

УДК 669.621.74.

В.А. Коровин, Р.Н. Палавин, И.О. Леушин, С.В. Костромин

МИКРОЛЕГИРОВАНИЕ ЛИТОЙ КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева

Рассмотрены вопросы выбора элементов для микролегирования и изменения структуры и механических свойств микролегированной литой конструкционной стали. Микролегирование, т.е. воздействие на расплав малыми количествами активных элементов, является мощным фактором, изменяющим условия кристаллизации сплава. Микролегирование расплава обеспечивает повышение качества получаемого металла и изделий из него, выражающееся в получении более благоприятной микроструктуры и повышении физико-механических свойств отливок.

Ключевые слова: расплав, микролегирование, литая сталь, микроструктура, механические свойства, химический состав, качество.

В настоящее время не существует деталей или конструкций, которые не нуждаются в повышении качества и не испытывают циклического нагружения. Периодически действующие нагрузки могут быть представлены сменами высокого и низкого давления, термоциклированием, эксплуатационными нагрузками различной частоты и асимметрии цикла нагружения. За прошедшее время были достигнуты значительные успехи в повышении качества ответственных деталей и в построении различных теорий, объясняющих природу процессов, происходящих при получении отливки и в конструкционном материале при периодическом воздействии на него нагрузок различного рода. Однако из года в год в работах разных авторов продолжают появляться выводы о том, что законченной картины описания процессов происходящих в жидком расплаве и процессов накопления повреждений в металлическом материале при периодическом нагружении получить пока не удастся. При этом в большом количестве работ, посвященных исследованию данной проблемы, авторы обращают внимание на перспективность и возможность создания комплексной технологии получения высокопрочных чугунов и сталей, взаимосвязанной с информацией об усталости металлов и сплавов на основе междисциплинарных позиций и приемов, на основе привлечения методологии системного анализа и синергетики. В настоящие годы становится все более интенсивным интерес исследователей к литой структуре чугунов и сталей, обеспечивающей в литом состоянии не только высокие прочностные свойства, но высокую пластичность и ударную вязкость. Это особенно важно для литых деталей, работающих в условиях больших нагрузок и термоциклирования. Наследственные параметры литой структуры, обусловленные различными видами ликвации, образованием неметаллических включений в жидком металле, крупных нитридов при кристаллизации, являются весьма устойчивыми и оказывают обычно отрицательное действие как на прочностные свойства стали и чугуна, связывая определенное количество микродобавок, так и на пластичность и вязкость, выделяясь по границам зерен и охрупчивая их. Известно, что зерно в литье значительно больше по размеру, чем в деформированном состоянии, имеет более толстые, обогащенные примесями и частицами вторых фаз, границы. Кроме того, металл отливок содержит микропоры и имеет повышенную химическую и структурную неоднородность. Литые детали, особенно крупногабаритные или сложной конфигурации, нельзя получить прокаткой или штамповкой, во многих случаях для них не применима закалка с отпуском из-за опасности коробления. Следовательно, оптимальную структуру и фазовый состав заготовок необходимо формировать в литом состоянии. Значение закономерностей формирования литой структуры и создание активной технологии позволяет прогнозировать микроструктуру сплава и конечные свойства.

Вводом в состав стали микродобавок (до 0,2%) высокоактивных элементов можно достичь улучшения структуры и свойств материала. В качестве таких элементов использовались V, Mo, Zr, B.

Опытные плавки стали проводились в индукционной тигельной печи с кислой футеровкой. Шихту, состоящую из стальных отходов, передельного чугуна загружали в печь, расплавляли и доводили до требуемого химического состава. Добавки элементов вводили за 15–20 мин до выдачи расплава из печи в виде соответствующих ферросплавов. Выдачу расплава в ковш производили при температуре 1650–1700°C. Раскисление стали осуществлялось алюминием. Заливались образцы Ø 30 мм в стержневые формы для определения механических свойств и исследования микроструктуры. Химический состав опытных плавок приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав опытных плавок

№	C	Si	Mn	S	P	V	Mo	Zr	B
1	0,37	0,38	0,46	0,019	0,024	-	-	-	-
2	0,37	0,39	0,43	0,021	0,022	0,1	-	-	-
3	0,37	0,42	0,44	0,020	0,024	-	0,2	-	-
4	0,37	0,37	0,43	0,018	0,021	-	-	0,05	-
5	0,36	0,34	0,45	0,020	0,023	-	-	-	0,005

Ванадий непрерывно растворяется в α -Fe в твердом состоянии и является сильным карбидообразующим элементом. Уже при содержании ванадия 0,1% образуется карбид ванадия, который выделяется при 500–550°C [1]. Это подавляет превращение в перлитной области, но не влияет на начало превращения в промежуточной области, и способствует очень тонкому распределению карбидов в перлите. Малые добавки ванадия способствуют измельчению зерна и повышают вязкость. Ванадий является раскислителем и дегазатором, связывая газы в оксиды и нитриды, формируя комплексные соединения – карбонитриды [2]. Отличительной особенностью нитридов и карбонитридов V является их гомогенное зарождение и выделение непосредственно из твердого раствора. Преимущественное место выделения, как фазы идентичной α -Fe по типу и близкой по параметрам решетки – дислокации и границы субзерен [3,4].

Реакция взаимодействия ванадия с кислородом имеет следующий вид:



Константа реакции взаимодействия имеет вид:

$$K_p = a_{V_2O_3} / a_{[V]}^2 a_{[O]}^3$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln a_{V_2O_3} / a_{[V]}^2 a_{[O]}^3$$

Активность алюминия в расплаве стали состава, масс. %: C = 0,35; Mn = 0,67; Si = 0,36; S = 0,03; P = 0,03 при вводе его в количестве 0,1 % составляет $a_{[Al]} = 0,064$. Активность кислорода равна $a_{[O]} = 0,054$.

Изменение энергии Гиббса реакции при T = 1873 К составляет $\Delta G = 33583$ Дж/моль. Таким образом, образование V_2O_3 как самостоятельной фазы при данных условиях не происходит.

Реакция взаимодействия ванадия с азотом в расплаве стали имеет вид:



При T = 1873 К изменение энергии Гиббса реакции составляет $\Delta G = 95038$ Дж/моль, что свидетельствует о невозможности протекания реакции в данных условиях.

Таким образом, при вводе в конструкционную нелегированную сталь ванадий (в количестве 0,1 %) самостоятельных оксидных и нитридных фаз не образует.

Легирование стали ванадием увеличивает дисперсность дендритной структуры, измельчает на 1–2 балла аустенитное зерно (сечения 20–50 мкм), уменьшает зону столбчатых кристаллов. Также ванадий уменьшает дендритную ликвацию других элементов [6]. В работе [6] приводятся данные о том, что при легировании ванадием в количествах 0,06–0,15% прочностные свойства углеродистых сталей 15Л – 45Л после нормализации возрастали на 10–25%. Ввод более 0,15% V приводит к охрупчиванию стали за счет усиления дендритной ликвации. Причем добавка 0,1% V повышает прочность стали в несколько раз сильнее, чем вводимые в том же количестве Mn, Si, Cr или Ni. В работе [5] указывается, что упрочняющее действие ванадия заключается главным образом в его способности образовывать устойчивые высокодисперсные карбиды MC, препятствующие развитию сдвиговых процессов при пластических деформациях.

Молибден благотворно влияет на свойства сталей из-за его присутствия в твердом растворе [6]. При 1450°C растворяется около 37,5%, при 700°C – 9%, при 20°C – 4% [1]. Упрочнение твердого раствора связывают также и с его способностью уменьшать диффузионную подвижность атомов и тем самым снижать переползание дислокаций [7]. Мо при введении в сталь растворяется в цементите с образованием соединений $(MoFe)_{23}C_6$ и $(MoFe)_6C$, значительно снижает критическую скорость закалки, что позволяет увеличить прокаливаемость стали, дает равномерную и мелкозернистую структуру, также способствует образованию тонкодисперсных специальных карбидов. Молибден тормозит процесс роста и коагуляции включений карбидов [1].

Бор повышает прокаливаемость стали, относится к элементам внедрения и имеет очень малую растворимость в твердом растворе ($< 0,003\%$), в δ -железе растворяется 0,15% при 1381°C [1]. Оптимальные содержания бора в стали составляют, как правило, 0,001–0,005%; при содержании бора более 0,006% сталь становится красноломкой [8, 9]. Бор, обладая высоким сродством к азоту и кислороду, образует мелкодисперсные соединения. В то же время указывается [8, 10], что бор имеет невысокую раскислительную способность, но образует прочные нитриды.

Рассмотрим реакции взаимодействия бора с кислородом и азотом:



Константа реакции взаимодействия имеет вид:

$$K_p = a_{B_2O_3} / a_{[B]}^2 a_{[O]}^3$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln a_{B_2O_3} / a_{[B]}^2 a_{[O]}^3$$

Активность бора в расплаве стали, при его вводе в количестве 0,005%, составляет $a_{[B]} = 0,0044$, коэффициент активности $f_{[B]} = 0,88$. Изменение энергии Гиббса реакции при $T = 1873$ К составляет $\Delta G = 27029$ Дж/моль.



При $T = 1873$ К изменение энергии Гиббса реакции составляет $\Delta G = 110481$ Дж/моль.

Таким образом, термодинамические расчеты показывают, что бор при вводе в конструкционную нелегированную сталь в количестве 0,005% не вступает во взаимодействие ни с кислородом, ни с азотом.

В работе [11] высказывается мнение, что благоприятное влияние B как микролегирующей добавки реализуется только той его частью, которая находится в твердом растворе. При повышенных количествах бора в стали ($> 0,006\%$) по границам зерен выделяется борсодержащая фаза, представляющая собой карбобориды типа $Fe_{2,3}(CB)_6$ и $Fe_3(C,B)$ [11], которая вызывает охрупчивание стали. Для предотвращения выделения бористой фазы микролеги-

рующие добавки бора целесообразно вводить в сталь совместно с медью, значительно повышающей растворимость бора в аустените [10].

Цирконий при вводе в сталь образует соединения карбидов и нитридов, которые по прочности, стойкости и устойчивости к распаду превосходят соединения Ti, V, Mo и уступают только Hf [12].

Рассмотрим реакции взаимодействия циркония с кислородом и азотом:



Константа реакции взаимодействия имеет вид:

$$K_p = a_{\text{ZrO}_2} / a_{[\text{Zr}]} a_{[\text{O}]}^2$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln a_{\text{ZrO}_2} / a_{[\text{Zr}]} a_{[\text{O}]}^2$$

Активность циркония в расплаве стали, при его вводе в количестве 0,05%, составляет $a_{[\text{Zr}]} = 0,044$, коэффициент активности $f_{[\text{Zr}]} = 0,88$. Изменение энергии Гиббса реакции при $T = 1873 \text{ K}$ составляет $\Delta G = -221699 \text{ Дж/моль}$.



При $T = 1873 \text{ K}$ изменение энергии Гиббса реакции составляет $\Delta G = 19249 \text{ Дж/моль}$. Реакция в прямом направлении при данных условиях не идет. Термодинамические расчеты показывают, чтобы происходило взаимодействие Zr с N, растворенным в расплаве, концентрация циркония должна быть более 0,17 %.

Таким образом, анализ реакция взаимодействия циркония с кислородом и азотом показывает, что в данных условиях в прямом направлении будет идти только реакция образования оксида циркония, что говорит о большой раскисляющей способности элемента.

Zr в количестве до 0,4% используется для повышения прочности, вязкости, износостойкости, прокаливаемости, свариваемости, обрабатываемости, сопротивления коррозии стали [19, 14, 15]. Используется цирконий и для сталей работающих при повышенных температурах для увеличения предела ползучести, а также для снижения склонности к старению [10]. Известно также [16, 13, 17] о высоком химическом сродстве Zr к газам (O_2 , N_2) и сере и о его благотворном влиянии на морфологию и распределение неметаллических включений в стали с образованием, в основном, оксида ZrO_2 и сульфида переменного состава (от ZrS_2 до ZrS) [8]. Указывается также [6] на большее сродство Zr к азоту по сравнению с алюминием. Рекомендуемое содержание циркония в стали - от 0,03 до 0,3 %, в зависимости от назначения [9, 18, 19].

Структура и механические свойства микролегированной литой конструкционной стали исследовались в литом состоянии. Микроструктуру изучали на травленных шлифах. Изготавливались образцы на растяжение и определение ударной вязкости. Результаты исследований приведены в табл. 2 и рис. 1–8.

Таблица 2

Механические свойства опытных плавок

№	Временное сопротивление при растяжении σ_b , МПа	Предел текучести σ_t , МПа	Относительное удлинение δ , %	Относительное сужение ψ , %	Ударная вязкость КСУ, кДж/м ²	Твердость НВ
1	493	394	8,3	13,4	221	163
2	637	434	12,4	19,7	352	156
3	529	220	2,8	4,6	107	177
4	630	419	10,8	18,4	300	170
5	490	392	3,3	7,6	75	179

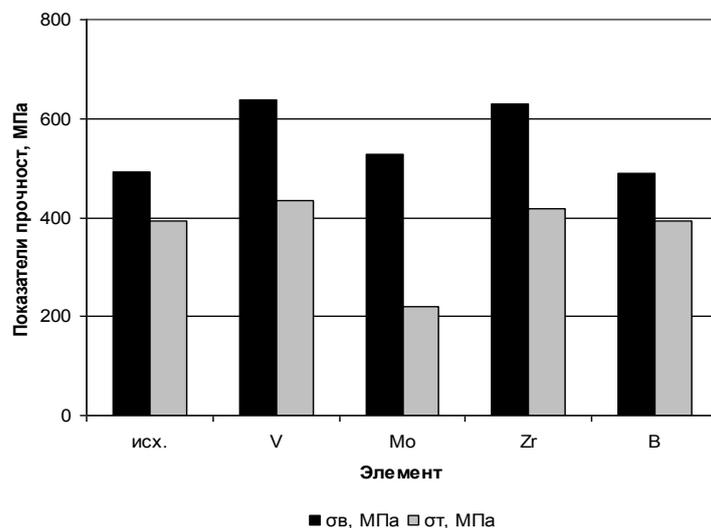


Рис. 1. Влияние элементов на прочностные свойства

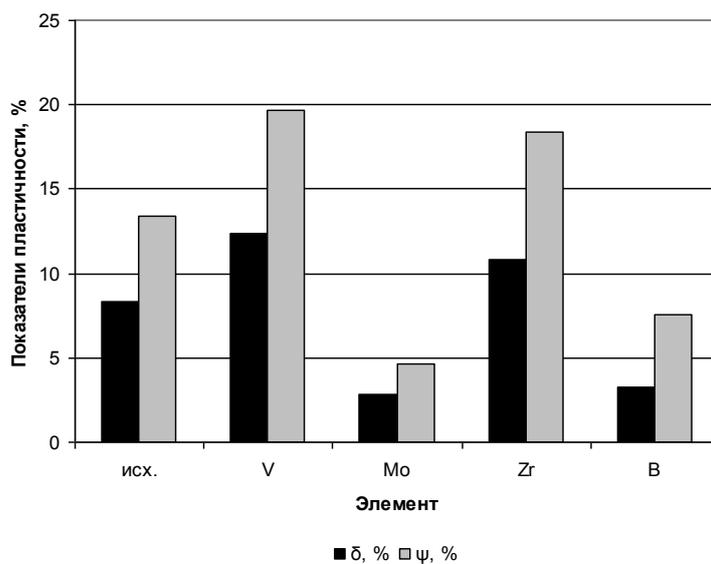


Рис. 2. Влияние элементов на пластические свойства

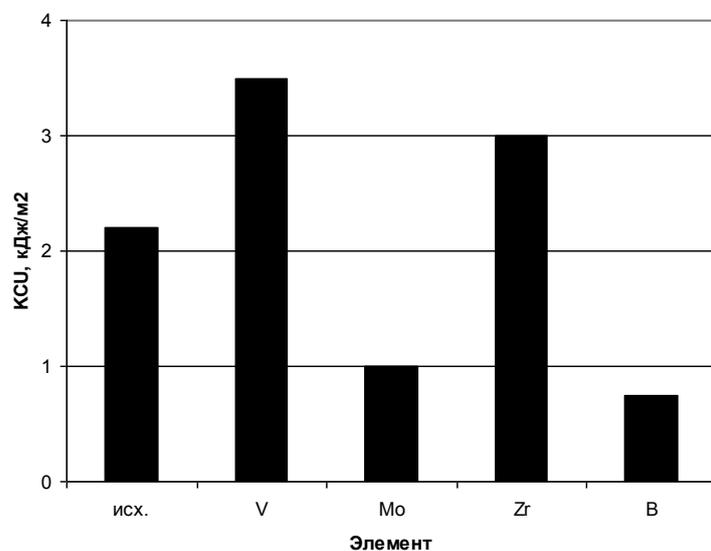


Рис. 3. Влияние элементов на ударную вязкость

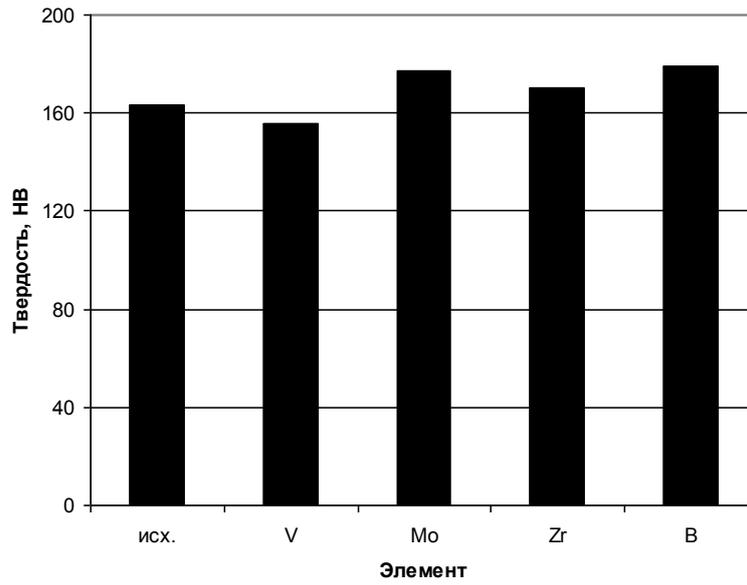


Рис. 4. Влияние элементов на твердость

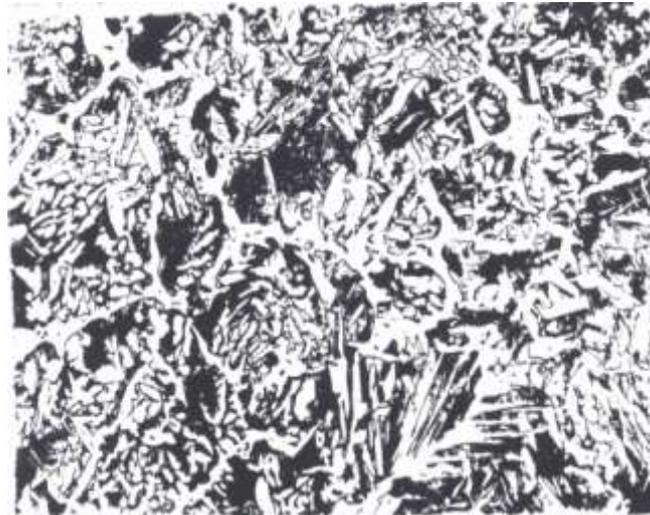


Рис. 5. Микроструктура исходной литой стали, $\times 100$

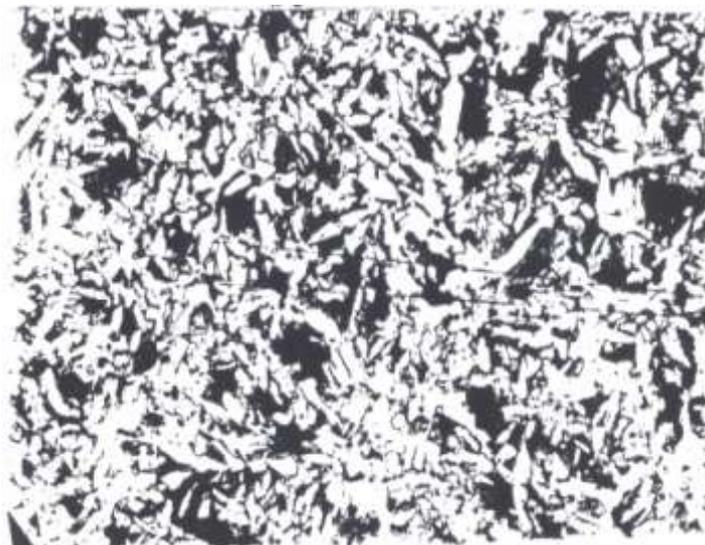


Рис. 6. Микроструктура литой стали с 0,1% V, $\times 100$

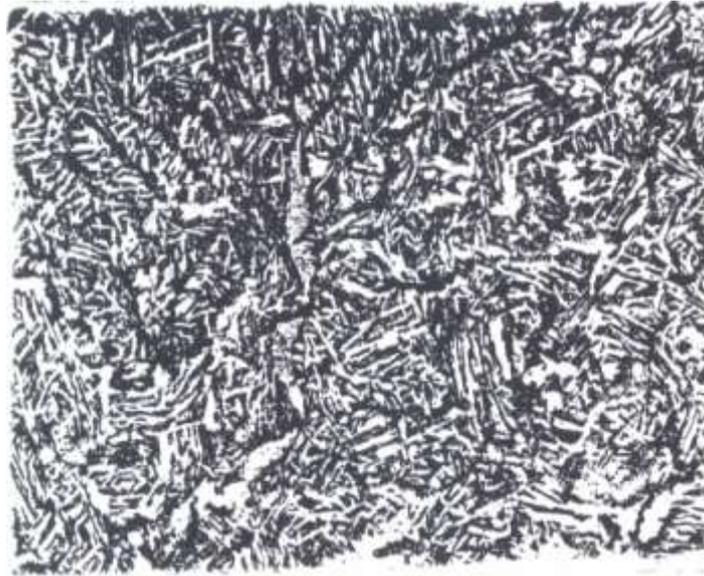


Рис. 7. Микроструктура литой стали с 0,2% Мо, $\times 100$

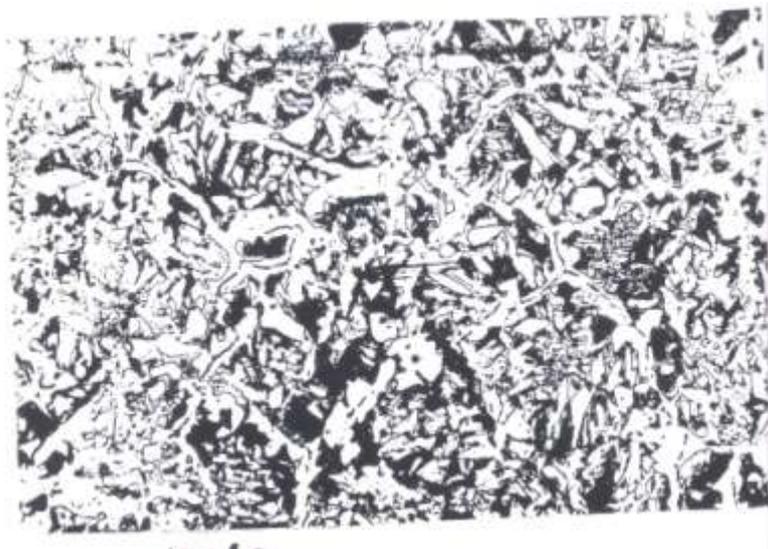


Рис. 8. Микроструктура литой стали с 0,005% В, $\times 100$

Как видно из рис. 6, микролегирование стали ванадием в количестве 0,1% приводит к равномерному измельчению зерна в литом состоянии. Следствием этого является заметное изменение механических свойств по сравнению с исходным вариантом без ввода ванадия. Так, временное сопротивление при растяжении увеличилось на 29,2%, предел текучести – на 10,2%, относительное удлинение и сужение повысились на 49,4% и 47% соответственно, ударная вязкость возросла на 59,3%, твердость изменилась незначительно (- 4,3%). Ванадий, являясь сильным карбидо- и нитридообразующим элементом, при вводе в сталь формирует мелкодисперсные тугоплавкие соединения типа $Me(C,N)$ ($T_{пл} VC = 2830^{\circ}C$, $T_{пл} VN = 2050^{\circ}C$), которые, располагаясь по границам, тормозят рост зерна и способствуют тем самым измельчению структуры. В работе [6] высказывается мнение, что оксикарбонитриды ванадия образуются в отдельных объемах расплава и при дальнейшей его гомогенизации растворяются не в полной мере. В результате эти центры и вызывают размельчение структуры литого металла при кристаллизации. Таким образом, ванадий способствует измельчению зерна и увеличивает показатели прочностных и пластических свойств конструкционной нелегированной стали.

Воздействие циркония в количестве 0,05% аналогично действию ванадия. Схожая картина по механическим свойствам (рост σ_b на 27,8%, σ_T на 6,3%, δ на 30,1%, ψ на 37,3%, КСУ на 36,4%). Zr, как и V, при вводе в сталь образует тугоплавкие соединения типа Me(C,N,O) ($T_{пл.ZrC} = 3550^\circ\text{C}$, $T_{пл.ZrN} = 2980^\circ\text{C}$), располагающиеся по границам зерен. Но цирконий имеет высокое сродство к кислороду, значительно большее, чем ванадий. Это приводит к дополнительному раскислению расплава. Таким образом, Zr и V оказывают схожее воздействие на структуру и механические свойства стали. Различие в уровне механических свойств можно объяснить неодинаковым количеством введенных элементов (V = 0,1%; Zr = 0,05%) и более значительным химическим сродством циркония к кислороду, что влечет за собой расходование некоторой части элемента на связывание кислорода.

Ввод молибдена в количестве 0,2% привел к значительным изменениям в структуре стали – она стала более мелкой и приобрела игольчатый характер (рис. 7). В результате временное сопротивление при растяжении повысилось на 7,3%, твердость возросла на 8,6%, но остальные показатели механических свойств значительно снизились: σ_T на 44,2%, δ на 66,2%, ψ на 65,7%, КСУ на 51,6% по сравнению с исходным вариантом. Мо при вводе в сталь в количествах до 2% растворяется в цементите и не образует собственных соединений, измельчение структуры происходит за счет увеличения прокаливаемости материала, т.е. механизм измельчения структуры кардинально отличается от влияния Zr и V. В результате σ_b и НВ возросли незначительно, а пластические свойства значительно понизились.

Бор в количестве 0,005% оказал отрицательное влияние на пластические свойства и ударную вязкость стали. Снижение составило: относительное удлинение – 60,2%, относительное сужение – 43,3%, ударная вязкость – 66,1%. Прочностные показатели остались практически на исходном уровне. Как видно из рис. 8, произошло некоторое измельчение зерна стали, но по границам кристаллов произошло выделение борсодержащей фазы, предположительно Fe_2B , обладающей высокой твердостью ($\text{HV} = 1800\text{--}2000$) и хрупкостью [11], что отрицательно повлияло на пластические свойства стали, но повысило значения твердости на 9,8%.

Таким образом, актуальность проблемы создания эффективных технологических процессов литья заготовок из стали является перспективным направлением, и микролегирование занимает в этом ведущую роль.

Библиографический список

1. Материалы в машиностроении: справочник. Т 2 Конструкционная сталь / под общей ред. И.В. Кудрявцева. – М.: Машиностроение, 1967. – 496 с.
2. Солнцев, Ю.П. Хладостойкие стали и сплавы / Ю.П. Солнцев. – СПб.: Химиздат, 2005. – 480 с.
3. Гольдштейн, М.И. Дисперсионное упрочнение стали / М.И. Гольдштейн, В.М. Фарбер. – М.: Металлургия, 1979. – 208 с.
4. Устиновщиков, Ю.И. Вторичное твердение конструкционных легированных сталей / Ю.И. Устиновщиков. – М.: Металлургия, 1982. – 127 с.
5. Ланская, К.А. Жаропрочные стали / К.А. Ланская. – М.: Металлургия, 1969. – 247 с.
6. Ланская, К.А. Микролегирующие и примесные элементы в низколегированной хромомолибденованадиевой стали / К.А. Ланская, Л.В. Куликова, В.В. Яровой. – М.: Металлургия, 1989. – 176 с.
7. Адамович, В.К. Влияние содержания молибдена на свойства перлитных жаропрочных сталей / В.К. Адамович // МИТОМ. 1977. № 11. С. 30–35.
8. Явойский, В.И. Теория процесса производства стали / В.И. Явойский. – М.: Металлургия, 1973. – 816 с.
9. Дурер, Р. Металлургия ферросплавов / Р. Дурер, Г. Фолькерт. – М.: Металлургия, 1976. – 480 с.
10. Пилюшенко, В.П. Научные и технологические основы микролегирования стали / В.П. Пилюшенко [и др.]. – М.: Металлургия, 1994. – 384 с.
11. Гольдштейн, Я.Е. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали / Я.Е. Гольдштейн, В.Г. Мизин. – М.: Металлургия, 1986. – 272 с.

12. **Гольдштейн, М.И.** Специальные стали / М.И. Гольдштейн, С.В. Грачев, Ю.Г. Векслер. – М.: МИСИС, 1999. – 408 с.
13. **Кнюппель, Г.К.** Раскисление и вакуумная обработка стали; Ч 1 Термодинамические и кинетические закономерности: [пер. с немец.]/ Г.К. Кнюппель. – М.: Metallurgiya, 1972. – 312 с.
14. Справочник по электротехническим процессам / Б.И. Емлин, М.И. Гасик. – М.: Metallurgiya, 1978. – 288 с.
15. **Неймарк, В.** Модифицированный стальной слиток / В. Неймарк. – М.: Metallurgiya, 1977. – 200 с.
16. **Казачков, И.П.** Легирование стали / И.П. Казачков. – Киев: Техника. 1982. – 120 с.
17. **Куликов, И.С.** Раскисление металлов / И.С. Куликов. – М.: Metallurgiya, 1975. – 504 с.
18. **Явойский, В.И.** Metallurgiya стали / В.И. Явойский [и др.]. – М.: Metallurgiya, 1973. – 816 с.
19. **Слуцкая, Т.М.** Переход примесей элементов из проволоки в наплавленный металл при сварке в смеси углекислого газа с кислородом / Т.М. Слуцкая [и др.] // Автоматическая сварка. 1974. №11. С. 68.

*Дата поступления
в редакцию 25.04.2011*

V.A. Korovin, R.N. Palavin, I.O. Leushin, S.V. Kostromin

MICROALLOYING OF THE MOLTEN STRUCTURAL STEEL

In article questions of a choice of elements for a microalloying and change of structure and mechanical properties of the microalloyed molten structural steel are considered. The microalloying, i.e. influence on melt by small quantities of active elements, is the powerful factor changing conditions of crystallisation of an alloy. The melt microalloying provides improvement in quality of received metal and products from it, expressed in reception of more favorable microstructure and increase of physicommechanical properties of casts.

Key words: melt, a microalloying, a cast steel, a microstructure, mechanical properties, a chemical compound, quality.