

Вплив дисперсійного нітридного зміцнення на формування структури високовуглецевих сталей

С. Я. Шипицин, доктор технічних наук

П. М. Кучеренко, Д. І. Лихovej, В. І. Жорник*

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ

*Об'єднаний інститут машинобудування НАН Білорусі, Мінськ

Досліджено закономірності впливу легування ванадієм і азотом при дисперсійному зміцненні високовуглецевих сталей зі структурами перліту, бейніту і мартенситу на параметри початкової структури після аустенітизації та її фазовий склад, а також їх зміни при високому відпуску. Встановлено суттєве підвищення дисперсності вихідних структур і зменшення швидкості росту та коагуляції цементитних частинок при зменшенні розміру блоків когерентного розсіювання і мікровикривлення кристалічної ґратки феритної фази. Це зменшує інтенсивність знеміцнення сталей при високому відпуску і прогнозує одночасне підвищення пластичності і в'язкості металу.

Результати багаторічних системних фундаментальних досліджень у ФТІМС НАН України дослідно-промислових випробувань та промислового освоєння показали високу ефективність, надійність і стабільність розробленої технології дисперсійного нітридного зміцнення, яка базується на легуванні сталей азотом і нітридоутворюючими металами (ванадій, ніобій, титан) щодо суттєвого комплексного підвищення рівня фізико-механічних, функціональних та технологічних властивостей нелегованих та легуваних конструкційних та спеціальних сталей [1].

З метою розробки ефективної технології дисперсійного нітридного зміцнення середньо- і високовуглецевих сталей які застосовуються у транспортному та інших видах машинобудування, в роботі досліджено закономірності впливу мікролегування азотом і ванадієм на фазовий склад і параметри структури цих сталей при перлітному, бейнітному і мартенситному перетвореннях і наступному високому відпуску.

Дослідження проводили на рейкових та колісних сталях з оптимальним вмістом азоту та ванадію, який був визначений хімічним фазовим та металографічним аналізами у роботі [2].

Дослідні сталі, хімічний склад яких наведено в табл. 1, виплавляли в 30 кг індукційній печі ИСТ-0,16 з кислото футеровкою тигля та 3 кг індукційній печі БІН-3 з основною футеровкою з розливанням у чавунні кокілі. Зливки перековували при температурі 1100 – 900 °С на заготовки необхідних розмірів.

В роботі над статтею брав участь Короленко Д.М.

Структура і фізико-механічні властивості

Таблиця 1

Хімічний склад дослідних сталей

| Марка сталі | C | Si | Mn | V | Cr | N | S | P | Al |
|-------------|------|------|------|-------|------|--------|-------|-------|-------|
| 80Г2СФ | 0,85 | 0,71 | 1,99 | 0,13 | 0,40 | 0,0037 | 0,024 | 0,055 | |
| 70Г2САФ | 0,71 | 0,43 | 1,64 | 0,17 | 0,69 | 0,0100 | 0,017 | 0,049 | |
| 60ГФ | 0,64 | 0,49 | 1,09 | 0,092 | 0,14 | 0,0079 | 0,019 | 0,047 | |
| 50ГАФ | 0,50 | 0,60 | 1,17 | 0,248 | 0,40 | 0,0159 | 0,018 | 0,055 | |
| 70ГФ | 0,71 | 0,25 | 0,87 | 0,091 | 0,10 | 0,0068 | 0,035 | 0,035 | 0,014 |
| 70ГАФ | 0,67 | 0,24 | 0,77 | 0,100 | 0,36 | 0,0164 | 0,034 | 0,037 | 0,015 |

Металографічні дослідження проводили на мікроскопах MIM-8M, EPITYP-2 фірми Karl Zeiss Jena, атомно-силовому мікроскопі NT-206 виробництва TDB "Microtesmachines", рентгенівські – на дифрактометрі D8 Advance фірми Bruker.

Термічна обробка дослідних сталей: – температура аустенізації 850 – 1000 °С; – для формування структури пластинчастого перліту – нормалізація з охолодженням на повітрі, мартенситу – гартування в оливі, нижнього бейніту ізотермічне гартування за технологією – охолодження від температури аустенізації до 400 °С – у воді, перенесення зразків у піч з температурою 400 °С, витримка – 10 хв з подальшим охолодженням на повітрі.

Температуру формування нижнього бейніту та час витримки при ній визначали за літературними даними [8], а час витримки при гартуванні у воді визначали експериментально.

Процес розчинення нітрид ванадієвих частинок при аустенізації підтверджується даними високотемпературного рентгенівського аналізу за зміною періоду кристалічної ґратки аустеніту (табл. 2)

Таблиця 2

Зміна періоду кристалічної ґратки (нм) α -Fe та γ -Fe при нагріванні дослідних сталей

| Температурний інтервал, °С | Кристалічна ґратка | Марка сталі | |
|----------------------------|--------------------|-----------------|-----------------|
| | | 80Г2СФ | 70Г2САФ |
| 20 – 750 | α -Fe, ОЦК | 0,2866 → 0,2893 | 0,2866 → 0,2893 |
| 750 – 1000 | γ -Fe, ГЦК | 0,3611 → 0,3648 | 0,3610 → 0,3650 |

Розрахунок оптимальної температури аустенізації, яка забезпечить необхідний ступінь розчинення первинних нітридних часток, перехід у твердий розчин азоту і ванадію, необхідних для реалізації дисперсійного нітридного зміцнення нанорозмірними частинками VN, при відпуску, а також збереження необхідної для стабілізації γ -зерна кількості надлишкової нітридної фази, можливі за встановленими у роботі [2] залежностями:

для сталі 50ГАФ: $lg [N][V] = - 5840/T + 2,3$,

для сталі 60ГАФ: $lg [N][V] = - 4290/T + 1,18$,

для сталі 80ГАФ: $lg [N][V] = - 4286/T + 1,39$,

Структура і фізико-механічні властивості

$$t_{VN}, (^{\circ}\text{C}) = 980(^{\circ}\text{C}) - 33,3(^{\circ}\text{C}) \cdot n$$

За цими залежностями можливо вирахувати рівноважну температуру повного розчинення VN-фази при аустенізації, а з допомогою діаграми розчинності – кількість надлишкової VN-фази, залежно від температури аустенізації [9].

Встановлено, що за рахунок надлишкової високотемпературної нітридванадієвої дисперсної фази відбувається суттєве диспергування та стабілізація аустенітного зерна при аустенізації (рис. 1 а), а внаслідок цього, та зниження твердорозчинним азотом температур $\gamma \rightarrow \alpha$ (П), $\gamma \rightarrow \alpha$ (Б), $\gamma \rightarrow \alpha$ (М) перетворень [2], також перлітної, бейнітної та мартенситної структур.

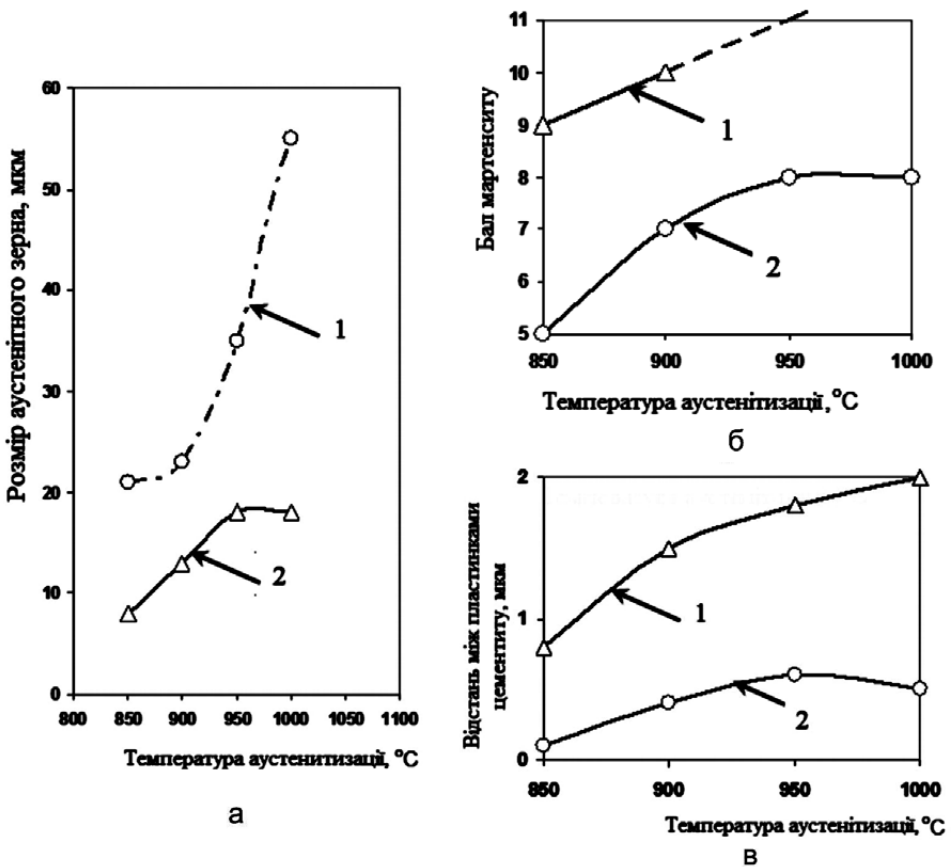


Рис. 1. Розмір аустенітного зерна в сталі (а), вплив температури аустенізації на бал мартенситу (б) та на відстань між пластинами цементиту в перліті (в) сталей 60ГФ (крива 1) та 50ГФ (крива 2).

Це підтверджується залежностями впливу температури аустенізації на бал мартенситу та відстань між пластинами цементиту в перліті досліджуваних сталей (рис. 1 б, в).

Встановлено, що незважаючи на різницю температур відпуску – 450 °С для стандартних сталей та 600 °С для сталей з дисперсійним

нітридним зміцненням – в останніх структури відпущених перліту, бейніту та мартенситу близькі, чи навіть більш дисперсні, ніж у стандартних сталей.

Це, головним чином, є наслідком диспергування попередніх структур перліту, бейніту і мартенситу та зміною умов зародження і зростання коагуляції цементитної фази.

Відомо, що при низькому відпуску (150 – 300 °С) загартованих сталей в умовах низької дифузійної рухливості атомів вуглецю, заліза та легуючих елементів зародження центрів і часткове виділення дисперсних (порядку 10^{-6} см) когерентних пластинчастої форми карбідів цементитного типу (ϵ -карбіда) відбувається в місцях сегрегації вуглецю, якими найбільш вірогідно є дислокації в кристалах мартенситу та мікродвійники [3, 4]. Легуючі елементи практично не впливають на виділення карбідної фази при низькому відпуску [5].

При високому відпуску (≥ 450 °С) механізм впливу легування азотом та ванадієм на формування структури і тонкої структури більш складний. Він додатково може складатися з впливу:

- сегрегації азоту, які не розчинились при аустенітизації та часток нітридної фази, які виділились при відпуску, на рухливість дислокацій, процеси полігонізації і рекристалізації;

- ванадію – на активність і дифузійну рухливість вуглецю, азоту – на активність ванадію до вуглецю;

- некогерентних частинок нітридної фази на напрямок дифузії вакансій, атомів елементів втілення і заміщення, зародження центрів спеціальних карбідів [1].

У випадку сталей зі структурами перліту та бейніту, в яких вже сформовані чи частково сформовані карбіди цементитного типу вплив легування азотом та ванадієм головним чином вже пов'язаний зі зміною інтенсивності та напрямку дифузії вуглецю та заліза, яка відповідає за процеси зростання та коагуляції карбідних фаз.

Інтегральним показником впливу легування азотом і ванадієм на формування мікроструктури та тонкої структури та викривлення кристалічної ґратки при відпуску є твердість сталі.

На рис. 2 наведені дані щодо залежності твердості сталей від температури відпуску. Видно, що при всіх видах початкової структури (перліт, бейніт, мартенсит) легування сталі азотом та ванадієм закономірно підвищує її твердість в усьому температурному інтервалі відпуску.

Це є наслідком диспергування основної зміцнюючої фази – карбідів цементитного типу та додатковим дисперсійним зміцненням частинками нітриду ванадію. Наявність останніх підтверджується результатами рентгеноструктурного аналізу, за яким відсутній ефект збільшення параметра кристалічної ґратки фериту при мікролегуванні сталей азотом (табл. 2). Тобто, практично весь азот знаходиться не в твердому розчині, а в нітрид ванадієвій фазі.

Рентгенівським фазовим аналізом встановлено, що в дослідних сталях присутні два види карбідів заліза: цементит Fe_3C та складний карбід $Fe_{11}Mn_{3,9}C_2$.

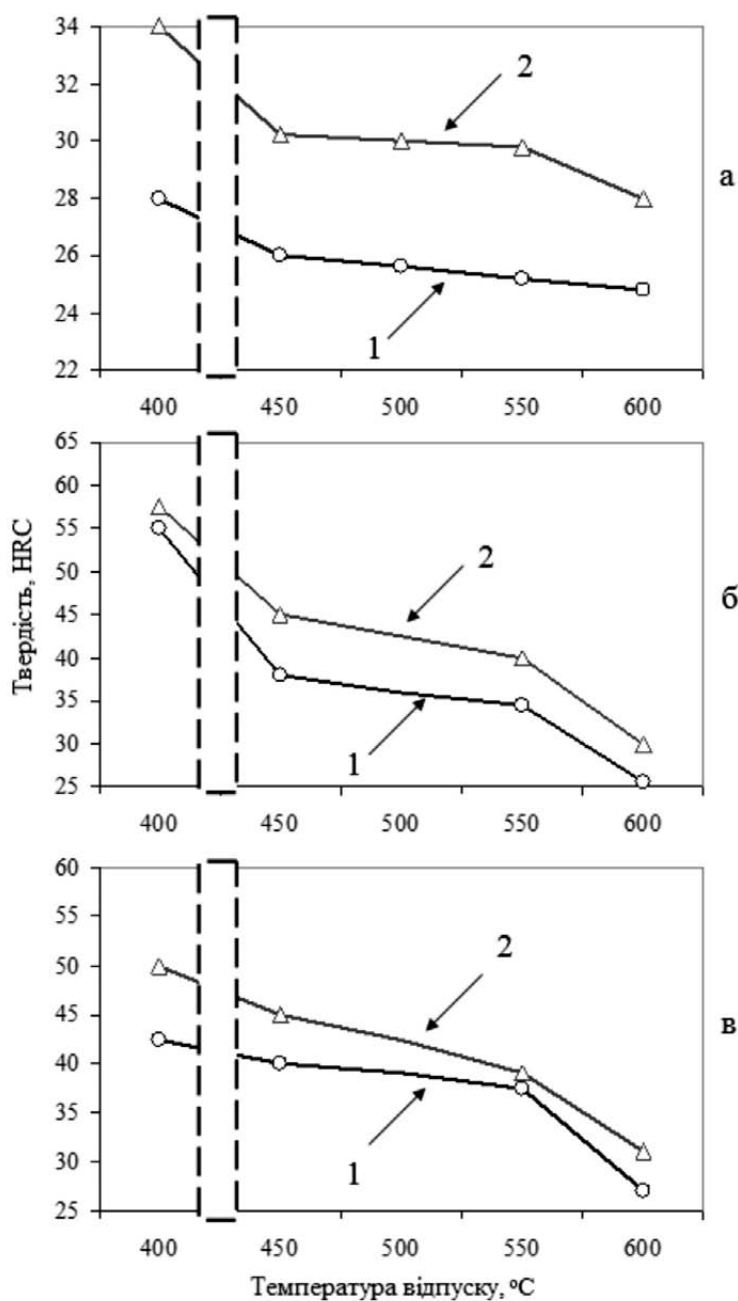


Рис. 2. Вплив температури відпуску на твердість сталі 70ГФ (крива 1) і 70ГАФ (крива 2), які нормалізовані на перліт (а), загартовані на мартенсит (б) та після ізотермічного гартування на бейніт (в). Температури аустенізації: 70ГФ – 850 °С; 70ГАФ – 970 °С.

Основною карбідною фазою в сталях є нелегований цементит Fe_3C . При легуванні азотом та ванадієм у випадку початкової перлітної та бейнітної структури кількість Fe_3C знижується, а при мартенситній – навпаки збільшується. Це, вірогідно, пов'язане із збільшенням місць зародження

Структура і фізико-механічні властивості

цементиту в мартенситі, якими є дисперсні частинки нітриду ванадію та зони викривленої кристалічної ґратки навколо них.

Також встановлено, що легування азотом та ванадієм призводить до незначного збільшення періоду кристалічної ґратки α -Fe та карбіду Fe_3C . Перше, вірогідно, пов'язано із наявністю твердорозчинного азоту, а друге потребує додаткових досліджень.

Методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) встановлено, що в сталях з початковою структурою пластинчастого перліту формується голчаста будова фериту і трооститу з наявністю сферичних карбідів (рис. 3).

На наведених зображеннях світлі сферичні частинки є карбідами заліза, які виділились з мартенситної і бейнітної матриці та трансформувались при відпуску з пластинчастого цементиту.

В табл. 3 наведено розміри карбідних частинок в сталях. Видно, що, незважаючи на велику різницю у температурі відпуску (стандартна сталь 450 °С, з нітридним зміцненням – 600 °С), розмір карбідних частинок близький. Це також засвідчує, що легування азотом і ванадієм гальмує процес зростання та коагуляції карбідів заліза при високому відпуску.

Таблиця 3

Розмір карбідів заліза (мкм) у відпущених сталях за даними атомно-силової мікроскопії

| Марка сталі | Початкова структура | | |
|-------------|---------------------|-----------|-----------|
| | Перліт | Бейніт | Мартенсит |
| 80Г2СФ | 0,2 – 1,0 | 0,2 – 0,4 | 0,1 – 0,5 |
| 70Г2САФ | 0,2 – 4,0 | 0,2 – 1,0 | 0,1 – 0,5 |

Рентгеноструктурні дослідження тонкої структури відпущених сталей показали, що легування азотом і ванадієм, по-перше, викликає зменшення в 1,5 – 2,0 рази розміру когерентних блоків кристалічної ґратки різної орієнтації як при початковій мартенситній, так і перлітній структурі і, по-друге, суттєве в 4 рази зменшення мікровикривлення кристалічної ґратки та майже в 30 разів зменшення щільності дислокацій при початковій мартенситній структурі. Перше пов'язано з гальмуванням процесу полігонізації, а друге – з диспергуванням та збільшенням цементитних включень при розпаді мартенситу [1].

Таким чином, дослідження впливу дисперсійного нітридного зміцнення на формування структури високовуглецевих сталей дозволяють зробити наступні висновки.

1. Легування азотом та ванадієм високовуглецевих сталей забезпечує зменшення в 2,5 – 3,0 рази розміру аустенітного зерна при аустенітизації в температурному інтервалі 850 – 1000 °С за рахунок надлишкової дисперсної нітридванадієвої фази.

2. За рахунок диспергування аустенітного зерна та зниження твердорозчинним азотом температур $\gamma \rightarrow \alpha$ (П), $\gamma \rightarrow \alpha$ (Б), $\gamma \rightarrow \alpha$ (М) перетворень відбувається диспергування перлітної, бейнітної та мартенситної

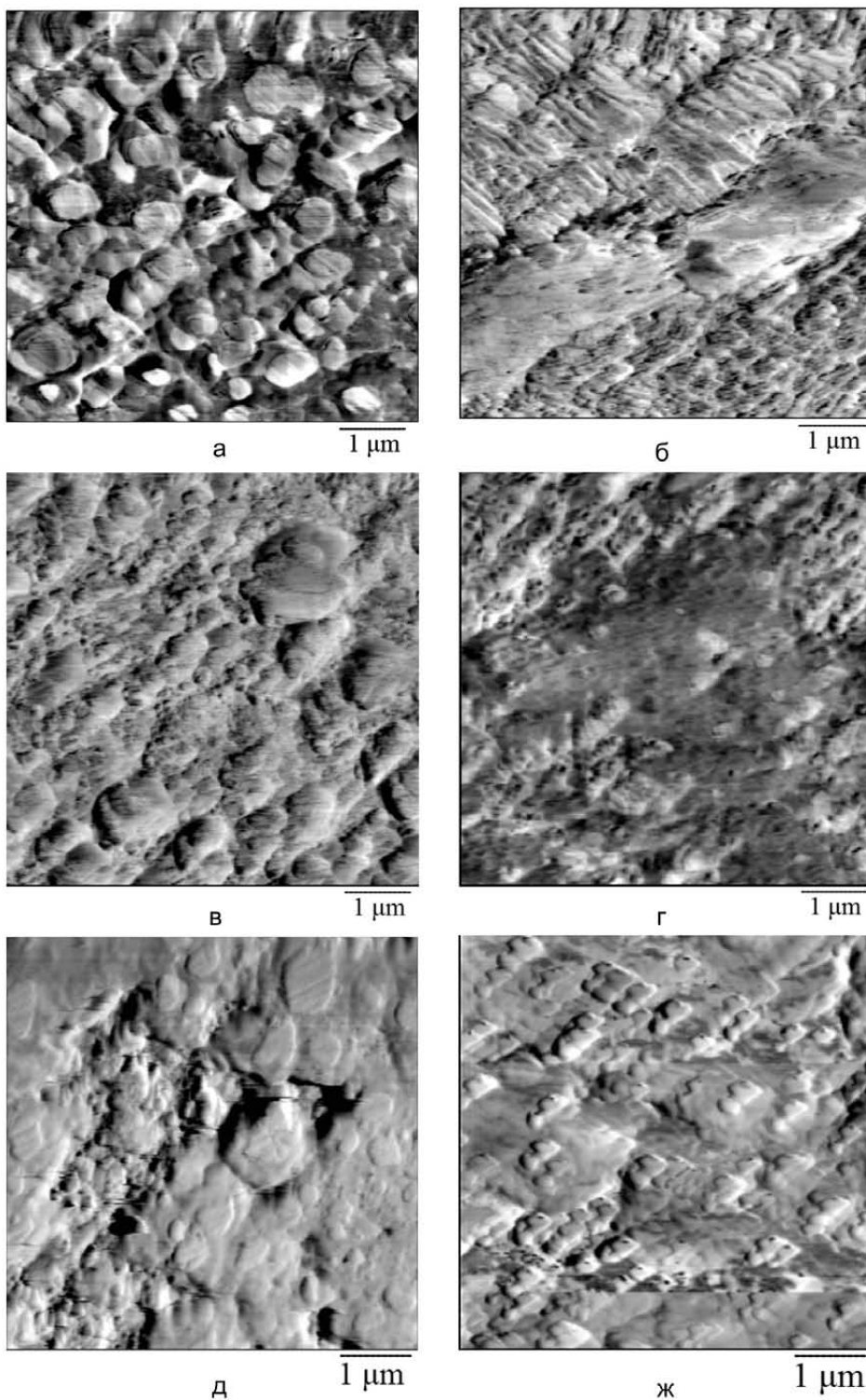


Рис. 3. Структура відпущених сталей 80Г2СФ (а, в, д) і 70Г2САФ (б,г,ж) із початковою структурою перліту (а,б), бейніту (в,г) і мартенситу (д, ж).

структур. Так, розмір мартенситних голок зменшується в 3 – 4 рази, а відстань між пластинами цементиту в перліті – в 3,5 – 4,0 рази.

3. Подрібнення структури після аустенізації, а також зменшення швидкості росту та коагуляції цементитних частинок при відпуску за рахунок зменшення дифузійної рухливості вуглецю, є причинами суттєвого диспергування перліту, бейніту та мартенситу. Це зменшує швидкість знеміцнення сталі при підвищенні температури відпуску.

Література

1. Бабаскин Ю.З., Шипицын С.Я., Кирчу И.Ф. Конструкционные и специальные стали с нитридной фазой. – Киев: Наук. думка, 2005. – 371 с.
2. Шипицын С.Я., Степанова Т.В., Золотар Н.Я. Перерозподіл азоту та ванадію при аустенізації сталі з нітридним зміцненням для залізничних коліс. // MOM. – 2014. – № 2. – С. 8 – 13.
3. Раузин Я.Р., Шур Е.А., Носков М.М. Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov // 1969. – № 9. – С.20.
4. Кузін О.А., Беспалов С.А., Волосевич П.Ю., Гарасим Ю.А. Оптимізація виробничих процесів і технічний контроль у машинобудуванні і приладобудуванні // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2001. – №422. – С. 104.
5. Цыпин И.И., Конторович В.И., Зуев Д.Д., Гольдштейн В.А. Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov // 1991. – № 10. – С. 226
6. Лев И.Е., Покидышев В.В., Лазарев Б.Г., Мицкевич Н.С. Анализ азотсодержащих соединений в сплавах железа // Металлургия. – 1997. –120 с.
7. Beeghly H. Determination of Nonmetallic Compaunds in Metals// Analytical Chemistry. – 1952. – № 11. – P. 1713 – 1721.
8. Bohnstedt U. Brom – Methanol als hifsmittel bei der Oxidisolierung aus Stahlen und Verwandten Legierungen // Zeitschrift fur analitiche Chemie. – 1964. – 199, № 2. – P. 109 – 117.
9. Отчет по теме: «Исследовать закономерности влияния внутризеренной некогерентной дисперсной нитридной фазы в металле на формирование структуры и свойств диффузионного слоя при химико-термическом упрочнении сталей углеродом и азотом», 2008 г, ФТИМС НАН Украины.

References

1. Babaskin YU.Z., Shipitsyn S.YA., Kirchu I.F. Konstruksionnyye i spetsial'niye stali s nitridnoy fazoy. – Kiyev: Nauk.dumka, 2005. – 371 s.
2. Shipitsin S.YA., Stepanova T.V., Zolotar N.YA. Peregrozpodnl azotu ta vanadnyu pri austenizatsni staln z nitridnim zmhtsnennyam dlya zalnznichnikh kolns. // MOM. – 2014. – № 2. – S. 8 –13.
3. Rauzin YA.R., Shur Ye.A., Noskov M.M. Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov // 1969. – № 9. – S. 20.
4. Kuzhn O.A., Bepalov S.A., Volosevich P.YU., Garasim YU.A. Optimizatsnyu virobnychikh protsesny n tekhnichniy kontrol' u mashinobuduvanni n priladobuduvanni // Vhsnik NU «L'vnhv's'ka polntekhnika». – 2001. – № 422. – S. 104.

5. Tsypin I.I., Kontorovich V.I., Zuyev D.D., Gol'dshteyn V.A. Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov // 1991. – № 10. – S. 226.
6. I.Ye. Lev, V.V. Pokidyshev, B.G. Lazarev, N.S. Mitskevich. Analiz azotsoderzhashchikh soyedineniy v splavakh zheleza // Metallurgiya. – 1997. – 120 s.
7. Beeghly H. Determination of Nonmetallic Compounds in Metals // Analytical Chemistry. – 1952. – №11. – S. 1713 – 1721.
8. Bohnstedt U. Brom – Methanol als Hilfsmittel bei der Oxidisolierung aus Stählen und Verwandten Legierungen // Zeitschrift für analytische Chemie. – 1964. – 199, № 2. – P. 109 – 117.

Одержано 20.09.17

С. Я. Шипицин, П. Н. Кучеренко, Д. И. Лиховой, В. И. Жорник

Влияние дисперсионного нитридного упрочнения на формирование структуры высокоуглеродистых сталей

Резюме

Исследованы закономерности влияния легирования ванадием и азотом при дисперсионном упрочнении высокоуглеродистых сталей со структурами перлита, бейнита и мартенсита на параметры начальной структуры после аустенитизации и ее фазовый состав, а также их изменения при высоком отпуске. Установлено существенное повышение дисперсности исходных структур и уменьшение скорости роста и коагуляции цементитной фазы при уменьшении размера блоков когерентного рассеивания и микроискривления кристаллической решетки ферритной фазы. Это уменьшает интенсивность разупрочнения сталей при высоком отпуске и прогнозирует одновременное повышение пластичности и вязкости металла.

S. Ya. Shipitsin, P. N. Kucherenko, D. I. Lihovy, V. I. Zhornik

Influence of dispersion nitride hardening on formation of structure of high-carbon steels

Summary

The regularities of the influence of vanadium and nitrogen doping on the dispersion strengthening of high-carbon steels with the structures of perlite, bainite and martensite on the parameters of the initial after austenitization of the structure and its phase composition, as well as their changes at high release are studied. A significant increase in the dispersion of the initial structures and a decrease in the growth rate and coagulation of cementitic particles was found with decreasing the size of the coherent scattering and microcirculation blocks of the crystal lattice of the ferrite phase. This reduces the intensity of unscrewing steels at high release and predicts a simultaneous increase in the plasticity and viscosity of the metal.