УДК 620.18:669.14.018.294.001.5

ВПЛИВ ВМІСТУ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ТА ДЕФОРМАЦІЙНОГО І ТЕРМІЧНОГО ОБРОБЛЕННЯ НА ФОРМУВАННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ КОЛІСНИХ СТАЛЕЙ

Н. Ю. ФІЛОНЕНКО ^{1,2}, О. І. БАБАЧЕНКО ², Г. А. КОНОНЕНКО ², О. А. САФРОНОВА ²

¹ Дніпровський державний медичний університет; ² Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України, Дніпро

Здійснено порівняльний аналіз фазового складу двох дослідних сталей: марки К та К+ (з додатковим комплексним легуванням алюмінієм, азотом та титаном) та відомої сталі марки 2 для залізничних коліс. Комплексне легування сталі алюмінієм, титаном та азотом призводить до утворення після кристалізації дрібнозернистішої структури зі збільшеною об'ємною часткою перліту. Показано, що за додаткового легування після кристалізації утворюються багатошарові включення, оксиди, нітриди та карбонітриди, які розташовані на межах зерен та в тілі зерна перліту. Гаряча пластична деформація дає змогу зменшити об'ємну частку та розміри оксидів. Відпуск призводить до того, що в структурі залишаються нітриди та карбонітриди титану. Використання комплексного легування сталі марки К+ та К спричиняє підвищення показників пластичності, міцності та твердості порівняно з властивостями сталі марки 2.

Ключові слова: колісна сталь, легування, мікроструктура, гаряче пластичне деформування, неметалеві включення.

The phase composition of two test steels: grades K and K+ (with additional complex alloying with aluminum, nitrogen and titanium) and known steel of grade 2 for railway wheels are compared. Complex alloying of steel with aluminum, titanium and nitrogen leads to the formation after crystallization of a structure that has a finer grain structure and an increased volume fraction of pearlite. It is shown that during additional alloying after crystallization the multilayer inclusions, oxides, nitrides and carbonitrides, which are located at the grain boundaries and in the body of the pearlite grain are formed. Hot plastic deformation reduces the volume fraction and oxides size. Tempering leads to the fact that titanium nitrides and carbonitrides remain in the structure. The use of complex alloying of steel grades K+ and K leads to increased plasticity, strength and hardness compared to the properties of the known grade 2 steel.

Keywords: wheel steel, alloying, microstructure, hot plastic deformation, non-metallic inclusions.

Вступ. Актуальним завданням матеріалознавства є розроблення хімічного складу сталі та технологічних параметрів виробництва залізничних коліс з підвищеними механічними властивостями та стійкістю до утворення дефектів на поверхні кочення [1, 2]. Для поліпшення фізичних та механічних властивостей сплавів використовують дисперсійне та твердорозчинне зміцнення [3]. Найперспективнішим у сучасних умовах вітчизняного виробництва є підвищення вмісту в сталі елементів матричної системи (марганцю і кремнію) та використання мікролегувальних додатків, які утворюють дисперсні тугоплавкі часточки карбідів та нітридів [3]. Для прогнозування утворення можливих фаз у сплавах та сталях

Контактна особа: О. І. БАБАЧЕНКО, e-mail: A_Babachenko@i.ua

використовують діаграми станів бінарних та багатокомпонентних систем. Наразі дослідили мікроструктуру, фазовий склад як бінарних сплавів Al–Fe, Fe–Si, Fe–Ti, Fe–V, Fe–Mn та інших, так і тернарних систем Al–Fe–Si, Al–Fe–Ti, Fe–Si–Ti [4, 5]. Багато праць присвячені дослідженню багатокомпонентних сталей, їх фізичних та механічних властивостей [1–3, 6].

Легувальні елементи впливають на фазові перетворення та формування надлишкових фаз у сталях. Їх можна умовно поділити на (де)стабілізуючі карбіди та ферит за формування перліту [6]. До карбідоутворювальних елементів належать Mn, V, Cr та Mo, Ti [7], тоді як не карбідоутворювальні – Si, Al, Ni та Co [6], мають високі концентрації у фазі α -Fe. Кремній та алюміній пригнічують утворення карбідів, причому Si є ефективніший, ніж алюміній. Вони мають вищу спорідненість до кисню, ніж Cr і Mn, тому сильніше впливають на утворення оксидів [8]. Марганець стабілізує аустеніт, зменшує дифузійну рухливість вуглецю в аустеніті та схильний до макросегрегації [6]. Крім цього, він має низьку дифузійну рухливість у цементиті та концентрується на межах фаз [6], що призводить до зростання перлітної складової у сплавах [9].

Атоми фосфору та сірки можуть замінювати атоми карбону у всіх карбідах, тоді як Si може заміщувати карбон у двох з них – Fe₃C і Fe₅C₂ [10].

Для прогнозування стабільності співіснуючих оксидних і нітридних фаз, які містять алюміній та титан, дослідили діаграми Ті–Al–N–O, Ti–Si–N–O, Al–Si–N–O, Ti–Al–Si–O [11, 12].

Наразі недостатньо літературних даних щодо впливу легування сталей комплексом Al+N+Ti на структурний стан та механічні властивості після деформаційної та термічної обробки сталей. Мета роботи – дослідити вплив таких обробок на формування фаз у сталі, яка додатково легована комплексом Al+N+Ti.

Матеріал і методика. Досліджували дві дослідні марки сталі К (mass%): 0,58 С; 0,81 Si; 0,93 Mn; 0,009 P; 0,007 S; 0,079 V; ≤0,01 Mo; 0,019 Al; ≤ 0,005 Ti; 0,004 [N]; 0,011[O] та K+: 0,58 С; 0,88 Si; 0,89 Mn; 0,013 P; 0,005 S; ≤ 0,005 V; 0,016 Mo; 0,026 Al; 0,022 Ti; 0,018 [N]; 0,007 [O] з додатковим комплексним легуванням алюмінієм, азотом та титаном (Al+N+Ti) та відому сталь марки 2: 0,58 С; 0,35 Si; 0,66 Mn; 0,009 P; 0,010 S; 0,06 V; ≤0,05 Mo; 0,023 Al; ≤0,005 Ti; 0,003 [N]; 0,010 [O]) для залізничних коліс, які застосовують згідно з чинною нормативною документацією (ДСТУ ГОСТ 10791:2016) (див. таблицю).

| Умовне позначення злитку | σ _u , MPa | ψ δ | | KCU, J/cm ² | HB |
|-----------------------------|-------------------------|-------|------|------------------------|-----|
| Після ГПД | | | | | |
| Марка К | 793,25 | 32,7 | 11,1 | 39,5 | 207 |
| K+ (Al–Ti–N) | 802,6 | 32,55 | 19,6 | 32,5 | 209 |
| Марка 2 | 786,0 | 20,0 | 14,3 | 30,8 | 198 |
| Після ГПД і ТО | | | | | |
| Марка К | 1146 | 19,75 | 11,1 | 51,9 | 316 |
| K+ (Al-Ti-N) | 997 | 50,1 | 18,4 | 46,7 | 299 |
| Марка 2 | 989 | 42,5 | 15,4 | 42 | 298 |

Механічні властивості досліджуваних сталей після гарячої пластичної деформації (ГПД) та термічної обробки (ТО)

Виплавляли сталі у печі в алундових тиглях в атмосфері аргону. Швидкість охолодження сплавів після лиття – 10°С/s. Після зразки нагрівали до (1260±10)°С упродовж 1...2 h та здійснювали ГПД зі ступенем деформації 50%. ГПД підлягали проби розміром 70×70×80 mm, вирізані з лабораторних злитків \emptyset 100 mm. Подальша ТО така: нагрів та витримка при (850±10)°С упродовж 30 min, охолодження зі швидкістю ~ 1,5°С/s, відпуск при (500±10)°С упродовж 2 h.

Металографічні шліфи сталей виготовляли за стандартними методиками. Для визначення хімічного складу сплаву використовували хімічний та спектральний аналіз [13]. Мікроструктуру оцінювали за допомогою оптичного мікроскопа "Неофот-21". Результати мікрорентгеноспектрального аналізу отримані за допомогою електронного мікроскопа JSM-6490 зі сканувальною приставкою ASID-4D й енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізатора "LinkSystems-860" із програмним забезпеченням. Рентгеноструктурний аналіз здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3 у монохроматизованому Fe K_{α} -випромінюванні.

Результати та їх обговорення. Мікроструктура сталі марки 2 – це ферит і високодисперсний перліт (рис. 1*a*). Аналіз результатів рентгеноструктурного аналізу показав, що в зразку 21 у стані після ГПД присутні фази: ферит, карбід – Fe_{2,7}Mn_{0,3}C, а в зразку 22 в стані після ГПД і подальшої ТО – ферит, карбід Fe₃C та фаза Fe_{0,6}Mn_{6,4}Si₂ (рис. 2*a*).



Рис. 1. Мікроструктура зразків сталі марки 2 (a); К (b); К+ (c). ×500.

Fig. 1. Microstructure pattern of grade 2 steel samples (a); K (b); K+ (c). \times 500.

Мікроструктура сталі марки К з підвищеним вмістом марганцю та кремнію в литому стані представлена перлітом та феритом. Перліт мав дрібнодисперсну морфологію (рис. 1*b*). Ферит сталі марки К містив (at.%): $\leq 0,1$ Mn, $\leq 0,7$ Si та ≤ 4.5 C. решта – залізо. За легування марганцем та кремнієм залізовуглецевих сплавів чистих карбідів марганцю та кремнію не існує, а є складні карбіди [14, 15]. У цьому сплаві виявили карбіди Fe_{2,7}Mn_{0,3}C, Fe_{0,25}Mn_{1,4}C_{0,6} та Fe₉SiC_{0,4} (рис. 2*b*). Додаткове легування сталі марки К комплексом Al+N+Ti та зменшення вмісту ванадію (марка К+) призводить до об'ємної частки фериту та збільшення перліту (рис. 1с). Отриманий результат можна пояснити спільним впливом Mn та Si на точку евтектики системи Fe-Fe₃C - обидва легувальні елементи зсувають точку S (евтектоїдна точка на фазовій діаграмі системи залізо-вуглець) до більшого вмісту вуглецю, що призводить до збільшення об'ємної частки перліту в сталі [16]. Крім того, в структурі сталі К+ виявили окремі багатошарові включення, які мали розмір 1,5...2 µm. Формування багатофазного включення починається з утворення з розплаву фази $L \rightarrow Al(TiFe)_2O_3$. Ця фаза містить додатково (at.%): 2,55 Mn; 1.0 Si; 4.23 N. Отримані результати узгоджуються з результатами праці [17], а саме, що у легованих сталях утворюється оксид алюмінію, легований титаном. Навколо неї розміщена фаза ($Ti_{0.3}$ Fe_{0.2})($N_{0.3}$ C_{0.2}) зі стереометрією фази TiN. Фаза ($Ti_{0.3}$ Fe_{0.2})(N_{0.3} C_{0.2}) утворюється за перитектичною реакцією – L+Al(TiFe)₂O₃ \rightarrow \rightarrow (Ti_{0.3} Fe_{0.2})(N_{0.3} C_{0.2}). Вона легована (at.%): \leq 2,4 Mn, 0,3 Si, \leq 2,0 N. Слід зазначити, що нітриди, які утворені під час кристалізації сталі містили сірку ≤ 0,9 at.%.



Fig. 2. Diffraction pattern of grade 2 steel samples (a: \bullet – Mn_{6.4}Fe_{0.6}Si; \bullet – γ Fe₉SiC_{0.4}; \diamond – Fe_{2.7}Mn_{0.3}C; \bigcirc – FeSi₂; \blacktriangle – Fe₅Si₃; \square – Fe_{0.25}Mn_{1.4}C); K (b: \blacktriangle – Fe₅Si₃; \blacklozenge – Mn_{6.4}Fe_{0.6}Si₂; \blacksquare – Fe_{2.7}Mn_{0.3}C; \square – FeMn₄); K+ (c: \bullet – Fe₂O₃; \bigcirc – Al₂O₃; \blacksquare – Fe_{2.7}Mn_{0.3}C; \triangle – TiN; \bigstar – Fe₂N; \square – FeMn₄). 21 – in the state after hot plastic deformation (HPD); 22 – after HPD + TO.

Мікрорентгеноспектральні дослідження поверхні зразків показали, що багатошарове включення оточене феритом, який містив (at.%): ≤ 1,0 Mn; 1,7 Si; 1,0 Ti; 0,032 C, що добре узгоджується з розрахунковими результатами [17].

Крім цього, в мікроструктурі спостерігали утворення окремих включень: оксидів – Fe₃AlO₂ з стереометрією FeO, (FeAl)₂O₃ з стереометрією Fe₂O₃, Fe(T)₂AlO, Fe(T)AlO, Fe₂₁Ti₁₈O₂₄N₁₇C₁₇, Fe₄₀Al₁₅O₃₁; нітридів – FeTiN з стереометрією TiN, Ti₂FeN (Ti₄₁Fe₂₆N₂₇); карбонітридів – Fe₅₀N₁₅C₃₀, Fe₃NC, Fe₃Ti₂N₃C (Fe₂₀Ti₂₈N₃₅C₁₅), Ti(Fe)N(C), Fe₂(NC), які леговані (at.%): ≤ 0,5 Mn; 1,0 Si; ≤ 5,0 Ti. Окрім цього, в структурі виявили карбід Fe_{2.7}Mn_{0.3}C. Цементит у перліті легований (at.%): ≤ 2,0 Mn; 1,2 Ti; 1,2 Si; 0,4 Al.

Після нагріву сталі до (1260±10)°С та ГПД зі ступенем 50% спостерігали багатофазні включення, але їх об'ємна частка зменшилась. У центрі включення розташована фаза Ti₂AlNCO зі стереометрією фази Ti₂N, а не оксид алюмінію Al(TiFe)₂O₃, який утворюється з розплаву під час кристалізації. Навколо неї розташована фаза TiN, яка містила (at.%): \leq 4,5 Fe, \leq 1,62 Al.

Об'ємна частка оксидів (AlFe)₂O₃, Fe(Al)O зменшилась. Включення нітриду титану – (0,4 Ti, 0,1 Fe)N, легованого (at.%): \leq 0,5 Mn, 1,0 Si та \leq 3,5 C, мали плоскогранну морфологію, а оксиди алюмінію (AlFe)₂O₃, леговані \leq 0,5 Si, \leq 0,2 Mn, \leq 0,15 Ti, округлу та видовжену. Після гарячої пластичної деформації сплавів у фериті спостерігали (at.%): \leq 1,15 Mn; 1,5 Si; 0,6 Ti; 0,034 C.

Кількісний аналіз окремих включень оксидів, нітридів, карбідів та карбонітридів у сталі К+ (Al–Ti–N) в литому стані та після витримки при 1260°С упродовж 20 тіп показав, що витримка призводить до збільшення кількості окремих включень на площі 0,5 mm² (рис. 3). Після ГПД за температури 1260°С та TO за температури 860°С в мікроструктурі залишаються нітриди титану Ti(Fe)N, леговані: 0,5 Si, \leq 1,0 Mn, \leq 1,5 Al. Окрім цього, зафіксовані включення карбонітридів титану: Ti(Fe)₃N(C), Ti(Fe)₂N(C), легованого 1,0 Si, \leq 1,3 Mn, 1,0 Al; (Ti, Fe)N(C), 1,0 Si, \leq 0,5 Mn. Цементит легований \leq 1,0 Mn, \leq 2,0 Ti, 1,5 Si.





ТО сплавів за температури 860°С призвела до того, що у фериті зменшився вміст легувальних елементів (at.%): $\leq 1,1$ Mn, $\leq 1,0$ Si, 0,3 Ti, 0,022 C порівняно з литим станом. Утворення дрібнодисперсних включень нітридів та карбонітридів у результаті деформаційної і термічної обробки сталі K+, збіднення α -Fe та цементиту легувальними елементами, порівняно з литим станом та маркою сталі K, призвело до збільшення пластичності сталі та твердості (див. таблицю). Бачимо, що зменшення вмісту ванадію в сталі та збільшення алюмінію, титану та азоту спричиняє підвищення пластичності сталі за близького рівня границі міцності та твердості в стані після повного циклу обробки (ГПД та ТО). Легування кремнієм, марганцем та мікролегування карбідоутворювальними елементами дає змогу підвищити весь комплекс механічних властивостей порівняно з вуглецевою сталлю марки 2.

Отримані результати дають змогу дослідити еволюцію фазового складу сталі, яка додатково легована титаном, алюмінієм та азотом, залежно від зовнішнього впливу – після кристалізації утворюються багатошарові включення, оксиди, нітриди та карбонітриди. Подальші деформаційна та термічна обробки призведуть до того, що в структурі залишаться нітриди та карбонітриди титану, але їх кількість та розміри збільшаться.

ВИСНОВКИ

Комплексне легування сталі алюмінієм, титаном та азотом спричиняє утворення після кристалізації дрібнозернистішої структури зі збільшеною об'ємною часткою перліту. Досліджено еволюцію фазового складу залежно від попередньої обробки. В структурі сталі після лиття спостерігали утворення оксидів, нітридів та карбонітридів, які розташовані на межах зерен та в тілі зерна перліту. В результаті повного циклу обробки сталі марки К+ (кристалізація, гаряча пластична деформація та термічна обробка) змінюється об'ємна частка та хімічний склад включень – залишились нітриди та карбонітриди титану. Використання комплексного легування призводить до отримання сталі (марка К+), яка має збалансований комплекс властивостей – деяке зменшення міцності, збільшення пластичності за близького рівня твердості сталі.

- On the concept of selection of steels for high-strength railroad wheels / O. P. Ostash, V. H. Anofriev, I. M. Andreiko, L. A. Muradyan, and V. V. Kulyk // Materials Science. – 2013. – 48, № 6. – P. 697–703. https://doi.org/10.1007/s11003-013-9557-7
- Influence of the mode of thermal treatment and load ratio on the cyclic crack-growth resistance of wheel steels / O. P. Ostash, I. M. Andreiko, V. V. Kulyk, O. I. Babachenko, and V. V. Vira // Materials Science. – 2009. – 45, № 2. – P. 211–219. https://doi.org/10.1007/s11003-009-9177-4

- 3. *Mechanical* behavior of wheel steels with solid solution and precipitation hardening / V. V. Kulyk, S. Y. Shipitsyn, O. P. Ostash, Z. A. Duriagina, and V. V. Vira // Archives of Mat. Sci. and Eng. 2019. **95**, № 2. P. 49–54. DOI: 10.5604/01.3001.0013.1730
- Phase equilibria and structural investigations in the system Al–Fe–Si / M. C. J. Marker, B. Skolyszewska-Kühberger, H. S. Effenberger, C. Schmetterer, and K. W. Richter // Intermetallics. – 2011. – № 12. – P. 1919–1929. DOI: 10.1016/j.intermet.2011.05.003.
- Characterization of the Fe-rich corner of Al–FeSi–Ti / M. C. J. Marker, L. I. Duarte, C. Leinenbach, and K. W. Richter // Intermetallics. – 2013. – P. 38–49. http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2013.03.007.
- *Effect* of Si on the partitioning of Mn between cementite and ferrite / Y. Tu, L. Huang, Q. Zhang, X. Zhou, and J. Jiang // Mat. Sci. and Techn. 2018. № 7. P. 780–785. DOI: 10.1080/02670836.2017.1407558.
- Effect of partitioning of Mn and Si on the growth kinetics of cementite in tempered Fe–0.6 mass% C martensite / G. Miyamoto, J. C. Oh, K. Hono, T. Furuhara, and T. Maki // Acta Mat. – 2007. – 15, № 55. – P. 5027–5038. DOI:10.1016/j.actamat.2007.05.023.
- Ciaś A. Chemical reactions during sintering of Fe-Cr-Mn-Si-Ni-Mo-C steels with special reference ti processing in semi-closed containers // Sci. of Sintering. – 2015. – 1, № 47. – P. 61–69. DOI: 10.2298/SOS1501061C.
- 9. *Nedjad S., Ahmadabad M., and Furuhara T.* Correlation between the inter granular brittleness and precipitation reactions during isothermal aging of and Fe–Ni–Mn maraging steel // Mat. Sci. and Eng. A. – 2008. – № 1–2. – P. 105–112. DOI:10.1016/j.msea .2008. 01.070.
- 10. Krishna C., Marcel A., and Sluiter H. F. First-principles calculationson stabilization of iron carbides (Fe₃C, Fe₅C₂, and η-Fe₂C) in steels by common alloying elements // Metallurgical and Mat. Transact. A. 2012. № 43. P. 4436–4444. DOI: 10.1007/s11661-012-1229-y.
- Calculation of a Al-Ti-O-N quaternary isotherm diagram for the prediction of stable phases in TiN/Al alloy contact metallization / M. Caron, G. Gagnon, V. Fortin, J. F. Currie, L. Ouellet, Y. Tremblay, M. Biberger, and R. Reynolds // J. of Appl. Phys. – 1996. – № 79. – P. 44–68. DOI: 10.1063/1.361760.
- 12. Bhansali A. S., Ko D. H., and Sinclair R. Phase reactions at semiconductor metallization interfaces // J. of Electronic Mat. 1990. № 19. P. 1171–1175. https://doi.org/10.1007/BF02673329.
- 13. *Твердохлєбова С. В.* Фізика. Радіоелектроніка. Дніпро: Вісник Дніпропетровського нац. ун-ту. 2007. № 14(12/1). Р. 100–104.
- Akymov O. V. and Mokhammed N. S. The effect of heat treatment on the properties of the new iron-base alloy // Eastern-European J. of Enterprise Techn. – 2015. – № 6/11(78).
 – P. 35–40. DOI:10.1016/j.msea.2008.01.070
- 15. Solubility of carbon, manganese and silicon in α-iron of Fe–Mn–Si–C alloys / N. Filonenko, A. Babachenko, G. Kononenko, and E. Domina // East European J. of Phys. 2020. № 4. P. 90–94. DOI:10.26565/2312-4334-2020-4-12.
- 16. Sintered Fe-Mn-Si-C steels / P. Głowacz, M. Tenerowicz-Żaba, M. Sułowski, and J. Konstanty // Int. J. "NDT Days". - 2019. - № 3. - P. 300-306.
- Investigation of the structural composition of Fe–Mn–Si–Ti–Al–NC alloys and the solubility of elements in α-iron / N. Yu. Filonenko, O. I. Babachenko, H. A. Kononenko, and S. A. Baskevich // East European J. of Phys. – 2021. – 4. – P. 120–123. DOI: 10.26565/2312-4334-2021-4-14

Одержано 08.10.2021