

Kvantitativna karakterizacija manganovih sulfida u S355 čeliku s osvrtom na brzinu očvršćavanja

Aida Mahmutović

Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale, Zenica, BiH

Izvod

Za metaluršku praksu proizvodnje čelika od posebnog interesa je odnos preraspodele rastvorenih elemenata i dendritno očvršćavanje praćeno mikrosegregacijama, jer ove pojave imaju značajan uticaj na konačne osobine livenih i kovanih proizvoda. U ovom radu je predstavljen proračun karakterističnih hemijskih faza na primeru konstrukcionog čelika S355 primenom računarskog programa Thermo-Calc. Također, u radu su predstavljena eksperimentalna određivanja i merenja veličine dendrita i nastalih nemetalnih uključaka primenom optičke mikroskopije i elektronske mikrosone kao i proračun lokalne brzine hlađenja na konkretnom primeru.

Ključne reči: čelik, dendritsko očvršćavanje, mikrosegregacije, sulfidne faze, Thermo-calc software.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Čelik je legura veoma kompleksnog sastava koja sadrži pored legirajućih elemenata i tzv. prateće elemente. Tokom kristalizacije čeličnih odlivaka usled neravnomernosti hemijskog sastava dolazi do pojave mikrosegregacija odnosno dendritnih segregacija, kao i formiranja nemetalnih uključaka. Ovi fenomeni su od posebnog interesa kada je reč o tankim odlivcima i većim brzinama hlađenja. Tanki odlivci zahtevaju bolji kvalitet površine odlivka i odgovarajuću raspodelu i karakter nemetalnih uključaka.

Prema industrijskim istraživanjima čelici zavisno od njihovog hemijskog sastava pokazuju različitu sklonost ka pojavi segregacija, kao i pojavi grešaka u poluproizvodima.

Dendritski rast određuje mikrostrukturu tehničkih legura i konsekvantno njihove osobine. Prema tome, od važnosti je poznavanje uslova rasta čvrste faze, a naročito procesa rasta u kašastoj zoni između likvidus i solidus temperature unutar dendritskih grana. Ovi procesi suštinski određuju naknadne fizičke i mehaničke osobine odlivka. Ovo se posebno odnosi na peritektičke čelike kod kojih usled fazne transformacije δ - γ dolazi i do promene volumena [1].

Očvršćavanje počinje pojavom δ -ferita kada se dostigne likvidus temperatura. Dostizanjem peritektične temperature izdvaja se stabilna γ -austenitna faza. Dalji proces očvršćavanja je difuziono kontrolisani rast austenita na račun primarno nastalog δ -ferita i ostatka tečne faze, slika 1.

NAUČNI RAD

UDK 669.14:621.78

Hem. Ind. 67 (2) 331–336 (2013)

doi: 10.2298/HEMIND120411075M

Mikrosegregacije nastaju kao rezultat razlike koncentracija legirajućih elementa između dendrita usled različite rastvorljivosti u tečnoj i čvrstoj fazi. Karakteristične veličine dendrita nalaze se u granicama između nekoliko mikrona do otprilike 1000 μm . Dendritski razmaci određuju geometriju mikrosegregacija i utiču na pojavu nemetalnih uključaka, kao i na njihov raspored i veličinu što ima indirektan uticaj na mehaničko-tehnološke osobine čelika.

Na slici 2 šematski je prikazan izgled dendrita čiju strukturu u osnovi opisuju primarni razmaci λ_1 i sekundarni razmaci λ_2 [3].

Finoća dendritne strukture zavisi od lokalnog vremena hlađenja, odnosno od brzine hlađenja koja se može izračunati preko izmerenih vrednosti sekundarnih dendrita prema jednačini [4]:

$$\dot{T} = -(\lambda_2 / 168)^{2,326} \quad (1)$$

Brzina hlađenja, \dot{T} , se odnosi na vreme, t_f , u kojem se jedan dendrit nalazi u dvofaznom području, koje za slučaj jednodimenzionalnog odvođenja toplote ima izraz:

$$\left| \frac{\dot{T}}{T} \right| = \left| -\frac{dT}{dt} \right| = \frac{T_{\text{liq}} - T_{\text{sol}}}{t_f} \quad (2)$$

Finoća dendrita je, pored uslova očvršćavanja na frontu očvršćavanja, određena i hemijskim sastavom čelika. Prema literaturi [5] postoji odnos između vrednosti sekundarnih dendrita, λ_2 (μm), u odnosu na brzinu hlađenja, dT/dt ($^{\circ}\text{C/s}$), i sadržaj ugljika u čeliku, C_c (mas.%).

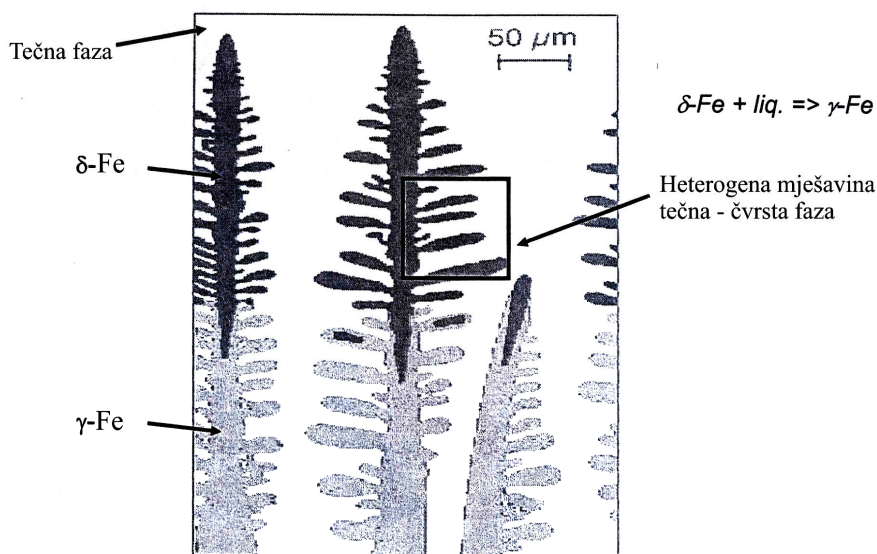
Za sadržaj ugljika u čeliku preko 0,15% važi sledeći izraz [5]:

Prepiska: Fakultet za metalurgiju i materijale, Travnička cesta 1, Zenica, BiH.

E-pošta: aida.mahmutovic@famm.uze.ba

Rad primljen: 11. april, 2012

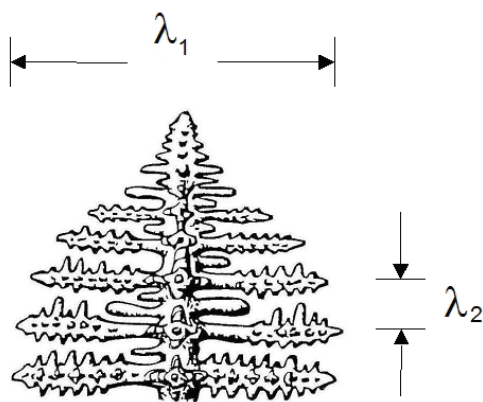
Rad prihvaćen: 5. jul, 2012



Slika 1. Šematski prikaz dendritske mikrostrukture peritektičkog čelika [2].
Figure 1. Schematic view of dendritic peritectic steel microstructure [2].

$$\lambda_2 = 143,9 \left(-\frac{dT}{dt} \right)^{-0,3616} C_c^{(0,5501-1,996C_c)} \quad (3)$$

Može se zaključiti da čim je brže hlađenje tim su manji dendritski razmaci, odnosno vrednosti veličina primarnih i sekundarnih razmaka [5,6].



Slika 2. Šematski izgled primarnih i sekundarnih dendrita.
Figure 2. Schematic view of primary and secondary dendrites.

Veliki uticaj na mehaničke osobine čelika imaju izdvojeni sulfidi. Pored nastanka i hemijskog sastava sulfida od interesa je njihov broj i veličina. Oba ova parametra su zavisna od brzine hlađenja.

Cilj rada je da se pomoću *Thermo-calc* paketa izvrši proračun karakterističnih ravnotežnih faza za čelik S355, te da se za konkretni slučaj odlivka odredi stvarni hemijski sastav uključaka i njihova veličina, kao i da se merenjima sekundarnih razmaka odredi lokalna brzina hlađenja na površini odlivka mase 12 kg dimenzija 400 mm×100 mm×40 mm.

EKSPERIMENTALNI DEO

Metode

Proračun karakterističnih hemijskih faza dat je na primeru konstrukcionog čelika S355 a uz pomoć računarskog programa *Thermo-Calc* TCFE 2000.

Eksperimentalni deo u ovom radu obuhvata ispitivanja mikrostrukturnih karakteristika peritektičkog čelika korišćenjem metalografskih ispitivanja pomoću optičkog mikroskopa i elektronske mikroskopske, sa ciljem da se uspostavi korelacija između dendritskog rasta i pojave nemetalnih uključaka za konkretnu brzinu hlađenja.

Kvantitativnom metalografijom određeni su mikrostruktura površine odlivka, veličina dendrita i uključaka. Pri tome su korišteni standardni postupci optičke mikroskopije i pripreme i standardno nagizanje poliranih proba pomoću Nitala. Za ispitivanje finoće dendritske strukture čelika korišteno je Oberhoffer sredstvo (500 cm³ H₂O + 500 cm³ etanol + 50 cm³ HCl + 30 g FeCl₃ + 1 g CuCl₂ + 0,5 g SnCl₂). Pored standardnih ispitivanja korištena je elektronska mikroskopska Camebox SX firme Camecam. Pomoću mikroskopske bilo je moguće tačno odrediti raspodelu određenih elemenata u posmatranom preseku probe preko intenziteta zračenja koji reflektuju razlike u koncentracijama elemenata i iste grafički prikazati sa promenom boja na posmatranoj površini probe.

Materijal

Ispitivani materijal je konstrukcioni čelik S355 sa 0,2% C, 0,6% Si i 1,6% Mn (mas.%), koji je dodatno modifikovan sa 0,4% Cu. Ovaj čelik je namenski proizveden legiranjem čistog Armcoisen-a u 50-kg indukcionoj peći, a potom odliven u odlivak mase 12 kg deb-

ljine 40 mm, na kojem je potom izvršena analiza mikrostrukture i nastalih uključaka.

REZULTATI I DISKUSIJA

Proračun karakterističnih hemijskih faza čelika S355 urađen je uz pomoć softverskog programa Thermo-Calc sa korištenjem baze podataka TCFE 2000. Pri tome su u proračun uključene teoretski moguće faze kao što su austenit, ferit, cementit, sulfidi, a u funkciji temperature za temperaturno područje između 400 i 1600 °C. Karakteristične faze za čelik S355, koje nastaju prilikom ravnotežnog hlađenja u navedenom temperaturnom području 400–1600 °C, proračunate su pomoću Thermo-Calc softverskog paketa, što je prikazano na slici 3. Za proračun brzine hlađenja od značaja su vrednosti likvidus i solidus temperature koje se preračunaju zavisno od kompletnog hemijskog sastava čelika. Za čelik S355 prema literaturi [7] vrednosti za likvidus i solidus temperature su: $T_{sol,\delta} = 1506$ °C, odnosno, $T_{sol,\gamma} = 1483$ °C i $T_{sol} = 1452$ °C. Ove izračunate vrednosti se podudaraju sa vrednostima temperature solidusa i likvidusa dobivenih u Thermo-Calc diagramu na slici 3.

Zbog pojava mikrosegrecija u čelicima se interdendritski izlučuju manganovi sulfidi pri visokom stepenu očvršćavanja i neznatno iznad solidus temperature. Na osnovu *Thermocalc* proračuna moguće je teoretski oceniti temperaturno područje formiranja manganovih sulfida koji nastaju pri temperaturi oko 50 °C ispod temperature likvidusa.

Treba naglasiti da se rezultati *ThermoCalc* proračuna odnose na proračun u ravnotežnom stanju, a na osnovu ukupnog hemijskog sastava čelika. S obzirom na to da parametri uticaja većih brzina hlađenja tečnog čelika ne mogu biti obuhvaćeni ovim softverskim programom, to znači da direktno preuzimanje rezultata *ThermoCalc* proračuna u slučaju tehničkih uslova nije realno.

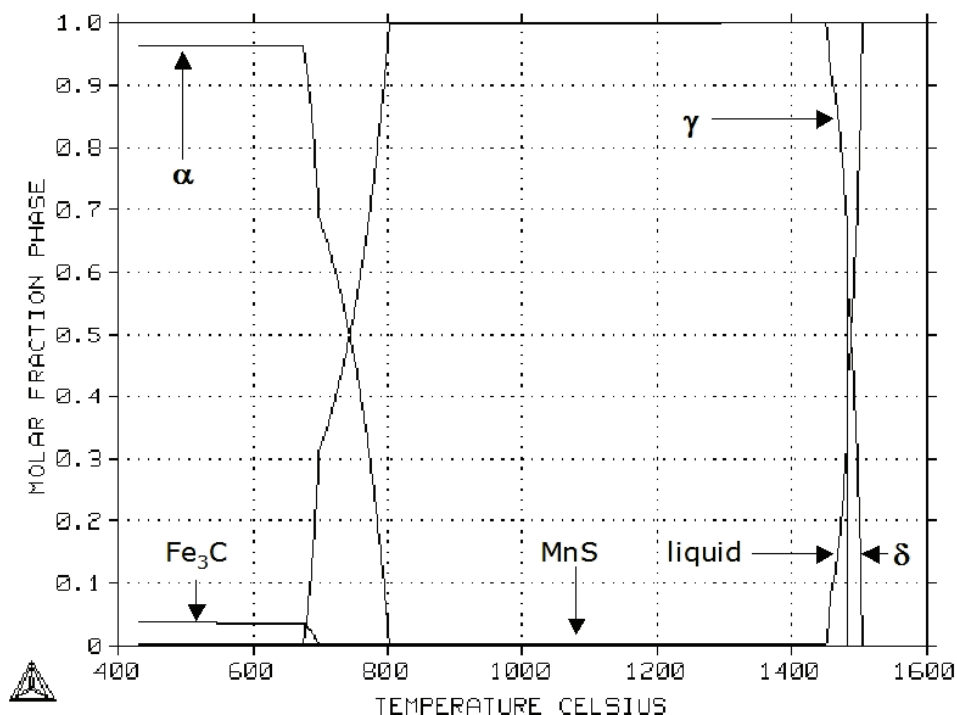
Kod ovog čelika od interesa su hemijski sastav i volumno učešće sulfidnih faza, a posebno njihovi odnosi za vreme izlučivanja u volumnom elementu u takozvanoj čvrsto-tečnoj zoni. Pri tome, stepen hemijske nehomogenosti određuje temperaturna razlika između likvidusa i solidusa na lokalnom nivou, tj. na interdendritskom nivou kao i brzina difuzije primesa u tečnom i čvrstom stanju.

Opis procesa očvršćavanja je od posebnog značaja kada se uzmu u obzir manganovi sulfidi, a iz razloga lokalnog obogaćivanja ostatka tečne faze na sumporu i manganu koji dovode do nastanka manganovih sulfida u interdendritskom području.

Ispitivanje hemijskog sastava sulfida

Za preciznije ispitivanje hemijskog sastava sulfida korištena je elektronska mikrosonda. Elektronskom mikrosondom određena su veličina, morfologija i položaj sulfida na površini izljevenog odlivka, slika 4 [8].

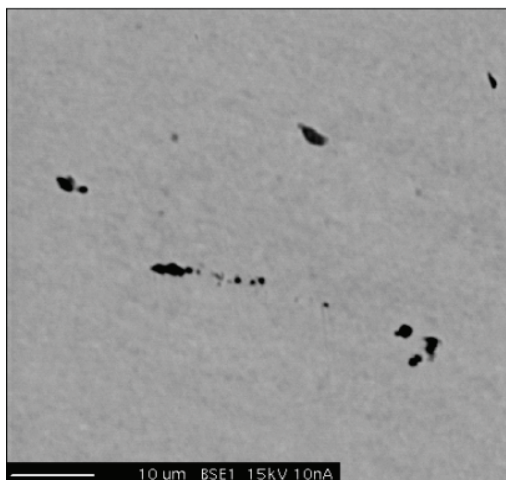
Tačnije određivanje hemijskog sastava sulfida i koncentracije pojedinih elemenata moguće je preko mapinga karakterističnih elemenata i tada se može odre-



Slika 3. Thermocalc-proračun ravnotežnih faza čelika S355.

Figure 3. Thermo-calc calculation of S355 steel phases.

diti i tip jedinjenja. Slika 5 jasno pokazuje da su formirani uključci tipa manganovih sulfida.



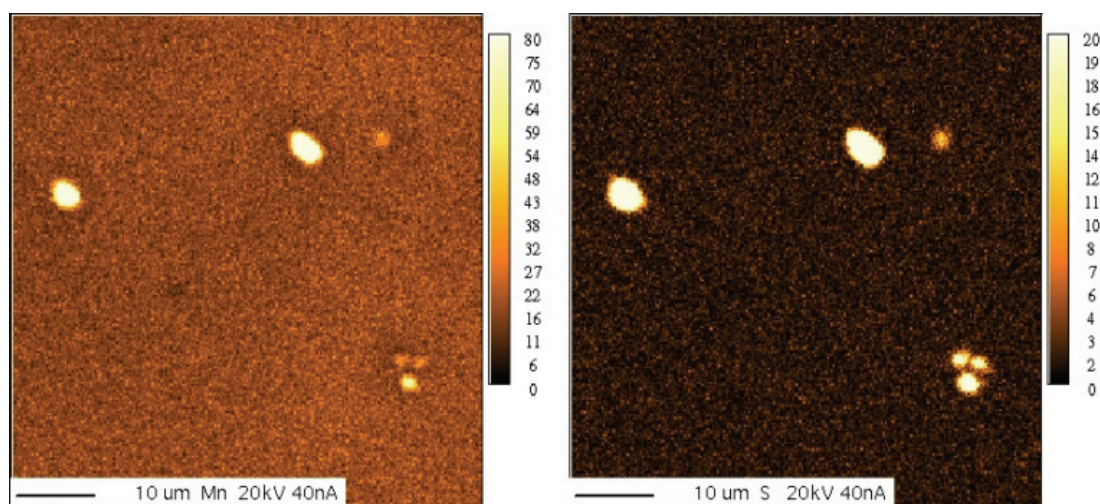
Slika 4. REM-foto slika površine odlivka.
Figure 4. REM micrograph of the cast surface area.

Za tačan hemijski sastav suflida u izljevenom bloku urađeno je linijsko skeniranje elektronskom mikroskopom da bi se utvrdio sadržaj elemenata Mn, S, Fe i Cu u sulfidima. Posmatranjem sadržaja Mn i S u sulfidima uočava se izražena korelacija između ova dva elementa na mestima pojave uključaka, dok su ta mesta istovremeno veoma osiromašena na železu, slika 6. Konstatovano je da se radi o manganovim sulfidima sa manjim udelom železa, dok prisustvo bakra u sulfidima nije utvrđeno. Prosečna veličina nastalih manganovih sulfida na površini odlivka iznosi oko 3 μm.

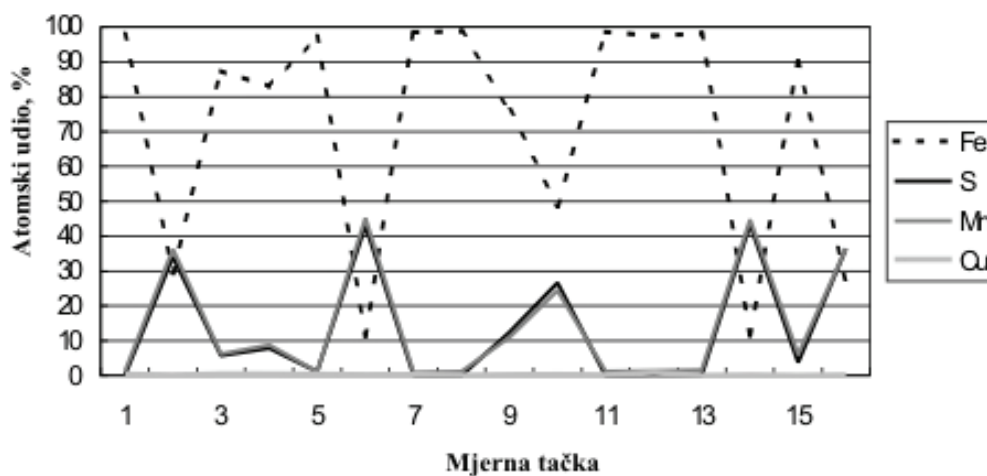
Udio mangana u manganovim sulfidima iznosi oko 54 at.%, a sumpora oko 43 at.%.

Na slici 7 prikazan je izgled dendritske mikrostrukture površine odlivka, gde se jasno mogu uočiti primarni i sekundarni dendriti.

Na površini odlivka brzina hlađenja je najveća, tako da nastaje fina dendritska struktura. Na slici 8 su prikazane veličine primarnih i sekundarnih dendrita formiranih na površini ohlađenog odlivka, a prema slici 7.

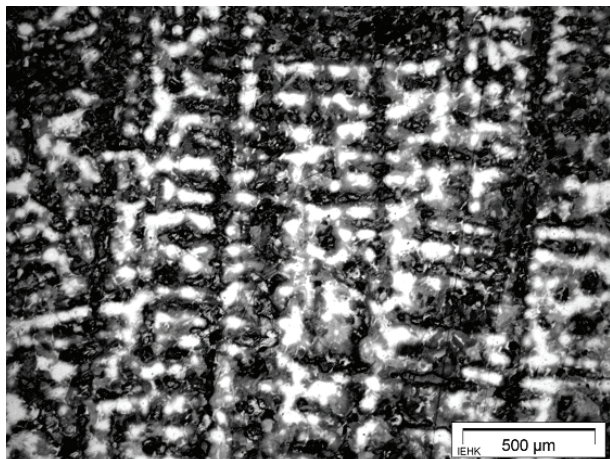


Slika 5. Mapping Mn i S na površini odlivka (vidi sliku 4).
Figure 5. Mapping of Mn and S on the surface casting (see Figure 4).

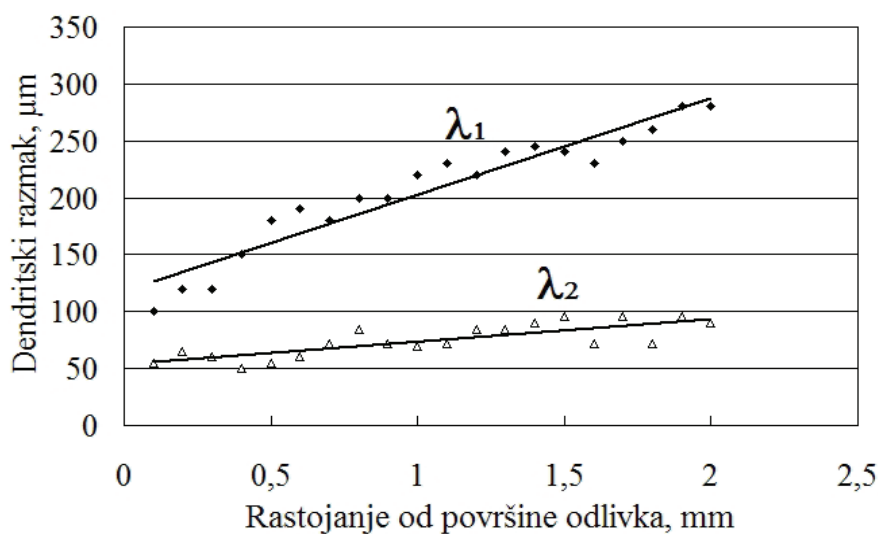


Slika 6. Rezultati linijskog skeniranja Mn, Fe i S u sulfidima.
Figure 6. Linescan results of Mn, Fe and S in sulfides.

Na manjim rastojanjima od površine odlivka veća je brzina hlađenja te su time veličine primarnih i sekundarnih dendrita manje. Prema izrazu (3) moguće je poznavanjem prosečnih vrednosti sekundarnih dendrita utvrditi brzinu hlađenja, koja za konkretan primer iznosi $5\text{ }^{\circ}\text{C/s}$.



Slika 7. Dendritska struktura površine odlivka.
Figure 7. Dendrite microstructure of surface casting.



Slika 8. Veličine dendritskih razmaka ispitivanog uzorka (vidi sliku 7).
Figure 8. Values of dendrite spacing of the examined sample (see Figure 7).

ZAKLJUČAK

Na primeru konkretnog hemijskog sastava čelika urađen je proračun nastanka pojedinih faza u toku očvršćavanja tečnog čelika, odnosno nemetalnih uključaka. Za ispitivani čelik S355 izvršen je proračun ravnotežnih faza Termo-calc paketom i utvrđeno da se u fazi očvršćavanja i hlađenja izdvajaju uključci tipa manganovih sulfida, koji određuju mogućnost plastične defor-

macije i kvaliteta površine čeličnih poluproizvoda. Pri-
menom optičkog mikroskopa i elektronske mikrosone-
de utvrđeno je također da se radi o ovom tipu uključaka te
predstavljena eksperimentalna određivanja njihovog
hemijskog sastava kao i merenja veličine dendrita i
nastalih nemetalnih uključaka. Na vrednostima sekun-
darnih dendrita proračunata je lokalna brzina hlađenja
na konkretnom primeru.

LITERATURA

- [1] S.E. Rozman, Continuous casting of peritectic steel, *Steel Technol. Int.* **2000** (1999) 82–87.
- [2] D. Senk, Continuous Casting-special topics, *Metall. Eng., IEHK, Aachen*, 2004.
- [3] W. Kurz, D.J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, Trans. Tech. Publications LTD., Switzerland, 1986.
- [4] D. Senk, B. Engl, O. Siemon, G. Stebner, Investigation of solidification and microsegregation of near-net-shape cast carbon steel, *Steel Res.* **70** (1999) 368–372.
- [5] H. Jacobi, K. Wünnenberg, Solidification structure and micro-segregation of unidirectionally solidified steel, *Steel Res.* **70** (1999) 362–367.

- [6] E. Schürmann, T. Stišović, Berechnung der Liquidustemperatur aus der chemische Analyse legierter Stahlschmelzen, *Stahl und Eisen*, **118** (1998) 97–102.
- [7] A. Mahmutović, Einfluß von Begleitelementen auf die Heißrisanfälligkeit des Stahls S355 bei unterschiedlichen Erstarrungs- und Abkühlungsbedingungen, *Diss, IEHK, RWTH Aachen*, 2004.
- [8] Y.M. Won, B.G. Thomas, Simple model of microsegregation during solidification of steels, *Metall. Mater. Trans. A* **32A** (2001) 1755–1767.

SUMMARY**QUANTITATIVE CHARACTERIZATION OF MnS INCLUSIONS IN S355 STEEL REGARDING SOLIDIFICATION RATE**

Aida Mahmutović

University of Zenica, Faculty of Metallurgy and Materials, Zenica, BiH

(Scientific paper)

A practice of special interest for metallurgical steelmaking is the relationship between redistribution of solute elements and dendrite microsegregation that occurs during solidification. These phenomena have a significant impact on the final properties of cast and forged products. In this paper, a calculation of the characteristic chemical phases in S355 steel using Thermo-Calc software is presented. Additionally, experimental measurements of the dendrites size and non-metallic inclusions using optical and electron probe microanalyzer, as well as the calculation of the local solidification rate on the particular example are presented. These phenomena are of special interest when it comes to thin castings and higher cooling rates. Thin castings require higher quality of casting surface, corresponding distribution, and character than those of non-metallic inclusions. Thermo-Calc software was used for calculation of equilibrium phases, temperature ranges of solidification of tested material, and temperature range for developing the characteristic equilibrium phase. It was found that during solidification and cooling processes, manganese sulphide inclusions were formed. Additionally, accurate values for solidus and liquidus temperatures, which coincide with the values of solidus and liquidus temperatures obtained by the Thermo-Calc, were calculated. Using an optical and electron probe microanalyzer, the types of inclusions were confirmed, whereas chemical composition and size measurement of dendrites, and formed non-metallic inclusions were determined. Mapping and Linescan methods were used to examine the size and exact chemical composition of sulphides in atomic percents. Using secondary dendrites, the local solidification rate was calculated (for casting surface area, the solidification rate was 5 K/s). This paper gives contribution to better understanding the influence of cooling rate on casting microstructure formation and dendrites, which essentially determine the size of non-metallic inclusions and their redistribution.

Keywords: Steel • Dendrite solidification
• Microsegregation • Sulphide phase •
Thermo-calc software