

**А. И. Троцан, И. Л. Бродецкий, В. В. Каверинский,
А. Г. Коваленко*, С. Д. Коцур*, А. Ю. Оробцев***

Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев

*ПАО «Енакиевский металлургический завод», Енакиево

О причинах хрупкого разрушения высокоуглеродистой катанки

Показано, что возникновение разрывов (хрупкого разрушения) катанки из стали марки 85 обусловлено наличием на поверхности изломов двух типов выделений: серых полупрозрачных пленок и «черных участков», содержащих значительное количество кислорода, углерода, а также алюминия, кремния, фосфора, серы, кальция и примесей цветных элементов, причем содержание кислорода (до 55-65 %) является основным в обоих случаях. Предложены технологические рекомендации для снижения частоты образования разрывов в условиях производства ПАО «ЕМЗ».

Ключевые слова: катанка, высокоуглеродистая сталь, разрывы, хрупкое разрушение, металлография, растровая электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ, статистический анализ

Необходимость улучшения качества высокоуглеродистой катанки приводит к постоянному ужесточению требований как к заготовке, так и готовому изделию. Кордовая сталь должна быть максимально очищена от серы и фосфора, иметь низкое содержание газов, цветных металлов, неметаллических включений, особенно алюминийсодержащих [1-3]. Тем не менее, иногда в процессе сматывания/разматывания, во время волочения и транспортировки бухт наблюдается разрушение катанки [4-5]. Особым типом дефекта, связанным с возникновением порывов (разрывов) в катанке, являются черные пленки на поверхности хрупкого разрушения, визуально классифицируемого как «черный излом». Согласно классическим представлениям, «черный излом» отмечается при наличии в структуре протяженных включений графита [6] и объясняется графитизацией в высокоуглеродистых сталях – диффузионным процессом перехода углерода от цементита к частицам свободного графита.

Материалом исследования служили образцы катанки Ø 8-10 мм из стали марки 85 производства ПАО «Енакиевский металлургический завод», на поверхности разрушения которых проявлялись участки «черного излома». Образцы отбирали из мотков (бухт), в которых обнаружили значительные разрывы (рис. 1). Отсутствие в металле по месту разрыва графитных включений указывает на недостаточность объяснения в данном случае возникновения хрупкого разрушения катанки наличием «черного излома».

Цель работы – установление причин хрупкого разрушения (порывов) катанки, сопровождаемого

наличием черных пленочных выделений на поверхности изломов, а также рекомендации по их устранению.

Состав исследуемой стали по данным входного контроля (280 плавок) приведен в табл. 1.

Шлифы для исследований изготавливали в продольном и поперечном направлениях. Оптико-металлографический анализ проводили на микроскопе «Неофот-6». Для анализа микроструктуры шлифы подвергали травлению в 4%-ном спиртовом растворе HNO_3 . На рис. 2 приведены типичные микроструктуры, наблюдаемые на шлифах, изготовленных в продольном и поперечном направлениях.

Проведенное исследование показало отсутствие существенной разницы в микроструктуре металла вблизи порыва и на расстоянии от него (рис. 2). Вдоль края излома не наблюдали признаков обезуглероживания и диффузионного окисления, а это свидетельствует о том, что разрывы не являются следствием открытых горячих трещин литой

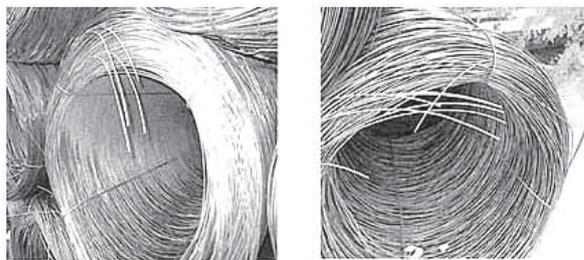


Рис. 1. Характерный вид мотков (бухт) катанки с многочисленными порывами

Таблица 1

Химический состав стали марки 85*

Химический состав, %мас.							
C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu
0,80-0,93	0,48-0,71	0,15-0,27	0,001-0,008	0,001-0,023	0,02-0,07	0,02-0,07	0,01-0,08
0,85	0,60	0,18	0,006	0,014	0,04	0,03	0,03

* числитель – интервал варьирования; знаменатель – среднее значение

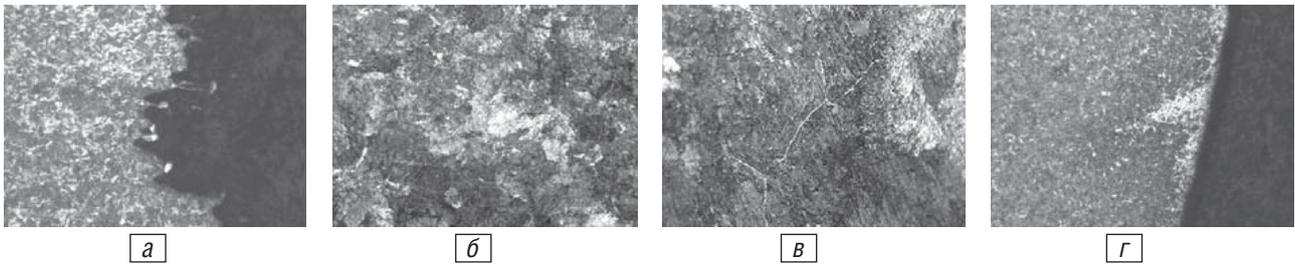


Рис. 2. Микроструктура катанки: область, примыкающая к излому, продольный шлиф, $\times 100$ (а); область на расстоянии 150-200 мм от места разрушения, продольный шлиф, $\times 400$ (б); цементитная сетка на расстоянии ~ 2 мм от излома, поперечный шлиф, $\times 400$ (в); след раскатанного пузыря вблизи излома, поперечный шлиф, $\times 60$ (г)

заготовки [7], так же, как и не выявлено графитных включений, характерных для классического «черного излома» (рис. 2, а). В осевой зоне, вблизи излома, на поперечных шлифах отмечалось выделение избыточного цементита в виде сетки по границам перлитных колоний (рис. 2, в), что может охрупчивать металл [8]. Подавляющее большинство порывов сопровождалось раскатанными газовыми пузырями, которые выглядели как обезуглероженные области, примыкающие к поверхности и направленные вглубь металла (рис. 2, г).

Неметаллические включения в исследованных образцах представлены отдельными хрупкими и пластичными силикатами, оксидами и оксисульфидами различной формы и размеров. Существенных различий в степени загрязненности металла неметаллическими включениями в зоне разрушения и на расстоянии 150-200 мм от нее не выявлено.

Для оценки возможных изменений механических свойств металла по месту разрушения проведено измерение микротвердости на микротвердомере ПМТ-3. Измерения проводили на продольных (вдоль центральной оси и перпендикулярно ей на различных расстояниях от излома) и поперечных шлифах (по диаметру).

Микротвердость на продольных шлифах существенно возрастает вблизи разрыва – на расстоянии >2 мм от излома ее значения выравниваются со средними по остальной длине. Характерные графики изменения микротвердости приведены на рис. 3, по которым видно, что возле места разрушения она возрастает до 1,6 раз (рис. 3, а), при этом ее среднее увеличение составляет 1,35 раза (рис. 3, б).

Увеличение микротвердости по месту порыва указывает на возможные локальные изменения в структуре этой области. Данный эффект обнаруживают после разрыва катанки, когда уже произошла «разрядка» имеющихся напряжений. Следовательно, ве-

личина микротвердости металла этой зоны до разрушения была значительно больше и характеристики прочности были выше. Пластические свойства стали в этой локальной зоне могут оказаться значительно сниженными, что и способствует возникновению порыва.

Для определения природы темных пленочных выделений, наблюдаемых на поверхности хрупкого излома, проведено электронно-фрактографическое исследование поверхности разрушения на приборе JSM 6490 (растровом электронном микроскопе с возможностью микрорентгеноспектрального анализа).

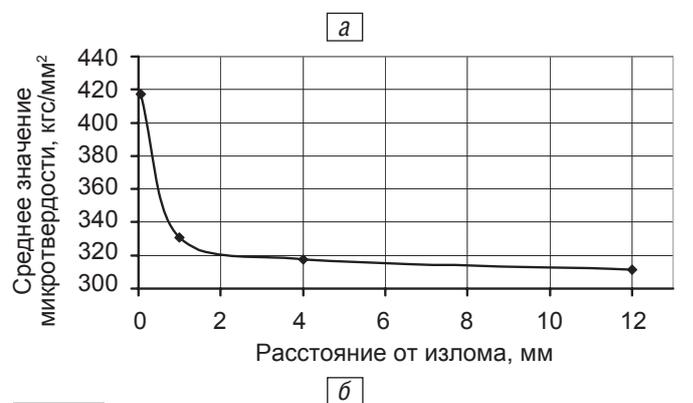
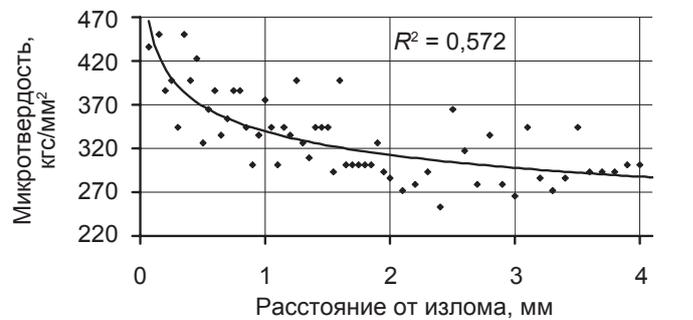


Рис. 3. Изменение микротвердости по мере удаления от хрупкого излома на продольном шлифе: измерение вдоль оси (а); усреднение по результатам измерения в поперечных направлениях параллельно хрупкому излому на различных расстояниях (б)

Таблица 2

Обобщенные результаты микрорентгеноспектрального анализа поверхности разрушения катанки

Химический состав, %															
Зона анализа	C	O	Al	Si	P	S	Ca	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb	Sn	Sb
Чистый излом	0,6-1,4	0,3-1,2	0,01-0,10	0,1-0,3	0,015-0,035	0,01-0,03	0,01-0,10	0,01-0,10	0,4-0,8	96-98	0,03-0,06	0,1-0,6	0,1-0,3	*	-
«Черные участки»	16-30	27-65	0,2-1,3	0,9-7,2	0,2-0,8	0,4-2,5	2,0-14,0	0,03-0,08	0,2-0,8	10-40	0,1-0,6	0,1-5,0	0,3-3,0	0,04-0,12	0,02-0,07
«Серые пленки»	0,3-15,0	10-55	0,03-0,15	0,1-1,0	0,03-2,0	0,07-0,15	0,03-0,10	0,02-0,06	0,2-1,0	30-85	0,02-0,30	0,10-0,40	0,1-0,4	0,01-0,05	0,01-0,03

* не обнаружено в связи с малым содержанием

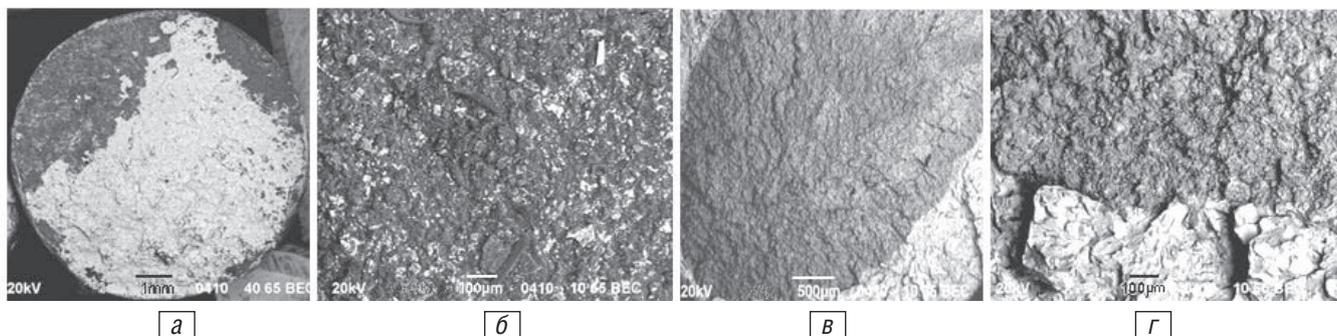


Рис. 4. Типичные выделения на поверхности разрушения: структура «черных участков» при $\times 5$ и $\times 50$ соответственно (а, б); структура серой пленки при $\times 12$ и $\times 50$ соответственно (в, г)

На поверхности разрывов (хрупкого разрушения) обнаружено два типа выделений: «черные участки» и «серые пленки» (рис. 4), причем в некоторых случаях «черные участки» заполняют всю поверхность излома.

Для определения химического состава выделений использовали микрорентгеноспектральный анализ. Характерный спектр «черного участка» приведен на рис. 5. Всего записали и расшифровали 126 спектров. Обобщенные результаты (минимальные и максимальные значения) внесены в табл. 2, по данным которых видно, что у свободных от выделений участков излома состав близкий к основному металлу (см. табл. 1). «Черные участки» и «серые пленки» содержат значительное количество кислорода и углерода, а также алюминия, кремния, фосфора, серы, кальция и примеси цветных металлов. При этом содержание кислорода (до 55-65 %) является основным в обоих случаях, что позволяет идентифицировать их сложными оксидами в смеси с карбидами.

Основой «серых пленок» являются оксиды железа, а «черные участки» по составу представляют собой смесь сложных окислов (более характерных для шлаков) и карбидов. В отдельных случаях в составе «черных участков» отмечено до 12 % Pb, 15 % Na и 1 % Cl.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа подтверждены данными Оже-электронной спектроскопии, проведенной на Оже-спектрометре JAMP-10S. Всего записали 66 спектров, из них 35 – с поверхности «черных участков» и 31 – с поверхности «серых пленок». Оже-спектры во всех случаях показывали присутствие преимущественно кислорода и углерода (помимо железа), а также следов натрия, хлора, серы, азота. Примеры типичных Оже-спектров приведены на рис. 6.

Отсутствие на Оже-спектрах некоторых элемен-

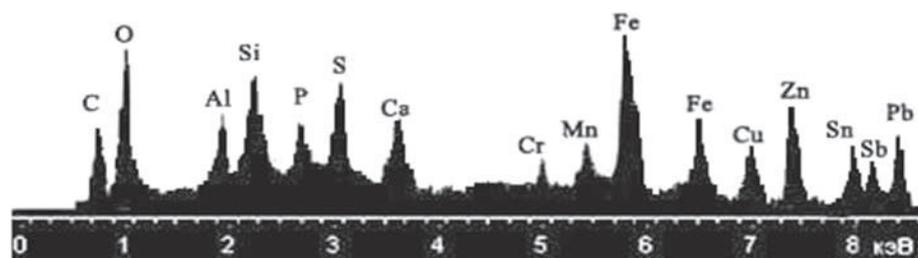


Рис. 5. Характерный спектр черного участка

тов, наблюдаемых при микрорентгеноспектральном анализе, обусловлено тонкой толщиной (1-2 нм) зоны исследования при Оже-электронной спектроскопии. По характеру накопления заряда на поверхности «черных участков» и по блокированию выхода Оже-электронов можно предположить окисный механизм их формирования, но никак не наличие «черного излома», возникновение которого связано с присутствием графита, являющегося хорошо проводящим материалом.

Результаты спектрального анализа на цветные элементы, проведенного вплотную к поверхности хрупкого излома и усредненного по пяти измерениям, показывают повышенные содержания цветных металлов в стали, особенно вблизи порывов (табл. 3).

Таблица 3

Содержание цветных элементов в металле катанки

Зона анализа	Содержание элементов, %			
	Pb	Sn	Sb	Zn
В 200-300 мм от порыва	0,0006	0,0020	0,002	0,0023
Вблизи (вплотную) к порыву	0,0013	0,0044	0,025	0,0068

Как общее содержание примесей цветных металлов, так и содержание отдельных элементов значительно превышают предельно допустимые значения для непрерывнолитой стали, которые в соответствии с данными работы [9] составляют (%): 0,0045 (общее), в том числе Pb \leq 0,0004; Sb \leq 0,0003; Sn \leq 0,0005; Zn \leq 0,0030; Bi \leq 0,0004.

Для установления связи частоты образования порывов с химическим составом и свойствами катанки провели многофакторный статистический (корреляционный и регрессионный) анализ. Использовали массив данных из 281-й партии катанки; в качестве факторов рассматривали: химический состав стали (содержание углерода, марганца, кремния, серы,

фосфора, хрома, никеля, меди), механические свойства (временное сопротивление, относительные удлинение и сужение, твердость). Откликом служило количество порывов на 1 т проката (при построении уравнений регрессии) или на 100 т проката (при рассмотрении отдельных корреляций).

Регрессионный анализ зависимости частоты возникновения

порывов от вышеуказанных факторов позволил выявить два значимых фактора: содержание кремния и относительное сужение. Получили следующее линейное уравнение регрессии:

$$\eta_{m-1} = 0,1778 - 0,5340 \text{ Si} - 0,002287 \psi,$$

где η_{m-1} – количество порывов на 1 т проката; Si – содержание кремния, %; ψ – относительное сужение, %.

На рис. 7 показана зависимость количества порывов на 100 т проката от содержания кремния (а) и величины относительного сужения (б). По приведенным результатам можно сделать вывод о том, что снижение содержания кремния повышает вероятность возникновения порывов. Кремний вводили в сталь в качестве раскислителя и снижение его содержания может привести к недостаточно полному удалению газов из металла, что, в свою очередь, способствует образованию пузырей. Пузыри, согласно анализу исходного массива данных, являются основным сопутствующим дефектом при порывах (в частности их наблюдали в 100 партиях из 281 при 276 порывах) и, возможно, инициируют их возникновение. Таким образом, на основании результатов статистического анализа (рис. 7, а) и вышеприведенных (рис. 5, 6; табл. 2) данных по составу выделений на поверхности хрупкого излома («черных участков» и «серых пленок») можно утверждать, что повышение содержания кремния до верхнего предела (0,20-0,22 %) действующих ТУ и ТИ позволяет снизить вероятность возникновения порывов.

Возникновению порывов способствует пониженная пластичность (рис. 7, б), что указывает на целесообразность повышения требований к пластическим свойствам металла – показатели относительного сужения должны быть на уровне $\geq 25\%$. Это коррелирует с вышеприведенными (рис. 3) данными по увеличению микротвердости и, соответственно, возможному снижению пластичности (в частности ψ) в зоне порыва. При сниженных показателях относительного сужения, но при условии содержания кремния на верхнем уровне, разрывов практически не наблюдали. Даже при высоких характеристиках пластичности (но при сниженном содержании кремния) порывы проявлялись, хотя их количество было заметно меньше, чем при одновременном снижении обоих факторов. Таким образом, из двух указанных значимых ха-

рактеристик преобладающим является содержание кремния, а относительное сужение – дополнительный сдерживающий фактор.

В ходе статистического исследования дополнительно рассмотрели три выборки, содержащие определенные типы дефектов, сопутствующие порывам (так называемый «черный излом», раскатанные газовые пузыри, внутренние надрывы на фоне подсадочной ликвации). Результаты исследования показали, что возникновение порывов на фоне «черного излома» и при наличии пузырей имеет одну и ту же причину – пониженное содержания кремния. Оказалось, что у темных пленочных выделений на поверхности изломов («черный излом»), представляющих собой смесь сложных оксидов с карбидами, отмечена общая с газовыми пузырями природа образования, связанная с повышенной газонасыщенностью металла, что и подтвердили результаты микро-рентгеноспектрального анализа (рис. 5, 6; табл. 2).

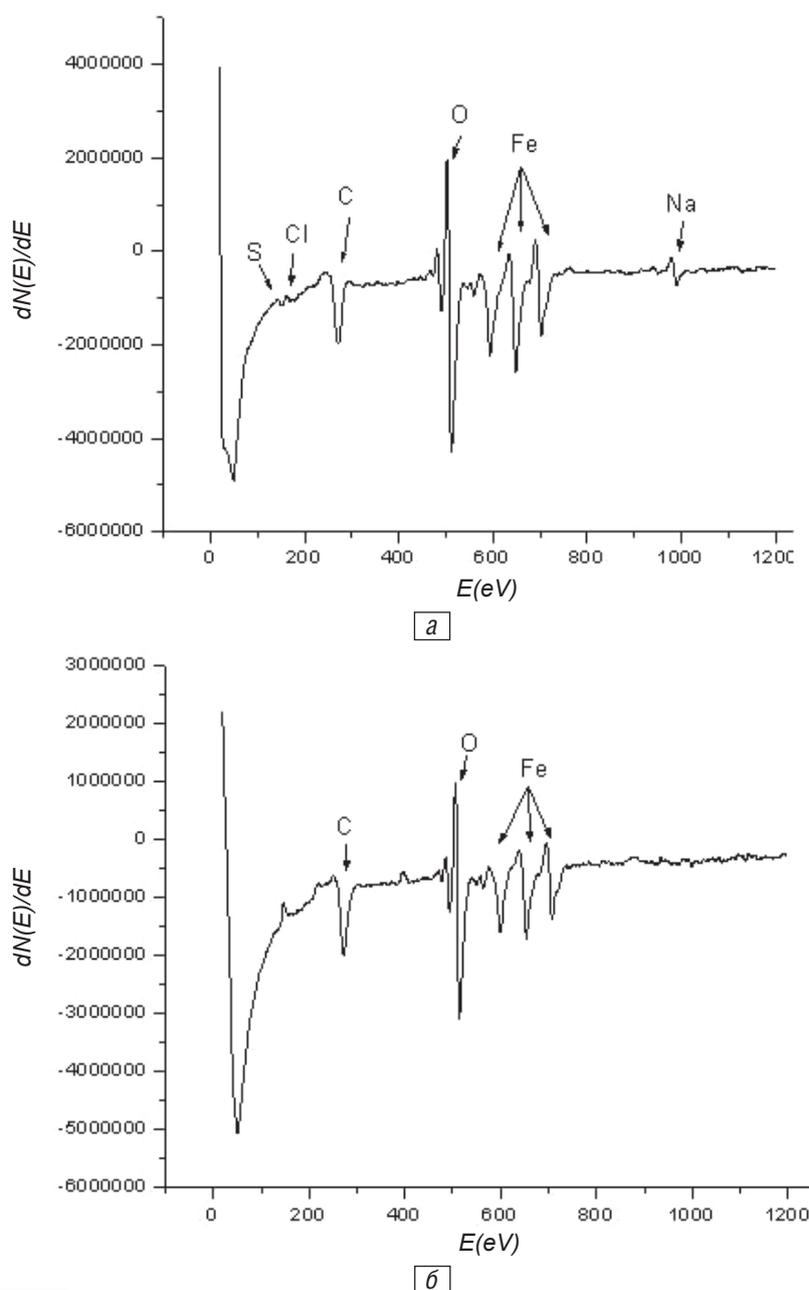


Рис. 6. Типичные Оже-спектры с выделений на поверхности разрушения катанки: спектр с «черного участка» (а); спектр с «серой пленки» (б)

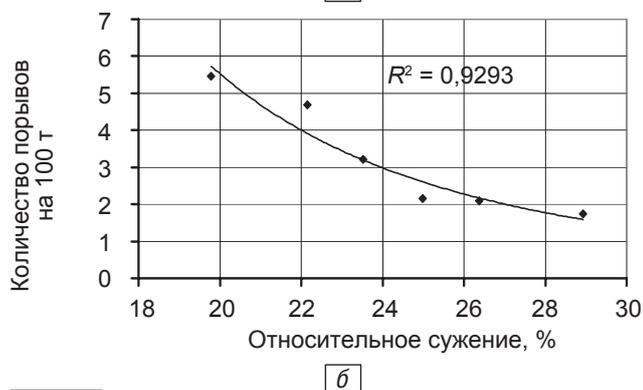
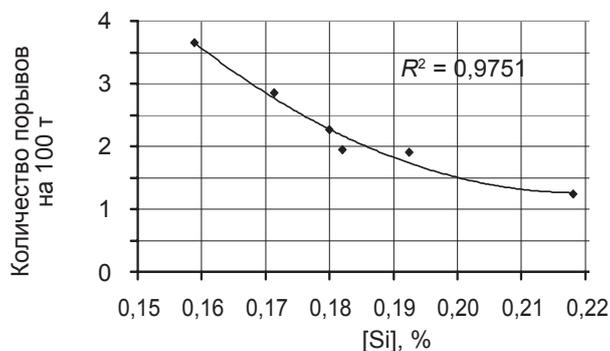


Рис. 7. Изменение количества порывов катанки от содержания кремния (а) и относительного сужения (б)

Для порывов, образующихся на фоне внутренних разрывов и подсадочной ликвации установлено, что значимыми факторами являются содержание кремния и меди. По данным приведенных графиков (рис. 8) видно, что повышенное содержание кремния, как и в предыдущих случаях, дает возможность снизить частоту возникновения порывов (рис. 8, а). Кроме того, в данном случае наблюдали отрицательное влияние меди – с повышением ее содержания число порывов значительно возросло (рис. 8, б).

Внесенные по результатам исследований изменения в технологическую документацию позволили значительно (в 1,8 раз) снизить количество порывов катанки из высокоуглеродистой стали марки 85.

Выводы

1. На поверхности хрупкого разрушения (порывов), визуально определяемого как «черный излом», наблюдаются два типа образований: серые полупрозрачные пленки и «черные участки», содержащие значительное количество кислорода и углерода, а также алюминия, кремния, фосфора, серы, кальция и цветных металлов. При этом содержание кислорода (до 55-65 %) является основным в обоих случаях, что позволяет идентифицировать их как смесь сложных оксидов с карбидами. Кроме того, в металле вблизи порывов выявлено повышенное содержание примесей легкоплавких цветных элементов – олова, сурьмы, цинка, свинца.

2. Возникновение порывов коррелирует с наличием в металле раскатанных газовых пузырей и их

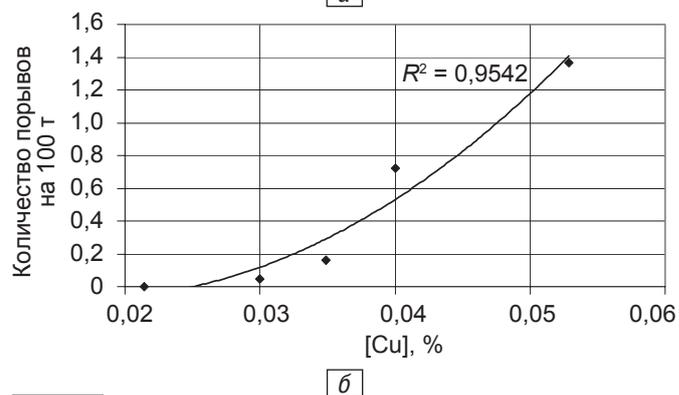
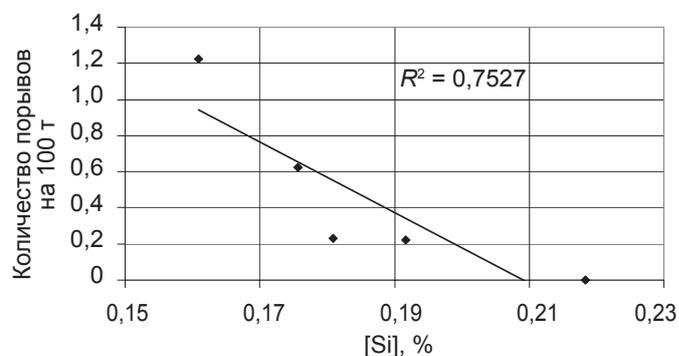


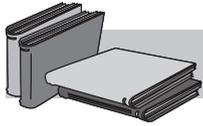
Рис. 8. Изменение количества порывов катанки при наличии внутренних разрывов и подсадочной ликвации от содержания кремния (а) и меди (б)

групп, что указывает на повышенную газонасыщенность металла, связанную с его недостаточной раскисленностью (о чем косвенно свидетельствует наблюдаемый характер влияния кремния и высокое содержание кислорода в пленочных выделениях на поверхности разрушения).

3. Увеличение содержания в стали кремния и уменьшение содержания меди обеспечивает снижение частоты возникновения порывов; при этом влияние меди отмечено только для плавок, в которых наблюдаются внутренние разрывы и подсадочная ликвация.

4. Вблизи порывов происходит заметное (до 30-50 %) возрастание микротвердости, что указывает на локальное изменение структуры, приводящее к снижению пластических свойств, в частности относительного сужения. В стали с повышенным уровнем значений ψ (≥ 25 %) отмечено снижение частоты возникновения порывов.

5. Для уменьшения частоты возникновения порывов рекомендуется: снизить содержание меди в стали до значений $\leq 0,03$ %; поддерживать содержание кремния в стали на верхнем уровне действующих ТУ и ТИ: 0,20-0,24 %; снизить содержание примесей легкоплавких цветных металлов (цинка, свинца, сурьмы, олова) до предельно допустимых значений, в частности общее их содержание не должно превышать 0,0045 %; величина относительного сужения металла должна быть на уровне $\psi \geq 25$ %.



ЛИТЕРАТУРА

1. Казаков С. В., Бизюков П. В., Чайрев П. В. Десульфурация кордового металла при внепечной обработке // Чер. металлургия. – 2003. – № 7. – С. 1-3.
2. Опыт производства кордовой стали без вакуумирования / В. Ю. Гуненков, В. В. Пивцаев, В. В. Эндере, М. П. Гуляев и др. // Металлург. – 2003. – № 10. – С. 42-44.
3. Включения и газы в сталях / В. И. Явойский, С. А. Близнюков, А. Ф. Вишкарев и др. – М.: Металлургия, 1979. – 272 с.
4. Технология прокатного производства / А. М. Беляковский, К. М. Богоявленский, А. И. Виткин и др. – М.: Металлургия, 1991. – 423 с.
5. Гаверлин Е. Ф., Шулаев И. П. Контроль дефектов проката. – М.: Металлургия, 1991. – 112 с.
6. Гудремон Э. Специальные стали. Т. 1. – М.: Металлургия, 1966. – 736 с.
7. Дефекты стальных слитков и проката: Справ. / В. В. Правосудович, В. П. Сокурено, В. Н. Данченко и др. – М.: Интермет Инжиниринг, 2006. – 384 с.
8. Гуляев А. П. Металловедение. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.
9. Определение максимально допустимого содержания цветных металлов в непрерывнолитой стали / И. Л. Бродецкий, А. И. Троцан, В. П. Харчевников и др. – Металлург. – 2001. – № 7. – С. 42-45.

Анотація

Троцан А. І., Бродецький І. Л., Каверинський В. В., Коваленко О. Г., Коцур С. Д., Оробцев А. Ю.

Про причини крихкого руйнування високовуглецевої катанки

Показано, що виникнення розривів (крихкого руйнування) катанки зі сталі 85 обумовлено наявністю на поверхні зламів двох типів виділень: сірих напівпрозорих плівок і «чорних ділянок», що містять значну кількість кисню, вуглецю, а також алюмінію, кремнію, фосфору, сірки, кальцію та домішок кольорових елементів, причому вміст кисню (до 55-65 %) є основним в обох випадках. Запропоновано технологічні рекомендації щодо зниження частоти утворення розривів в умовах виробництва ПАТ «ЄМЗ».

Ключові слова

катанка, високовуглецева сталь, розриви, крихке руйнування, металографія, розривна електронна мікроскопія, мікрорентгеноспектральний аналіз, статистичний аналіз

Summary

Trotsan A. I., Brodetsky I. L., Kaverinsky V. V., Kovalenko A. G., Kotsur S. D., Orobtssev A. Yu.

About the parents of brittle fracture in high-carbon rolled wire

It is shown, that occurrence of breaks (brittle fracture) of rolled wire from steel 85 is caused by presence on a surface of failure 2 types of nonmetallics: grey semitransparent films and «black parts», containing significant amounts O, C, as well as Al, Si, P, S, Ca and impurities of non-ferrous metals, at that the oxygen contents (to 55-65 %) is basic in both cases. Technological recommendations for decrease in frequency of breaks in the conditions of production PJSC «Yenakieve Iron and Steel Works» are offered.

Keywords

rolled wire, high-carbon steel, breaks, brittle fracture, microscopic metallography, scanning electron microscopy, X-ray microanalysis, statistical analysis

Поступила 17.10.13