

Вплив швидкості охолодження та перегріву вище лінії ліквідусу на формування структурних складових

Філоненко Н. Ю., кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, natph2016@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1219-348X>

Бабаченко О. І., доктор технічних наук, директор Інституту, a_babachenko@i.ua, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4710-0343>

Кононенко Г. А., доктор технічних наук, вчений секретар Інституту, perlit@ua.fm, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7446-4105>

Сафронова О.А., молодший науковий співробітник, safronovaaa77@gmail.com, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4032-4275>

Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова

Виконано порівняльний аналіз процесу утворення литої структури вуглецевої сталі після завершення її кристалізації при виготовленні безперервнолитої заготовки (БЛЗ) діаметром 450 мм та розливанні в клиноподібні ливарні форми після перегріву сталі на 50 °С та 150 °С вище лінії ліквідусу.

Мікроструктура кіркової зони БЛЗ сталі, швидкість охолодження якої була максимальна, та складала 10⁶ °С/хв складається з дендритів, які мають гілки першого та другого порядку, що свідчить про їх утворення з розплаву. При травленні поверхні зразків розчином азотної кислоти мікроструктура кіркової зони була представлена феритом, перлітом з окремими ділянками мартенситу. На відстані 0,5 радіуса злитка та в центральній частині зразків спостерігали утворення фериту, перліту та ділянок бейніту, а в центральній частині злитку спостерігали окремі ділянки бейніту та перліту.

При подальшому охолодженні сталей нижче температури Ar₃ відбувається утворення надлишкового фериту по границям аустенітних зерен.

Перегрів сталей на 50 °С та 150 °С вище лінії ліквідусу сприяє утворенню більш однорідної структури порівняно з БЛЗ сталі. Неметалеві включення, що утворюються в сталі, не перевищували 1 бал за ДСТУ 4967:2015 та не були центрами кристалізації – їх спостерігали в зернах перліту. Відбувається утворення окремих включень фаз, що розташовані в зерні перліту. Збільшення температури перегріву призводить до утворення дрібнодисперсних включень та утворенню більш однорідної структури. Після перегріву на 50 °С в середній частині клину (швидкість охолодження 10²-10³ °С/хв) не спостерігали утворення фериту. При всіх температурах перегріву перліт мав високу дисперсність, але збільшення температури перегріву вище лінії ліквідусу збільшує дисперсність, як окремих включень, так і перліту.

Ключові слова: вуглецева сталь, безперервнолита заготовка, затвердіння, швидкість охолодження, перегрів сталей вище лінії ліквідусу.

Система Fe-C-Si-Mn є однією з базових систем, на основі якої можуть бути створені найбільш промислово важливі високоміцні та високопластичні сталі, які мають широке застосування в промисловості, зокрема, в залізничному транспорті.

Як відомо з літературних джерел, при безперервному литті сталей, в яких відбувається перитектичне перетворення можливе утворення нерівномірної оболонки та поздовжнього розтріскування [1-2].

Відомо, що в сплавах системи Fe-0,2 %C-0,5 % Si-2 % Mn-0,8% Al можливе утворення мікросегрегацій в междендритному просторі, де концентрації елементів можуть бути близькими до ~1 % C, ~1-2 % Si, ~4-6 % Mn, ~0,6 % Al [3].

Марганець стабілізує аустеніт та зменшує дифузійну рухливість вуглецю в аустеніті [4-5]. Крім цього, в сталях існує конкуренція між атомами марганцю та кремнію щодо макросегрегації по границях зерен [5], що впливає на механічні властивості сталей.

Результати досліджень впливу швидкості охолодження при затвердінні безперервнолитої заготовки (БЛЗ) сталі з 0,42 – 0,50 % мас. вуглецю на особливості дендритної структури вуглецевої сталі представлено в роботі [6]. Встановлено вплив швидкості охолодження при затвердінні БЛЗ Ø 450 мм на параметри хімічної неоднорідності розподілу кремнію і марганцю та формування дендритної структури.

З літературних джерел відомо, що при зміні параметрів перегріву можна впливати на формування первинних фаз та кінцевий фазовий склад сплавів [7-8].

Одним із методів впливу на утворення неоднорідності структури при безперервному литті сталі є регулювання хімічного складу сталі. Крім того, залишається невирішеним до кінця питання щодо формування фазового складу при переохолодженні.

Метою даної роботи було дослідження особливостей структурного стану сталей після безперервного лиття та попередньої термічної обробки (нагріву розплаву сталі вище лінії ліквідусу на 50-150 °C та послідовного охолодження зі швидкостями 10-10⁴ °C/хв). Основним завданням досліджень було встановити вплив попередньої термічної обробки, яка полягала у перегріві сталі вище лінії ліквідусу, на формування первинних фаз та кінцевий структурний стан промислових сталей та виконати порівняльний аналіз зі структурою сталі без такого перегріву.

В даній роботі проводили дослідження двох сталей для залізничних коліс, згідно чинної нормативної документації (ДСТУ ГОСТ 10791:2016): марки 2 (мас. %: 0,64 C; 0,27 Si; 0,67 Mn; 0,016 P; 0,0065 S; 0,0032 V; ≤0,01 Mo; 0,014 Al; 0,0015 Ti) лабораторного способу виробництва та сталі марки 2 (мас. %: 0,58 C; 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]) промислового виробництва в умовах МЗ «Дніпросталь».

Виплавку сталей в лабораторних умовах проводили в печі в алундових тиглях в атмосфері аргону. Перша серія зразків була отримана в результаті лиття при умовах перегріву сталі вище лінії ліквідусу на $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($1550\text{ }^{\circ}\text{C}$) та на $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($1650\text{ }^{\circ}\text{C}$), та подальшого розливу в сталеву клиновидну ливарну форму. Швидкості охолодження при цьому склали $10\text{--}10^4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$.

Друга серія зразків сталі була отримана в результаті безперервного лиття заготовки $\varnothing 450\text{ мм}$ в промислових умовах, який включав два етапи охолодження: 1 – зона первинного охолодження у охолоджувальному водою кристалізаторі, швидкість охолодження зразків складала від $10^6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ до $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$; 2 – зона вторинного охолодження на повітрі, швидкість охолодження металу заготовки змінюється від 29 до $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$.

Металографічні шліфи сталей виготовляли за стандартними методиками. Первинну дендритну структуру виявляли травленням в гарячому розчині пікрату натрію. Для визначення хімічного складу сплаву використовували хімічний та спектральний аналіз. Мікроструктуру оцінювали за допомогою оптичного мікроскопа «Неофот-21». Результати мікрорентгеноспектрального аналізу отримані за допомогою електронного мікроскопа JSM-6490 зі скануючою приставкою ASID-4D й енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізатора «Link Systems 860» із програмним забезпеченням. Рентгеноструктурний аналіз здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3 у монохроматизованому Fe-K α випромінюванні.

Мікроструктура кіркової зони БЛЗ сталі, швидкість охолодження якої була максимальна ($10^6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$), складається з дендритів, які мають гілки першого та другого порядку, що свідчить про їх утворення з розплаву (рис. 1 а).

Слід зазначити, що при великих швидкостях охолодження процес кристалізації відбувається не за рівноважною діаграмою. При кристалізації за нерівноважних умов, в залежності від вмісту вуглецю, марганцю та кремнію в сталі, можливі фазові перетворення: $L \rightarrow L+\delta \rightarrow \gamma$ [11]; $L \rightarrow L+\gamma \rightarrow \gamma$ [2].

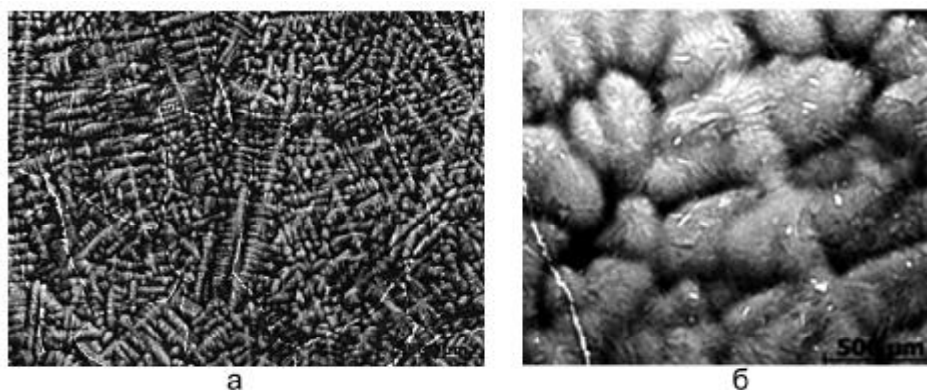


Рис. 1. Первинна структура сталі БЛЗ після травлення пікратом натрію: а – кіркова частина, б – центральна частина БЛЗ.

Fig. 1. The microstructure of steel continuously cast billets after etching with sodium picrate: а – the crust part, б – the central part.

Для зразків в поверхневій зоні спостерігали утворення дисперсних дендритів, що мали вісь як першого, так і другого порядку (рис. 1).

При подальшому охолодженні сталей нижче температури A_{r3} відбувається утворення надлишкового фериту по границям аустенітних зерен та окремих включень в зерні перліту (рис. 2). Крім цього, спостерігали зони збагачені марганцем та кремнієм (ділянки світлого кольору) (рис. 2 а). При охолодженні в інтервалі температур A_{r1} до температури навколишнього середовища відбувається розпад аустеніту на ферито-карбідну суміш.

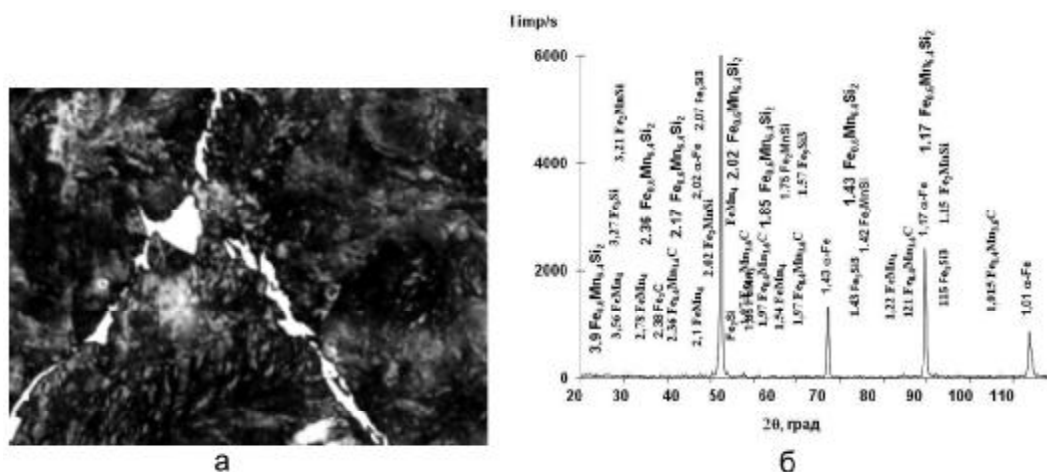


Рис. 2. Мікроструктура сталі 2: а – поверхні на 90 % R (22,5 мм від поверхні), б – дифрактограма.

Fig. 2. Microstructure of steel 2: a – surface at 90% R (22.5 mm from the surface), б – diffractogram.

На рис. 2 наведені мікроструктури кіркової частини зразку, після травлення поверхні шліфів розчином HNO_3 та дифрактограма.

В поверхневій зоні сталі при кімнатній температурі спостерігали утворення фериту, перліту та в окремих ділянках – мартенситу (рис. 2 а). На відстані 0,5 радіусу злитка (швидкість охолодження 10^2 °C/хв) та в центральній частині зразків (швидкість охолодження 10 °C/хв) в ліквацийних ділянках спостерігали утворення як мартенситу, так і бейніту. Утворення різних структурних складових можна пояснити нерівномірним розподілом марганцю та кремнію, який зумовлений дендритною ліквациєю при кристалізації сталі.

Слід зазначити, що дендрити зовнішньої частини (кірки) зразків мали вміст марганцю 0,2 % (мас.), а кремнію – 0,38 % (мас.). В міждендритному просторі вміст марганцю зростає до 0,7 % (мас.), а кремнію до 0,5 % (мас.). Чим ближче до центру заготовки, тим менша швидкість охолодження, та тим більші за розміром так звані «сліди» дендритної структури. На відстані S радіусу заготовки, яка була охолоджена зі швидкістю 10^2 °C/хв в міждендритному просторі вміст марганцю складав 0,72 % (мас.), а кремнію – 0,56 % (мас.), що ймовірно пов'язане з рухом фронту кристалізації та відтисненням надлишкової концентрації марганцю та кремнію.

Відомо, що марганець збільшує стійкість переохолодженого аустеніту. Таким чином, розпад аустеніту $\gamma \rightarrow \alpha$ в сегрегаційних ділянках почався при більш низькій температурі. У результаті прискореного охолодження ділянки аустеніту з підвищеним вмістом марганцю перетворення $\gamma \rightarrow \alpha$ відбувається за бездифузійним і проміжним механізмом та призводить до формування структур з голчатою морфологією. Отримані результати свідчать про те, що в незбагачених марганцем ділянках, розпад переохолодженого аустеніту відбувався за дифузійним механізмом з утворенням більш дисперсного перліту. Таким чином, структурна неоднорідність, яка спостерігається в дослідних сталях, обумовлена дендритною ліквідацією хімічних елементів.

Дослідження структурних складових сталі показали, що в результаті фазових перетворень при кімнатній температурі були виявлені наступні структурні складові у вигляді мікровиділень: складні карбіди – $\text{Fe}_{0,4}\text{Mn}_{3,6}\text{C}$, $\text{Fe}_{2,7}\text{Mn}_3\text{C}$, FeSiC , фази – Fe_2MnSi , Fe_3Si_3 та $\text{Fe}_{0,68}\text{Mn}_{6,4}\text{Si}_2$.

В поверхневій зоні відбувається утворення зерен, що мають 2-3 номер а в центральній розмір 3-4, а окремі – 5 номер.

Для порівняння структурних складових були отримані дослідні сталі лабораторного способу виплавки, що мали перегрів на 50°C (1550°C) та 150°C (1650°C) вище лінії ліквідусу та були залиті клиноподібні ливарні форми.

Різні частини клину мали свої швидкості охолодження (в "широкій" швидкість охолодження складала – $10^2^\circ\text{C}/\text{хв}$, в «середній» – $10^3^\circ\text{C}/\text{хв}$, а в "тонкій" – $10^4^\circ\text{C}/\text{хв}$).

Аналіз розподілу неметалевих включень за перетином злитків показав, що їх більша кількість характерна для зразку, що мав перегрів на 50°C (1550°C), але при цьому для всіх дослідних зразків забрудненість неметалевими включеннями не перевищувала 1 бал за ДСТУ 4967:2015. Визначення типу включень проводили при великих збільшеннях. Основними неметалевими включеннями є сульфіди марганцю та заліза. Зустрічаються поодинокі включення комплексних сульфідів заліза та марганцю, силікатів пластичних і глобулярної форми, оксидів заліза. Вміст сульфідів та оксидів точкових не перевищує 0,5 балу, поодинокі сульфідів глобулярної форми – 1,0 бала. За перерізом злитків розподіл включень – квазірівномірний. Результати аналізу об'ємної частки неметалевих включень в зразках сталі залежно від частини клину показали, що найменша частка включень спостерігається в його вузькій частині.

Виконаний мікрорентгеноспектральний аналіз неметалевих включень підтвердив наявність вказаних неметалевих включень.

Перегрів сталі на 50°C вище лінії ліквідусу та наступний вилив в сталеву клиноподібну форму призводить до зміни мікроструктури порівняно з литим станом БЛЗ Ø 450 мм (рис. 3).

В широкій частині клину зменшується об'ємна частка фериту до 10 %. Спостерігали утворення дрібнодисперсного перліту та неметалевих включень розміром до 1-2 мкм (рис. 3, б).

В середній частині клину (швидкості охолодження до $10^3^\circ\text{C}/\text{хв}$) відбувається подальше зменшення об'ємної частки фериту до 5-7 % та

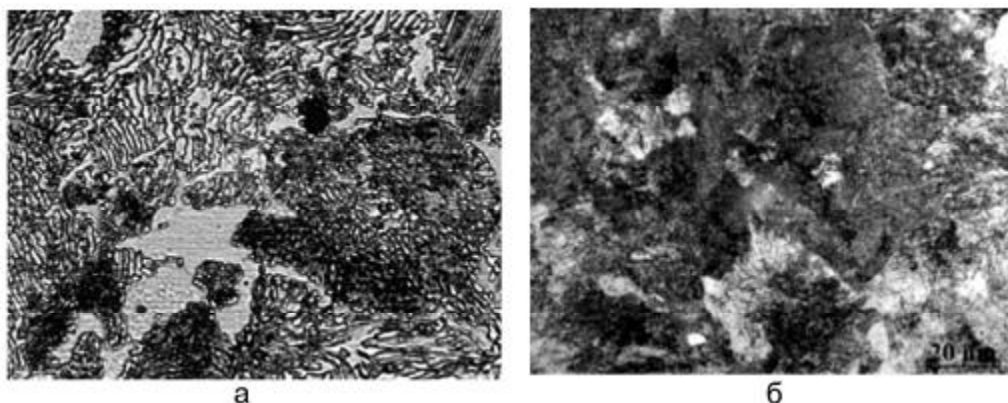


Рис. 3. Мікροструктура сталі 2: а – в литому стані БЛЗ Ø450 мм, б – після перегріву на 50 °С вище лінії ліквідусу в широкій частині клину. $\times 1000$.

Fig. 3. Microstructure of steel 2: a – in the cast state of the BLZ Ø450 mm, b – after heating 50 °C above the liquidus line and cooling at a rate of 10 °C/min, $\times 1000$.

збільшення дисперсності перліту. Крім цього, слід зазначити, що неметалеві включення були розташовані в зерні перліту та не приймали участь в структуроутворенні. Неметалеві включення розташовані квазірівномірно, спостерігали ділянки сферичного перліту. Ділянки, що містять ліквідацію елементів розподілені більш рівномірно, що дозволяє припустити зменшення перепаду хімічних елементів. Крім цього, їх об'ємна частка зменшиться порівняно зі зразками після безперервного лиття.

У вузькій частині клину, що мала швидкість охолодження 10^4 °С/хв спостерігали майже повне пригнічення фериту та зменшення розмірів окремих включень до 0,5 мкм, що були розташовані в зерні перліту. Крім цього, спостерігали утворення дрібнодисперсного перліту та окремих ділянок бейніту.

Перегрів на 150 °С сталей сприяє утворенню більш однорідної структури – пригнічується процес утворення фериту, та призводить до утворення перліту, що має більшу дисперсність порівняно з перлітом, що утворився після перегріву на 50 °С (рис. 4). Крім цього, в мікροструктурі спостерігали утворення окремих включень розміром до 0,5 мкм, які були розташовані як в об'ємі зерна перліту, так і частково по границям.

У вузькій частині клину відбувається повне пригнічення процесу утворення фериту. Спостерігали утворення однорідної структури – перліт був представлений меншими за розміром зернами (7-8 номер, окремі 6) та зміцнений дрібнодисперсними включеннями (рис. 4, б). Розмір зерна перліту зменшився в 2,0-2,5 рази порівняно з литим станом БЛЗ Ø450 мм. Об'ємна частка ділянок, що містять ліквідацію елементів (марганцю та кремнію) була меншою, порівняно зі зразками після безперервного лиття. Ділянки були розподілені більш рівномірно, що дозволяє припустити, що буде зменшення перепаду по вмісту хімічних елементів. Нагрів сталі вище лінії ліквідусу та подальше охолодження з великими швидкостями охолодження призводить до повного пригнічення фериту та збільшує дисперсність, як окремих включень, так і перліту.

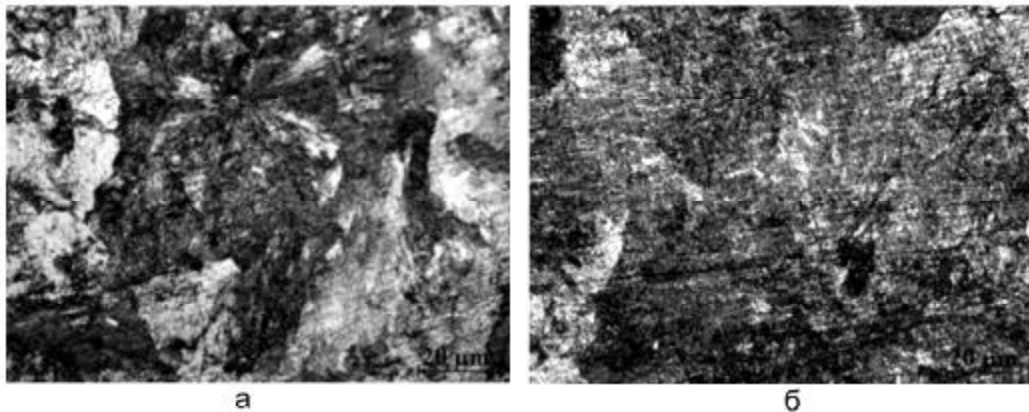


Рис. 4. Мікроструктура сталі 2 після перегріву на 150 °С: а – в широкій частині клину, б) в вузькій частині клину. $\times 1000$.

Fig. 4. The microstructure of steel 2 after heating at 150 °C: a – in the wide part of the wedge, b – in the narrow part of the wedge. $\times 1000$.

Таким чином, встановлено, що нагрів розплаву сталей на 150 °С вище лінії ліквідусу та охолодження зі швидкостями 10^3 - 10^4 °С/хв сприяє утворенню більш однорідної структури, пригнічує утворення фериту по границям зерен, утворенню більш дисперсних включень (розміром $< 1\mu\text{m}$), які розподілені рівномірно по перерізу злитку, зменшує об'ємну частку лікваційних ділянок марганцю та кремнію, що зменшує перепад по вмісту цих хімічних елементів порівняно із заготовками, які були отримані при безперервному литті.

Нагрів сталей до температури 1650 °С та охолодження зі швидкістю 10 - 10^2 °С/хв призводить до зменшення об'ємної частки фериту до 10 %, який мав вузьку стрічкову морфологію та був розташований по границям перлітних зерен. Розмір зерна перліту зменшився в 2,0-2,5 рази порівняно з литим станом БЛЗ Ø450 мм. Спостерігали утворення дрібнодисперсного перліту та дрібнодисперсних включень розміром до 1-2 мкм.

Збільшення швидкості охолодження до 10^3 - 10^4 °С/хв пригнічує утворення фериту по границям зерен, сприяє утворенню більш однорідної структури, відбувається утворення окремих дисперсних включень фаз, які розташовані в зерні перліту з тонкою дисперсністю, що сприяє одночасному твердодорозчинному і дисперсійному зміцненню сталі.

Література

1. Qu T., Wang D., Wang H., Hou D., Tian J. Effect of Magnesium Treatment on the Hot Ductility of Ti-Bearing Peritectic Steel // Metals. – 2020. – №10. – P. 1282(11). <https://www.mdpi.com/2075-4701/10/10/1282>
2. Aoued S., Danoix F., Allain S., Gaudez S Microstructure Evolution and Competitive Reactions during Quenching and Partitioning of a Model Fe–C–Mn–Si Alloy // Metals. – 2020. – №10(1). – P. 137–143. <https://doi.org/10.3390/met10010137>
3. Presoly P., Six J., Bernhard C. Thermodynamic optimization of in dividable steel database by means of systematic DSC measurement saccording the CALPHAD.

- Proceedings of the conf. ser.: Materials Science and Engineering: A. – 2016. – Vol. 119, №1. P. 1-8. 1. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/119/1/012013>
4. Tu Y., Huang L., Zhang Q., Zhou X., Jiang J. Effect of Si on the partitioning of Mn between cementite and ferrite // Materials Science and Technology. – 2018. – Vol 34, №7. – P. 780-785. <https://doi.org/10.1080/02670836.2017.1407558>
5. Zhu Z., Liang Y. J. Modeling Composition Design of Low-Alloy Steel's Mechanical Properties Based on Neural Networks and Genetic Algorithms // Materials. – 2020. – 13(23). – P. 5316(23). <https://doi.org/10.3390/ma13235316>
6. Бабаченко О. І., Дьоміна К. Г., Кононенко Г. А., Сафронов О. Л., Клинова, О.П. Вплив швидкості охолодження при затвердінні безперервної заготовки на характеристики дендритної структури сталі марки ОС // Науково-технічний журнал «Металознавство та обробка металів». – 2021. – 27 (97). – С. 9-19. <https://doi.org/10.15407/mom2021.01.009>
7. Filonenko N. Yu. Structural state and thermodynamic stability of Al-Cu alloys // International Journal of Modern Physics B. – 2020. –Vol. 34. No. 8. – 2050057 (11 pages). <https://doi.org/10.1142/S0217979220500575>
8. Filonenko N. Yu., Galdina A. N., Babachenko A. I., Kononenko G. A. Structural State and Thermodynamic Stability of Fe-B-C Alloys // Physics and Chemistry of Solid State. – 2019. – Vol. 20. № 4. – P. 437-444. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2020-1-06>

References

1. Qu T., Wang D., Wang H., Hou D., Tian J., *Metals*, 2020, №10. pp. 1282(11). <https://www.mdpi.com/2075-4701/10/10/1282> [in English].
2. Aoued S., Danoix F., Allain S., Gaudes S., *Metals*, 2020, 10(1). – pp. 137–143. <https://doi.org/10.3390/met10010137> [in English].
3. Presoly P., Six J., Bernhard C. Thermodynamic optimization of in dividable steel database by means of systematic DSC measurement saccording the CALPHAD. Proceedings of the conf. ser.: *Mater. Sci. Eng.*, 2016, 119. 012013(8). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/119/1/012013> [in English].
4. Shah V., Krugl M., Offerman, S. E., Sietsma J., Hanlon D. N. *ISIJ International, Advance Publication by J-STAGE*, 2020, pp. 1-12. <https://doi.org/10.1080/02670836.2017.1407558> [in English].
5. Zhu Z., Liang Y. J., *Materials*, 2020, 13(23), pp. 5316(23). <https://doi.org/10.3390/ma13235316> [in English].
6. Babachenko O. I., Dyomina E. G., Kononenko G. A., Safronov O. L., Klinova O. P., *Metalozn. Obrobka met*, 2021, 1 (97), pp. 9-19 <https://doi.org/10.15407/mom2021.01.009> [in Ukraine].
7. Filonenko N. Yu., *International Journal of Modern Physics B*, 2020, Vol. 34, No. 8, pp. 2050057. <https://doi.org/10.1142/S0217979220500575> [in English].
8. Filonenko N. Yu., Galdina A. N., Babachenko A. I., Kononenko G. A., *Physics and Chemistry of Solid State.*, 2019, V. 20, № 4, pp. 437-444. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2020-1-06> [in English].

Одержано 04.04.22

Filonenko N. Yu., Babachenko O. I., Kononenko G. A., Safronova O. A.

Rate effect of cooling and overheating above the liquidus line on the formation of structural constituents

Summary

In the paper, the comparative analysis of the process of forming a cast structure of carbon steel after termination of its crystallization in continuous cast steel billet with diameter of 450 mm and overheating of steel to 50 °C and 150 °C above the liquidus line, and further pouring into wedge-shaped molds, is performed.

The microstructure of the skin zone after continuous casting of steel with maximum cooling rate of 10^6 °C/min consists of dendrites, which have branches of the first and second order, indicating their formation from the melt. When etching the surface of the specimens with solution of nitric acid, the microstructure of the skin zone was represented by ferrite, perlite with separate areas of martensite. The formation of ferrite, perlite and bainite areas was observed at a distance of 0.5 ingot radius and in the central part of the samples, and separate areas of bainite and perlite were observed in the central part of the ingot.

Upon further cooling of steels below the temperature of A_{r3} , the formation of excess ferrite along the boundaries of austenitic grains occurs.

Overheating of steels to 50 °C and 150 °C above the liquidus line gives rise to the formation of a more homogeneous structure. Non-metallic inclusions formed in steel do not exceed 1 point according to DSTU4967:2015 and are not the centres of crystallization – they are observed in perlite grains. There is the formation of separate inclusions of phases located in the perlite grain, which contributes to the finely dispersed hardening of steel. Increasing the overheating temperature leads to the formation of more finely divided inclusions and to the formation of a more homogeneous structure. After overheating to 50 °C in the middle part of the wedge (cooling rate of 10^2 - 10^3 °C/min) no ferrite formation is observed. At all overheating temperatures, perlite has a fine differentiation, but increasing in the overheating temperature above the liquidus line enhances the dispersion of both individual inclusions and perlite.

Keywords: carbon steel, continuous cast steel billet, hardening, cooling rate, overheating of steels above the liquidus line