

A. Yu. Borisenko, G. V. Levchenko, V. N. Tkach, T. A. Zaitseva

Crystal-geometrical features of the structure of cast and normalized steel with a ferrite-pearlite structure

Summary

Crystal-geometrical features of the structure of cast and normalized steel with 0.62 % of C content were studied using EBSD method. Inheritance link between the formation of pearlitic and ferritic-pearlitic structures with the structure of intercrystalline boundaries in cast and normalized steel were demonstrated. It was found that the austenite of cast and normalized steel undergoes plastic deformation in conformity with the mechanisms of sliding, twinning and grain boundary slippage. 72 % of low-angle (3... 15 °C) and 28 % of high-angle (20...60 °C) intercrystalline boundaries are formed in cast steel. Normalization of cast steel leads to the formation of 23 % low-angle (5...15 °C) and 77 % high-angle (20...60 °C) intercrystalline boundaries. After normalization of steel the number of special boundaries $\Sigma 3... \Sigma 13$ increases from ≈ 1 % to 7 % comparing to its cast state. The number of special boundaries is approximating the number of proeutectoid ferrite in cast and normalized steel.

Keywords: steel, structure, normalization, deformation, structural heredity.

УДК 621.746.68:669.15'26:621.785.5

*Фазові перетворення аустенітних
неіржавіючих модифікованих сталей*

Є. Г. Афтандіянц, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технології конструкційних матеріалів і матеріалознавства, aftyev@yahoo.com

Національний університет біоресурсів і природокористування України, Київ

Наведено результати досліджень з використанням множинного регресійного аналізу впливу додаткового легування церієм, ванадієм, міддю та бором на температури початку та закінчення фазового $\delta \rightarrow \gamma$ перетворення, вміст фериту та аустеніту у структурі литої сталі та після її гартування, розмір зерна аустеніту, енергію зв'язку атомів легуючих елементів з границею зерна. Встановлено кількісні закономірності такого впливу.

Ключові слова: сталь, комплексне легування, аустеніт, фазові перетворення, множинний регресійний аналіз.

Перспективним щодо підвищення структурно чутливих і експлуатаційних властивостей аустенітних неіржавіючих сталей може бути розроблення ефективних режимів модифікування, мікролегування і термічної обробки на основі закономірностей впливу таких елементів як церій, ванадій, мідь і бор на фазові перетворення досліджуваних сталей.

Сталь базового хімічного складу (сталь 1) містить 0,1 % С (мас. частка, %); 1 % Si; 1.5 % Mn; 18 % Cr; 10 % Ni; 0.5 % Ti; 3 % Mo; 0.03 % P; 0.03 % S; 0.03 % N; 0.2 % Cu; 0.02 % O.

Фазові перетворення

Сталь 2 додатково містить 0.01 % Се; 0.001 % В; 0.10 % Сu; 0.10 % V.

Сталь 3 – 0,03 % Се; 0,003 % В; 0,2 % Сu; 0,3 % V.

Сталь 4 – 0,05 % Се; 0,005 % В; 0,3 % Сu; 0,5 % V.

Сталь 5 – 0,07 % Се; 0,007 % В; 0,5 % Сu; 0,7 % V.

З аналізу умов рівноваги фериту і аустеніту слідує, що вплив цих елементів на температуру $\delta \rightarrow \gamma$ перетворення за рівноважних умов пов'язаний, в основному, зі зміною ними коефіцієнта активності вуглецю в аустеніті. Проте за реальних нерівноважних умов лиття на температуру рівноваги фериту і аустеніту значно впливає також хімічна неоднорідність фериту перед його перетворенням в аустеніт, яка зумовлена проявами дендритної ліквідації.

Виходячи з цього досліджували можливість аналітичного описання зміни нерівноважної температури утворення аустеніту в неіржавіючих сталях при швидкості охолодження виливків 7 – 8 °С/хв р використанням вихідних факторів: термодинамічної активності вуглецю в аустеніті при температурі солідусу (a_{cc}) та коефіцієнтів дендритної ліквідації таких легуючих елементів, як Si, Mn, Cr, Ni, Ti (K_{Si} , K_{Mn} , K_{Cr} , K_{Ni} , K_{Ti}).

Термодинамічну активність елементів визначали за формулою

$$a_i = f_i \cdot C_i, \quad (\text{мас. частка, \%}) \quad (1)$$

де f_i – коефіцієнт активності; C_i – вміст елементу і у розчині (мас. частка %).

$$\lg f_i = \sum e_i^j \cdot [j] + \sum \eta_i^j \cdot [j]^2 + \sum \sum r_i^{j,k} \cdot [j] \cdot [k], \quad (2)$$

де e_i^j , η_i^j , $r_i^{j,k}$ – параметри взаємодії першого та більш високого порядків, відповідно; $[j]$, $[k]$ – вміст елементів в розчині (мас. доля %).

Температурні залежності параметрів взаємодії першого порядку визначали за наступними рівняннями

$$e_{i(1873)}^j = (55,847(\varepsilon_{i(1873)}^j - 1) + M_j) / 230 \cdot M_j, \quad (3)$$

де M_j – атомна маса елемента j .

$$e_{i(T)}^j = \left(\frac{2557}{T} - 0,365 \right) e_{i(1873)}^j, \quad (4)$$

Значення $\varepsilon_{i(1873)}^j$ при температурі 1873 К брали з роботи [1].

Коефіцієнти дендритної ліквідації Si, Mn, Cr, Ni, Ti (K_{Si} , K_{Mn} , K_{Cr} , K_{Ni} , K_{Ti}) визначали в зоні стовпчастих дендритів на поперечних темплетах, вирізаних з горизонтально розташованих виливків діаметром 20 мм і довжиною 150 мм, залитих в керамічні форми при 1600 °С та прожарені

Фазові перетворення

при 950 °С і встановлені на відстані 15-20 мм один від одного в опоку, наповнену піском. Температура керамічних форм при заливці становила 820±20 °С.

Вміст елементів в гілках і ділянках між гілками другого порядку дендритів визначали на скануючому мікроскопі ISM-T300 фірми Jeol (Японія), з використанням хвильового спектрометра з абсолютною похибкою вимірювання 0,01 % масової частки елемента. Значення коефіцієнтів дендритної ліквідації $K_{L_{Si}}$, $K_{L_{Mn}}$, $K_{L_{Cr}}$, $K_{L_{Ni}}$, $K_{L_{Ti}}$ визначали як відношення вмісту елементів в ділянках між гілками другого порядку дендритів до вмісту елементів в гілках другого порядку дендритів.

Область факторного простору за хімічним складом складала від 0,05 до 0,12 мас. частки % вуглецю; 0,5-1,5 % кремнію; 0,66-1,77 % марганцю; 15,6-20,0 % хрому; 8,8-17,2 % нікелю; 0,2-0,7 % титану; до 3,5 % молібдену; 0,160-0,034 % фосфору; 0,008-0,035 % сірки; 0,290-0,037 % азоту; 0,013-0,150 % церію; 0,0010-0,0076 % бору; 0,10-0,62 % міді; до 0,36 % ванадію.

Температуру початку та завершення утворення аустеніту визначали шляхом вимірювання електричного опору сталей за методикою, що наведена у роботах [2, 3].

Показано, що за результатами експериментів вплив досліджуваних факторів на температуру початку $\delta \rightarrow \gamma$ перетворення описується рівнянням:

$$t_{s(\delta \rightarrow \gamma)} = 1020 - 324.5 \cdot a_{cc} - 120.6 \cdot K_{L_{Cr}} + 16.88 \cdot K_{L_{Ni}} + 46.45 \cdot K_{L_{Ti}} + 80.25 \cdot K_{L_{Si}} + 51.38 \cdot K_{L_{Mn}}, \text{ } ^\circ\text{C} \quad R = 0.969; \delta = 0.51\%; \quad F_{p(6/72)} = 187.1 > F_T = 2.23. \quad (5)$$

де R – коефіцієнт множинної кореляції; d – середня відносна похибка апроксимації, %; $F_{p(6/72)}$, F_T – розрахункове та табличне (при ймовірності 95 %) значення критерію Фішера, відповідно.

Температура завершення перетворення ($t_{f(\delta \rightarrow \gamma)}$) пов'язана з температурою початку перетворення ($t_{s(\delta \rightarrow \gamma)}$) наступною залежністю

$$t_{f(\delta \rightarrow \gamma)} = 11.8 + 0.9791 \cdot t_{s(\delta \rightarrow \gamma)}, \text{ } ^\circ\text{C} \quad R = 0.989; \quad \delta = 0.31\%; \quad F_{p(1/77)} = 3677 > F_T = 3.96. \quad (6)$$

Аналіз ефективності комплексного впливу термодинамічної активності вуглецю в аустеніті при температурі солідусу (a_{cc}) та дендритної хімічної неоднорідності таких легуючих елементів, як Si, Mn, Cr, Ni, Ti на температури фазового перетворення показує, що найбільший вплив чинить дендритна хімічна неоднорідність марганцю, далі за ступенем зменшення впливу – титану, нікелю, кремнію і хрому, а також термодинамічна активність вуглецю при температурі солідусу (рис. 1).

З рис. 1 видно, що ванадій незначно підвищує, а бор, церій і мідь закономірно знижують інтервал температур $\delta \rightarrow \gamma$ перетворення, більш суттєво при комплексному введенні добавок.

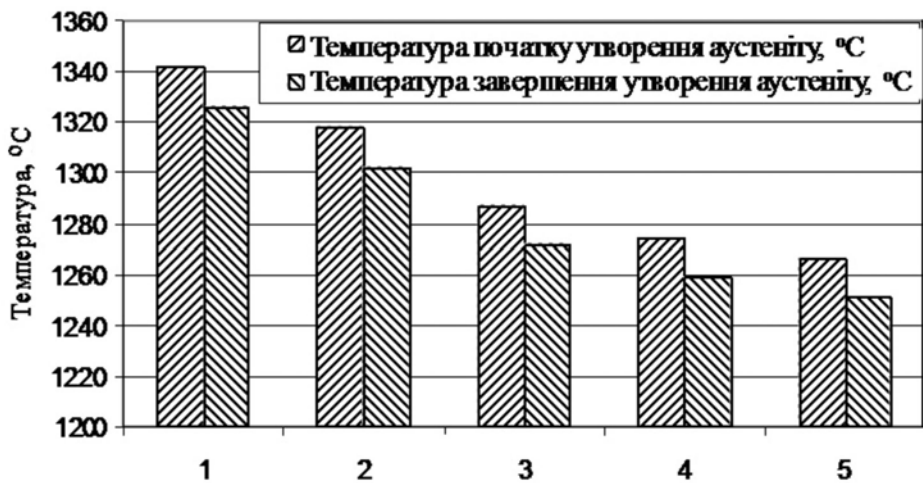


Рис. 1. Комплексний вплив V, Cu, В, Се на температуру початку та завершення утворення аустеніту. 1 – базова сталь; 2-5 – експериментальні сталі з різним ступенем і характером легування.

Встановлено, що температура завершення утворення аустеніту ($t_{f(\delta \rightarrow \gamma)}$) і вміст в сталі С, Cr, Ni, Ti, Mo є основними факторами, що визначають кількість фериту в аустеніті (визначали по ГОСТ Р 53686-2009) в литому стані ($q_{\text{лит}}$, % об'єм) і після гартування від 1050-1150 °С ($q_{\text{гарт}}$, % об'єм) та описуються наступними залежностями:

$$q_{\text{лит}} = -32.4 + 0.001437t_{f(\delta \rightarrow \gamma)} - 53.05C + 11.4Ti + 2.583Mo + 19.28 \frac{Cr}{Ni}, \% \text{ об'єм} \quad (7)$$

$$R = 0.989; \quad \delta = 4.5\%; \quad F_{p(5/73)} = 627 > F_T = 2.35.$$

$$q_{\text{гарт}} = -138 - 1.42 \cdot q_{\text{лит}} - 28.73 \cdot C + 62.46 \cdot Ti + 6.515 \cdot Mo + 56.87 \cdot \frac{Cr}{Ni} + 0.05055 \cdot t_{\text{гарт}}, \% \text{ об'єм} \quad (8)$$

$$R = 0.948; \quad \delta = 6.2\%; \quad F_{p(6/230)} = 340 > F_T = 2.14.$$

Аналіз наведених рівнянь показує, що проведене мікролегування не впливає на вміст δ -фериту в аустеніті сталей, проте зумовлює суттєве подрібнення та більш рівномірний розподіл феритної складової в структурі аустеніту.

Враховуючи дані роботи [4] визначено кількісні закономірності впливу хімічного складу і температури випробування на модуль зсуву (G) і коефіцієнт Пуассона (μ) сталей з вмістом 0,08-0,20 % (мас.) С; до 2,0 % Mn; до 1% Si; 17-24 % Cr; 8-12 % Ni; до 0,5 % Ti.

$$G = 88.1 + 6.175 \cdot C - 0.6443 \cdot Cr + 0.1894 \cdot Ni - 2.749 \cdot Ti - 0.03531 \cdot t_a, \text{ ГПа} \quad (9)$$

$$R = 0.989; \quad \delta = 1.4\%; \quad F_{p(5/56)} = 481 > F_T = 2.38.$$

Фазові перетворення

$$\mu = 0.302 + 0.007386 \cdot C - 7.614 \cdot 10^{-4} \cdot Cr + 2.246 \cdot 10^{-4} \cdot Ni + 0.00251 \cdot Ti + 5.77 \cdot 10^{-5} \cdot t_a; \quad R = 0.952; \quad \delta = 0.9\%; \quad F_{p(5/56)} = 109 > F_T = 2.38. \quad (10)$$

З урахуванням цих залежностей визначили зміни енергії зв'язку різних легуючих елементів з границями зерна в аустеніті (E_o) для досліджуваних сталей (таблиця).

Енергія зв'язку атомів елементів з границями зерна в аустеніті

Елемент	E_o , МПа·нм	Елемент	E_o , МПа·нм	Елемент	E_o , МПа·нм
Ni	1,6-3,1	V	18,9-36,1	C	29,6-56,8
Cu	3,4-6,4	Mn	21,1-40,3	N	32,1-63,2
Si	12,6-21,1	B	27,9-53,3	Ti	46,4-88,7
Cr	18,9-36,1	Mo	28,0-53,6	Se	190,0-362,0

Встановлено, що вказана енергія підвищується для різних елементів у такій послідовності: Ni, Cu, Si, Cr, V, Mn, B, Mo, C, N, Ti, Se.

Слід враховувати також, що при визначенні вмісту елементів у твердому розчині неіржавіючих сталей згідно роботи [5] в сульфідах міститься від 10 до 20 % марганцю, від 50 до 60 % церію; в оксидах – від 2 до 3 % марганцю, від 6 до 8 % кремнію, від 20 до 50 % церію, від 2 до 5 % титану; в оксисульфідах – від 7 до 10 % марганцю, від 2 до 3 % кремнію, від 40 до 70 % церію; основна кількість титану (92 – 97 %) знаходиться в карбонітридах титану.

Вплив хімічного складу сталей на формування та дисперсність аустенітної структури не обмежується розглянутими факторами. Відомо також [6], що вторинні фази (неметалеві включення) є ефективними бар'єрами при просуванні границь зерен. В роботі [7] показано, що рушійну силу міграції границь і росту зерна можливо оцінити величиною $P = 10^4$ МПа, то гальмування їх за рахунок виділення дисперсних неметалевих фаз оцінюється величиною порядку $P = 5 \cdot 10^8$ МПа. При цьому відзначимо суттєвий вплив на подрібнення зерна аустеніту і карбонітридів титану.

Виконаний аналіз вказує на неоднозначний вплив легуючих елементів і неметалевих фаз на процес формування аустенітної структури, не дозволяє однозначно прогнозувати їх вплив на дисперсність зерна під час аустенітизуючого нагріву неіржавіючої сталі. Тому виходячи з викладених передумов зроблено спробу визначити кількісно закономірність впливу таких факторів, як енергія зв'язку легуючих елементів з границею зерна та їх вмістом у твердому розчині ($E_i \cdot i_{sol}$), різниця між температурами завершення $\delta \rightarrow \gamma$ перетворення та аустенітизуючого нагріву (dt_a), вміст (f_{TiCN}), розмір (d_{TiCN}) і міжчасткова відстань (l_{TiCN}) карбонітридів титану на дисперсність аустенітної структури загартованих сталей в інтервалі температур 1100 – 1150 °С після видержування при цих температурах протягом 1 год.

Фазові перетворення

Одержано рівняння, що описує закономірність формування аустенітної структури (розміру зерна D_{aust} , мкм) залежно від впливу вказаних факторів:

$$\begin{aligned} D_{\text{aust}} = & 4250 - 2.31 \cdot 10^{-4} \cdot \Delta t_a^2 + 0.2878 \cdot \Delta t_a + 4.468 \cdot 10^{-9} \cdot \left(\frac{d_{\text{TiCN}} \cdot l_{\text{TiCN}}}{f_{\text{TiCN}}} \right)^2 - \\ & - 0.001178 \cdot \left(\frac{d_{\text{TiCN}} \cdot l_{\text{TiCN}}}{f_{\text{TiCN}}} \right) + 4.349 \cdot (E_{\text{Si}} \cdot \text{Si})^2 + 0.02809 \cdot (E_{\text{Cr}} \cdot \text{Cr})^2 - \\ & - 5.077 \cdot (E_{\text{Ni}} \cdot \text{Ni})^2 - 133.6 \cdot E_{\text{Si}} \cdot \text{Si} - 25 \cdot E_{\text{Cr}} \cdot \text{Cr} + 328.9 \cdot E_{\text{Ni}} \cdot \text{Ni} + \\ & + 9.19 \cdot E_{\text{Mo}} \cdot \text{Mo} - 23.52 \cdot E_{\text{Ce}} \cdot \text{Ce} - 7048 \cdot E_{\text{B}} \cdot \text{B} - 44.4 \cdot E_{\text{Cu}} \cdot \text{Cu} + \\ & + 76.43 \cdot E_{\text{V}} \cdot \text{V} - 0.08735 \cdot (E_{\text{Mo}} \cdot \text{Mo})^2 + 0.8383 \cdot (E_{\text{Ce}} \cdot \text{Ce})^2 + \\ & + 4738 \cdot (E_{\text{B}} \cdot \text{B})^2 + 19.96 \cdot (E_{\text{Cu}} \cdot \text{Cu})^2 - 8.344 \cdot (E_{\text{V}} \cdot \text{V})^2; \text{ мкм} \end{aligned} \quad (11)$$

$R = 0.994$; $\delta = 5.45\%$; $F_{p(20/137)} = 536 > F_T = 1.65$

Аналіз рівняння (11) свідчить про те, що найбільший вплив на процес формування аустенітної структури (розміру зерна аустеніту) чинить бор внаслідок підвищення напружень стискування зумовлених його меншим атомним радіусом [7] і більш ефективним гальмуванням ним руху границь зерен порівняно з напруженнями розтягу зумовленими іншими досліджуваними елементами.

Слід визначити також, що у зв'язку з комплексним впливом мікролегуючих елементів на рівень вільної енергії системи, із збільшенням кількості їх добавок розмір зерна аустеніту зменшується та досягає мінімуму при вмісті церію 0,07 %; бору 0,007 %; міді 0,5 % і ванадію 0,7 %.

Таким чином, зважаючи на неадитивність впливу елементів при комплексному мікролегуванні сталі на фазові перетворення та дисперсність аустеніту в литій структурі, одержані результати та рівняння, що описують кількісні закономірності цих процесів, відкривають можливість одержання литих сталевих виробів з прогнозованими властивостями.

Література

1. Балковой О.В., Алеев Р.А., Баканов В.К. Параметры взаимодействия первого порядка в расплавах на основе железа. – М.: Черметинформация, 1987. – с. 42.
2. Афтандиянц Е.Г., Бабаскин Ю.З., Купыро В. Н. Способ автоматического контроля фазовых превращений в отливках // Передовой опыт. – М.: Центральный институт информации. – 1987. – № 5. – С. 40-41.
3. Афтандиянц Е.Г. Бабаскин Ю.З., Афтандиянц В.В. Устройство для исследования фазовых превращений в отливках // Автоматизация специальных способов литья. – 1987. – С.75-79.
4. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов / Справочник под ред. И.Н. Францевича. – К.: Наукова думка, 1982. – 286 с.
5. Ларина О.Д., Тимошенко Н.Н. Количественный анализ оксидных и нитридных включений в сталях и сплавах: монография. – М.: Металлургия, 1978. – 253 с.

6. Мартин Дж., Доэрти Р.Д. Стабильность микроструктуры металлических систем. – М.: Атомиздат, 1978. – 280 с.
7. Кайбышев О.А., Валиев Р.З. Границы зерен и свойства металлов. – М.: Metallurgiya, 1987. – 214 с.

References

1. Balkovoy O.V., Aleev R.A., Bakanov V.K. *Parametry vzaimodeystviya pervogo poryadka v rasplavakh na osnove zheleza: monografiya* (First-order interaction parameters in iron-based melts: monograph), Moskva: Chermetinformatsiya, 1987, 42 p. [in Russian].
2. Aftandilyants E.G, Babaskin Yu.Z., Kupyro V.N. *Peredovoy opyt*, 1987, No 5, pp. 40-41 [in Russian].
3. Aftandilyants E.G, Babaskin Yu.Z., Aftandilyants V.V *Avtomatizatsiya spetsial nykh sposobov litya*, 1987, pp. 75-79 [in Russian].
4. Frantsevich, I. (Eds.) *Uprugiye postoyannyye i moduli uprugosti metallov i nemetallov* (Elastic constants and elastic module of metals and nonmetals). Kiev: Naukova Dumka, 1982, 286 p. [in Russian].
5. Larina OD, Timoshenko N.N. *Kolichestvennyy analiz oksidnykh i nitridnykh vklyucheniy v stalyakh i splavakh* (Quantitative analysis of oxide and nitride inclusions in steels and alloys), Moskva: Metallurgy, 1978, 253 p. [in Russian].
6. Martin J., Doherty RD. *Stabilnost mikrostruktury metallicheskih system* (The stability of the microstructure of metal systems), Moskva: Atomizdat, 1978, 280 p. [in Russian].
7. Kaibyshev O.A., Valiyev R.Z. (1987) *Granitsy zeren i svoystva metallov* (Grain boundaries and properties of metals), Moskva: Metallurgy, 1987, 214 p. [in Russian].

Одержано 16.05.19

Е. Г. Афтандиянц

Фазовые превращения аустенитных нержавеющей модифицированных сталей

Резюме

Приведены результаты исследования с использованием множественного регрессионного анализа влияние дополнительного легирования церием, ванадием, медью и бором на температуры начала и та окончания фазового $\delta \rightarrow \gamma$ превращения, содержание феррита и аустенита в структуре литой стали и после ее закалки, размер зерна аустенита, энергию связи атомов легирующих элементов с границей зерна. Установлены количественные закономерности такого влияния.

Ключевые слова: сталь, комплексное легирование, аустенит, фазовые превращения, множественный регрессионный анализ.

I. G. Aftandiliants

Phase transformations of austenitic stainless modified steels

Summary

The results of the study by multiple regression analysis of the effect of additional alloying with cerium, vanadium, copper and boron on the start and finish temperature of the $\delta \rightarrow \gamma$ phase transformation, the content of ferrite and austenite in the structure of cast steel and after its quenching, the austenite grain size, the bonding energy of atoms alloying elements with the grain boundary. The quantitative laws of such influence are established.

Keywords: steel, complex doping, austenite, phase transformations, multiple regression analysis.

Журнал **МOM** внесено до Переліку наукових фахових видань України згідно наказу Міністерства освіти і науки України №241 від 09.03.2016.

Повна назва журналу

**“Науково-технічний журнал
“Металознавство та обробка металів”**

Для регулярного одержання журналу потрібно перерахувати вартість заказаних номерів на розрахунковий рахунок Фізико-технологічного інституту металів та сплавів НАН України. Вартість одного номера журналу – 40 грн., передплата на рік – 160 грн. Ціна архівних номерів 1995 – 2018 рр. – 10 грн.

**Розрахунковий рахунок для передплатників,
спонсорів і рекламодавців:**

*банк ДКСУ в м. Києві, р/р 31257293112215, код банку 820172
Отримувач – ФТІМС НАН України, код ЄДРПОУ 05417153,
з посиланням на журнал “МOM”.*

Копію документа передплати та відомості про передплатника **просимо надсилати до редакції,** вказавши номер і дату платіжного документа.