

Вплив алюмінію та титану на структуру і властивості сталі типу 3Х3МЗ

Баглюк Г. А., член-коресподент НАН України, доктор технічних наук, професор, директор інституту, gbag@ukr.net, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2392-2687>

Троцан А. І., професор, доктор технічних наук, головний науковий співробітник, don1945@ukr.net, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1435-5377>

Коваленко В. В. старший науковий співробітник, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, vkovdp@gmail.com, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1196-7730>

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича Національної академії наук України, Київ, Україна

Досліджено вплив алюмінію та титану на сталь типу 3Х3МЗ, яка виплавлена в лабораторних умовах за допомогою камерного електрошлакового переплаву (ЕШП) електроду отриманого вакуумно-індукційним переплавом.

Виявлено, що алюміній в структурі сталі з'єднується з киснем і утворює оксиди Al_2O_3 . Картографічні дослідження на концентрацію алюмінію та кисню в області злому показали наявність цих оксидів.

З причини невеликої кількості кисню в сталі і рівномірного його розподілу переважно по високо- та низькокутових границях первинних та вторинних зерен, оксиди алюмінію розташовані саме по границях зерен та мають невеликі розміри, до 1-2 мкм. Але враховуючи кількість алюмінію (0,6 % мас.), зазначені включення мають значний негативний вплив на енергоємність руйнування.

Виявлено, що наявність титану в структурі сталей 3Х3МЗ не сприяє утворенню сполук із шкідливими домішками (сіркою та фосфором), які потрібно виводити з металу в шлак під час процесу рафінування. Титан входить до складу великих (біля 4 мкм), комплексних карбідів, які утворюються з відтисненого в процесі перитектичного перетворення пересиченого розплаву сильних карбідоутворюючих елементів та вуглецю. Титан не міститься в матриці, а лише реагує з вуглецем, киснем та азотом. Він виступає зайвим баластом при утворенні первинних комплексних карбідів з рідини евтектичного складу. Його функція полягає лише у збільшенні їх розміру завдяки відносно низькій щільності.

Внаслідок невеликої кількості модифікаторів у складі сталі, що досліджувалася, об'ємний відсоток крупних (розміром до 4 мкм) комплексних карбідів, що містять титан, не є високим (не більше 0,25 %), але наявність зазначених крупних карбідів на фасетках квазісколу доводить, що руйнування починається саме з цих концентраторів напружень.

Таким чином, особливості розподілу сполук алюмінію негативно впливають на міжграничну адгезію та збільшують концентрації напружень під час руйнування сталі та, як наслідок, знижують енергію руйнування. Негативний вплив титану на структуру сталі типу 3Х3МЗ зумовлено здатністю даного хімічного елементу сприяти збільшенню розміру евтектичних карбідів, які в якості концентраторів напружень знижують ударну в'язкість.

Ключові слова: сталь, титан, алюміній, карбіди, оксиди, руйнування, структура, механічні властивості.

Титанові та алюмінієві неметалеві включення невеликих розмірів впливають як на високотемпературне структуроутворення, так і на формування границь вторинних зерен та субструктуру сталі. Є також загальновідома практика введення титану і бору для подрібнення зерен металу.

З огляду на спосіб виробництва, в сталі міститься мінімальна кількість кисню та азоту і алюміній міг бути розчиненим у твердому розчині. Титан мав бути присутній в структурі в якості карбідів, нітридів або карбонітридів.

Метою роботи було виявлення форми вмісту алюмінію в сталі (у твердому розчині або у формі оксидів), а також дослідження впливу титану на структуру сталі. Визначення механічних характеристик сталей із зазначеними вище хімічними елементами та при їх відсутності однозначно вкаже на актуальність такого легування модифікованих сталей типу 3Х3М3.

Об'єктом дослідження в цій роботі є сталь лабораторної експериментальної плавки типу 3Х3М3, виплавлена способом електрошлакового переплаву (ЕШП) в камерній печі з витратним електродом, який був виплавлений в вакуумно-індукційній печі на основі армкозаліза. Зразки для випробувань вирізали з середньої частини злитка. Для виявлення актуальності зазначеного питання для промислових плавок проведено аналіз сталі типу ОХНЗ промислової плавки з аналогічним призначенням.

Металографічні дослідження сталі проводилися методами світлової мікроскопії, фрактографічного та мікрорентгеноспектрального аналізів.

Стандартний склад сталі типу 3Х3М3 не містить алюміній та титан. Але все більше дослідників зацікавлюються можливістю підвищити теплопровідність та подрібнити структурні складові сталі за рахунок введення до складу сталі алюмінію та титану [1-9].

Розглянемо вплив алюмінію на структуроутворення та механічні характеристики сталі даного типу. Існують дві умови для існування алюмінію в таких сталях: 1. Вміст розчиненого в сталевому твердому розчині алюмінію без наявності в сталі кисню. 2. Присутність алюмінію у вигляді оксидів і нітридів при наявності в сталі кисню або азоту. Перший випадок забезпечується при вакуумно-дуговому переплаві та ефективному розкисленні та вакуумуванні сталі у ковші, другий при індукційній плавці у відкритій атмосфері та інших видах плавки, які не ізолюють метал від дії кисню.

Повністю видалити кисень з металу важко та навіть, можна казати, що в умовах земної атмосфери неможливо. Деяка частина його буде з'єднуватися з активним алюмінієм і утворювати надтонку плівку з оксидів Al_2O_3 по границях зерен. Висока спорідненість алюмінію з киснем забезпечує наявність такої плівки в досліджуваній сталі, що містить більше ніж 0,02 % (мас.) алюмінію [2].

Титан має подвійну дію на структуроутворення в сталі типу 3Х3М3. Він утворює одночасно оксиди, нітриди та вступає в реакцію з

вуглецем утворюючи високотемпературні карбіди типу TiC та нітриди TiN [3]. Температура плавлення титанових карбідів дорівнює 3257 °С. Інші модифікуючі елементи мають такі температури плавлення карбідів TaC – 3880 °С; ZrC – 3530 °С; NbC – 3490 °С. Таким чином, легування зазначеної сталі титаном не підвищує її теплостійкість, але заважає процесу диспергування рідини евтектичного складу в процесі кристалізації сталі та збільшує розміри евтектичних карбідів за рахунок зниженої щільності сполуки TiC.

Алюміній реагує з киснем та азотом в металевому розплаві і при зайвій кількості, яка не виводиться в шлак, залишається в металі у вигляді сірих невеликих, менших за 2 мкм, глобулей по границях зерен.

Розглянемо мікроструктуру та механічні властивості сталі з вмістом алюмінію та титану, де проаналізуємо склад великих та дрібних карбідів (рис. 1).

З рис. 1 видно, що загальна кількість карбідів в структурі сталі не перевищує 0,25 % об'ємних. В крупних комплексних карбідах, які досягають розмірів до 4 мкм, міститься більше, ніж 14 відсотків карбідів титану. У промислових виплавках при відсутності титану розмір комплексних карбідів не перевищує 2 мкм (рис. 2) із вмістом (мас. %): Fe – 0,90; Cr – 1,98; Mo – 87,00; Nb – 0,99; C – 9,13. При цьому ударна в'язкість KCV⁺²⁰ досягає 0,5-0,7 МДж/м², а міцність σ_b перевищує 1180 МПа. Сполуки титану формуються при найвищих температурах плавки і сприяють інтенсифікації потоку сильних карбідоутворюючих елементів до областей евтектичного складу при перитектичному перетворенні первинного розплаву. Судячи із збільшених удвічі розмірів первинних карбідів, титан сприяє огрубленню

Хімічний склад структурних складових відповідно до рис. 1

Chemical composition of structural components according to Fig. 1

Елемент	Хімічний склад структурних складових					
	Великі карбіди (б)		Дрібні карбіди (в)		Оксиди алюмінію (г)	
	Концентрація, % мас.	Абсолютна похибка, %	Концентрація, % мас.	Абсолютна похибка, %	Концентрація, % мас.	Абсолютна похибка, %
Fe	11,33	0,27	94,69	2,32	92,84	2,40
Cr	0,59	0,07	2,64	0,13	2,43	0,11
Ti	14,51	0,35	-	-	-	-
Zr	13,16	0,55	-	-	-	-
Nb	29,57	1,05	-	-	-	-
Ta	30,84	0,67	0,22	0,14	-	-
Al	-	-	0,52	0,11	2,43	0,20
Mo	-	-	1,94	0,56	1,63	0,46
Si	-	-	-	-	0,37	0,08
Mn	-	-	-	-	0,30	0,08

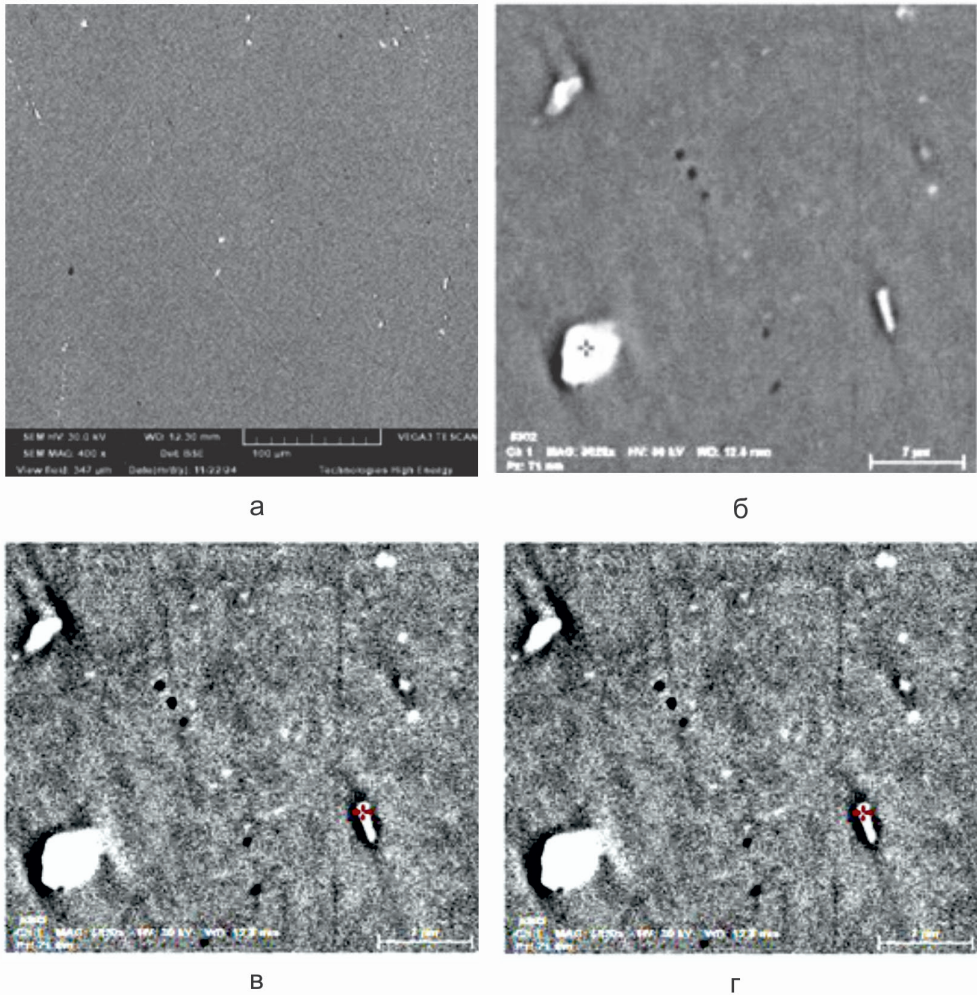


Рис. 1. Мікроструктура (а) та позначення місць хімічного аналізу (таблиця) структурних складових поковки злитку ЕШП сталі типу 3Х3М3: великих карбідів розміром близько 4 мкм (б), дрібних, зокрема циліндричної форми, карбідів діаметром близько 2 мкм (в) та оксидів алюмінію (г). Хімічний склад відповідних включень наведено в таблиці.

Fig. 1. Microstructure (a) and designation of the analysis locations of the structural components of the ESR ingot of steel type 3Cr3Mo3: large carbides with a size of about 4 microns (б), small, in particular cylindrical, carbides with a diameter of about 2 microns (в) and aluminum oxides (г). The chemical composition of the corresponding inclusions is given in Table.

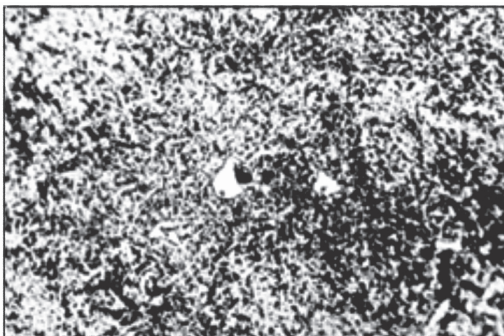


Рис. 2. Карбідна фаза в структурі сталі 3Х3М3, x 700.

Fig. 2. Carbide phase in the structure of 3Kh3M3 steel, x 700.

фронту перитектичної кристалізації, що призводить до зниження комплексу механічних характеристик лабораторних зразків сталі типу 3Х3М3. Наявність алюмінію в хімічному складі дрібних карбідів пов'язана із вилученням інформації спектрометром із області покритої пучком електронів площею близько 5 мкм. Відсутність ніобію, цирконію в складі таких карбідів пояснюється їх вилученням з первинного розчину шляхом входу у склад великих комплексних карбідів.

Необхідно зауважити, що навіть достатньо висока швидкість кристалізації в нижній частині злитка не змогла зменшити розміри комплексних карбідів з додатковим вмістом карбіду титану.

Розглянемо склад і розташування часток оксиду алюмінію (рис. 1 в). Такі частки мають розмір менший за один мікрон. Вони розташовані на поверхні шліфа у вигляді ланцюжків по границях зерен, що значно окрихчує матеріал. Далі, фрактографічний аналіз зломів надасть підтвердження цьому припущенню.

Внаслідок невеликих розмірів включень Al_2O_3 (на утворення саме такої хімічної формули включень вказує морфологія часток та наявність кисню в областях утворення зазначених включень, що представлено на картографічних випробуваннях хімічного складу областей металу на растровому електронному мікроскопі з ЕДС спектрометром) та невеликої атомної маси алюмінію, область з якої спектрометр вилучає інформацію значно перевищує розмір цих оксидів, а тому і хімічний склад матриці сплаву присутній в таблиці аналізу включень.

На наступному етапі за допомогою фрактографічних досліджень виявлено роль крупних (рис. 1 б) та дрібних (рис. 1 в) карбідів у формуванні поверхні відриву при випробуванні на розтяг.

Картографування поверхні злому утвореного при випробуванні на розтяг на вміст алюмінію та кисню дозволило виявити які включення мають найбільший вклад в ослаблення зв'язків в середині сталі (рис. 3 а, б).

Для визначення областей розподілу включень Al_2O_3 проведено аналіз розподілу алюмінію на шліфі сталі (рис. 4). З рисунку видно, що алюміній розподіляється по границях зерен сталі типу 3Х3М3. Дослідження розподілу оксидів алюмінію у структурі сталі (рис. 4) показало, що їх розмір не перевищує 2 мкм.

Таким чином, на адгезію по границях зерен в сталі типу 3Х3М3 негативно впливають оксиди алюмінію та великі з вмістом титану комплексні карбіди сильних карбідоутворюючих елементів.

Межа міцності для досліджуваного типу сталі σ_b дорівнює $1263,5 \pm 31,3$ МПа; звуження поперечного перерізу ψ $11,10 \pm 2,35$ %, ударна в'язкість KCV^{+20} дорівнює $0,40 \pm 0,05$ МДж/м².

З аналізу механічних характеристик можна зробити висновок про неоднорідність хімічного та структурного складу сталі лабораторної виплавки на основі армкозаліза. Така неоднорідність разом із підвищеним вмістом алюмінію та титану спричинила «провали» механічних характеристик на деяких експериментальних зразках.

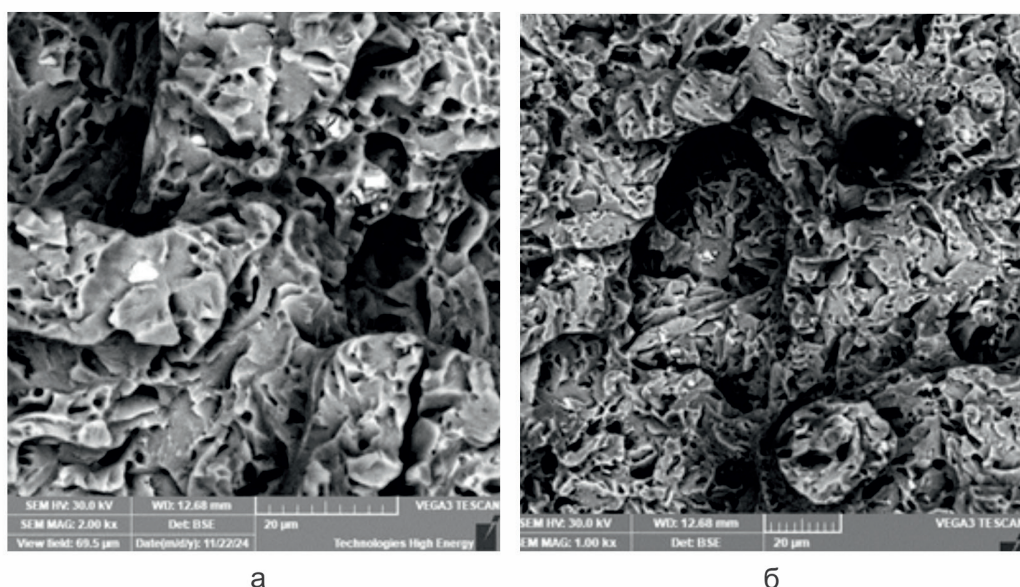


Рис. 3. Фрактографія поверхні руйнування зразка поковки сталі типу 3Х3М3.

Fig. 3. Fractography of the fracture surface of a forged sample of steel type 3Cr3Mo3.

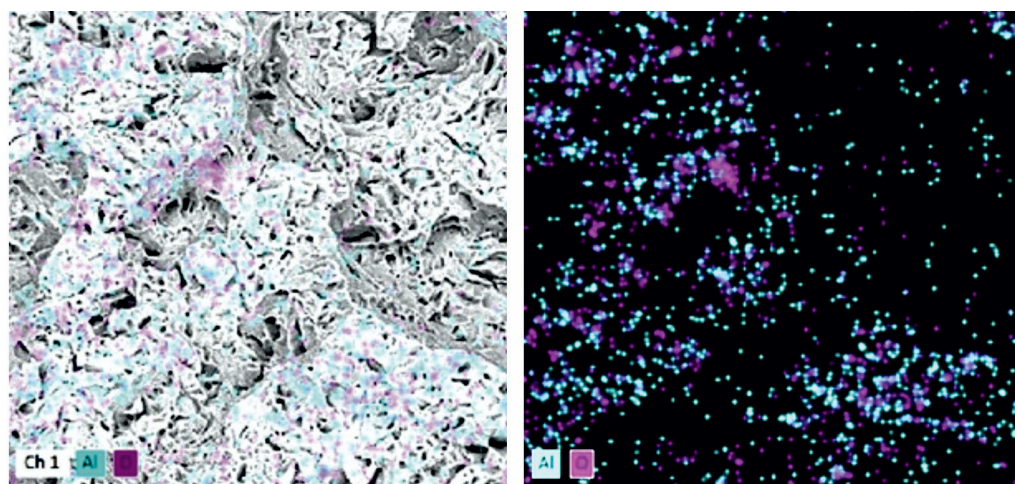


Рис. 4. Розподіл алюмінію та кисню в сталі типу 3Х3М3.

Fig. 4. Distribution of aluminum and oxygen in the microstructure of steel type 3Cr3Mo3.

Для виявлення актуальності питання щодо впливу алюмінію на властивості середньолегованої сталі типу ОХНЗ зроблено оптико-металографічний, фрактографічний та мікрорентгеноспектральний аналізи обробленого тиском металу промислової плавки. Виявлено наявність оксидів алюмінію по границях зерен. Середній розмір зазначених оксидів складає 4 мкм. Характер злому – інтеркристалітний з відносно невеликою енергією руйнування (середнє значення КСУ при 20 °С дорівнює менше 1 МДж/м²).

Висновки

1. Для теплостійких сталей з підвищеною ударною в'язкістю типу ЗХЗМЗ присутність алюмінію у складі сприяє утворенню дрібних оксидів по границях первинних та вторинних зерен, що спричиняє під час навантажень інтеркристалітний злом (KCV до 0,4 МДж/м²) з низькою енергоємністю руйнування. Промислові плавки сталі без титану та алюмінію мають ударну в'язкість KCV від 0,5 до 0,7 МДж/м². Наявність алюмінію в промислових плавках сталі типу ОХНЗ також знижує енергоємність її руйнування KCU до 1 МДж/м².

2. Наявність титану у складі теплостійких сталей з підвищеною ударною в'язкістю типу ЗХЗМЗ сприяє додатковому вмісту в комплексних карбідах відносно менш теплостійкого карбіду титана з меншою питомою щільністю. При цьому титан не сприяє рафінуванню розплаву від шкідливих домішок сірки та фосфору, а лише збільшує розміри комплексних карбідів, які є концентраторами напруги в сталях типу ЗХЗМЗ.

Література

1. Ai X., Liu Zh., Wu D. Study on Improvement of Welding Technology and Toughening Mechanism of Zr on Weld Metal of Q960 Steel // *Materials*. – 2020. – Vol. 13, No. 4. – Art. 892. <https://doi.org/10.3390/ma13040892>
2. ТУ 3-15551-88.
3. Kang Y., Jang J. Influence of Ti on non-metallic inclusion formation and acicular ferrite nucleation in high-strength low-alloy steel weld metals // *Metals and Materials International*. – 2014. – Vol. 20. – P. 119-127. <https://doi.org/10.1007/s12540-014-1011-7>
4. Lei X., Dong S. Phase evolution and mechanical properties of coarse-grained heat affected zone of a Cu-free high-strength low-alloy hull structure steel // *Materials Science and Engineering A*. – 2018. – Vol. 718. – P. 437-448. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.02.020>
5. Koseki T., Thewlis G. Overview: Inclusion assisted microstructure control in C-Mn and low-alloy steel welds // *Materials Science and Technology (London)*. – 2005. – Vol. 21. – P. 867-879. <https://doi.org/10.1179/174328405X49810>
6. A-rong Z. L. Influence of Ti on Weld Microstructure and Mechanical Properties in Large Heat Input Welding of High Strength Low Alloy Steels // *Metallurgy and Metal Working*. – 2015. – Vol. 22. – P. 431-437.
7. Wang M., Chen B., Hao X. C. et al. Secondary precipitation behavior of nitride in the electro-slag remelted structure of alloy 690 // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. – 2017. – Vol. 30. – P. 771-780. – <https://doi.org/10.1007/s40195-017-0541-3>
8. Wen D. H., Wang Q., Jiang B. B., Zhang C., Li X. N., Chen G. Q., Tang R., Zhang R. Q., Dong C., Liaw P. K. Developing fuel cladding Fe-25Cr-22Ni stainless steels with high microstructural stabilities via Mo/Nb/Ti/Ta/W alloying // *Materials Science and Engineering A*. – 2018. – Vol. 719. – P. 27-42. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.02.020>
9. Qin M., Su H., Yan M. Comparison of H₂S high-temperature corrosion characteristics of three kinds of low-alloy and heat-resistant-steel tubes // *Corrosion Engineering, Science and Technology: The International Journal of Corrosion Processes and Corrosion Control*. – 2020. – Vol. 56, Issue 8. – <https://doi.org/10.1080/1478422X.2020.1860730>

References

1. Ai, X., Liu, Z., & Wu, D. (2020). Study on improvement of welding technology and toughening mechanism of Zr on weld metal of Q960 steel. *Materials*, 13(4), 892. <https://doi.org/10.3390/ma13040892>
2. ТУ 3-15551-88 [in Russian].
3. Kang, Y., & Jang, J. (2014). Influence of Ti on non-metallic inclusion formation and acicular ferrite nucleation in high-strength low-alloy steel weld metals. *Metals and Materials International*, 20, 119-127. <https://doi.org/10.1007/s12540-014-1011-7>
4. Lei, X., & Dong, S. (2018). Phase evolution and mechanical properties of coarse-grained heat-affected zone of a Cu-free high-strength low-alloy hull structure steel. *Materials Science and Engineering A*, 718, 437-448. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.02.020>
5. Koseki, T., & Thewlis, G. (2005). Overview: Inclusion assisted microstructure control in C-Mn and low-alloy steel welds. *Materials Science and Technology (London)*, 21, 867-879. <https://doi.org/10.1179/174328405X49810>
6. A-rong, Z. L. (2015). Influence of Ti on weld microstructure and mechanical properties in large heat input welding of high strength low alloy steels. *Metallurgy and Metal Working*, 22, 431-437.
7. Wang, M., Chen, B., Hao, X. C., et al. (2017). Secondary precipitation behavior of nitride in the electro-slag remelted structure of alloy 690. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 30, 771-780. <https://doi.org/10.1007/s40195-017-0541-3>
8. Wen, D. H., Wang, Q., Jiang, B. B., Zhang, C., Li, X. N., Chen, G. Q., Tang, R., Zhang, R. Q., Dong, C., & Liaw, P. K. (2018). Developing fuel cladding Fe-25Cr-22Ni stainless steels with high microstructural stabilities via Mo/Nb/Ti/Ta/W alloying. *Materials Science and Engineering A*, 719, 27-42. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.02.020>
9. Qin, M., Su, H., & Yan, M. (2020). Comparison of H₂S high-temperature corrosion characteristics of three kinds of low-alloy and heat-resistant-steel tubes. *Corrosion Engineering, Science and Technology: The International Journal of Corrosion Processes and Corrosion Control*, 56(8). <https://doi.org/10.1080/1478422X.2020.1860730>

Одержано 08.05.25

Influence of aluminum and titanium on the structure and properties of type 3Cr3Mo3 steel

G. A. Baglyuk, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine, Doctor of Technical Sciences, Professor, Director of the Institute, gbag@ukr.net, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2392-2687>

A. I. Trotsan, Doctor of Technical Sciences, Professor, Chief Researcher, don1945@ukr.net, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1435-5377>

V. V. Kovalenko, Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher, vkovdp@gmail.com, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1196-7730>

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Summary

The influence of aluminum and titanium on steel type 3Cr3Mo3, which was melted in laboratory conditions using chamber electroslag remelting (ESR) of the electrode obtained by vacuum induction remelting, was investigated.

It was found that aluminum in the structure of the steel combines with oxygen and forms Al_2O_3 oxides. Cartographic studies of the concentration of aluminum and oxygen in the fracture area showed the presence of these oxides.

Due to the small amount of oxygen in the steel and its uniform distribution mainly along the high- and low-angle boundaries of primary and secondary grains, aluminum oxides are located precisely along the grain boundaries and have small sizes, up to 1-2 microns. But taking into account the amount of aluminum (0.6 wt. %), these inclusions have a significant negative impact on the energy intensity of fracture.

The work revealed that the presence of titanium in the structure of 3Cr3Mo3 steels does not contribute to the formation of compounds with harmful impurities (sulfur and phosphorus), which must be removed from the metal into the slag during the refining process. Titanium is part of large (about 4 microns), complex carbides, which are formed from the supersaturated melt of strong carbide-forming elements and carbon pressed out during the peritectic transformation process. Titanium is not present in the matrix, but only reacts with carbon, oxygen and nitrogen. It acts as an unnecessary ballast in the formation of primary complex carbides from a liquid of eutectic composition. Its function is only to increase their size due to its relatively low density.

Due to the small number of modifiers in the composition of the steel under study, the volume percentage of large (up to 4 μm in size) complex carbides additionally containing titanium is not high (no more than 0.25 %), but the presence of these large carbides on the facets of the quasi-cleavage proves that the fracture begins precisely with these stress concentrators.

Thus, the distribution features of aluminum compounds negatively affect interfacial adhesion and increase stress concentrations during steel fracture and, as a result, reduce fracture energy. The negative effect of titanium on the structure of 3X3M3 steel is due to the contribution of this chemical element to an increase in the size of eutectic carbides, which, as stress concentrators, reduce impact toughness.

Keywords: steel, titanium, aluminum, carbides, oxides, fracture, structure, mechanical properties.