

О ПРИМЕСИ ВИСМУТА В ПРУТКАХ ИЗ СТАЛИ 10864

АО «Плутон», 105120, Россия, г. Москва, ул. Нижняя Сыромятническая, д. 11.

П.А. Головкин, к.т.н. p.golovkin@pluton.msk.ru; тел.: (495) 730-36-19

ON BISMUTH IMPURITY IN COLD-FORMED STEEL BARS WITH THE SET COERCIVITY VALUE "10864"

P.A. Golovkin, Ph.D. in Engineering Science

Pluton JSC, 105120, Russia, Moscow, Nizhnyaya Syromyatnicheskaya st.

p.golovkin@pluton.msk.ru; phone: (495) 730-36-19

Аннотация

На примере разрушения прутков из стали 10864 разбираются требования действующих нормативных документов, определяющих её химический состав. Показано, что они нуждаются в доработке в части указания предельно допустимого содержания примеси висмута, нахождение которого в металлическом материале может привести к его разрушению. Раскрывается один из механизмов попадания висмута в электротехническую сталь вакуумной плавки.

Abstract

On the example of fracture of bars and parts made of cold-formed steel with the established value of coercive force "10864" the requirements of the current normative documents defining its chemical composition are analysed. It is shown, that they need to be improved in terms of specifying the maximum permissible content of bismuth impurity, the presence of which in the metal material can lead to its destruction. One of the mechanisms of bismuth ingress into vacuum-melting electrical steel is disclosed.

Ключевые слова: сталь, прутки, детали, электровакуумные приборы, температура, примеси, висмут, проверка макроплотности.

Keywords: steel, bars, parts, electrovacuum devices, temperature, impurities, bismuth, macrostructure inspection.

Общие положения. Целевые и нормативные требования к стали 10864.

Электротехнические стали вакуумного переплава с установленным значением коэрцитивной силы 10864-ВИ (03-ВИ) [1] и 10864-ВД (03-ВД) [2] являются распространённым материалом электровакуумных приборов (далее – ЭВП), и должны обеспечивать не только заданные магнитные характеристики, но и вакуумную плотность, механическую прочность, и малый уровень остаточного газовыделения, без чего работа ЭВП может быть нарушена [3].

Химический состав стали 10864 согласно ТУ 14-1-896 и ТУ 14-1-1683, приведены в таблице 1. Для сравнения в таблице приведены также требования к химическому составу поставляемой по ГОСТ 11036 [4] электротехнической стали открытой плавки, заявленной этим стандартом как материал для применения в магнитных цепях электрических аппаратов и приборов. Некоторые свойства присущих сталям примесей, за исключением серы, не прописанных в указанных документах, по данным источника [5], приведены в таблице 2.

Из таблицы следует, что материал прутков может иметь самые разные комбинации вредных для работы ЭВП примесей, содержание которых, при этом, даже не обязан отслеживать их изготовитель. Вообще, удивляет то, что указанные документы не устанавливают предельно допустимое содержание даже тех примесей, которые прописаны, например, в ГОСТ 380 на углеродистую сталь обыкновенного качества открытой плавки, из которой изготавливают, в частности, самую распространённую строительную арматуру периодического профиля. Так, ГОСТ 380 [6] указывает для стали марки Ст3 допустимое содержание хрома, никеля и мышьяка, которые для почти идентичной по химическому составу стали 10864 не прописаны.

Применительно изготовления деталей рабочей зоны ЭПВ, необходимо обратить особое внимание на возможное наличие в стали 10864 таких не указанных в ТУ и ГОСТ 11036 малорастворимых и легкоплавких примесей, как висмут, селен и теллур. Сравнение температур плавления этих примесей с возможной величиной рабочего разогрева частей деталей ЭВП до 400 °С [7], говорит о том, что плавление их не только приведёт к ускоренному их испарению, но и к возможному разрушению частей прибора и полной потере его работоспособности. В данном случае особую опасность представляет примесь висмута. Причина этого состоит в том, что, если температуры кипения селена и теллура много ниже температуры плавления электротехнической стали, и лежат примерно в рамках температур её горячей обработки, то температура кипения висмута превышает её, составляя 1564 °С против 1538 °С [5].

Таблица 1.

Химический состав стали 10864, %_{масс}, не более.

Стандарт, марка стали	Углерод	Марганец	Кремний	Фосфор	Сера	Медь	Кислород	Азот
ГОСТ 11036 10864	0,035	0,3	0,3	0,020	0,030	0,3	–	–
ТУ 14-1-896 10864-ВИ	0,025	0,15	0,15	0,010	0,010	0,20	0,004	0,010
ТУ 14-1683 10864-ВД	0,025	0,15	0,15	0,010	0,010	0,20	0,003	0,007

Таблица 2.

Некоторые свойства примесей в нелегированной электротехнической стали

Элемент	Сера	Свинец	Олово	Сурьма	Висмут	Селен	Теллур
Температура плавления, °С	119,3	327,4	231	630,5	327,5	221	722
Температура кипения, °С	444,6	1749	2630	1634	1564	685	990
Температура насыщения пара, °К, при вакууме 10^{-5} ат.	271,4	655,6	1015	572,3	543,4	371,8	466,3
Температура насыщения пара при давлении 1 ат., °К	508,3	1418	2119	1195	1185	691,1	889,1

Это значит, что в то время, как при отжиге исходного слитка и его дальнейшего передела в прутки, примеси селена и теллура образовали бы браковочные признаки в виде распределённой пористости и флокенов, наличие прослоек висмута не дают основания для возврата материала поставщику. Так происходит ввиду наличия в ТУ 14-1-896 и ТУ 14-1-1683 ряда упущений в части требований к химической чистоте и структуре материала прутков. Так, ТУ [1, 2] предусматривают проверку макроструктуры на отсутствие усадочной раковины и рыхлости, а также пузырей, трещин, расслоений, шлаковых включений и флокенов, превышающих 1 балл по методике ГОСТ 10243 [8].

Однако такая методика предусматривает проверку лишь без применения увеличительных приборов. Это значит, что ТУ 14-1-896 и ТУ 14-1-1683 не позволяют расценивать обнаруженные с применением увеличительных приборов дефекты как существующие, и их нельзя предъявлять организациям – поставщикам для возврата непригодного к целевому использованию в составе ЭВП материала. К тому же, стандартного определения такого дефекта стали, как прослойки малорастворимых легкоплавких примесей по границам зерен, или эвтектические прослойки, в ГОСТ 10243 и других государственных и отраслевых документах, настоящее время не существует, а это означает дополнительные сложности в возможных спорах с поставщиками непригодного материала. Ведь тонкие прослойки малорастворимых фаз – это не синоним трещин или расслоений, поскольку трещина по прослойкам может ещё не развиться, а расслоения могут иметь, например, диффузионную природу, как это описано в работах [9, 10], не считая уже того, что по ТУ 14-1-896, ТУ 14-1-1683 и ГОСТ 11036, висмут не считается недопустимой примесью.

Другая опасность висмута состоит в том, что он плавится при температуре 271,4 °С [5], что много меньше температур пайки-сборки узлов ЭВП и его откачки [3], когда по прослойкам висмута могут образоваться трещины, с дальнейшим нарушением вакуумной чистоты рабочей зоны ЭВП, а также испарение висмута и других примесей и остаточное газовыделение, нарушающие вакуумную чистоту ЭВП.

Возможные причины появления висмута в стали 10864

Откуда может появиться висмут в электротехнической стали вакуумной плавки? Дело в том, что печи индукционной вакуумной плавки, используемые при изготовлении слитков стали 10864-ВИ, обычно сильно загружены и выплавкой других самых разных материалов – медных, медноникелевых и прецизионных сплавов, припоев и других, часто чередующихся в порядке, определяемом не технологическими их особенностями, а первоочерёдно выполнением поступающих заказов на материал. Привычны случаи, когда вначале дня на в одной и тоже печи последовательно выплавляют материалы, где основные компоненты первых являются вредными примесями в последующих. При этом тигель печи как правило меняют лишь в связи с его полным физическим износом.

Это значит, что этот тигель при использовании каждый раз загрязняется составляющими тех сплавов, которые в нём готовят, и механическая зачистка его рабочей поверхности не позволяет полностью удалить проникающие в его глубину вещества, особенно из донной, трудно зачищаемой его части. Для того, чтобы уменьшить перенос через тигель частиц компонентов предыдущей дорогостоящей плавки в следующую, обычно применяют «промывку» тигля печи – плавку в нём менее ответственного и соответственно, менее дорогого материала. Часто бывает, что в роли такого материала и выступает электротехническая сталь, и если перед ней в печи приготавливали, например, припой висмут, то он вполне мог перейти в расплав «промывки», которую нерадивые производители, помня об описанных выше упущениях в ТУ, заявляют, как качественный, химически чистый материал. Таков один из вариантов появления висмута в стали 10864.

Долгая работа с поставщиками показывает, что далее события могут развиваться следующим образом. Стремясь понизить производственные издержки, производитель материала, стремится снять с полученного слитка минимальный поверхностный слой при зачистке, и отрезать минимальную прибыльную и прилегающую к ней часть слитка. Что же касается донной части слитка, то часто, её вообще не отделяют от слитка, руководствуясь при этом признаком неразрушения слитка при его проковке или прокатке, причём, зачастую, даже без проведения гомогенизационного отжига [9, 10].

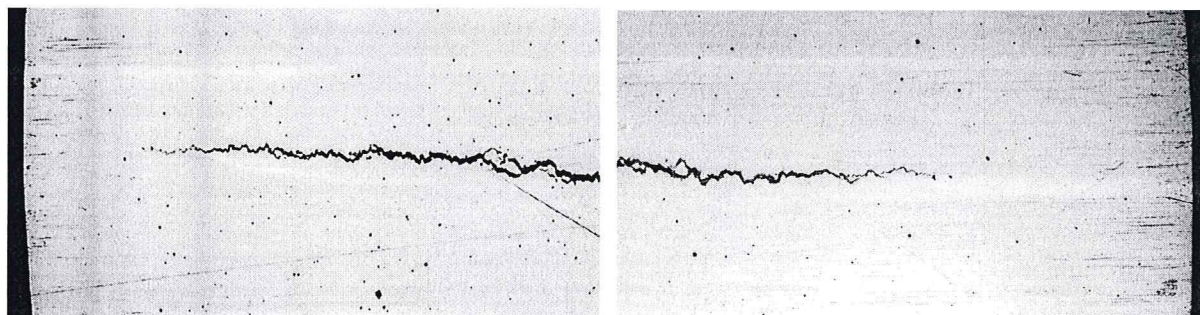


Рисунок 1. Трещины в поперечном шлифе прутка без его травления, 100[×]

Между тем, как более тяжёлый элемент, висмут, плотность которого при 293 К составляет 9780 кг/м³ при плотности железа, равной 7874 кг/м³), располагается преимущественно в нижней части исходного расплава и полученного слитка. Соответственно, загрязнённая висмутом часть слитка могла быть относительно небольшой, и легко отделена от него, не говоря уже от том, что её можно было бы связать и вывести в шлак добавкой мишметалла по ТУ 48-4-280 [11] или других присадок, как это описано в работах [9, 10].

Всё это делается (или не делается) для сохранения наибольшей возможной товарной массы материала и минимального расхода времени и энергоносителей. Если же при дальнейшей проковке или прокатке частей слитка происходит их частичное разрушение, от них отрезают только непосредственно явно разрушившуюся часть, остальной же материал подвергается дальнейшему переделу.

Далее предназначенный для изготовления прутков такой материал обычно поступает на поперечно-винтовую прокатку [12], либо ротационную ковку [13], как наиболее универсальные способы получения их небольших партий. И в этом случае, в соответствии с перемещением деформационных фронтов в материале заготовки, примеси повторяют в нём путь полей наибольших растягивающих напряжений. Таким образом и образуются расположенные в меридиональном относительно направлении прокатки/ковки прутков прослойки висмута, причём, повторяя ход полей деформации и напряжений, относительно оси симметрии прутка они расположены веретенообразно, винтом.

Важно, что при этом, во внешних слоях снаружи прутков может не содержать примесей висмута, и соответственно, признаков разрушения металлического материала. Именно этот случай и показан на фотографиях рисунка 1, где вызванные меридиональной прослойкой висмута трещины тем шире, чем выше образованные неравномерной деформацией при поперечно-винтовой прокатке и ротационной ковке растягивающие напряжения в материале прутка.

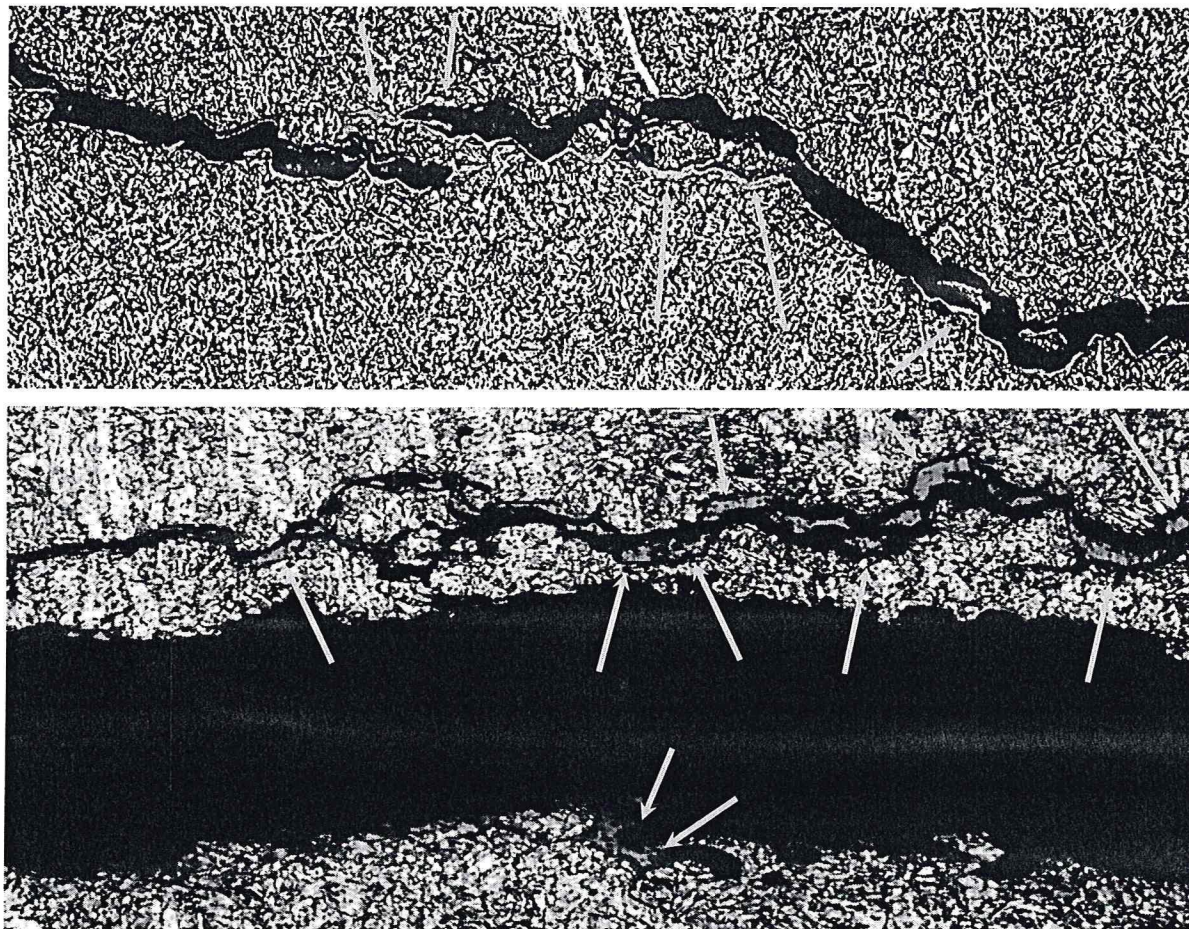


Рисунок 2. Поперечный шлиф материала в местах расположения трещин после травления, 200[×] (вверху) и 400[×] (внизу).

На рисунке 2 показаны трещины в протравленном поперечном шлифе прутка из стали марки 10864-ВИ. Хорошо видно, что трещины носят зернограницный характер, и имеют на своей поверхности, показанные стрелками, следы эвтектики. При этом основной материал прутка отличается необходимой вязкостью, о чём свидетельствуют следы его утяжин в местах прохождения трещин, и не будь в нём почти нерастворимой в железе примеси висмута, в результате сформированных поперечновинтовой прокаткой или ротационной ковкой напряжений, он не разрушился бы.

В завершение следует указать, что ввиду практической не реализуемости внесения изменений в определяющих химический состав стали 10864 документы, для обоснования его возможной отбраковки по признаку наличия примесей висмута, предприятиям-потребителям этого материала, следует оговаривать соответствующий браковочный признак в составе дополнительных требований в договорах на его поставку.

Выводы:

1. В определяющих химический состав стали марки 10864 вакуумной индукционной выплавки и электродугового переплава ТУ 14-1-896 и ТУ 14-1-1683 имеют место существенные для изготовления деталей рабочей зоны ЭВП упущения.

А именно: отсутствуют требования к предельно допустимому содержанию таких легкоплавких и при этом малорастворимых примесей, как селен, теллур и висмут, представляющих существенную угрозу для вакуумной чистоты рабочей зоны ЭВП.

2. Действующая методика определяющего методы испытаний и оценки макроструктуры стали ГОСТ 10243 не предусматривает проверку качества материала прутков с применением увеличительных приборов, что может привести к попаданию в детали ЭВП материала с малозаметными прослойками по границам его зёрен висмута, которые могут привести к его дальнейшему разрушению и выходу прибора из строя.

3. Исключение попадания в состав стали 10864 легкоплавких примесей может быть обеспечено соблюдением простой технологической дисциплины при приготовлении исходного расплава и обработке слитков: недопущение использования очищающей тигель «промывки», необходимая очистка расплава добавлением в него мишметалла, либо других присадок, удаление в необходимом количестве прибыльной и донной части слитка, и так далее.

4. Предприятиям-потребителям стали 10864 следует оговаривать с организациями-поставщиками наличие в ней примеси висмута как браковочный признак с указанием методик его выявления в составе дополнительных требований в договорах на его поставку.

Библиографический список

1. ТУ 14-1-896-74 «Прутки горячекатаные и кованые из нелегированной специальной стали марки 10864 (03-ВИ). Технические условия»;

2. ТУ 14-1-1683-2005 «Прутки из нелегированной специальной стали марки 10864-ВД (03-ВД). Технические условия»;

3. Технология производства электровакуумных приборов: термовакуумная обработка. Экспериментальное сопровождение технологического процесса / Учебное пособие под ред. И.П. Ли, Ю.В. Панфилова / –М.: издательство МГТУ им. М.Э. Баумана, 2022. -119 с.: ил.

4. ГОСТ 11036-75 Сталь сортовая электротехническая нелегированная. –М.: Издательство стандартов, 1975. -5 с.; ил.

5. Физические величины. Справочник. / Коллектив авторов по ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова / –М.: Энергоатомиздат, 1991, -1231 с.; ил.
6. В.Ф. Коваленко / Теплофизические процессы и электровакуумные приборы / – М.: Советское радио, 1975. -216 с.
7. ГОСТ 10243-75 Сталь. Методы испытаний и оценки макроструктуры / –М.: Издательство стандартов, 1975. -48 с.; ил.
8. Головкин П. А. / О технологических особенностях получения качественных полос и лент из немагнитного сплава НММц 38-2В / Сборник тезисов докладов научно-технической конференции «СВЧ- электроника – 2023», 25-26 мая 2023 г. / – Фрязино: АО «НПП «Исток им. Шокина», с. 128...129.
9. Головкин П. А. / О важности проведения подстуживания расплава при индукционной плавке и гомогенизации слитка под прокатку листов и лент из прецизионного сплава 29НК-ВИ / Труды 30-й Всероссийской научн.-техн. конф. с межд.-ным. уч.-ем «Вакуумная техника и технологии – 2023», Секция «Вакуумные технологии», 20...22 июня 2023 г. / –С.-П.-б.: ВНИИ метрологии им. Д.И. Менделеева, Труды конференции, 397 с.; С. 72...78.
10. П.К. Тетерин /Теория поперечной и винтовой прокатки /-2-е изд., перераб. и доп. / –М.: Металлургия, 1983. -269 с.: ил.
11. ТУ 48-4-280-91 Мишметалл МЦ50Ж3 и МЦ50Ж6. Технические условия / – Иртышский химико-металлургический завод, 1991. -56 с.
12. Головкин П.А. / Получение прутков из сплава НММц 38-2В методом ротационнойковки / –М.: Сборка в машиностроении, приборостроении. № 5, 2021. С. 221...226.
13. ГОСТ 380-2005 Сталь углеродистая обыкновенного качества. Марки / –М.: Стандартинформ, 2009. -13 с.; изм.