

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И КОРРОЗИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ДВУХФАЗНЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ЛЕГИРОВАННОЙ АЛЮМИНИЕМ

Клецова О.А., Грызунов В.И., Сергиенко С.Н., Фирсова Н.В., Иванюк М.В., Щеголев А.В.

Ключевые слова: неметаллические включения, коррозионно-активные неметаллические включения, прокатка, химический состав, сульфид-окисел, спектральный анализ.

Аннотация. Одним из главных факторов, понижающих качество стали, является степень загрязненности ее неметаллическими включениями (НВ). Свойства стали определяются также природой, формой, размером и распределением включений, которые зависят от состава стали, способа выплавки, разливки и раскисления, условий затвердевания и последующей деформации. Прогресс в металлургической технологии привел к изменению типов неметаллических включений и образованию двухфазных НВ на основе алюмомагниевого шпинели с включениями оксида кальция.

Формирование включений на основе алюмомагниевого шпинели в малоуглеродистых низколегированных сталях изучены мало. Большинство исследований направленных на определение механизмов образования таких НВ, относятся к конструкционным нержавеющим сталям. Поэтому актуальным явилось изучить образование неметаллические включения в стали 11ЮА, рассмотреть их химический состав, поведение и распределение в процессе обработки металла давлением (прокатки), выявить их коррозионную активность.

FEATURES OF BEHAVIOR DURING PLASTIC DEFORMATION AND CORROSIVITY OF TWO-PHASE NON-METALLIC INCLUSIONS IN LOW-CARBON STEEL ALLOYED WITH ALUMINUM

Kletsova O.A., Gryzunov V.I., Sergienko S.N., Firsova N.V., Ivanyuk M.V., Shchegolev A.V.

Keywords: non-metallic inclusions, corrosive non-metallic inclusions, rolling, chemical composition, sulfide oxide, spectral analysis.

Abstract. One of the main factors that reduce the quality of steel is the degree of its contamination with non-metallic inclusions. The properties of steel are also determined by the nature, shape, size and distribution of inclusions, which depend on the composition of the steel, the method of smelting, casting and deoxidation, conditions of solidification and subsequent deformation.

Progress in metallurgical technology has led to a change in the types of nonmetallic inclusions and the formation of two-phase non-metallic inclusions based on aluminum-magnesium spinel with inclusions of calcium oxide.

The formation of inclusions based on aluminum-magnesium spinel in low-carbon low-alloy steels has been little studied. Most of the studies aimed at determining the mechanisms of the formation of such non-metallic inclusions refer to structural stainless steels. Therefore, it was urgent to study the formation of nonmetallic inclusions in steel, to consider their chemical composition, behavior and distribution during metal pressure (rolling) processing, to identify their corrosive activity.

Целью данной работы явилось изучение влияния неметаллических включений различного состава на качество стального проката из стали 11ЮА.

Наиболее распространенным способом контроля содержания неметаллических включений (НВ) в углеродистых низколегированных

конструкционных сталях, остается их балльная оценка в сравнении с эталонными шкалами по ГОСТ 1778-70 при просмотре нетравленного шлифа в оптическом микроскопе.

Загрязненность прокатной стали неметаллическими включениями оценивали методом сравнения со шкалами по ГОСТ 1778-70 при увеличении микроскопа в 100 крат. В качестве объектов исследования выступали металлические образцы, вырезанные из прокатного листа из стали 11ЮА в направлении пластического деформирования. Результаты оценки неметаллических включений приведены на рисунке 1.



Рис. 1. Процентное содержание неметаллических включений в прокатном листе из стали 11ЮА, распределенное по баллам

Анализ полученных данных показывает, что в большинстве случаев (80 %) загрязненность образцов из стали 11ЮА неметаллическими включениями не превышает 3,0 балла. Всего в 20 % случаев удалось выявить включения, превышающие 3,0 балл (балл 3,5-5,0) (рисунок 1).

Выявленные в стали 11ЮА неметаллических включения, иллюстрируют различную форму и характер распределения в металлической матрице. Так в стали сформировались следующие типы включений:

- пластически не деформированные включения, имеющие точечный характер расположения. Стоит отметить, что большинство включений, выявленные в исследуемой стали согласно ГОСТ 1778-70, относились к точечным НВ. В целом загрязненность стали такого рода включениями редко превышала 3,0 балла;

- недеформированные включения, хрупко разрушившиеся в результате прокатки. Такие НВ имеют строчечную ориентацию в направлении прокатки. Осколки включений имеют сглаженные края, повернуты вдоль оси прокатки и располагаются в самостоятельные строчки рядом с основными включениями. Образцы металла с рассматриваемыми НВ демонстрируют наивысший балл загрязненности (4-5 балл) согласно ГОСТ 1778-70;

- деформированные включения. Такие НВ мелкие и имеют форму эллипсоида, концы включений острые иногда расщепленные. Загрязненность металлической матрицы данными включениями не превышала 3,0 балла.

Балльная оценка неметаллических включений в сравнении с эталонными шкалами по ГОСТ 1778-70 позволяет оценивать загрязненность оксидами (точечными и строчечными), сульфидами и силикатами (хрупкими, пластичными и недеформирующимися), но такая оценка не дает подробных сведений о составе включений. Внедрение новых технологических процессов привело к изменению составов и, соответственно, типов НВ, в то время как их вид при просмотре в оптическом микроскопе может не отличаться от вида «традиционных» неметаллических включений.

Поэтому было принято решение исследовать неметаллические включения, присутствующие на микрошлифах, с использованием методов электронной микроскопии и энергодисперсионного (EDS) анализа.

По химическому составу все образовавшиеся в стали 11ЮА НВ можно разделить на две группы – это включения оксидно-сульфидные сложного химического состава – неметаллические включения сульфид-окисел ($Fe - O - Al - Mg - Ca - S$), имеющие в своем составе оксидную и сульфидную составляющие, и включения по типу герцинита. На долю включений сложного химического состава приходится более 80 % всех НВ в стали.

EDS анализ неметаллических включений типа сульфид-окисел в режиме картирования показал, что оксидная основа включения представлена композицией на основе Al, Mg и O - алюмомагниевого шпинелью или более сложными композициями на основе $MgO - Al_2O_3$ с возможной определенной долей CaO. Сульфидная составляющая (по краям включения) представлена сульфидами кальция – CaS.

Деформируемость двухфазных НВ при обработке стали давлением, в частности при прокатке стали, определяется следующими факторами, такими как температура их плавления или размягчения фаз включений, температурой и степенью деформации при прокатке, соотношением физико-механических свойств фаз НВ и металлической матрицей и т.д. [6]. В процессе пластического деформирования включения такого типа образуют «хвосты» или не деформируются (рисунок 2).

Неоднородная деформируемость оксисульфидных включений связана с различным уровнем пластичности составляющих фаз при различных температурах пластической деформации: пластичная сульфидная фаза - CaS деформируется совместно с матрицей, сохраняя стержневую пространственную форму, полученную в результате горячей деформации, а включение оксидной фазы не изменяет своей формы. Сульфидная фаза хорошо деформируется, вытягиваясь в направлении деформации, образует пологий склон от середины к краю включения (рисунок 2).

Особый интерес представляло изучение коррозионной активности включений типа сульфид-окисел. Для выявления коррозионно-активных неметаллических включений (КАНВ) использовали непродолжительное травление в водном растворе азотной кислоты по ГОСТ 11125. Температура травления составила 20-30°C. Реактивы наносили на поверхность шлифа ватным тампоном (ГОСТ 6032-2003).

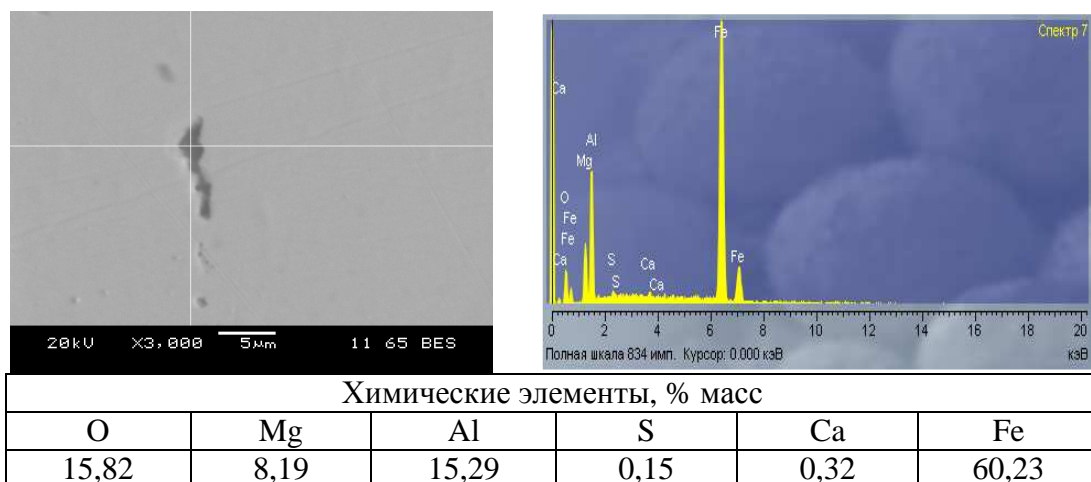
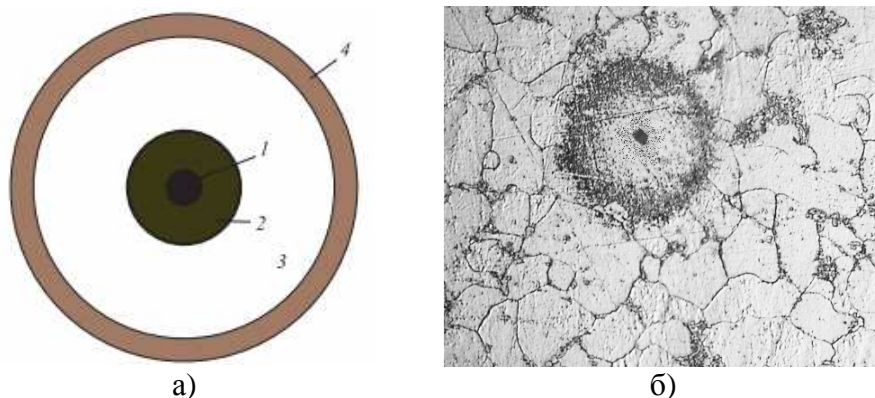


Рис. 2. Неметаллическое включение (сульфид-окисел) сложного химического состава (Fe-O-Al-Mg-Ca-S) и спектральный анализ неметаллического включения

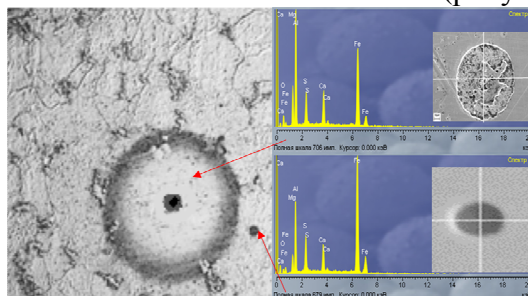
Механизм активации КАНВ подразумевает их взаимодействие с водой с последующим образованием продуктов реакции – гидратов [7]. Кальций, входящий в состав НВ, зачастую, гидратирует. Объем включения при этом увеличивается и создается давление на металлическую матрицу.

На рисунке 3,а представлена схема очага коррозионно-активного неметаллического включения с обозначением его элементов, где «темная зона» отвечает растягивающим напряжениям в металле вокруг КАНВ. Граница очага КАНВ (ореол) характеризует равновесие между растягивающими напряжениями от КАНВ и сопротивлением металла этим воздействиям. Металл между «темной зоной» и границей очага КАНВ находится в сжатом состоянии и поэтому подвержен коррозии в меньшей степени, что отчетливо наблюдается на оптическом микроскопе (рисунок 3, б).



1 – КАНВ; 2 – «темная зона»; 3 – область сжатия металла; 4 – ореол КАНВ
Рис. 3. Схема очага КАНВ (а) [8], фотография КАНВ в стали 11ЮА

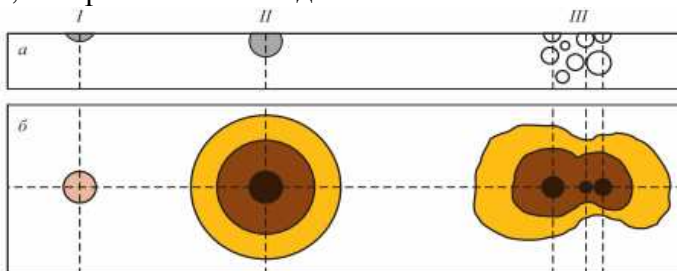
При металлографическом исследовании шлифов на предмет загрязненности коррозионно-активными включениями возникли противоречивые явления. Так, одни неметаллические включения после травления в водосодержащем растворе азотной кислоты имели характерный вид («темная зона» и ореол), другие, такого же состава при тех же условиях, не определяются визуально как КАНВ. Причиной этому может быть глубина погружения неметаллического включения в металл (рисунок 4) [8].



Спектр 2					
Химические элементы, % масс					
O	Mg	Al	S	Ca	Fe
7,86	6,01	17,94	4,98	4,85	58,36
Спектр 3					
Химические элементы, % масс					
O	Mg	Al	S	Ca	Fe
17,44	9,13	24,87	4,79	6,06	37,71

Рис. 4. Коррозионно-активное неметаллическое включение

Схема выше описанного явления представлена на рисунке 5. Если коррозионно-активное неметаллическое включение погружено в металл на незначительную глубину, то при взаимодействии с водой включение увеличится в объеме и может беспрепятственно покинуть металл. В этом случае поле напряжений вокруг КАНВ не образуется, и, соответственно, ни «темной зоны», ни ореола не наблюдается.



- I – глубина небольшая, КАНВ визуально не определяется;
- II – глубина значительная, КАНВ визуально определяется;
- III – скопление включений, КАНВ визуально определяется

Рис. 5. Схема коррозионно-активного неметаллического включения после гидратации («темная зона», ореол) в зависимости от глубины его погружения в металл: разрез шлифа (а); вид шлифа сверху на оптическом микроскопе (б) [8]

Если КАНВ погружено в металле на значительную глубину, оно также увеличивается в объеме в процессе гидратации, но вследствие отсутствия возможности покинуть металл будет создавать растягивающие напряжения на окружающую матрицу и на шлифе проявится характерный вид КАНВ.

Стоит отметить, что в стали наблюдается незначительное количество НВ дающих коррозионную активность, то есть образующих вокруг себя ореол, также по сечению прокатного металла отсутствуют скопления КАНВ.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Установлено, что в целом загрязненность листопрокатной стали 11ЮА неметаллическими включениями находится на приемлемом уровне. В большинстве случаев НВ не превышают 3,0 балла согласно ГОСТ 1778-70. В отдельных случаях отмечаются включения 3,5-5,0 балла, сосредоточенные в центральной части листа.

2. Установлено, что в стали 11ЮА согласно ГОСТ 1778-70 сформировались следующие типы включений:

- пластически не деформированные включения, имеющие точечный характер расположения. Загрязненность стали такого рода включениями редко превышала 3,0 балла;

- недеформированные включения, хрупко разрушившиеся в результате прокатки. Такие НВ имеют строчечную ориентацию в направлении прокатки. Образцы металла с рассматриваемыми НВ демонстрируют наивысший балл загрязненности (4-5 балл);

- деформированные включения. НВ мелкие и имеют форму эллипсоида, концы включений острые иногда расщепленные. Загрязненность металлической матрицы данными включениями не превышала 3,0 балла.

3. При проведении энергодисперсионного анализа установлено, что все образовавшиеся в стали 11ЮА НВ можно разделить на две группы – это включения оксидно-сульфидные сложного химического состава и включения по типу герцинита. На долю включений сложного химического состава приходится более 80 % всех НВ в стали, и они демонстрируют различную деформируемость.

4. Установлено наличие в прокатном металле коррозионно-активных неметаллических включений. Показано, что по составу такие включения относятся к двухфазным сложным неметаллическим включениям на основе алюмомагниево-шпинели. Доказано, что данные включения в зависимости от глубины залегания в металлической матрице по-разному проявляют свою коррозионную активность.

Список литературы

1. Formation of MgO Al₂O₃ inclusions in high strength alloyed structural steel refined by CaO – SiO₂ – Al₂O₃ – MgO slag / M. Jiang and other. ISI International, 2008. – V. 48. – P. 885-890.
2. Nightingale S.A. Kinetics of Spinel Formation and Growth During Dissolution of MgO in CaO – Al₂O₃ – SiO₂ Slag / S.A. Nightingale, B.J. Monaghan. Met. Mater. Trans. B, 2008. – V. 39 B. – P. 643-648.

3. Seo C. Modification and minimization of spinel (AbO_sxMgO) inclusion formed in Ti-added steel melts / C. Seo, S. Kim. *Met. Mater. Trans. B*, 2010. – V. 41 B. – P. 790-797.
4. Park J.H. Formation Mechanism of Spinel-Type Inclusions in High-Alloyed Stainless Steel Melts / J.H. Park. *Met. Mater. Trans. B*, 2007. – V. 38 B. – P.657-663.
5. Jo S. Thermodynamics on the Formation of Spinel (MgO AfOs) Inclusion in Liquid Iron Containing Chromium / S. Jo, B. Song, S. Kim. *Met. Mater. Trans. B*, 2002. – V. 33 B. – P. 703-709.
6. Парусов Э.В. О поведении неметаллических включений на разных стадиях деформации при производстве высокопрочной проволоки / Э.В. Парусов и др. // Проблемы трибологии (Problems of Tribology). – 2017. – №3. – С. 6-15.
7. Зайцев А.И. Коррозионно-активные неметаллические включения в углеродистых и низколегированных сталях / А.И. Зайцев и др. // Сб. тр. научно-практич. семинара. – М.: Metallurgizdat, 2005. – С. 37-51.
8. Котельников Г.И. Модель распределения растягивающих и сжимающих напряжений в металле вокруг кальций содержащих неметаллических включений в водных средах / Г.И. котельников и др. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2014. – № 3. – С. 10-16.

References

1. Formation of MgO Al₂O₃ inclusions in high strength alloyed structural steel refined by CaO – SiO₂ – Al₂O₃ – MgO slag / M. Jiang and other. *ISIJ International*, 2008. – V. 48. – P. 885-890.
2. Nightingale S.A. Kinetics of Spinel Formation and Growth During Dissolution of MgO in CaO – Al₂O₃ – SiO₂ Slag / S.A. Nightingale, B.J. Monaghan. *Met. Mater. Trans. B*, 2008. – V. 39 B. – P. 643-648.
3. Seo C. Modification and minimization of spinel (AbO_sxMgO) inclusion formed in Ti-added steel melts / C. Seo, S. Kim. *Met. Mater. Trans. B*, 2010. – V. 41 B. – P. 790-797.
4. Park J.H. Formation Mechanism of Spinel-Type Inclusions in High-Alloyed Stainless Steel Melts / J.H. Park. *Met. Mater. Trans. B*, 2007. – V. 38 B. – P.657-663.
5. Jo S. Thermodynamics on the Formation of Spinel (MgO AfOs) Inclusion in Liquid Iron Containing Chromium / S. Jo, B. Song, S. Kim. *Met. Mater. Trans. B*, 2002. – V. 33 B. – P. 703-709.
6. Parusov E.V. On the behavior of non-metallic inclusions at different stages of deformation in the production of high-strength wire / E.V. Parusov et al. // Problems of Tribology. – 2017. – No. 3. – P. 6-15.
7. Zaitsev A.I. Corrosive-active nonmetallic inclusions in carbon and low-alloy steels / A.I. Zaitsev and others // Sat. tr. scientific and practical seminar. – М.: Metallurgizdat, 2005. – P. 37-51.

8. Kotelnikov G.I. Model of distribution of tensile and compressive stresses in metal around calcium containing nonmetallic inclusions in water environments / G.I. Kotelnikov et al. // Proceedings of higher educational institutions. Ferrous metallurgy. – 2014. – No. 3. – P. 10-16.

<p>Клецова Ольга Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры машиностроения, материаловедения и автомобильного транспорта, Орский гуманитарно-технологический институт (филиал) Оренбургского государственного университета, Орск, Российская Федерация, yakunchik56@mail.ru</p>	<p>Kletsova Olga Aleksandrovna – candidate of technical sciences, associate professor of the Department of Mechanical Engineering, Materials Science and Automobile Transport, Orsk Humanitarian and Technological Institute (branch) of Orenburg State University, Orsk, Russian Federation, yakunchik56@mail.ru</p>
<p>Грызунов Владимир Иванович – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры машиностроения, материаловедения и автомобильного транспорта, Орский гуманитарно-технологический институт (филиал) Оренбургского государственного университета, Орск, Российская Федерация, GryzunovVI@og-ti.ru</p>	<p>Gryzunov Vladimir Ivanovich – doctor of chemistry, professor, professor of the Department of Mechanical Engineering, Materials Science and Automobile Transport, Orsk Humanitarian and Technological Institute (branch) of Orenburg State University, Orsk, Russian Federation, GryzunovVI@og-ti.ru</p>
<p>Сергиенко Светлана Николаевна - кандидат технических наук, доцент кафедры машиностроения, материаловедения и автомобильного транспорта, Орский гуманитарно-технологический институт (филиал) Оренбургского государственного университета, Орск, Российская Федерация, sergienkoorsksw@mail.ru</p>	<p>Sergienko Svetlana Nikolaevna – candidate of technical sciences, associate professor of the Department of Mechanical Engineering, Materials Science and Automobile Transport, Orsk Humanitarian and Technological Institute (branch) of Orenburg State University, Orsk, Russian Federation, sergienkoorsksw@mail.ru</p>
<p>Фирсова Надежда Вячеславовна - кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры машиностроения, материаловедения и автомобильного транспорта, Орский гуманитарно-технологический институт (филиал) Оренбургского государственного университета, Орск, Российская Федерация, d33d1@yandex.ru</p>	<p>Firsova Nadezhda Vyacheslavovna – candidate of technical sciences, associate professor, associate professor of the Department of Mechanical Engineering, Materials Science and Automobile Transport, Orsk Humanitarian and Technological Institute (branch) of Orenburg State University, Orsk, Russian Federation, d33d1@yandex.ru</p>
<p>Иванюк Максим Викторович – генеральный директор, Акционерное общество «Механический завод», Орск, Российская Федерация, office@mz-orск.ru</p>	<p>Ivanyuk Maxim Viktorovich – General Director of JSC Mechanical Plant, Orsk, Russian Federation, office@mz-orск.ru</p>
<p>Щеголев Андрей Владиславович - генеральный директор, Общество с ограниченной ответственностью «Производственная компания «Пром-Актив», Орск, Российская Федерация</p>	<p>Shchegolev Andrey Vladislavovich – General Director, Limited Liability Company Production Company Prom-Aktiv, Orsk, Russian Federation,</p>

Received 25.11.2020