

МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ЛИКВАЦИОННОЙ ПОЛОСЫ ЛИСТОВОГО ПРОКАТА

А. А. КАЗАКОВ, Л. С. ЧИГИНЦЕВ, Е. И. КАЗАКОВА, С. В. РЯБОШУК, С. И. МАРКОВ*

Разработана методика количественной оценки развития ликвационной полосы в листовом прокате с помощью коэффициента микроструктурной неоднородности (КМН). Выполнены термодинамические расчеты процессов формирования химической неоднородности при затвердевании и полиморфных превращениях стали. Проведены микрорентгеноспектральные исследования ликвационной полосы и сделан расчет коэффициентов зональной ликвации примесей и легирующих элементов в непрерывнолитом слябе и горячекатаном листе.

Ключевые слова: ликвация, листовой прокат, микротвердость, микроструктурная неоднородность, легирующие и примесные элементы, затвердевание, полиморфные превращения, термодинамическое моделирование.

Большинство известных стандартов оценки качества проката предусматривают исследование образцов, отобранных от четверти толщины листа, не принимая во внимание его центральную зону. Однако именно в этой зоне, как правило, содержатся грубые следы зональной ликвации, которые невозможно устранить при прокатке и которые оказывают негативное влияние на механические и коррозионные свойства стали [1]. Например, экспериментально доказано, что центральная сегрегационная зона в листовом прокате из стали X70 склонна к сульфидно-коррозионному растрескиванию под напряжением (СКРН) и может обуславливать общую низкую стойкость к СКРН у листового металла и сварных соединений [2].

Известны две методики оценки ликвационной полосы, которые используются в современной металлургической практике. По методике Dillinger выполняется визуальная оценка всей толщины листа, включая центральную зону. Назначение одного из шести классов, согласно этой методике, производится визуальным изучением макротемплетов после глубокого травления. Методика Dillinger не предусматривает какой-либо детальной оценки структуры собственно ликвационной полосы при ее изучении на травленном шлифе в оптическом микроскопе, поэтому не учитывает размера и количества полос, а также неметаллические включения, декорирующие эти полосы. Вместе с тем, как известно, именно эти параметры ликвационной полосы являются решаю-

щими при формировании механических и коррозионных свойств металла в целом [3]. По методике GB/T 13298 класс структуры горячекатаного листа назначают, исходя из исследования его центральной зоны при увеличении $\times 200$. Дополнительно структуру увеличивают в 500 раз, для того чтобы достоверно оценить неметаллические включения, декорирующие полосу. Такие включения либо широкая одиночная полоса являются основанием для назначения дополнительных штрафных 0,5 класса. Класс 1 присваивается структуре со слабо различимыми прерывистыми полосами, класс 2 — если таких полос не более трех; класс 3 — при более трех полосах; класс 4 — при более трех полосах, когда они равномерно распределены, близко располагаясь друг к другу.

По данным методикам назначение балла (класса) производится при визуальной оценке; в том числе невооруженным глазом, поэтому такие оценки ликвационной полосы неточны и субъективны. Более того, стандартные шкалы не в полной мере отражают сегрегацию элементов в стали, так как ее микроструктурное проявление может быть неявным или совсем отсутствовать.

Целью настоящей работы является разработка объективной количественной методики оценки ликвационной полосы в листовом прокате трубных сталей.

Известно, что центральная область листа, наследованная от центральной химической неоднородности сляба, образованной в результате зональной ликвации, обогащена легирующими и примесными элементами [4]. Поэтому можно ожидать, что, в отличие от металла, например на четверти толщины листа с ферритно-бейнитной структурой, значительные сегрегации этих элементов в зоне ликвационной полосы будут причиной образования продуктов промежуточно-

* А. А. Казаков, Л. С. Чигинцев, Е. И. Казакова, С. В. Рябошук, Санкт-Петербургский государственный политехнический университет; С. И. Марков, ФГУП «ЦНИИТМАШ», Россия; kazakov@thixomet.ru

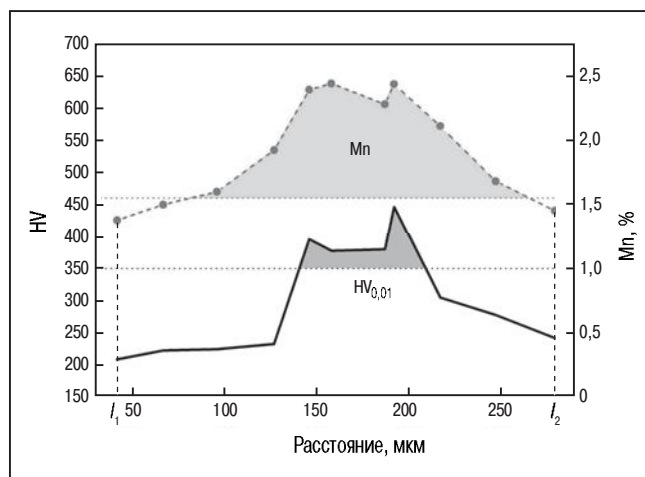


Рис. 1. Распределение микротвердости и содержания марганца поперек ликвационной полосы

го распада аустенита, включая мартенсит. В таком случае характер кривой микротвердости, измеренной поперек линии прокатки в зоне ликвационной полосы, может служить мерой химической и структурной неоднородности стали, а значит, и мерой развития собственно ликвационной полосы (рис. 1).

Оценку ликвационной полосы выполняли по локальному удельному превышению микротвердости с помощью коэффициента микроструктурной неоднородности (КМН). Коэффициент микроструктурной неоднородности вычисляется как отношение площади участка под графиком микротвердости поперек ликвационной полосы на участке кривой от l_1 до l_2 , где микротвердость превышает $350 HV_{0,01}$ (см. рис. 1) к длине этого участка. Другими словами, оценку центральной зоны листа с помощью КМН проводили по выражению:

$$КМН = \frac{\int_{l_1}^{l_2} fHV(l) dl}{l_2 - l_1}, \text{ где } fHV(l) \geq 350 HV_{0,01}.$$

Полученный результат нормировали от единицы. Если все измеренные значения микротвердости оказывались ниже заданного предельного значения ($350 HV_{0,01}$), то параметру КМН присваивали ноль.

Для того чтобы оценить микротвердость отдельной локальной структурной области, исключив попадание отпечатка на границы смежных областей,

измерение микротвердости проводили на травленных шлифах при минимальной нагрузке на индентор (10 г). Измерения проводили с переменным шагом, оценивая микротвердость последовательно всех локальных структурных областей, расположенных на линии измерений, перпендикулярной ликвационной полосе.

Чтобы оценить, насколько адекватно разработанный параметр характеризует сегрегацию легирующих и примесных элементов в стали, рассчитывали удельные локальные превышения концентраций Mn, Si, Cu, S и P, найденные с помощью микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). Эти исследования проводили в непосредственной близости от отпечатка, но все еще в той структурной области, в которой измерили микротвердость. Локальные превышения концентраций рассчитывали относительно средних концентраций элементов в стали, известных из сертификата качества горячекатаного листа или из химического состава металла в ковшовой пробе. Как и в случае обработки результатов измерений микротвердости, вычисленную площадь под кривой, превышающую средние значения концентраций, делили на измеренную длину отрезка, вдоль которого проведены все измерения, а полученные значения нормировали от 1. Этот параметр, характеризующий сегрегацию легирующих и примесных элементов в стали, назвали коэффициентом удельной сегрегации (КУС). Было найдено уравнение множественной регрессии, связывающее микроструктурную неоднородность, оцененную с помощью КМН, с сегрегацией основных легирующих элементов и примесей в стали, оцененной КУС:

$$КМН = 0,4 \cdot КУС_{Si} + 0,8 \cdot КУС_{Mn} - 0,4 \cdot КУС_{Cu} + 0,2 \cdot КУС_S - 0,2 \cdot КУС_P; R = 0,8.$$

Высокое значение коэффициента корреляции доказывает, что предложенная методика оценки коэффициента микроструктурной неоднородности является однозначной характеристикой степени сегрегации легирующих и примесных элементов в стали и может быть использована для оценки развития ликвационной полосы в горячекатанном прокате трубных марок сталей.

Таблица 1.

Расчетные коэффициенты первичной сегрегации примесных и легирующих компонентов в δ -феррите ($C_{\text{жкон}}/C_{\text{жнач}}$) и аустените ($C_{\text{жкон}}/C_{\text{жнач}}$)

Затвердевающая фаза	Расчетные коэффициенты первичной сегрегации примесных и легирующих элементов								
	V	Cu	Mn	Si	Ti	Nb	P	C	S
δ -феррит	1,13	1,16	1,22	1,29	1,73	1,87	1,91	2,15	2,84
аустенит	1,13	1,08	1,12	1,17	0,26	1,35	1,50	1,47	1,88

Для дальнейшей интерпретации полученных результатов МРСА ликвационной полосы были проведены термодинамические расчеты перераспределения легирующих и примесных элементов при затвердевании стали и последующих полиморфных превращениях при ее охлаждении. Расчеты выполнены с использованием коммерческого программного обеспечения FactSage, предназначенного для расчетов равновесия и моделирования фазообразования в многокомпонентных системах. Использовали базы термодинамических данных Scientific Group Thermodata Europe (SGTE), адекватно описывающие не только затвердевание, но и твердофазные превращения, протекающие в стальных растворах. Активности компонентов стального расплава или раствора учитывали в рамках полинома Редлих—Кистер—Магуану [5]. Для оценки химической неоднородности при затвердевании стали использовали программный модуль Fact Sage, позволяющий рассчитывать неравновесную кристаллизацию по Гулливеру—Шейлу [6]. Расчеты выполнены для всех основных легирующих и примесных элементов исследуемых сталей, %: [C] = 0,063–0,096; [Mn] = 1,56–1,70; [Si] = 0,20–0,32; [V] = 0,036–0,061; [Ti] = 0,011–0,023; [Nb] = 0,025–0,044; [Mo] = 0,002–0,084; [N] = 0,005–0,007. Результаты расчетов представлены в виде коэффициентов первичной сегрегации, численно равных отношению концентрации исследуемого элемента в твердой фазе в конце и в начале затвердевания δ -феррита и аустенита (табл. 1).

Исходя из полученных данных, можно судить о сегрегации изученных элементов, перераспределяющихся между осями дендритов и межосными участками при формировании первичной литой структуры.

Кристаллизация стали начинается с образования δ -феррита. Процесс затвердевания сопровождается перераспределением элементов между жидкой и твердой частями дендритных ячеек. Наиболее значительно ликвируют сера, углерод, фосфор, ниобий и титан. Ванадий, марганец и кремний ликвируют незначительно. В конце затвердевания оставшаяся жидкость (3–5 %) взаимодействует в ходе перитектической реакции с δ -ферритом с образованием аустенита. Именно перитектическая реакция нарушает сложившуюся к концу затвердевания картину первичной сегрегации, поэтому интерпретация характера взаимного расположения первичной зеренной структуры на фоне дендритной структуры для трубных сталей не является однозначной.

Далее рассмотрим особенности дальнейшего перераспределения легирующих и примесных элементов при полиморфных превращениях, протекающих при охлаждении твердой стали (рис. 2–5). При тем-

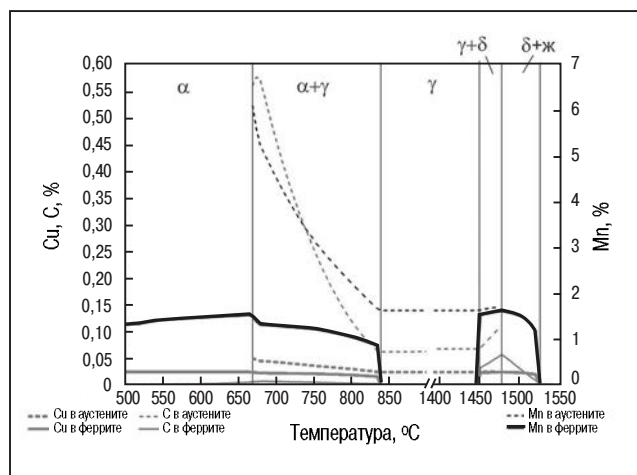


Рис. 2. Перераспределение меди, марганца и углерода при затвердевании и полиморфных превращениях стали (обогащение аустенита при его распаде)

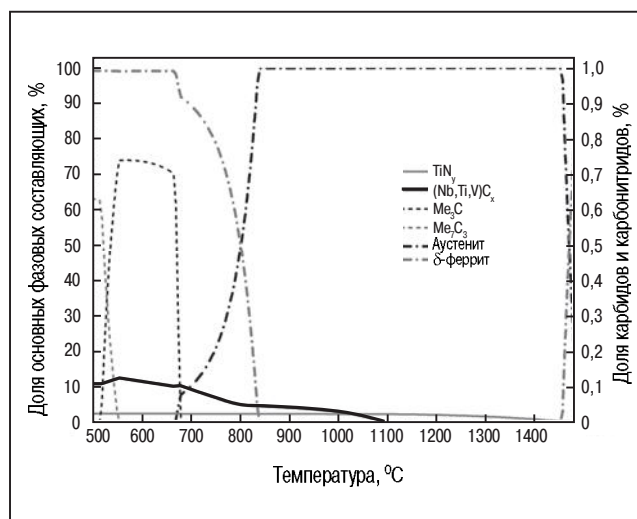


Рис. 3. Процессы фазообразования при затвердевании и охлаждении твердой стали

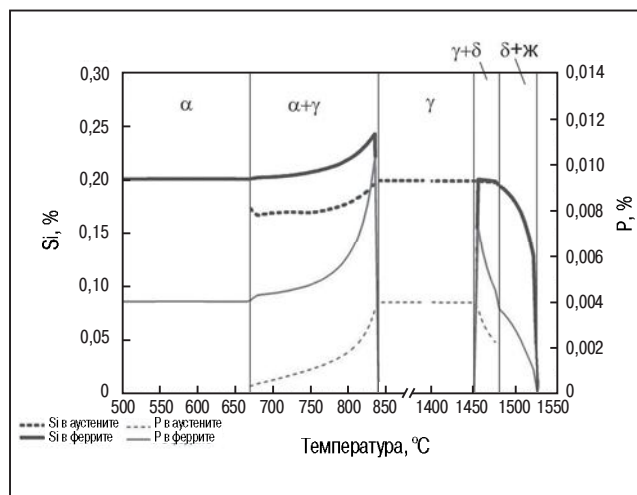


Рис. 4. Перераспределение кремния и фосфора при затвердевании и полиморфных превращениях стали (обеднение аустенита при его распаде)

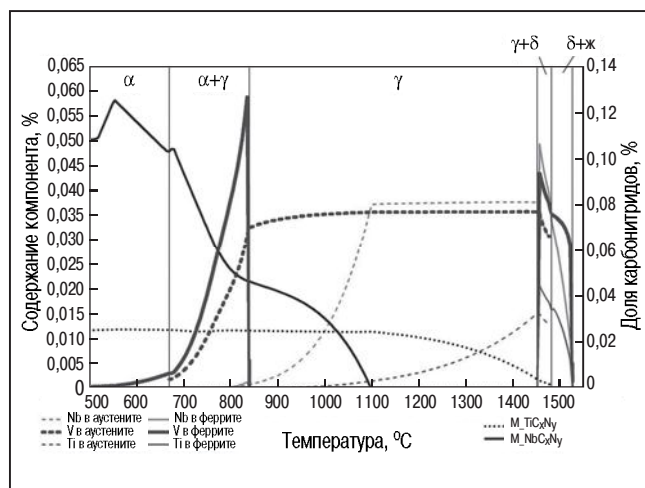


Рис. 5. Перераспределение карбонитридообразующих элементов в стали при ее затвердевании и полиморфных превращениях

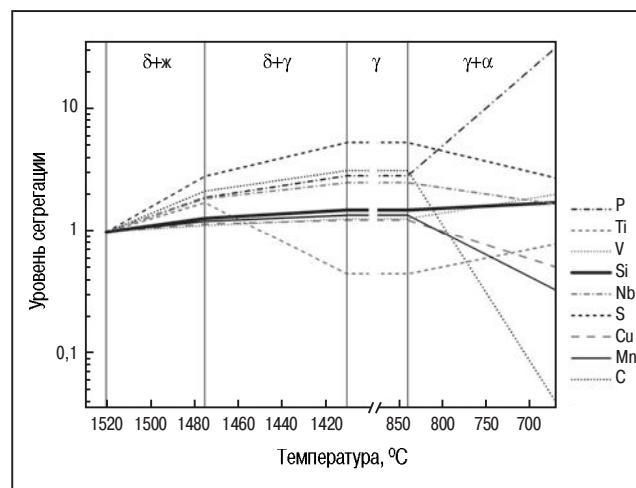


Рис. 6. Накопительная сегрегация легирующих и примесных элементов при затвердевании и полиморфных превращениях стали

пературе 840 °С из аустенита начинает выделяться α-феррит, а при 670 °С распад аустенита завершается. В конце распада аустенита формируется цементитная фаза (Fe,Mn)₃C с содержанием марганца 15–30 %, при дальнейшем охлаждении формируются карбиды типа Me₇C₃ с содержанием марганца до 50 % (см. рис. 3).

Поведение элементов при полиморфных превращениях определяется их растворимостью в аустените и α-феррите, а также протекающими на фоне этих полиморфных превращений процессами карбонитридообразования (см. рис. 2, 4).

Элементы, растворимость которых в аустените больше, чем в феррите (Mn, C, Cu), при γ→α-превращении отторгаются в аустенит, таким образом изменяя химическую неоднородность, уже сформированную в затвердевшей стали (см. рис. 2). Впоследствии области, насыщенные углеродом и марганцем, распадаются с образованием перлитных и бейнитных колоний, формируя при прокатке стали ее микроструктурную полосчатость.

Кремний и фосфор, наоборот, в феррите растворяются лучше, чем в аустените, поэтому при распаде аустенита концентрируются в ферритных областях (см. рис. 4). Таким образом, локальные области с повышенной концентрацией марганца должны быть обеднены по кремнию и фосфору.

Титан и ниобий до распада аустенита участвуют в образовании карбонитридов, содержание этих

элементов в аустените и феррите в двухфазной области незначительно (см. рис. 5). При температурах γ→α-превращения повышается химическая активность ванадия, содержание которого во включениях карбонитридов ниобия увеличивается.

В табл. 2 представлены расчетные коэффициенты вторичной сегрегации элементов, формирующейся при полиморфных превращениях. Эти коэффициенты были рассчитаны непосредственно перед полным распадом аустенита как отношение растворимости элемента в аустените к его растворимости в феррите.

Последовательная накопительная сегрегация элементов при кристаллизации, затвердевании и охлаждении твердой стали с учетом ее полиморфизма представлена на рис. 6. Чем больше отклонение от единицы, тем выше сегрегация примеси в соответствующих элементах структуры (дендрит, аустенитное зерно, соседние области полосчатой структуры).

Для обоснования предельных значений развития ликвационной полосы и прогнозирования качества и работоспособности стали в целом необходимо учитывать образование неоднородности на всех этапах ее формирования при дендритной и зональной ликвации, а также при полиморфных превращениях в твердой стали. Таким образом, необходимо оценить все механизмы формирования химической и связанной с ней структурной неоднородности по ходу сквозного технологического передела: от вы-

Таблица 2.
Расчетные коэффициенты вторичной сегрегации примесных и легирующих компонентов (C_γ/C_α)

P	Ti	V	Si	Nb	S	Cu	Mn	C
0,09	0,57	0,63	0,87	1,5	1,94	2,05	4,09	84,63

Таблица 3.
Степень зональной ликвации (C_{max}/C_{min})

S	P	Nb	Ti	Si	Mn	Cu
2–19	2–5	2–3	1,5–8	1–3	1–1,5	1–2

Таблица 4.
Коэффициенты первичной сегрегации примесных и легирующих элементов трубной стали

Cu	Mn	Si	P	Ti	S	Nb
1,00	1,14	1,17	1,51	1,87	2,19	6,18

плавки и разливки до получения готового листового проката.

Зональная ликвация. Степень зональной ликвации определяется совокупностью нескольких факторов, среди которых — состав стали и ее металлургическая предыстория, собственно дендритная и зональная ликвации при кристаллизации и затвердевании стали, обусловленные теплофизическими и гидродинамическими условиями формирования сляба и другие.

В табл. 3 приведены значения степени зональной ликвации химических элементов, оцененной экспериментально как отношение концентрации примесей и легирующих элементов, найденных в центральной зоне штрипса и на половине его толщины. Результаты получены изучением металла пяти разных производителей штрипса.

Эти экспериментальные данные соответствуют расчетным коэффициентам первичной сегрегации, полученным термодинамическим моделированием. В связи с этим можно заключить, что дендритная ликвация, особенности которой адекватно описываются уравнением Гуливера—Шейла, определяет глубину развития зональной ликвации.

Дендритная ликвация. В процессе кристаллизации размеры дендритов в слябе могут достигать нескольких сантиметров, но чем ниже дисперсность дендритной структуры, тем меньше последующая неоднородность по сечению заготовки. Дендритная неоднородность, заложенная в литом металле, наряду с вторичной сегрегацией при распаде аустенита, определяет формирование микроструктурной полосчатости при прокатке.

Методами микрорентгеноспектрального анализа образцов, вырезанных из сляба, определяли содержание основных легирующих и примесных элементов в междендритном пространстве и в осях дендритов. Первичную сегрегацию этих элементов рассчитывали как отношение концентрации элемента в междендритном пространстве и в первичной оси (табл. 4).

Концентрация элементов в этих точках менялась под воздействием не только первичной, но и вторичной сегрегации при полиморфных превращениях стали, но поскольку скорость охлаждения сляба была достаточно высокой, то решающее значение на итоговую сегрегацию в этих точках, видимо, оказывает неоднородность, формирующаяся при затверде-

Таблица 5.
Экспериментальные коэффициенты сегрегации примесных и легирующих компонентов трубной стали в аустените ($C_{\text{тело зерна}} / C_{\text{граница зерна}}$)

Mn	Si	Cu	P	Nb	S	Ti
1,0	2,3	3,0	3,5	7,0	7,2	12,0

вании, то есть первичная сегрегация. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, полученными при термодинамическом моделировании.

Химическая неоднородность в рамках литого зерна. Из анализа микроструктуры следует, что границы зерен — это ферритная сетка, а структура тела зерна — видманштеттов феррит. Наличие видманштеттова феррита свидетельствует о высоких скоростях охлаждения, при которых произошел распад аустенита. В результате перераспределение элементов в теле зерна при полиморфном превращении в соответствии с их меняющейся растворимостью в сосуществующих структурных составляющих было диффузионно заторможено. Сегрегации марганца обнаружено не было, остальные элементы с границ переместились в тело зерна (табл. 5).

Процессы, происходящие при прокатке. Структурная неоднородность, наблюдаемая в осевой зоне листового проката, прежде всего связана с металлургической наследственностью, рассмотренной выше. Неоднородность, сформированная при зональной, дендритной и внутризеренной ликвации углерода и других легирующих и примесных элементов, наблюдается и после нагрева под прокатку. Процессы, происходящие при термомеханической обработке, оказывают существенное влияние на распределение элементов при полиморфных превращениях. При практически одинаковом содержании Mn и Si по высоте сляба, сечению дендрита и сечению зерна в готовом прокате при отсутствии ускоренного охлаждения наблюдается значительная сегрегация этих элементов. Это связано с тем, что при выделении феррита на завершающей стадии прокатки в интервале температур двухфазной области происходит достаточно полное перераспределение этих элементов при распаде аустенита (см. рис. 3, 5).

Распад аустенита происходит с зарождения зерен феррита на его границах. Дальнейший рост феррита сопровождается оттеснением углерода и марганца в глубь тела аустенитных зерен из-за повышенной растворимости этих элементов в аустените (см. рис. 3). Поэтому поведение кривых распределения марганца и микротвердости по толщине листового проката практически совпадает (см. рис. 1). Напротив, кремний и фосфор устремляются в формирующиеся ферритные зерна (см. рис. 5).

Таким образом, структурная неоднородность, сформированная в литой заготовке, продолжает развиваться и в процессе горячей прокатки.

Выводы

1. Ликвационная полоса, наследуемая от зональной ликвации, эволюционирует по ходу передела и остается в готовом прокате, снижая его потребительские свойства. Известные из мировой практики методики оценки ликвационной полосы используют визуальные методы сравнения со стандартными шкалами, поэтому не могут дать объективной оценки ее развития. Стандартные шкалы не в полной мере отражают сегрегацию элементов в стали, так как ее микроструктурное проявление может быть неявным или совсем отсутствовать.

2. Разработана методика количественной оценки развития ликвационной полосы в листовом прокате с помощью коэффициента микроструктурной неоднородности (КМН). Методика основана на построении и последующей обработке кривой распределения микротвердости, измеренной поперек полосы. Показано, что коэффициент микроструктурной неоднородности является однозначной характеристикой сегрегации всех основных легирующих и примесных элементов стали, поэтому может служить объективной количественной характеристикой развития ликвационной полосы. Для того чтобы различать стали с одинаковой удельной площадью пиков микротвердости, но разным характером распределения с этих пиков поперек ликвационной полосы, следует продолжить уточнение метода расчета КМН. Вопрос предельного значения микротвердости также требует дальнейшего обоснования.

3. Выполнены термодинамические расчеты процессов формирования химической неоднородности при затвердевании и полиморфных превращениях стали. Результаты расчетов использованы для интерпретации экспериментальных данных, а также объяснения закономерностей формирования и последующей эволюции структурной и химической неоднородности в реальных заготовках.

В частности, в слэбе не обнаружено сегрегации марганца, тогда как в горячекатаном листе марганец является ключевым в формировании микроструктурной полосчатости и ликвационной полосы. Данная закономерность находится в полном соответствии с результатами перераспределения элементов при распаде аустенита, следующими из термодинамических расчетов.

4. Проведены микрорентгеноспектральные исследования ликвационной полосы и выполнен расчет коэффициентов зональной ликвации примесей и легирующих элементов в непрерывнолитом слэбе и горячекатаном листе. На основе результатов термодинамического моделирования дана интерпретация полученных экспериментальных результатов, в том числе эволюции сегрегации по ходу передела. CM

Библиографический список

1. Худяков М. А., Муфтахов М. Х., Бердин В. К., Закирничная М. М. Влияние ликвационной полосы на распределение напряжений в стенке трубы // Нефтегазовое дело. 2006.

2. Omweg G. M., Frankel G. S., Bruce W. A., Ramirez J. E., Koch G. Effect of Welding Parameters and H₂S Partial Pressure on the Susceptibility of Welded HSLA Steels to Sulfide Stress Cracking // Welding journal. June 2003.

3. Sojka J., Hyspecka L. Role of the microstructure in hydrogen induced cracking of carbon-manganese steels. 2005.

4. Hilenbrand H.-G., Graf M., Calwa C. Development and production of high strength pipeline steels // Сб. тр. конф. Niobium 2001.

5. Hack K. Thermodynamics at work // The Institute of Materials, 1996. — 227 p.

6. Merton C. Flemings. Solidification processing // New York: McGraw-Hill Book Company, 1974. — 424 p.