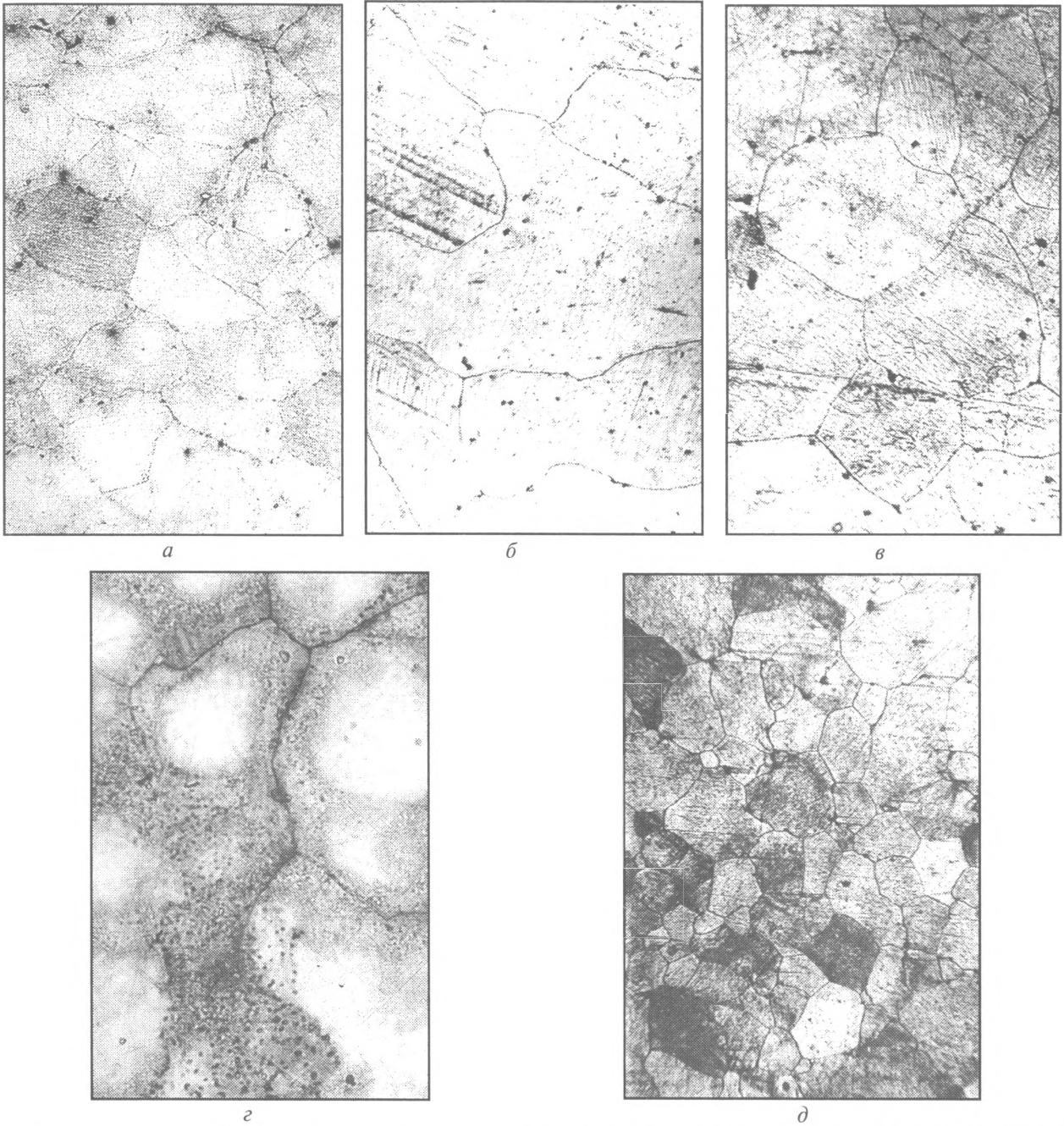


Рис. 1. Микроструктура (металлографические исследования) износостойкой аустенитной стали, легированной 0,23–0,25% ванадия, с пониженным содержанием марганца в литом (а, в, г) и закаленном (б, д) состояниях (а, б – плавка 63; в – плавка 64; г, д – плавка 65). а – $\times 200$; б, г – $\times 500$; в – $\times 320$; д – $\times 100$

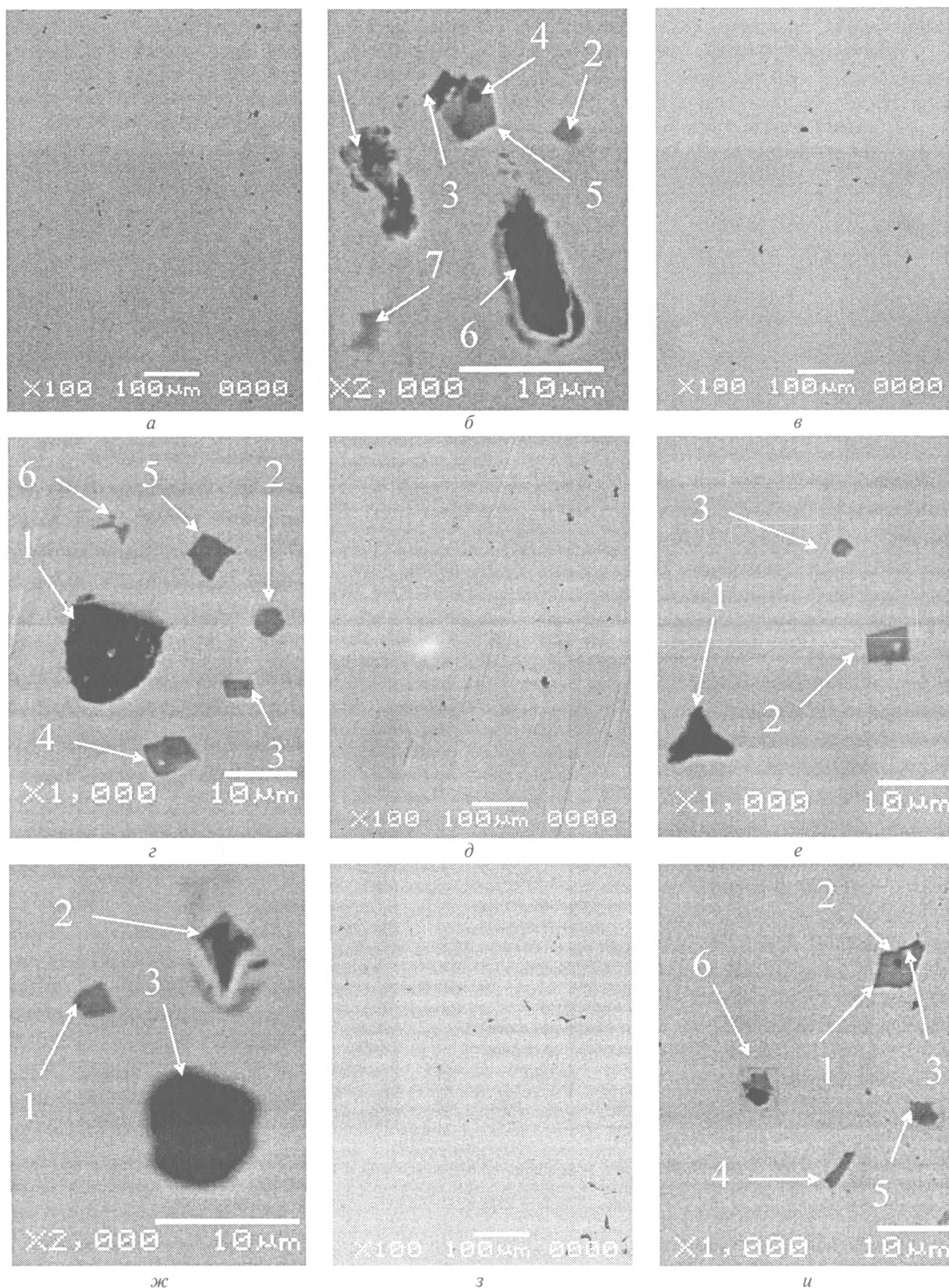


Рис. 2. Микроструктура (исследования методом сканирующей электронной микроскопии) износостойкой аустенитной стали, легированной 0,23–0,25% ванадия, с пониженным содержанием марганца в литом (*д, е, ж*) и закаленном (*а, б, в, з, з, и*) состояниях; азот не вводился (*а, б*) (плавка 63); введено 0,082% азота (*в, з*) (плавка 64); введено 0,063% азота (*д, е, ж, з, и*) (плавка 65); металл плавки 65 дополнительно раскислен алюминием. *а* – $\times 100$; *б* – $\times 2000$; *в* – $\times 400$; *з* – $\times 3000$; *д, ж* – $\times 5000$; *е* – $\times 1000$

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

Номер плавки	Позиция включения	Содержание элементов, мас.%													
		C	O	Si	P	S	Al	Mn	V	Ti	Na	Ca	N	Fe	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	11	12	14	15	16	17	
63	1(рис.2б)	18,81	11,11	0,32	0,26	0,16	0,08	9,33	0,57	—	—	0,29	0,51	58,58	
	2(рис.2б)	8,58	—	0,10	0,03	—	0,05	5,01	51,73	—	—	0,09	10,05	24,36	
	3(рис.2б)	11,72	5,88	0,48	0,77	22,58	0,09	11,26	0,63	—	—	0,10	—	68,44	
	4(рис.2б)	15,30	7,38	0,11	0,48	15,26	2,56	31,85	8,62	0,01	—	—	—	18,43	
	5(рис.2б)	15,86	8,58	—	0,11	9,24	0,46	17,11	44,14	0,97	—	—	—	3,23	
	6(рис.2б)	24,11	18,61	1,04	0,23	0,30	0,33	6,40	0,87	0,17	—	2,58	—	45,35	
	7(рис.2б)	16,10	—	0,16	0,03	0,02	3,36	3,88	40,79	—	—	—	15,18	20,48	
64	1(рис.2г)	44,04	30,98	6,87	—	0,08	3,37	1,30	0,04	0,10	2,47	0,85	—	9,89	
	2(рис.2г)	—	—	—	—	0,04	0,05	0,76	50,25	33,62	—	—	12,70	2,58	
	3(рис.2г)	10,98	1,95	—	0,05	25,14	1,04	56,16	0,18	0,14	—	—	—	4,36	
	4(рис.2г)	8,58	5,79	0,05	—	12,59	—	27,82	16,22	25,34	—	—	2,24	1,36	
	5(рис.2г)	—	—	—	—	—	0,07	1,14	34,82	46,43	—	—	13,93	3,60	
	6(рис.2г)	7,98	1,25	0,13	0,15	—	0,04	6,39	44,42	0,28	—	—	7,05	32,31	
65	1(рис.2е)	23,39	19,71	1,40	0,08	0,65	1,17	5,27	0,22	—	0,47	2,17	—	45,48	
	2(рис.2е)	2,80	—	0,10	0,13	—	0,06	0,33	85,11	—	—	—	9,35	2,11	
	3(рис.2е)	9,12	1,84	0,03	0,46	24,55	—	51,47	0,58	—	0,33	—	3,48	8,14	
	1(рис.2ж)	1,64	5,69	0,15	—	—	0,57	1,58	37,10	31,83	—	0,38	11,32	9,74	
	2(рис.2ж)	11,83	27,17	0,20	—	0,14	3,97	4,06	18,20	11,92	—	0,12	—	22,40	
	3(рис.2ж)	—	24,74	0,28	—	0,07	37,57	3,76	0,29	—	—	—	—	33,29	
65Т	1(рис.2и)	9,78	2,82	0,24	0,15	31,25	0,03	54,23	—	0,17	0,09	—	—	1,24	
	2(рис.2и)	8,66	17,61	—	—	19,29	16,77	34,95	—	0,40	0,72	—	—	1,61	
	3(рис.2и)	7,79	1,18	0,36	0,29	12,31	—	27,36	0,05	—	—	—	—	50,66	
	4(рис.2и)	9,68	—	0,56	0,46	18,03	0,15	40,15	0,14	—	0,68	0,15	—	29,99	
	5(рис.2и)	1,84	4,92	—	0,18	0,10	1,40	2,80	65,74	2,09	—	0,02	6,03	14,89	
	6(рис.2и)	8,53	7,27	0,04	0,59	3,03	7,47	7,41	48,43	5,75	0,11	—	9,27	2,09	

В литом состоянии в раскисленной алюминием стали (плавка 65) обнаружены выделения (аналогичные плавке 63) ферритов кальция ($3CaO \cdot Fe_3O_4$) и карбидов типа $(Fe, Mn)_3C$ (рис. 2, е, поз. 1), обособленные кристаллы нитридов ванадия (рис. 2, е, поз. 2), осажденные из жидкой стали обособленные включения сульфидов марганца и карбонитридов типа Mn_3C (рис. 2, е, поз. 3), включения (аналогичные плавке 64) ванадий-титановых нитридов $(V, Ti)N$ с небольшим количеством закиси железа (FeO) (рис. 2, ж, поз. 1), карбонитридов ванадия и титана в железомарганцевой шпинели $(FeO \cdot MnO \cdot Al_2O_3)$ (рис. 2, ж, поз. 2), а также более грубые включения железомарганцевой шпинели $(FeO \cdot MnO \cdot Al_2O_3)$ (рис. 2, ж, поз. 3).

В закаленном от 1050 °С состоянии металлографические исследования (см. рис. 1, д) обнаруживают однородную аустенитную структуру с малым размером зерен. Для изучения характера неметал-

лических выделений проведены исследования не травленных шлифов методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 2, з, и). Присутствуют более мелкие включения, размер которых не превышает 3–8 мкм. Основными включениями являются комплексные компактные выделения железомарганцевой шпинели $(FeO \cdot MnO \cdot Al_2O_3)$ и карбидов типа $(Fe, Mn)_3C$ (рис. 2, и, поз. 2) и мелких включений сульфидов марганца и железа (рис. 2, и, поз. 3) на фоне сульфидов марганца и железа и карбидов типа $(Fe, Mn)_3C$ (рис. 2, и, поз. 1), отдельные продолговатые сульфиды марганца и железа (рис. 2, и, поз. 4), практически чистые нитриды ванадия (рис. 2, и, поз. 5), алюминийванадий-титановые карбонитриды с наличием железной шпинели $(FeO \cdot Al_2O_3)$ (рис. 2, и, поз. 6).

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

Таблица 3. Механические характеристики исследуемых сплавов

Номер плавки	Содержание элементов в стали, мас.%					Механические характеристики после закалки от 1050 °С (плавки 63, 64, 65Т) и в литом состоянии (плавка 65)				
	C	Mn	Si	V	N	σ_B , МПа	σ_T , МПа	KCU, МДж/м ²	δ , %	ψ , %
63	0,75	9,50	0,64	0,23	—	512	392	0,562	7,5	10,0
64	0,95	9,50	0,66	0,23	0,082	616	560	0,764	13,7	9,1
65	0,93	9,60	0,66	0,25	0,063	510	448	0,427	7,5	9,0
65Т	0,93	9,60	0,66	0,25	0,063	528	428	0,493	8,0	16,6

Заключение

1. Основным типом неметаллических включений высокомарганцевистой стали классического состава, содержащей 0,34% ванадия, являются содержащие небольшое количество закиси железа и марганца, преимущественно строчечные, выделения карбонитридов ванадия, округлые и одиночные продолговатые включения карбидов ванадия (V_4C_3) и осажденные из жидкой стали на многочисленных кристалликах шпинелей глобулярные включения сульфидов марганца и железа, т. е. комплексные включения железомарганцевых силикатов и сульфидов.

2. В азот- и ванадийсодержащей высокомарганцевистой стали классического состава обнаруживаются преимущественно в виде одиночных продолговатых включений (без включений закиси железа и марганца) карбонитриды ванадия с большей концентрацией нитридной составляющей (~ в 2 раза), осажденные из жидкой стали обособленные глобулярные (кристаллики шпинелей отсутствуют) включения сульфидов марганца и карбидов типа Mn_3C , строчечные не содержащие азот включения карбидов ванадия и марганцевистого цемента, осажденные из жидкой стали на многочисленных кристалликах ортосиликата марганца ($2MnO \cdot SiO_2$) карбиды типа Mn_3C и округлые с ответвлениями включения на марганцевистой шпинели ($MnO \cdot FeO$) карбидов типа $(Fe, Mn)_3C$.

3. В закаленной ванадийсодержащей износостойкой стали с пониженным содержанием марганца (9,5%) присутствуют неправильной формы включения карбидов типа $(Fe, Mn)_3C$ на марганцевистой шпинели ($MnO \cdot FeO$) с незначительной долей нитридной составляющей, кристаллы карбонитридов ванадия с высокой концентрацией нитридной составляющей и подобные комплексные включения с наличием нитридов алюминия, обособленные прямоугольные включения сульфидов марганца и железа и карбидов типа $(Fe, Mn)_3C$, комплексные включения сульфидов марганца и карбидов ванадия с легко дифференцируемыми на их фоне выделениями сульфидов марганца и карбидов типа $(Fe, Mn)_3C$, а также грубые выделения ферритов кальция ($3CaO \cdot Fe_3O_4$) и карбидов типа $(Fe, Mn)_3C$.

4. В стали с концентрацией марганца 9,5% и азота 0,082% основными включениями являются алюмокремнийжелезистые силикаты

($nMnO \cdot mFeO \cdot pAl_2O_3$), содержащие карбиды железа, округлые и прямоугольные выделения нитридов $(V, Ti)N$ с преобладанием ванадиевой составляющей, осажденные из жидкой стали обособленные включения сульфидов марганца и карбидов типа Mn_3C , подобные включения с наличием в составе карбонитридов ванадия и титана и сложной формы тонкие выделения карбонитридов ванадия.

5. Раскисленная алюминием такая же сталь в литом состоянии обнаруживает присутствие ферритов кальция ($3CaO \cdot Fe_3O_4$) и карбидов типа $(Fe, Mn)_3C$, обособленных кристаллов нитридов ванадия, обособленных включений сульфидов марганца и карбонитридов типа Mn_3C , включений ванадийтитановых нитридов $(V, Ti)N$ с небольшим количеством закиси железа (FeO), карбонитридов ванадия и титана в железомарганцевой шпинели ($FeO \cdot MnO \cdot Al_2O_3$), а также более грубых включений железомарганцевой шпинели ($FeO \cdot MnO \cdot Al_2O_3$).

6. В закаленном от 1050 °С состоянии раскисленной алюминием стали с концентрацией марганца 9,6% и азота 0,063% основными включениями являются комплексные компактные выделения железомарганцевой шпинели ($FeO \cdot MnO \cdot Al_2O_3$) и карбидов типа $(Fe, Mn)_3C$, а также мелкие сульфиды марганца и железа на фоне сульфидов марганца и железа и карбидов типа $(Fe, Mn)_3C$, отдельные продолговатые сульфиды марганца и железа, нитриды ванадия, алюминийванадийтитановые карбонитриды с наличием железной шпинели ($FeO \cdot Al_2O_3$).

Результаты исследований позволили разработать новые составы износостойких высокомарганцевистых сталей, которые защищены авторскими свидетельствами № 1315512, 1470804, 1515758.

Детали (зубья ковшей экскаваторов, молотки дробилок и др.) из экономнолегированной износостойкой аустенитной стали испытывали на ряде предприятий, получены положительные результаты и рекомендованы к использованию.

Литература

1. Экономное легирование стали / Ю.З. Бабаскин, С.Я. Шипицын, Е.Г. Афтандилянц. Киев: Наукова думка, 1987.
2. Шульте Ю.А. Электрометаллургия стального литья. М.: Metallurgia, 1970.
3. Гарост А.И. Неметаллические включения и формирование структуры модифицированной высокомарганцевистой стали // Литье и металлургия. 2006. № 1. С. 75–83.