



*The expediency of insertion of 0,03-0,15 % titanium into high-manganese steel for increase of its crack- and wear-resistance, breakage of the structure at initial crystallization, elimination of column construction of castings and improvement of mechanical characteristics is proved. The new data on structure and composition of non-metallic impurities are given, the alternative technology of modification is offered.*

А. И. ГАРОСТ, Белорусский государственный технологический университет

УДК 669.187.2:620.17

## ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА ХАРАКТЕР ПЕРВИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СВОЙСТВА ОТЛИВОК ВЫСОКОМАРГАНЦОВИСТОЙ СТАЛИ

Низкая теплопроводность и высокий коэффициент линейного расширения высокомарганцевистой стали 110Г13Л способствуют образованию трещин в отливках [1]. Аустенитная сталь в 4,5 раза более склонна к образованию горячих трещин, чем углеродистая.

Пониженная трещиностойкость отливок из высокомарганцевистой стали объясняется также низкой прочностью и пластичностью при высокой температуре и связана с высоким сопротивлением формы усадке. При этом напряжения концентрируются обычно там, где имеется температурный градиент и наиболее слабые места отливки. К ним относятся границы кристаллов, по которым в большинстве случаев образуются горячие трещины [2]. Одним из важнейших факторов, определяющим трещиностойкость стали, является характер межкристаллитных связей, зависящий от свойств элементов, входящих в ее состав, и в том числе от их поверхностной активности.

Трещиностойкость высокомарганцевистой стали как в горячем, так и в холодном состоянии в основном определяется характером первичной кристаллизации — размерами зерна кристаллов и природой межзеренных образований, от которых в основном зависит прочностная связь отдельных зерен аустенита. Изменением температурных условий заливки, скорости охлаждения и заполнения формы и вводом модифицирующих добавок [1—6] регулируют характер первичной кристаллизации и

процессы адсорбции, а следовательно, трещиностойкость и механические свойства сплавов.

Применение низкой температуры заливки (1380-1390 °С) и многократная доливка обеспечивают получение здоровых отливок и при сравнительно небольших прибавках. Однако и при этом не всегда обеспечивается получение мелкозернистой структуры. Только дополнительное модифицирование позволяет получить более устойчивые результаты [4].

При модифицировании таких сталей наиболее широко используют нитридообразующие добавки, создающие в жидком расплаве кристаллические взвеси. Изучение термодинамической энергии образования нитридов при температурах сталеплавильного процесса показывает, что среди модификаторов только титан и цирконий способны к образованию наиболее стойких нитридов. По технологическим и экономическим соображениям целесообразнее в качестве модификаторов применять промышленный ферротитан, брикеты титановой губки или другие титаносодержащие промьпиленные отходы.

В данной работе исследовали влияние титана на структуру и характеристики стали 110Г13Л. Для этого проведена серия плавов 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 самотвердеющих смесей, температура заливки поддерживалась постоянной — 1430±10 °С.

Таблица 1. Химический состав опытных плавов аустенитной высокомарганцевистой стали

Номер плавки	Содержание элементов, мас. %						
	C	Mn	Si	Ti	N	S	P
2	1,07	13,02	0,93	—	—	0,018	0,068
4	1,08	13,05	0,90	0,11	—	0,018	0,065
30	1,07	13,08	0,85	0,10	0,035	0,012	0,060
31	1,12	13,10	0,85	0,10	0,069	0,013	0,056
32	1,11	13,00	0,91	0,11	0,090	0,011	0,061
7	1,13	12,95	0,92	0,10	0,110	0,012	0,058

Высокое содержание марганца и углерода обеспечивает аустенитную структуру отливок даже в условиях медленного охлаждения (рис. 1, а). Однако такая структура (плавка 2) характеризуется наличием выпавших из твердого раствора отдельных крупных карбидов (Fe,Mn)<sub>3</sub>C. Они образуют почти сплошную оторочку вокруг аустенитных зерен. Встречаются также отдельные карбиды сфероидальной формы внутри зерен. Образуется разноразмерная структура с баллом зерна от 1 до 3, преимущественно балл 2 (ГОСТ 5639-87). Такая сталь обладает низкими показателями прочности, пластичности и вязкости. Во время выдержки при закалке в интервале темпе-

ратур 1050 - 1150°C карбиды растворяются и после охлаждения в воде фиксируются относительно чистые зерна аустенита (рис. 1, б).

Для изучения природы неметаллических включений потребовалось проведение исследований методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе ISM-5610LV (фирма JEOL, Япония) с системой электронно-зондового энергодисперсионного рентгеновского анализа. Структуру сплавов фиксировали с использованием детектора вторичных электронов. В стали 110Г13Л классического состава (плавка 2) обнаруживаются только однотипные преимущественно глобулярные включения (рис. 1, в).



Рис. 1. Микроструктура стали 110Г13Л (плавка 2) в литом (а) и закаленном (б, в) состоянии: металлографические исследования (а, б), исследования методом сканирующей электронной микроскопии (в), а — x100; б — x200; в — x1000

Микросостав таких включений исследовали на сканирующем электронном микроскопе ISM-5610LV методом электронно-зондового EDX анализа на детекторе IED 2201. Состав включений (табл. 2) указывает на преимущественное присутствие нерастворившихся при закалке карби-

дов (Fe,Mn)<sub>3</sub>C, а также присутствие незначительной доли соединения «FeO-mMnOpSiOj. Нужно отметить, что результаты анализа могут быть в определенной степени искажены влиянием соседних фаз или недостаточной толщиной исследуемой.

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

Номер плавки	Позиция включения	Содержание элементов, мас. %									
		C	O	Si	P	S	Al	Mn	Ti	N	Fe
2	1 (рис. 1, в)	29,82	1,62	0,80	0,19	0,03	—	8,88	—	—	57,40
4	1 (рис. 2, в)	42,52	—	—	—	12,62	—	26,30	7,74	—	10,81
	2 (рис. 2, в)	15,64	—	—	—	—	—	—	61,49	19,66	3,21
	3 (рис. 2, в)	32,38	14,63	0,57	0,06	0,10	—	3,73	1,62	—	43,85
32	1 (рис. 3, з)	7,22	0,29	—	—	0,02	—	1,00	75,05	14,56	1,85
	2 (рис. 3, з)	—	47,39	—	—	—	52,61	—	—	—	—
	3 (рис. 3, з)	17,27	—	—	0,19	0,08	—	11,61	2,21	—	68,64
7	1 (рис. 3, д)	10,70	0,61	—	—	—	—	—	68,60	18,54	1,54
	2 (рис. 3, д)	12,45	0,36	—	—	—	—	—	59,05	23,72	4,42
	1 (рис. 3, е)	22,06	37,72	—	—	—	—	5,21	—	—	35,01

Модифицирование титаном способствует измельчению структуры при первичной кристаллизации (рис. 2, а) и образованию характерных включений в закаленном состоянии (рис. 2, б, в), микросостав которых приведен в табл. 2 (плавка 4). Включения неправильной формы (позиция 1)

размерами до 4 мкм состоят, вероятно, из карбидов титана, (Fe,Mn)<sub>3</sub>C и сульфидов марганца. Кубические включения (позиция 2) по составу близки к карбонитридам титана, что подтверждает выводы Ю.А.Шульте [4] об образовании в жидком расплаве кристаллической взвеси нитри-

дов (карбонитридов) титана. Глобулярные включения (позиция 3), вероятно, состоят из многофазных образований, состоящих из включений «Fe<sub>0</sub>-wMn<sub>0</sub>77Si<sub>0</sub>j и карбидов (Re,Mn)<sub>3</sub>C. Эти глобулярные включения и включения неправильной формы (позиция 1) в момент кристаллизации стали находятся в жидком состоянии.

Средний уровень газонасыщенности высокомарганцевистой стали в 3—6 раз выше, чем у сталей ферритно-перлитных классов: 0,010% [O], 0,020% [N], 15 см<sup>3</sup>ЮО г [H]. Содержание азота в

исследованных сплавах (плавки 2 и 4) составляло 0,01%. Повышенное содержание азота и водорода объясняется их более высокой растворимостью в железо-марганцевых сплавах. Эффективность модифицирования титаном в значительной степени связана с относительно высоким содержанием азота в стали [4].

Для уточнения данного заключения проведена серия плавов высокомарганцевистой стали, модифицированной титаном, с содержанием азота до 0,11% (см. табл. 1, плавки 30, 31, 32, 7).

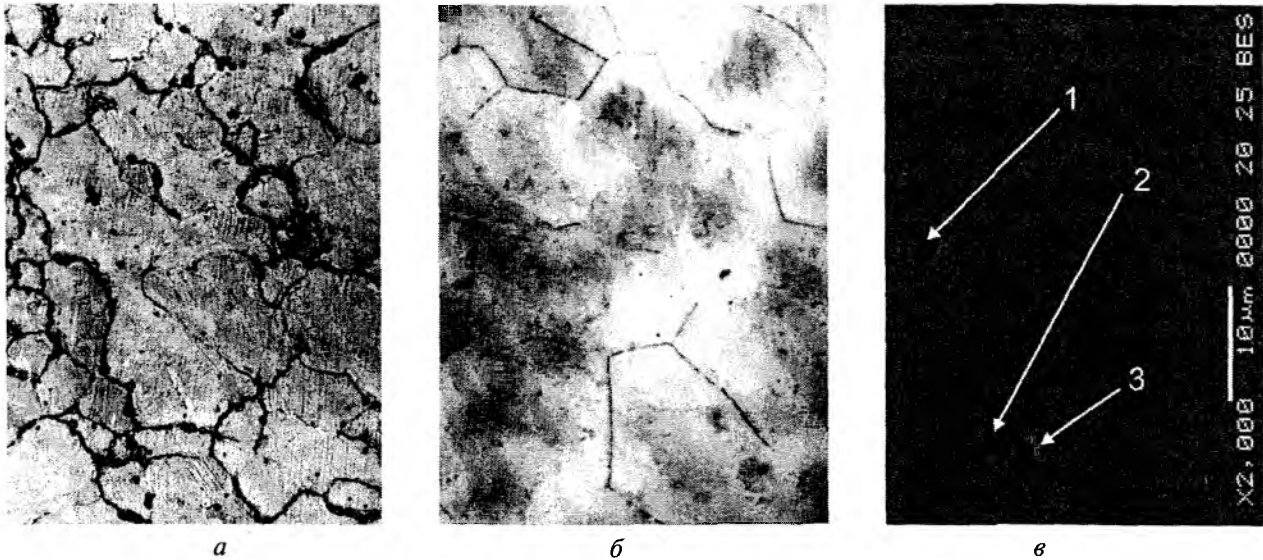


Рис. 2. Микроструктура стали 110Г13Л, модифицированной 0,1% титана, в литом (а) и закаленном {б, в} состояниях; металлографические исследования (а, б); исследования методом сканирующей электронной микроскопии (в), а - xЮО; б - xЮО; в - x2000

Введение азота приводит к более заметному уменьшению зерна аустенита (рис. 3). При 0,035% азота образуется зерно преимущественно 3-го балла, при 0,069—0,090% азота зерно соответствует 4-му баллу. В структуре сплавов с 0,069—0,090% азота по сравнению с предыдущим образуется большее количество мелких карбидов внутри аустенита. Присутствуют также включения геометрически правильной формы золотистого цвета, что характерно для нитридов титана и золотисторозового цвета, что характерно для карбонитридов титана [4]. В сплавах с наибольшим содержанием азота (0,11%) образуется больше перлитных включений (рис. 3, в).

В закаленном состоянии все исследуемые стали с титаном и азотом (рис. 3) имеют аустенитную структуру с включениями нитридов (карбонитридов) титана, которые располагаются в основном внутри зерен. Эти видимые при увеличении в 320 раз карбонитриды титана являются довольно крупными включениями и скорее не упрочняют сталь, а надрезают матрицу, снижая ее служебные характеристики.

Как показывают исследования по методу реплик на электронном микроскопе ЭМ-14, имеются более мелкодисперсные равномерно располо-

женные внутри аустенитного зерна карбонитриды титана (рис. 4), за счет которых происходит упрочнение. Микросостав включений (табл. 2), определенный с помощью сканирующего электронного микроскопа ISM-5610LV, указывает на наличие карбонитридов титана и карбидов (Re,Mn)<sub>3</sub>C. Присутствие в плавке 32 глобулярных включений глинозема объясняется раскислением алюминием.

Исследованиями микросостава включений не подтверждаются выводы [4] об образовании корунда и шпинели, которые с помощью петрографического анализа относились к алюмосиликатным стеклам.

Механические характеристики стали 110Г13Л классического состава; предел прочности при растяжении  $\sigma_{\text{B}}$  составляет 605 МПа, предел текучести  $\sigma_{\text{T}}$  396 МПа, относительное удлинение  $\delta$  — 22%, относительное сужение  $\psi$  — 23%, ударная вязкость КСЧ - с 2,0 МДж/м<sup>2</sup>, твердость НВ — 2055 МПа. Модифицирование титаном в небольших количествах (плавка 4) приводит к повышению  $\sigma_{\text{B}}$  до 708 МПа,  $\sigma_{\text{T}}$  до 453 МПа,  $\delta$  и  $\psi$  составляют 24,6 и 27,5 %, КСЧ - 2,2 МДж/м<sup>2</sup>, твердость НВ - 2065 МПа. В этом случае наблюдается одновременный рост

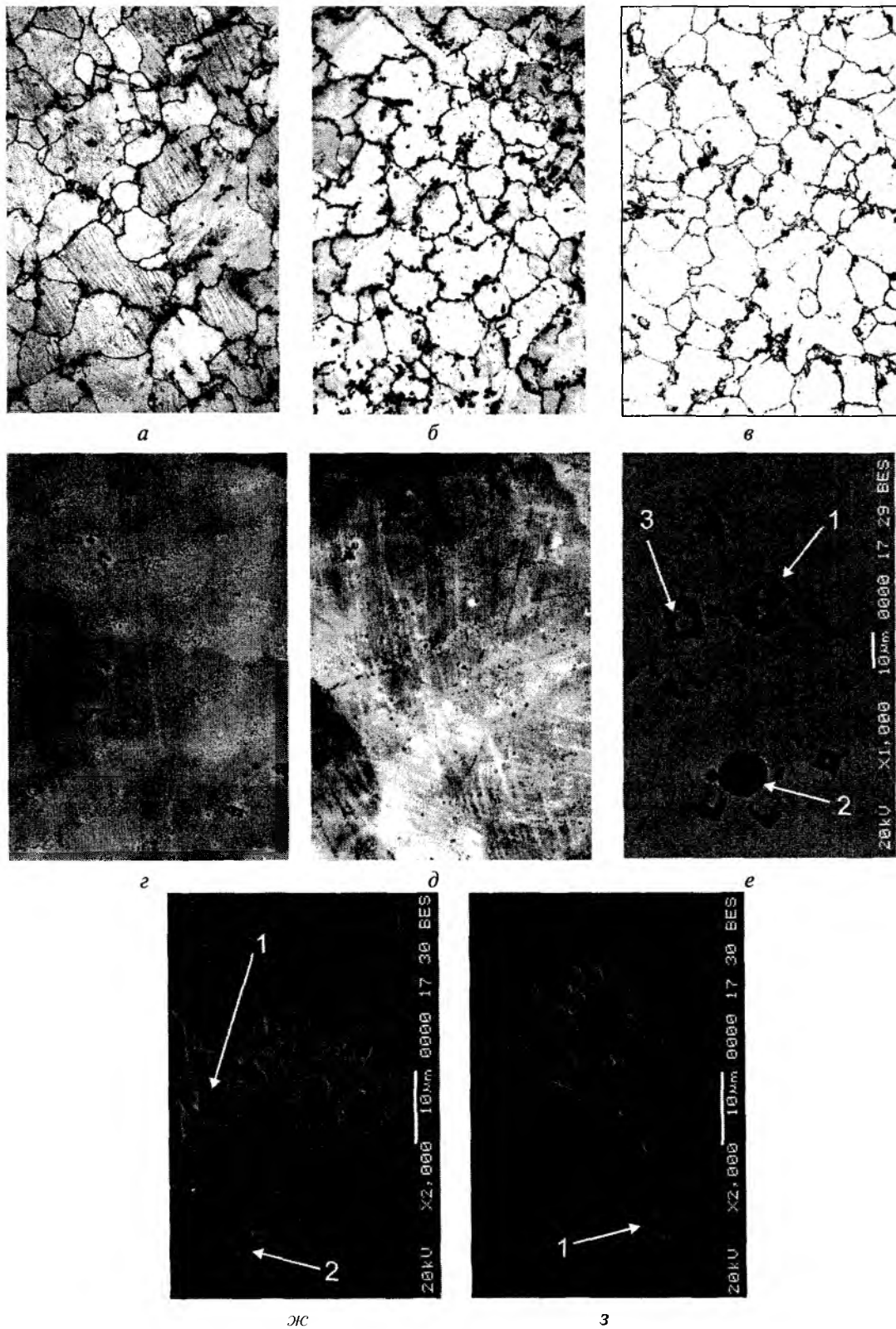


Рис. 3. Микроструктура стали 110Г13Л, модифицированной 0,10% титана, с различной концентрацией азота в литом (а, б, в) и закаленном (г, д, е, ж, з) состояниях (металлографические исследования (а, б, в, г, д); исследования методом сканирующей электронной микроскопии (е, ж, з)); а, г — 0,035% N; б — 0,069; е — 0,090; в, д, ж, з — 0,110% N. а — x100; б — x100; в — x100; г — x320; д — x200; е — x1000; ж — x2000; з — x2000

прочностных и пластических показателей при легировании азотом стали 110Г13Л, содержащей неизменном или весьма незначительном увеличении титан, позволяет значительно повысить прочностные характеристики (рис. 5), причем макси-



Рис. 4. Электронная микроструктура закаленной стали 110Г13Л (плавка 7), содержащей 0,10% титана и 0,11% азота. х6000

мальные значения  $\sigma_d$  и  $\sigma_T$  получены при концентрации азота 0,09-0,11%. Показатели пластичности в этом случае не снижаются. Наиболее высокое значение твердости получено при концентрации азота 0,09-0,11%.

Для более глубокого исследования фазового состава стали 110Г13Л, модифицированной титаном, а также титаном и азотом, проводили электро-

химическое выщеление карбидного осадка в соответствии с методикой [1]. Электролит с растворенными в нем элементами подвергался химическому анализу, а карбидный (карбонитридный) осадок - химическому, рентгенофазовому и электронно-микроскопическому исследованиям.

Количество карбидной (карбонитридной) фазы в литой и закаленной стали зависит от содержания легирующих элементов. Модифицирование титаном приводит к увеличению массового содержания карбидного осадка в литой стали, в то время как в закаленном состоянии масса карбидной фазы даже незначительно понижается (табл. 3).

Повышение концентрации азота в модифицированных титаном сталях приводит к увеличению массовой доли карбонитридного осадка как в литом, так и в термически обработанном состояниях (табл. 3). Такой рост менее значительный, чем для стали, немодифицированной титаном [1].

Введение титана в высокомарганцовистую сталь (плавка 4) приводит не только к увеличению массовой доли карбонитридного осадка в литой стали (табл. 3), но и к повышению концентрации в нем марганца, в то же время для закаленной стали такая закономерность не подтверждается.

Повышение содержания азота в модифицированной титаном стали способствует росту концентрации титана в карбонитридном осадке и вытеснению марганца в твердый раствор (табл. 4). Увеличение общего содержания азота приводит к повышению его концентрации в карбонитридной фазе. Так, у закаленной стали с 0,09% азота около 65% от его общего содержания находится в химически связанном состоянии. Отмеченный переход титана из твердого раствора в карбонитридную фазу объясняется его более высоким средством к азоту.

Проводили также качественные исследования карбонитридной фазы, при которых анодный осадок подвергался рентгеноструктурному анализу. Изучение полученных рентгенограмм показывает, что в литой стали основными включениями являются карбонитриды титана и карбиды (Fe, Mn)зС. Несмотря на возможное перераспределение углерода и азота между нитридом и карбидом титана, на рентгенограммах довольно четко различаются включения TiN и TiC.

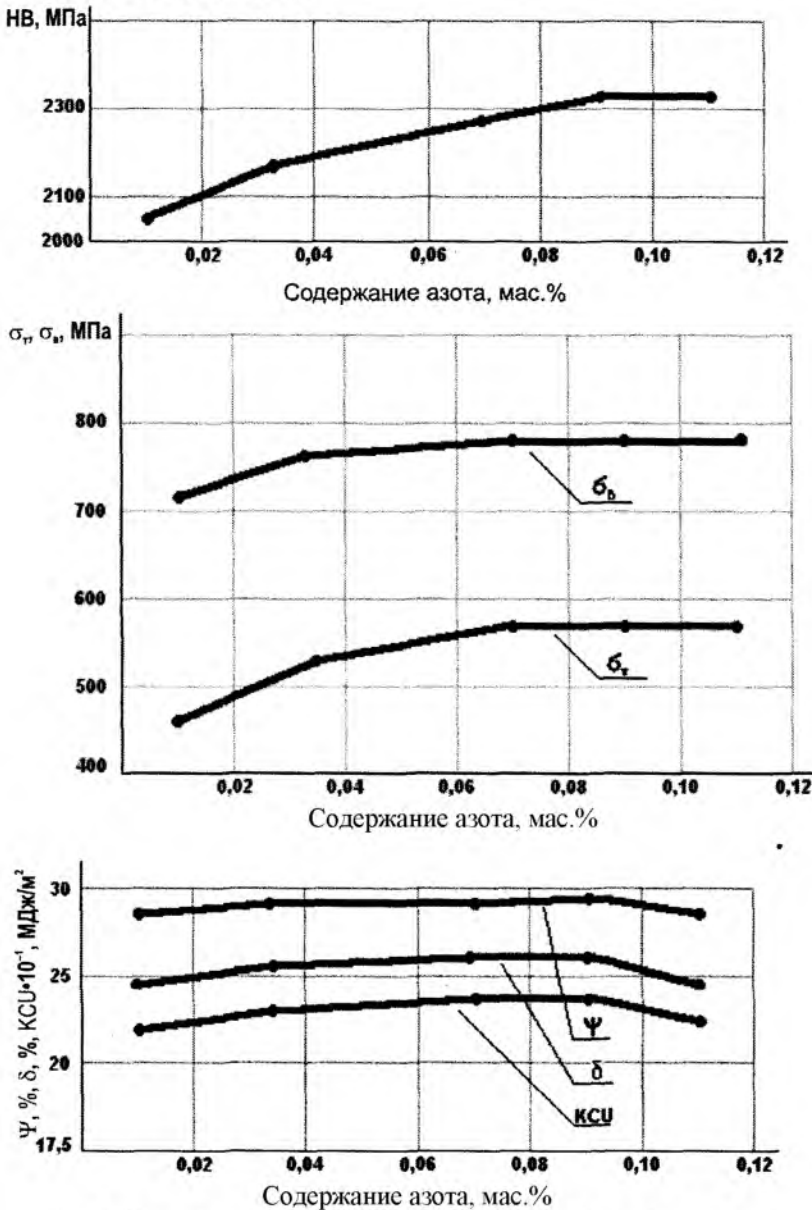


Рис. 5. Влияние азота на механические характеристики модифицированной титаном стали 110Г13Л



Таблица 3. Количество карбидной фазы в аустенитной высокомарганцевистой стали

Номер плавки	Содержание легирующих элементов, мас. %		Количество карбидной фазы, мас. %	
	N	Ti	литое состояние	после закалки
2	—	—	2,3	1,8
4	—	0,11	3,8	1,7
30	0,035	0,10	4,0	1,8
31	0,069	0,10	4,2	2,0
32	0,090	0,11	4,4	2,2
7	0,110	0,10	4,5	2,2

Таблица 4. Химический состав анодного осадка (карбонитридной фазы) модифицированной титаном высокомарганцевистой стали

Номер плавки	Содержание легирующих элементов, мас. %		Содержание легирующих элементов в анодном осадке, мас. %					
			Mn		Ti		N	
	N	Ti	литое состояние	после закалки	литое состояние	после закалки	литое состояние	после закалки
2	0,010	—	5,22	5,12	—	—	—	—
4	0,010	0,11	6,24	3,32	0,52	0,61	—	—
30	0,035	0,10	4,22	2,44	0,60	0,70	0,321	0,452
31	0,069	0,10	3,28	1,28	0,63	0,78	1,186	1,622
32	0,090	0,11	1,82	0,84	0,68	0,94	1,312	2,384
7	0,110	0,10	0,40	0,22	0,70	0,95	1,43	2,421

Для изучения формы, размеров и структуры карбонитридных включений электролитически выделенный анодный осадок (карбонитридная фаза) подвергали исследованиям на электронном микроскопе ЭМ-14. В литом состоянии встречаются включения кристаллов правильной кубической формы (рис. 6, а), размер которых составляет 0,5—1,5 мкм, а также включения разной величины компактной формы сложного состава. В закаленной стали присутствуют более мелкие карбонитридные включения. Их размер не превышает 0,5—0,7 мкм.

Плотность стали 110Г13Л классического состава (плавка 2), определяемая по методике [1], составляет 7,645 кг/см<sup>3</sup>. Модифицирование титаном способствует ее повышению до 7,700 кг/см<sup>3</sup>. Это связано с уменьшением общей газонасыщенности, снижением загрязненности стали неметаллическими включениями и улучшением макроструктуры. Увеличение содержания азота до 0,069% приводит к повышению плотности до 7,790 кг/см<sup>3</sup> (рис. 7).

Испытания на ударно-абразивный износ проводили в шаровой мельнице по методике [1]. Оценка износостойкости сталей характеризовалась величиной относительного износа. За эталон принят износ закаленной стали 110Г13Л классического состава (плавка 2). Износостойкость других образцов рассчитывали по отношению к эталонному.

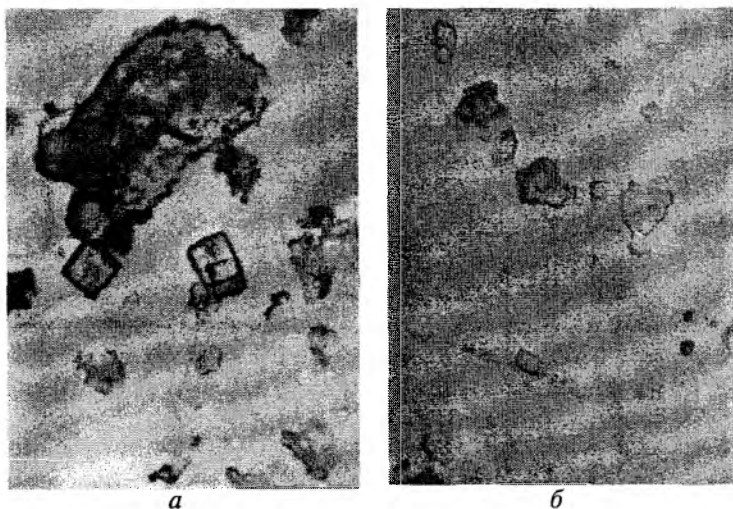


Рис. 6. Электронные микрофотографии карбидного осадка электролитически выделенного из образцов стали ПОПЗЛ (плавка 7) с 0,10% титана и 0,11% азота: а - литая; б - закаленная сталь. x12500

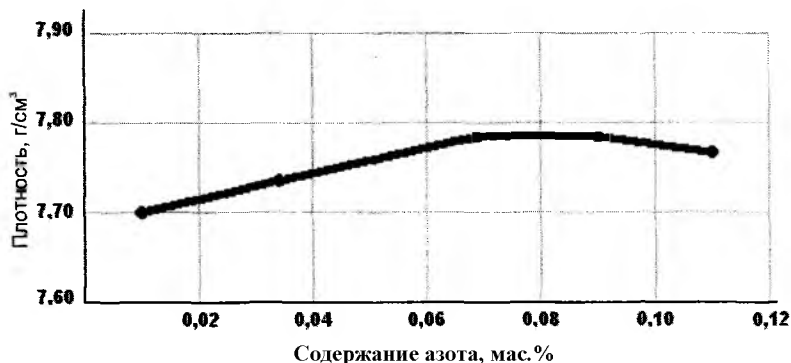


Рис. 7. Влияние азота на плотность стали 110Г13Л, содержащей 0,1% титана

Модифицирование титаном способствует заметному повышению (в 1,4 раза) износостойкости аустенитной высокомарганцевистой стали

(рис. 8). Введение азота улучшает показатели износостойкости, причем такая закономерность сохраняется как при испытании на сухой износ, так и на «мокрый».

Анализ полученных результатов показывает, что модифицирование стали 110Г13Л титаном обеспечивает повышение качества отливок. Даже без дополнительного легирования азотом в жидком состоянии образуется кристаллическая взвесь нитридов (карбонитридов) титана, которая является центрами кристаллизации и обеспечивает существенное улучшение свойств стали. Так, в модифицированной титаном стали средний размер зерна уменьшается (см. рис. 2), заметно снижаются дендритность структуры и склонность литья к трещинам, заметно повышаются значения механических показателей (см. рис. 5). При этом наблюдается одновременный рост прочностных и пластических показателей при неизменном или весьма незначительном увеличении твердости.

Результаты исследований позволили разработать новые составы износостойких высокомарганцевистых сталей, которые защищены а.с. 1002394, 1110206, 1315512, 1515758.

Промышленные испытания опытных партий деталей из стали 110Г13Л, модифицированной титаном, проводили на Сокальском заводе химического волокна (била молотковых дробилок), Учалинском горно-обогатительном комбинате, Восточно-Казахстанском медно-химическом комбинате, Лениногорском полиметаллическом комбинате, Балхашском и Джезказганском горно-металлургических комбинатах (зубья ковшей экскаваторов). Стойкость деталей из стали 110Г13Л, модифицированной титаном, в 1,5 - 2,0 раза выше, чем из стали классического состава.

По результатам лабораторных исследований и промышленных испытаний деталей горно-обогатительного оборудования литейным заводом «УНИВЕРСАЛ-ЛИТ» (г. Солигорск) разработаны технические условия ТУ РБ 05750906-95 на отливки из износостойких марганцевистых сталей.

### Выводы

Проведенные лабораторные исследования и промышленные испытания свидетельствуют о целесообразности введения в высокомарганцевистую сталь 0,03 - 0,15% титана для повышения ее износостойкости, измельчения структуры при

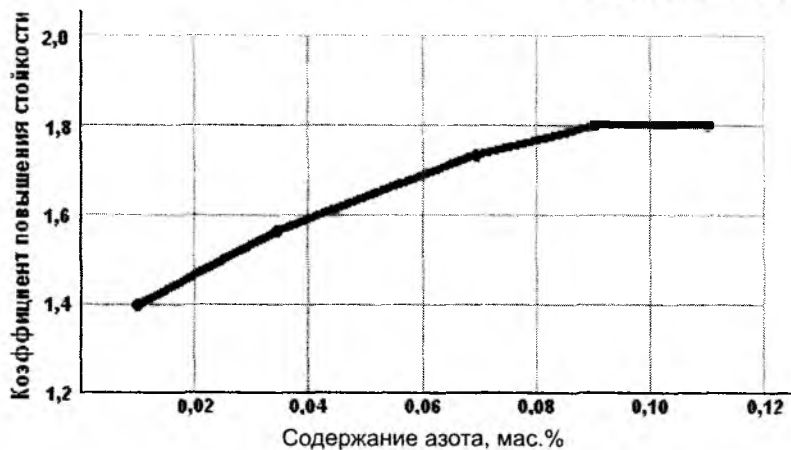


Рис. 8. Влияние азота на износостойкость стали 110Г13Л, содержащей 0,1% титана

первичной кристаллизации, устранения столбчатого строения отливок и улучшения механических характеристик. Измельчение зерна отливок при модифицировании титаном объясняется значительным увеличением числа центров кристаллизации в виде мелкодисперсных тугоплавких нитридов и карбонитридов титана. Это в свою очередь приводит к заметному повышению трещиностойкости стали. Повышение механических характеристик высокомарганцевистой стали, модифицированной титаном, объясняется не только измельчением зерен аустенита, но и их упрочнением и усилением межзеренных связей.

Эффективность модифицирования высокомарганцевистой стали титаном обуславливается высоким содержанием в ней азота.

Для опытно-промышленной проверки и освоения рекомендуется модифицирование стали 110Г13Л титаном из титаносодержащих отходов промышленных предприятий по технологии [5].

### Литература

1. Гарост А.И. Влияние технологических факторов на структуру и свойства отливок высокомарганцевистой стали // Литье и металлургия. 2005. № 1. С. 126-131.
2. Власов В.И., Ком олова Е.Ф. Литая высокомарганцевистая сталь Г13Л. Свойства и производство. М.: Машгиз, 1963.
3. Крещановский Н.С., Сидоренко М.Ф. Модифицирование стали. М.: Металлургия, 1970.
4. Шульте Ю.А. Электрометаллургия стального литья. М.: Металлургия, 1970.
5. Гарост А.И. Разработка технологии получения высококачественных серых чугунов путем графитизирующего модифицирования отходами высокополимерных соединений // Литье и металлургия. 2005. № 2. Ч. 1. С. 93—98.
6. Гарост А.И. Оптимизация составов и технологии выплавки износостойких чугунов // Литье и металлургия. 2004. №2. С. 25-31.