

УДК 669.162.212

С. Б. БойченкоНациональная металлургическая академия
Украины

Дефекты непрерывнолитых флокеночувствительных сталей

Обнаружены и описаны дефекты непрерывнолитых высокопрочных сталей, вызванные влажностью футеровки промежуточного ковша перед разливкой. Раскрыто влияние окклюзии водорода сталью на качество металлопродукции. Даны рекомендации по устранению причин рассмотренных дефектов. (Ил. 7. Библиогр.: 9 назв.)

Ключевые слова: дефекты, сталь, непрерывнолитые флокеночувствительные стали, разливка, качество металлопродукции.

It was detected and described defects of continuously cast billet of high-strength steels, caused by the moisture content in the tundish lining before casting. The effect of hydrogen occlusion by steel on its quality was disclosed. Recommendations to eliminate causes of defects were considered.

Key words: defects, steel, Flakes of continuous steel casting, pouring, steel quality.

Актуальность работы и постановка задачи исследования

В легированных сталях чаще, чем углеродистых, выявляются дефекты, среди которых на первом месте для хромосодержащих сталей стоят микро- и макронесовершенства структуры, вызванные повышенным содержанием в них водорода.

Авторы работ [1–4] в обзоре накопленных мировой практикой сведений подводят к обобщению, суть которого вкратце сводится к следующему. Водород вызывает в стали напряжения. В результате уже во время проникновения водорода возможна пластическая деформация, и берет свое начало докритический рост трещин. У высокопрочных водородсодержащих сталей нагрузки, величина которых намного ниже границы растяжения, уже способны вызвать разлом при малой деформации. При этом разлом может произойти спустя часы или дни после приложения нагрузки. Высокие содержания водорода приводят к вызванному им охрупчиванию, причем трещины, поры, волосовины, раковины не исключены на границах единичных зерен прежде всего у высокопрочных сталей.

Изучение природы дефектов сталей ответственных марок позволяет устранить причины их возникновения.

Обзор достижения и публикаций

Анализ работ [1–9] и др. показывает, что для описания феномена «Водород в стали» существует множество моделей, которые частично противоречат друг другу и подогнаны под картину обнаруженного дефекта. В проблематике водорода термодинамические закономерно-

сти второстепенны, поскольку они основываются на состоянии равновесия. Кинетические и балансовые зависимости играют решающую роль, но они должны быть экспериментально определены, поскольку теоретические расчеты в большинстве случаев невозможны.

Процессы в промежуточном ковше (промковше) МНЛЗ в значительной степени определяют качество стальной заготовки, поскольку непосредственно предшествуют ее кристаллизации.

Экспериментальное определение изменений концентрации водорода в непрерывнолитой стали в процессе ее пребывания в промковше вошло в содержание настоящей работы.

Результаты исследований

В цехе, оборудованном конвертерами емкостью 150 т, ковшем-печью, циркуляционным вакууматором и семиручьевой МНЛЗ, вынуждены переводить в металлолом (деклассировать) заметные массы высокопрочной стали из-за пораженности флокенами готовой прокатной металлопродукции сечением до 100 мм. Ультразвуковому контролю подвергают мерные изделия перед отправкой заказчику. Таким образом, обнаружение дефекта в какой-то, даже небольшой части, приводит к отбраковке всего изделия и возврату его в сталеплавильный цех в качестве металлолома, поскольку продукция немерной длины не может быть продана.

На рис. 1 приведена такая отбраковка высокопрочной стали. Брак вследствие обнаружения флокенов в готовой продукции на первых плавках разливаемых серий «плавка на плавку» колеблется от 6 до максимальной величины 15 %.

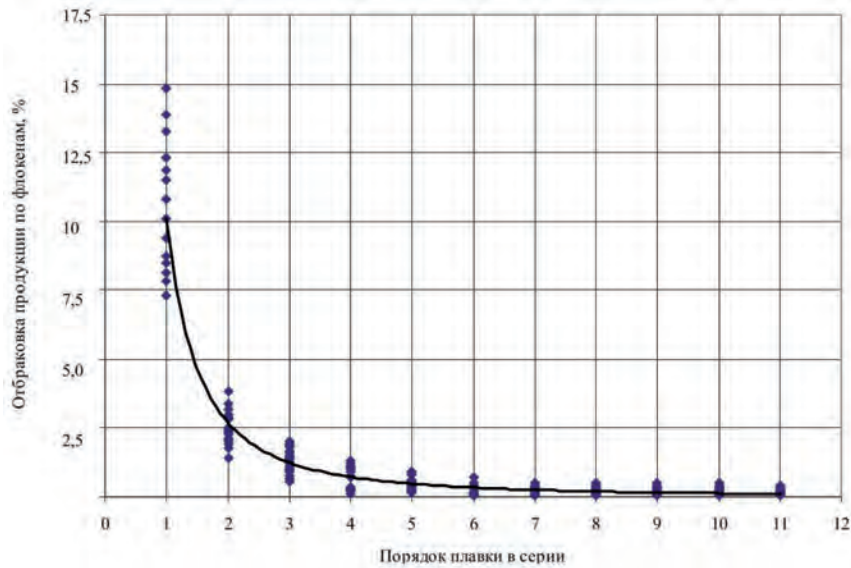


Рис. 1. Влияние порядка плавки в серии на брак по УЗИ в флокеночувствительной стали

В наиболее подверженной флокенам стали марки 20ХГА влияние изменения содержаний марганца, серы, алюминия, ванадия и соотношения [Mn]/[S] (в интервале их допустимых для данной марки концентраций) на уровень брака не выявлено.

Проследили за поэтапным изменением содержания водорода в жидкой стали марок 20ХГА, 30ГС, 54ХГСА. При исходном [H] = 5,0 ppm перед дегазацией его концентрация при вакуумировании постепенно снижается до 1,0 ppm, однако возрастает на 4,0 ppm в промежуточном ковше на первых плавках разливаемых серий и несколько менее – на 0,8–2,0 ppm – на плавках последующих.

Таким образом, отбраковка по флокенам металлопродукции из первых 4–5 плавков серии «плавка на плавку» является следствием значимого водородосодержания футеровки промковша после ремонта его перед новой серией (рис. 2). Расчёты показали, что источниками свободной и химически связанной влаги являются продукты горения коксового газа при нагреве ковша и брусит $Mg(OH)_2$, входящий в состав торкретмасс.

Обязательным следует считать нагрев футеровки промковша перед разливкой стали до температуры выше 650 °С, являющейся точкой разложения брусита. При несоблюдении этого требования обнаружены следующие виды дефектов заготовок.

Проведены металлографические исследования 12 образцов прокатной продукции, полученной из стали 1-й, 2-й и последней трети объема сталеразливочного ковша первой плавки с 15 % отбраковки.

Флокены. В отраженном свете под микроскопом они выглядят как осветленные сфероидаль-

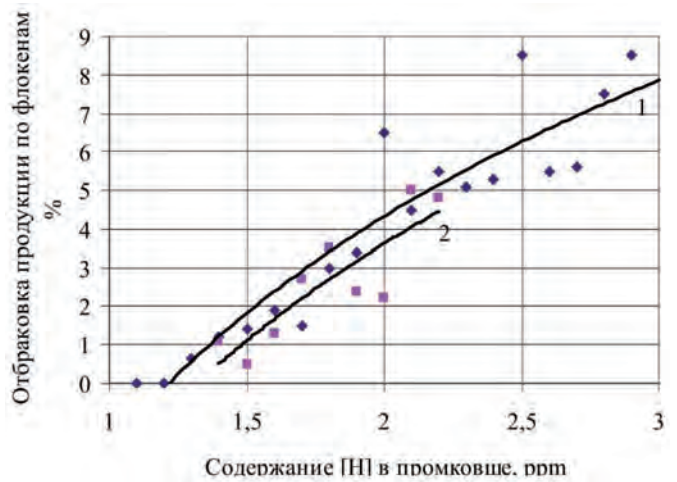


Рис. 2. Зависимость пораженности флокенами стали первой плавки от [H] при пребывании металла в промковше:

1 – сталь 20ХГА; 2 – другие марки стали

ные объемы металла, обогащенного водородом и в высокой степени восстановленного. Известно, что атомы металла в результате внедрения протонов водорода приобретают иную структуру электронных оболочек, чем окружающая флокен масса.

При остывании отлитых заготовок происходит обогащение аустенита водородом, так как растворимость его в аустените больше, чем в феррите. При дальнейшем остывании имеют место все увеличивающиеся напряжения в пересыщенной водородом ферритной решетке. Обнаруживаются ограниченные щелевые трещины в кубической пространственно-центрированной решетке – по сути, опасные внутренние надрывы в металле (рис. 3). В принципе, возникновение трещин – это конечный этап развития флокена, который может наступить, спустя часы и даже дни после приложения к изделию нагруз-

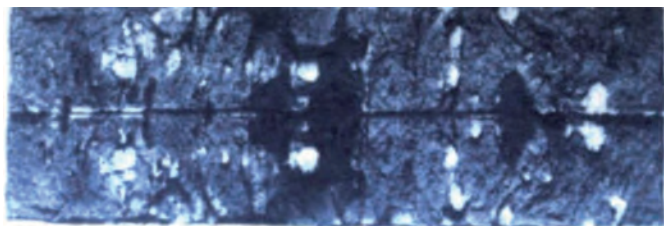


Рис. 3. Внутренний надрыв в образце стали 54ХГСА, вызванный пересыщением водородом ферритной решетки

ки. Флокены необязательно привязаны к неметаллическим включениям.

Дефекты «Рыбы глаза». Выделение водорода происходит на неметаллических включениях или возле них, и визуально оправдывается такое название (рис. 4). Для дефектов характерны образования пустот вокруг неметаллических включений при медленном испытании на растяжение при в целом пластичном материале на поверхности разлома. «Рыбы глаза» образуются лишь спустя некоторое время. Их не находили при мгновенном разломе или при высоких скоростях деформации, например, во время испытаний на ударную вязкость образца с надрезом или запилом.

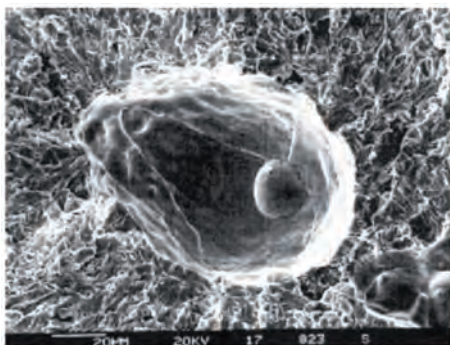


Рис. 4. Дефект в высокопрочной стали вокруг неметаллического включения

Пузыри при травлении металла. Возникают при электрохимическом процессе (кислотная коррозия или электролитический заряд), являются следствием окклюзии атомарного водорода поверхностью материала. Происходит рекомбинация ($2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$) во внутренних объемах дефектов, сопровождающаяся разрывом или разломом материала. Появляются возле поверхности также и без внешнего растяжения или напряжения.

Поры. Возникают вследствие выделения газов, и в том числе водорода, при снижении растворимости в стали. При повышенных давлениях и температуре происходит распад карбидов и образование метана по реакции: $\text{Fe}_3\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{Fe}$. Нагнетается высокое внутреннее давление. Стадии повреждения: обра-

зование единичных пор, срастание пор в поля, образование рубцов между единичными порами, окончание роста дефектов как результат образования трещин, направленных к поверхности. Сразу ясна и «первая помощь»: обеспечить устойчивость карбидов к воздействию водорода путем легирования сталей хромом.

Замедленный разлом (или коррозия напряжения). Является следствием выделения водорода поблизости или непосредственно в месте будущего разлома. Последний происходит при очень маленькой степени деформации, несмотря на то, что соседние с разломом участки материала не проявляют признаков охрупчивания. Протекает диффузия атомов водорода к местам локального расширения (основа зарубки/насечки, конец трещины, первичная зарубка из-за дырочной коррозии). Имеют место локальный распад решетки, объединение новой трещины с исходной. Все это – на фоне поступательной диффузии водорода в этот регион с повторением описанного процесса. Обнаружен прежде всего у высокопрочных оцинкованных винтов и шурупов.

Возникновение представленных дефектов и их механизм подтверждается также декогезионной моделью Цапфе и Симса, согласно которой в случае наличия в стали водорода ослабляются атомарные связывающие силы металлической решетки. Имеет место дополнительная повышенная растворимость водорода в поле напряжений от растяжения, особенно в окончаниях трещин. Картина повреждения приведена на рис. 5.

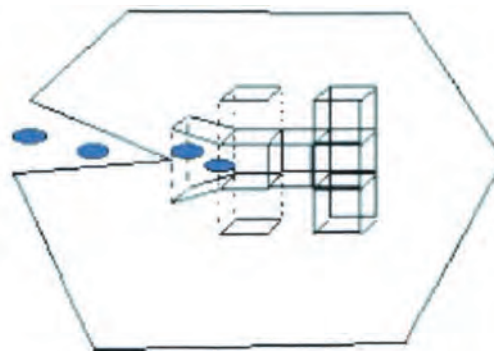


Рис. 5. Схема интер- или транскристаллического разлома

Распространенным в мировой литературе дополнением к объяснению обнаруженных нами дефектов может служить теория «водородного увеличения локальной пластичности» Бичема, согласно которой предпосылками дефектов являются скопления водорода в местах напряжений от растяжения и инициированные ими смещения микрообъемов металла относительно друг друга. Водород облегчает подвиж-

СТАЛЕПЛАВИЛЬНОЕ ПРОИЗВОДСТВО

ность смещений, экранируя поля напряжений. Микротрещины образуются только в области уменьшения предела текучести, где скольжение локализовано. Картиной повреждения являются так называемые «вороньи лапки» (рис. 6).

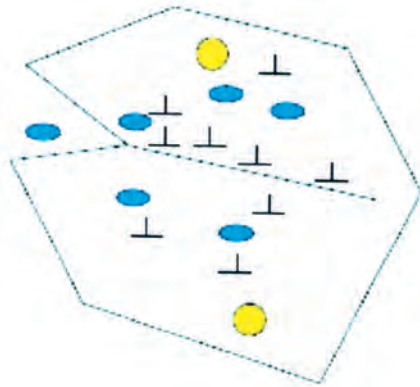


Рис. 6. Схема повреждения стали при увеличении локальной пластичности, вызванной пребыванием водорода

С привлечением фундаментальных термодинамических положений определили содержания водорода в α - и γ -Fe при различных температурах и парциальных давлениях водорода (рис. 7) применительно к производству высокопрочных сталей марок 20ХГА и 54ХГСА. Эти стали, как обнаружено во время отбраковки заводской продукции, наиболее подвержены индуцированному водородом локальному охрупчиванию, причем интеркристаллические разломы, трещины со специфическим расположением «вороньи лапки» и поры не исключены на границах единичных зерен даже у изделий простейшей формы.

С повышением температуры, как и ожидалось, возрастают содержания водорода, причем при переходе от кубической объемноцентрированной решетки α -железа в кубическую гранецентрированную γ -железа наблюдается скачок растворимости. Самые высокие содержания водорода в металле достигаются под чистой водородной атмосферой (кривая 1), они почти на шесть порядков меньше в техническом вакууме (кривая 5). Содержание водорода в железе на воздухе отображает кривая 4.

В соответствии с равновесием между α - и γ -Fe согласно линии GS на диаграмме Fe-C температура перехода понижается в зависимости от содержания углерода с 910 до 738 °С. Таким образом, переход происходит у сталей 20ХГА при 840 °С, в то время как у сталей марки 54ХГСА эта температура составляет 780 °С. При смене атмосферы с 0,5 на 40 % объемных водорода при 900 °С возрастает теоретическое равновесное содержание [H] в металле у сталей марки 54ХГСА с 0,3 до 2,7 ppm, то есть разность содержаний водорода в α - и γ -железе увеличивается с ростом концентрации в нем углерода.

На основании рассмотренных теоретических положений и выполненных расчетов предельной растворимости водорода в твердой стали, при превышении которой в ней будут появляться флокены и трещины, в технологию непрерывной разливки выплавляемых пружинных сталей марок 20ХГА и 54ХГСА внесено требование нагрева футеровки промковшей до температур более 650 °С. Это приблизило содержание водорода в жидком расплаве к расчетной пре-

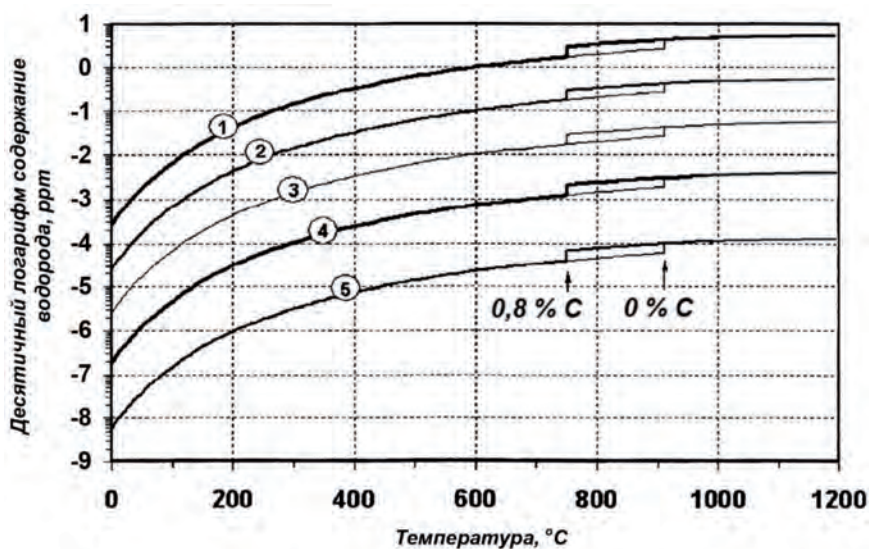


Рис. 7. Влияние температуры и парциального давления водорода в газовой фазе (цифры у кривых) на его концентрацию в твердом железе:

- 1 – 10^5 Па (чистая водородная атмосфера); 2 – 10^3 Па; 3 – 10 Па;
4 – $5 \cdot 10^{-2}$ Па (воздушная атмосфера); 5 – $5 \cdot 10^{-5}$ Па (вакуум)

дельной его растворимости в твердой металлопродукции, что призвано исключить выделение излишнего водорода при затвердевании с инспирированием описанных выше дефектов.

Выводы

Выявлены дефекты непрерывнолитых высокопрочных сталей, вызванные повышенным содержанием в них водорода.

Описан механизм влияния этих дефектов на качество готовой металлопродукции.

Рекомендован нагрев всей футеровки промковша перед разливкой до температур, превышающих температуру разложения брусита, входящего в состав современных торкретмасс.

Библиографический список

1. Галактионова Н. А. Водород в металлах / Н. А. Галактионова. – М.: Metallurgizdat, 1959. – 256 с.
2. Явойский В. И. Metallurgiya stali // В. И. Явойский, Ю. В. Кряковский, В. П. Григорьев, Ю. М. Нечкин, В. Ф. Кравченко, Д. И. Бородкин. – М.: Metallurgiya, 1983. – 584 с.
3. Nagumo H. Function of Hydrogen in Embrittlement of High-strength steels / H. Nagumo // ISU International. – 2001. – Vd. 41. – P. 577–583.
4. Чучмарев С. К. Влияние неметаллических включений на окклюзию водорода сталью

в напряженном содержании / С. К. Чучмарев, В. Г. Старчак, Л. Г. Барт // Известия АН СССР. Metallurgy. – 1972. – № 1. – С. 42–44.

5. Мельник С. Г. Поведение водорода при производстве низколегированной штрипсовой стали: термодинамический анализ / С. Г. Мельник, Е. И. Быков // Альтернативная энергетика и экология. – 2004. – № 11. – С. 24–26.

6. Гельд П. В. Водород в металлах и сплавах / П. В. Гельд, Р. А. Рябов. – М.: Metallurgiya, 1974. – 272 с.

7. Гельд П. В. Водород и физические свойства металлов и сплавов / П. В. Гельд, Р. А. Рябов, Л. П. Мохрачева. – М.: Наука, 1985. – 231 с.

8. Huemer K., Hollerer E., Klusch G. Vacuum treatment in a tank degasser. Operational and metallurgical results / K. Huemer, E. Hollerer, G. Klusch // Proceedings 6th Oxygen Steelmaking Conference. – Stockholm, 2011. – Programme № 3-02. – 7 p.

9. Shin-ya Kitamura. Development on the Japanese steel refining technology in these 15 years / Kitamura Shin-ya // Proceedings 6th European Oxygen Steelmaking Conference. – Stockholm, 2011. – Programme № JS-3. – 12 pages.

Поступила 30.04.2016

