



A Predictable Model for Structure Formation during Crystallization of Unconventional Steel

Rositsa GAVRILOVA, Svetla YANKOVA, Velichka LAZAROVA, Rozina YORDANOVA

University of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia, Bulgaria,
e-mail: r.gavrilova@abv.bg

Abstract

The basis of materials science is the relationship between the chemical composition, structure and properties of metal-based materials – in a particular composition the structure is influenced by the processes of production and further processing, and mechanical and operational properties of materials depend on their phases, stereological parameters of the structure and their combination. It is known that nitrogen has a strong influence on the type and morphology of the existing phases and in these cases obtaining the dependences of the structural parameters on the crystallization parameters in the two-phase zone is extremely important.

The application of physical, mathematical modelling and metallographic analysis are effective approaches in terms of resource savings, namely – obtaining preliminary data on the structural parameters of a small amount of metal and after checking the data – obtaining the corresponding metal product on an industrial scale.

Keywords: Unconventional steels, nitrogen, crystallization, structure formation, dendrite structure.

Прогнозен модел за формиране на структурата при кристализация на неконвенционална стомана

Росица ГАВРИЛОВА, Светла ЯНКОВА, Величка ЛАЗАРОВА, Розина ЙОРДАНОВА

1. Увод

Всички материали на метална основа в процеса на получаване и експлоатация са подложени на въздействието на многократно променящи се, динамични фактори. Към настоящия момент е установено, че широко прилаганите и научно обосновани технологии позволяват в отделни стадии от производството във все по-големи мащаби да се използват такива изменения във време-температурните или деформационни режими, които целенасочено да повлияят върху структурата, а съответно и върху свойствата на материалите, [1÷4].

Целта на прогнозния модел е, да се изследва поетапно, по два взаимно допълващи и обогатяващи се подхода, структурата на неконвенционална по състав инструментална стомана, съдържащи азот. Този тип метални материали често, в резултат на затвърдяването, добиват специфична структура и параметрите на кристализационния процес в двуфазната зона (локално време на кристализация и скорост на охлаждане) влияят силно върху нейната морфология и размерност.

2. Теоретична постановка

2.1. Анализ и актуалност на изследванията по проблема

В основите на материалознанието е залегнала връзката между химичния състав, структурата и свойствата на материалите на метална основа. Известно е, че при определен химичен състав, върху структурообразуването влияние имат процесите на

получаване и допълнителна обработка на материала. Доказано е, че механичните и експлоатационни свойства на стоманите зависят не толкова от свойствата на съдържащите се в тях фази, колкото от стереологичните параметри на тези структурни съставлящи, и определено от съчетаването на последните. Към тези параметри се отнасят – обемна част на фазите и размер на частиците им, взаимно разположение, свързаност и др. Легирането с азот, например, оказва силно въздействие върху типа и морфологията на съществуващите фази, поради което въвеждането и определянето на стереологичните параметри на съдържаща азот стомана в лято състояние е актуално и от съществено значение за структурните, механични и експлоатационни характеристики на материала.

След литературно проучване, събиране и систематизиране на данни, свързани с целите на изследването, става известно следното:

В ИМет-БАН [8, 10] са изучавани блокове от азотни и безазотни стомани, получени на инсталация ВП-05 и чрез електрошлаково претопяване под налягане (ЕШПН). Обобщено е, че има качествена разлика в дендритната структура на отливките от различните марки стомани. Така например, за несъдържащите азот стомани 5ХЗВЗМФС и Р6М5 е получено, че имат типична дендритна структура с добре оформени първични и вторични оси. В повърхностната зона вторичните дендритни оси не са добре развити поради бързата кристализация, а разстоянието между първичните оси е 87µm. Получена е значителна дължина за първичните оси на дендритите, като голяма част от тях прорастват до центъра на отлетия блок. Вторичните оси в средата на блока са развити добре, размерите им са около 37µm. Отделни вторични оси достигат дължина до 250µm. Блоковете, отлети под налягане и съдържащи азот, имат силно дисперсна структура – клетъчно-дендритна или чисто клетъчна. Разстояния между първични и вторични дендритни оси не са определени. Микрофотографии на структурата на различните марки стомани потвърждават високата ѝ плътност и равномерност в слитъците, получени под азотно налягане.

В по-обстойни публикации [11], са проведени изследвания върху структурата на 10.0 kg блок от ст. Х12МАФ. Изследвани са образци с доравновесен състав (N/C=0.08), надравновесна концентрация на азот (N/C=0.22) и един безазотен състав (N/C=0.027). Установено е, че структурата има две съставни – дендрити или матрични клетки на твърдия разтвор, и евтектика, разположена в междудендритните участъци. Количественият анализ на структурата е реализиран чрез автоматичен структурен анализатор “Eriquant”. Изследвани са образци от различна височина и от повърхността, средата, и центъра на отливката. Графични зависимости показват, че с увеличаване на азотното съдържание (и съотношението N/C), размерът на матричните клетки намалява. Също така, размерът им намалява от центъра към повърхността на блока. В заключение авторите определят, че въздействието на азота като цяло се състои в разкъсване на евтектичната мрежа около базовата структура и намаляване размерите на евтектичните колонии и матричните клетки.

В [15] се изяснява ролята на азота като легиращ елемент при получаването на стоманени блокове с 0.01÷0.6% азот, дава се описание на лятата структура, състава и разпределението на фазите, а в [16] е проучено влиянието на условията на кристализация върху дисперсността на дендритната структура на различни марки стомани. Разстоянието между осите от $L^{P_{II}}$ порядък е измерено в качеството на критерий за промяна в условията на кристализация. Дендритният параметър d_{II} е пресметнат върху микрофотографии по формулата $d_{II} = L/(n-1)N$, където L е дължина на линията, а N е увеличението на микроскопа.

В лята сплав на никелова основа Inconel 713С, с химичен състав 0.12%С, 12.5%Cr, 4.2%Mo, 2.0%(Nb+Ta), 0.8%Ti, 6.1%Al, 0.012%B, 0.10%Zr, в работата [17] са получени

дендрити и клетки, които количествено са измерени със стандартни скали на оптичен микроскоп.

Jakobi и Schwerdtfeger [18] изследват стомани, кристализирали при насочено охлаждане, съдържащи 0.59% и 1.48% въглерод. Директно измерват първичните и вторични дендритни оси, както и средното разстояние между първичните оси на дендритите. Те използват различен модел на подреждане, хексагонално, защото смятат, че е по-обективен от метода на линейно оценяване на дендритната структура.

Авторите на [19÷21] анализират лятата структура на две стомани със съдържание на азот до 0.1%, отлети на инсталация под азотно налягане по метода на висящата капка. Съставите на стоманите са Fe+0.06%C÷6.0%Cr и Fe+0.06%C÷18.0%Cr. Теглото на образците е 2.0g. В зависимост от съдържанието на хром и азот, кристализацията протича както в $\delta(\alpha)$, така и в γ -кристална решетка. Стоманите, кристализиращи в α -кристална решетка, образуват плътна, неориентирана дендритна структура, а тези кристализиращи в γ -кристална решетка – транскристална структура, дори и при свърхвисоки скорости на охлаждане от порядъка на 10^4 °C/s. Авторите констатират, че влиянието на азота върху параметрите на кристализация и първичната структура на стоманите се запазва едно и също както при доравновесно, така и при свърхравновесното легиране на сплавите с азот. Разстоянието между вторичните оси на дендритите намалява с увеличение съдържанието на азот.

2.2. Методи, апаратура, изследователски техники, обработка на данни

За целите на изследването, на инсталация под азотно налягане по метода на висящата капка са получени образци от стомана с високо съдържание на хром, допълнително легирана с манган, никел и ванадий [5, 6]. Пилотните образци от базовия материал са анализирани за влиянието на различното азотно съдържание върху структурата на летия метал, след което се пристъпи към следващ етап, а именно – получаване на метален блок от съдържаща азот стомана на лабораторна инсталация за леене под високо налягане [8, 9]. Комбинирането на двата метода за изследване на процеса и получените данни позволи прецизно сравнение и анализ. Основните етапи на изследванията са осъществени в следния ред:

- Получаване на стомана с избран състав и фиксирано азотно съдържание.
- Определяне на количеството на разтворения азот в образците от изследваните материали по метод на Келдал, на автоматичен анализатор Лесо-TN-14.
- За целите на микроструктурния анализ – пробни тела с обработена повърхност по стандартна металографска методика чрез рязане, шлифоване, полиране и проявяване.
- Данни за структурата на образците – получени на металографски микроскоп “Neophot-2” със система за визуализация.
- Микроструктурен и фазов анализ на металографски микроскоп “Polyvar Met” при увеличения 100, 200, 500 и 1000x.
- Заснемане на микроструктурата на повърхността на образците с помощта на металографски микроскоп “Neophot” при фиксирани увеличения.
- Количествен анализ на структурата с цел изследване влиянието на азотното съдържание върху нея. Получаване на аналитични зависимости за параметри на структурата в зависимост от съдържанието на азот в изследваните образци. Сходимост на данните.

За част от измерванията на структурните параметри е приложен автоматичен количествен анализ. Методът е бърз, точен и надежден. Извършва се предаване на изображението от металографски микроскоп към автоматичен сканиращ TV прибор –

“Eriquant”, с инсталиран софтуерен продукт на Microimage – “OLYMPUS”. Избира се подходящо увеличение и се наблюдава бинаризирано изображение на микроструктурата. Методът е приложен, за да има възможност за сравнение между автоматичния анализ и този, който е проведен от специалиста – металограф и прецизността на втория да бъде потвърдена.

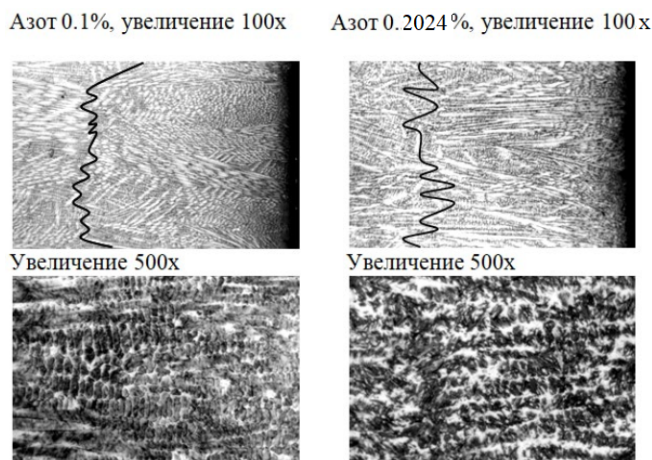
3. Експеримент

Предходни изследвания, обвързани с настоящата работа, дават първоначални данни за материали, получени на лабораторна инсталация за безтигелно топене при различни температури и под азотно налягане на газовата фаза до 5,0 МПа. Съставът на опитните образци дава апарат Спектролаб-МЗ. Разтвореното количество азот при условията на всеки опит е фиксирано чрез мигновено закаляване и е определено по метода на Келдал за несъдържащи V сплави на автоматичен анализатор Лесо-TN-14. Стандартно металографско изследване на структурата показва, че тя е изградена от дендрити. Получени са първоначални и приблизителни данни за разстоянията между дендритните оси от втори порядък d_{II} , дали основание за разработването на прогнозния модел.

3.1. Изследване на структурата на стомана 6ХЗМНФ за влиянието на разтвореното количество азот

Изследвана е структурата на стомана, близка по състав на ст. 6ХЗМНФ, със следното съдържание: 0.65%С; 2.81%Cr; 1.55%Ni; 1.04%Si; 1.16%V; 0.89%Mo; 1.87%Mn. На инсталация за безтигелно топене в ИМСТЦХА-БАН, при различни стойности на налягането в газовата фаза, в състава е вложено определено количество азот. Принципът е следният: 24 броя образци с тегло 2g кристализират в обема на медна цилиндрична кокилка. Равновесното количество азот в условията на конкретния опит се фиксира чрез бързо закаляване от течно състояние в условията на левитация при отношение на масите 1:45. Разтвореното количество азот е определено по метод на Келдал на анализатор “ЛесоTN-14”.

Микроструктурен и фазов анализи са извършени с металографски микроскоп “Neophot”, при увеличения 100, 200, 500 и 1000x, фиг. 1.



Фигура 1. Микроструктури на образци при увеличения 100x и 500x

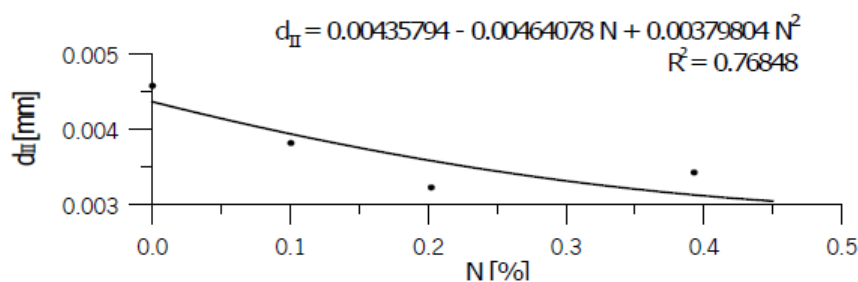
Образците имат изключително фина дендритна структура. Наблюдават се области, където се срещат срещуположно нарастващи дендрити от повърхността към центъра на образците, микроструктури на част от които са показани на фиг.1.

От количествения анализ са получени данни за средното разстояние между вторичните оси на дендритите. Направени са измервания върху пет зрителни полета от всяко пробно тяло. Резултатите са усреднени и показани в таблица 1.

Таблица 1. Средно разстояние между вторичните оси на дендритите

Средни стойности от измервания	P_N , [MPa]	N, [%]	d_{II} , [mm]
1	Ar	-	0.00457
2	0.1	0.1005	0.00354
3	0.9	0.2024	0.00322
4	4.5	0.393	0.00342

На фиг.2. в графичен вид е представено средно разстояние между вторичните дендритни разклонения d_{II} от съдържанието на азот в изследваните образци, получената зависимост и сходимостта на получените данни, изразени чрез коефициента на корелация $R^2=0.76848$.



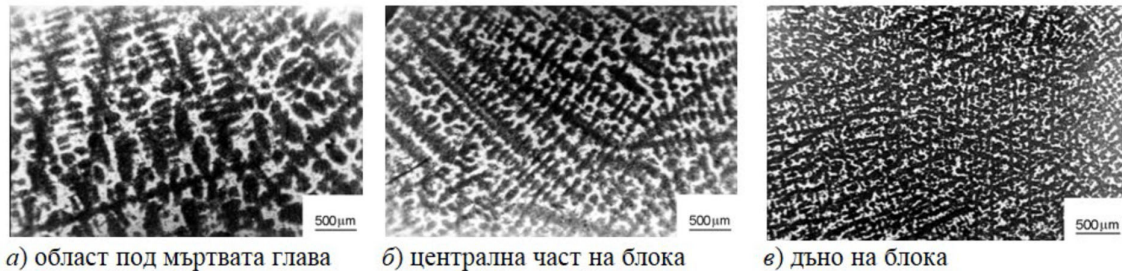
Фиг. 2. Средно разстояние между вторичните дендритни разклонения d_{II} от съдържанието на азот в изследваните образци

3.2. Изследване на структурата на азотна стомана, получена на инсталация за леене под налягане

Въз основа на данните от предходното изследване, за структурата на стомана 6ХЗМНФ в зависимост от разтвореното в обема ѝ количество азот стана ясно, че оптимална морфология и едрина на дендритите има при съдържание от приблизително 0.2% на този елемент.

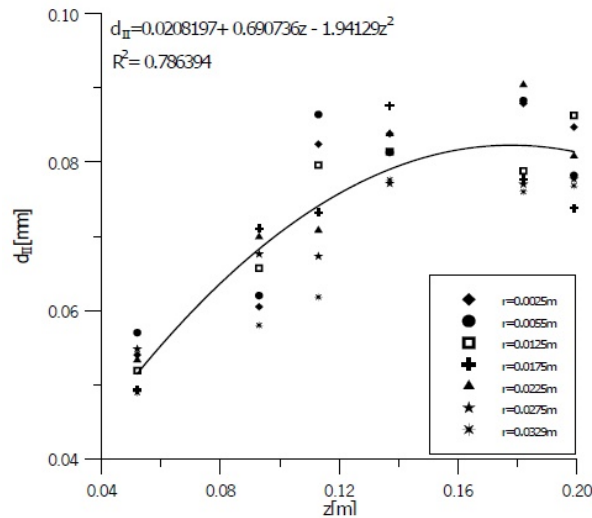
На инсталация за леене под налягане, производство на Leybold Heraeus, Германия, конструирана за работа при атмосферни условия, вакуум и под налягане до 5.0MPa, е отлят слитък от ст. 6ХЗМНАФ, т.е. с наличие на азот в състава, с тегло 9300g. Химичният ѝ състав е C=0.7%; Cr=3.41%; Ni=1.61%; Mn=1.82%; Si=1.21%; V=1.23%; Mo=0.99%; N=0.2%. От осем нива по височината на блока са изрязани 12 броя образци, върху които са дефинирани сектори с координати r и z за микроструктурен и количествен анализ.

Металографският анализ показва, че структурата, също както получената в условията на пилотния експеримент, е балансирана, изградена е от равномерно разпределени дендрити с изявена централна ос и разклонения от втора степен. На фиг. 3 са представени микрофотографии от областта под мъртвата глава на блока ($z=0.199\text{m}$), централната му част ($z=0.137\text{m}$) и непосредствено от дъното на отлетия метален обем ($z=0.052\text{m}$).



Фиг.3 Микрофотография на структурата на аст.6ХЗМНАФ

Чрез стандартна методика е определено разстоянието между вторичните разклонения на дендритите $d_{II}[\text{mm}]$. Получена е зависимостта на фиг.4 за d_{II} като функция от височината z на блока.



Фиг.4 Зависимост на разстоянието между вторичните оси на дендритите, [mm], от височината z на металния блок

Разстоянието d_{II} е най-малко в придънната част на блока. При $z=0.05\text{m}$ то е $d_{II}=0.0533 \div 0.0518\text{mm}$, а в челната част, при $z=0.199\text{m}$ – $d_{II}=0.0777 \div 0.0808\text{mm}$. Това се обяснява с естественния механизъм на затвърдяване и различните условия на кристализация в разглежданите обеми на блока.

Заклучение

В заключение може да се каже, че последователно приложените физични модели на процеса на формиране на структурата, математическите зависимости и количествения

анализ доведоха до получаването на зависимости за параметрите на структурата като функция от параметрите на кристализация в двуфазната зона. Физичният модел на процеса на насищане на стоманата с азот и прогнозиране вида и параметрите на структурата е адекватен, сходимостта на данните от получените аналитични уравнения е добра ($R^2=76848$ и $R^2=786394$), и този подход може да бъде използван за прогнозиране на структурните параметри при кристализация и на други метални материали с неконвенционален химичен състав.

Разработените тук физичен, математичен модел и методики за количествена металография позволяват да бъде направена оценка на различни технологични варианти за леене, прогнозиране на структурата и нейните морфологични особености, както и получаване на блокове от метални сплави с различно тегло и качество, потвърдено експериментално.

Комбинираният прогнозен модел на процеса притежава универсалност и ефективност от гледна точка на икономия на ресурси, а именно – получаване на предварителни данни за структурни параметри от малко количество метал, и след оценка на данните – получаване на съответния металопроduct в големи, полупромишлени и промишлени мащаби.

Литература

1. Сидоров, Е. Ф. и др. “Особенности неравновесной кристаллизации трехкомпонентных сплавов твердых растворов и возникающих в них дендритной ликвации.”, Металлы, 1994г., №6, стр.27.
2. Kostyleva, L.V., N.I Gabelchenco, Ilinskii, V.A. Special features of crystallization of steel in liquidus-solidus temperature range, Metal science and Heat Treatment (Russia), (USA), vol. 42, no.3-4, pp. 143-146, Sept. 2000.
3. Лахтин Ю. М. Металловедение и термическая обработка металлов. Учебник для вузов. 5-е изд., перераб. и доп. – М.: ООО «ТИД «Аз-book», 2009, 448 с.
4. Зубченко А.С. Марочник-Сталей и сплавов, Машиностроение-1, Москва, 2003.
5. Марочник сталей и сплавов, ГОСТ 4543-71, <http://www.splav-kharkov.com/main.php>.
6. Wengst C.W, Key to steel, 1992г., ISBN 3-922599-09-5.
7. Анчев, В. Х. Тошков В и др., Ръководство за лабораторни упражнения по материалознание, С., Кинг, 2001.
8. Manolov, V., Y. Lukarski, A. Yotova, Ts. Rashev. Investigation of Dependence of Inter-dendrite Spacing on Cooling Rate in Nitrogen Steel Structures. 6th Int. Conf. on HNS, Feb. 21-24, Chennai, India. Transactions of the Indian Institute of Metals, vol. 55, № 4, part A, 2002, p. 241-246.
9. Бл. Сендов, Р. Лазаров, Ц. Рашев Математическое моделирование некоторых теплофизических процессов и сооружений при разливке и кристаллизации стали., ”Високоазотни стомани”89, Национална научно-техническа конференция с международно участие, Варна, 1-3 окт. 1989г.
10. Rashev, Ts. High Nitrogen Steels. Metallurgy under Pressure. Sofia, Publishing House of BAS, 1995.
11. Виндерман Дж., Влияние азота на некоторые параметры структуры и свойства легированных сталей, 1994, М. Конф. Ченстохова, Польша.
12. Boetinger W.S., S.R. Coriell, A.Z. Greer, A. Karma, W. Kurz, M. Papaz and R. Trivedi. Solidification Microstructures: Recent developments, future directions. Acta mater. 48 (2000) 43.70.
13. C.Cicutti and R.Boeri, On relationship between primary and secondary dendrite arm spacing in continuous casting products, Scripta Materialia 45 (2001) 1455-1460.
14. Металлографски атлас по БДС 11174-82, “Методи за определяне големината на зърната”.
15. М. А. Таха, Some observations on dendritic morphology and dendrite arm spacings, Metal science., jan. 1979, p. 9-12.

16. Саржевская Л.П., Губенко С.И., др., "Влияние условий кристаллизации сталей на дисперсность дендритной структуры и неметаллических включений", *Металлы*, №6, 1984, с. 82.
17. Bhambri A.K., Katamis T.Z., Morral J.E., Cast microstructure of Inconel 713C and its dependence on Solidification variables, *Metallurgical transaction B*, vol.6B, 1975, p. 523-537.
18. Hatto Jakobi and Klaus Schwerdtfeger, Dendrite Morphology of Steady State Unidirectionally Solidified Steel, *Metallurgical Transactions A*, Vol. 7A, June 1976-811.
19. Шипицын С.Я., Бабаскин Ю.З., Л.Г. Смолякова, Кристаллизация и первичная структура хромистых сталей со сверхравновесным содержанием азота. *Проблемы СЭМ*, 1977, №1, с. 66-69.
20. Friske, Hilert M. Thermodynamics of system Fe-Cr-Ni-N, High nitrogen steels, HNS-88, Lille. The institute of metals, 1989, №1, p. 5-9.
21. Шипицын С.Я., Бабаскин Ю.З., Механизм модифицирования сталей азотом, *Процессы литья*. Вып.3. – Киев: Наук. Думка, 1991, с. 33-43.