

УДК 669.14:620:194.8

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ КАЛЬЦІЮ НА ТРИЩИНОСТІЙКІСТЬ ТА ТРИВАЛУ МІЦНІСТЬ СТАЛЕВИХ КОНСТРУКЦІЙ ГІДРОТЕХНІЧНИХ СПОРУД

STUDY OF THE INFLUENCE OF CALCIUM ON CRACK RESISTANCE AND LONG-TERM STRENGTH OF STEEL STRUCTURES OF HYDROTECHNICAL BUILDINGS

Гоц В.І., д.т.н. професор (0000-0001-7702-1609); Макаренко В.Д., д.т.н. професор (0000-0001-6668-3957); Бердник О.Ю., к.т.н. доцент (0000-0001-5321-3518); Майстренко А.А., к.т.н. доцент (0000-0002-1152-995X); Амеліна Н.О., к.т.н. доцент (0000-0002-3076-8120).(Київський національний університет будівництва і архітектури, м. Київ)

Gots V.I., PhD Professor (0000-0001-7702-1609); Makarenko V.D., PhD Professor ((0000-0001-6668-3957); Berdnyk O.Y., PhD Associate Professor (0000-0001-5321-3518); Maystrenko A.A., PhD Associate Professor (0000-0002-1152-995X); Amelina N.O., PhD Associate Professor (0000-0002-3076-8120) (Kiev National university of Construction and Architecture, Kiev)

Наведені результати корозійно-механічних досліджень впливу модифікатора низьколегованої сталі кальцію на корозійні ушкодження і тривалу втомленість дослідної сталі (основа 10ХСНД) Показано що легування сталі 10ХСНД кальцієм сприяє підвищенню корозійної стійкості та тріщиностійкості металу при тривалій експлуатації в агресивних морських (водних) середовищах.

As is known from numerous literature, practice and experience of the authors of this article, low-alloy construction steels are currently characterized by insufficiently high and stable corrosion-mechanical properties, as well as resistance to fatigue failure during long-term operation in aggressive environments in particular in sea salt water, especially in the presence of bacteria). This condition is explained by insufficient deoxidation and desulfurization of molten steel. It has been established that the introduction of calcium into aluminum-oxidized steel leads, as a rule, to the appearance of non-metallic inclusions in the cast metal, which may contain oxides, sulfides, as well as oxysulfides, which contributes to the clogging of rolled steel. However, it is known from metallurgical sources that with the optimal introduction of calcium impurities in the amount of 0.002-0.004% into the liquid molten metal at a

temperature of 1600°C, liquid calcium aluminates give the formed non-metallic inclusions a globular shape, which easily coagulate and are quickly removed from the metal, which, in turn, contributes to a significant reduction in the contamination of rolled steel with harmful non-metallic inclusions. It should be noted that the role of calcium when added to metal in the smelting process is reduced not only to a change in shape and dispersion (quantity and size), but also to the possibility of significantly influencing the mechanical properties of steel due to phenomena associated with intercrystalline internal adsorption. Therefore, the changes in the structure of cast steel economically doped with calcium are caused by the fact that calcium, being a surface-active element, adsorbs on the surface of growing branches of dendrites (crystals) and delays their growth, thereby promoting both the growth of high-order branches and the emergence of new ones centers of crystallization. As a consequence of this action of calcium, there is a disoriented growth of dendrites and fragmentation of the dendritic structure. In addition, calcium as a reversible admixture tends to leave the volumes of phases and crystallites on the newly formed surface.

Ключові слова. Корозія, тріщиностійкість, структура, тривала втомленість, руйнування.

Corrosion, crack resistance, structure, long-term fatigue, destruction.

Вступ. На сьогоднішній день питання міцності сталевих конструкцій гідротехнічних споруд досить актуальне. Це пояснюється тим, що є досить багато факторів впливу на конструкції, як зовнішні так і внутрішні. Одним з таких впливів є вплив кальцію. Враховуючи термодинамічну активність модифікатора кальцію до таких шкідливих елементів як сірка і фосфор, можна відмітити, що вилучення і зв'язування розчинених в сталі шкідливих домішок в стійкі з'єднання наряду з одночасною глобулярністю неметалевих включень, виявляється двома важливими сторонами впливу кальцію на пластичні і в'язкі властивості сталі. В дослідженнях вчених-металургів [7-8], а також в інших роботах, направлених на вивчення впливу кальцію на якість суднобудівельних сталей, було показано, що максимальний рівень пластичності і найменша забрудненість НВ-включеннями забезпечується при вмісті кальцію в металі в межах 0.002-0.004%. Однак в цих роботах дослідження виконували на прокатних листах з максимальним вмістом кальцію 0.0055%, в той же час при концентрації кальцію більше 0.004% спостерігалась деяка тенденція до зниження властивостей прокату в Z-напрямку. Такі результати спонукають до продовження досліджень впливу більшої концентрації кальцію (0.004-0.009%) в металі на його якість.

Аналіз останніх досліджень. Дослідження тривалості міцності конструкцій трубопроводів, їх властивостей в роботах В. Макаренко, Р. Палія та ін.

Постановка мети і задач досліджень. Метою роботи є роботи було дослідження впливу кальцію (від 0.001 до 0.01%) на якість прокату із низьколегованої будівельної сталі, зокрема визначали корозійно-механічну і тривалу (втомлену) міцність дослідної сталі, яка призначалася для тривалого терміну експлуатації в агресивних морських середовищах.

Методика досліджень. Для дослідження використовували прокатні листи товщиною 50мм із міцної судно-будівельної сталі промислової виплавки марки 10ХСНД, в яку в процесі виплавки добавляли (в ковш) перед розливом фероалюмокальцієву лігатуру. В ковшовій пробі концентрація алюмінію і кальцію складала відповідно 0.007-0.009%, а кальцію в залежності від плавки від 0.001 до 0.01%. Модифікуючу обробку сталі виконували безпосередньо подаючи в ківш за допомогою автоматизованої установки порошковий дріт діаметром 15 мм. В якості порошку використовували фероалюмакальцієву лігатуру наступного складу 40%Са; 40%Al і 20%Fe [7].

Дослідження мікроструктури виконували на поздовжніх мікрошліфах за допомогою растрового електронного мікроскопа “JSM-35CF” (фірма “Джеол”, Японія), “SEM-515” з мікроаналізатором “Link” фірми “Philips” (Нідерланди). Шліфи досліджували після хімічного травлення полірованого шліфа в 4%-вому розчині азотної кислоти в етиловому спирті.

Забрудненість металу неметалевими включеннями оцінювали методом порівняння зі шкалами ГОСТ 1778-70 (метод Ш4) при 100-кратному збільшенні на нетравлених мікрошліфах. Величину дійсного зерна визначали методом порівняння зі шкалою №1 ГОСТ5639-82 при 10-кратному збільшенні. Рентгенофазний мікроаналіз складу неметалевих включень виконували на мікрошліфах без травлення з використанням скануючого електронного мікроскопу “JSM-35CF” (фірма “Джеол”, Японія), “SEM-515” з аналізуючою приставкою - мікроаналізатором “Link” фірми “Philips”. Кількість неметалевих включень у вибраному полі зору 1 мм² визначали за допомогою телевізійного сканера моделі “Метал ричерс” (Франція). Супернизьку концентрацію кальцію (в тисячних відсотках по масі) в сталевих злитках визначали спектральним методом.

Металографічні дослідження зразків судно-будівельних сталей проводили за допомогою мікрорентгеноспектрального аналізатора “Superprobe-735” фірми “Джеол” (Японія); растрового електронного мікроскопа “SEM-505” фірми “Philips” (Нідерланди); рентгенівського дифрактометра “Дрон” (Росія). Локальність аналізу, в залежності від поставленої задачі, змінювалася від 3 до 50 мкм.

Детальний металографічний аналіз структури і геометрії дефектів проводили на повздовжніх і поперечних шліфах. Фазовий рентгеноструктурний аналіз продуктів корозії проводився в Co_{α} -випромінюванні. Режим зйомки: $U=28kV, I=10mA$. Фазовий склад визначали методом порівняння значень міжплощинних відстань d з табличними значеннями міжплощинних відстаней елементів і сполук. Кількісне відношення між фазами визначали, порівнюючи інтегральні інтенсивності їх дифракційних ліній.

Корозійні випробування проводили в автоклавній установці.

Результати досліджень. Результати експериментальних досліджень наведені на рис. 1-6.

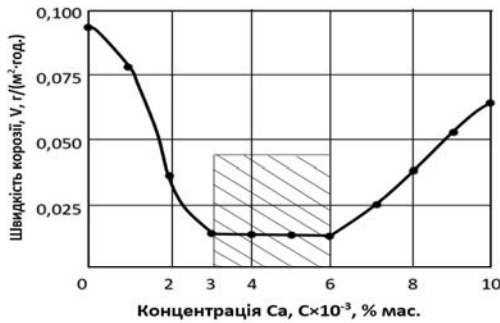


Рис. 1. Вплив концентрації кальцію на швидкість корозії дослідної сталі в модельному агресивному середовищі: 200г/л NaCl, $P_{CO_2}=1.0MPa$, $t=40^{\circ}C$. Випробування в автоклавній установці



Рис. 2. Відношення спротиву втомності на базі $N=10^7$ циклів в соляній воді (5% NaCl) при випробуванні на кручення (1), осьове навантаження (2) та згин (3) Примітка: σ_w (τ_w) - спротив втомленості на базі 10^7 циклів; σ_{wi} (τ_{wi}) - спротив втомленості на базі 10^7 циклів в іонообмінній воді

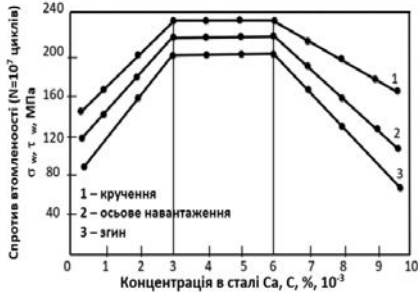


Рис. 3. Залежність між концентрацією кальцію в сталі і спротивом втомленості на базі 10^7 циклів при деформаціях кручення (1), осьового навантаження (2), та згину (3). Позначення: σ_w (τ_w) – див. на рис.2.



Рис. 4. Вплив концентрації кальцію на розмір аустенітного зерна та дисперсність неметалевих включень

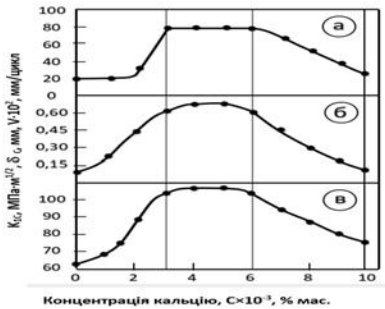


Рис. 5. Вплив концентрації кальцію в дослідній сталі на швидкість росту тріщин в зразках (а), на коефіцієнти δc (б) і K_{Ic} (в) при випробуванні зразків на повітрі при $t = -40^\circ C$

Дані фрактографічного аналізу зразків, випробуваних на ударний згин (в інтервалі температур +20... -50°C), показали наступне. Зломи сталевих зразків виготовлених з судно-будівельних конструкцій з термінами експлуатації (0-3 роки) представляють собою в'язкі ділянки ямочного типу (рис.,6,б). При цьому частка в'язкої складової в таких зернах рівна 85% і більше, а в зразках тривало експлуатованого металу (5-12 років) – 25-30% (рис.6, а,б).

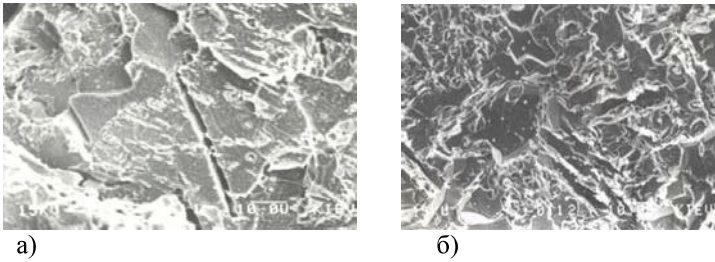


Рис. 6. Мікроструктура фасеток руйнувань зразків судно-будівельної сталі 10ХСНД з терміном експлуатації – 10 років: а – крихке руйнування на зернах перліту; б – в'язке руйнування на зернах фериту (сталь не експлуатована): Збільшення: а,б – x2000

Для встановлення структур, відповідальних за руйнування, зломи зразків піддавали глибокому травленню в розчині азотної кислоти. В результаті стало можливим встановити, що не модифікований метал руйнується по доєвтектоїдному фериту, так як на фасетках відколу протравлюється феритна структура (рис.5,а). В той же час тривало експлуатована судно-будівельна сталь (10 років) яка економно модифікована кальцієм в розмірі 00045% руйнується по зернах перліту (рис.7,б). Отже, завдяки в'язкому типу руйнування показники тріщиностійкості металу різко збільшуються (рис.6).

Дані рис.6 свідчать про збільшення забруднення дослідної сталі тривалої експлуатації (10 років) неметалевими включеннями, зокрема в зломах видно оксиди і сульфід заліза і марганцю (рис.7,а), оксиди кальцію (рис.7,б). Встановлено, що неметалеві включення завдяки мабуть модифікуванню сталі кальцієм мають, як правило, сферичну дрібнодисперсну форму діаметром 10-15 мкм (рис.6 і 7,б). Крім того, спостерігається зменшення зерен аустеніту при модифікуванні дослідної сталі кальцієм в об'ємі 00045-0005% (рис.6).

Металографічні дослідження показали, що з ростом терміну експлуатації судно-будівельної сталей які використовуються для виготовлення корпусних конструкцій судно плаваючих морських засобів до 10 років значно збільшується кількість неметалевих включень в металі, які негативно впливають на корозійно-механічні властивості металу.

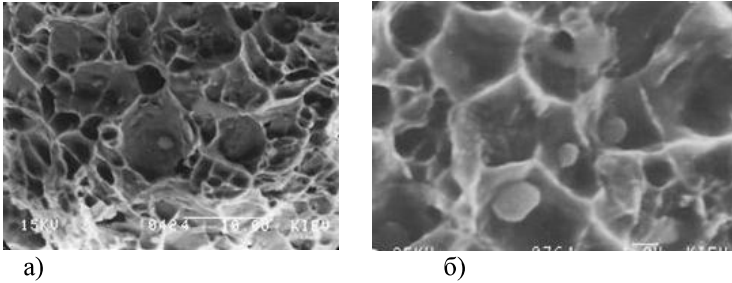


Рис. 7. Неметалеві вclusions в зломах зразків судно-будівельних не модифікованих кальцієм сталей (а); основа – сталь 10ХСНД; (б) – дослідна сталь економно модифікована кальцієм (0.0045-0.005%); основа сталь 10ХСНД; а – оксиди заліза і марганцю та сульфід заліза і марганцю; б – оксиди кальцію. Збільшення: а,б –х3000

На рис.8 приведені зображення в зломі зразку неметалевого вклучення типу строчкового сульфід заліза, а також показана мікротріщина, осередком якої виявляються сульфід заліза.

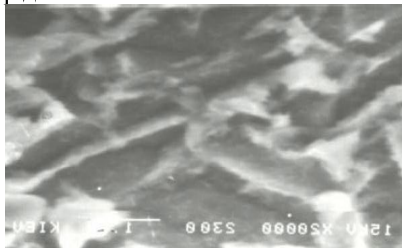


Рис. 8. Неметалеві вклучення – сульфід заліза і мікротріщина з осередком біля сульфідів заліза в сталевих зразках судно-будівельних конструкцій. Сталь 10ХСНД. Термін експлуатації – 10 років. Збільшення : а –х2500

Аналіз вищенаведених графіків свідчить про наступне. Так, із рис.1 видно, що введення кальцію складним чином впливає на корозійну стійкість модифікованої дослідної сталі. Зокрема, найбільш високою корозійною стійкістю володіють сталі, модифіковані кальцієм в розмірі 0.003-0.006 %, більш низькі чи більші концентрації або знижують корозійну стійкість, або декілька підвищують її. Однак, із рис.1 слідує, що стабільно (видно плато) високі показники протидії корозійного в процесі багаточислового навантаження в агресивному середовищі автоклавної установки засвідчили зразки із сталі, економно модифікованої кальцієм в діапазоні 0.003-0.006%. Аналогічні результати були отримані й при випробуванні на схильність сталевих зразків, модифікованих кальцієм до руйнування в агресивному модельному середовищі, підготовленому за рекомендаціями Міжнародної асоціації корозійників (NACE) і на повітрі (рис.2-5). Такий же тренд

спостерігається й при експериментальному випробуванні зразків дослідної сталі на тріщиностійкість (коефіцієнти K_{IC} , δ_c і v) – рис.5.

Як видно із вишевикладених результатів експериментальних досліджень, кальцій, яким економно модифікували судно-будівельну сталь 10ХСНД, дуже позитивно вплинув на підвищення корозійної стійкості металу. Особливо це чітко проявилось при випробуванні зразків в біологічно агресивному середовищі (бактеріальному).

Висновки та рекомендації. Показано, що модифікування судно-будівельної сталі марки 10ХСНД кальцієм в розмірі 0.003-0.006% мас. дозволяє підвищити корозійну стійкість сталю прокату в агресивних середовищах в 3-4 рази та спротив руйнуванню в середовищі НАСЕ в 2-3рази. 2.Вперше показано, що економне модифікування кальцієм в об'ємі 0.003-0.006% судно-будівельної сталі 10ХСНД підвищує в 4-5 раз спротив сталі втомному (тривалу міцність) руйнуванню при різних видах навантаження: кручення, згин з обертанням та осьове навантаження при випробуванні в агресивних середовищах (соляній воді – 10%NaCl).

3.Вперше встановлено, що економне модифікування судно-будівельної сталі кальцієм в розмірі 0.003-0.006% в 4-5 раз знижує чисельність КАНВ та роздрібнює аустенітну структуру, що сприяє різкому підвищенню корозійної стійкості сталі, особливо в хімічно-агресивних соляних розчинах та бактеріальному середовищі.

4.Встановлено, що для забезпечення високої чистоти сталі за неметалевими включеннями, відповідальними за пластичні характеристики та тріщиностійкість сталі в процесі тривалого терміну експлуатації в агресивних середовищах, оптимальний діапазон модифікування судно-будівної сталі повинен складати 0.003-0.006% по масі.

1. P.Chindaprasrt, T.Cao Setting, segregation and bleeding of alkali-activated cement, mortar and concrete binders / Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes, WP, 2015, p.p.113-131.

2. Krivenko P., Petropavlovskii O., Vozniuk H., Lakusta S. The development of alkali-activated cement mixtures for fast rehabilitation and strengthening of concrete structures / Procedia Engineering 195 (2017), p.p. 142-146.

3. ДСТУБВ.2.7-185:2009 "Цементи. Методи визначення нормальної густоти, строків тужавлення та рівномірності зміни об'єму".DSTU B V.2.7-185:2009 "Tsementy. Metody vyznachennia normalnoi hustoty, strokiv tuzhavlennia ta rivnomirnosti zminy ob'iemu.

4. Berdnyk O Yu, Lastivka O V, Maystrenko A A, Amelina N O. Processes of structure formation and neof ormation of basalt fiber in an alkaline environment. – IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – Innovative Technology in Architecture and Design (ITAD 020). – Vol. 907. – 012036. (Scopus) <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/907/1/012036/pdf>.